

# Applikationsbericht

Auszug aus **news** Dezember 2011



## Copolymerisation von Propen mit polaren Comonomeren und kinetische Untersuchungen mit in-line ATR-FTIR Spektroskopie.

Ulrich Schulze, Karin Sahre, Matthias Johannsen, Brigitte Voit

Die Copolymerisation von Propen mit polaren Comonomeren wird im Rahmen der Grundlagenforschung am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. im Teilinstitut Makromolekulare Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Brigitte Voit und der Bearbeitung durch Dr. Ulrich Schulze untersucht.

Gruppen geschützt werden, was durch den Einsatz von Aluminiumalkylen ermöglicht wird. Der erste Schritt zur Synthese der Copolymere ist die Aktivierung des Metallocens mit Methylaluminoxan (MAO). Die gebildete aktive Spezies startet im Folgenden die sogenannte Insertionspolymerisation. Aufgrund

der genannten Anforderungen an die Polymerisationsbedingungen wird die Polymerisation in einer speziellen Polymerisationsanlage durchgeführt, die ein Arbeiten unter den erforderlichen Bedingungen und mit gasförmigen

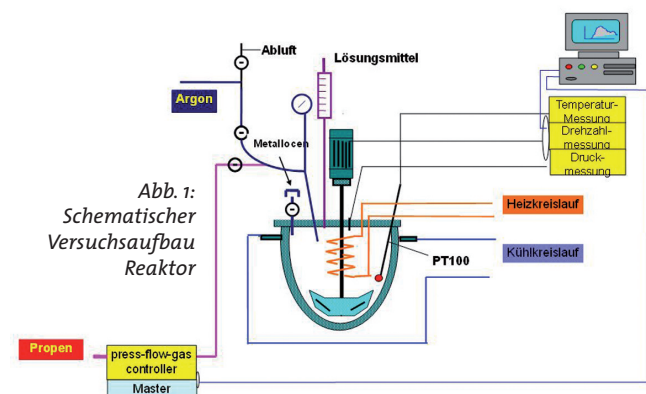


Abb. 1:  
Schematischer  
Versuchsaufbau  
Reaktor

Die Arbeiten sind von besonderem Interesse für die Polarmodifizierung von Polyolefinoberflächen insbesondere von Polypropylen. Sie zielen auf die Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Polyolefin-Beschichtungen und der Wechselwirkung an den Phasengrenzflächen der Polyolefine zu anderen Polymeren in Blends, Polymerkompositen und Mehrschichtfolien.

Eine wichtige Voraussetzung für die hier angewandte metallocen-katalysierte Propen-Polymerisation ist das Arbeiten unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, da diese als Katalysatorgifte wirken. Des Weiteren deaktivieren auch polare Gruppen der Monomere den Katalysator. Deshalb muss dieser gegenüber diesen

Monomeren ermöglicht. Kernstück dieser Anlage sind Rührautoklavengefäße der Fa. Büchi mit Volumina von 200 ml bis 2 l aus Glas bzw. Hastelloy.

Auf diesem Wege wurden ataktische bzw. isotaktische Homopolymere aus 10-Undecen-1-ol als Precursors für potentielle polare Makromonomere synthetisiert [1]. Sie weisen eine hohe Konzentration polarer Gruppen als endständige Hydroxylgruppen in den Seitenketten auf. Die polaren Endgruppen der Hauptketten tragen abhängig vom Katalysortyp entweder interne oder endständige Doppelbindungen. Beide Polymertypen sind interessant für potentielle Anwendungen als Compatibilizer für anorganische Nanopartikel oder als

Emulgatoren.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten sind kinetische Untersuchungen der Polyolefin-Copolymerisation. So ist es möglich, aus der Geschwindigkeit der Nachdosierung des Olefins durch einen 'press flow gas controller' von Büchi, Informationen zur Polymerisationsgeschwindigkeit und zur Katalysatoraktivität zu gewinnen.

Schwieriger ist jedoch die Situation im Falle flüssiger Monomere wie z.B. eines polaren Comonomers. Hier versagt diese Verfahrensweise, da zum einen keine Informationen zur Geschwindigkeit der Homo- bzw. Copolymerisation des polaren Monomers und zum anderen eine kontrollierte Nachdosierung ohne Kenntnis des momentanen Monomerumsatzes nicht möglich ist. Zur Lösung dieses Problems wurde zur Reaktionskontrolle bei der Copolymerisation von Propen mit dem flüssigen Comonomer 10-Undecen-1-ol die in-line ATR-FTIR Spektroskopie eingesetzt.

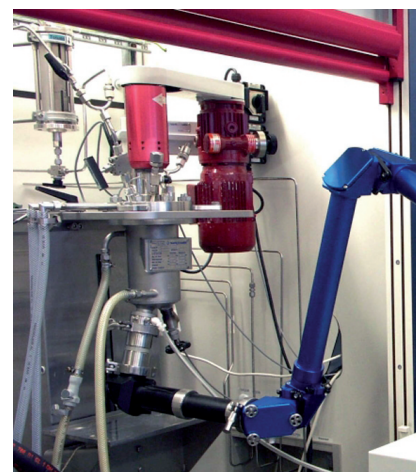


Abb. 2: Reaktor und MIR-Sonde

In Zusammenarbeit von Büchi und der Fa. Mettler-Toledo wurde hierzu ein spezielles 1l-Reaktionsgefäß kon-

struiert, das eine Öffnung für den Einsatz der ATR-Sonde am Reaktorboden besitzt. Die Sonde ist mit einem Spektrometer über ein Lichtleitsystem verbunden. Auf diesem Wege ist es möglich, chemische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen. Dabei werden in festgelegten Zeitabständen FTIR-Spektren aufgenommen und charakteristische Absorptionsbanden der Reaktionspartner nach verschiedenen Algorithmen ausgewertet. Im vorliegenden konkreten Fall wurden Streck- und Deformationsschwingungsbanden der Vinylgruppen des Comonomers 10-Undecen-1-ol zur Analyse der momentanen Monomerkonzentration in der Reaktionslösung genutzt. Über die Bestimmung deren integraler Absorbanzen und durch die Verwendung einer für diese Reaktionen speziell erarbeiteten Kalibrierung wurden Aussagen zur Polymerisationsgeschwindigkeit des polaren Monomers und zur Katalysatoraktivität sowohl in der Homopolymerisation als auch in der Copolymerisation mit Olefinen erhalten [2].

[1] Ulrich Schulze, Matthias Johannsen, Robert Haschick, Hartmut Komber, Alben Lederer, Brigitte Voit  
*Synthesis of poly(10-undecene-1-ol) by metallocene-catalyzed polymerization*  
*Eur. Polym. J.* 2010, 46, 578.

[2] Karin Sahre, Ulrich Schulze, Klaus-J. Eichhorn, Brigitte Voit  
*Kinetic Studies of Metallocene-Catalyzed Copolymerization of Propene with 10-Undecene-1-ol Using In-Line FTIR Spectroscopy*  
*Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1265.