

Neuartige Olefin-Blockcopolymere durch „Chain-Shuttling“-Polymerisation

Manuela Zintl und Bernhard Rieger*

Stichwörter:

Austausch von Polymerketten · Blockcopolymere · Polyolefine · Reversibler Kettentransfer

Polyolefine, insbesondere Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), sind die bedeutendsten Polymere im Bereich der technischen Kunststoffe mit erstaunlich breitem Einsatzspektrum. Seit ihrer ersten Herstellung über Ziegler-Natta-Katalysatoren^[1] haben molekular definierte Verbindungen,^[2] beispielsweise die Metallocendichloride, zu einer Renaissance dieses auch ökonomisch wichtigen Gebietes und zu einer deutlichen Weiterentwicklung der Materialeigenschaften geführt. Sowohl die Regio- und Stereoselektivität^[3] als auch die Architektur (Zahl und Länge) der Verzweigungen^[4] können durch maßgeschneiderte Katalysatoren nach Belieben eingestellt werden. Zusätzlich zu dieser Vielfalt an Homopolyolefinen erlauben Copolymere, insbesondere durch den Einbau höherer α -Olefine (z.B. Ethylen-co-1-Octen), das Eigenschaftsspektrum der Polyolefine zu erweitern.^[5] So sind mit einfachen Olefinmonomeren Materialien zugänglich, die von harten, hochkristallinen Thermoplasten bis hin zu flexiblen Elastomeren reichen.

Ist damit auf dem Feld der Polyolefine alles erforscht? Oder lassen sich neue Ansätze und Produkte finden? Wie werden neuartige Eigenschaften erzeugt, und wohin können Entwicklungen führen? Das Schlagwort hierzu heißt Hochleistungspolymer mit präzise eingestellter Architektur. Dahinter

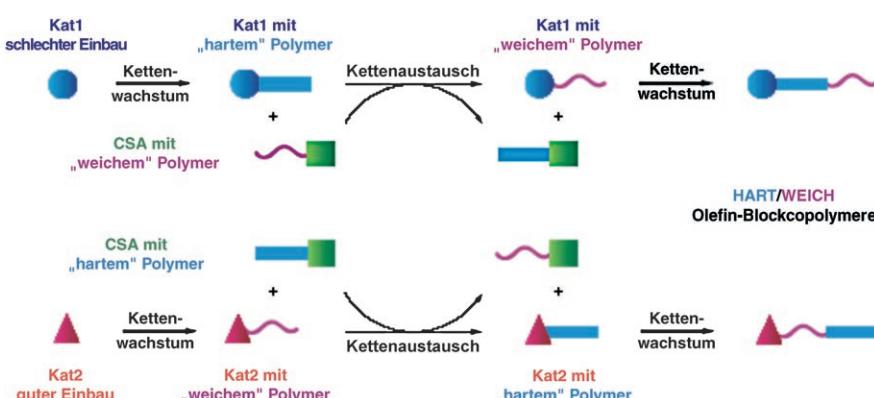
steckt die Idee, Polyolefine gezielt so zu entwerfen, dass sie durch ein spezielles Funktionsprofil neue Werkstoffsparten besetzen. Dies kann außer durch eine kontrollierbare Mikrostruktur (Regio- und Stereoselektivität) insbesondere durch den Aufbau von Blockcopolymen realisiert werden.

Die Synthese verschiedenster Blockcopolymere durch lebende Polymerisation gehört mittlerweile zum Methodenarsenal vieler Produktions- und Forschungseinrichtungen weltweit.^[6] Hierbei wird durch sequenzielle Monomerzugabe die Art und Länge der Blöcke eingestellt. Oft verlaufen diese zumeist anionischen und radikalischen Polymerisationen aber ohne Mikrostrukturkontrolle. Verwendet man hingegen koordinative lebende Polymerisationen, kann durch geeignete Wahl von Liganden und Metall Einfluss auf die Struktur der Polymere genommen werden. Leider sind diejenigen Katalysatoren, die eine Mikrostrukturkontrolle ermöglichen, meist nicht in der Lage, Blockstrukturen mit chemisch unterschiedlichen Sequenzen zu erzeugen.

Der Hauptnachteil dieser Methode ist aber ihre mangelnde Wirtschaftlichkeit: Jedes der meist aufwändig hergestellten Katalysatormoleküle produziert nur eine Polymerkette. Diese Ineffizienz treibt die Kosten einer Produktion im großen Maßstab in die Höhe.

Neue Ansätze einer katalytischen Synthesestrategie, über den Austausch von Polymerketten (chain shuttling polymerization),^[7] liefern jetzt vielversprechende Ergebnisse. Hierbei werden zwei unterschiedliche Katalysatoren verwendet, die verschiedene Polymerstrukturen aufbauen. Durch eine Übertragung der Polymerkette von einem auf den anderen Katalysator werden Blockcopolymere erhalten, die aus Segmenten mit unterschiedlicher Mikrostruktur bestehen (z.B. semikristallin (hart)/amorph (weich), Schema 1). Damit lassen sich nun Blockcopolymere erzeugen, die varierende mechanische Eigenschaften in einer Polymerkette vereinigen.

Für den Austausch von Polymerketten benötigt man ein Kettenübertragungsreagens, das einen reversiblen



Schema 1. Prinzip des Polymerkettenaustauschs. CSA: Kettenübertragungsreagens (chain shuttling agent). Wiedergabe aus Lit. [13] mit Genehmigung der AAAS.

[*] Dipl.-Chem. M. Zintl, Prof. Dr. B. Rieger
Anorganische Chemie II
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-502-3039
E-Mail: Bernhard.Rieger@uni-ulm.de

Transfer der Polymerkette herbeiführt. Eine Übertragung der Polymerkette auf Metallalkyle (Alkyl-Polymeryl-Austausch) ist bekannt und für die Aluminiumalkyle (wie MAO/Trimethylaluminium) am intensivsten untersucht. Sie bleibt aber nicht auf diese beschränkt.^[8] Magnesium-, Zink- und Berylliumalkyle haben sich ebenfalls als aktiv erwiesen. Berichtet wurde sowohl über irreversiblen als auch über reversible Kettenübertragungen.^[9] Des Weiteren wurde vor kurzem Diethylzink als besonders effizientes Kettentransferreagens beschrieben (vgl. Lit. [10]).

Wählt man nun Katalysatoren, die in der Lage sind, eine Kettenübertragung einzugehen, benötigt man lediglich ein geeignetes Kettenübertragungsreagens, das einen reversiblen Transfer der Polymerketten zwischen den Katalysatoren gewährleistet. Nach einer Übertragung von einem Katalysator auf einen gleichartigen wird der jeweilige Blockabschnitt verlängert, bei einem Übergang von Katalysator 1 auf 2, und umgekehrt, wird nach einem ersten Polymerabschnitt dagegen ein zweiter eingebaut. Um Blockcopolymere zu erhalten, müssen die Geschwindigkeiten des Polymerkettentransfers geringfügig unter der Polymerisationsgeschwindigkeit liegen. Diese Methode des Polymerkettenaustauschs erzeugt eine enorme Variabilität. Die Länge und Anzahl der eingebauten Blöcke kann durch die Art und die Menge an Kettenübertragungsreagens in weitem Rahmen gestaltet werden. Über die Auswahl und das Verhältnis sowohl der Katalysatoren 1 und 2 als auch der Monomere ist eine Feineinstellung der einzelnen Segmente möglich (Mikrostruktur, Comonomerengehalt etc.).

Chien^[11] und Brintzinger^[12] berichteten unabhängig voneinander über die Synthese von Stereoblock-PP durch eine reversible Kettenübertragung zwischen zwei Katalysatorspezies mit unterschiedlicher Stereoselektivität. Dabei wurden aber überwiegend Mischungen aus ataktischen und isotaktischen Polymeren erhalten und nur ein geringer Prozentsatz von Stereoblockcopolymeren. Fink untersuchte darüber hinaus einen eleganten Ansatz zur Erzeugung von isotaktischen/syndiotaktischen PP-Blockstrukturen durch Mischungen

entsprechend selektiver Metallocene auf Trägeroberflächen.^[13]

Für ihr neues, kontinuierlich geführtes^[14] Polymerisationsverfahren haben Arriola et al.^[15] die Katalysatoren und das Kettenübertragungsreagens genau abgestimmt, sodass quantitativ einheitliche Blockcopolymere entstehen. Das Ziel war, Polymere zu erzeugen, die aus Abschnitten von amorphen (weichen) und semikristallinen (harten) Polyolefinen bestehen und die hohen Schmelzpunkte der harten Blockstrukturen ($T_m \approx 135^\circ\text{C}$) mit den niedrigen Glasübergangspunkten ($T_g < -40^\circ\text{C}$) der weichen vereinen. Ein Polymer mit diesen Schmelzeigenschaften liefert ein Material, das auch bei hohen Temperaturen noch elastisch ist.

Das Syntheseprinzip ist einfach. Man nimmt einen Katalysator 1, der aus einem Gemisch Ethen/höheres α -Olefin (1-Octen) ein hartes, semikristallines Polyolefin produziert, also eine hohe Einbaurate für Ethylen und eine geringe für 1-Octen aufweist. Weiterhin nimmt man einen Katalysator 2 mit einer gesteigerten 1-Octen-Selektivität, der aus dem gleichen Gemisch ein amorphes, weiches Polymer synthetisiert, in dem die langen Seitenketten des höheren α -Olefins die Kristallisation der Polymerkette verhindern.

Mithilfe von Hochdurchsatzverfahren hat die Gruppe um Arriola eine Reihe von Katalysatoren und Kettentransferreagentien getestet, um geeignete Kandidaten ausfindig zu machen, die auch bei den harschen Polymerisationsbedingungen ($T=120^\circ\text{C}$) aktiv sind.^[16] Für den reversiblen Kettentransfer hat sich Diethylzink als erfolgreich erwiesen. Als Katalysatoren wurden ein Zirconiumbis(phenoxyimin)^[17] (Katalysator 1) und ein Hafnium-pyridylamid^[18] (Katalysator 2) gewählt.

Führt man nun die Polymerisation von Ethylen/1-Octen mit einem Gemisch aus Katalysator 1 und 2 durch, so erhält man ein trübes Polymergemisch aus hartem und weichem Polyolefin. Die GPC-Analyse zeigt eine bimodale Molekulmassenverteilung. In Gegenwart des Kettenübertragungsreagens Diethylzink zeigt sich die Reaktion deutlich verändert. So wird ein transparentes Polymer erzeugt, das eine monomodale Mole-

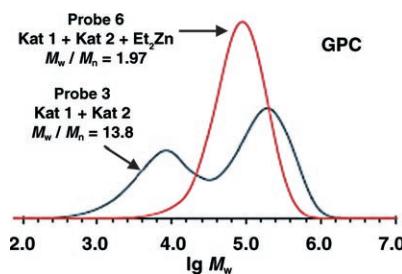
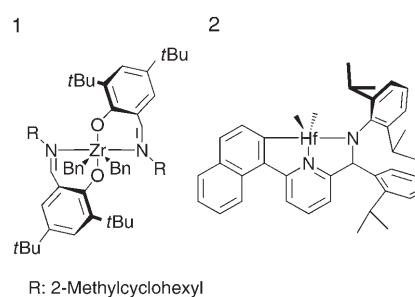


Abbildung 1. Molmassenverteilung von Polymergemisch (schwarz) und homogenem Blockcopolymer aus der Polymerisation mit Polymerkettenaustausch (rot). Wiedergabe aus Lit. [13] mit Genehmigung der AAAS.

massenverteilung mit einer geringen Polydispersität aufweist (Abbildung 1).

Die Tatsache, dass aus der Polymerisation mit zwei Katalysatoren unterschiedlicher Monomerselektivität und Molmasse ein homogenes Polymer mit enger Molmassenverteilung entsteht, weist auf eine hohe Kettenübertragungsrate hin. Die Fraktionierung der beiden Polymerproben ergab, dass in der ersten sowohl semikristallines als auch amorphes Polymer gebildet wird, in der zweiten hingegen ausschließlich Blockcopolymer. Die neuartigen Blockcopolymeren haben Molmassen, die nur geringfügig unter denen des Polymergemisches liegen, und es werden enge Molmassenverteilungen erhalten (Polydispersitätsindex ≈ 2) wie sonst nur mit einheitlichen, einzelnen Katalysatorspezies. Dies ist ein weiteres Indiz für den Multiblockcharakter der Copolymeren; nur durch multiple Kettenübertragung kann eine derart homogene Molmassenverteilung eingestellt werden. Der Schmelzpunkt liegt nur wenig unter demjenigen des semikristallinen Polymers. Die Copolymeren zeigen ausgezeichnete elastische Eigenschaften bei weit höheren Temperaturen als herkömmliche statistische Copolymeren.



mere gleicher Dichte. Somit stehen thermoplastische Elastomere (TPE) aus einfachen Olefinmonomeren für Anwendungen im höheren Temperaturbereich zur Verfügung.

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2006

-
- [1] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426; b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710; c) L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162–5183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010–5030.
- [2] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) *Metallocene-based Polyolefins. Preparation, Properties and Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: J. Scheirs, W. Kaminsky), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.
- [3] a) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; b) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345.
- [4] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [5] R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289–327.
- [6] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257, zit. Lit.
- [7] D. J. Arriola et al., U.S. Patent Appl. 090427, **2005**.
- [8] Siehe auch die „unsterbliche Polymerisation“ („immortal polymerization“) bei Ringöffnungspolymerisationen von Epoxiden und Lactonen: S. Inoue, *J. Polym. Sci Part A* **2000**, *38*, 2861–2871.
- [9] a) C. Cobzaru, S. Hild, A. Boger, C. Troll, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 189–211; b) S. Hild, C. Cobzaru, C. Troll, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 665–683; c) N. N. Bhrirain, H.-H. Brintzinger, D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2056–2063; d) T. Shiono, H. Kuroawa, K. Soga, *Macromolecules* **1995**, *28*, 437–443, zit. Lit.
- [10] Katalysiertes Kettenwachstum (catalyzed chain growth): a) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. Van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 507–509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 489–491; b) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. Van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701–10712.
- [11] J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wedler, H. H. Winter, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3447–3458.
- [12] S. Lieber, H.-H. Brintzinger, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192–9199.
- [13] C. Pryzbyla, G. Fink, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 77–83.
- [14] Durch ständiges Zu- und Abführen der Komponenten wird ein stationärer Zustand erreicht. Sind nur „leere“ Kettenübertragungsreagentien verfügbar (wie in einem Batch-Prozess), erfolgt lediglich ein Austausch der Alkyl- gegen Polymergruppen mit anschließendem Polymerwachstum. Dies führt zu Inhomogenitäten der Blockcopolymere, die bei einer kontinuierlichen Prozessführung vermieden werden.
- [15] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719.
- [16] Diese hohen Prozesstemperaturen verhindern ein vorzeitiges Ausfällen des semikristallinen Polymers.
- [17] Beruhend auf: H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477–493.
- [18] K. A. Frazier, H. W. Boone, P. C. Vosejka, J. C. Stevens, U.S. Patent Appl. 0220050A1, **2004**.