

SONDERDRUCK

Stereospezifische Polymerisation von Vinyläthern

Von Prof. Dr. G. NATTA, Dr. G. DALL'ASTA, Dr. G. MAZZANTI,

Dr. U. GIANNINI und Dr. S. CESCO

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand

Die stereospezifische Polymerisation der Vinyläther mit zahlreichen Katalysatoren schwacher kationischer Aktivität wird untersucht. Mit einigen dieser Katalysatoren lassen sich Polyvinyläther gewinnen, die einen erheblich höheren Kristallinitätsgrad besitzen als die bisher bekannten Polyvinyläther. Diese Untersuchung zeigt, daß grundsätzlich die Gegenwart einer festen Phase — wie man sie nach Natta für α -Olefine unbedingt benötigt — für stereospezifische Polymerisationen dann nicht notwendig ist, wenn außer einer Vinyl-Doppelbindung noch eine zweite (konjugierte) Doppelbindung oder aber ein frei verfügbares Elektronenpaar vorhanden ist. Die Polymerisationen von Vinyläthern mit Katalysatoren verschiedenster Art (Al- und Ti-Verbindungen) und die Eigenschaften der erhaltenen Polymeren werden in Einzelheiten dargelegt.

Einleitung

Die Polymerisation der Vinyläther mit Bortrifluorid-ätherat als Katalysator ist das erste, in der Literatur beschriebene Beispiel einer teilweise stereospezifischen Polymerisation von Vinyl-Monomeren. Bereits 1947 gelang es Schildknecht und Mitarbeitern¹⁾ aus diesen Monomeren Polymere zu erhalten, die sich in den mechanischen und physikalischen Eigenschaften erheblich von den bis dahin bekannten Polyvinyläthern²⁾ unterscheiden. Während die von Schildknecht gefundenen Polymeren fest, nicht klebrig, schwach kristallin und relativ wenig löslich sind, waren die vorher bekannten Produkte zähflüssig, klebrig, vollständig amorph und in den meisten Lösungsmitteln löslich.

Schon Schildknecht setzte die besseren mechanischen Eigenschaften seiner Polymeren zu ihrer Kristallinität in Beziehung. Er vermutete, daß die Kristallinität von einer planaren Struktur der Hauptkette herrühre und postulierte eine sterische Orientierung der Monomer-Einheiten, die auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die Struktur der sterisch geordneten Vinyl-Polymeren als syndiotaktisch zu bezeichnen wäre.

Im Verlauf der Arbeiten von Natta und seinen Mitarbeitern über die stereospezifische Polymerisation der α -Olefine und anderer Vinyl- und Dien-Kohlenwasserstoffe³⁾, wurden einige Jahre später die Schildknechtschen Polyvinyläther erneut untersucht. Es gelang Natta und Mitarbeitern⁴⁾, die Kristallstruktur des Poly-vinyl-isobutyl-äthers zu bestimmen. Man fand, daß seine Kristallinität einer isotaktischen Struktur der Hauptkette, analog der des damals gerade entdeckten isotaktischen Poly-5-methylhexen-1, zuzuschreiben war. Wie beim isotaktischen Poly-

propylen besitzen die in den kristallisierbaren Kettenabschnitten des Poly-vinyl-isobutyl-äthers vorliegenden Monomer-Einheiten die gleiche sterische Konfiguration. Die spiralartige Polymerenkette hat die Struktur einer Wendel mit ternärer Symmetrie, wobei jeder 6,5 Å lange Gang der Wendel drei Monomereinheiten enthält.

Die Polymerisation der Vinyläther besitzt im Rahmen der bisher bekannten stereospezifischen Polymerisationen nicht nur historisches Interesse. Sie wird nämlich mit Hilfe einer besonderen Klasse von Katalysatoren, die bei den Polymerisationen der Vinyl-Kohlenwasserstoffe keine Stereospezifität zeigen, ausgeführt.

Während sich bei der Polymerisation der α -Olefine und der Diolefine Katalysatoren als stereospezifisch erwiesen, die durch die Reaktion metallorganischer Verbindungen mit Verbindungen von Zwischenschalenelementen gewonnen werden und die nach einem anionisch-kordinativen Mechanismus wirken, ist der von Schildknecht angewandte Katalysator, das Bortrifluorid-ätherat, eindeutig saurer Natur. Er gehört zu den Katalysatoren, die mit typisch kationischem Polymerisationsmechanismus wirken⁵⁾.

Wir haben daher unser Studium der Polymerisation der Vinyläther mit der Absicht erweitert, die Gründe des stereospezifischen Reaktionsablaufs unter Verwendung von anderen Katalysatoren zu ermitteln.

Weil die besten und typischsten der mit anionisch-kordinativem Mechanismus wirkenden Katalysator-Systeme (z. B. aus $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$), die bei den α -Olefinen hochgradig stereospezifisch polymerisieren, im Falle der Vinyläther keine Stereospezifität zeigen, haben wir bereits 1955 systematische Untersuchungen über die Polymerisation der Vinyläther begonnen. Wir verwendeten als Katalysatoren verschiedene Klassen einfacher, definierter Verbindungen und stufen deren kationisches Reaktionsverhalten nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen, an mehrwertige Metalle gebundenen Halogenatome ab.

¹⁾ C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. C. McKinley, Ind. Engng. Chem. 39, 180 [1947]; C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert u. A. O. Zoss, ebenda 40, 2104 [1948]; C. E. Schildknecht, S. T. Gross u. A. O. Zoss, ebenda 41, 1998 [1949]; C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. F. Grosser, ebenda 41, 2891 [1949].

²⁾ Siehe W. Reppe: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenmonoxyds, Springer, Berlin 1949, S. 135.

³⁾ G. Natta, Atti Accad. Naz. Lincei, 1955, Serie VIII, 5.

⁴⁾ G. Natta, P. Corradini u. I. Bassi, Makromol. Chem. 18–19, 455 [1955].

⁵⁾ P. H. Plesch, M. Polanyi u. H. A. Skinner, J. chem. Soc. [London] 1947, 257.

Nachdem wir späterhin feststellen konnten, daß es unter besonderen Bedingungen auch möglich ist, die Vinyläther mit speziellen Katalysatoren auf der Basis von Reaktionsprodukten von Metallalkylen und Verbindungen von Zwischenschalenelementen (z. B. aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4) stereospezifisch zu polymerisieren, haben wir untersucht, ob eine solche Stereospezifität einem besonderen Produkt dieser Reaktion zuzuschreiben war. Diese Untersuchungen erstreckten sich dann auf andere definierte Verbindungen des Titans und haben es uns erlaubt, unsere Kenntnisse über die Natur der stereospezifischen Katalysatoren auf die Vinyläther zu erweitern.

Polymerisation der Vinyläther mit Katalysatoren aus metallorganischen Verbindungen und Verbindungen von Zwischenschalenelementen

Mit Katalysatoren, die durch Einwirkung von Aluminiumtrialkyl auf $\text{Ti}(\text{IV})$ -Halogenide bei niedrigen Molverhältnissen zwischen den beiden Reaktionskomponenten ($\text{Al-trialkyl}:\text{Titan-Verbindung} \leq 1$) hergestellt wurden, ist es uns gelungen, die Vinyläther stereospezifisch zu polymerisieren.

Dies steht im Einklang mit der größeren Neigung der Vinyläther, unter dem Einfluß von Katalysatoren kationischen Typs zu polymerisieren. Stellt man nämlich den Katalysator in der oben erwähnten Weise her, so ist er noch kationischer Natur, während das System bei Zunahme der Metallalkyl-Menge Polymerisationen katalysiert, die nach einem anionischen Mechanismus ablaufen. Da andererseits bekannt ist, daß die Polymerisation der Vinyläther nur bei niedriger Polymerisationsgeschwindigkeit stereospezifisch abläuft¹⁾, haben wir es vorgezogen, im allgemeinen nicht nur bei tiefer Temperatur, sondern auch mit niedrigen Monomer-Konzentrationen zu arbeiten. Derart wurden Polymere des Vinylisobutyläthers gewonnen, die, zumindest zum überwiegenden Teil, aus kristallisierbaren Makromolekülen bestehen (siehe Tabelle 1).

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen, mit Dicyclopentadienyltitan-dichlorid und Aluminium-trialkylen als Katalysator gewonnenen Proben zeigen den offensichtlichen Einfluß der Temperatur auf die Stereospezifität bei der Polymerisation der Vinyläther. Oberhalb -30°C bilden sich lediglich amorphe Produkte, während man darunter die Bildung von kristallinen Polymeren beobachtet. Um -30°C hat man dagegen kaum Polymerisationen.

Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen einiger Versuche, die mit verschiedenen Verhältnissen von Metallalkyl ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) zur Verbindung des Zwischenschalenelementes (VCl_3 , CrCl_3 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), ohne das Katalysator-Gemisch vorher einer Trennungsoption zu unterziehen, bei 75°C ausgeführt worden waren. Wir fanden dabei eine schnelle Polymerisation der Vinyläther unter Bildung von amorphen Polymeren.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der in stereospezifischer Weise wirkende Katalysator aus einem besonderen Komplex besteht, der nur bei tiefer Temperatur stabil ist.

Während der Abfassung dieses Beitrages ist eine Mitteilung erschienen⁶⁾, die die stereospezifische Polymerisation des Vinylisobutyläthers mit Katalysatoren aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4 behandelt. Jedoch wird nicht hervorgehoben, daß diese Polymerisation nur dann stereospezifisch abläuft, wenn der Katalysator in geeigneter Weise hergestellt oder wenn die Polymerisation unter besonderen Bedingungen vorgenommen wird.

Stereospezifische Polymerisation der Vinyläther mit Katalysatoren aus Aluminium- oder Titan-Verbindungen mit definierter Zusammensetzung

Die Ergebnisse, die mit den vorstehend beschriebenen Katalysatoren erhalten wurden, zeigen, daß der Mechanismus der Vinyläther-Polymerisation ganz anderer Art ist, als der der Polymerisation der α -Olefine.

Bei letzterer ist die Voraussetzung für eine gute Stereospezifität, die auch bei hohen Temperaturen beibehalten wird, die Gegenwart einer festen, kristallinen Phase, in der das Zwischenschalenelement in einer niederen Valenzstufe vorliegt. Beim Vinyläther zeigt sich dagegen, daß man eine stereospezifische Polymerisation unter geeigneten Bedingungen auch mit im Reaktionsmedium vollständig löslichen Katalysatoren (z. B. Katalysatoren aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) erhalten kann.

Um die Natur dieser Polymerisation besser verstehen zu können, haben wir das katalytische Verhalten definierter Verbindungen, die Halogen, organische Gruppen, Aluminium oder Titan enthalten, untersucht. Einige von ihnen sind in den durch Reaktion zwischen Aluminiumtrialkylen und Titanhalogeniden hergestellten Katalysator-Systemen im Reaktionsgemisch enthalten.

⁶⁾ J. Lal, J. Polymer Sci. 37, 179 [1958].

Al.-trialkyl	Halogen-Verb.	Mol Al-alkyl/Mol Halogenid	Katalysator-Löslichk. in Toluol	Polymeris.-Temp. [°C]	Umsatz in Polymeres [%]	$[\eta]$ in Toluol bei 30°C^b	Eigenschaften
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	+20	55	n. b.	amorph, aceton-lösl.
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	-30	Spuren	n. b.	
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	-50	22	1,9	kristalliner, in sied. Aceton unlösl. Anteil: 75 % ^{c)}
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	-78	60	1,5	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	-78	65	1,3	kristalliner, in sied. Aceton unlösl. Anteil: 95 % ^{c)}
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1,0	lösl.	-78	45	1,4	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{VCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,5	lösl.	-78	6	0,3	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	TiCl_4	1,2	unlösl.	-78	60	1,7	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{TiCl}_3^d)$	0,5	unlösl.	-78	0	—	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	TiCl_2	0,5	unlösl.	-78	0	—	—

^{a)} Bei allen diesen Proben wurden 0,25 Mol Monomeres im Verlauf von 3 h zugegeben. Die Polymerisation wurde dann noch weitere 3 h fortgeführt.

^{b)} Für die aceton-unlösliche Fraktion bestimmt.

^{c)} Die Kristallinität war klar erkennbar im Röntgen-Spektrum von Fasern, die durch Strecken orientiert waren.

^{d)} Das Katalysatorsystem $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$ ruft keine Polymerisation hervor, wenn das TiCl_3 vorher wiederholt mit inerten Lösungsmitteln gewaschen wird. Verwendet man dagegen ein nicht derart gereinigtes TiCl_3 , so erhält man kristalline Polyvinyläther, die denen gleichen, die man mit Hilfe des Systems $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ erhält. Das läßt vermuten, daß die im ungereinigten TiCl_3 vorhandenen TiCl_4 -Spuren die Polymerisation verursachen.

Tabelle 1. Polymerisation des Vinylisobutyläthers^{a)} in Toluol in Gegenwart von Katalysatoren, hergestellt aus Aluminiumtrialkylen und Halogeniden von Zwischenschalenelementen (Molverhältnis Monomeres: Halogenid = 100)

a) Katalytische Aktivität einfacher Verbindungen des Aluminiums

Nachdem festgestellt worden war, daß die Aluminium-trialkyle die Vinyläther nicht polymerisieren und daß die Aluminiumtrihalogenide, wie z. B. das Tribromid, eine hohe katalytische Aktivität aufweisen, wobei jedoch auch bei -78°C völlig oder fast vollständig amorphe Produkte entstehen, untersuchten wir das katalytische Verhalten einiger Alkyl-aluminium-halogenide, in denen ein oder zwei der Halogenatome des Aluminium-trihalogenids durch Alkylgruppen ersetzt sind (siehe Tabelle 2). Es war vor auszusehen, daß diese Verbindungen eine verminderte kationische Aktivität haben müßten.

Wie sich aus der Tabelle 2 ergibt, können die Alkylaluminium-halogenide die stereospezifische Polymerisation der Vinyläther unter Bildung von isotaktischen Polymeren mit erheblicher Kristallinität katalysieren. Im

Katalysator	Monomeres a)	Lsg.-mittel	Umsatz %	$[\eta]$ in Toluol bei 30°C b)	Eigenschaften
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Vinylisobutyläther	Toluol	0	—	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Gegenwart von NaCl	Vinylisobutyläther	Toluol	0	—	—
$\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Vinylisopropyläther	Toluol	58	3,3	Lösl. in sied. Aceton, teilw. kristallin
$\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Vinylisobutyläther	Toluol	85	2,1	kristalliner, in sied. Aceton unlösl. Anteil: 95 %
$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Vinylisobutyläther	Toluol	75	2,1	
$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Vinylisobutyläther	n-Heptan	85	0,9	
AlBr_3 c)	Vinylisobutyläther	Toluol	70	0,9	Vorwieg. amorph, enthält nur sehr kleinen Anteil an kristallinem Polymeren

a) Bei allen diesen Proben wurden 0,25 Mol Monomeres benutzt, das langsam während 3 h zugegeben wurde. Die Polymerisation wurde sodann noch weitere 3 h fortgesetzt.

b) Die Werte für den Polyvinylisobutyläther beziehen sich auf die in siedendem Aceton unlösliche Fraktion.

c) AlBr_3 wurde dem AlCl_3 vorgezogen, da es kohlenwasserstofflöslich ist.

Tabelle 2

Polymerisation der Vinyläther bei -78°C in homogener Phase in Gegenwart von Alkyl-aluminium-halogeniden oder von Aluminium-trihalogenid bzw. -trialkyl (Molverhältnis Monomeres:Katalysator = 100)

Katalysator	Monomeres a)	Lsgs.-mittel	Katalysator-Löslichk. im Lsgsmittel	Umsatz %	$[\eta]$ in Toluol 30°C b)	Eigenschaften des Polymeren
TiCl_4	Vinylisobutyläther	Toluol	lösl.	70	n.b.	amorph, lösl. in Aceton
TiCl_3	Vinylisobutyläther	Toluol	unlösl.	0	—	—
TiCl_2	Vinylisobutyläther	Toluol	unlösl.	0	—	—
TiCl_3CH_3	Vinylisobutyläther	Toluol	lösl.	65	n.b.	amorph, lösl. in Aceton
$\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Vinylisobutyläther	Toluol	unlösl.	60	0,5 0,9	kristalliner, in sied. Aceton unlösl. Anteil: 90–95 %
$\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	Vinylisobutyläther	Toluol	lösl.	20	1,1	lösl. in sied. Aceton, teilweise kristallin
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Vinylisopropyläther	Äther	unlösl.	10	0,8	
$\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	Vinylisopropyläther	Toluol	lösl.	92	1,2	
$\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	Vinylisopropyläther	Toluol	lösl.	85	0,6	
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Vinylisobutyläther	Toluol	lösl.	0	—	—
$\text{TiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Vinylisobutyläther	Toluol	lösl.	0	—	—

a) Bei allen diesen Proben wurden 0,25 Mol Monomeres verwandt, die während 3 h zugegeben wurden; alsdann wurde die Polymerisation noch weitere 3 h fortgeführt.

b) Die Werte beziehen sich für die kristallinen Polyvinylisobutyläther auf die aceton-unlösliche Fraktion, für die anderen Proben auf das Gesamtpolymer.

Tabelle 3. Polymerisation von Vinyläthern bei -78°C in Gegenwart von einfachen Titan-Verbindungen (Molverhältnis Monomeres:Katalysator = 100)

Falle des Vinylisobutyl-äthers beträgt der in siedendem Aceton unlösliche Anteil mehr als 90%.

Es sei betont, daß die obengenannten Verbindungen Ätherate bilden können.

Diese Ergebnisse geben zur Vermutung Anlaß, daß die Bildung von partiell isotaktischen Polyvinyläthern bei Verwendung von Katalysator-Systemen, gewonnen aus Aluminiumtrialkyl und Titan-tetrachlorid (s. oben), ebenfalls auf die katalytische Wirkung der bei der Herstellung des Katalysators entstehenden Alkyl-aluminium-halogenide zurückzuführen sei.

b) Katalytische Aktivität einfacher Titan-Verbindungen

Um festzustellen, ob die stereospezifische Katalyse der Polymerisation der Vinyläther lediglich auf die Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems beschränkt ist, haben wir die katalytische Wirkung von einfachen Verbindungen anderer mehrwertiger Metalle, wie Titan, untersucht.

Das Titan-tetrachlorid führt auch bei tiefer Temperatur (-78°C) zur raschen Polymerisation der Vinyläther unter Bildung völlig amorpher Produkte. Titan-dioxyd und Titan-trichlorid verursachen hingegen, falls sie frei von Titan-tetrachlorid sind, keine Polymerisation. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die kationische Aktivität der Halogenide mehrwertiger Metalle mit der Valenz des Metalles stark abnimmt⁷⁾.

Ausgehend von der Tatsache, daß die Stereospezifität der Aluminiumhalogenide infolge Substitution mit weniger elektronegativen Gruppen erheblich zunimmt, untersuchen wir, ob sich ein ähnlicher Effekt auch bei den Halogeniden des Titans zeigt.

Die Substitution eines Chlor-Atoms des TiCl_4 durch eine Methyl-Gruppe erwies sich für diesen Zweck als ungeeignet. Die sehr instabile Verbindung TiCl_3CH_3 , die sich unter Bildung von Methyl-Radikalen zersetzt, polymerisiert die Vinyläther zu völlig amorphen Produkten.

Das Dicyclopentadienyl-titan-dichlorid, eine Verbindung die infolge der Anwesenheit der beiden Cyclopentadienyl-Gruppen keine kationische Aktivität besitzt und die nicht in der Lage ist, Ätherate zu bilden, verursachte keine Polymerisation (siehe Tabelle 3).

Wir haben daher eine Reihe von einfachen, vom TiCl_4 durch teilweise oder völlige Substitution der Halogenatome mit weniger elektronegativen Gruppen (z. B. Alkoxylen oder Acetylen) abgeleitete Verbindungen untersucht.

Wie sich aus Tabelle 3 ergibt, sind das Titan-dichlorid-diacetat und die Titan-dichlorid-dialkoholate sehr gute Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation der Vinyläther, während das Titan-tetra-n-propylat völlig unwirksam ist.

Die obengenannten, zur Polymerisation der Vinyläther befähigten Titan-Verbindungen bilden Additionsprodukte mit Äthern, und die meisten sind im Reaktionsmedium löslich.

Im Falle des Titan-dichlorid-diacetats, findet die Poly-

⁷⁾ P. H. Plesch: Cationic Polymerisation and related Complexes, Heffer, Cambridge 1953, S. 2.

merisation in Gegenwart einer heterogenen Phase statt, und dies scheint den stereospezifischen Charakter der Reaktion zu betonen. Die mit diesem Katalysator erhaltenen Poly-vinyl-isobutyl-äther zeigen im Röntgenspektrum eine höhere Kristallinität als die unter analogen Herstellungsbedingungen mit löslichen Katalysatoren (z. B. $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$) gewonnenen Polymeren.

c) Über die bei der Polymerisation mit einfachen Verbindungen des Aluminiums und Titans erhaltenen Ergebnisse

Wir können nunmehr die verschiedenen einfachen Katalysatoren, die isotaktische Polyvinyläther bilden, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt, dem der „modifizierten Friedel-Crafts-Katalysatoren“, einordnen. Unter diesem Begriff sind Halogen-Verbindungen mehrwertiger Metalle in der höchsten Valenzstufe zu verstehen, in welchen ein Teil der Halogen-Atome durch organische Gruppen, wie Acetyl, Alkoxy oder Acyl, substituiert ist. Die Funktion der organischen Gruppen ist dabei die, die Acidität der Verbindung herabzumindern und somit die Polymerisations-Geschwindigkeit zu erniedrigen. Die Zahl der organischen Substituenten muß jedoch begrenzt sein, um die kationische Aktivität der Verbindung nicht vollständig zu beseitigen. In der Tat werden die Vinyläther, wie wir gesehen haben, vom Titan-tetraalkoholat nicht mehr polymerisiert. Das gleiche gilt für das Chrom-triacetat, das Zirkon-tetraacetat und das Kobalt-äthyl-hexanoat.

Die von den „modifizierten Friedel-Crafts-Katalysatoren“ gezeigte Stereospezifität erscheint uns auch deshalb besonders interessant, weil diese Verbindungen in vielen Fällen selbst bei tiefen Temperaturen im verwandten Lösungsmittel löslich sind. Es bestätigt sich somit, daß im Gegensatz zur α -Olefin-Polymerisation keine heterogene Katalyse notwendig ist, um isotaktische Polyvinyläther zu gewinnen.

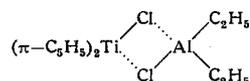
d) Katalytische Aktivität löslicher, Titan und Aluminium enthaltender Komplexe

Die Fähigkeit der Vinyläther, mit Hilfe löslicher Katalysatoren zu polymerisieren, hat uns veranlaßt, das katalytische Verhalten einiger löslicher metallorganischer Kom-

plexe, die Titan und Aluminium enthalten und die in der Lage sind, Äthylen jedoch nicht α -Olefine zu polymerisieren, zu untersuchen.

Durch Umsetzung des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder der Aluminiumchlorid-äthyle mit Bis(cyclopentadienyl)-titan-dichlorid war es unlängst möglich, eine Serie von kristallisierbaren Komplexen der Summenformel $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlX}_2$, worin X ein Chlor-Atom oder eine Äthyl-Gruppe bedeutet, herzustellen⁸⁾.

Die Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen und das chemische Verhalten bewiesen, daß in diesen Komplexen zwischen den Titan- und den Aluminium-Atomen Brücken von Chlor-Atomen bestehen. Das Molekül eines Vertreters der genannten Serie besitzt die Struktur



analog zu der anderer Moleküle mit Elektronenmangelstellen. Diese Komplexe sind kohlenwasserstoff-löslich, haben einen scharfen Schmelzpunkt und wirken katalytisch bei der Polymerisation des Äthylens⁹⁾.

Wir konnten beobachten (siehe Tabelle 4), daß nur zwei dieser Komplexe, das $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ und das $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in der Lage sind, die Vinyläther stereospezifisch zu polymerisieren, vorausgesetzt, man arbeitet bei tiefer Temperatur (-78°C).

Auch in diesem Falle verläuft die stereospezifische Polymerisation der Vinyläther in Anwesenheit eines im Reaktionsmedium völlig löslichen Katalysators.

Die in der Tabelle 4 wiedergegebenen Messungen zeigen, wie die katalytische Aktivität der Komplexe bei der Polymerisation der Vinyläther mit der Substitution der an das Aluminium gebundenen Chlor-Atome durch Äthyl-Gruppen, d. h. mit der Verminderung der sauren Natur der Komplexe, abnimmt. Es ist interessant, daß sich die katalytische Aktivität der Polymerisation des Äthylens zu linearen Hochpolymeren mit der Änderung der Zusammen-

⁸⁾ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. U. Giannini, *Ricerca sci.*, Suppl. 28 [1958].
⁹⁾ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. U. Giannini, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2975 [1957].

Katalysator	Polymerisation der Vinyläther								Polymerisation des Äthylens				
	Monomeres	Mol Monomeres/Mol Katalysator	Lsgs.-mittel	Temp. °C	Dauer h	Umsatz %	$[\eta]$ in Toluol 30 °C ^{a)}	Eigenschaften	Lsgs.-mittel	Dauer h	Äthylen-Druck at	T °C	g kristall. Polyäth./g Katalysator
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$	Vinylisobutyläther	35	Toluol	-78	2	0	—	—					
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$	Vinylisopropyläther	400	Toluol	-78	1,5	85	2,15	—	Toluol	21	40	85	2
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$	Vinylisobutyläther	400	Toluol	-78	2	97	2,03	kristallin., in sied. Aceton unlösl. Anteil: 91 %					
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$	Vinylisobutyläther	20	Toluol	0	2	70	n.b.	acetonlösl., ölig, amorph					
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Vinylisobutyläther	290	Toluol	-78	3	34	2,15	kristallin., in sied. Aceton unlösl. Anteil: 55 %	Toluol	8	40	95	10
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Vinylisobutyläther	35	n-Heptan	-78	15	0	—	—	Toluol	8	40	95	13

^{a)} Die Werte der Polyvinylisobutyläther beziehen sich auf die in siedendem Aceton unlösliche Fraktion.

Tabelle 4. Katalytische Aktivität von Bimetall-Komplexen bei der Polymerisation des Äthylens und der Vinyläther

setzung der Komplexe im umgekehrten Sinne verschiebt wie bei der Polymerisation der Vinyläther (siehe Tabelle 4).

Man hat also in dieser Serie von Komplexen eine kontinuierliche Variation der katalytischen Eigenschaften mit der Zusammensetzung. Es sind Katalysatoren die sich von anionisch-koordinativem, zu kationisch-koordinativem Polymerisationsvermögen ändern.

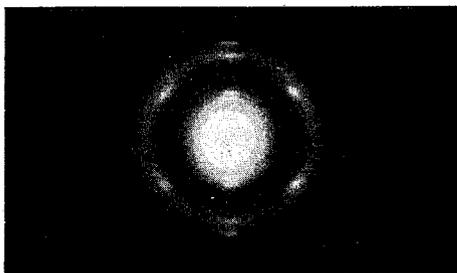
Physikalische Eigenschaften der isotaktischen Polyvinyläther

Wie sich aus den Tabellen ergibt, sind zahlreiche der erhaltenen Poly-vinyl-isobutyl-äther zu mehr als 90% unlöslich in siedendem Methanol, Äthanol und Aceton. Sie lösen sich wie die von *Schildknecht* beschriebenen, kristallinen Polymeren in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die kristallinen Polymeren sind im Gegensatz zu den völlig unorientierten und amorphen Produkten, die man mit normalen *Friedel-Crafts*-Katalysatoren erhält, wenig empfindlich gegen den abbauenden Einfluß des Luftsauerstoffs. Bei höherer Temperatur ($> 70^\circ\text{C}$), bei der Polyvinyl-isobutyl-äther zu schmelzen beginnt, nimmt seine Oxydierbarkeit erheblich zu. Sie muß daher auch der größeren Löslichkeit des Sauerstoffs in den amorphen Polymeren zugeschrieben werden.

Die Intrinsic-Viscositäten der Poly-vinyl-isobutyl-äther, bei 30°C in Toluol bestimmt (s. Tabellen), liegen im allgemeinen zwischen 0,3 und 4. Wie schon *Schildknecht* beobachtete, werden die Viscositäten sehr von der Reinheit des Monomeren beeinflusst, wobei die reinsten Ausgangsmomeren bei gleichen Polymerisationsbedingungen die Polymeren mit dem höchsten Molekulargewicht liefern.

Bei gleichen Herstellungsbedingungen liefern die unlöslichen Katalysatoren (z. B. Titan-dichlorid-diacetat) Polymere mit niedrigeren Viscositäten als die löslichen Katalysatoren (z. B. Aluminium-diäthyl-monochlorid).



A 931.1

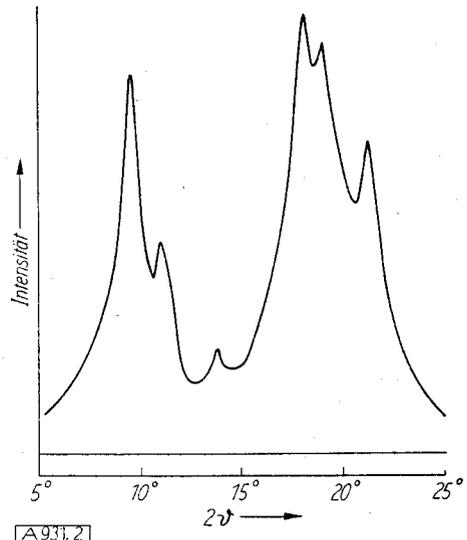
Abb. 1. Röntgenbeugungsaufnahme eines Polyvinylisobutyläthers

Die Kristallinität der Polyvinyläther ist in den meisten Fällen schon aus dem mit dem Geiger-Zähler registrierten Röntgen-Beugungsspektrum von nicht orientierten Proben beobachtbar. Gute Faserspektren geben die durch Strecken orientierten Fäden von Polyvinylisobutyl-äther (Abb. 1).

Die beschriebenen kristallinen Polyvinylisobutyl-äther sind stets von einer kleinen Menge nicht kristallisierbarer Polymere begleitet, die jedoch nicht den amorphen Handelsprodukten gleichen, da sie härter und wenig klebrig sind. Die Trennung der amorphen von den gut kristallisierbaren Fraktionen gelingt durch Extraktion mit Aceton, in dem die ersteren bei Siedetemperatur leicht löslich sind. Wahrscheinlich bestehen sie aus Makromolekeln mit Stereoblock-Struktur mit sehr kurzen isotaktischen Kettenabschnitten. Die im Vergleich zu anderen isotaktischen Polymeren niedrigere Kristallinität läßt uns annehmen, daß auch die unlöslicheren der erhaltenen Poly-

vinyläther aus Molekeln mit Stereoblock-Struktur bestehen, wobei diese längere kristallisierbare Kettenabschnitte isotaktischer Struktur besitzen.

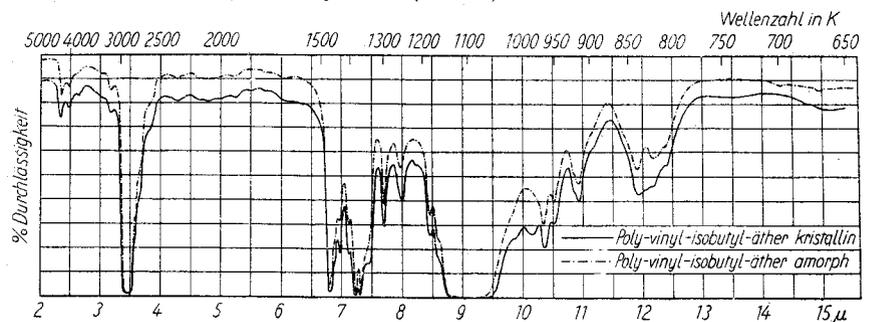
Polymere mit höherem Kristallinitätsgrad erhält man durch sorgfältige Reinigung der Monomeren, z. B. durch wiederholte Destillation über metallischem Natrium und LiAlH_4 . Aus einem so gereinigten Monomeren haben wir mit Aluminium-diäthyl-monochlorid einen Polyvinylisobutyl-äther von faserigem Aussehen erhalten, der im



A 931.2

Abb. 2. Röntgenbeugungsspektrum eines Polyvinylisobutyläthers

unorientierten Zustand das mittels Geiger-Zähler registrierte, in Abb. 2 wiedergegebene Röntgen-Beugungsspektrum gab. Die Kristallinitätsbanden verschwinden aus diesem Spektrum oberhalb etwa 110°C (Schmelztemperatur). Zur Charakterisierung des Polyvinylisobutyl-äthers geben wir das IR-Absorptionsspektrum, verglichen mit dem eines amorphen Polymeren (Abb. 3).



A 931.3

Abb. 3. IR-Spektren von Polyvinylisobutyl-äthern

Gründe für die Stereospezifität bei der Polymerisation von Vinyl-Monomeren

Wie oben beschrieben, besitzen die Verbindungen, die Vinyläther stereospezifisch polymerisieren, eine schwache kationische Aktivität und sind befähigt, Ätherate zu bilden.

Es ist bekannt, daß der stereospezifische Ablauf der Polymerisation der α -Olefine die Gegenwart einer festen, kristallinen Phase benötigt, die in der Lage ist, die Monomer-Molekeln vor ihrem Eintritt in die wachsende Kette durch Chemisorption zu orientieren¹⁰). Andererseits sind stereospezifische Polymerisationen der konjugierten Diolefine auch mit katalytischen Systemen in flüssiger, homogener Phase möglich¹¹).

¹⁰) G. Natta, Makromol. Chem. 16, 213 [1955].

¹¹) G. Natta u. L. Porri, It. Pat. 538453 [1955].

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit können wir nun schließen, daß die Gegenwart einer festen Phase im Falle der Polymerisation von Monomeren, die außer der Vinyl-Doppelbindung noch eine andere Doppelbindung (konjugierte Diene) oder ein Atom mit einem frei verfügbaren Elektronenpaar (Sauerstoff der Vinyläther) enthalten, nicht mehr nötig ist. Die letzteren beiden Typen von Monomer-Molekeln können infolge der Bildung eines Komplexes mit dem Katalysator bereits vor der Polymerisation durch eine doppelte Verankerung mittels der beiden in ihnen vorhandenen funktionellen Gruppen in besonderer Weise orientiert sein.

Auch im Falle der Polymerisation der Vinyläther mit löslichen Bimetall-Komplexen ist anzunehmen, daß die Stereospezifität der Möglichkeit einer koordinativen Assoziation des Monomeren an den Katalysator zuzuschreiben ist. Hierfür spricht der Farbumschlag bei Zugabe des Monomeren zu den Lösungen des katalytischen Komplexes. Die Stereospezifität wäre hier, wie im Falle der katalytischen Polymerisation der konjugierten Diolefin in homogener Phase, durch die Gegenwart von zwei verschiedenen Metallen im Katalysator-Komplex begünstigt.

Experimenteller Teil

Polymerisation des Vinyl-isobutyl-äthers mit $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Katalysator (Beispiel einer stereospezifischen Polymerisation in homogener Phase mit einfachen, definierten Katalysatoren).

In einen 500-cm³-Schliffkolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Gas-Zuleitungsrohr und -Ableitungsrohr, auf das ein mit Paraffinöl gefüllter Blasenähler aufgesetzt ist, werden in Stickstoff-Atmosphäre 250 cm³ luftfreies Toluol und 300 mg (2,5 mMol) $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegeben. Das schwefel-freie Toluol wurde vorher über CaCl_2 getrocknet und über metallischem Natrium und LiAlH_4 destilliert. Die Lösung des Katalysators wird mit Hilfe eines CO_2 -Methanol-Bades auf -78°C abgekühlt, woraufhin man unter Rühren der Lösung 33 cm³ (0,25 Mol) Vinyl-isobutyl-äther im Verlaufe von 3 h zutropft. Nach Zugabe des Monomeren wird das Reaktionsprodukt weitere 3 h unter ständigem Rühren bei -78°C gehalten, woraufhin man die Reaktion durch Zugabe von 10 cm³ Methanol, das einen Oxydationsstabilisator wie p-Phenyl-phenol enthält, unterbricht. Nach Erreichen von Zimmertemperatur wird evtl. filtriert und das Polymere durch Eingießen in 2 l Fällungsmittel (Methanol oder Aceton) gefällt. Man läßt absitzen, dekantiert, gibt neues Fällungsmittel zu und filtriert schließlich. Das entstandene Polymere wird bei 60°C und 0,1 Torr getrocknet. Man erhält 21 g (84 % Umsatz) an gereinigtem, isotaktischem Polyvinyl-isobutyl-äther.

Polymerisation des Vinyl-isobutyl-äthers mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4 als Katalysator (Beispiel einer stereospezifischen Polymerisation in heterogener Phase mit gemischten Katalysatoren).

In einen, dem oben beschriebenen analogen 250-cm³-Polymerisationsapparat werden in Stickstoff-Atmosphäre 50 cm³ gereinigtes luftfreies Toluol, 425 mg (2,5 mMol) frisch destilliertes TiCl_4 und unter Rühren 340 mg (3 mMol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gegeben. Man erhitzt 10 min auf etwa 70°C , kühlt dann auf -78°C und gibt schließlich langsam 33 cm³ (0,25 Mol) Vinylisobutyläther auf die gleiche Weise wie im obigen Beispiel zu. Man arbeitet entspr. auf und erhält so mindestens 15 g (60 % Umsatz) an isotaktischem Polyvinylisobutyläther. Zwecks Entfernung von evtl. noch anhaftenden, für das Polymere sehr schädlichen Titan-Verbindungen empfiehlt sich erneutes Lösen in Benzol, Filtration und Fällung mit Aceton.

Polymerisation des Vinyl-iso-propyl-äthers mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ als Katalysator (Beispiel einer stereospezifischen Polymerisation mit definierten Komplexen).

In einen 100-cm³-Schliffkolben (siehe erstes Beispiel) werden in Stickstoff-Atmosphäre 18 cm³ einer 1-proz. Toluol-Lösung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ gegeben. Man kühlt auf -78°C ab und tropft

während 45 min eine auf -78°C abgekühlte Lösung von 3,6 g (42 mMol) Vinylisobutyläther in 15 cm³ Toluol unter Rühren zu. Man hält noch 1 h auf -78°C , unterbricht dann die Reaktion durch Zugabe von 10 cm³ Methanol und arbeitet auf, wie im ersten Beispiel, wobei man, wie stets im Falle des Polyvinylisobutyläthers, als Fällungsmittel Methanol verwenden muß. Man erhält so 3,2 g (90 % Umsatz) an isotaktischem Polyvinylisobutyläther.

Darstellung von $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Durch Reaktion zwischen den stöchiometrischen Mengen an $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und sublimiertem AlCl_3 gemäß Grosse und Mitarb.¹²⁾.

Darstellung von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Aus TiCl_4 , Eisessig und Essigsäureanhydrid gemäß Fichter und Mitarb.¹³⁾.

Darstellung von $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ und $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$.

Aus TiCl_4 und $\text{Ti}(\text{n-propylat})_4$ bzw. $\text{Ti}(\text{n-butylat})_4$ gemäß Bradley und Mitarb.¹⁴⁾.

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlClC}_2\text{H}_5$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gemäß Natta und Mitarb.⁹⁾.

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$.

Gemäß einem von uns gefundenen Verfahren: 2 Mol einer Lösung von Cyclopentadienyl-natrium in 500 cm³ peroxyd-freiem Tetrahydrofuran werden in Stickstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur langsam unter Rühren während 3 h zu einer Suspension von 1 Mol TiCl_3 in 500 cm³ Tetrahydrofuran gegeben. Man entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert unter N_2 mit siedendem Benzol den festen Rückstand. Das $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ wird aus Benzol umkristallisiert. Es ist äußerst luftempfindlich; Fp $279-281^\circ\text{C}$ (Analyse: Ti: ber.: 22,43 %, gef.: 22,51 %; Cl: ber.: 16,67 %, gef.: 16,81 %); Molekulargewicht ber.: 213,5; gef.: 429 (dimer).

Verwandtes TiCl_3 .

Hergestellt durch Reduktion von TiCl_4 mit H_2 bei 900°C . Liegt folglich in der α -Form vor.

Darstellung von $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bzw. $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$.

Aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ und TiCl_4 bzw. VCl_4 gemäß Wilkinson und Mitarb.¹⁵⁾.

Darstellung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Aus $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ und Äthylen gemäß Ziegler und Mitarb.¹⁶⁾.

Darstellung von $\text{Al}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_3$.

Aus LiAlH_4 und n-Penten gemäß Ziegler und Mitarb.¹⁷⁾.

Darstellung und Reinigung der Vinyläther

Aus Acetylen und dem entspr. Alkohol gemäß Reppe¹⁸⁾. Das Rohprodukt wird dreimal mit soda-haltigem Wasser, dann zweimal mit konz. Natronlauge gewaschen. Man trocknet über festem KOH, destilliert über frischem KOH und rektifiziert dann in einer Todd-Kolonnen über metallischem Natrium. Das rektifizierte Produkt wird kurz vor der Verwendung noch über LiAlH_4 destilliert.

Heißextraktionen der Polymeren

Die Extraktionen werden im Extraktor nach Kumagawa unter N_2 ausgeführt und dauern für jedes Lösungsmittel etwa 40 Stunden.

Viscositätsmessungen

Ausgeführt in Toluol bei 30°C mit Viscosimetern nach Desreux-Bischoff.

Eingegangen am 5. Januar 1959

[A 931]

¹²⁾ A. V. Grosse u. J. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 106 [1940].

¹³⁾ F. Fichter u. F. Reichart, Helv. chim. Acta 7, 1078 [1924].

¹⁴⁾ D. C. Bradley, D. C. Hancock u. W. Wardlow, J. chem. Soc. [London] 1952, 2773.

¹⁵⁾ G. Wilkinson, P. L. Pauson u. F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 [1954].

¹⁶⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

¹⁷⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1956].

¹⁸⁾ W. Reppe, DRP. 584840 [1930].