

Katalysatoren produzieren maßgeschneiderte Kunststoffe

Kreative Baumeister

72
Metallocene

Obwohl Kunststoffe die unterschiedlichsten Eigenschaften besitzen, bestehen sie meist aus wenigen Grundbausteinen. Ob die Polymerketten harte oder elastische, temperatur- oder zugfeste Materialien bilden, darüber entscheidet der Katalysator, der die kleinen Moleküle zu Makromolekülen verknüpft. **Bayer-Forscher haben neue Katalysatoren entwickelt, die Kunststoffe mit Eigenschaften nach Wunsch liefern.**

Empfindlich: Der neuartige Katalysator wird als Reinstoff unter einer schützenden Atmosphäre aus Edelgas gelagert.



Wunschefüller:
Dr. Dr. Aleksander
Ostoja Starzewski
entwickelte die
neuartigen D/A-
Metallocene,
mit denen er maß-
geschneiderte
Kunststoffe her-
stellen kann.

D/A-Metallocen

Im Grunde gleicht die Herstellung von Kunststoffen dem Spiel mit einem großen Haufen identischer Legosteine. Obwohl die kleinen Quader alle gleich sind, entstehen daraus völlig unterschiedliche Bauwerke. Der Fantasie der Kinder sind keine Grenzen gesetzt, unendlich viele neue Objekte können sie aus den immer gleichen Bausteinen kreieren.

Ganz ähnlich machen es Chemiker, die Polymere herstellen – jene Werkstoffe, die man als Kunststoffe bezeichnet. Auch bei ihnen dreht sich alles darum, aus den ewig gleichen Bausteinen Materialien zu zaubern, die anders aussehen und immer wieder neue Eigenschaften haben. Das wichtigste Werkzeug der Polymer-Experten sind Katalysatoren – molekulare Schrittmacher, die chemische Reaktionen gezielt steuern und beschleunigen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Bei der Produktion von Polymeren haben Katalysatoren die Aufgabe, die identischen Ausgangsmoleküle miteinander zu größeren Strukturen, den Makromolekülen, zu verknüpfen. Welche Form diese polymeren Strukturen bekommen, wie lang die Makromoleküle sind, wie sie untereinander durch Seitenzweige und Knoten verhakt und vernetzt werden, das alles bestimmt der Katalysator.

Der habilitierte Diplom-Chemiker Dr. Dr. Aleksander Ostoja Starzewski ist einer der kreativen Katalysator-Designer und Projektleiter im Ressort Innovation bei Bayer Polymers, die ständig neue und verbesserte „Knüpf-

maschinen“ für neue Wunsch-Polymere entwickeln. Er hat sich auf Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen spezialisiert. Dazu zählen auch die altbekannten Kunststoffe Polyethylen und Polypropylen. Ihre Grundbausteine aus wenigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen sind kleine Ethylen- beziehungsweise Propylen-Moleküle, die von den Chemikern als Olefine bezeichnet werden. Je nachdem, wie der Katalysator diese Moleküle verknüpft, sind die entstehenden Kunststoffe dünn und knistern, wie etwa die Gemüsetüte im Supermarkt, oder sie sind hart, wie das Verpackungsgehäuse einer Compact Disc.

Eigenschaften von Kunststoffen gezielt einstellen

Vor wenigen Jahren gelang Ostoja Starzewski ein großer Wurf. Er entwickelte eine Gruppe von vielseitig einsetzbaren Katalysatoren, die so genannten D/A-Metallocene. In diesen Hochleistungs-Katalysatoren sind wertvolle Eigenschaften verschiedener Metallocen-Typen miteinander vereint. Polymersynthesen lassen sich damit noch gezielter steuern, die Qualität der erzeugten Kunststoffe wird deutlich verbessert.

Lange Zeit war die Herstellung von neuen Kunststoffen aus der Klasse der Polyolefine ein Spiel mit Versuch und Irrtum. Bis ein Kunststoff mit den gewünschten Eigenschaften entstand, mussten die Forscher immer wieder ihre Versuchsbedingungen variieren und

dann ausprobieren, ob das erhoffte Produkt entstand. Der Weg war mühsam. Mitte der 50er-Jahre gelang der erste Durchbruch mit der Entdeckung der „Ziegler-Natta-Katalysatoren“. Dabei handelt es sich um Stoffgemische mit teils unbekanntem Molekülstrukturen, an denen sich die Olefine zu unterschiedlich langen Makromolekülen verknüpfen. Das Problem:

Kleine Menge – große Wirkung

Am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr entdeckte der Chemiker Karl Ziegler 1953, dass sich kleine Ethylen-Bausteine anders als bisher schon bei Raumtemperatur und ohne äußeren Druck zu langen Polyethylenketten verknüpfen lassen. Ein spezieller Katalysator aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen machte das möglich. Für diesen Fortschritt erhielt er zusammen mit seinem Kollegen Giulio Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie. 1985 zeigten der Konstanzer Forscher Hans H. Brintzinger und sein Hamburger Kollege Walter Kaminsky, dass sich Metallocene hervorragend als Katalysatoren für die stereospezifische Synthese von Polypropylen eignen. Metallocene sind den Ziegler-Natta-Katalysatoren weit überlegen. Mit 100 Gramm von einem Metallocen können zum Beispiel hunderttausend Kilogramm Kunststoff synthetisiert werden. Durch die bei Bayer entwickelten D/A-Metallocene wird die spezielle Leistungsfähigkeit der verschiedenen Metallocen-Typen kombiniert und in der Gesamt-Performance deutlich übertroffen.

Luftdicht: Werner Amann überprüft die Hochvakuum-Apparaturen (r.), die zur Herstellung der sehr empfindlichen Katalysatoren benötigt werden.



Diese Ziegler-Natta-Katalysatoren haben mehrere aktive Zentren, an denen die Polymerisation gleichzeitig abläuft. Das Ergebnis ist ähnlich wie bei einer Schar von Kindern, die in einem großen Haufen wild mit Legosteinen bauen: eine bunte Mischung von Polymer-Molekülketten mit den unterschiedlichsten Längen und Verzweigungen. Keine Chance, gezielt bestimmte Eigenschaften erreichen zu können.

Anfang der 80er-Jahre begann dann die große Zeit einer anderen Katalysatorklasse, die lange unbeachtet geblieben war – die der Metallocene. Diese Katalysatoren haben jeweils nur ein aktives Zentrum, an dem die Aus-

gangsmoleküle miteinander verknüpft werden. Fein säuberlich entstehen so weitgehend identische Molekülketten. Das erleichterte die Optimierung alter und die Entwicklung neuer Polyolefine entscheidend. Die Polymer-Welt sprach von der Metallocen-Revolution.

Metallocene sehen aus wie ein molekulares „Maul“: Zwei ringförmige Molekülteile bilden gleichsam „Ober- und Unterkiefer“. Dazwischen sitzt ein Olefin-schnappendes Metallatom: das aktive Zentrum, an dem die einzelnen Olefine zu Polymeren verknüpft werden. Mit den ersten Metallocen-Katalysatoren konnte vor allem das kleine Ethylen zu linearen Polyethylenketten ähnlicher Länge verbunden werden. Das verbesserte die Qualität des Polyethylen – Folien und Plastiktüten wurden reißfester.

Später wurden Ober- und Unterkiefer der Metallocene am hinteren Ende zusammengebunden, „verbrückt“ wie die Chemiker sagen. Dadurch öffnet sich das „Maul“ in einem festgelegten Winkel, die Vorderseite klafft auseinander. Das aktive Metallzentrum ist besser zugänglich. Auch größere Olefine können andocken.

„Mit den verbrückten Metallocenen wurde es möglich, streng isotaktische Polyolefine herzustellen“, sagt Bayer-Chemiker und Privatdozent Ostoj Starzewski. Isotaktische Polyolefine sind lange, völlig gleichförmige Ketten aus Kohlenstoffatomen. An jedem zweiten Atom sitzen Seitenästchen, die alle in dieselbe Richtung deuten. Diese Ordnung hat es in sich: Die gleichförmigen

Moleküle kristallisieren durch diese perfekte Mikrostruktur zu einem hochschmelzenden Polymer. Aus isotaktischem Polypropylen können Rohre, Campinggeschirr oder Kunststoffgehäuse gefertigt werden, die härter und steifer sind als alles, was man vorher von Polypropylen kannte. Doch jedes neu strukturierte Polymer-Molekül musste mühsam über einen neuen Katalysator erarbeitet werden, denn der Metallocen-Katalysator war nur für die Bildung ganz bestimmter Polymere geeignet, da seine Struktur festgelegt war.

Metallocen-Katalysator als winziges Molekül-Maul

„Was fehlte, war eine Katalysatorklasse, die die besten Eigenschaften der verschiedenen Metallocene in sich vereinte“, berichtet Ostoj Starzewski. Seine Idee: Ein Metallocen zu schaffen, dessen „Maul“ sich weiten und verengen lässt, also einen flexiblen Olefin-Verknüpfer, der nach Wunsch große oder kleine, verzweigte oder unverzweigte Makromoleküle präzise wunschgemäß aufbaut.

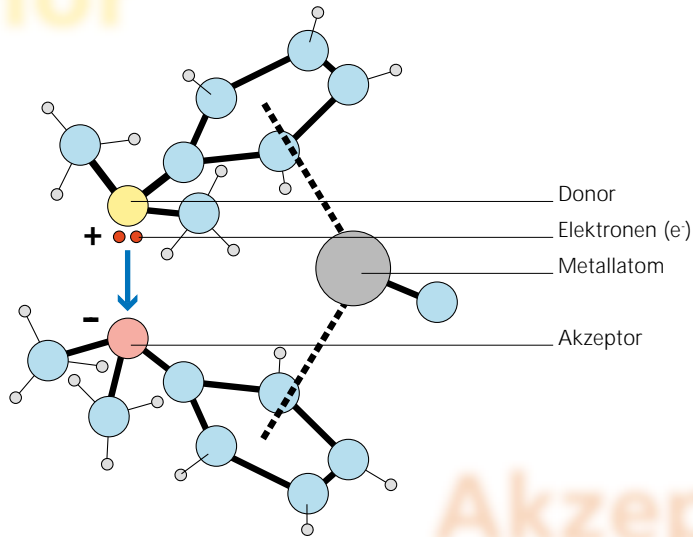
Ostoj Starzewski und seine Mitarbeiter legten sich ins Zeug. Bald zeigte sich, wie die Idee zu verwirklichen war: Die Forscher veränderten die Metallocen-Brücke so, dass sie das Öffnen des Molekül-Mauls steuern konnten. Das schafften sie durch den Einbau von so genannten Lewis-Basen und Lewis-Säuren in das Metallocen-Molekül. Dadurch werden Elektronen verschoben, und es entstehen entgegengesetzt ge-

Kunststoffverbrauch weltweit

Weltweit wurden im Jahr 2001 rund 214 Millionen Tonnen synthetischer Polymere verbraucht, das besagt ein Artikel aus Heft 3/2003 der „Nachrichten aus der Chemie“. Die Menge verteilte sich auf unterschiedliche Kunststoffsorten.

Kunststoffsorte	Anwendungsbeispiel	Anteil
Polyethylen (PE)	Tragetaschen	24 %
Polypropylen (PP)	Rohre	14 %
Polyethylenterephthalat (PET)	Getränkeflaschen	14 %
Polyvinylchlorid (PVC)	Fußbodenbeläge	12 %
Polystyrol (PS)	Einwegverpackungen Lebensmittel	6 %
Technische Kunststoffe (inkl. Blends)	Automobilbau	7 %
Synthetische Elastomere	Reifen	4 %
Polyurethan (PUR)	Matratzen	4 %
Sonstige		15 %

Donor



Akzeptor

Geregelter Einlass für Moleküle

D/A-Metallocene sehen aus wie ein molekulares „Maul“: Ringförmige Molekülteile bilden „Ober- und Unterkiefer“. Dazwischen sitzt ein Metallatom. Von einem „Kiefer-Molekülteil“ werden Elektronen auf das andere übertragen. Durch den Elektronenfluss ziehen sich die beiden Molekülteile unterschiedlich stark an und verbiegen dabei das Metallocen. Ist die Anziehungskraft zwischen Donor (Elektronengeber) und Akzeptor (Elektronennehmer) gering, wird das Maul wenig geöffnet und lässt hauptsächlich kleine Moleküle passieren. Ziehen sie sich besonders stark an, öffnet sich der „Schlund“ und ermöglicht so auch den großen Molekülen den Zugang zum aktiven Metallzentrum.

ladene Molekülteile, die sich je nach Ladung unterschiedlich stark anziehen und dabei das Metallocen verbiegen. Da dieser Vorgang von dem Molekül wieder rückgängig gemacht werden kann, kann sich das „Maul“ periodisch öffnen und schließen. Die Chemiker sprechen dabei von Elektronen-Donoren (Elektronen-Lieferant) und Elektronen-Akzeptoren (Elektronen-Aufnehmer). Der Name für die D/A-Metallocene war geboren.

Nach der grundlegenden Idee und ihrer Verwirklichung folgte die mühevollen Feinarbeit. Zunächst mussten die Bayer-Chemiker herausfinden, welche molekularen Zutaten zum optimalen D/A-Metallocen gebraucht wurden, welche Donoren und Akzeptoren die gewünschten Eigenschaften bei den fertigen Polymeren bewirken. „Natürlich verändert außerdem auch die Temperatur, bei der die Polymerisation abläuft, die Aktivität und die Arbeitsweise eines Katalysators“, erzählt Ostoj Starzewski.

Inzwischen aber lassen sich beinahe beliebige Kombinationen von Eigenschaften bei den Olefin-Polymeren realisieren. Etwa beim Polypropylen. Ostoj Starzewski: „Je nach Wahl des Katalysators können wir aus dem simplen und kostengünstigen Baustein Propylen steinharte Polymere mit ultralangen Makromolekülen und langen Seitenästen herstellen oder auch weiche Elastomere, mit denen etwa Kunststoffstoßstangen von Autos zäh und damit stoßunempfindlich werden.“ Seine Hoffnung: Vielleicht werden sich damit

eines Tages auch die PVC-Massenkunststoffe ersetzen lassen, die vielseitig sind, aber beim Verbrennen Probleme bereiten.

Inzwischen hat Ostoj Starzewski weltweit mehr als zehn Patente angemeldet. Bayer will die flexiblen D/A-

von Kunststoffen keine grundsätzlich neuen Verfahren. An der Wirtschaftlichkeit der Verfahren muss jedoch noch gearbeitet werden. Durch die Wandlungsfähigkeit der Polyolefine entstand in wenigen Jahrzehnten ein riesiger Markt: Heutzutage werden



Zugfestigkeit: Joachim Peckhaus prüft die Qualität des Kunststoffteils vor dem Versuch.

Katalysatoren demnächst einsetzen. Ein Teil der molekularen Tausendsassas soll aber durchaus auch in Lizenz an andere Firmen vergeben werden. Welche Möglichkeiten in den D/A-Metallocenen stecken, lässt sich heute nur erahnen. Schon die erste Metallocen-Revolution der Katalysatoren hatte weit reichende Folgen für die praktische Anwendung. Inzwischen gibt es Polyethylene, die kugelsicher und zugleich strapazierfähiger sind als Schutzwesten aus herkömmlichen Carbonfasern. Ein weiterer Vorteil der neuen Katalysatoren: Sie erfordern bei der Produktion

weltweit jährlich über 80 Millionen Tonnen dieser Kunststoffe produziert. Damit gehören sie zu den bedeutendsten chemischen Produkten. Durch die D/A-Metallocen-Katalysatoren eröffnet sich ihnen jetzt noch eine weitere große Zukunft.

<http://www.sbox.tu-graz.ac.at/home/k/kappaun/mcene.pdf>

Auf der Website der TU Graz gibt es ein Vortragsmanuskript zu Metallocenen als PDF-Datei.

www