

Neue Polypropylen-Copolymere mit polaren Comonomeren

Polypropylene (PP) is known as a non-polar polymer with mechanical properties that can be tailored over a wide range, but with only weak interactions to other compounds. Therefore it is interesting to improve the surface of PP in order to develop, for instance, basic materials for varnishable and bondable parts. One way to get such polymers is the direct copolymerization of olefins with polar comonomers. In this case, a necessary requirement is to prevent or minimize the poisoning effect of the polar groups to the metallocene catalyst. It is known from the literature that the achieved content of polar comonomers due to this effect is relatively low [1-3].

In our experiments the influence of comonomers with different functional groups and their concentrations in propene copolymers on the surface tension of these copolymers were investigated.

We used the metallocene polymerization to get copolymers of propene. For the copolymerizations the ether comonomers diethylene glycol monoundecenyl ether (DEGUE), diethylene glycol undecenyl methyl ether (DEGUME) and octaethylene glycol undecenyl methyl ether (OEGUME) were specially synthesized. Further comonomers used were 10-undecene-1-ol and 10-undecenoic acid.

Einleitung und Zielstellung

Die chemische Funktionalisierung von Polyolefinen mit polaren Gruppen kann sehr unterschiedlich erfolgen. Industriell wird vorrangig die radikalische Pfropfung von polaren Monomeren auf Polypropylen (PP) [4] praktiziert. Von Nachteil ist hierbei jedoch, dass Kettenabbau- und Vernetzungsreaktionen nicht vermeidbar sind. Die erhaltenen Pfropfäste weisen außerdem eine mittlere Verteilung der Seitenkettenlängen auf und sind chemisch sehr heterogen.

Im IPF wurde als ein interessanter Weg zur Funktionalisierung von PP die direkte Copolymerisation von Propen mit neuen funktionellen Comonomeren eingeschlagen.

Die Synthese der Copolymere erfolgte über die Metallocen-Katalyse. Hierbei bestand jedoch das Problem, dass polare Comonomere den Katalysator vergiften und ihn deaktivieren können. Es ist demzufolge notwendig, den Katalysator vor Deaktivierungsreaktionen zu schützen.

Das Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von Copolymeren mit einem hohen Gehalt an funktionellen Gruppen zur Erhöhung der Hydrophilie von Polyolefin-, speziell von PP-Oberflächen. Diese Zielstellung ist ein Teil des BMBF-Verbundprojektes *Neue grundlegende Ansätze zur Aktivierung von Polyolefinoberflächen*. Hierzu wurden Propen-Copolymere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und abgestufter Seitenkettenlänge als Modellverbindungen synthetisiert, das Copolymerisationsverhalten untersucht und Kontaktwinkel als Maß für die Hydrophilie der PP-Oberfläche gemessen.

Keywords

polypropene
copolymerization
metallocene
polar comonomers

Bearbeiter

U. Schulze
D. Pospiech
H. Komber
L. Häussler
D. Voigt
M. Eschner
V. Rose

Förderer

Bundesministerium für Bildung und
Forschung

Kooperation

Deutsches Wollforschungsinstitut
an der RWTH Aachen
Gerhard-Mercator-Universität
Duisburg,
Messer Griesheim GmbH
Kometra AG

Synthese der Copolymere

Die Synthesen erfolgten in einem Büchi-Glasautoklaven (Volumen 1 l) in trockenem Toluol als Lösungsmittel und Methylaluminumoxan (MAO) als Cokatalysator. Sämtliche Arbeiten erfolgten unter vollständigem Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss.

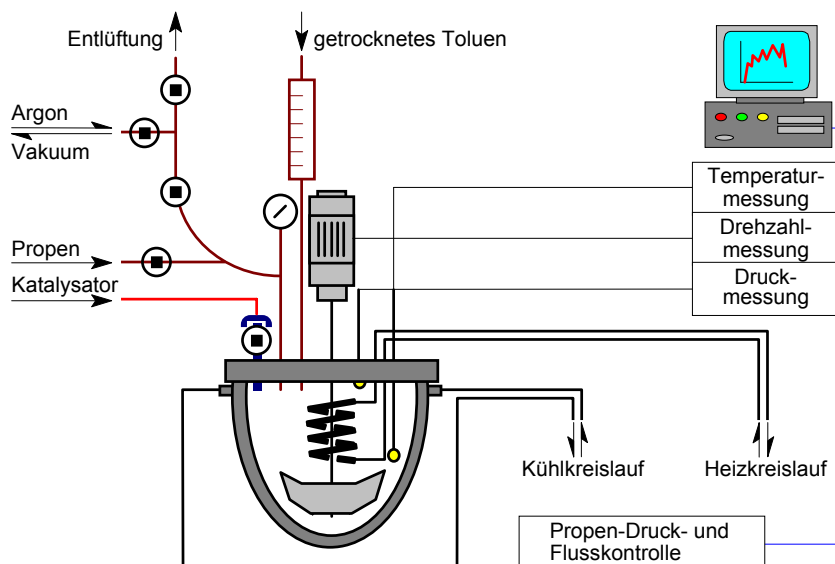
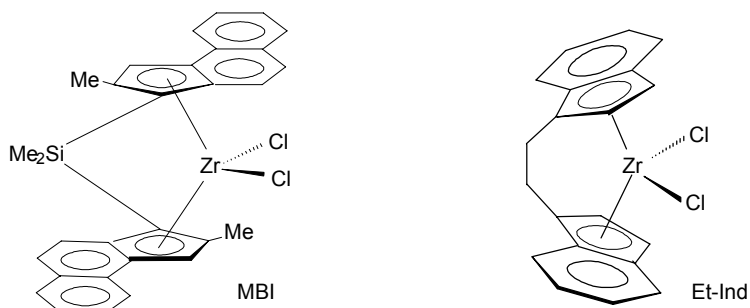


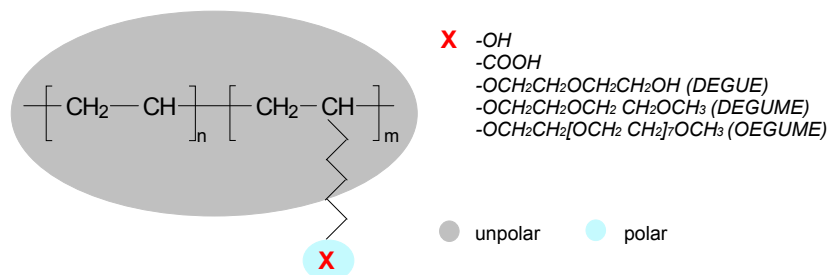
Abb. 1:
Anlage für die metallocen-
katalysierte Polymerisation

Als Katalysatoren wurden die isotaktisch polymerisierenden Metallocene [5]



$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-BenzInd})_2\text{ZrCl}_2$ (MBI) und $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (Et-Ind) eingesetzt.

Die Untersuchungen zur direkten Copolymerisation von Propen mit verschiedenen polaren Comonomeren schließen an die in den vergangenen Jahren im IPF durchgeführten Arbeiten zur direkten Copolymerisation von Propen mit oxazolin-funktionalisierten Monomeren [6-8] an.



Schema 1:
Synthetisierte Copolymere

In den jetzigen Arbeiten wurde Propen mit neuen polaren Comonomeren abgestufter Länge copolymerisiert (Schema 1):

- Diethylenglykolmonoundecenylether (DEGUE)
- Diethylenglykolundecenylmethylether (DEGUME)
- Oktaethylenglykolundecenylmethylether (OEGUME)

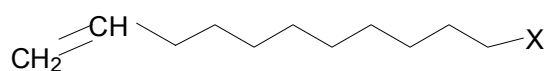
Die Ether-Comonomere wurden im IPF speziell für die Copolymerisation mit Propen synthetisiert. Mit den in der Literatur bereits bekannten Comonomeren [1, 2, 9] 10-Undecen-1-ol und 10-Undecensäure wurden gezielt Copolymere synthetisiert, die in ihren Eigenschaften so eingestellt werden konnten, dass sie effektiv zur Erfüllung der Zielstellung beitragen.

Mit DEGUE und 10-Undecen-1-ol wurden zahlreiche Copolymerisationen mit dem Ziel der weiteren Erhöhung des Comonomergehaltes durchgeführt. Der Reaktionsverlauf der Copolymerisationen wurde *on-line* verfolgt. Die Copolymere besitzen stofflichen Neuheitsgrad.

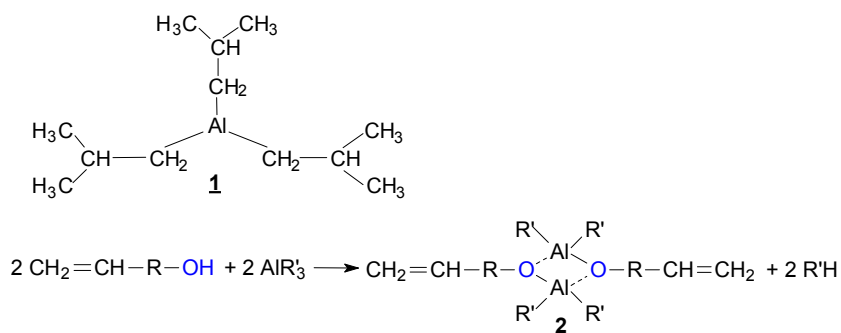
Vermeidung bzw. Reduzierung der Deaktivierung des Katalysators

Die Deaktivierung des Katalysators (Metallocen) beruht auf der Konkurrenz zwischen olefinischer Doppelbindung und polarer Gruppe im Kontakt mit dem Metallocenkation, das die polymerisationsaktive Spezies in der metallocenkatalysierten Polymerisation ist. Während der Kontakt mit der olefinischen Doppelbindung zur Polymerisation bzw. Copolymerisation führt, wird durch die Wechselwirkung mit der polaren Gruppe ein stabiler Komplex zwischen dem Comonomer und dem elektrophilen Metallocenkation gebildet und damit der Katalysator deaktiviert. Zur Reduzierung der Deaktivierungsreaktion wurden zwei Strategien verfolgt.

Für die Copolymerisationen wurden erstens nur Comonomere mit langen Spacern zwischen den beiden konkurrierenden nukleophilen Zentren eingesetzt. Da derartige Ether-Comonomere kommerziell nicht erhältlich sind, wurden sie im IPF für diesen Zweck synthetisiert.



Zweitens wurden nur Comonomere verwendet, die mit einem Aluminiumalkyl in einer Vorreaktion in Kontakt kamen. Als Aluminiumalkyl wurde vorrangig Triisobutylaluminium (**1**) (TIBA) eingesetzt. Aus 10-Undecen-1-ol und TIBA wird beispielsweise ein Alkoholat gebildet, das die polare OH-Gruppe abschirmt (**2**).



Copolymerisationsverhalten

Der erreichte Comonomergehalt an polaren Comonomeren lag zwischen 0,2 und 8,3 Mol-% (1,6 bis 26,8 Ma.-%). Die oberen Werte beziehen sich dabei auf die Copolymerisation mit 10-Undecen-1-ol.

Neue Propen-Copolymere wurden mit speziell synthetisierten Ether-Comonomeren (DEGUE, OEGUME) synthetisiert. Der maximal erreichbare Comonomereinbau war im Falle von DEGUE 1,6 Mol-% (9,1 Ma.-%). Copolymere aus Propen und 10-Undecensäure enthielten nach dem jetzigen Stand der Arbeiten 2,5 Mol-% (9,7 Ma.-%). Der Comonomereinbau wurde über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen (Abb. 2)

Die Vorreaktion der Comonomere mit Triisobutylaluminium (TIBA) reduziert die Deaktivierung des Katalysators durch die polaren Comonomeren, allerdings mit unterschiedlicher Effizienz. In den Copolymerisationen mit 10-Undecen-1-ol und 10-Undecensäure werden hohe Comonomerkonzentrationen in der Vorlage durch den Katalysator toleriert. Copolymerisationen mit Ether-Comonomeren gestatten eine weit geringere Comonomerkonzentration, bei der noch keine Deaktivierung des Katalysators erfolgt. Die Ursache hierfür liegt in der schwachen Nebervalenzwechselwirkung der Ethergruppen mit Aluminiumalkylen. Diesem Verhalten entsprechend konnten mit 10-Undecen-1-ol und 10-Undecensäure höhere Comonomergehalte im Copolymer erzielt werden als mit Ether-Comonomeren (Abb. 3).

Abb. 2:
 $^1\text{H NMR}$ Spektrum eines DEGUE
Copolymeren

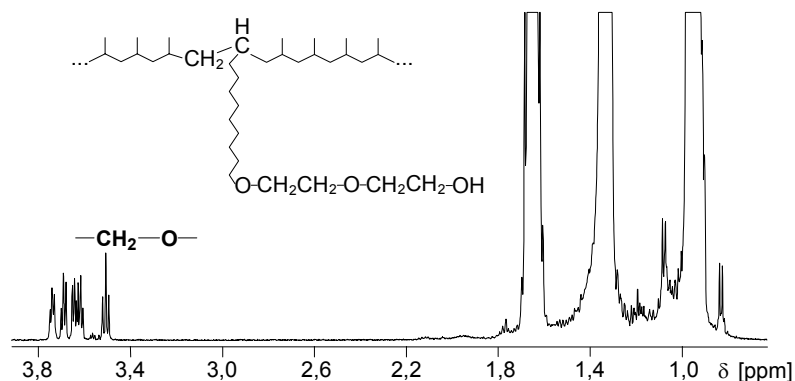
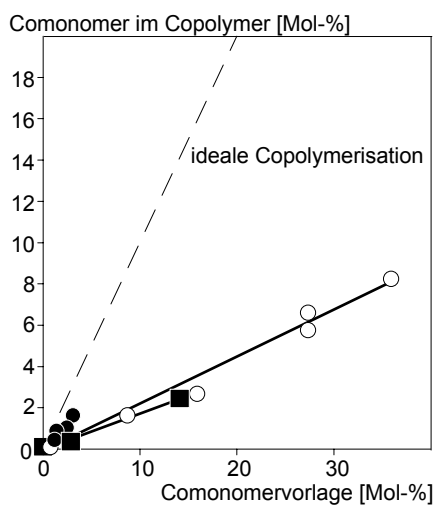


Abb. 3:
Copolymerisationsverhalten der
untersuchten Comonomere
○ 10-Undecen-1-ol, ● DEGUE; ■
10-Undecensäure



Folgende Comonomergehalte konnten mit den einzelnen Comonomeren erreicht werden:

Comonomer	Max. Comonomergehalt [Mol-%]	Max. Comonomergehalt [Ma.-%]	Reaktionsbedingungen
10-Undecen-1-ol	8,3	26,8	$T_{\text{pol}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Et-Ind, MBI
10-Undecensäure	2,5	9,7	$T_{\text{pol}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Et-Ind
DEGUE	1,6	9,1	$T_{\text{pol}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Et-Ind, MBI
OEGUME	0,2	2,8	$T_{\text{pol}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, MBI
zum Vergleich: Oxazoline [6, 7]	0,5	3,2	$T_{\text{pol}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Et-Ind

Tab. 1:
Maximal erreichte Comonomergehalte

Für Propen-Copolymere mit 10-Undecen-1-ol konnte der Comonomergehalt gegenüber den in der Literatur bekannten Ergebnissen [1-3, 6] drastisch erhöht werden.

Im Vergleich zu den früheren Arbeiten zur Copolymerisation von Propen mit Oxazolinen [7, 8] wurden jetzt, mit Ausnahme von OEGUME, wesentlich höhere Einbauraten an Comonomer erzielt.

Aktivität [kg PP · (mol Zr)¹ · h⁻¹ · bar⁻¹]

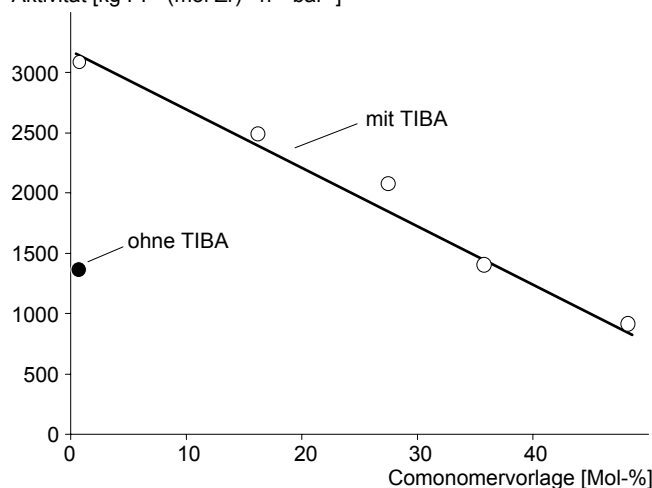


Abb. 4:
Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von der Konzentration an 10-Undecen-1-ol in der Vorlage (Vorreaktion mit TIBA bzw. ohne, Katalysator: Et-Ind, $T_{\text{pol}}: 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Aktivität [kg PP · (mol Zr)¹ · h⁻¹ · bar⁻¹]

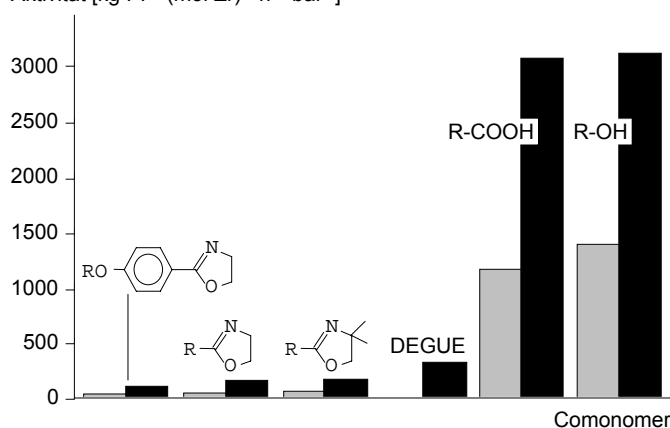


Abb. 5:
Katalysatoraktivität in der Copolymerisation von Propen mit verschiedenen funktionellen Comonomeren
■ ohne TIBA, □ mit TIBA

Neben den Einbauraten ist auch die Katalysatoraktivität von großem Interesse. Sie gibt Auskunft über Polymerausbeute pro Gramm Katalysator und Zeit. Bekanntlich ist die direkte Copolymerisation mit polaren Comonomeren durch einen hohen Verlust der Katalysatoraktivität gegenüber der Homopolymerisation von

Propen gekennzeichnet. Durch eine Vorreaktion mit TIBA war es möglich, diese Tendenz wesentlich zu reduzieren. Mit allen Comonomeren wurden auf diesem Wege höhere Aktivitäten erhalten (Abb. 5)

Probe	T [°C]	Comonomer im Copolymer [Mol-%]	Aktivität ^{a)} [kg PP·mol Zr ⁻¹ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	M _n [g/mol]	M _w /M _n
10-Undecen-1-ol Kat.: Et-Ind					
1	30	5,8	2508	19000	2,0
2	50	8,3	2830	11000	3,0
3	70	6,3	2326		
10-Undecen-1-ol Kat.: MBI					
4	30	4,6	88	111200	1,9
5	50	8,2	124	19500	4,1
DEGUE Kat.: Et-Ind					
6	30	0,38	339	15000	1,5
7	50	1,03	128	8000	1,1
8	70	0,35	314	4000	1,6

Tab. 2:
Einfluss der Reaktionsbedingungen (Comonomer, Katalysator, Polymerisationstemperatur) auf den Comonomereinbau, Katalysatoraktivität und Molekulargewicht

^{a)} bei 2g PP

Zunehmender Comonomereinbau verursachte auch ein Absinken des Molekulargewichtes. Wie aus den Ergebnissen ablesbar ist, konnte diese Tendenz durch die Katalysatorauswahl (MBI) und eine relativ niedrige Polymerisationstemperatur (30 °C) abgeschwächt werden (Tab. 2).

Oberflächeneigenschaften der PP-Copolymere

Die Copolymere wurden aufgrund ihrer kontrollierten Struktur als Modellverbindungen eingesetzt. Die Änderungen der Oberflächeneigenschaften der synthetisierten Copolymere im Vergleich zu PP wurden anhand von Messungen des Randwinkels von Wasser auf Schmelzfolien untersucht. Als hydrophil werden Oberflächen definiert, deren Kontaktwinkel (Fortschreitrandwinkel θ_a) einen Wert $\theta_a < 90^\circ$ besitzt.

In Abb. 6 ist der θ_a gegenüber dem Comonomergehalt für PP-co-10-Undecen-1-ol und PP-co-DEGUE aufgetragen. Die Copolymere sind signifikant hydrophiler als PP. Es zeigt sich hierbei deutlich der stärkere Einfluss der Ether-Comonomere (durch den höheren Sauerstoffgehalt in den längeren Seitengruppen) auf die Erniedrigung des Randwinkels (Erhöhung der Hydrophilie der PP-Oberfläche), verglichen mit dem Einfluss des 10-Undecen-1-ols.

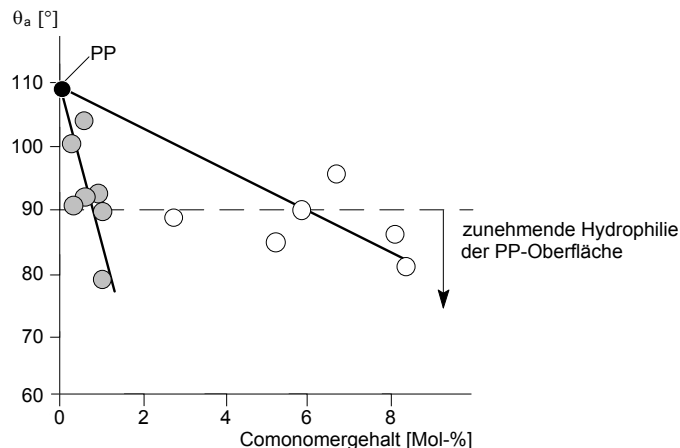


Abb. 6:
Randwinkel θ_a von Wasser auf PP-Copolymer-Oberflächen in Abhängigkeit vom Comonomergehalt im Copolymer
● PP, ○ PP-co-10-Undecen-1-ol, ● PP-co-DEGUE

Ausblick

Eine weitere Steigerung der Hydrophilie wird erwartet, ohne dass eine Steigerung des Comonomergehaltes erfolgen muss, wenn Comonomere eingesetzt werden, die eine kurze Fluor-Endgruppe an dem hydrophilen Substituenten aufweisen. Die Synthese derartiger Comonomere ist Gegenstand der laufenden Arbeiten.

Literatur

- [1] Aaltonen, P.; Fink, G.; Löfgren, B.; Seppälä, J.: *Macromolecules* 29 (1996), S. 5255.
- [2] Goretzki, R.; Fink, G.: *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999), S. 881.
- [3] Hakala, K.; Löfgren, B.; Helaja, T.: *European Polym. J.* 34 (1998), S. 1093.
- [4] Lu, B.; Chung, T.C.: *J. Polym. Sci.* 38 (2000), S. 1337.
- [5] Kaminsky, W.: *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996), S. 3907.
- [6] Kaya, A.; Jakisch, L.; Komber, H.; Pompe, G.; Pionteck, J.; Voit, B.; Schulze, U.: *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000), S. 1267.
- [7] Kaya, A.; Jakisch, L.; Komber, H.; Voigt, D.; Pionteck, J.; Voit, B.; Schulze, U.: *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001), S. 972.
- [8] Kaya, A.; Pompe, G.; Schulze, U.; Voit, B.; Pionteck, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 86 (2002), S. 2174.
- [9] Santos, J.M.; Ribeiro, M.R.; Portela, M.F.; Pereira, S.G.; Nunes, T.G.; Deffieux, A.: *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), S. 2195.

