

3 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Metallocen/MAO-katalysierten Homo-, Co- und Terpolymerisation von Ethen, Propen und Dien mit der Zielsetzung, ein den bisher verwendeten Katalysatoren überlegenes System zu finden. Es gelang, Katalysatorsysteme zu finden^[3], die mit Aktivitäten bis $265000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die klassischen, industriell eingesetzten Vanadium-Systeme, für die Aktivitäten von $2000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{V}} \cdot \text{h})$ angegeben werden^[4], um Größenordnungen übertreffen. Es ist mit Hilfe dieser Metallocen/MAO-Systeme außerdem möglich, die Materialeigenschaften der entstehenden Polymere zu beeinflussen, indem man durch Kenntnis des Polymerisationsmechanismus‘ die Mikrostruktur des Polymers maßschneidert, wodurch z. B. die Glasübergangstemperatur um über $10 \text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden kann^[5].

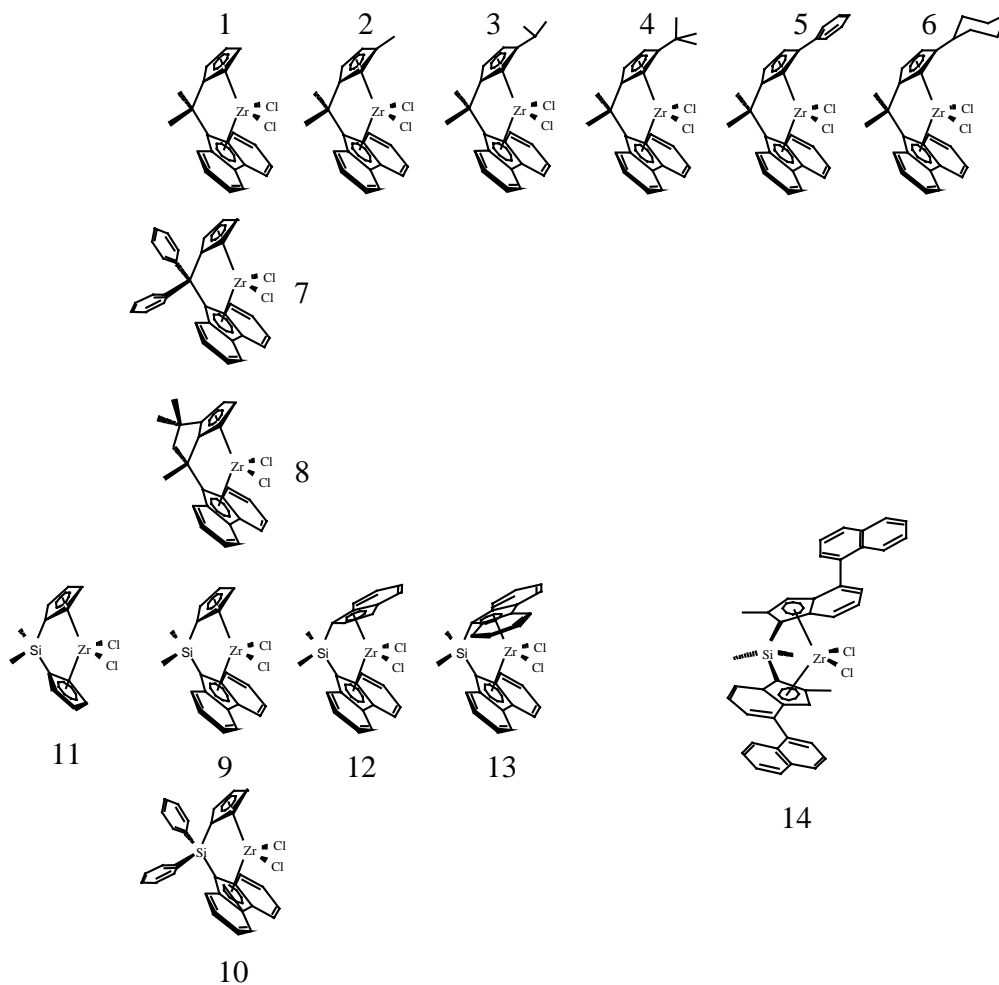


Abbildung 4.1-1 In dieser Arbeit verwendete Metallocene zur EP(D)M-Herstellung

Führt man mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1) Ethen/Propen-Copolymerisationen durch, so erhält man im technisch relevanten Zusammensetzungsbereich Polymere, die Molmassen von ca. 200000 g/mol aufweisen. Wird außerdem ein Dien terpolymerisiert, sinken die Molmassen auf wenige 10000 g/mol ab, - für eine technische Anwendung sind diese Werte viel zu gering. Hauptaufgabe war es daher zunächst, Systeme zu finden, die Polymere mit hohen Molmassen produzieren. Die Grundlage dafür und damit der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Auswirkungen einer systematischen Variation von Strukturelementen von Metallocenen auf deren Polymerisationseigenschaften. Hierzu wurden die in Abbildung 4.1-1 gezeigten Metallocene untersucht.

Als am effektivsten zur Steigerung der Molmassen hat sich die Veränderung der Brückenstruktur erwiesen:

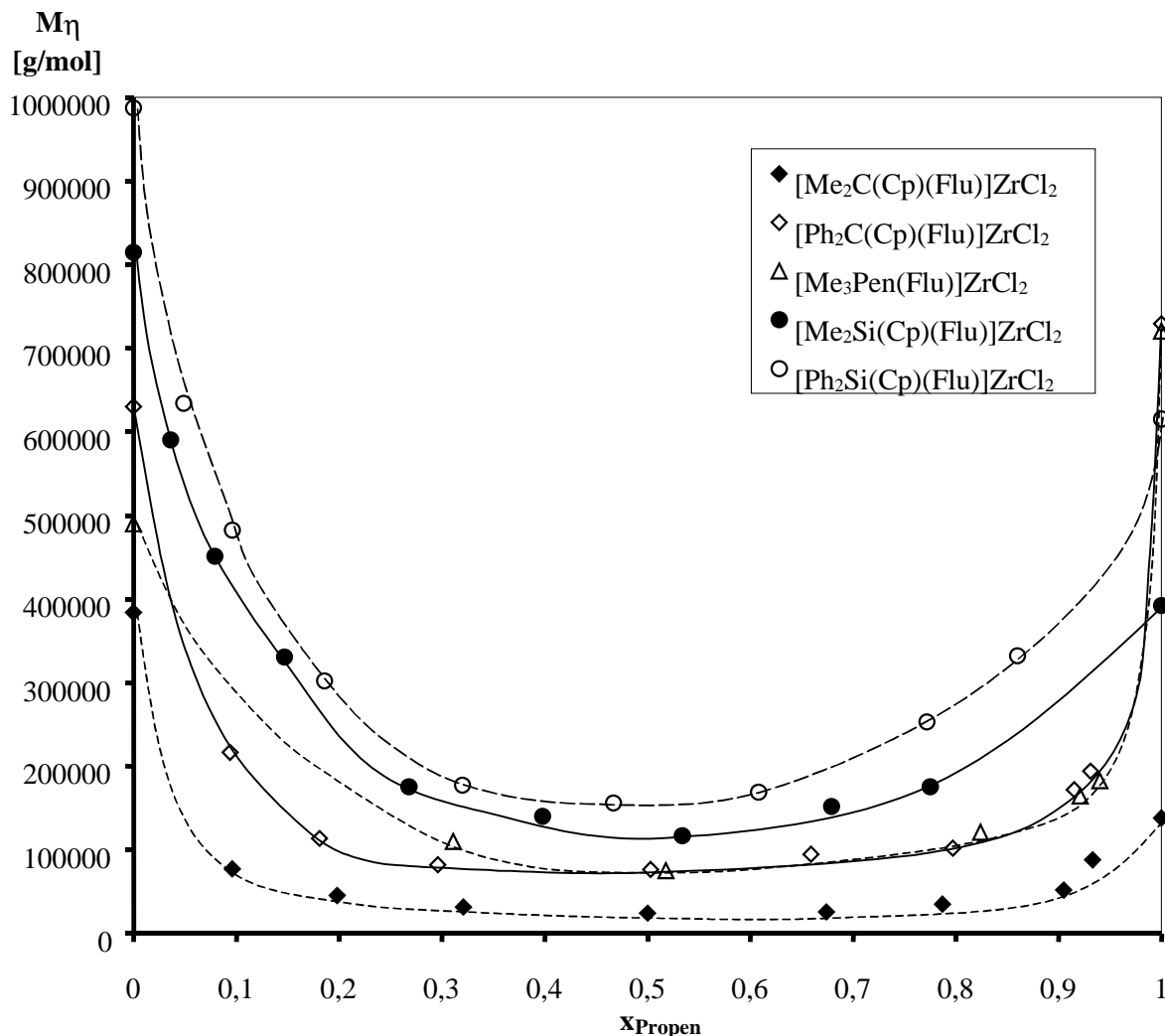


Abbildung 4.1-2 Molmassen von Ethen/Propen-Copolymeren: Variation der Verbrückung der Metallocene

Ein weiterer wichtiger Aspekt im Hinblick auf einen industriellen Einsatz ist die Aktivität des Katalysators. Ausgehend von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1) mit einem Maximalwert von $23000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ konnte mit dem System, welches die Polymere mit den höchsten Molmassen herstellt - $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (10) - mit einem Wert von $265000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die Aktivität ebenfalls erheblich gesteigert werden.

Neben dieser starken Verbesserung der Aktivität gegenüber dem konventionellen aspezifischen Vanadium-System bieten Metallocen/MAO-Systeme aber noch in anderer Hinsicht einen bemerkenswerten Vorteil: Es ist möglich, die Mikrostruktur der Polymere zu steuern, d.h. es können gezielt z.B. alternierende Strukturen aufgebaut werden, während es mit den klassischen Systemen nur möglich ist, Polymere mit statistischer Abfolge der Monomere entlang der Kette herzustellen. Welche positiven Auswirkungen dies auf die Glasübergangstemperatur hat, die die Untergrenze des Einsatzbereiches eines Polymers als Elastomer darstellt und daher eine sehr wichtige Größe ist, zeigt Abbildung 4.1-3:

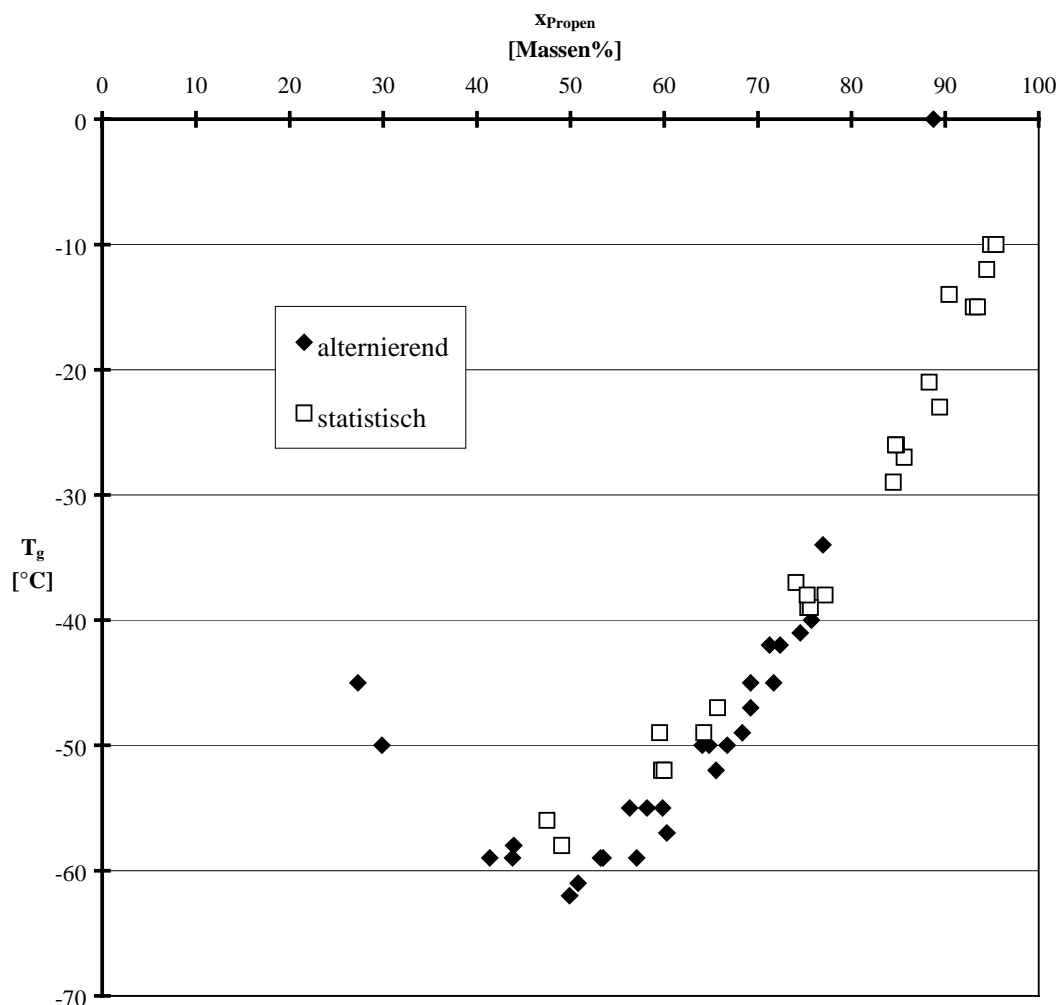


Abbildung 4.1-3 Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen-Copolymeren unterschiedlicher Mikrostrukturen in Abhängigkeit vom Propengehalt

Um Ethen/Propen-Copolymere mit einem hohen Anteil alternierender Sequenzen herzustellen, wurde die Ligandenstruktur bei Dimethylsilyl-Verbrückung verändert, wobei durch Ersatz des Cyclopentadienyl- durch einen Indenyl-Liganden mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (12) ein Katalysator vorliegt, mit dem es möglich ist, bei einem Propengehalt im Polymer von 51,6 %, einen Anteil der alternierenden Triaden EPE + PEP von 85 % zu erzielen. Abbildung 4.1-4 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum eines solchen Polymers:

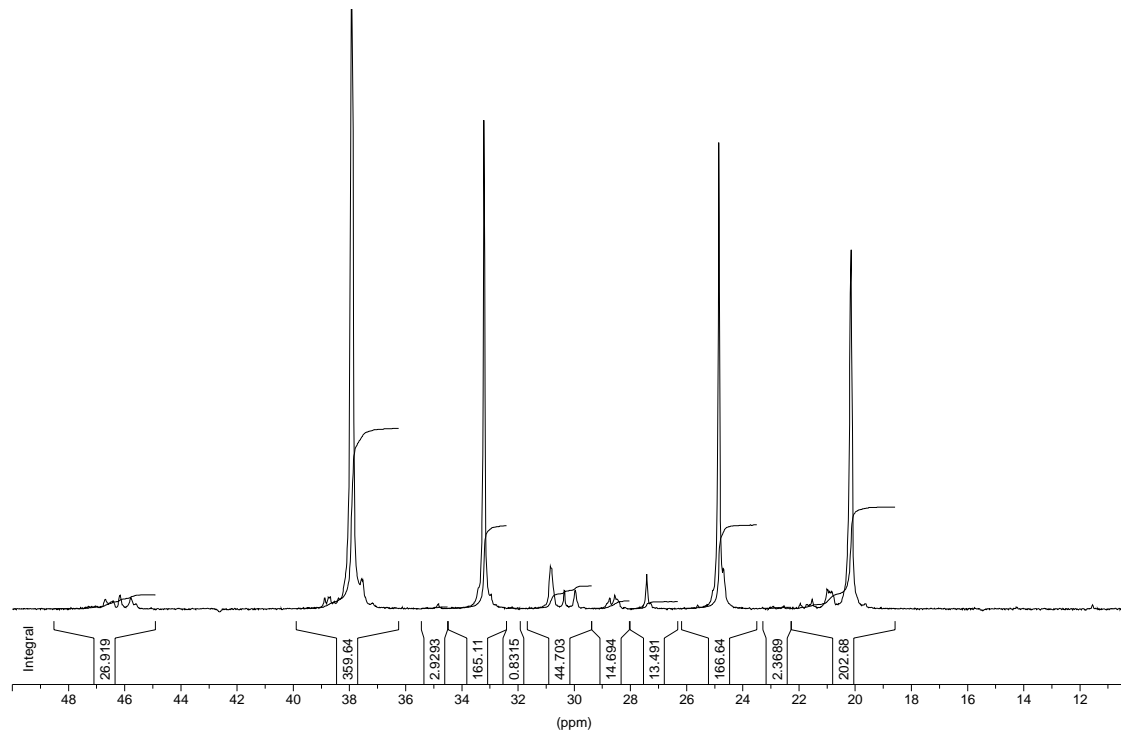


Abbildung 4.1-4 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers mit 85 % alternierender Triaden

Neben diesen Untersuchungen der Copolymerisation von Ethen und Propen wurde auch geprüft, inwieweit mit den entsprechenden Katalysatorsystemen Terpolymere, bestehend aus Ethen, Propen und ENB, hergestellt werden können. Auch hier zeigte die Veränderung der Metallocenstruktur den gewünschten Erfolg:

Es können mit Aktivitäten bis $150000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ EPDMs mit Molmassen von 133000 g/mol im technisch relevanten Zusammensetzungsbereich hergestellt werden. Auch der Einbau von Vinylcylohexen oder 1,4-Hexadien als Terkomponente anstelle von ENB konnte realisiert werden.

Die beschriebenen Co- und Terpolymere werden technisch entweder in Lösung oder in flüssigem Propen hergestellt. Ob diese Verfahren die für Metallocen/MAO-Katalysatoren optimalen sind, wurde am Beispiel der Propen-Homopolymerisation untersucht. Dazu wurden die Reaktionscharakteristika der Polymerisation in Lösung und in flüssigem Propen, jeweils

mit geträgertem und ungeträgertem Katalysator, sowie die Polymerisation in der Gasphase bei Verwendung unterschiedlicher Bettmaterialien miteinander verglichen:

Tabelle 4.1-1 Vor- und Nachteile der Polymerisationsverfahren^[6]

Verfahren	Produktivität	Abtrennung des Lösungsmittels	Reactor fouling	Temperatur- kontrolle
Lösung	+++	-	-	+
Masse	+++	+	-	+
Slurry	+	-	0	+
SlurryMasse	+	+	+	+
Gasphase _{NaCl}	+	+	+	+++
Gasphase _{PE}	++	+	+	+++

+++ : hervorragend, ++ : sehr gut, + : gut, 0 : befriedigend, - : nachteilig

Die hierbei erhaltenen thermischen Daten der Polypropene dienten gleichzeitig als erste Grundlage der Untersuchung des nativen Zustandes von Polyolefinen. Im weiteren Verlauf wurden mehrere hundert Proben auf Unterschiede im thermischen Verhalten im nativen und im schmelzkristallisierten Zustand untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, Aussagen über die Kristallstrukturen von Polymeren in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren machen zu können, was für die Verarbeitungseigenschaften der Materialien von eminenter Bedeutung ist. Es wurde ein auf kinetischen Betrachtungen basierendes Modell entwickelt, welches qualitative Vorhersagen ermöglicht^[7]. Um weitere Einblicke in die Natur des nativen Zustandes von Polyolefinen zu gewinnen, wurde ein neues Modellkatalysatorsystem entwickelt, das die Polymere weiteren Untersuchungsmethoden aus dem Bereich der Oberflächenanalytik zugänglich macht.

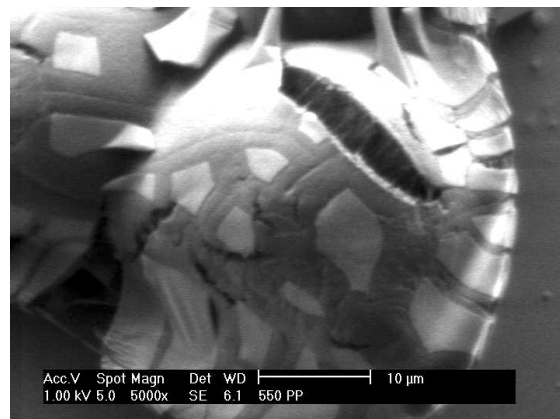
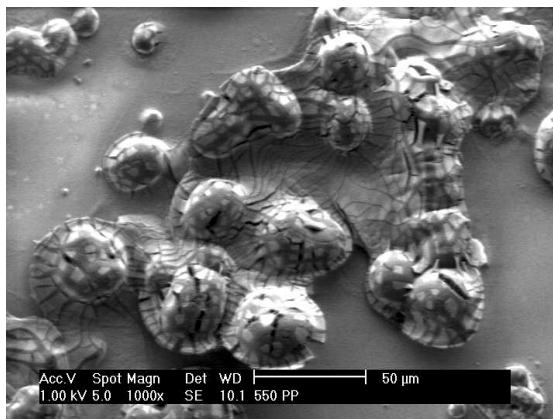


Abbildung 4.1-5 Auf einem Silizium-Wafer aufgewachsenes natives Polypropen, hergestellt mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO

Summary

This work deals with the homo-, co- and terpolymerisation of ethene, propene and diene using metallocene/MAO catalysts, with the aim being to find a system that is superior to those in use today. Catalysts were found^[3] with activities up to $265000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$ surpassing the traditional, industrially used catalysts based on vanadium with reported activities of $2000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{V}} \cdot \text{h})$ ^[4] by orders of magnitude. In addition, it is possible to influence the properties of the resulting materials by using these metallocene/MAO systems. Knowing the polymerisation mechanism it is possible to tailor the microstructure of the polymer, leading to polymers with glass transition temperatures lowered by more than $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[5].

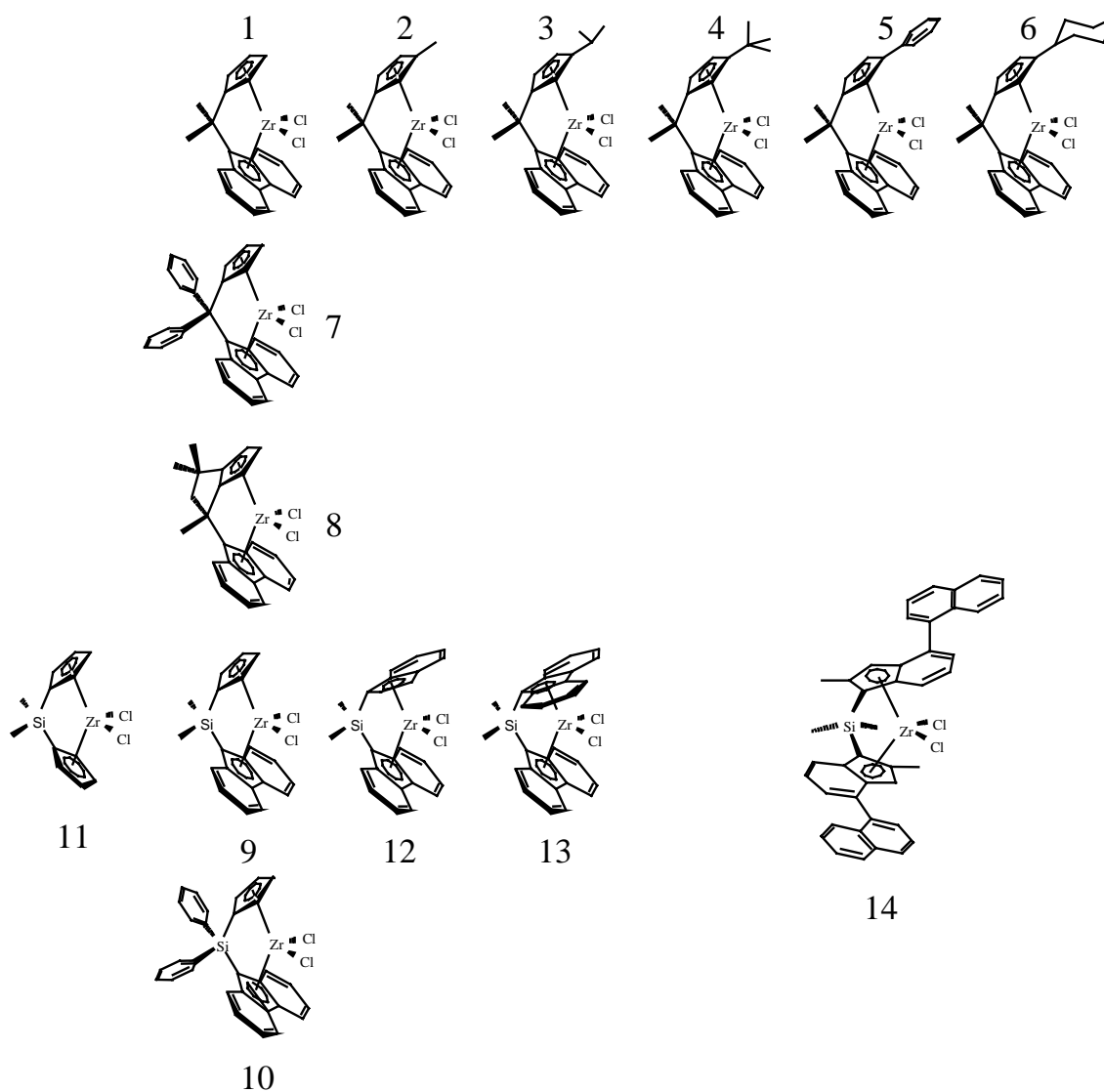


Figure 4.1-6 Metallocenes for EP(D)M production used in this study

The polymers obtained by copolymerisations of ethene and propene with $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ having a monomeric composition that is technically relevant exhibit molar masses of approximately 20000 g/mol. Upon terpolymerisation of a diene, the molar masses even decrease to values of several 1000 g/mol, - too low for industrial use. Because potential industrial applicability is of utmost importance, one of the most fundamental aims of this work was to find systems which produce polymers with high molar masses. In order to accomplish this, this work focusses on the determination of how polymerisation properties of metallocenes are influenced by changes of structural elements, with these structural elements being varied systematically. The metallocenes shown in Figure 4.1-6 were examined.

The most effective way to increase the molar masses was to change the bridging structures of the metallocenes:

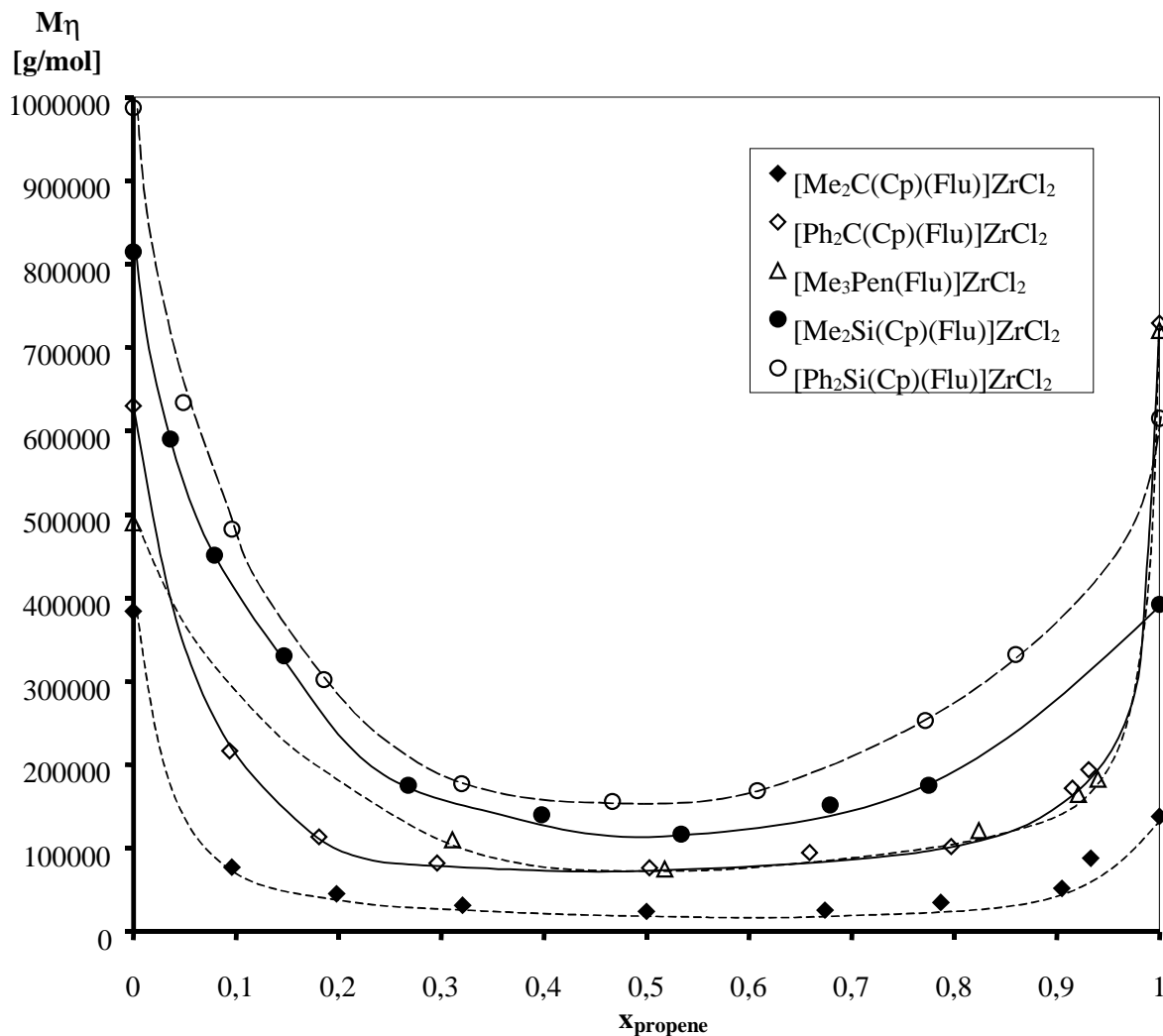


Figure 4.1-7 Molar masses of ethene/propene copolymers: changing of the bridging structure

With industrial applicability in mind, another crucial factor is the activity of the catalyst. Starting with $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, having a maximum activity of 23000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$, it was possible to reach a value of 265000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$ using $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, the system that at the same time produces the polymers with the highest molar masses.

Besides this huge increase in activity compared to the traditional non-specific vanadium-based systems, metallocene/MAO systems offer another great advantage:

With these systems it is possible to tailor the microstructure of the polymers, i. e. polymers with alternating structures are accessible, whereas the classical systems only allow production of polymers with a statistical succession of monomers along the chain. Figure 4.1-8 shows the positive effect of the tailored microstructure on the glass transition temperature which represents the lowest temperature of a material to be used as an elastomer and, as such, is a very important value:

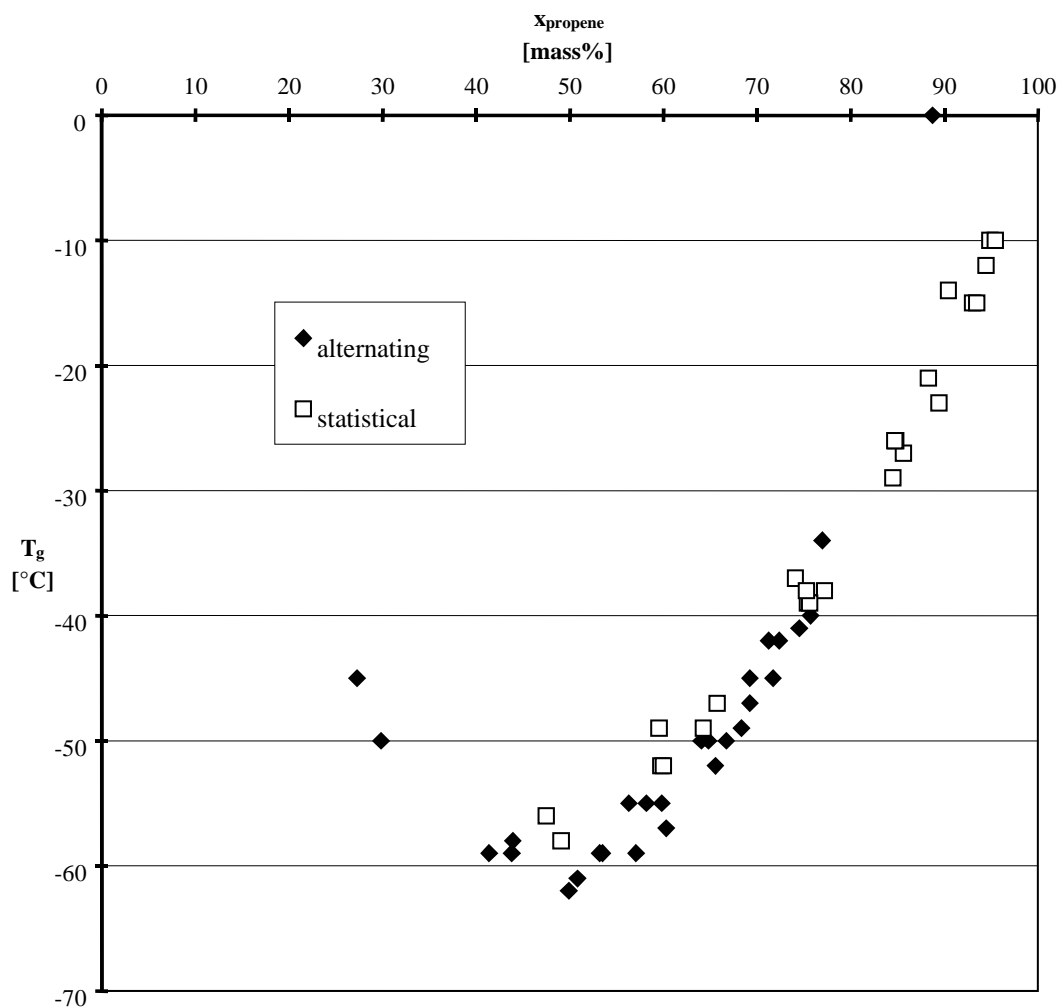


Figure 4.1-8 Glass transition temperatures of ethene/propene copolymers with different microstructures in relation to the propene content

To produce ethene/propene copolymers with a high degree of alternating sequences, the ligand structure of metallocenes having dimethylsilyl bridges was changed. Substitution of cyclopentadienyl by indenyl gives the metallocene $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. The corresponding system $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ produces a copolymer, the alternating sequences EPE and PEP of which add up to 85 %, while having a propene content of 51,6 %. Figure 4.1-9 represents the ^{13}C -NMR-spectra of such a polymer:

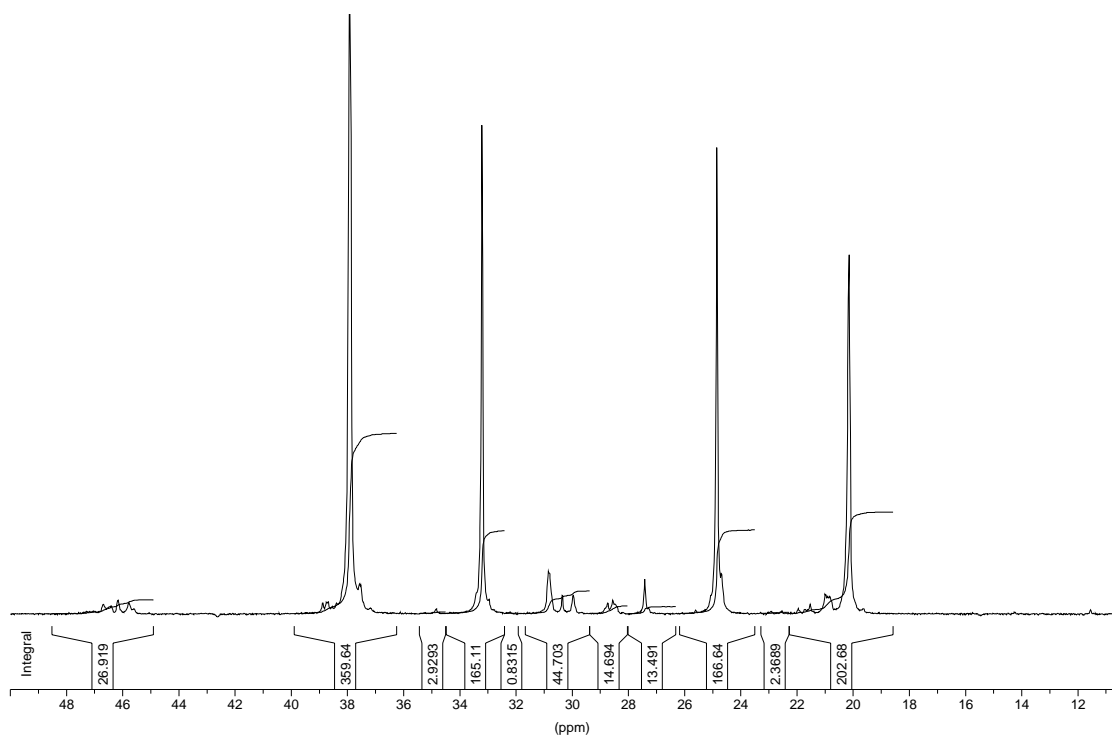


Figure 4.1-9 ^{13}C -NMR-spectra of an ethene/propene copolymer with 85 % alternating triads

Besides the investigation of the copolymerisation of ethene and propene, the ability of these catalysts to produce terpolymers consisting of ethene, propene and ENB was also examined. Similarly, the change in the structure of the metallocene proved to be successful. It is possible to produce EPDMs having molar masses of 133000 g/mol with monomeric compositions that are technically relevant, with activities of up to 150000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$. Even the incorporation of vinylcyclohexene or 1,4-hexadiene as tercomponents instead of ENB is possible.

In industry, the described co- and terpolymerisations are performed in solution or in liquid propene. Whether these processes are optimal for metallocene/MAO catalysts was looked at using the example of the homopolymerisation of propene. To do so the characteristics of reaction for the polymerisation in solution and in liquid propene using heterogenized and homogeneous catalyst in both cases as well as for the polymerization in the gas phase using different bed materials were compared:

Table 4.1-2 Advantages and disadvantages of polymerisation processes^[6]

Process	Productivity	Separation of solvent	Reactor fouling	Temperature control
Solution	+++	-	-	+
Liquid propene	+++	+	-	+
Slurry	+	-	0	+
Slurry _{liquid propene}	+	+	+	+
Gas phase _{NaCl}	+	+	+	+++
Gas phase _{PE}	++	+	+	+++

+++: extraordinarily good, ++: very good, +: good, 0: satisfactory, -: disadvantageous

The thermal data from this study also form the basis of an examination of the nascent state of polyolefins. In the course of this study, some hundred samples were tested with regard to differences in the thermal behaviour of the nascent and the melt crystallized state. The aim of this examination was to express the dependance of the crystal structures of polymers on the polymerisation process, which is quite important in regard to the processing properties of the materials. A model based on a kinetic point of view was developed, that facilitates qualitative predictions^[7]. To get further insight into the nature of the nascent state of polyolefins, a new model catalyst system was developed, which makes the polymers accessible to further analysis methods from the field of surface sciences.

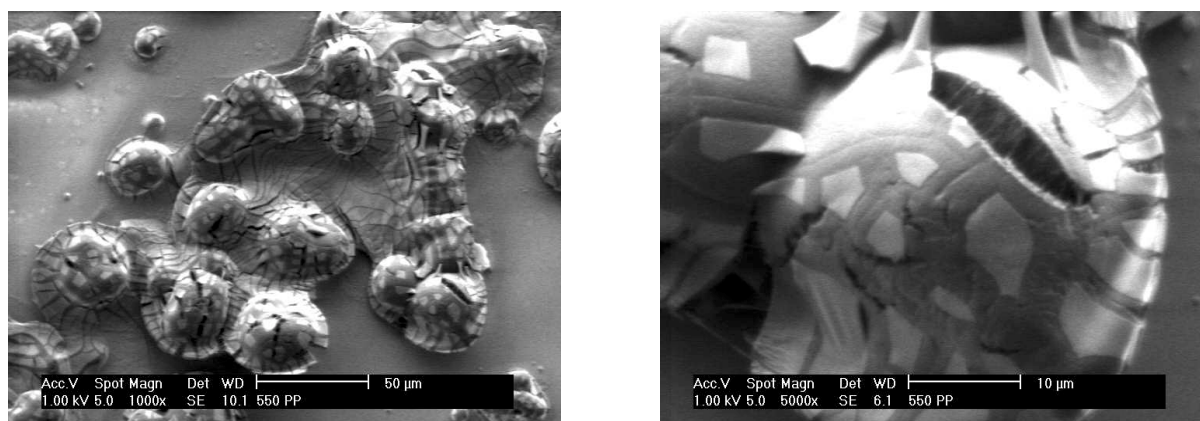


Abbildung 4.1-10 Nascent polypropene on a silica-wafer, produced by rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO