

Razvoj novih poliolefinskih materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev

Development of New Polyolefinic Materials Based on Metallocene Catalysts

V. Musil¹, Inštitut za tehnologijo, EPF, Univerza v Mariboru

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Poliolefini so v zadnjih dvajsetih letih izrazito prodri na svetovno tržišče. Najpomembnejša poliolefina - polietilen in polipropilen zavzemata skorajda 60% porabe polimernih materialov v svetu v primerjavi z manj kot 20% v letu 1960. Nenehna rast proizvodnje poliolefinov je v veliki meri posledica dinamičnega razvoja in stalne inovacije poliolefinskih proizvodnih tehnologij. V preglednem prispevku so prikazani izzivi, smeri in možnosti razvoja novih poliolefinskih materialov. Poudarek je dan obravnavi metalocenov kot novih katalizatorjev za polimerizacijo olefinov in novostim v proizvodnji linearnega polietilena nizke gostote, homopolimerov in statističnih kopolimerov polipropilena ter cikloolefinskih kopolimerov. Opisani so tudi primeri komercialne uporabe poliolefinov z bistveno izboljšanimi tehničnimi lastnostmi.

Ključne besede: metalocenski katalizatorji, polimerizacija olefinov, metalocenski poliolefini, struktura, lastnosti, uporaba

The penetration of polyolefins into the worldwide plastics marketplace in the last twenty years has been spectacular. The two major polyolefins, polyethylene and polypropylene, now account for almost 60% of the global consumption of plastics compared to less than 20% in 1960. This surprisingly continuous growth is due, in great part, to the dynamic development of polyolefin production technologies. In the present paper a short review of the challenges, trends and possibilities of the development of new polyolefinic materials are presented. Metallocene as new catalysts for the polymerization of olefins and new, promising development in the production of linear low density polyethylene, homopolymers and statistic copolymers of polypropylene as well as cycloolefinic copolymers are discussed. Some cases of the commercial application of polyolefins with excellent technical characteristics are illustrated, too.

Key words: metallocene catalysts, olefin polymerization, metallocene polyolefins, structure, properties, application

1 Uvod

Prodor poliolefinov na svetovnem tržišču polimernih materialov je bil v zadnjih dvajsetih letih izreden. Najpomembnejša poliolefina - polietilen (PE) in polipropilen (PP) zavzemata skorajda 60% porabe polimernih materialov v svetu v primerjavi z manj kot 20% v letu 1960¹. Nenehna rast proizvodnje poliolefinov je v veliki meri posledica dinamičnega razvoja in stalne inovacije poliolefinskih proizvodnih tehnologij.

Čeprav je znana že 40 let, sodi katalitična nizkotlačna polimerizacija olefinov po Zieglerju in Natti med najbolj inovativna področja kemije. Razvoj na tem področju je potekal od zelo učinkovitih katalizatorjev na nosilcu in bistveno poenostavljenih postopkov preko opuščanja organskih topil in kontrole morfologije delcev do sedanjih energijsko varčnih postopkov za proizvodnjo linearnega polietilena nizke gostote (PE - LLD). Osnova za nadaljnje vrhunske dosežke in atraktivno uporabo poliolefinov so stalne inovacije v raziskavah katalizatorjev, še zlasti metalocenskih kompleksov.

V preglednem prispevku je prikazan razvoj novih poliolefinskih materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev. V prvem delu so obravnavani metaloceni v primerjavi s konvencionalnimi Ziegler - Nattajevimi (ZN) katalizatorji za polimerizacijo olefinov, medtem ko so v drugem delu prikazane značilnosti pridobivanja,

struktura, fizikalno-kemijske lastnosti in nekateri izbrani primeri uporabe metalocenskih poliolefinov.

2 Metaloceni - novi katalizatorji za polimerizacijo olefinov

Z odkritjem ZN - katalizatorjev so dokazali, da se z organokovinskimi kompleksi lahko kontrolira stereoregularnost makromolekul, kar se je pred tem smatralo kot izvedljivo samo pri biokatalitičnih procesih.

Konvencionalne ZN - katalizatorje sestave $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3 / AlEt_3$ so uporabljali več kot 25 let za proizvodnjo PE in PP. Omogočali so proizvodnjo 1,5 kg polietilena visoke gostote (PE-HD) na 1 g prehodne kovine pri 1 baru v 1 uri (**tabela 1**)².

Tabela 1: Aktivnost katalizatorjev za polimerizacijo etena
Table 1: Activity of individual catalyst for polymerization of ethene

Katalizator	kg PE-HD (1g kovine h bar) ⁻¹	PE-HD (mol kovine h bar) ⁻¹
$TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3 / AlEt_3$	1,5	70
CW - katalizator	30	1440
CH - katalizator	75	3600
Cp_2ZrCl_2/MAO	330	30000

Pomemben napredek v stereospecifični polimerizaciji olefinov je bil dosežen z odkritjem katalizatorjev na nosilcu. Nosilec za te katalizatorje so pripravili z mletjem kristalnega $MgCl_2$ v krogljčnem mlinu in dodatku elektron-akceptorja. Značilni katalizator, označen kot

¹ Prof. dr. Vojko MUSIL, dipl. inž. kem. tehn.
Univerza v Ljubljani, EPF Maribor, Inštitut za tehnologijo
Razlagova 14, 2000 Maribor, Slovenija

katalizator CW, je sestavljen iz $MgCl_2/EB/PC/TEA/TiCl_4-TEA/MT$ (EB = etilbenzen; PC = p - krezol; TEA = trietilaluminij; MT = metil-p-toluat). Takšen katalizator omogoča proizvodnjo 30 kg PE - HD na 1 g kovine v eni uri pri 1 baru (tabela 1). Še večjo aktivnost kažejo tki. CH - katalizatorji, pri katerih je nosilec pripravljen z raztapljanjem $MgCl_2$ in 2 - etilheksanola v dekanu in dodatku etilbenzena in anhidrida ftalove kisline. Z uporabo CH - katalizatorja lahko izdelajo 75 kg PE-HD na 1 g kovine pri 1 baru v 1 uri (tabela 1).

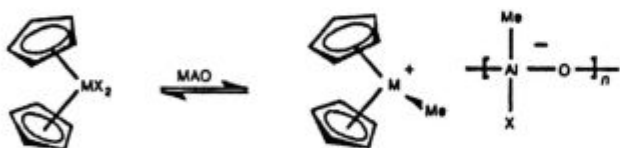
Razvoj katalizatorjev na nosilcu - SHAC katalizatorji (Super High Active Catalysts) - je privedel do razvoja novih tehnoloških postopkov kontinuirne polimerizacije etena in propena, znanih z imenom polimerizacija v plinski fazi.

Pomembno je poudariti, da so bili vsi katalizatorji, ki so v industrijski uporabi, heterogeni. V tem času so bili znani tudi homogeni katalizatorji, vendar je bilo ugotovljeno, da se pri polimerizaciji α - olefinov z uporabo teh katalizatorjev ne doseže želena stopnja stereospecifičnosti.

V začetku 80-tih let je Kaminsky s sodelavci z Univerze v Hamburgu objavil več raziskav o uporabi homogenih katalizatorjev za proizvodnjo PE in PP. Katalizatorji, ki jih je razvil, so znani z imenom metaloceni³⁻⁷.

Metaloceni so skupina kompleksnih spojin, v katerih so organski ligandi (ciklopentadienil Cp, indenil Ind, fluorenil Flu, njihovi substituirani derivati, metil Me), a pogosto tudi klor, vezani s π vezmi na atom prehodne kovine, najpogosteje Zr (cirkonoceni), Hf (hafnoceni), Ti (titanoceni) in drugi.

Ti tki. prekursorji katalizatorjev šele z reakcijo s kokatalizatorjem, kar je najpogosteje metilaluminoksan $(AlOMe)_n$, skrajšano MAO, ustvarjajo centre istovrstne aktivnosti, metalocenijske katione (shema)⁸.

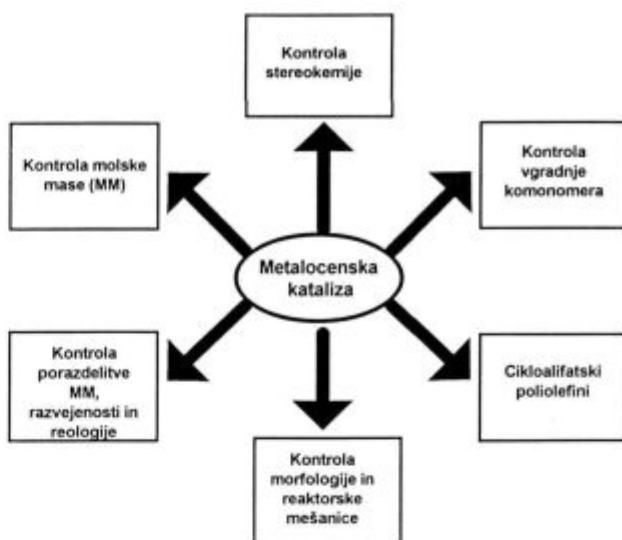


Elektrofilni, koordinativno nenasičeni kation najprej koordinativno veže monomer, nato pa ga vstavi v vez kovina ogljik in tako ustvarja rastočo polimerno verigo.

Znanih je več kot 90 metalocenov. Razlikujejo se po vrsti ligandov (nesubstituirani, substituirani, sterično ovirani in sterično neovirani), po kiralnosti aktivnega katalitičnega centra (pet skupin), po vrsti slabo koordinirajočega aniona (z MAO ali drugi anioni in metaloceni na nosilcu).

Široke možnosti uporabe metalocenske katalize prikazuje slika 1⁹.

Metalocenski katalizatorji so po 15 letih raziskav in razvoja v začetni fazi komercializacije. Sedanja proizvodnja poliolefinov z uporabo metalocenskih katalizatorjev je okoli en milijon ton, kar je 1,5% od skupne proizvodnje. Prvi komercialni proizvodi so plastomeri in



Slika 1: Možnosti uporabe metalocenske katalize
Figure 1: Application of metallocene catalysts

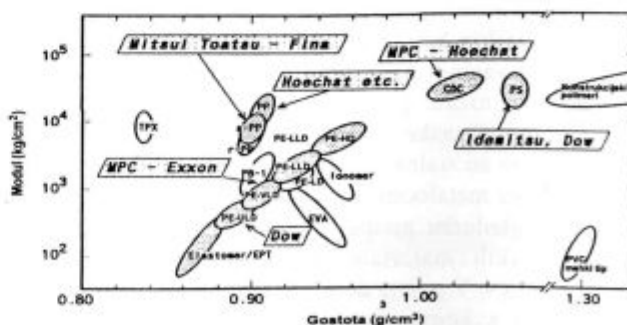
elastomeri na osnovi etena, v pripravi pa so različni polimeri na osnovi propena (stereoregularni PP, kopolimeri, modificirani PP, oligomeri) in cikloolefinski kopolimeri (COC), kakor tudi polistiren (PS) in polimeri na osnovi funkcionalnih monomerov (slika 2)¹⁰.

3 Izbrani primeri metalocenskih poliolefinov

V nadaljevanju so prikazani izbrani primeri uporabe metalocenskih katalizatorjev za proizvodnjo polietilenov, polipropilenov in cikloolefinskih kopolimerov.

3.1 Metalocenski polietileni

Metalocenske katalizatorje lahko uporabijo v vseh tehnologijah za proizvodnjo polietilenov: PE-HD proizvajajo v disperziji, raztopini in plinski fazi, polietilen nizke gostote (PE-LD) pri visokem tlaku, medtem ko



Slika 2: Predvideni razvoj polimerov na podlagi metalocenske tehnologije (črtkano označeni polimeri) in podjetja, ki razvijajo to tehnologijo

Figure 2: The forecast of the development of polymers on the base of metallocene technology and companies which develop this technology

PE-LLD v raztopini, pri visokem tlaku in v plinski fazi. Zlasti je pomembno, da lahko metalocenske katalizatorje nanesejo na nosilce, zato so primerni za sodobne postopke polimerizacije v plinski fazi ob le neznatnih spremembah tehnološke opreme.

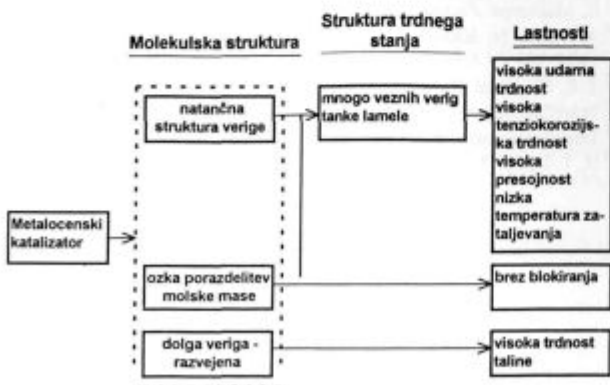
Najpomembnejša karakteristika metalocenskih katalizatorjev je možnost kontrole dobljenih proizvodov. Tako lahko z metalocenskimi katalizatorji pripravijo različne tipe PE-LD vse do gostote $0,890 \text{ g/cm}^3$. Ker je znano, da se z zmanjševanjem gostote povečuje prepustnost za kisik, so takšni materiali primerni za pakiranje živil.

Druge lastnosti metalocenskih polietilenov so visoka presojnost, majhen delež organoleptičnih komponent, zelo visoka žilavost in povečana sposobnost varjenja. Tovrstni polietileni so uporabni za različne namene, npr. za toplotnoskrčljive folije in v mnogih primerih uspešno zamenjujejo polivinilklorid (PVC).

V okviru razvoja proizvodnje z metalocenskimi katalizatorji so pomembni dosežki na področju PE-LLD. Med novimi tipi PE-LLD so proizvodi, ki jih predelujejo kot konvencionalne PE-LD. Izdelujejo tudi nove tipe PE-LLD v napravah za polimerizacijo etena v plinski fazi, pri čemer uporabljajo kombinacije metalocenov in visokoaktivnih ZN-katalizatorjev.

Zanimivi so rezultati raziskav, ki prikazujejo razmerja med molekulsko strukturo in fizikalnimi lastnostmi različnih tipov PE-LLD, izdelanih z metalocenskimi katalizatorji. Preučevali so PE-LLD kot kopolimere etena in 1-heksana, pripravljene v plinski fazi¹⁰. PE-LLD na podlagi metalocenov imajo odlične lastnosti, kot so: visoka udarna trdnost, tenziokorozijska trdnost in visoka presojnost. Udarna trdnost folije metalocenskega PE-LLD je okoli 3-krat večja v primerjavi s folijo iz PE-LLD gostote $0,923 \text{ g/cm}^3$, izdelano s klasičnim katalizatorjem.

Razmerja med molekulsko strukturo, strukturo trdnega stanja in nekaterimi lastnostmi metalocenskega PE-LLD prikazuje **slika 3**¹⁰.



Slika 3: Razmerja med molekulsko strukturo, strukturo trdnega stanja in lastnostmi PE-LLD, proizvedenega z metalocenskim katalizatorjem
Figure 3: The relation between molecular structure, morphology and properties of PE-LLD produced by metallocene catalyst

3.2 Metalocenski polipropileni

Izotaktični PP

Najpogosteje izdelujejo izotaktični PP (iPP), ki je tog ter ima kristaliničnost od 60 do 65% in tališče od 160 do 165°C. Zmehčišče iPP po Vicatu je nad 145°C in zaradi odlične hidrolitične stabilnosti ga uporabljajo na medicinskem področju, kjer zahtevajo sterilizacijo s paro. Žilavost in temperaturna obstojnost mu omogočata uporabo na različnih področjih (npr. votla embalaža, ohišja, avtomobilski deli).

Podobno kot pri etenskih kopolimerih so prednosti in pomanjkljivosti metalocenskega (m) iPP posledica ozke porazdelitve molske mase. V primerjavi z ZN kataliziranimi iPP kažejo miPP boljše presojnost, žilavost, upogljivost in obstojnost pri obsevanju. Zaradi višje stopnje čistoče so primerni zlasti za živila. Pomanjkljivost miPP je slabša sposobnost predelave.

Z metalocenskimi katalizatorji lažje prilagodijo lastnosti materialov za določeno uporabo, kar prikazuje **tabela 2** na primeru Hoechstovega asortimenta PP¹¹.

Tabela 2: Primerjava lastnosti nekaterih miPP in iPP

Table 2: Comparison of properties of individual miPP and iPP

Tip PP	Metalocen A	Metalocen B	Metalocen C	Konvencionalni
Lastnost				
Tm /°C	139	151	160	162
Mm/Mn	2,2	2,3	2,5	5,8
E modul /MPa	1060	1440	1620	1190
Udarna žilavost Izod/ kJ/m ²	129	86	100	103
Prepustnost svetlobe, 1mm plošča /%	56	44	35	34

Ataktični PP

ZN - katalizatorji proizvajajo pri pripravi iPP do 6% ataktičnega PP (aPP) kot stranskega proizvoda. aPP je amorfni material z nizko molsko maso, voskaste do elastomerne konsistence, s slabšimi mehanskimi lastnostmi. Uporabljajo ga npr. kot bitumenski modifikator za strešne kritine in za lepila. Ker omogoča razvoj novih metalocenskih katalizatorjev pripravo čistega iPP, se aPP ne pojavlja več kot stranski proizvod. Zato je prišlo do zmanjšanja oskrbe z aPP in iskanja ustreznih metalocenskih katalizatorjev, ki so sposobni direktnega proizvodnje aPP.

Poleg drugih podjetij je Himont¹² razvil visokospecifični katalizator, s katerim je možno izdelati visokomolekularni aPP. Medtem ko je visokomolekularni aPP (HMW - aPP) popolnoma amorfni, vsebuje nizkomolekularni aPP (LMW - aPP) določeni del kristalne faze.

Po Himontovih podatkih ima HMW - aPP dobre električne lastnosti. Razen kot modifikator v zlitinah s homopolimerom iPP ali heterofaznim PP kopolimerom je primeren za zmanjšanje trdote ter povečanje elastičnosti in sposobnosti raztezanja. Predvidevajo, da bo tovrstni material uporaben na medicinskem področju,

kjer sta toplotna obstojnost in mehkost posebnega pomena, medtem ko so nizke temperature vendarle neobičajne.

Sindiotaktični PP

Sindiotaktični PP (sPP) je visokopresojni material z odlično toplotno obstojnostjo. Medtem ko z ZN - katalizatorji njegovo pridobivanje ni bilo možno, so v zadnjem času razvili metalocenske katalizatorske sisteme za komercialno proizvodnjo sPP.

Kristaliničnost sPP je od 30 do 40%, zato je mehkejši v primerjavi z iPP, čeprav je tališče kristalinitov sPP pri 168°C. sPP je lahko nadomestek za statistične kopolimere etilena/propilena. S kombinacijo žilavosti, upogljivosti, presojnosti in drugih lastnosti se odpirajo zanj področja uporabe: v obliki folij, injekcijsko stiskanih in ekstrudiranih proizvodov, ki so sicer značilna za mehki PVC, kopolimer etilen/vinilacetat (EVA) in PE-LLD. sPP je zaradi odlične toplotne obstojnosti in mehкости, kakor tudi obstojnosti na obsevanje, primeren predvsem za medicinsko uporabo.

Modificirani PP

V podjetju BASF¹³ (Nemčija) so razvili serijo novih metalocenskih katalizatorjev na nosilcu, npr. Me₂SI (2 - MeInd)₂ ZrCl₂/MAO na različnih nosilcih, kot SiO₂, Al₂O₃, MgCl₂ in drugi. Preučujejo jih v lastnem modernem fleksibilnem postopku polimerizacije in kopolimerizacije propena v plinski fazi (Novolen), pri čemer uporabljajo kontinuirne pilotne naprave. Postopek omogoča proizvodnjo visokomolekularnega imPP, PP voskov in z elastomeri modificiranega PP. Modificirane PP ali blokkopolimere sintetizirajo v kaskadnih reaktorjih. V prvem reaktorju nastaja toga PP matrica, v drugem reaktorju pa dodajajo etilen/propilen elastomer in nadaljuje se polimerizacija z metalocenskim katalizatorjem. Amorfná morfološka zgradba delcev elastomera v modificiranem PP, dobljenem z metalocenskimi katalizatorji (s standardnimi katalizatorji so domene elastomera kristalne), odpira nove možnosti priprave kopolimerov izboljšane udarne žilavosti.

3.3 Novi cikloolefinski kopolimeri

Podjetji Mitsui Petrochemical (Japonska) in Hoechst AG (Nemčija) skupaj razvijata nove kopolimere cikloolefinov in etena. Hoechst lahko že sedaj gospodarno izdela dva tipa cikloolefinskih kopolimerov (COC) z

lastnimi specialno oblikovanimi metalocenskimi katalizatorji. Prvi tip je popolnoma alternirajoči, delno kristalni, presojni kopolimer, drugi pa je amorfni kopolimer z naključno porazdelitvijo monomerov. Lastnosti obeh kopolimerov so: nizka gostota, odlična presojnost, zelo nizek dvolum, neznatna adsorpcija vode, visoka togost, temperatura toplotne deformacije do 180°C in lahka predelava. Glede na navedene lastnosti je potencialna uporaba COC predvsem primarno tržišče polikarbonata (PC), to pa so kompaktni diski, optične leče, proizvodi za medicino in drugo¹⁴.

4 Sklep

Sistemi metalocenskih katalizatorjev omogočajo pridobivanje novih polimernih materialov s prilagojenimi lastnostmi. Metalocenski polimeri so konkurenčni obstoječim polimernim materialom, vendar bodo zaradi višjih cen najprej našli področja uporabe za specialne proizvode.

Danes je glavna uporaba metalocenskih katalizatorjev na področju konvencionalnih in posebnih poliolefinov. Proizvodne tehnologije je možno uresničiti v obstoječih ali delno modificiranih napravah, vključujoč tudi tehnologije v plinski fazi, s čimer se znižajo investicije za realizacijo celotne inovacijske verige za pripravo metalocenskih poliolefinov.

5 Literatura

- ¹ P. Galli, J. C. Haylock, E. Albizzati, A. DeNicola: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 98, 1995, 1309
- ² D. Fleš: *Polimeri*, 16, 1995, 91-92
- ³ H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt: *Angew. Chem.*, 19, 1980, 390
- ⁴ W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 4, 1983, 417
- ⁵ J. Hinning, W. Kaminsky: *Polym. Bull.*, 9, 1983, 464
- ⁶ W. Kaminsky, H. Luker: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 5, 1984, 225
- ⁷ W. Kaminsky, K. Kulper, S. Niedoba: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 3, 1986, 377
- ⁸ V. Jarm, Z. Janović: *Nafta*, 46, 1995, 429
- ⁹ R. Mülhaupt: *Plastverarbeiter*, 45, 1994, 100
- ¹⁰ A. Todo, N. Kashiwa: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 101, 1996, 301
- ¹¹ T. E. Clayfield: *Kunststoffe*, 85, 1995, 1042
- ¹² Tehnično-informativni material Himont
- ¹³ Tehnično-informativni material BASF Plastics
- ¹⁴ H. T. Land, D. Niedernberg: *Kunststoffe*, 85, 1995, 1048-1054