

7) Koordinative Polymerisation

Dr. Matthias Hartlieb

mhartlieb@uni-potsdam.de

uni-potsdam.de/polybio

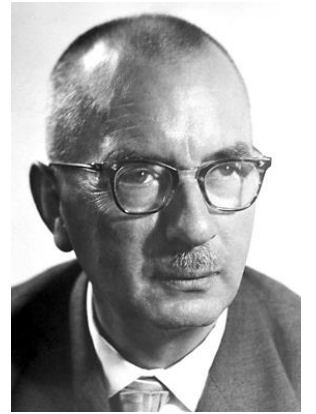
Lernziele

- 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

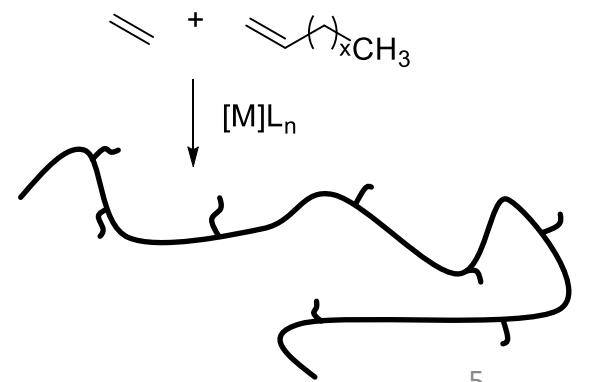
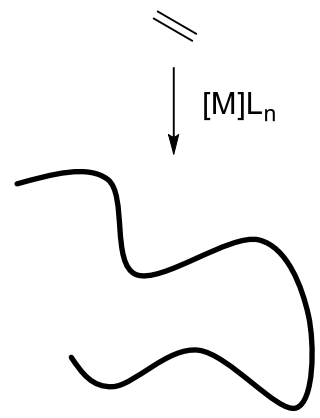
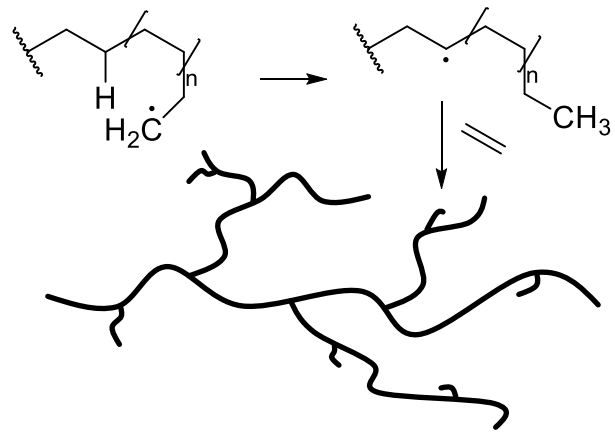
Geschichte

- 1953: Karl Ziegler entdeckt koordinative Polymerisation von Ethen (MPI-Mühlheim)
 - Zuerst am System $[\text{Ni}] + \text{AlEt}_3$, später $[\text{Ti}]$ -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 Ziegler + Natta „für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren“



Verzweigungin PE

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



Anwendungsgebiete

LDPE/LLDPE

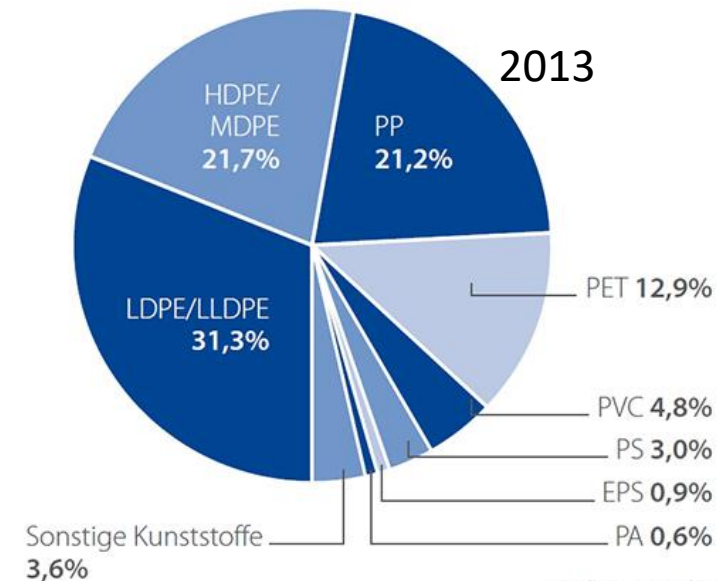
- Folien in Verpackung, Landwirtschaft
- Rohre und Kabelummantelungen
- 2009: LDPE - 16 Mrd€
LLDPE - 17 Mrd€



www.rajapack.de

HDPE

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

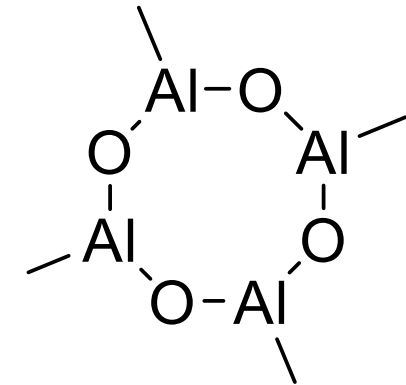
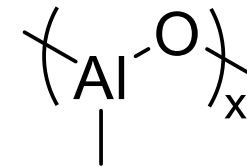
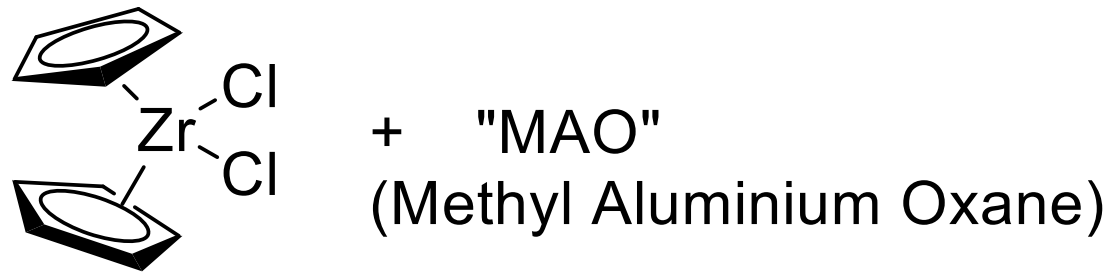


Mechanismus

Terminierungsreaktionen

Neuere Katalysatoren

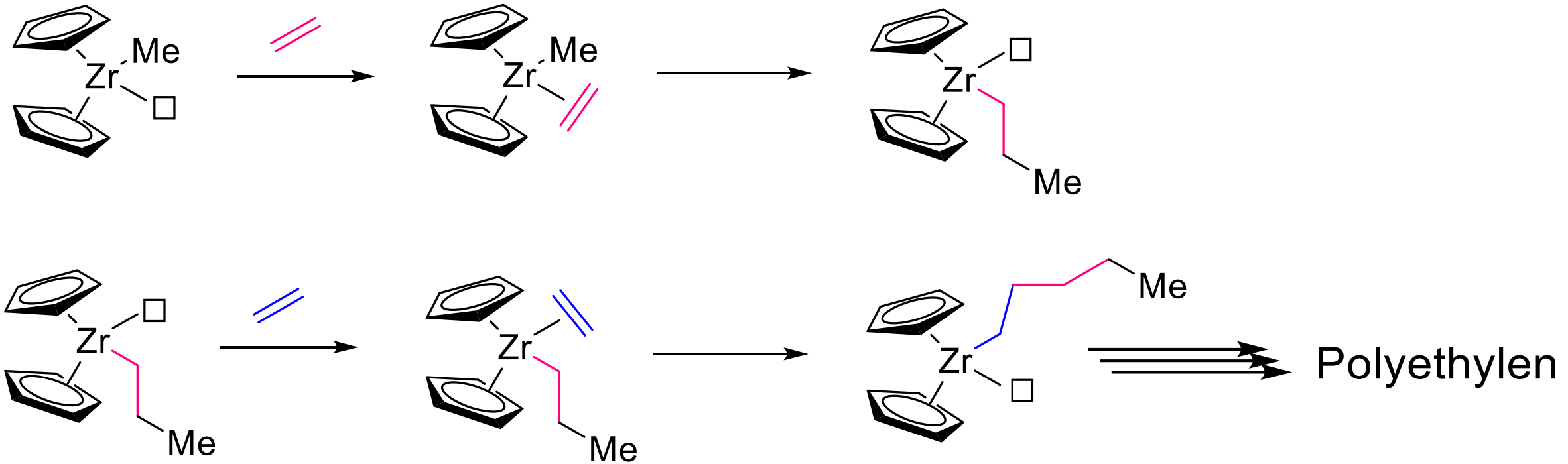
- Zu Anfang nur heterogene Katalyse ($\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$)
- Homogene Katalyse in den 1980ern durch Sinn und Kaminski
- Metallocen Komplexe (10-100x aktiver als klassische Ziegler Kats)



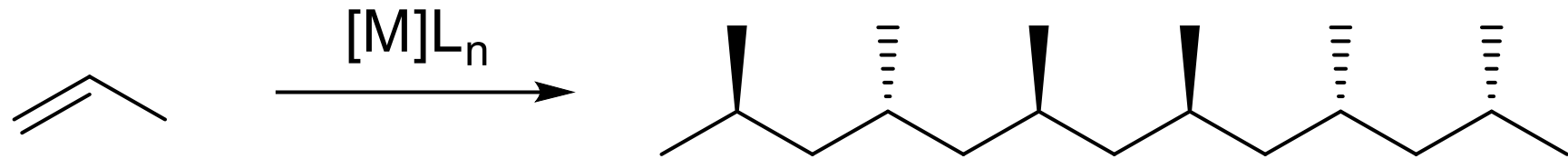
- Zr sehr aktiv: 40t PE (8 bar, 388 K) pro Gramm Zr und Stunde
- Moderne Katalysatoren: Zr, Hf,.. Cp verbrückt
- Aus verfahrenstechnischen Gründen tlw. an Festphase adsorbiert
- Informationen über Mechanismus hauptsächlich aus homogener Katalyse

Cp-Komplexe + MAO

Kettenwachstum



- Aber was passiert bei der Polymerisation von Propylen?

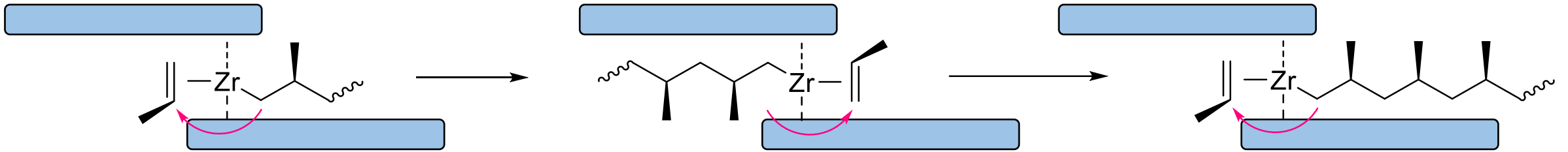


- Beeinflusst der Katalysator die Taktizität?

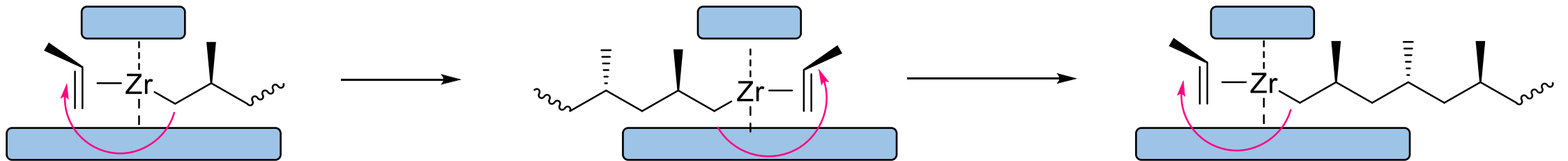
Taktizität in Polypropylen

Sterischer Einfluss der Liganden

- Isotaktisch

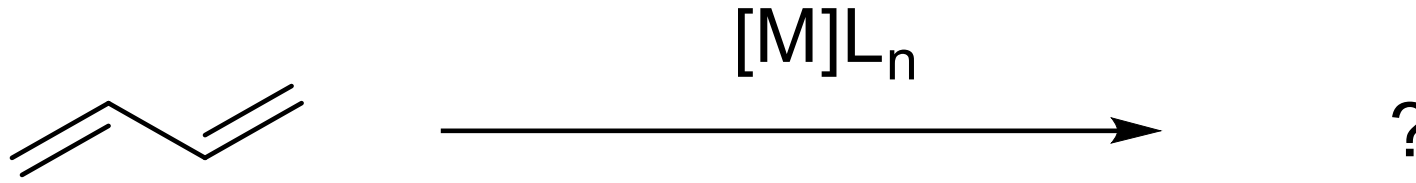


- Syndiotaktisch



Polymerisation von Butadien

Polymerisation von Butadien 2



Katalysator	<i>n</i> -BuLi	TiCl ₄ I ₂ Al(<i>i</i> -Bu) ₃ (1:1.5:8)	Co(O ₂ CR) ₂ H ₂ O AlEt ₂ Cl (1:10:200)	Nd(O ₂ CR) ₂ Al ₂ Et ₃ Cl ₃ Al(<i>i</i> -Bu) ₂ 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
Ð	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 Monomere 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, syndiotaktisches, als auch isotaktisches PP zugänglich
- Durch die Wahl des Katalysators kann auch auf die Isomerie von Polybutadien Einfluss genommen werden