

**UNIVERSITÄT  
BAYREUTH**

Laboratorium für Anorganische Chemie  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

**Prof. Dr. H. G. Alt**

Universität Bayreuth · D-95440 Bayreuth Germany

D-95440 Bayreuth  
Universitätsstr. 30, NW I

Telefon: 09 21/55-25 55

Telefax: 09 21/55-21 57

EMAIL: [helmut.alt@uni-bayreuth.de](mailto:helmut.alt@uni-bayreuth.de)

26.02.1997

Bericht zum 2. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbund  
Katalyse (FORKAT) mit dem Thema

„Oberflächenfunktionalisierte Organosilicium- $\mu$ -Netzwerke als Träger-  
materialien für homogene Katalysatorsysteme“ (Projekt C2.3.)

Prof. Dr. Helmut G. Alt, Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität  
Bayreuth, 95440 Bayreuth (Projektleiter)

Prof. Dr. Manfred Schmidt, Institut für Physikalische Chemie, Universität  
Mainz, 55099 Mainz

### 1. Einleitung und Problemstellung

Die Niederdruck-Olefinpolymerisation stellt einen sehr wichtigen Bereich von technischen Katalysereaktionen dar. Im Jahr 1996 wurden weltweit etwa 60 Millionen Tonnen Polyethylen und Polypropylen dargestellt; dies sind etwa 55% der gesamten Polymerproduktion und entspricht einem Marktanteil von etwa 200 Milliarden DM/Jahr. Mit der Einführung der Metallocentechnologie (seit 1995) wird dieser Bereich in den nächsten Jahren noch deutlich wachsen. Die Metallocentechnologie bietet schier unendlich viele Möglichkeiten, Katalysatoren nach Bedarf zu modifizieren und somit den Zugang zu vielen neuen Polymersorten, mit z. T. hervorragenden, bisher unbekanntem Materialeigenschaften.

Ein bisher noch nicht endgültig gelöstes Problem der Metallocentechnologie ist die heterogene Reaktionsführung, die nötig ist, um bestehende Reaktoren

kontinuierlich betreiben zu können; insbesondere aber auch, um ein unerwünschtes Festbacken des erzeugten Polyolefins im Reaktor („Fouling“) zu verhindern und um ein Polymeres mit geeigneter Morphologie (kompakt, schütffähig, staubfrei) zu erzeugen.

## 2. Zielsetzung

Die Arbeitsgruppen Alt und Schmidt verfolgen das Ziel, in Zusammenarbeit mit der Fa. WACKER/Burghausen, Metallocenkatalysatoren auf neuartigen Trägermaterialien – funktionalisierten, redispergierbaren Organosiliciummikrogelen – zu verankern und so die Vorteile der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse bei der Olefinpolymerisation zu kombinieren.

Es sollten Mikrogele zum Einsatz kommen, die einen sehr geringen Teilchendurchmesser von ca. 10 - 50 nm aufweisen und untereinander keinerlei Wechselwirkungen zeigen.

## 3. Durchführung des Projekts und bisherige Ergebnisse

Die Projektdurchführung beinhaltet zwei Bereiche:

- a) Die Darstellung und Charakterisierung von funktionalisierten  $\mu$ -Gelen (Arbeitskreis Schmidt).
- b) Der Einsatz von funktionalisierten  $\mu$ -Gelen als Trägermaterialien für Metallocenkomplexe und andere Katalysatoren, die für die Olefinpolymerisation geeignet sind (Arbeitskreis Alt).

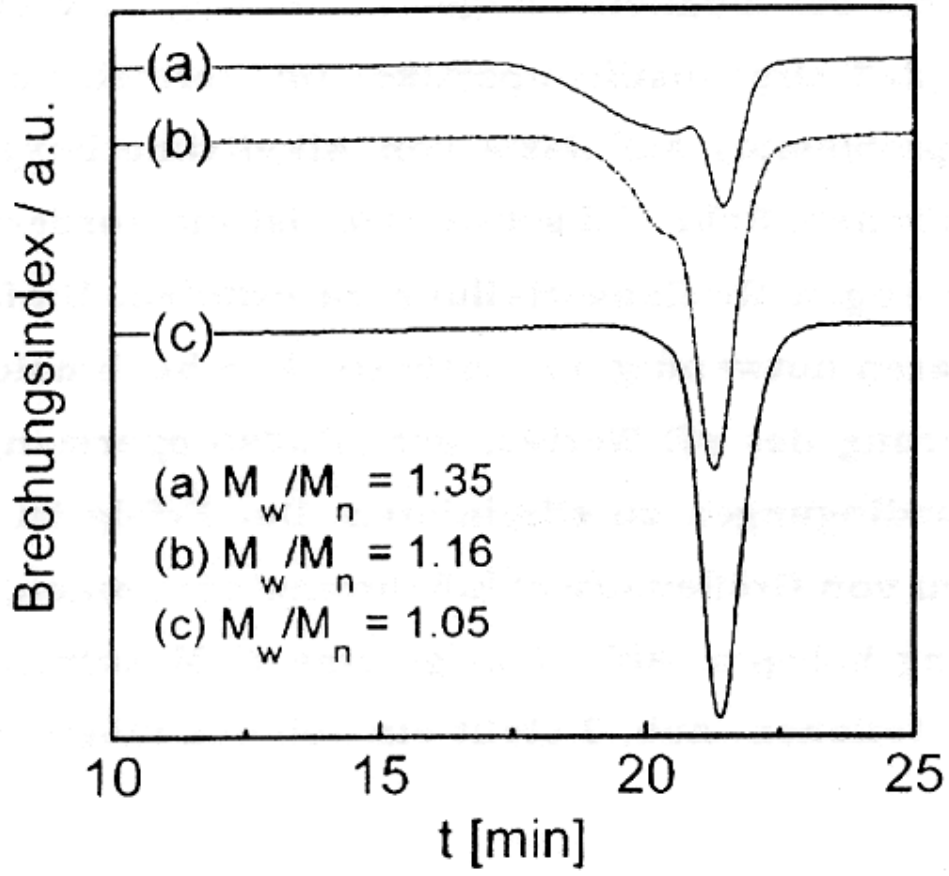
### Zu a: Darstellung und Charakterisierung funktionalisierter $\mu$ -Netzwerke

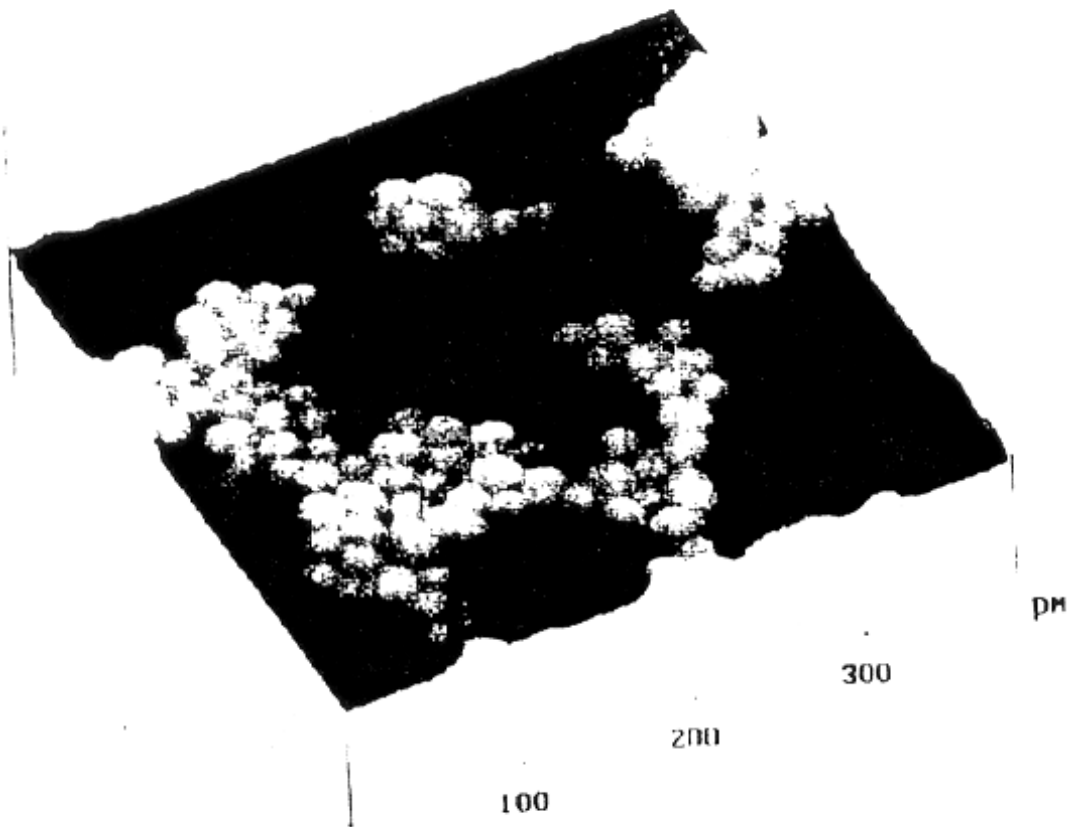
Das bekannte Syntheseprinzip nutzt die Kondensation von tri- bzw. bifunktionellen Silanen (z. B. Alkyltrimethoxy- oder Dialkyldimethoxysilane) in Wasser in Gegenwart von Katalysatoren ( $H^+$  oder  $OH^-$ ) und Tensid aus, um zu größenkontrollierbaren Mikronetzwerken zu gelangen („Polykondensation in Mikroemulsion“). Es folgt der kritische Schritt der Absättigung freier SiO-Gruppen mit Trialkylmethoxysilanen bzw. Trialkylchlorsilanen („Endstoppern“), um eine interpartikuläre Kondensation zu unterbinden und die wässrige  $\mu$ -Emulsion in ein Organosol zu überführen.

Ausgehend von unseren Vorarbeiten war es zunächst das Ziel, eine Variation der Größe bei möglichst enger Verteilung zu ermöglichen. Hier zeigt es sich, daß Organosiliconpartikel im Bereich von 15 - 30 nm Durchmesser problemlos auf Basis von Alkyltrimethoxysilanen dargestellt werden können. Sehr viel schwieriger ist die Forderung nach einer reproduzierbar engen Größenverteilung zu erfüllen. Umfangreiche Versuchsreihen waren notwendig, um insbesondere hochmolekulare Anteile durch Optimierung des pH-Wertes, der „Endstoppermengung“, sowie der Aufarbeitungsbedingungen zu eliminieren. Der Erfolg ist in Abb. 1 dargestellt in Form von Größenausschlußchromatogrammen, die den Erfolg der Optimierung belegen. Abb. 2 zeigt eine AFM-Aufnahme der streng kugelförmigen Teilchen. Abb. 3 stellt ein Schema möglicher Reaktionen dar.

Diese Versuche auf Basis von Methylsilanen wurden nun auf eine Reihe funktionalisierter Silane des Typs  $R-Si(OCH_3)_3$  sowie des Endstoppers  $R_3-Si(OCH_3)$  übertragen. Die Reste R wurden variiert von  $R=H$ ,  $CH=CH_2$ ,  $CH_2-CH=CH_2$  und  $Si(CH_2)_3-SH$ , wobei insbesondere eine Kern-Schale Topologie der Funktionalitäten angestrebt wurde, d. h. ein methylierter Kern mit funktionalisierter Schale. Einige Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Als Träger für Metallocenkatalysatoren reicht offenbar die Funktionalisierung in einem der „Endstopperschritte“ aus, der zu ca. 1000 Funktionalitäten pro Partikel führt. Damit stand dem Projektpartner, Herrn Prof. Alt, eine Palette sehr gut definierter und unterschiedlich funktionalisierter Organosiliconmikronetzwerke zur Verfügung, um die Fluorenylgruppen zu verankern.

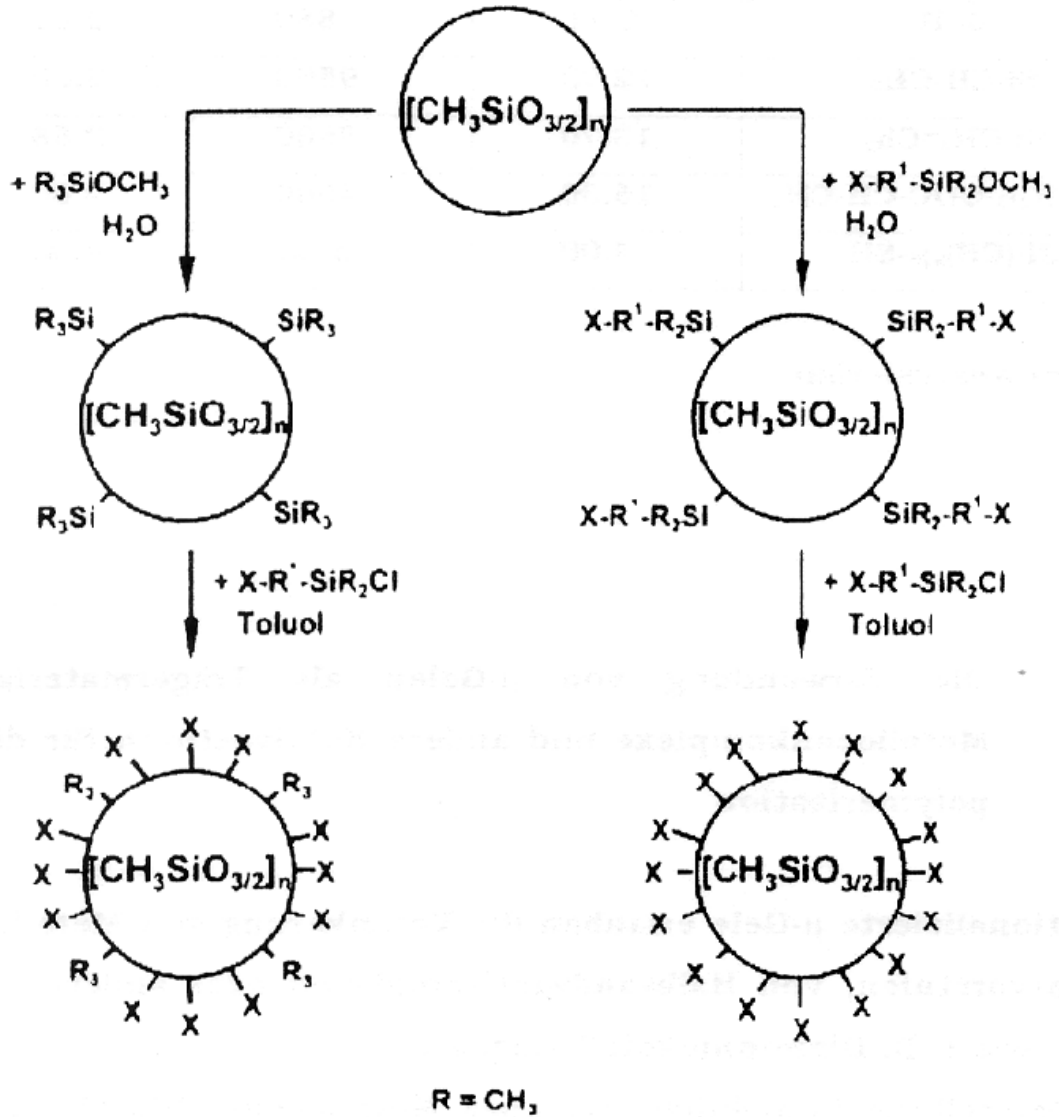
**Abb. 1: Optimierung der Teilchengrößenverteilung durch Variation von pH-Wert und „Endstoppermengung“**





**Abb. 2: AFM-Aufnahme von Organosilicon- $\mu$ -Netzwerken (Durchmesser ca. 25 nm) (aufgenommen von S. Sheiko, M. Möller, Universität Ulm)**

**Abb. 3:** Reaktionsschema zur Darstellung oberflächenfunktionalisierter Organosilicon- $\mu$ -Netzwerke



**Tab. 1:** Dargestellte  $\mu$ -Netzwerke mit funktionalisierter Schale

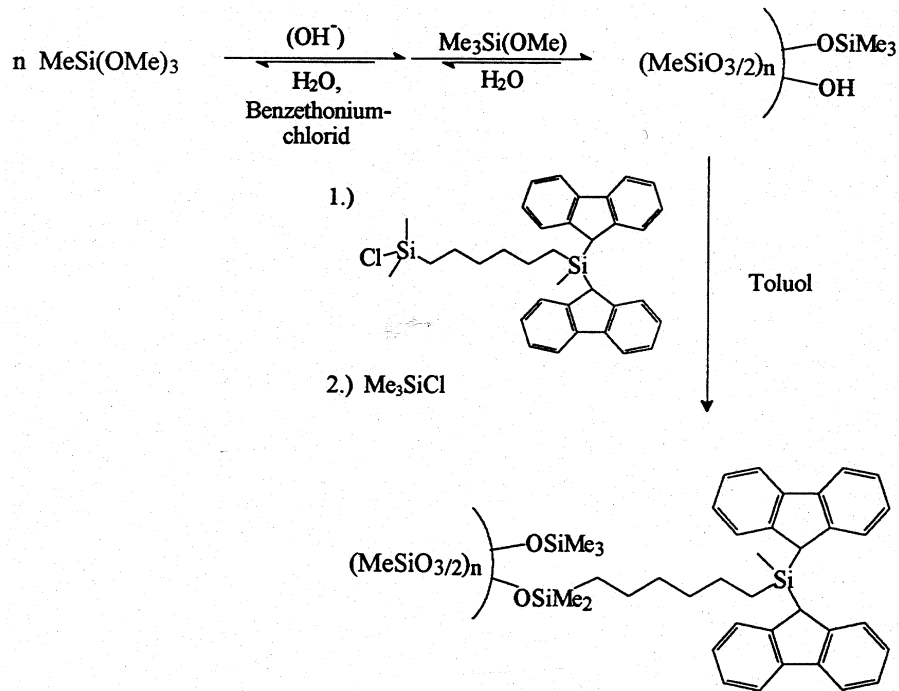
Funktionelle Gruppe	Funktio- nalisierung [% gew./gew.]	Zahl der Funktionalitäten pro Partikel	$M_w \cdot 10^6 /$ g mol <sup>-1</sup>	$R_h /$ nm
Si-H	0.20	2400	1.20	9.3
Si-H	0.11	880	0.80	10.0
Si-CH-CH <sub>2</sub>	12.90	9500	2.00	11.4
Si-CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	13.70	8600	2.58	10.8
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OOC-CH-CH <sub>2</sub>	16.30	4000	2.80	13.0
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SH	4.00	n. a.	n. a.	n. a. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> nicht analysierbar

Zu b: Die Verwendung von  $\mu$ -Gelen als Trägermaterialien für Metallocenkomplexe und andere Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

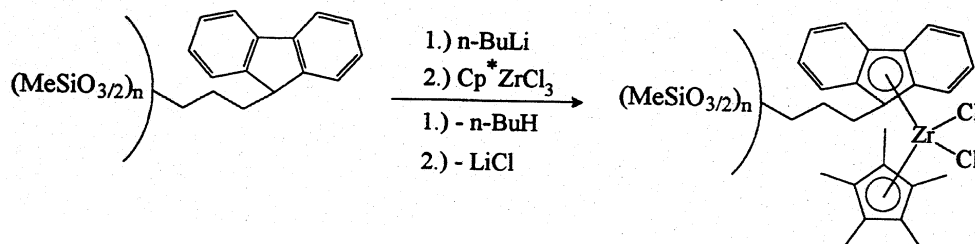
Funktionalisierte  $\mu$ -Gele erlauben die Verankerung von Metallocenkatalysatorvorstufen, von Halbsandwichkomplexen oder anderen Katalysatoren, wie z. B. Diaminnickeldihalogeniden.

Die Darstellung immobilisierter ansa Metallocendichloridkomplexe erfordert zunächst die Synthese einer entsprechenden  $\mu$ -Gel-fixierten, verbrückten Ligandvorstufe. Am Beispiel eines Si<sub>1</sub>-verbrückten Derivats werden die nötigen Reaktionsschritte vorgestellt:



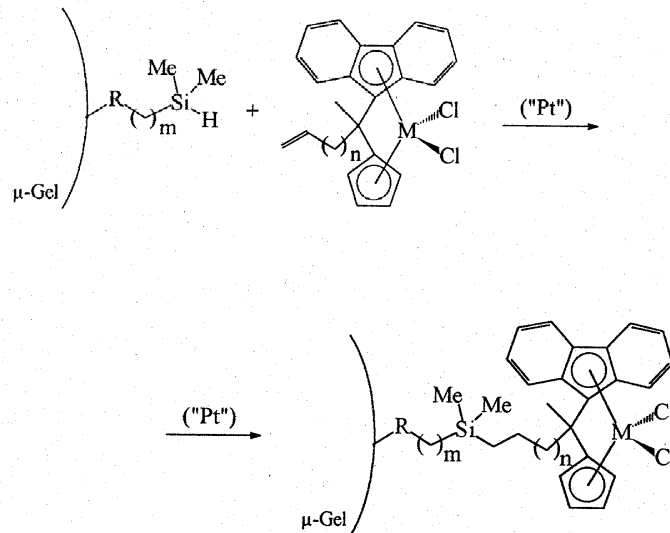
Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung entsprechender Katalysatorvorstufen durch zweifache Aromatisierung der Fluorenylfünfringe und Umsetzung mit Zirconiumtetrachlorid. Die UV-spektroskopische Bestimmung der Belegungsichte liefert für  $\mu$ -Gele mit einem Teilchendurchmesser von 62 nm und einer Konzentration von 0.07 mmol Fluorenylfunktionen/g  $\mu$ -Gel theoretisch eine mittlere Belegungsichte von 1180 Fluorenylfunktionen pro  $\mu$ -Gelpartikel bzw. 1 Fluorenylfunktion/10 nm<sup>2</sup> Teilchenoberfläche (vereinfachende Annahme einer Kugeloberfläche).

Auf ähnliche Weise konnten unverbrückte,  $\mu$ -Gel-fixierte Metallocendichloridkomplexe durch Umsetzung der entsprechenden Ligandvorstufe mit einem Äquivalent Butyllithium und anschließender Reaktion mit  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl) erhalten werden.





Analog ließen sich ansa Metallocenkomplexe mit Olefinfunktionen an  $\mu$ -Gele mit Silanfunktion im Sinne einer Hydrosilylierung verankern:


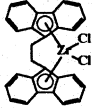




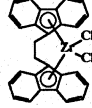
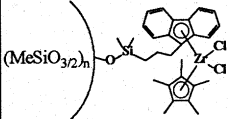


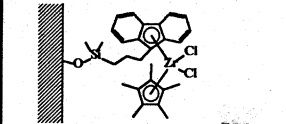
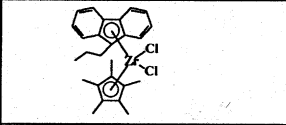
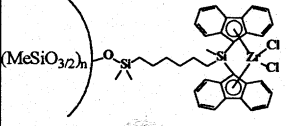
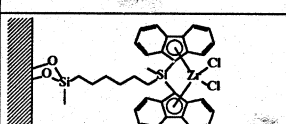
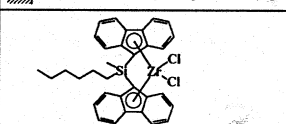
R = Verankerungsgruppe  
M = Zr, Hf  
„Pt“ = Hydrosilylierungskatalysator  
m, n = 1-6

#### 4. Polymerisationsreaktionen von Ethylen

Es wurden Polymerisationsreaktionen mit Metallocenkatalysatoren durchgeführt, die auf  $\mu$ -Gelen verankert waren, aber auch solche, bei denen  $\mu$ -Gele lediglich als Hilfsstoffe zugegeben wurden. Zum Vergleich wurden auch Katalysatorsysteme eingesetzt, die auf Kieselgel als Träger bzw. Hilfsstoff basierten. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt:

**Tab. 2:** Übersicht der Ergebnisse der Polymerisationsversuche unter Zusatz funktionalisierter  $\mu$ -Netzwerke und Kieselgele sowie mit Hilfe heterogener Katalysatorsysteme








Metalloendichlorid-komplex	Zusatz	Aktivität $\left[ \frac{\text{kg[PE]}}{\text{mmol[M]} \cdot \text{h}} \right]$	$\bar{M}_n$ [10 <sup>3</sup> g/mol]	DSC $T_m$ [°C]; $\Delta H_m$ [J/g] <sup>i)</sup> , $\alpha$ <sup>k)</sup>	Fouling
	--	16.4 <sup>a)</sup>	310 <sup>a)</sup>	134.9; 157.4; 0.54	stark
	--	10.9 <sup>b)</sup>	770	137.2; 146.2; 0.50	sehr stark
	3.0 g Me- $\mu$ -Gel	1.0 <sup>a)</sup>	215 <sup>l)</sup>	143.5; (100.1); --	sehr gering
	2.5 g Me-SiO <sub>2</sub>	1.4 <sup>a)</sup>	150	136.9; 177.8; 0.61	sehr gering
	3.0 g C <sub>6</sub> "- $\mu$ -Gel	3.3 <sup>a)</sup>	265 <sup>l)</sup>	128.9; 145.6; 0.50	sehr gering
	2.5 g C <sub>6</sub> "-SiO <sub>2</sub>	8.3 <sup>a)</sup>	90	131.0; 172.8; 0.59	sehr gering
	3.0 g Me- $\mu$ -Gel	1.4 <sup>b)</sup>	605 <sup>l)</sup>	131.7; 135.7; 0.46	sehr gering
	--	0.7 <sup>c)</sup>	395	142.2; 127.3; 0.43	ohne

Metalloendichlorid-komplex	Zusatz	Aktivität $\left[ \frac{\text{kg[PE]}}{\text{mmol[M]}\cdot\text{h}} \right]$	$\overline{M}_n$ [10 <sup>3</sup> g/mol]	DSC $T_m$ [°C]; $\Delta H_m$ [J/g] <sup>i)</sup> , $\alpha$ <sup>k)</sup>	Fouling
	--	0.15 <sup>d)</sup>	540	136.8; 142.9; 0.49	gering
	--	15.5 <sup>e)</sup>	180	142.5; (206.9); --	stark
	--	0.14 <sup>f)</sup>	1230	138.0; 139.1; 0.48	sehr gering
	--	1.44 <sup>g)</sup>	640	135.8; 150.6; 0.51	gering
	--	84.8 <sup>h)</sup>	540	138.2; 163.3; 0.56	sehr stark

**Anmerkungen zu Tabelle 2:** a) [Zr]/[Al] = 1:1250. - b) [Zr]/[Al] = 1:2500. c) [Zr]/[Al] = 1:160.- d) [Zr]/[Al] = 1:150. - e) [Zr]/[Al] = 1:8000. - f) [Zr]/[Al] = 1:50. - g) [Zr]/[Al] = 1:1400. - h) [Zr]/[Al] = 1:20000. i) Werte in () geben die Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\Delta H_m$  wieder. - k) Kristallinitätsgrad  $\alpha$  bezgl. der Schmelzenthalpie von 100% krist. Polyethylen.

<sup>1)</sup> Werte wurden linear korrigiert.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche unter Zusatz funktionalisierter  $\mu$ -Netzwerke und Kieselgele

Metallocen- dichlorid- komplex	Zusatz	Polymer- ausbeute PE [g]	Aktivität $\left[ \frac{\text{kg[PE]}}{\text{mmol[M]} \cdot \text{h}} \right]$	$\overline{M}_n$ [10 <sup>3</sup> g/mol]	DSC $T_m$ [°C]	Fouling
	--	14.1	16.4 <sup>a)</sup>	310	134.9	stark
	3.0 g Me- $\mu$ -Gel	10.0	1.0 <sup>a)</sup>	215 <sup>d)</sup>	143.5	sehr gering
	2.5 g Me-SiO <sub>2</sub>	138.9	1.4 <sup>a)</sup>	150	136.9	sehr gering
	3.0 g C <sub>6</sub> - $\mu$ -Gel	32.8	3.3 <sup>a)</sup>	265 <sup>d)</sup>	128.9	sehr gering
	2.5 g C <sub>6</sub> -SiO <sub>2</sub>	58.0	8.3 <sup>a)</sup>	90	131.0	sehr gering
	--	33.1	10.9 <sup>b)</sup>	770	137.2	sehr stark
	3.0 g Me- $\mu$ -Gel	36.7	1.4 <sup>b)</sup>	605 <sup>d)</sup>	131.7	sehr gering

**Anmerkungen zu Tab. 3:** a) [Zr]/[Al] = 1:1250. - b) [Zr]/[Al] = 1:2500.

c)  $T_{P,max.} = 75^\circ\text{C}$ . - d) Werte wurden linear korrigiert.

Es konnte festgestellt werden, daß  $\mu$ -Gele sowohl als Träger als auch als Hilfsstoffe in den meisten Fällen das Fouling bei der Olefinpolymerisation verhindern oder zumindest stark einschränken. Als nachteilig muß allerdings vermerkt werden, daß die Katalysatoraktivitäten der homogenen Phasen nicht erreicht werden. Offenbar existieren auf den  $\mu$ -Gelen nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) noch Lewis-Basen-Zentren, die

imstande sind, einige Metallzentren der Katalysatormoleküle (starke Lewis-Säuren!) zu blockieren.

### 5. Fazit und Ausblick

Die Verankerung von Metallocenkomplexen auf der Oberfläche von funktionalisierten  $\mu$ -Gelen verhindert das „Fouling“ bei der Olefinpolymerisation. Die Morphologie des erzeugten Polymeren ist ideal: kompakt, schüttfähig und staubfrei.

Als nachteilig ist ein gewisser Aktivitätsverlust des Katalysators durch die Trägerung festzustellen (bis zu 60%). Dieses Verhalten könnte Metallocenkomplex-spezifisch sein. Es sollen Diaminnickeldihalogenid-Komplexe eingesetzt werden, die aufgrund der wesentlich schwächeren Oxophilie des Nickels im Vergleich zu Zirconium diesen Effekt nicht zeigen sollten. Ferner soll die verbleibende Projektzeit (ca. 1 Jahr) dazu genutzt werden, das katalytisch aktive Zentrum von der Netzwerkoberfläche räumlich zu entfernen. Dieses kann realisiert werden, indem eine Schale von Dialkyldimethoxysilanen zu einer sternförmigen Struktur aufkondensiert wird, deren Enden die Funktionalität zur Anbindung des katalytisch aktiven Zentrums tragen. Die geforderte, für die „hart“ vernetzten Strukturen auch beobachtete Heterogenisierung des Partikels sollte dadurch nicht unterbunden werden.