

Chimia 49 (1995) 486–491
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Übergangsmetall-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation: 1. Die Niederdrucksynthese von Polyethen

Rolf Mülhaupt und Bernhard Rieger*

Abstract. The preparation of a variety of polyethene products can be accomplished either by radical mechanisms or by transition metal catalyzed polyinsertions of ethene monomers into metal-carbon bonds. The first attempt requires rigorous conditions, like high pressure and high temperature and leads to branched polyolefin products. The catalyzed process can be performed at low pressure and at ambient temperature. Variations in the catalyst composition allow an effective control of the polymer parameters, such as molecular weight, molecular weight distribution, and comonomer content. The present review focuses on reaction mechanisms and on the development of high-mileage transition metal catalysts, based on Ti^{III} , Zr^{IV} , and Cr^{II} , as active species. The usage of these catalysts in different polymerization processes is discussed with respect to the properties of the resulting polyethene commodities.

Einleitung

Vor 40 Jahren entdeckte *Karl Ziegler*, dass durch Alkylierung von Titan- und Zirkonverbindungen mit Aluminiumalkylen neuartige Katalysatoren entstehen, die Ethen bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur polymerisieren. Im Unterschied zur Hochdrucksynthese von langketten-verzweigtem Polyethen niedriger Dichte (LDPE, Low Density Poly-ethene), zu dessen Herstellung durch radikalische Polymerisation Drücke >1000 bar und Temperaturen $>200^\circ$ erforderlich sind, wird in *Ziegler's* Mülheimer Niederdruckverfahren lineares Polyethen hoher Dichte (HDPE, High Density PE) erhalten. Copolymerisiert man Ethen mit anderen Olefinen, können definierte Kurzkettenverzweigungen in die linearen Polymerketten eingefügt werden, um Kristallinität und Dichte dieser Polyolefine (LLDPE, Linear Low Density PE) zu reduzieren (*Fig. 1*). Bei hohem Comonomeranteil erhält man gummiartige, amorphe Ethencopolymere, z.B.

Ethen/Propen-(EPM) oder Ethen/Propen/Dien-Kautschuk (EPDM). Das Spektrum der Polyethenmaterialien reicht von aus der Schmelze verarbeitbaren ('thermoplastischen') Kunststoffen über hochfeste Fasern bis zu flexiblen Materialien und niedermolekularen Wachsen.

Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren wurde in den letzten beiden Jahrzehnten erheblich gesteigert. Ein Gramm Übergangsmetall produziert heute *ca.* 1 t Polyethen. Aus 1000 kg Ethen entstehen über 990 kg Polyethen. Eine aufwendige Abtrennung von Katalysatorrückständen entfällt. Nach der Ölkrise in den 70er Jahren gewannen die energiesparenden katalytischen LLDPE-Verfahren an Bedeutung. In Westeuropa stieg die LLDPE-Produktion von 1980 bis 1992 von 7000 t auf fast 1 Mio. t an, während die Produktion des Hochdruck-Polyethens bei *ca.* 3.7 Mio t stagnierte. Im gleichen Zeitraum verdoppelte sich die HDPE-Produktion auf 2.5 Mio. t. Die in den emissionsarmen, katalytischen Verfahren gewonnenen Ethenpolymeren weisen günstige Ökobilanzen auf. Neben geringem Energieaufwand bei Herstellung und Verarbeitung bietet diese Materialklasse Möglichkeiten für ein wirkungsvolles Recycling. Als halogenfreie Kohlenwasserstoffe sind feste Polyolefine von ihrer chemischen Natur her betrachtet, äquivalent zu Erdöl und können durch



Prof. Dr. *Rolf Mülhaupt* studierte Chemie in Freiburg und promovierte 1981 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich über die stereospezifische Olefinpolymerisation mit *Ziegler-Natta*-Katalysatoren. Nach mehrjähriger industrieller Forschungstätigkeit bei den Firmen *Du Pont* in den USA und *Ciba-Geigy AG* in der Schweiz ist er seit 1989 Professor für Makromolekulare Chemie in Freiburg und seit 1992 Direktor des Freiburger Materialforschungszentrums.



Prof. Dr. *Bernhard Rieger* studierte Chemie an der *Ludwig-Maximilians-Universität* in München und promovierte dort 1988 über enantioselektive Hydrierungen mit Rhodium-Phosphan-Katalysatoren. Nach längeren Forschungsaufenthalten am Institute for Polymer Science & Engineering der University of Massachusetts at Amherst und im Kunststofflabor der *BASF AG* habilitierte er sich 1995 an der *Eberhard-Karls-Universität* in Tübingen und ist seither Professor für Makromolekulare Chemie an der Universität Ulm.

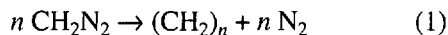
Cracken oder Hydrierung wieder in rohstofflich verwertbare Erdölfraktionen zurückgeführt werden.

Historischer Rückblick [1]

Die Substanzklasse der linearen und verzweigten Polyethene (vgl. *Fig. 1*), die aus aneinandergereihten Ethen- bzw. Methylen-Bausteinen aufgebaut sind, wurde bereits vor fast 100 Jahren entdeckt. Durch Zersetzung von Diazomethan nach *Gl. 1* erhielten *Pechmann* 1899 sowie *Bamberger* und *Tschirner* 1900 kristallines 'Poly-

*Korrespondenz: Prof. Dr. B. Rieger
 Universität Ulm
 Abt. Organische Chemie III/Makromolekulare Chemie
 D-89069 Ulm

methylen' [2]. Dieses Verfahren war jedoch für die industrielle Produktion wenig geeignet.



Nachdem *Hermann Staudinger* das Konzept der Makromoleküle in den 20er Jahren etabliert hatte, entwickelte der englische Konzern *ICI* Mitte der 30er Jahre das erste Verfahren für die industrielle Polyethensynthese. Bei Drücken >1000 bar und Temperaturen >200° können Initiatoren, wie z.B. Peroxide, durch thermischen Zerfall Radikale bilden und so die radikalische Ethenpolymerisation starten (2). Durch die Anlagerung von Ethenmonomeren an die Polymerradikale wird dann hochmolekulares Polyethen gebildet. Kettenabbruch erfolgt durch Rekombination (3) oder Disproportionierung der Polymerradikale [3].

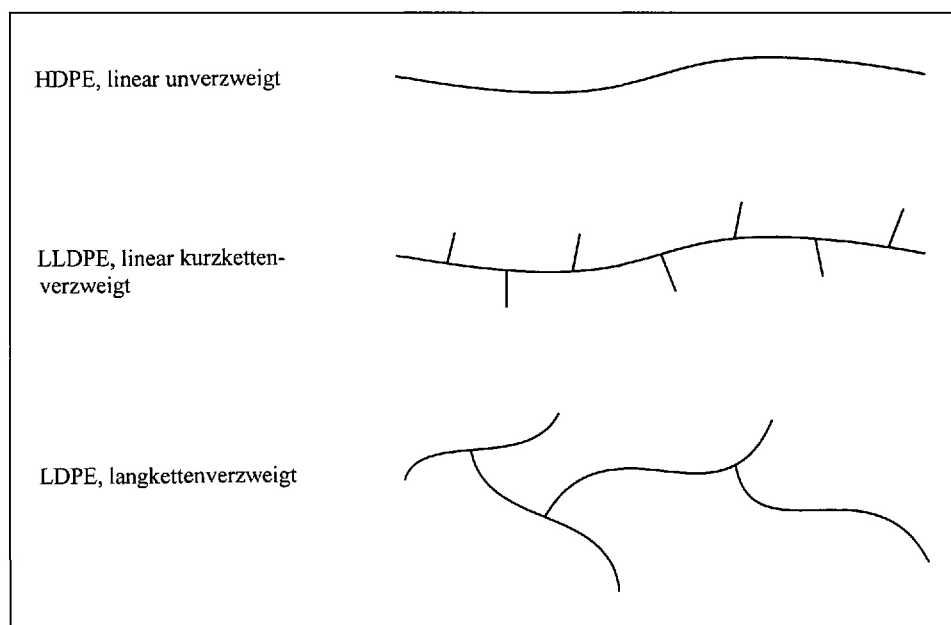
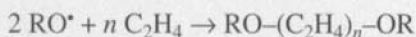
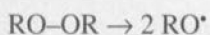


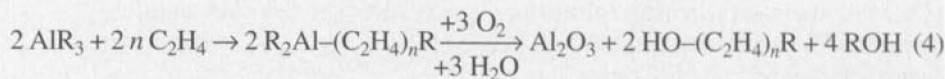
Fig. 1. Strukturen linearer und verzweigter Polyethene



Unter den Reaktionsbedingungen der Hochdruckpolymerisation führen intra- und intermolekulare Übertragungsreaktionen von H-Radikalen zu verzweigten Polyethenstrukturen (Schema 1). Wird ein H-Radikal intermolekular von einer anderen Polymerkette übertragen, bricht die wachsende Polymerkette ab, und es entsteht ein Polymerradikal, das in der Kette lokalisiert ist und weiter Ethen anlagern kann. Durch intermolekulare Übertragungsreaktionen entstehen Langkettenverzweigungen. Viel höher ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass über cyclische Übergangszustände ('back-biting'), H-Radikale intramolekular übertragen werden. Ergebnis dieser Reaktion sind Butyl- oder Propyl-Seitenketten. Diese Kurzkettenverzweigungen behindern die Kristallisation von Polyethen-Makromolekülen und reduzieren so die Dichte. Hochdruck-Polyethen, bekannt als Polyethen niedriger Dichte (LDPE), enthält pro Tausend Methylen-einheiten ca. 30–40 Verzweigungen. Im Unterschied zum unverzweigten linearen Polyethen (HDPE) mit einer Dichte von 0.96 g/cm³ wird durch Verzweigung die Dichte bei LDPE auf 0.91 g/cm³ reduziert und der Schmelzpunkt wird von 135° um mehr als 20° erniedrigt [4].

In den 30er Jahren wurden organometallische Verbindungen, wie z.B. Butyllithium als Initiatoren verwendet, um die Polymerisation von Dienen, z.B. Buta-1,3-dien, zu starten und Synthesekautschuke herzustellen. *Karl Ziegler* befasste sich mit der Synthese und den Reaktionen von

Organometallverbindungen. Er beobachtete, dass in Gegenwart von Aluminiumhydrid- oder Aluminiumalkylverbindungen Ethen oligomerisiert wird, d.h. es bilden sich lineare niedermolekulare Polyethene (Oligoethene). *Ziegler's* Aufbaureaktion ist bis heute die Grundlage der grosstechnischen Synthese von linearen Alkanen, Alkenen und Alkan-1-olen [5]. Wie aus Gl. 4 zu ersehen ist, können die Aluminiumalkylgruppen durch Oxidation mit Sauerstoff zu Alkan-1-olen und Aluminiumoxiden gespalten werden. Diese langkettigen Alkan-1-ole sind Zwischenprodukte für die Synthese nichtionischer Tenside, die durch Aufpolymerisieren von Ethenoxid auf die Hydroxy-Endgruppen hergestellt werden. Mit einem Polymerisationsgrad, d.h. Zahl der Monomereinheiten, von $n < 100$ wurden wachstartige Materialien erhalten. Die für Polyethen typischen Materialeigenschaften werden erst bei Polymerisationsgraden von $n > 1000$ erreicht.



In den frühen 50er Jahren begann *Ziegler* die Ethen-Aufbaureaktion in der Gegenwart von Aluminiumalkylen eingehender zu untersuchen. Waren Spuren von Nickel anwesend, z.B. Rückstände von Nickel-Hydrierkatalysatoren an der Autoklavenwand, wurde in Gegenwart von Aluminiumalkylen kein Oligoethen, sondern

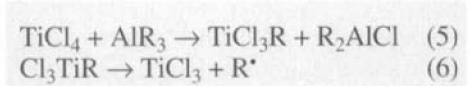
in hohen Ausbeuten das Ethendimer But-1-en gebildet [6]. Dieser Nickel-Effekt legte nahe, dass Übergangsmetalle die Aufbaureaktion katalysierten. Mit TiCl_4 und ZrCl_4 in Gegenwart von Aluminiumalkylen entdeckte *Ziegler* 1953 wirksame Katalysatoren für die Ethenpolymerisation bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur. Im Unterschied zum LDPE-Hochdruckverfahren wird im Mülheimer-Niederdruckverfahren mit *Ziegler*-Katalysatoren HDPE erhalten [7]. Wenige Jahre nach *Ziegler's* bahnbrechenden Arbeiten, für die er 1963 mit dem *Nobel*-Preis geehrt wurde, war HDPE als neuer Standardkunststoff im Markt eingeführt. Sein Katalysatorkonzept wurde erfolgreich auf die Polymerisation anderer 1-Olefine, z.B. von Propen, übertragen. *Natta* gelang mit *Ziegler's* Katalysatorsystem 1954 die stereospezifische Propenpolymerisation und die Synthese des technisch bedeutenden isotaktischen Polypropens (vgl. auch Teil 2 in *Chimia* 1·2, 1996 [8]). Heute bezeichnet man Katalysatoren, die aus Übergangsmetallverbindungen der Gruppe IV und Hauptgruppenmetallalkylen bestehen, als *Ziegler-Natta*-Katalysatoren.

In den frühen 50er Jahren entwickelte die Firma *Phillips Petroleum* $\text{SiO}_2/\text{CrO}_3$ -Katalysatoren, die keine Aktivierung der Übergangsmetallkomponente mit Hauptgruppenmetallalkylen erfordern [9]. Kurzfristig wurden von der Firma *Standard Oil of Indiana* auch Katalysatoren auf Molybdänoxidbasis für die HDPE-Produktion

eingesetzt. Heute werden weltweit über 10 Mio. t HDPE mit modernen Versionen der Ziegler- und Phillips-Katalysatoren produziert.

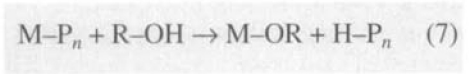
Reaktionsmechanismen

Warum ist mit Übergangsmetallkatalysatoren Oligomerisierung und Polymerisation bei Niederdruck möglich, während die Polymerisation mit radikalischen Initiatoren extreme Reaktionsbedingungen erfordert? Um diese Frage zu beantworten, müssen die elementaren Reaktionsschritte bei der Übergangsmetall katalysierten Ethenpolymerisation genauer betrachtet werden. Massgeblich für die Katalyse ist die Ausbildung von Metall-Kohlenstoffbindungen. Eine solche Reaktion findet beispielsweise bei TiCl₄ in Gegenwart von Aluminiumalkylen statt. Neben der Monoalkylierung (Gl. 5) findet man auch Di-, Tri- und Tetraalkylverbindungen sowie Alkylkomplexe niederwertiger Titanverbindungen. Nach Gl. 6 kann die Homolyse von Titanalkylen zur Reduktion führen. In der Tat entsteht bei Reaktion des flüssigen TiCl₄ mit Aluminiumalkylen festes TiCl₃, das weiter alkyliert und reduziert werden kann [10].

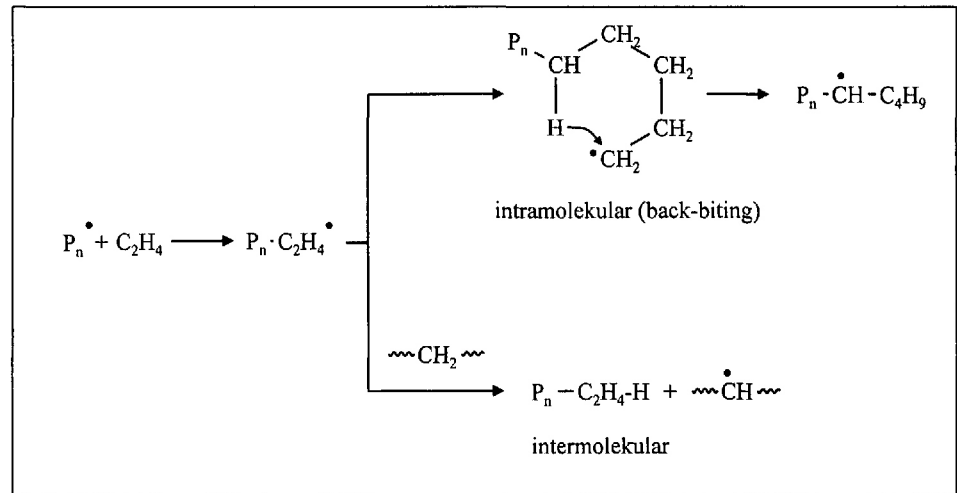


Bei dem Phillips-Katalysator SiO₂/CrO₃ wird Cr^{VI} durch Ethen zu Cr^{II} reduziert. Alternativ können auch spezielle Aktivierungsverfahren, z.B. Erhitzen in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid verwendet werden, um niedervalente Chromalkylverbindungen zu erzeugen. Wie in Schema 2 dargestellt, wird Ethen an das Übergangsmetall komplexiert (π-Komplex). Durch dπ-pπ-Bindungen wird das Ethenmolekül aktiviert und in die Übergangsmetallalkylbindung eingeschoben [11]. Diese Einschiebung, d.h. die Insertion von Olefinen in Metallalkylbindungen, ist die Schlüsselreaktion der Insertionspolymerisation. Im Unterschied zur radikalischen Polymerisation liegt hier ein anderer Typ von Polymerisationsreaktion vor, den man als Polyinsertion bezeichnet.

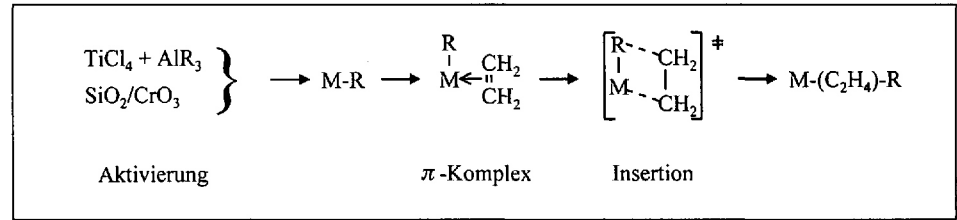
Die Polymerkette sowie die Polyinsertionsreaktion werden abgebrochen, wenn protonenhaltige Verbindungen, wie z.B. Wasser, Säuren oder Alkohole, zugesetzt werden, welche die Übergangsmetallalkylbindung spalten (7).



Schema 1. Radikalübertragung bei der Hochdrucksynthese von Polyethen

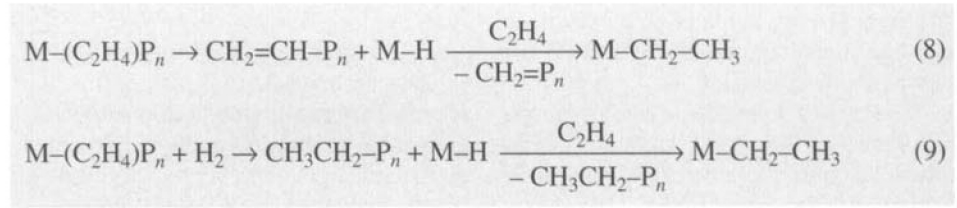


Schema 2. Ablauf der Metallkatalysierten Polyinsertion



Andere Katalysatorgifte sind CO, CO₂, COS, Acetylen und polare Verbindungen, die im Vergleich zu Ethen stabilere Komplexe mit dem Übergangsmetall bilden und so die für die Katalyse wesentlichen, freien Koordinationsstellen blockieren oder ebenfalls, unter Bildung einer reaktionsträgen Übergangsmetall-Sauerstoffeinheit, in die Metallalkylbindung insertieren. Für die Polyethensynthese mit hochaktiven Katalysatoren muss aus diesem Grund das Monomer gereinigt werden. Weniger als 1 ppm dieser Gifte würde bereits ausreichen um die Aktivität der Katalysatoren stark zu beeinträchtigen.

Derartige Abbruchreaktionen unterbinden die Polyinsertion und führen zu einer Abspaltung der Kette vom polymerisationsaktiven Zentrum. Dagegen bewirken Übertragungsreaktionen, wie die β-Hydrideliminierungen (8) und die Reaktion mit elementarem Wasserstoff (9), zwar eine Abtrennung der wachsenden Kette vom Katalysatorzentrum, ohne jedoch dessen Aktivität zu vermindern.



Bei beiden Reaktionen entstehen Übergangsmetallhydride, die durch Addition von Ethen wieder Übergangsmetallalkyle

bilden und Ethen in diese Bindungen einschoben, bis wieder Abbruch durch β-Eliminierung oder Übertragung mit Wasserstoff erfolgt. Übergangsmetallhydride sind deshalb für diese Art der Katalyse wichtige Zwischenverbindungen, die bei der Polymerisationsreaktion nicht verbraucht werden [12]. Ein typischer Katalysezyklus ist in Schema 3 dargestellt.

Übertragungsreaktionen sind wichtig, um die Molmassen von Polymerprodukten zu steuern. Das Molekulargewicht des gebildeten Polymeren ist abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Übertragungsreaktion durch β-Hydrideliminierung bzw. H-Übertragung zur Geschwindigkeitskonstante der Polyinsertionsreaktion. Mit zunehmender Temperatur wird β-Hydrideliminierung im Vergleich zur Polyinsertion begünstigt. Im Lösungspolymerisationsverfahren wird deshalb über die Polymerisationstemperatur das Molekulargewicht kontrolliert. Da in Gasphasen und Suspensionsverfahren die Polymerisationstemperatur nicht über

den Schmelzpunkt des Polyethens angehoben werden kann, verwendet man hier bevorzugt Wasserstoff als Regler. Bei

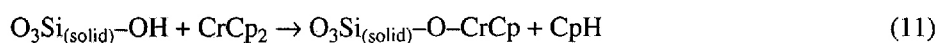
Ethenpolymeren erstreckt sich der Bereich herstellbarer Molmassen von Ethenoligomeren mit Molekulargewichten von wenigen Hundert g/mol bis zum Polyethen mit ultrahohem Molekulargewicht von einigen Millionen g/mol. Da die Trägerkatalysatoren vielfach über unterschiedliche Typen von katalytisch aktiven Zentren verfügen, die Polymerketten mit unterschiedlicher Länge herstellen, kann über die Verteilung dieser aktiven Zentren die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymeren gesteuert werden. Alternativ lassen sich Molekulargewichtsverteilungen auch über Reaktorkaskaden steuern, z.B. durch Hintereinanderschalten von Polymerisationsreaktionen bei unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration [3].

Katalysatorentwicklung

In den Jahrzehnten nach Ziegler war die Entwicklung von halogenfreien Hochleistungskatalysatoren ein wichtiges Ziel der Katalysatorentwicklung. Werden mehr als 100 kg Polyethen pro Gramm Übergangsmetall produziert, findet man weniger als 10 ppm Übergangsmetall im Polyethenprodukt. Eine ökonomisch und ökologisch unattraktive Reinigung der gebildeten Polymeren ist nicht mehr erforderlich. Die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p ist proportional zur Zahl der aktiven Zentren C^* , d.h. der zur Insertion fähigen Übergangsmetallalkyl(-hydrid)bindungen (10).

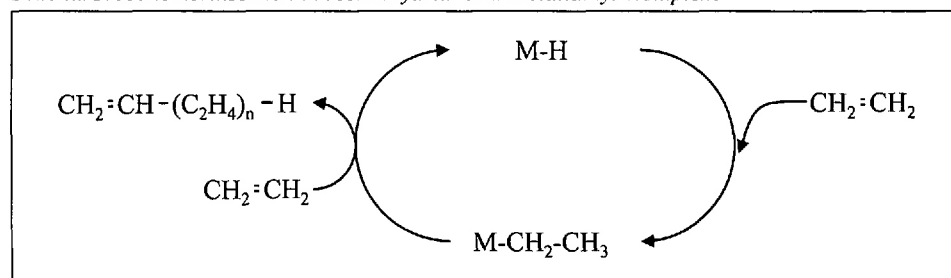
$$v_p = k_p [C^*] [M] \quad (10)$$

In der ersten Katalysatorgeneration waren nur wenige Prozent ($C^*/C \ll 1,0$) des Übergangsmetalls aktiv, da der überwiegende Anteil bei heterogenen Katalysatoren nicht an der Katalysatoroberfläche angeordnet war und über keine freie Koordinationsstelle verfügte [13]. Durch Fixierung der Übergangsmetallverbindungen auf inerten Trägern mit hoher spezifischer Oberfläche konnte die Zahl der aktiven Zentren wesentlich gesteigert werden. Bei den Phillips-Katalysatoren wurden niedervalente Chromkomplexe, z.B. Chromocen, auf SiO₂-Träger mit spezifischen Oberflächen >100 m²/g aufgebracht. Die Trägerfixierung erfolgte durch Reaktion der Chromverbindungen mit Silanolgruppen an der SiO₂-Oberfläche (11) [14].

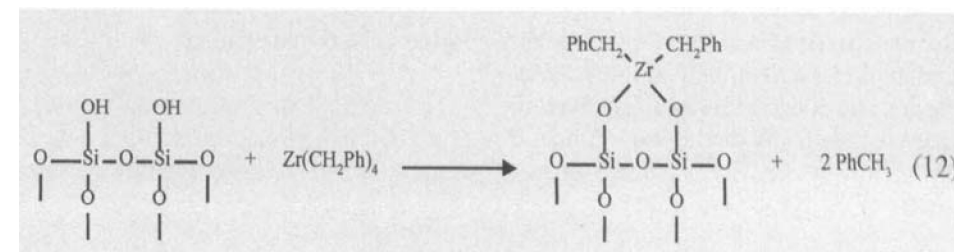


Hochaktive Katalysatoren können ebenfalls erhalten werden, wenn man Übergangsmetallalkylkomplexe ohne β -ständi-

Schema 3. Monomerinsertion in Metallhydrid- und Metallalkyl-Komplexe



ge-H-Atome, wie z.B. Tetrabenzyltitan oder Tetrabenzylzirkonium, auf SiO₂- oder Al₂O₃-Trägern immobilisiert (12) [15].



Bei der Klasse der Ziegler-Katalysatoren haben sich Magnesiumsalze mit hoher spezifischer Oberfläche als Trägerkomponente bewährt. Da MgCl₂ und γ -TiCl₃ die gleiche Kristallstruktur aufweisen, kann MgCl₂ das inaktive TiCl₃ ersetzen und bietet so die Möglichkeit, an der Oberfläche des Magnesiumsalzes aktive Ti-Zentren zu koordinieren. Dabei lassen sich Titanalkoxide oder Titanhalogenide auf Magnesiumverbindungen, wie z.B. Mg(OEt)₂, Mg(OH)Cl, MgH₂, MgCl₂, Mg(OH)Cl, fixieren. Die verschiedenen Typen von Trägerkatalysatoren enthalten 1-2 Gew.-% Übergangsmetall. Alle Ziegler-Katalysatoren müssen durch Zusatz von Aluminiumalkylen aktiviert werden.

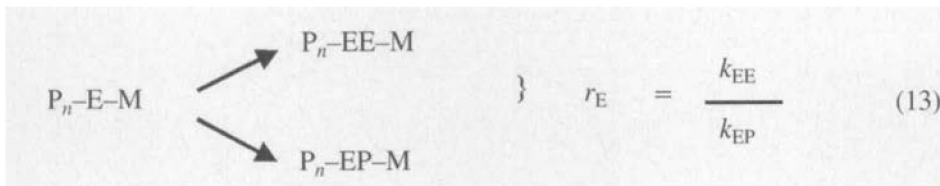
Die neueste Klasse hochaktiver Polymerisationskatalysatoren bilden lösliche (homogene) Komplexsysteme. Beispiele dafür sind Zirconocendichloride, z.B. Cp₂ZrCl₂. Hier wird die aktive Katalysatorkomponente durch Reaktion mit Methylaluminoxan (MeAlO)_n erzeugt. Dieses entsteht durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium. Mit den Katalysatoren der zweiten Generation können Katalysatoraktivitäten > 1 t Polyethen pro 1 g Übergangsmetall erreicht werden [16].

Da bei Suspensions- und Gasphasenpolymerisationsverfahren die Schüttdichte des Polyethens von Bedeutung ist, setzt man bevorzugt heterogene Katalysatoren

ein. Über die Morphologie des Katalysatorpartikels lässt sich die Morphologie des Polyethenpartikels steuern, da bei der Po-

lymerisation eine Replika des Katalysatorpartikels entsteht (vgl. [8] in dieser Zeitschrift).

Ein weiteres wichtiges Ziel in der Katalysatorentwicklung ist die Steuerung des Einbaus von Comonomeren, z.B. bei der Synthese von LLDPE und Ethen/Propen-Kautschuken. Die Verteilung der Comonomerbausteine entlang der Polyethenkette ist massgeblich für die Eigenschaften dieser Materialien. Um amorphe EPM-Kautschuke herzustellen, müssen die Comonomerbausteine möglichst regellos, d.h. in statistischer Abfolge, plaziert werden. Bei vielen Katalysatoren für die HDPE-Synthese findet man sehr ungünstige Reaktivitätsunterschiede für die Polymerisation von Ethen und höheren Alk-1-en, wie z.B. Propen, Hex-1-en und Oct-1-en. Da Ethen bevorzugt polymerisiert wird, entstehen Gemische aus Polyethen und Copolymeren mit langen Oligoethensegmenten. Ein Mass für die Copolymerisationsreaktion sind die Copolymerisationsparameter. Beispielsweise ist der Parameter r_E definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Insertion eines Ethen- (k_{EE}) und eines Propenmoleküls (k_{EP}) in die Übergangsmetallalkylbindung am Kettenende im Anschluss an eine Etheninsertion (Gl. 13). Analog wird r_P definiert für die Insertion eines Propen- und Ethenmonomers im Anschluss an eine Propeninsertion. Das Produkt $r_E \cdot r_P$ ist ein Mass für die Einbaustatistik. Ist $r_E \cdot r_P \gg 1$, entstehen Blockcopolymerer mit langen Oligoethensegmenten oder Mischungen aus HDPE und LLDPE. Für $r_E \cdot r_P = 1$ werden Ethen und Propen gleichberechtigt (statistisch) eingebaut, während bei $r_E \cdot r_P = 0$ ($k_{EE} = 0$ oder $k_{PP} = 0$) eine alternierende Abfolge von Ethen- und Propeneinheiten gefunden wird [17].



In der *Tabelle* sind die Copolymerisationsparameter für einige Katalysatorsysteme zusammengestellt. Die überwiegende Zahl der Katalysatoren auf Ti-Basis ist zur Synthese von statistischen Ethen/Propen-Copolymeren ungeeignet. Deshalb wurden für die Synthese der EPM- und EPDMKautschuke spezielle Vanadiumkatalysatoren, z.B. $VCl_4/AlEt_2Cl$, entwickelt. Die neuartigen Metallocen-Katalysatoren zeigen, dass sich durch Variation der Liganden die Copolymerisationsparameter steuern lassen. Während mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden fast aus-

schließlich Ethen homopolymerisiert wird ($r_E = 250!$), können mit verbrückten *ansa*-Metallocenen, z.B. dem (1-Cyclopentadienyl-9-fluorenyl)isopropylidenzirkonumdichlorid, statistische Copolymere aus Ethen und Propen bzw. Hexen ($r_E \cdot r_P < 1$) erreicht werden [18].

Polymerisationsverfahren

Bei der Polymerisation von Ethen wird eine erhebliche Reaktionswärmen von 25 kcal/mol bzw. pro 28 g Ethen freigesetzt,

die abgeführt und als Energiequelle genutzt werden kann. Diese Polymerisationsreaktion wird in kontinuierlichen Verfahren in Lösung, in Suspension, bevorzugt jedoch in der Gasphase durchgeführt [3].

Im *Lösungsverfahren* wird Ethen bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Polyethen im Bereich von 180–270° in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, z.B. in Cyclohexan, polymerisiert. Bei Drücken von 100–200 bar beträgt die mittlere Verweilzeit des Produktes im Reaktor nur 10–30 min. Nach beendeter Polymerisationsreaktion und Abkühlen auf 150° erfolgt eine Phasentrennung in Polyethenschmelze und Lösungsmittel. Die bei diesem Verfahren erzielten hohen Temperaturen begünstigen den Wirkungsgrad bei der Nutzung der Polymerisationswärme.

Im *Suspensionsverfahren* polymerisiert man bei 60–100° und Drücken zwischen 10 und 50 bar in einem Kohlenwasserstoffmedium, z.B. in *n*-Hexan oder Isobutan. Das Polyethen fällt während der Polymerisation aus und wird nach einer mittleren Verweilzeit von 2–6 h über eine Zentrifuge abgetrennt, getrocknet und dann im Extruder aufgeschmolzen, mit Additiven ausgerüstet und verarbeitet. Das Suspensionsmittel wird nach Reinigung verdichtet und erneut dem Kreisprozess zugeführt.

Die Reaktionsbedingungen für die *Gasphasenpolymerisation* sind vergleichbar zu denen der Suspensionspolymerisation, doch wird kein Lösungsmittel benötigt. Wie in *Fig. 2* schematisch dargestellt ist, polymerisiert man Ethengas in einem Wirbelschichtreaktor, wobei sich Polyethenpartikel bilden. Die Produktteilchen in dieser flüssigkeitsanalogen Wirbelschicht sind vom ethenhaltigen Kreisgas umgeben. Damit lässt sich eine äusserst effiziente Abfuhr der entstehenden Reaktionswärme bei sehr konstanten Reaktorbedingungen erreichen.

Tabelle. Copolymerisationsparameter unterschiedlicher Katalysatoren (MAO = Methylaluminoxan)

Katalysator	r_E	r_P	$r_E \cdot r_P$
$\delta-TiCl_3/AlEt_2Cl$	25	0.10	2.5
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	13.4	0.40	5.4
$VCl_4/AlEt_2Cl$	5.9	0.029	0.14
$(C_5Me_5)_2ZrCl_2/MAO$	250	0.002	0.50
$(C_5H_5)_2ZrCl_2/MAO$	48	0.015	0.72
$Et(ind)_2ZrCl_2/MAO$	16.6	0.06	0.40
$Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$	1.3	0.2	0.26

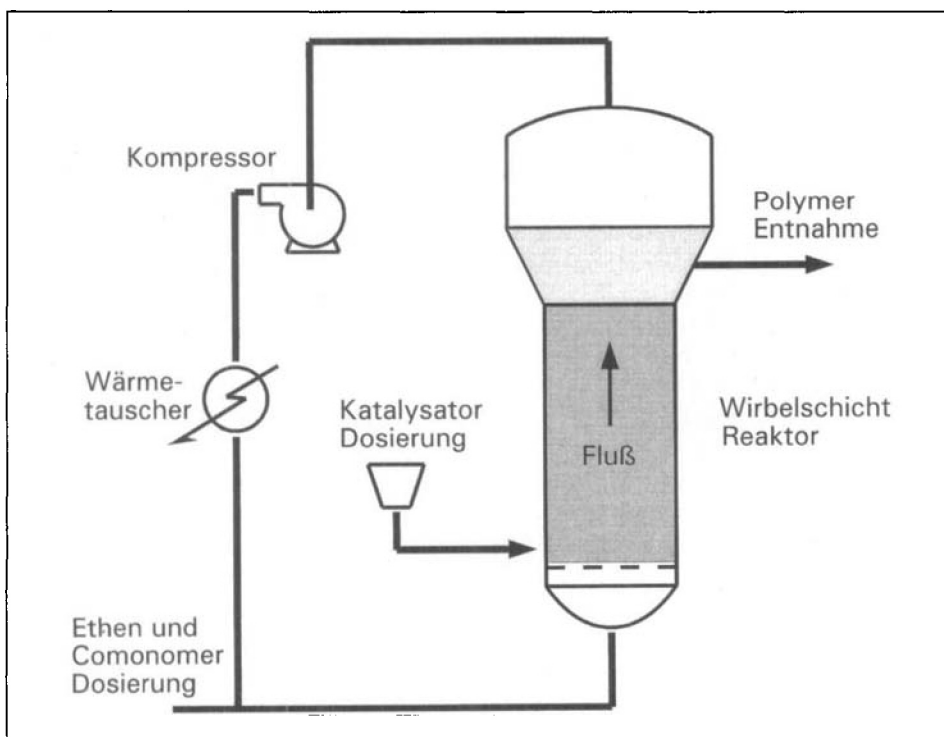


Fig. 2. Schematische Darstellung eines Gasphasenwirbelschicht-Prozesses

Einsatzgebiete von Polyethenprodukten

Die Entwicklung moderner Hochleistungskatalysatoren und ebenso leistungsfähigen Polymerisationsverfahren hat massgeblich dazu beigetragen, dass Polyethene und auch Polypropene zu den ökonomisch und ökologisch attraktivsten Materialklassen zählen. Durch die katalytischen Verfahren und die Nutzung der freigesetzten Polymerisationswärme ist der Energiebedarf gering. Im emissionsarmen Gasphasenverfahren, das keine Lösungsmittel erfordert, wird das Ethenmonomer

in nahezu quantitativer Ausbeute in festes Polyethen überführt. Da Polyethen direkt aus der Schmelze bei Temperaturen < 200° verarbeitet wird, ist auch der Energiebedarf dafür im Vergleich zu anderen Materialien gering. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, entspricht der Energiegehalt der Polyolefine dem des Erdöls. Im Unterschied zum Erdöl sind diese Kunststoffe jedoch weitgehend halogenfrei. Durch thermisches Cracken oder durch Abbau in der Gegenwart von Wasserstoff können Polyethene praktisch quantitativ in flüssiges Erdöl zurückverwandelt werden. Neben diesem rohstofflichen Recycling lassen sich Polyethenmaterialien durch Umschmelzen wieder in den Stoffkreislauf zurückführen.

HDPE findet vielfältige Anwendungen, z.B. in der Verpackungsindustrie als chemikalienbeständige Flaschen, Fässer und Folien oder beim Automobilbau als Benzintank. Durch die verbesserte Steuerung der Materialeigenschaften mit modernen Katalysatoren und Kaskadenreaktoren konnten die Einsatzgewichte erheblich vermindert werden, d.h. die Wandstärken von Verpackungsmaterialien wurden reduziert bei gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Vernetztes Polyethen wird als elektrisch isolierende Kabelummantelung verwendet. Bei Wasser-, Drainage-, Bewässerungs-, Gas- und Chemieleitungen hat sich der Einsatz von HDPE-Rohren über lange Zeiträume bewährt. Die Bedeutung von Polyethen hoher Dichte mit ultrahohem Molekulargewicht hat in den letzten Jahren zugenommen. Da bei Molekulargewichten von mehreren Mio die Schmelzviskosität sehr hoch wird, ist eine Verarbeitung aus der Schmelze nicht mehr möglich, und es müssen Pulver durch Pressintern oder Ram-Extrusion verarbeitet werden. Das UHMW-HDPE (Ultra High Molecular Weight HDPE) zeichnet sich durch geringe Gleitreibung und hohe Abriebfestigkeit aus und ist damit in den unterschiedlichsten Gebieten, beispielsweise zur Herstellung von Förderbändern im Bergbau, aber auch als Hüftknochen-Ersatzstoff in der Humanmedizin einsetzbar.

LLDPE konkurriert mit dem im Hochdruckverfahren hergestellten LDPE und wird zu ca. 75% als Folien in der Verpackungsindustrie eingesetzt. Neben den EPM- und EPDM-Kautschuken werden heute neue statistische Ethencopolymere mit hohem Comonomergehalt eingeführt, z.B. Ethen/Oct-1-en und Ethen/Styrol. Das Spektrum dieser Materialien reicht von Polyethen mit sehr niederen Dichten von 0.88–0.91 g/cm³ (VLDPE = Very Low

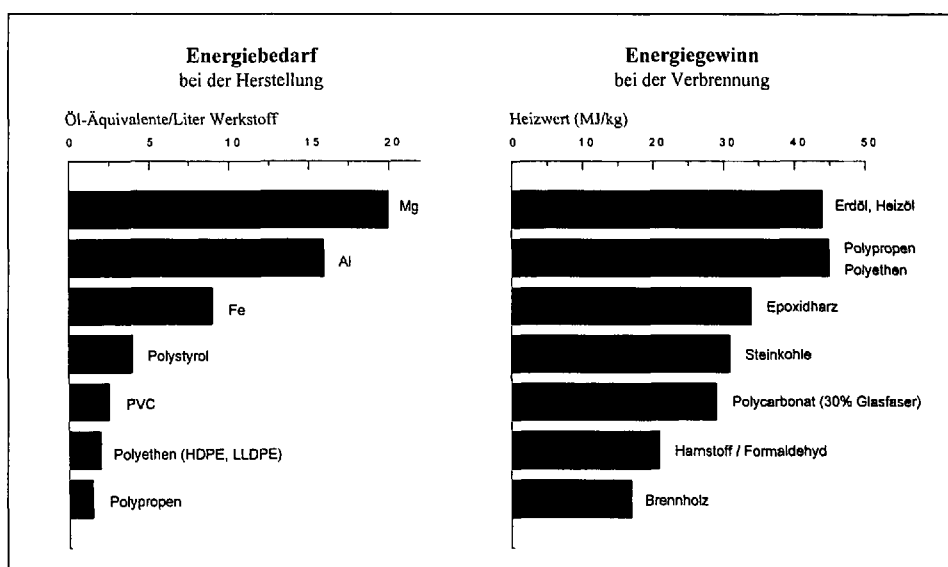


Fig. 3. Vergleich zwischen dem Energiebedarf der Herstellung und dem Heizwert verschiedener Materialien

Density PE) bis zu hochflexiblen kautschukartigen Materialien. Es steht zu erwarten, dass die halogenfreien Olefinpolymeren sogar das in der Umweltdiskussion in Bedrängnis geratene PVC ersetzen könnten.

Ausblick

Die Fortschritte der Katalysatorentwicklung haben in den letzten zehn Jahren die Leistungsfähigkeit von Verfahren für die Olefinpolymerisation sowohl im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit als auch im Hinblick auf Ökologie erheblich gesteigert. Erst heute beginnt man, neben dem Materialrecycling und der energetischen Verwertung, auch das Potential dieser Polyolefinmaterialien ('schnittfestes Erdöl') zu nutzen, um Abfälle von Polyolefinmaterialien rohstofflich zu verwerten und durch Abbau Erdölfraktionen herzustellen, die wieder in Raffinerien in die erdölytypischen Rohstoffkreisläufe zurückgeführt werden. 40 Jahre nach Entdeckung der Ziegler- und Phillips-Katalysatoren eröffnen sich viele neue Möglichkeiten, durch Variation der katalytischen Zentren die Materialeigenschaften von Polyolefinmaterialien zu steuern und neue Anwendungen zu erschliessen.

Eingegangen am 13. April 1995

[1] a) R.B. Seymour, T. Cheng, 'History of Polyolefins', D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1986; b) R.B. Seymour, T. Cheng, 'Advances in Polyolefins', Plenum Press, New York, 1987; c) J. Boor, 'Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations', Academic Press, New York, 1979.

[2] H.R. Sailors, J.P. Hogan, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1981**, A 15, 1377.

[3] Ser van der Ven, *Stud. Polym. Sci.*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[4] D. Oeder, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, 98.

[5] a) J.R. Zietz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn. **1985**, A 1, 543; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323; c) K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *ibid.* **1955**, 67, 425.

[6] K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennstoffchemie* **1954**, 35, 321.

[7] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DE Pat. 973626, 1953.

[8] Teil 2: R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1996**, 50.

[9] J.P. Hogan, R.L. Banks, US Pat. 2825721, 1958.

[10] P.C. Barbé, G. Checchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 81, 1.

[11] a) G. Ghiotti, E. Garrone, A. Zecchina, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 61; b) [3] und dort zit. Lit.

[12] Vgl. z.B. a) M.N. Berger, B.M. Grievesson, *Makromol. Chem.* **1965**, 83, 80; b) M.N. Berger, B.M. Grievesson, *ibid.* **1965**, 84, 93.

[13] Vgl. z.B. N. Kashiwa, *Poly. J.* **1980**, 12, 603.

[14] a) F.J. Karol, G.L. Karapinka, C. Wu, A.W. Dow, R.N. Johnson, W.L. Carrick, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1972**, 10, 2621; b) F.J. Karol, C. Wu, *ibid.* **1974**, 12, 1549; c) F.J. Karol, *ibid.* **1978**, 16, 771.

[15] a) D.G.H. Ballard, *Adv. Catal.* **1973**, 23, 236; b) D.G.H. Ballard, E. Jones, R.J. Wyatt, R.T. Murray, P.A. Robinson, *Polymer* **1974**, 1.

[16] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; b) P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869.

[17] a) C. Cozewith, G. Verstrate, *Macromolecules* **1971**, 4, 482; b) P.J.T. Tait, I.G. Berry, 'Comprehensive Polymer Science', Vol. 4, Eds. G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwalt, Pergamon Press, Oxford, 1989; c) F.R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* **1950**, 46, 191.

[18] a) J.C.W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1993**, 31, 227 und dort zit. Lit.; b) T. Uozumi, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 823.