

Katalysatoren zur Polymerisation von Alkenen

Text und Abbildungen teilweise aus [1] und [2] übernommen.

Heute werden weltweit pro Jahr etwa 25-30 Mio Tonnen Polypropylen, 10-12 Mio Tonnen Niederdruck-Polyethylen und ca. 15 000 Tonnen Aluminiumalkyle hergestellt.

Seit der erstmaligen Herstellung von Polypropylen 1954, bei der ein sprödes und oxidationsempfindliches Material entstand, hat sich dieses Polymer zu einem der meistgebrauchten Thermoplaste entwickelt. Dies wurde möglich durch viele Verbesserungen bei der Herstellung und Verarbeitung, durch den Zusatz von Additiven und aufgrund der günstigen Rohstoffbasis Erdöl. Die Polyolefine Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) können energiesparend hergestellt und verarbeitet werden, sie sind halogenfrei, recyclingfreundlich und somit ökologisch und ökonomisch attraktive Werkstoffe.

Es besteht eine Tendenz dahingehend, dass immer mehr Aufgaben auf möglichst wenige Kunststoffe konzentriert werden. Dadurch wird das Sammeln, Sortieren und Wiederverwerten effizienter [3]. Um verschiedenste technische Anforderungen erfüllen zu können, müssen Standardpolymere wie PE und PP über einen weiten Bereich variable Eigenschaften aufweisen.

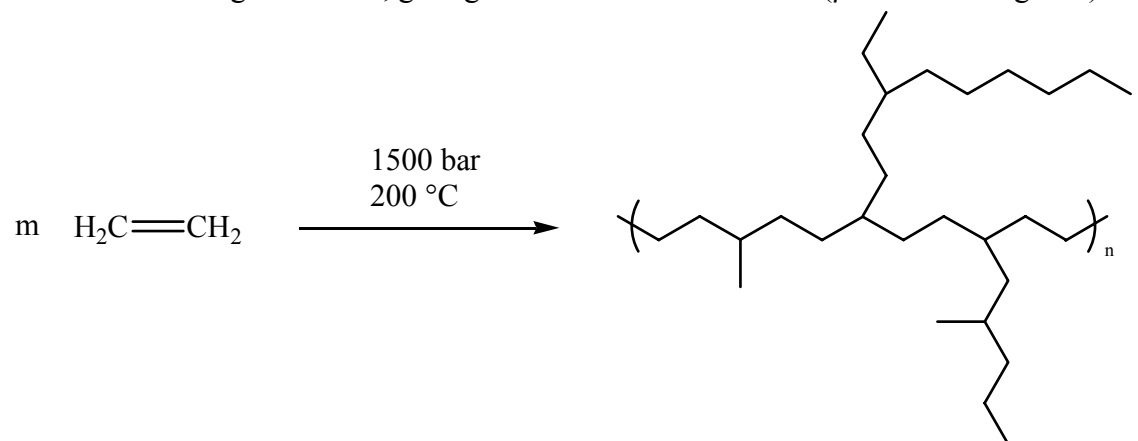
Ist es möglich diese Polymere mit definiert einstellbaren Eigenschaften herzustellen?

Dazu wollen wir uns zunächst anschauen welche Verfahren es zur Polymerisation von Ethylen und Propylen gibt.

Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und Propylen

klassisches Verfahren:

- radikalische Polymerisation bei 1500 bar und 200 °C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Initiator.
- Dabei entsteht **Hochdruckpolyethylen**
- stark verzweigte Struktur, geringe Kristallinität und Dichte ($\rho = 0.91-0.93 \text{ g/cm}^3$)

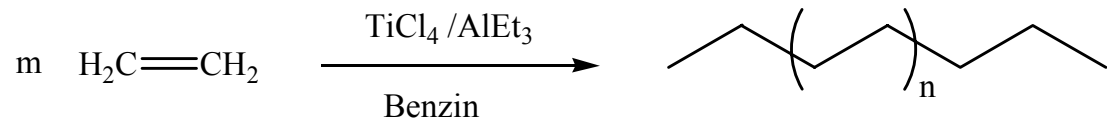


LDPE (low density polyethylene)

Niederdruckverfahren

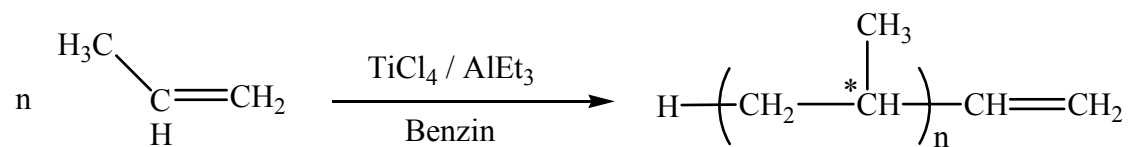
1953 entwickelte Karl Ziegler in Mülheim ein alternatives Verfahren zur Polymerisation von Ethylen [4]:

- Reaktionsbedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur !
- Gemisch aus TiCl_4 und AlEt_3 als Katalysator
- lineare Struktur, höhere Dichte ($\rho = 0.94 - 0.97 \text{ g/cm}^3$)



HDPE (high density polyethylene)

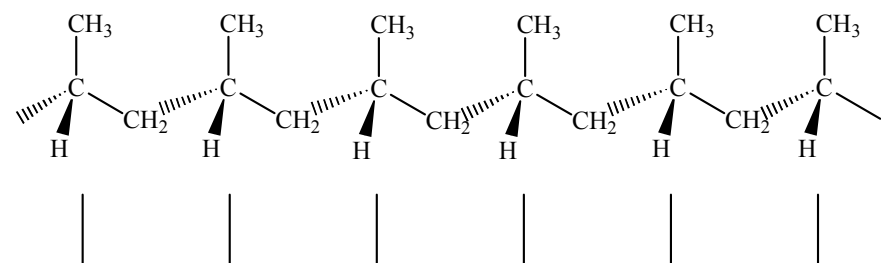
Wenige Monate später fand Natta in Mailand, dass sich Propen in ähnlicher Weise polymerisieren lässt [5]:



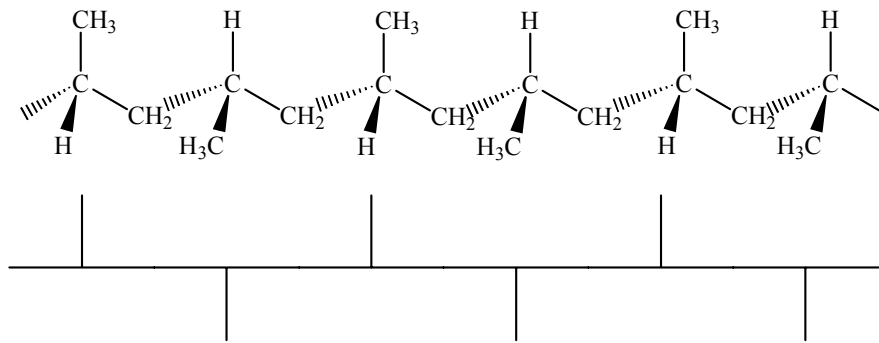
PP

Das entstehende Polypropylen kann aufgrund des chiralen Kohlenstoffatoms in der Hauptkette des Polymers unterschiedliche Taktizitäten aufweisen. Die drei möglichen Taktizitäten sind unten dargestellt, jeweils mit der Strukturformel und einer vereinfachten Darstellung, die nachfolgend verwendet wird.

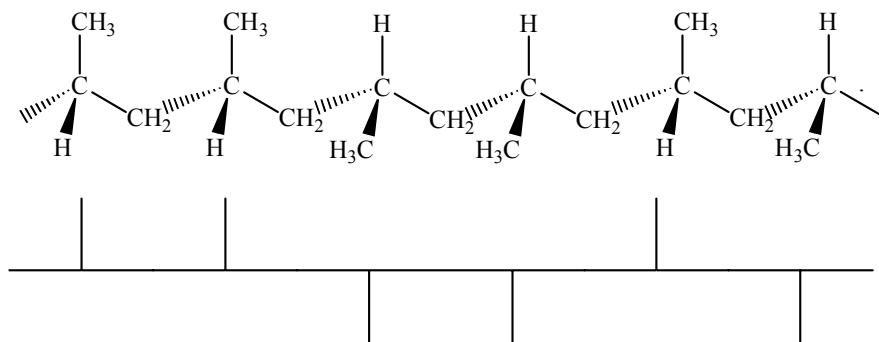
isotaktisches PP



syndiotaktisches PP



ataktisches PP



Die unterschiedliche Primärstrukturen bestimmen die Sekundärstruktur (Helices, Knäuel) und Tertiärstruktur (Lage der Polymerstränge zueinander). Daraus resultieren unterschiedliche makroskopische Eigenschaften (siehe [Polymereigenschaften](#)).

Entwicklung der Ziegler-Katalysatoren

Ziegler-Katalysatoren bestehen aus:

Präkatalysator	Cokatalysator
reduzierbare Verbindung eines Übergangselementes der Gruppe 4 bis 7	Metallalkyl der 1. bis 3. Hauptgruppe
z.B. TiCl_4 oder VCl_4	AlR_3 oder Et_2AlCl

Die beiden Komponenten werden in einem inerten Lösungsmittel (Kohlenwasserstoff oder Toluol) gemischt. Dabei kommt es zur Reduktion der Metall-Verbindung, z.B. $\beta\text{-TiCl}_3$, Bildung einer festen Phase (Teilchen $10\ \mu\text{m}$) und zur Gasentwicklung.

1. Generation

- TiCl_3 in violetter Modifikation (α -Form – hexagonal dichteste Kugelpackung; γ -Form – kubisch; $\delta = \alpha + \gamma$; β -Form – braun fadenförmig, geht nicht)
- Et_2AlCl
- $\text{II} = 80 - 90 \%$
- Aktivität: 0,8 – 1,2 kg PP / g Kat.

II = Isotactic Index; Verhältnis in siedendem Heptan unlösliches PP zur Gesamtmenge PP in %

Die von Ziegler und Mitarbeitern entdeckten Katalysatoren hatten eine zu geringe Aktivität. Die Katalysatorkomponenten mussten nach der Polymerisation zerstört und möglichst weitgehend aus dem Polymeren entfernt werden, um die Qualität des Produktes nicht zu beeinträchtigen. Die Entwicklung von Katalysatoren mit höherer Aktivität war eine interessante Herausforderung.

2. Generation

- TiCl_3
- Et_2AlCl
- Donoren (mehrfach ungesättigte KWS, Phosphorverbindungen, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, Dialkylether, Carbonsäureester)
- $\text{II} = 93 - 97 \%$
- Aktivität: 3 - 5 kg PP / g Kat.
- weniger niedermolekulares ataktisches PP

3. Generation

- TiCl_4 auf kristallinem wasserfreien MgCl_2
- Et_3Al
- evtl. noch Carbonsäureester als Donoren
- $\text{II} > 98 \%$
- Aktivität: 5 - 20 kg PP / g Kat.
- hohe Stereospezifität und hohe Aktivität. Auf die Abtrennung von ataktischem PP und von Kat. kann verzichtet werden.

Die bisher genannten Ziegler-Natta-Katalysatoren haben jedoch einen wesentlichen Nachteil: Sie werden auf Trägermaterialien aufgebracht, die unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind. Es handelt sich also um heterogene Katalysatoren. Die Festkörpereigenschaften bestimmen im Wesentlichen die katalytischen Eigenschaften. Dadurch ist die Katalysatorherstellung häufig recht aufwändig und man hat verschiedene katalytisch aktive Zentren vorliegen. Diese verschiedenen Zentren führen dann häufig zu einer recht breit gestreuten Polymerverteilung.

Ein großer Schritt in Richtung Katalysatordesign war die Entdeckung der Metallocenkatalysatoren. Hierbei verwendet man lösliche Metallocenkomplexe mit definierter Struktur.

4. Generation

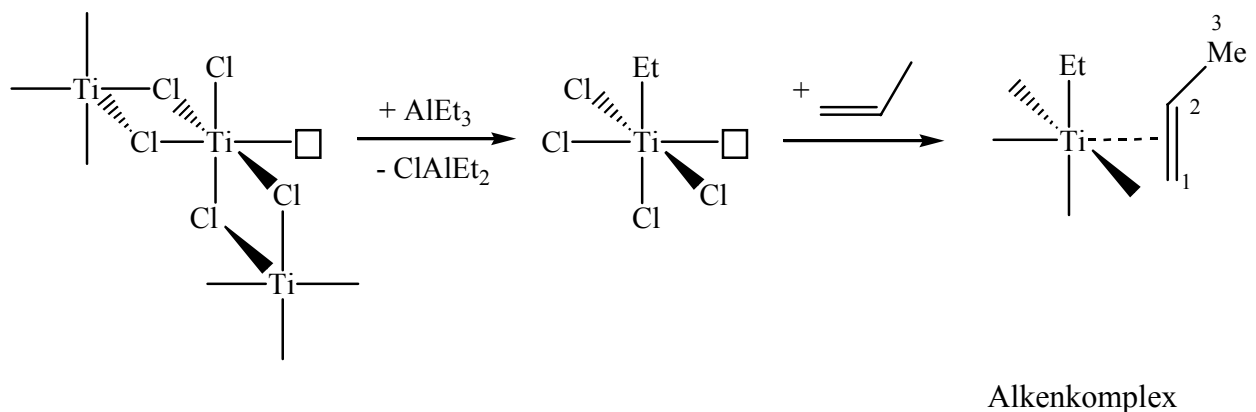
- ansa-Metallocene als homogene Katalysatoren
- Methylalumoxan als Alkylierungsmittel und Lewis-Säure
- hohe Aktivität, z. B. 1000 kg PE / g Zr · h · bar (entspricht 1 Tonne PE)
- hohe Lebensdauer der Katalysatoren
- Nachteil: großer Überschuss an Alumoxan notwendig (100 bis 300 Äquivalente). Dieses ist noch im Produkt enthalten und muss mit Wasser ausgewaschen werden.

Mechanismus der katalytischen Olefinpolymerisation

Katalysatoraktivierung

Bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren der 1. bis 3. Generation liegt ein heterogenes Katalysatorsystem vor. Je nach eingesetztem Katalysatortyp läuft die Katalyse auf der Oberfläche von TiCl_3 -Kristallen oder von $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$ -Mischkristallen ab. Dementsprechend können wir, wie in der Abbildung gezeigt, ein oktaedrisch koordiniertes Ti^{3+} -Zentrum formulieren.

Das Titan(III)-chlorid reagiert mit Triethylaluminium unter Bildung einer Ethyltitanium-Bindung. Sofern noch eine freie Koordinationsstelle an diesem Titanatom vorhanden ist, kann dort das Alken koordinieren. Diese ersten Schritte bezeichnet man als Aktivierung des Katalysators.

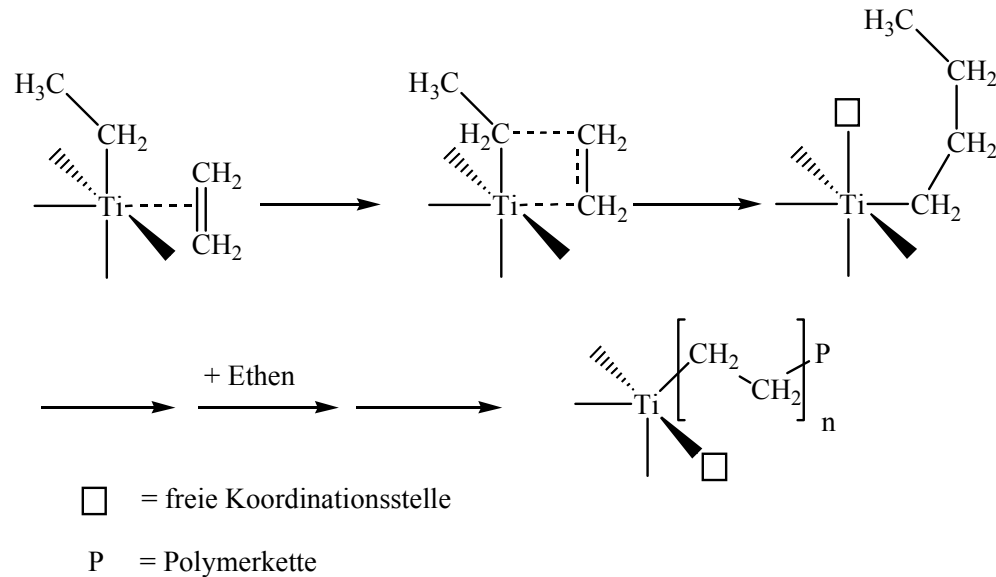


Kettenaufbau

Als Modell für die heterogene Olefinpolymerisation hat sich der von Cosse und Arlman vorgeschlagene Mechanismus durchgesetzt [6, 7]. Nach diesem Modell erfolgt das Kettenwachstum – also die Polymerisation über schnell aufeinander folgende Schritte der Insertion des koordinierten Alkens in die vorhandene Titan-Kohlenstoff-Bindung. Die Insertion verläuft regioselektiv, d.h. die wachsende Polymerkette wird an C2 und das Metallatom an C1 addiert. Der Grund für

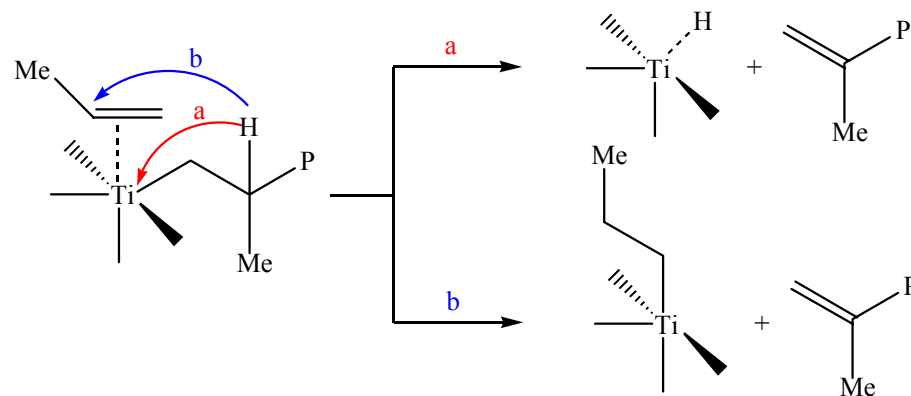
diese Regioselektivität ist in einem ladungskontrollierten Ablauf der Einschubreaktion zu sehen [8]. Durch die Insertion entsteht erneut eine freie Koordinationsstelle, es koordiniert ein weiteres Molekül Alken usw. ...

Die Elementarschritte der Polymerisation sind also Koordination und Insertion.



Kettenabbruch

Der Abbruch der Polymerisation erfolgt entweder durch Übertragung eines β -ständigen Wasserstoffatoms auf das Metall (a) oder auf das koordinierte Olefin (b; β -Hydrid-Übertragung).



Metallozenverbindungen

Untersuchungen zur Polymerisation mit Metallozenverbindungen wurden bereits sehr früh von Natta und Breslow durchgeführt [9]. So wurde z. B. gezeigt, dass ein Mischkatalysator bestehend aus Titanocendichlorid und Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) mit mäßiger Aktivität Ethylen polymerisiert. Propylen wird von diesem Katalysator gar nicht polymerisiert.

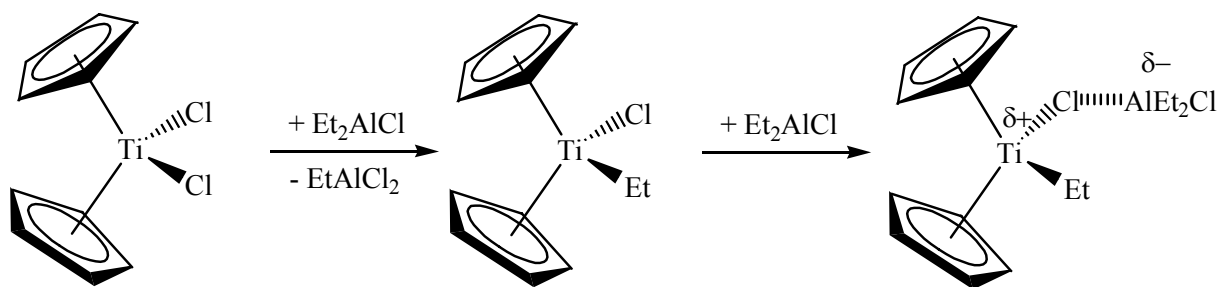
Diese strukturell vollständig charakterisierbaren Verbindungen boten den großen Vorteil, die Funktion der Ziegler-Natta-Katalysatoren an einem einheitlichen Katalysatorzentrum („single-

site“-Katalysatoren) genau zu untersuchen. Daneben wurden auch andere homogene Systeme auf der Basis von Titanalkoholaten, Vanadiumchloriden und Chromacetylacetonaten mit Alkylaluminiumverbindungen untersucht. Die Metallocenverbindungen dienen zunächst nur als reine Modellverbindungen, da die Aktivitäten in der Katalyse einfach zu niedrig waren.

Bei den Metallocenverbindungen verläuft die Polymerisationsreaktion prinzipiell nach dem gleichen Mechanismus - über Koordination und Insertion der Olefinmoleküle. Die eigentlich polymerisationsaktive Spezies ist hierbei höchstwahrscheinlich ein koordinativ und elektronisch ungesättigter kationischer Alkylkomplex der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$.

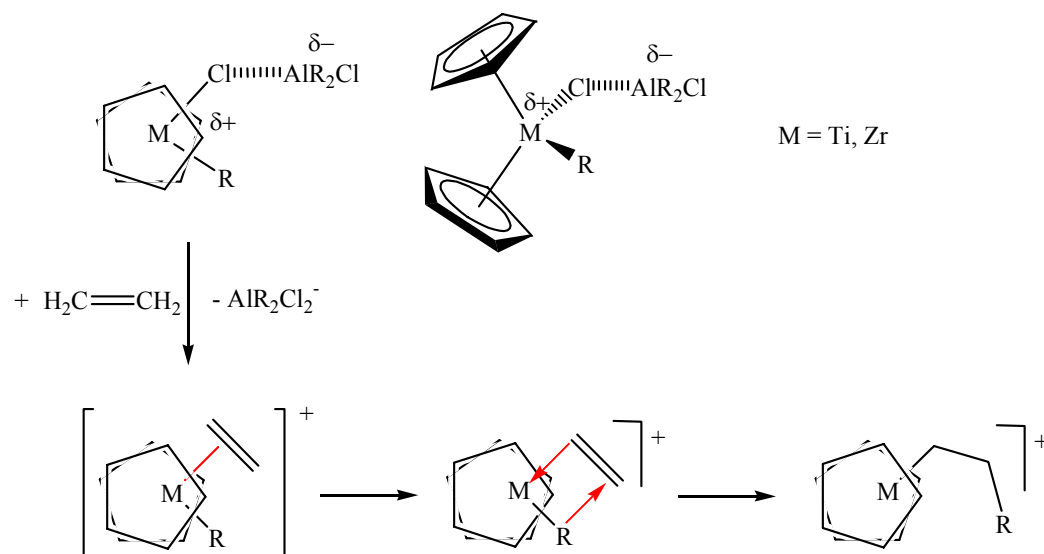
Aktivierung von Titanocendichlorid mit Et_2AlCl :

- Das Titanocendichlorid reagiert mit Diethylaluminium unter Bildung einer Ethyltitanium-Bindung.
- Mit weiterem Aluminiumorganyl entsteht ein verbrückter Titanocenkomplex.
- Das Chloridion kann bei Bedarf abdissoziieren und eine Koordinationsstelle für Ethen freimachen.



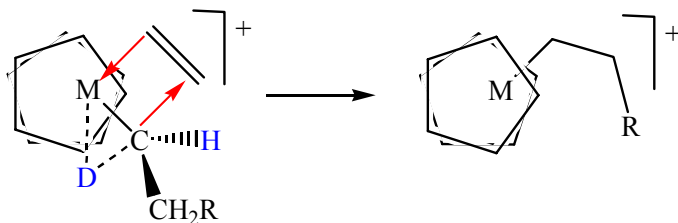
Mechanismus der Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren:

In der unten stehenden Abbildung ist noch einmal die Seitenansicht des verbrückten Titanocenkomplexes zu sehen. Im Weiteren verwenden wir die Draufsicht.



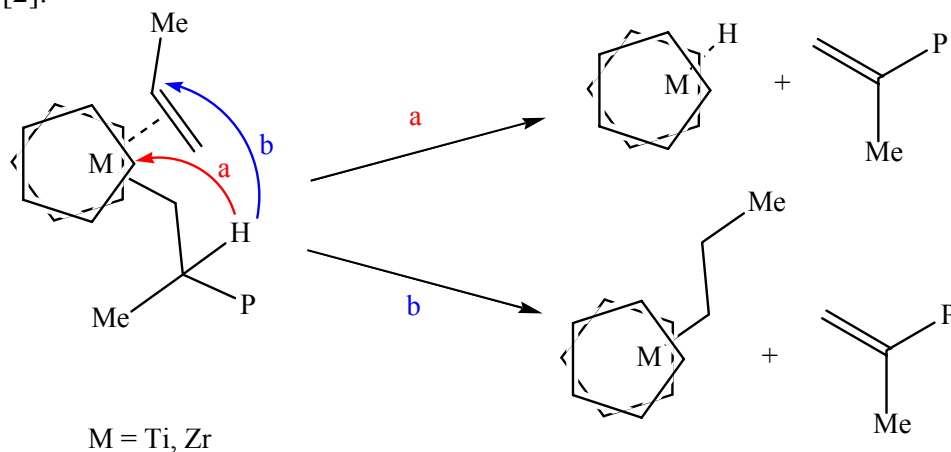
- Die Abdissoziation des Chlorids ermöglicht die Koordination des Ethens.
- Durch die Insertion entsteht erneut eine freie Koordinationsstelle, es koordiniert ein weiteres Molekül Alken usw...
- Das Kettenwachstum erfolgt also über schnell aufeinander folgende Schritte der Koordination und Insertion des Alkens in die vorhandene Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Als **Besonderheit** sollte hier erwähnt werden, dass agostische Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen der Polymerkette und dem Metallatom eine wichtige Rolle spielen. Aus Untersuchungen mit deuterierten Olefinen weiß man, dass agostische Wechselwirkungen zwischen α -Wasserstoffatomen der Polymerkette und dem Zirconiumatom auftreten [10]. Dadurch wird der kationische **Katalysatorkomplex stabilisiert** und die **Insertion des Olefins erleichtert**.



Kettenabbruch

Dieser erfolgt grundsätzlich in ähnlicher Weise wie bei den heterogenen Ziegler-Katalysatoren [2].



Aktivität von Metallocenkatalysatoren für die Ethenpolymerisation

Bis etwa 1980 wurden die Metallocenverbindungen vorwiegend als Modellverbindungen verwendet, da die Aktivitäten in der Katalyse einfach zu niedrig waren. Sinn und Kaminsky entdeckten jedoch eine Möglichkeit, wie sich die Aktivität von Metallocenverbindungen als Katalysatoren in ungeahnter Weise steigern lässt.

In der Tabelle sind homogene Katalysatorsysteme mit den jeweiligen Mischungsverhältnissen der Katalysatorkomponenten und der Aktivität dargestellt.

Tab. Aktivität von Metallocenkatalysatoren für die Ethenpolymerisation [11, 12].

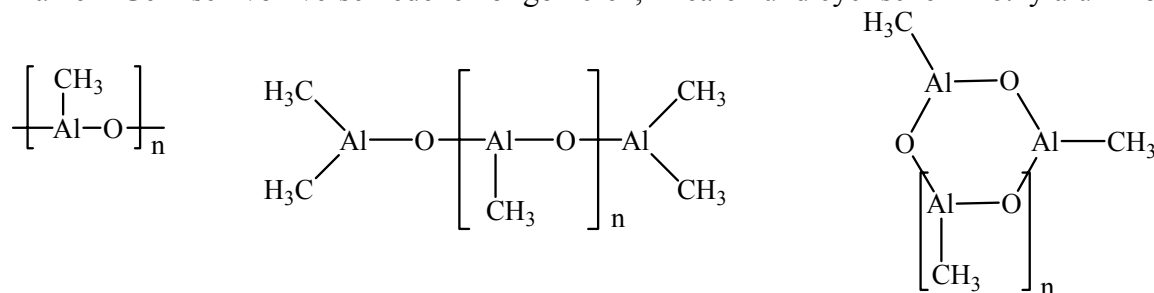
	Verhältnis M : Al : H ₂ O M = Ti, Zr	Aktivität [g PE/ g M • h]
Cp ₂ TiCl ₂ / Et ₂ AlCl	1 : 2	800
Cp ₂ TiCl ₂ / Me ₂ AlCl	1 : 6	4 000
Cp ₂ TiCl ₂ / Me ₂ AlCl / H ₂ O	1 : 6 : 3	40 000
Cp ₂ TiMe ₂ / Methylalumoxan	1 : 100	4 000
Cp ₂ ZrMe ₂ / Methylalumoxan	1 : 10 000	1 000 000

In der Tabelle ist die bereits im vorigen Abschnitt genannte Modellverbindung Cp₂TiCl₂/Et₂AlCl mit einer Aktivität von 800 g PE / g Titan und Stunde gezeigt. Wenn man diesem System geringe Mengen Wasser hinzufügt erfolgt eine sprunghafte Steigerung der Aktivität auf das 50 fache! Was bewirkt Wasser in Gegenwart von Aluminiumalkylen?

Es tritt eine teilweise Hydrolyse des Aluminium-Alkyls zu Alumoxanen auf. Wenn man gleich teilweise hydrolysierte Aluminiumalkyle in Form von Methylalumoxan verwendet, so erreicht man ebenfalls hohe Aktivitäten. Die höchste Aktivität eines Metallocenkatalysators wurde mit dem von Sinn und Kaminsky entwickelten System Cp₂ZrMe₂ / Methylalumoxan erreicht. Pro Gramm Zirconium kann man bis zu einer Tonne Polyethylen produzieren!

Struktur von Methylalumoxan (MAO)

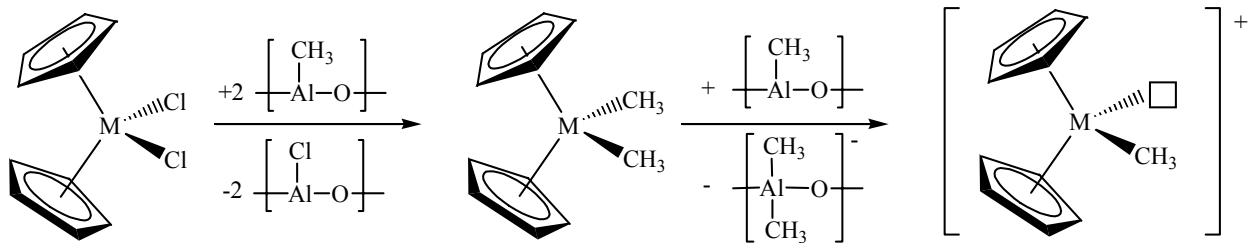
Wenn man Trimethylaluminium mit definierten Mengen Wasser teilweise hydrolysiert, erhält man ein Gemisch von verschiedenen oligomeren, linearen und cyclischen Methylaluminoxanen.



Das links dargestellte Strukturfragment „Methyl-Aluminium-Sauerstoff“ stellt einen Ausschnitt aus den Methylalumoxan-Molekülen dar. Dieses Methylalumoxan kann als Cokatalysator verwendet werden.

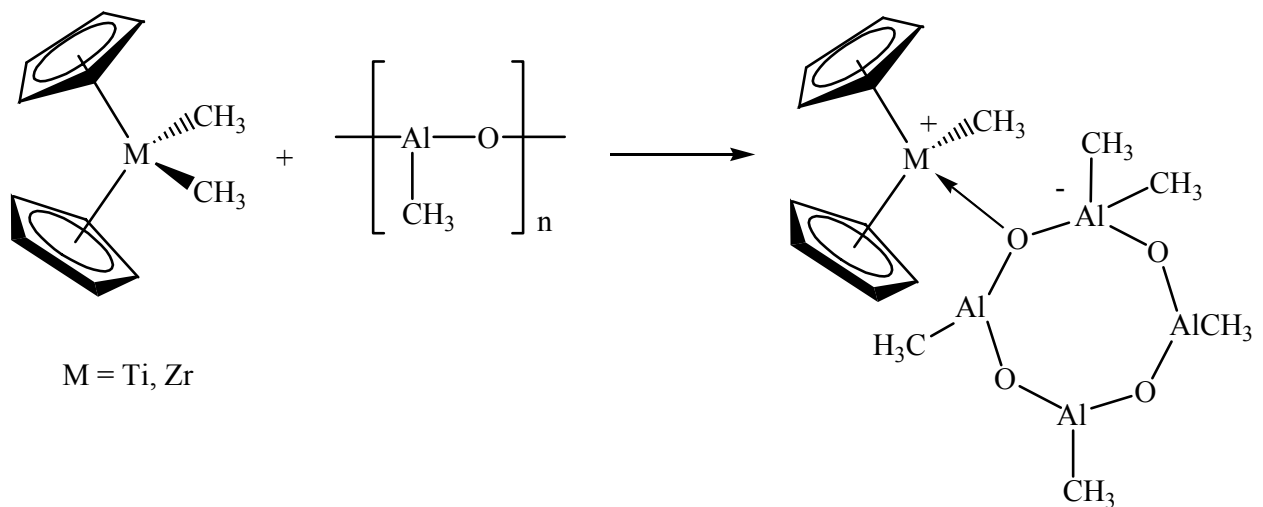
Aktivierung mit Methylalumoxan

Die Funktion des Cokatalysators Methylalumoxan besteht zunächst darin, das Metallocendichlorid zu methylieren. Außerdem wirkt das Methylalumoxan als Lewis-Säure und ist in der Lage durch Abstraktion einer anionischen Methylgruppe aus dem Metallocendimethyl das polymerisationsaktive Alkylkation zu erzeugen [13].



M = Ti, Zr

Das sterisch anspruchsvolle Methylalumoxan fungiert außerdem als Stabilisator für das hochreaktive Metallocenkation, wie es beispielhaft in der unten stehenden Abbildung dargestellt ist.

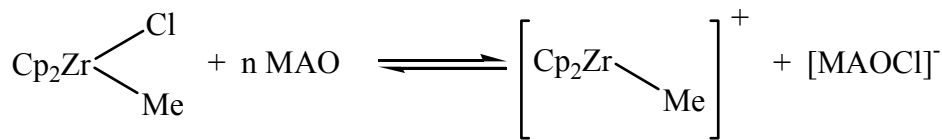


M = Ti, Zr

Funktion von Methylalumoxan

- Methylierung des Metallocendichlorides
- Chlorid- oder Methylabstraktion
- Bildung des Zirconocen-Kations

Für eine hohe Aktivität des Katalysators ist ein großer Überschuss an MAO notwendig. Diese ist vermutlich auf ein ungünstiges Aktivierungsgleichgewicht entsprechend nachfolgender Gleichung zurückzuführen.

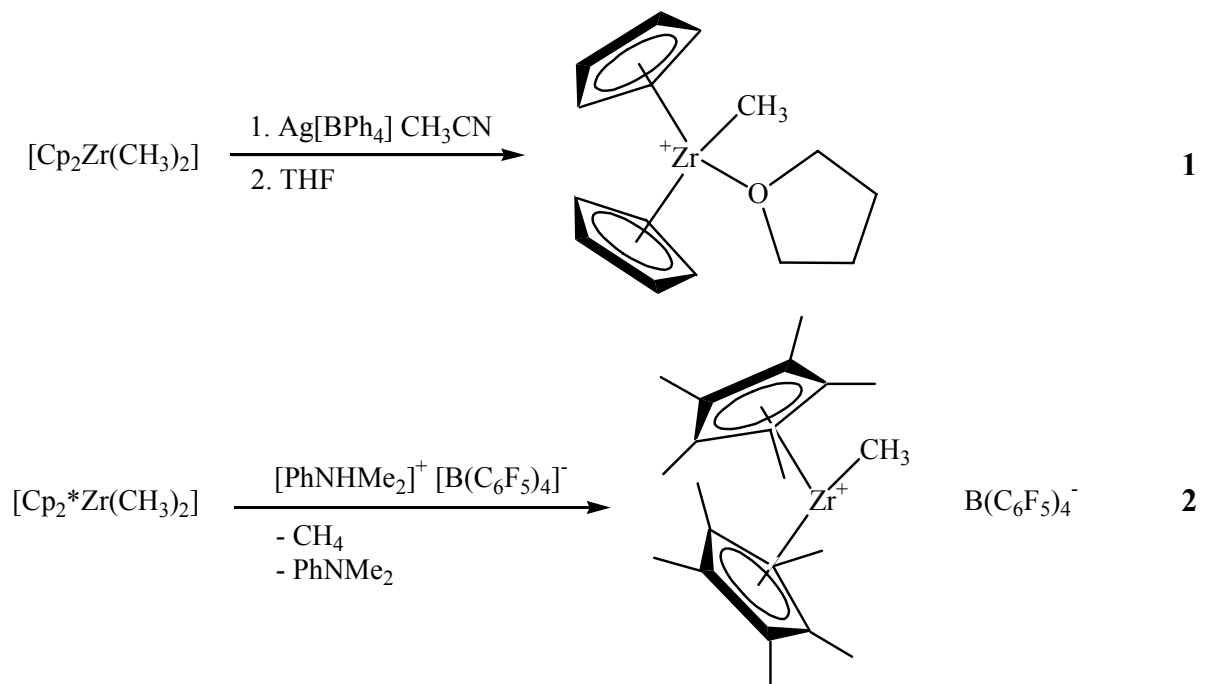


Außerdem dient das Methylalumoxan als Putzmittel für Verunreinigungen („scavenger“ für Katalysatorgifte). Möglicherweise bietet MAO auch eine stabilisierende Umgebung für das Metallocenkation in der Art von Wirt-Gast-Wechselwirkungen oder als schützende Hülle. Methylalumoxane haben auch bestimmte Nachteile: Einerseits sind sie relativ teuer, andererseits erhält man aluminiumhaltige Polymere.

Kationische Metallocenalkyle

Wenn kationische Metallocenkomplexe in Gegenwart von MAO hochaktive Katalysatoren sind, dann sollten kationische Metallocenalkyle auch allein – also in Abwesenheit von MAO – katalytisch aktiv sein. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass kationische Alkylkomplexe des Titans und Zirkoniums Ethylen polymerisieren [14]. Die Verbindungen **1** und **2** sollen dafür als Beispiel dienen. Die Verbindung **1** erhält man durch Oxidation von Zirkonocendimethyl mit Silbertetraphenylborat. Der kationische Komplex wird durch die schwache Lewis-Base Tetrahydrofuran stabilisiert. Der Komplex polymerisiert Ethylen mit mäßiger Aktivität . (12 g PE / mmol Katalysator · h · atm).

In weiteren Untersuchungen wurde deutlich, dass kationische Alkylkomplexe nur dann als hoch aktive Katalysatoren wirken, wenn sie **nicht** durch Lewis-Basen stabilisiert werden. Die Koordination einer Lewis-Base am Metallatom erschwert die Koordination des Olefins an das Lewis-saure Kation.



Die Synthese eines basenfreien Komplexes gelingt z.B. durch Protolyse von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium mit dem N,N-Dimethylaniliniumsalz von Tetrakis(pentafluorophenylborat) $[B(C_6F_5)_4]^-$. Dieses Anion ist sehr stabil, nicht basisch und koordiniert – wenn überhaupt – nur äußerst schwach an Lewis-Säuren (siehe [schwach koordinierende Anionen](#)). Der ionische Komplex **2** katalysiert die Polymerisation von Ethen (375 g PE / mmol Kat. · h · atm), Propen und die Copolymerisation von Ethen mit Buten.

Zusammenfassung

Der Cokatalysator Methylalumoxan ist also dafür zuständig, einen kationischen Alkylkomplex zu erzeugen und diesen gegebenenfalls zu stabilisieren. Kationische Metallocenalkylkomplexe können **ohne** Cokatalysator eingesetzt werden.

Damit sind zunächst die Fragen nach der Funktion des Cokatalysators und dem Mechanismus der Polymerisation beantwortet.

Im Weiteren (siehe [stereospezifische Polymerisation](#)) werden wir uns anschauen, warum verschiedene Geometrien der Metallocenverbindungen bei der Polymerisation von Propen zu unterschiedlichen Polymerketten führen (unterschiedliche Taktizität).

Literatur:

- 1 M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- 2 H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- 3 U. Neumann, *Ein Beitrag zum Thema Kunststoff-Recycling*, <http://www.rz.shuttle.de/rn/sae/waste/neu.htm>
- 4 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- 5 G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- 6 P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 17, 12.
- 7 E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- 8 R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie Verlag Berlin, **1988**, 205.
- 9 D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- 10 H. Kraudelat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1459.
- 11 H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- 12 R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie Verlag, Berlin, **1988**, 201.
- 13 W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- 14 Übersicht in: M. Bochmann, *Nachr. Chem. Lab. Tech.*, **1993**, 41, 1220.