

# 7) Koordinative Polymerisation

Dr. Matthias Hartlieb

[mhartlieb@uni-potsdam.de](mailto:mhartlieb@uni-potsdam.de)

[uni-potsdam.de/polybio](http://uni-potsdam.de/polybio)

# Lernziele

---

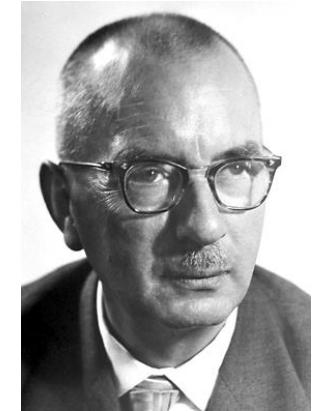
- Grundlegenden Mechanismus der koordinativen Polymerisation verstanden haben und anwenden können
- Historie und Bedeutung (besonders Ziegler/Natta) verstanden haben
- Die unterschiedliche Herstellung und Eigenschaften von HDPE/LDPE/LLDPE kennen, industrielle/gesellschaftliche Bedeutung kennen
- Ander Monomersysteme, sowie die Bedeutung der Taktizität kennen
- Einfluss des Katalysators auf die Taktizität/Isomerie ableiten können

# Koordinative Polymerisation

---

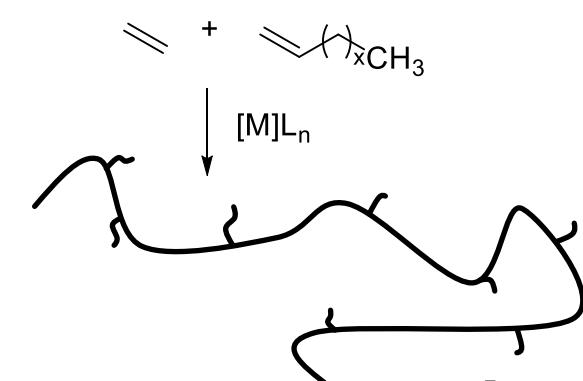
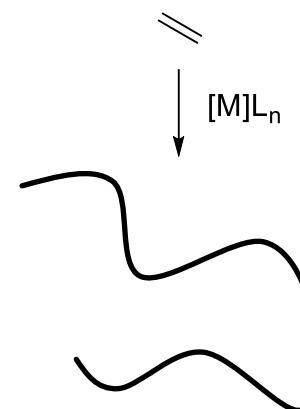
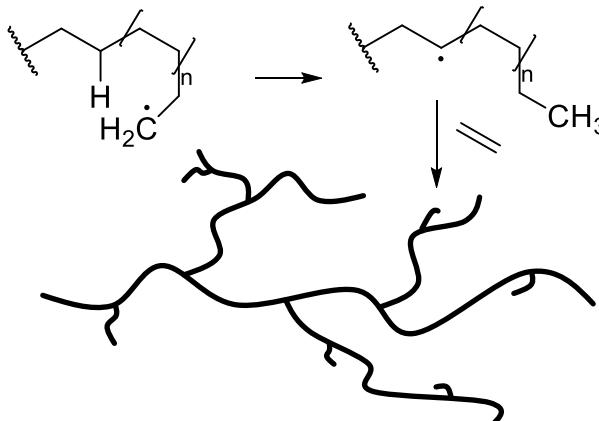
# Geschichte

- 1953: Karl Ziegler entdeckt koordinative Polymerisation von Ethen (MPI-Mühlheim)
  - Zuerst am System  $[Ni] + AlEt_3$ , später  $[Ti]$ -Komplexe
  - Schon kurz nach Entdeckung industriell genutzt
  - 1955: 200 t
  - 1962: 120000 t
  - Vorher war PE nur durch Radikalik zugänglich  
(sehr hohe Drücke (>1000 bar) und hohe Verzweigung)
  - Neues PE durch wenig Verzweigung besserer mechanische Eigenschaften
- 1954: Giulio Natta patentiert stereoreguläre Polym. Von Propylen (Montecatini)
- Es folgt ein jahrzehntelanger Rechtsstreit über Nutzungsrechte
- (erst 1983 Vergleich zu Gunsten der MPG)
- 1963: Nobelpreis Zeigler + Natta „für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren“



# Verzweigung in PE

	<b>Low density (LD)PE</b>	<b>High density (HD)PE</b>	<b>Linear low Density (LLD)PE</b>
Mechanismus	Radikalik		koordinativ
Katalyse	0.05-0.1% O <sub>2</sub>		[M]L <sub>n</sub> /AlEt <sub>3</sub>
Druck (bar)	1000-2000		1-10
Temperatur (°C)	200		70
M <sub>w</sub> (kg mol <sup>-1</sup> )	>10		50-100
Kristallinität (%)	40-50	60-80	10-50
Schmelzpunkt (°C)	130-145	130-145	45-125
Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	0,915 – 0,935	0,94 – 0,97	0,87 – 0,94
	Long+short-chain branching	linear	Short-chain branching



# Anwendungsgebiete

## LDPE/LLDPE

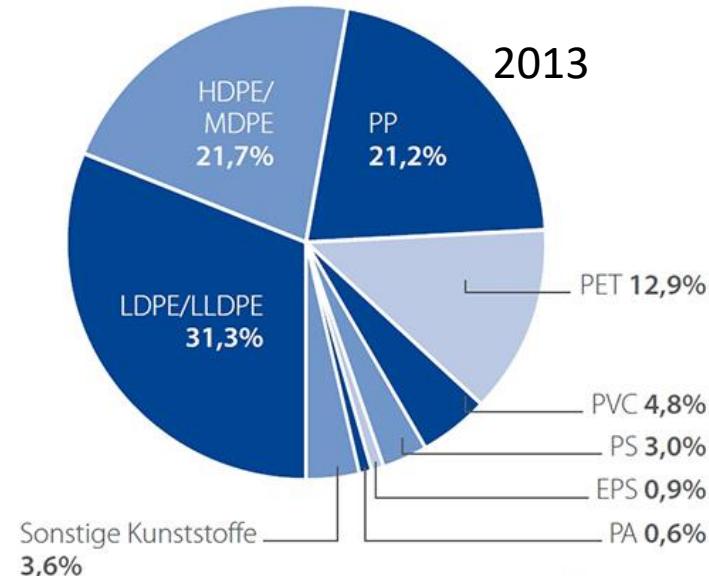
- Folien in Verpackung, Landwirtschaft
- Rohre und Kabelummantelungen
- 2009: LDPE - 16 Mrd€  
LLDPE - 17 Mrd€



[www.rajapack.de](http://www.rajapack.de)

## HDPE

- Flaschen und Kanister (Lebensmittel, Putzmittel, ..)
- Spritzgussteile
- Verpackung
- Haushaltswaren



Quelle: IK, Consultic

# Mechanismus

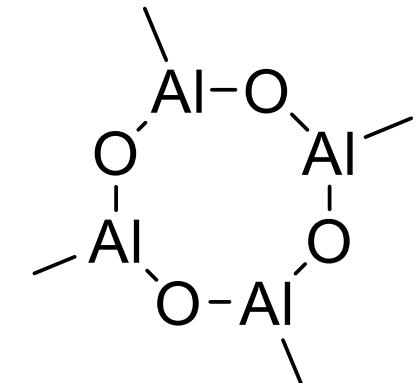
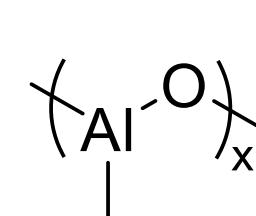
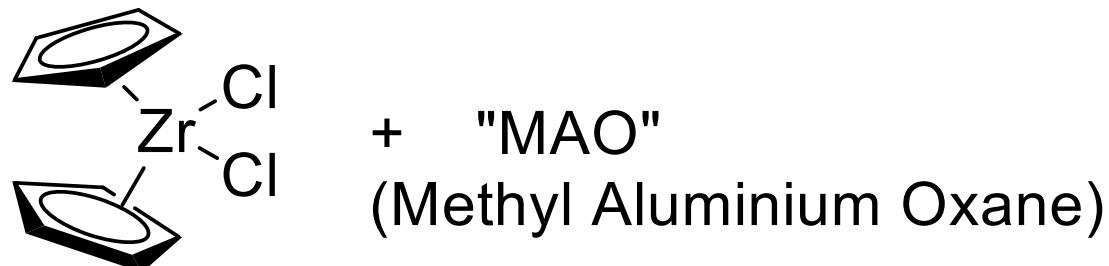
---

# Terminierungsreaktionen

---

# Neuere Katalysatoren

- Zu Anfang nur heterogene Katalyse ( $TiCl_4 + AlEt_3$ )
- Homogene Katalyse in den 1980ern durch Sinn und Kaminski
- Metallocen Komplexe (10-100x aktiver als klassische Ziegler Kats)

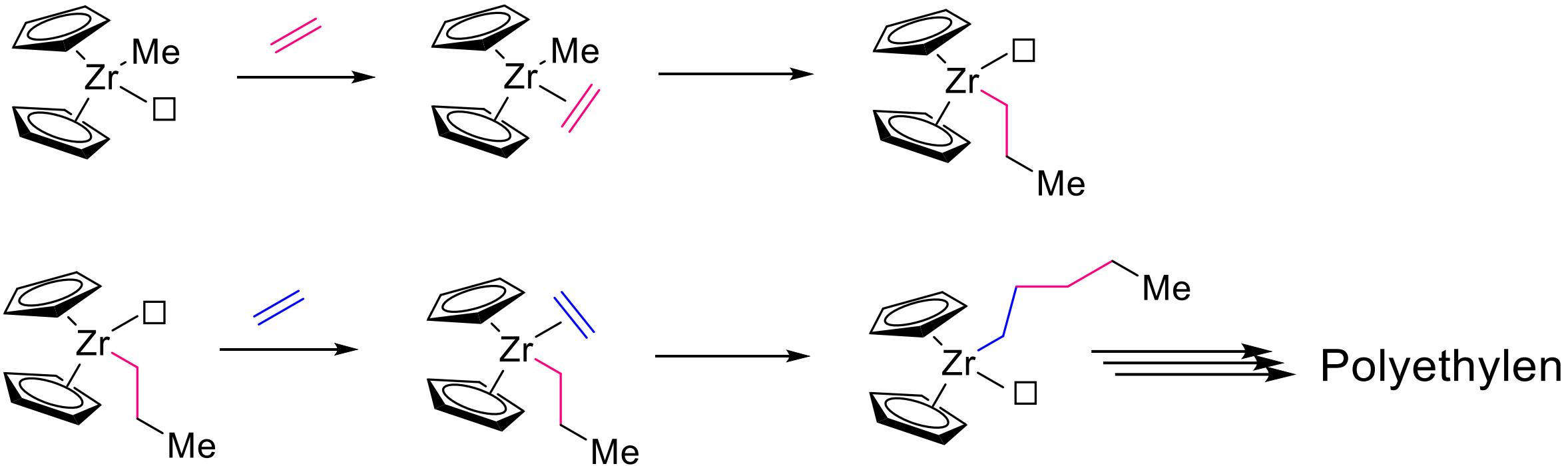


- Zr sehr aktiv: 40t PE (8 bar, 388 K) pro Gramm Zr und Stunde
- Moderne Katalysatoren: Zr, Hf,.. Cp verbrückt
- Aus verfahrenstechnischen Gründen tlw. an Festphase adsorbiert
- Informationen über Mechanismus hauptsächlich aus homogener Katalyse

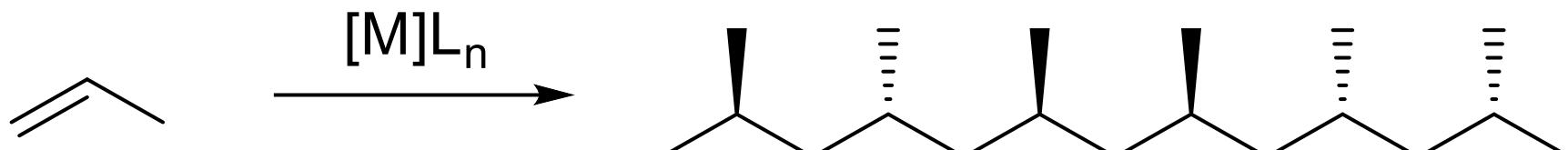
# Cp-Komplexe + MAO

---

# Kettenwachstum



- Aber was passiert bei der Polymerisation von Propylen?



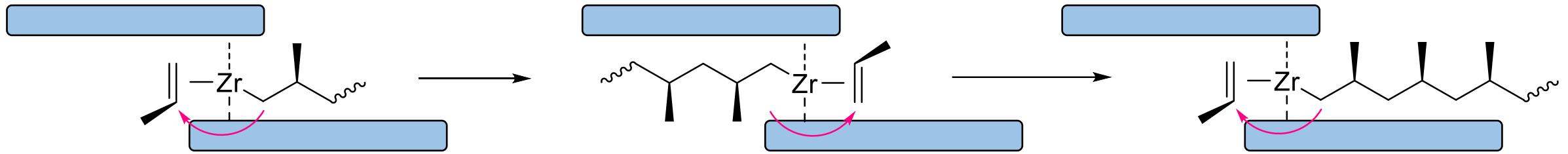
- Beeinflusst der Katalysator die Taktizität?

# Taktizität in Polypropylen

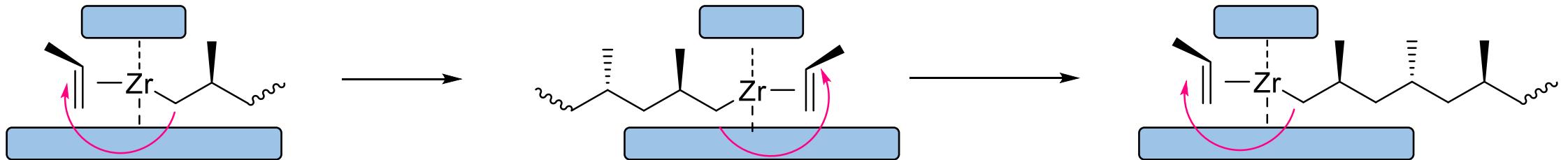
---

# Sterischer Einfluss der Liganden

- Isotaktisch



- Syndiotaktisch



# Polymerisation von Butadien

---

# Polymerisation von Butadien 2

		[M]L <sub>n</sub>		?
Katalysator	<i>n</i> -BuLi	TiCl <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> (1:1.5:8)	Co(O <sub>2</sub> CR) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O AlEt <sub>2</sub> Cl (1:10:200)	Nd(O <sub>2</sub> CR) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Al( <i>i</i> -Bu) <sub>2</sub> H (1:1:8)
Lösemittel	Hexan/ Cyclohexan	Aromatisch	Benzen Cyclohexane	Aliphatisch Cyclohexan
1,4- <i>cis</i>	36-38	93	97	98
1,4- <i>trans</i>	52-53	3	1	1
1,2-	10-12	4	2	1
D	Niedrig	Moderat	Moderat	Hoch
Verzweigung	Linear	Leicht verzweigt	Variiert	Linear

# Take-Home-Messages

---

- Koordinative/Insertions-polymerisation ist eine der wichtigsten Methoden mit enormer industrieller Bedeutung
- Nur eine begrenzte Anzahl an Monomeren können verwendet werden, diese machen aber einen signifikanten Teil des Weltmarktes in Kunststoffen aus
- Der Mechanismus beinhaltet die Koordination und Insertion von Olefinen am Metall Katalysator
- Ziegler-Natta Katalysatoren (Ti) wurden später durch Metallocene (Zr) abgelöst
- Durch verbrückte Metallocene kann Einfluss auf die Taktizität von zB. PP genommen werden
- Durch Design der Ligandensphäre sind sowohl ataktisches, sydiotaktisches, als auch isotaktisches PP zugänglich
- Durch die Wahl des Katalysators kann auch auf die Isomerie von Polybutadien Einfluss genommen werden