# Herstellung von maßgeschneidertem terminal-funktionalisiertem Polyethylen mittels der katalysierten Aufbaureaktion

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

> vorgelegt von Robert S. A. Meyer

> > aus Hamburg

Universität Hamburg Februar 2013

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra von Oktober 2009 bis Februar 2013 durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra
Gutachter: Prof. Dr. Peter Burger

Tag der Disputation am 08. März 2013

1. Prüfer:	Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra
2. Prüfer:	Prof. Dr. Wolfgang Maison
3. Prüfer:	Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz

"Any intelligent fool can make things bigger and more complex... It takes a touch of genius – and a lot of courage to move in the opposite direction. The process of scientific discovery is, in effect, a continual flight from wonder."

Albert Einstein

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs	sverzeichnis	V	
1. Abstrac	ct	IX	
1. ZusammenfassungX			
2. Einleitu	ung	1	
2.1 His	istorisches	3	
2.1.1	Hochdruckverfahren	3	
2.1.2	ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren	3	
2.1.3	Phillips-Katalysatoren	4	
2.1.4	Metallocenkatalysatoren	5	
2.1.5	Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle	6	
2.1.6	Aktuelle Forschungsschwerpunkte in der Polyolefinchemie	7	
2.2 Pc	olyethylen und seine Eigenschaften	8	
2.2.1	Herstellungsprozesse	8	
2.2.2	Eigenschaften	9	
2.2.3	Modifizierung der Eigenschaften	10	
2.3 Ch	hemische Funktionalisierung	12	
2.3.1	Aufbaureaktion	12	
2.3.2	Katalysierte Aufbaureaktion	14	
2.3.3	Entwicklungsschritte in der koordinativen Ethenpolymerisation	19	
2.4 Bil	Idung der polymerisationsaktiven Katalysatorspezies	24	
2.5 Re	eaktionen des aktiven Katalysators	25	
2.6 Eir	nflüsse des Katalysatorsystems auf das Produktspektrum	27	
2.6.1	Einfluss des Metallzentrums auf die Produkteigenschaften	27	
2.6.2	Einfluss des Ligandens auf die Produkteigenschaften	28	

	2.6.3	Polymerisationsmechanismus	28
	2.6.4	Abbruchmechanismen	29
2	2.7 Effe	ekte der Reaktionsbedingungen auf das Produktspektrum	31
	2.7.1	Szenariobetrachtung 1: Cokatalysatorkonzentrationsvariation	31
	2.7.2	Szenariobetrachtung 2: Variation des Ethendrucks	32
	2.7.3	Szenariobetrachtung 3: Fortlaufende Reaktionszeit	33
	2.7.4	Szenariobetrachtung 4: Variation der Reaktionstemperatur	34
3.	Motivatio	on	35
4.	Ergebni	sse und Diskussion	
4	4.1 Allg	emeines zu den Untersuchungen der Reaktion	
	4.1.1	Errichtung des Polyolefinlaboratoriums	39
	4.1.2	Charakterisierung der Produkte	43
4	4.2 Das	s Katalysatorsystem	49
	4.2.1	Wahl des Katalysatorsystems	49
	4.2.2	Einfluss der Präkatalysatorkonzentration	53
	4.2.3	MAO als Cokatalysator	54
	4.2.4	TEA als Cokatalysator	57
	4.2.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	62
	4.2.6	Online-Reaktionsverfolgung: Einfluss der Temperatur	65
	4.2.7	Einfluss der Reaktionszeit	76
	4.2.9	Einfluss der Monomerkonzentration	86
	4.2.10	Einfluss der Triethylaluminiumkonzentration auf die Aktivität	88
4	1.3 Her	stellung von terminal-funktionalisierten Polyethylen	90
	4.3.1	Herstellung von Aluminiumalkylen	91
	4.3.2	Herstellung von $\alpha$ -Olefinen	116
4	1.4 Um	setzung der terminal-funktionalisierten Polyethylene	126
	4.4.1	Herstellung von Alkoholen	126
	4.4.2	Herstellung von Epoxiden	133
	4.4.3	Herstellung von PE-PBA-Blockcopolymeren	135

	4.4.4	Herstellung von PE-PEG-Blockcopolymeren		
	4.4.5	Fazit Funktionalisierung138		
5.	Abschließende Kommmentare			
6.	. Experimentalteil			
6	.1 Erri	chtung des Polyolefinlaboratoriums14		
	6.1.1	Polymerisationsanlagen142		
	6.1.2	Polymeranalytik148		
6	.2 Poly	/merisationsreaktionen147		
	6.2.1	Allgemeines		
	6.2.2	Herstellung der Aluminiumalkyle150		
	6.2.3	Herstellung der $\alpha$ -Olefine		
6	.3 Fun	ktionalisierung156		
	6.3.1	Herstellung der Alkohole		
	6.3.2	Herstellung der Epoxide158		
	6.3.3	Herstellung von Blockcopolymeren159		
7.	Sicherhe	eit und Entsorgung163		
8.	Quellenverzeichnis und Anhang167			

# Abkürzungsverzeichnis

Al/Fe	Aluminium-Eisen-Verhältnis (Cokatalysator-Katalysator-Verhältnis)		
cBA	cyclisches Butylenadipat		
	deuteriertes Chloroform		
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetrie)		
FID	flame ionization detector		
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie		
GC	Gaschromatographie		
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie		
HT-GPC	Hochtemperatur-Gel-Permeations-Chromatographie		
ICI	Imperial Chemical Industries		
I-Gated	inverse gated		
<i>K<sub>Endgruppen</sub></i>	gemittelte Signalintensitäten (NMR) aller Endgruppen		
K <sub>Para</sub>	gemittelte Signalintensität (NMR) der Methylendgruppen		
K <sub>Ole</sub>	gemittelte Signalintensität (NMR) der vinylischen Endgruppen		
K <sub>Alk</sub>	gemittelte Signalintensität (NMR) der Hydoxyendgruppen		
MAO	Methylaluminoxan		
MS	Massenspektrometrie		
mL <sub>n</sub>	Normmilliliter (genormt auf das Volumen bei 20 °C)		
M <sub>n</sub>	zahlenmittlere Molmasse		
M <sub>W</sub>	gewichtsmittlere Molmasse		
NMR	Kernspinresonanz(-spektroskopie), (nuclear magnetic resonance)		
PBA	Poly(1,4-butylenadipat)		
PCI	Polycaprolacton		

PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PE-LD	Hochdruckpolyethylen (low density polyethylene)
PE-LLD	lineares Polyethylen niederer Dichte (linear low density polyethylene)
PE-HD	Niederdruckpolyethylen (high density polyethylene)
PP	Polypropylen
s-PP	syndiotaktisches Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RT	Raumtemperatur
SHOP	shell higher olefin process
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethen-d <sub>2</sub>
ТСВ	1,2,4-Trichlorbenzol
TEA	Triethylaluminium
ТМА	Trimethylaluminium
X <sub>Para</sub>	Paraffingehalt
$\overline{\chi}_n$	Polymerisationsgrad
X <sub>ges.</sub>	Anteil an gesättigten neugebildeten Endgruppen
δ	chemische Verschiebung
$\nu_{W}$	Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstumsschrittes
$\nu_{\text{KT}}$	Reaktionsgeschwindigkeit des Kettentransfers zum Aluminium
$\nu_{\text{HE}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der β-Hydrideliminierung zum Ethen
$\nu_{\text{HM}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall

### Verwendete Verbindungen

2,6-Bis[1-(2,6-dichlorphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid **1** 

2,6-Bis[1-(2,6-diethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid **2** 

2,6-Bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid **3** 

2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid **4** 

Trityltetrakis(perfluorophenyl)borat 5

Tri(perfluorophenyl)boran 6

Aluminiumsulfat Octadecahydrat 7

2,6-Bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid **8** 



#### 1. Abstract

A one-pot synthesis of terminal functionalized PE is described. A catalytic version of the "Aufbaureaktion" produces polymeryl alumina. Hydroxy-terminated PE was synthesized by reaction with compressed air and subsequent hydrolysis of the alumina alcoxides in 73% yield. Tailor-made linear polymeryl alumina were produced by 2,6-bis[1-(2,6-diethylimino)-ethyl]pyridyl iron dichloride. Catalyst activities up to 50 t/(mol·bar·h) were observed after treatment with TEA. Molecular weight regulation was obtained by TEA concentration and temperature. Molecular weight ( $M_n$ ) decreased in the range of 22,000-1,200 g/mol with increasing TEA concentration from 1 to 10 mmol/L and decreased in the range of 12,000 to 1,200 g/mol with increasing temperature from 10 °C to 40 °C, respectively the increasing temperature and TEA concentration shift the catalyst performance from a polymerization catalyst (chain length  $C_{100+}$ ) to an oligomerization catalyst (chain length  $C_{50-100}$ ). Deactivation processes are fast at temperatures above 20 °C. The catalyst activity decreases from larger than 20 t/(mol·bar·h) at 10-20 °C to 5 t/(mol·bar·h) at temperatures above 30 °C. Activity decreases in the range (of) 31-0.12 t/(mol·bar·h) by increasing TEA concentration from 1.3-13 mmol/L, respectively.

2,6-Bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)-ethyl]pyridyl iron dichloride and 2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)-ethyl]pyridyl iron dichloride in combination with MAO or TEA are highly active oligomerization catalyst systems for synthesizing low molecular  $\alpha$ -olefins if aluminum concentration is lower than 2 mmol/L. Waxy and powdery  $\alpha$ -olefins in purities of 99 mol% are obtained in activities up to 75 t/(mol·bar·h). Molecular weight (M<sub>n</sub>) decreases minor in the range of 650-500 g/mol by increasing cocatalyst concentration in the range of 5.4-108 mmol/L, respectively M<sub>n</sub> increased lineary from 400 to 800 g/mol with increasing ethylene pressure from 0.5-3 bar. The oxidization of the  $\alpha$ -olefins with a mixture of formic acid (10 mol%) and hydrogen peroxide (100 mol%) gives epoxides in 58% yield.

Functionalized PE and block copolymers with higher surface energy than PE were synthesized by polymer analogous reactions. The polarity could be increased further by conversion of the functionalized PE with polar comonomers to block copolymers. Cyclic butylene adipate can be grafted on the hydroxy-terminated PE. PE-PEG diblock and triblock copolymers were synthesized by the conversion of epoxides with polyetheramines. Contact angles of water on these functionalized PE and these block copolymers are in the range of 90°- 50°.

#### 1. Zusammenfassung

Terminal-funktionalisiertes PE wurde in einem Eintopfverfahren hergestellt. Eine katalysierte Variante der Aufbaureaktion führte zu Polymerylaluminia. Diese Polymerylaluminia wurden in bis zu 73%iger Ausbeute durch Oxidation mit Druckluft und anschließender Hydrolyse zu hydroxyterminiertem PE umgesetzt. Maßgeschneiderte lineare Polymerylaluminia wurden mit 2,6-Bis[1-(2,6-diethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid und TEA in Aktivitäten von bis zu 50 t/(mol·bar·h) erhalten. Molmassenregulation erfolgte über die TEA-Konzentrationen und die Temperatur. Die Molmassen ( $M_n$ ) sanken linear von 22 000 auf 1 200 g/mol mit steigender TEA-Konzentration von 1 auf 10 mmol/L und von 12 000 auf 1 200 g/mol durch Erhöhung der Temperatur von 10 auf 40 °C. Diese Erhöhung der Temperatur und die Steigerung der TEA-Konzentration führten zum Übergang von einem aktiven Polymerisationssystem (Kettenlänge C<sub>100+</sub>) zu einem Oligomerisationssystem (Kettenlänge C<sub>50-100</sub>). Deaktivierungsprozesse fanden bei Temperaturen über 20 °C beschleunigt statt. Aktivitäten von über 20 t/(mol·bar·h) wurden bei Temperaturen von 10 bis 20 °C und oberhalb von 30 °C wurden maximal Aktivitäten von 5 t/(mol·bar·h) beobachtet. Die Aktivität sank von 31 auf 0.12 t/(mol·bar·h) mit von 1.3 auf 13 mmol/L steigender TEA-Konzentration.

Die Verwendung von 2,6-Bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid und 2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid in Kombination mit MAO oder TEA führten bei Aluminiumkonzentrationen unterhalb von 2 mmol/L zur selektiven Bildung von  $\alpha$ -Olefinen. Es wurden wachsartige und pulverförmige  $\alpha$ -Olefine in Reinheiten von 99 mol% bei Aktivitäten von bis zu 75 t/(mol·bar·h) erhalten. Die Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration von 5.4 mmol/L auf 108 mmol/L führte zu einer Abnahme der Molmasse (M<sub>n</sub>) von 650 auf 500 g/mol. Die Erhöhung des Ethenpartialdrucks von 0.5 auf 3 bar führte zu einem linearen Anstieg der M<sub>n</sub> von ca. 400 auf 800 g/mol. Die  $\alpha$ -Olefinen konnten mit einem Gemisch aus Ameisensäure (10 mol%) und Wasserstoffperoxid (100 mol%) in 58%iger Ausbeute epoxidiert werden.

Funktionalisiertes PE und Blockcopolymere mit höheren Oberflächenspannungen gegenüber reinem PE wurde durch polymeranaloge Umsetzungen hergestellt. Die Alkohole und Epoxide haben eine höhere Polarität als PE. Diese Polarität konnte durch Umsetzung zu Blockcopolymeren gesteigert werden. Cyclisches Butylenadipat wurde auf das hydroxyterminierte PE gepfropft. PE-PEG-Diblock- und Triblockcopolymere wurden durch die Umsetzung der Epoxide mit Polyetheraminen erhalten. Die Kontaktwinkel von PE zu Wasser konnten durch Funktionalisierung von ca. 110° auf Werte zwischen 90° und 50° gesenkt werden.

Х

# 2. Einleitung

Polymere sind in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens zu finden. Die meisten Verpackungs-, Gehäuse- und Isolationsmaterialien bestehen beispielsweise aus Kunststoffen.<sup>[1]</sup> Die Verwendung von Kunststoffen ist essenziell zur Erhaltung des derzeitigen Lebensstandards.<sup>[2]</sup> Kunststoffe mit stetig erweiterten Eigenschaftsprofilen und neue Einsatzgebiete werden hergestellt, so dass andere Werkstoffe aus deren bisherigen Anwendungen verdrängt werden.<sup>[3, 4]</sup> So wächst die Bedeutung von Kunststoffen stetig. Dies spiegelt sich in wachsenden Herstellungs- und Verbrauchsmenge wider (siehe Abbildung 2.1).<sup>[5]</sup> Seit 1950 wächst die Polymerproduktion jährlich im Durchschnitt um 9%.<sup>[5, 6]</sup>



Abbildung 2.1. Weltweite und europaweite Plastikproduktion von 1950-2011.<sup>[5]</sup>

Das Bedürfnis der Industrie gezielt Werkstoffe mit verbesserten Eigenschaften, wie beispielsweise Schlagzähigkeit, chemische und thermische Beständigkeit herzustellen, führte in intensiver Forschung zu einem besserem Verständnis des Zusammenhanges zwischen Polymerstruktur und deren Eigenschaften.<sup>[7, 8]</sup> Die Eigenschaften werden wesentlich durch das Monomer, die Polyreaktion und die Verarbeitung beeinflusst.<sup>[9]</sup>

Anspruchsvolle technische Anwendungen erfordern den Einsatz von Spezialkunststoffen. Spezialkunststoffe besitzen aufgrund der chemischen Struktur andere Eigenschaften als Massenkunststoffen. Spezialkunststoffe übertreffen in einigen Bereichen wie beispielsweise der Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit die Eigenschaften von Massenkunststoffe. Die Kontrolle über die Struktur der Polymere ermöglicht es, maßgeschneiderte Polymere herzustellen.<sup>[1]</sup> Diese gezielten strukturellen Veränderungen ermöglichen die Herstellung neuartiger Produkte.<sup>[8]</sup> So werden die Eigenschaften von Polyolefinen im weitem Umfang eingestellt. Polyolefine werden mittlerweile in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt. Viele Werkstoffe insbesondere Polymere wurden durch Polyolefine substituiert.<sup>[3, 8]</sup> Dies beruht auf dem erweiterten Eigenschaftsprofil der Polyolefine und den aufwendigeren und/oder kostenintensiveren Produktionsprozessen anderer Werkstoffe.

Den Großteil der Kunststoffe machen die Polyolefine aus. 2007 machte Polyethylen (PE) mit einer Weltproduktion von ca. 75 Mt einen Anteil von etwa 30% an der Gesamtmenge aller hergestellten Kunststoffe aus und ist damit der volumenmäßig wichtigste Kunststoff.<sup>[5]</sup> Diese übergeordnete Rolle ergibt sich aus einer Reihe von ökologischen, ökonomischen und technischen Vorteilen gegenüber anderen Werk- und Kunststoffen.<sup>[8, 10]</sup> PE zeichnet sich durch das Eigenschaftsprofil sowie optimierte Herstellungsverfahren aus.<sup>[8, 11]</sup> PE ist werkstofflich recycelbar und der Energiegehalt entspricht dem vom Erdöl.<sup>[11]</sup>

Oligomeres PE besitzt ebenfalls eine signifikante wirtschaftliche Bedeutung. Die Oligomerisation von Ethen dient im Wesentlichen der Herstellung von höheren Alkoholen und Olefinen.<sup>[12, 13]</sup> Zwei technisch wichtige Verfahren sind ZIEGLERS Alkoholprozess (Aufbaureaktion)<sup>[14]</sup>, und der *shell higher olefin process* (SHOP).<sup>[15]</sup> Mit beiden Verfahren werden  $\alpha$ -Olefine und primäre Alkohole produziert.

Das fast sechzig Jahre alte technische Verfahren der Aufbaureaktion kann mithilfe von moderneren Katalysatorsystemen konkurrenzfähiger gestaltet werden. Mit diesen Katalysatoren und durch geeignete Anpassung der Reaktionsbedingungen des Polymerisationsprozesses lässt sich die Produktpalette variieren.<sup>[1, 16]</sup> Diese neuen Katalysatoren ermöglichen die Reaktion bereits bei Normaldruck.<sup>[17]</sup> Zudem lassen sich Produkte im gewünschten Molmassenbereich und Molmassenverteilung darstellen.

## 2.1 Historisches

Polyethylen ist der volumenmäßig wichtigste Kunststoff.<sup>[6, 11]</sup> PE vereint vielfaltige Eigenschaften mit niedrigen Produktionskosten.<sup>[8]</sup> Die Herstellungsverfahren sind optimiert und ermöglichen die Herstellung einer breiten Produktpalette.<sup>[10]</sup> PE hat eine fast 80 Jahre andauernde Erfolgsgeschichte durchlaufen. Das Abfallprodukt Ethen konnte zu einem Werkstoff mit einem Produktionsvolumen von über 75 Mt·a<sup>-1</sup> umgesetzt werden.<sup>[11]</sup> Im Folgenden sind ausgewählte Teilschritte dieser Erfolgsgeschichte beschrieben.

#### 2.1.1 Hochdruckverfahren

Die industrielle Herstellung von PE begann in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts.<sup>[18]</sup> FAWCETT und GIBSON von der ICI entwickelten 1933 einen radikalischen Prozess zur Herstellung von PE.<sup>[19]</sup> Die Polymerisation erfolgt heute noch in hochverdichtetem Ethen bei Drücken von 1500-3000 bar und Temperaturen von 170-320 °C.<sup>[20]</sup> Dieses Hochdruckverfahren wird unter Verwendung von Sauerstoff oder Peroxiden initiiert.<sup>[21]</sup> Es wird Polyethylen niederer Dichte (PE-LD), ein verzweigtes Produkt, erhalten.<sup>[3]</sup> Die hyperverzweigte Struktur ist das Resultat eines *backbiting*-Prozesses.<sup>[21]</sup> Dieses Verfahren findet unter Verwendung optimierter Reaktionsbedingungen und angepassten Initiatoren Anwendung.<sup>[21]</sup> Die Produktion erfolgt im Rohrreaktorverfahren sowie mittels Autoklavenprozess mit Anlagengrößen von bis zu 300 000 t·a<sup>-1</sup>.<sup>[22]</sup>

#### 2.1.2 ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren

ZIEGLER *et al.* entdeckten Anfang der 1950er Jahren eine koordinative Polymerisation von Ethen.<sup>[14]</sup> Das daraus abgeleitete Polymerisationsverfahren ist unter Normalbedingungen möglich und wird als Niederdruckverfahren bezeichnet. Die Polymerisation von Ethen zu im wesentlichen linearen PE-HD gelang unter Verwendung von Katalysatorsystemen bestehend aus Titantetrachlorid und Aluminiumalkylverbindungen.<sup>[14]</sup>

ZIEGLER und Mitarbeiter beschäftigten sich Ende der 1940er Jahre mit der Untersuchung der Aufbaureaktion (siehe Kapitel 2.3.1).<sup>[23]</sup> Es wurden zwei übergangsmetallbasierende Effekte postuliert. Der Nickel-Effekt beschreibt die Dimerisierung von Ethen.<sup>[14, 24]</sup> Der Titan-Effekt beschreibt die beobachtete Erhöhung der Molmasse der gebildeten Aluminiumalkyle in den

hochmolekularen Bereich unter Zugabe von Chloriden des Titans.<sup>[25]</sup> Diese Erkenntnisse führten zur Entwicklung des aktiven Ethenpolymerisationskatalysatorsystems Titantetrachlorid/Aluminiumdiethylchlorid.

NATTA *et al.* verwendeten diese Katalysatoren zur Polymerisation von Propen. Propen galt bis *dato* als nicht polymerisierbar. Die Existenz verschiedener stereochemischen Strukturen des Polypropylens (PP) folgerte NATTA aus der Bildung von verschiedenen PP-Fraktionen.<sup>[26]</sup> Katalysatorsysteme aus Übergangsmetallhalogeniden der Gruppe IV und Hauptgruppenmetallalkylen werden seitdem als ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren bezeichnet. Die Bedeutung dieser Entdeckungen wurde mit der Verleihung des Nobelpreises 1963 an beide Forscher unterstrichen.<sup>[14, 26]</sup>

Diese koordinative Polymerisation erweiterte das Produktspektrum des PE um das PE-HD. Dieses PE-HD weist eine überwiegend lineare Struktur auf und wird aufgrund des Herstellungsprozesses auch als Niederdruckpolyethylen bezeichnet. Eine höhere Kristallinität und Dichte gegenüber dem PE-LD resultieren aus dieser Struktur. Die Struktur des PE-HD mit einer erhöhten Kristallinität führt zu anderen mechanischen Eigenschaften gegenüber dem bekannten PE-LD.<sup>[3]</sup>

Die ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren sind die am häufigsten eingesetzten Katalysatorsysteme in der Polyolefinchemie.<sup>[10]</sup> Die Weiterentwicklung des Katalysatorsystems führte zu weiteren Katalysatorgenerationen. Die jüngeren Generationen weisen höhere Aktivitäten auf und ermöglichen die Steuerung der Stereochemie.<sup>[4, 27]</sup>

#### 2.1.3 Phillips-Katalysatoren

Anfang der 50er des letzten Jahrhunderts entdeckten zwei amerikanische Firmen ebenfalls Katalysatoren für die Ethenpolymerisation. Ein Katalysator auf Basis von Molybdänoxid auf Aluminiumoxidträgern wurde von *Standard Oil Company* entwickelt.<sup>[28]</sup> Die Polymerisation erfolgte in Anwesenheit von Wasserstoff bei 450 °C und 30 bar.<sup>[29]</sup> Die *Phillips Petroleum Company* entwickelte ein Polymerisationsverfahren mit einem Katalysatorsystem aus Chromoxid auf Silicaaluminiumträgern.<sup>[29]</sup> Es werden Aktivität von 5 kg<sub>PE</sub>/g<sub>Katalysator</sub> erreicht.<sup>[30]</sup> Diese Katalysatorsysteme kommen ohne Zusätze von Metallalkylen zur Aktivierung aus. Die Molmassenregulierung kann nicht durch Wasserstoff oder Kettenübertragung erfolgen.<sup>[31]</sup> Dieses Verfahren verwendet den mittleren Druckbereich und führt zu PE-HD. Dieses Katalysatorsystem findet vorwiegend in den USA Anwendung und stellt eine Konkurrenz zu den ZIEGLER-NATTA-Katalysatore dar.<sup>[29]</sup>

# 2.1.4 Metallocenkatalysatoren

Die Metallocenkatalysatoren wurden von Modellverbindungen zu industriell verwendeten Olefinpolymerisationskatalysatoren weiterentwickelt.<sup>[32]</sup> Die Metallocene wurden zunächst als homogene Modellverbindung der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren untersucht. Die erste Anwendung von diesen so genannten *single-site*-Katalysatoren geht auf BRESLOW und NEWBURG<sup>[32]</sup> sowie NATTA<sup>[33]</sup> (1957) zurück. Titanocendichlorid und Dialkylaluminium-halogenide wurden von denen als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet. Diese Katalysatorsysteme wiesen geringe Aktivitäten auf.<sup>[8]</sup>

Der Durchbruch der Metallocenkatalysatoren erfolgte 1976 mit der Entdeckung des Methylaluminoxans (MAO) als Cokatalysator durch KAMINSKY und SINN.<sup>[34]</sup> Die Aktivierung mit MAO führte zu aktiven Katalysatoren. Die aktivsten Katalysatoren beruhen hierbei auf Zirkonocenen und erreichen Aktivitäten von einigen  $t_{PE}/(g_{Zr} \cdot bar \cdot h)$ .<sup>[21, 35]</sup>

Die Metallocenkatalysatoren zeichnen sich neben den hohen Aktivitäten durch wohldefinierte aktive Zentren aus. Diese Katalysatorzentren ermöglichen die Steuerung der Produkteigenschaften. Die hochstereoselektive Herstellung definierter PP-Isomere wurde mit den 1982 von BRINTZINGER publizierten *ansa*-Metallocenen möglich.<sup>[36]</sup> EWEN beschrieb 1984 den stereoselektiven Mechanismus.<sup>[37]</sup> Zuvor konnte *s*-PP nur in geringen Mengen im Labormaßstab mittels Vanadiumkatalysatoren hergestellt werden.<sup>[38]</sup>

Die Vorteile der Metallocene gegenüber den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren führten zu deren Einzug in die industrielle Produktion.<sup>[39]</sup> Neben den etablierten Hoch- und Niederdruckverfahren werden Polyolefine großtechnisch auf Basis von Metallocenen hergestellt. Die metallocen-basierten Verfahren ersetzten die etablierten Verfahren nicht. Der Einzug der Metallocene in die Industrie führte zur Erweiterung der Produktpalette der Polyolefine. 1991 wurden Metallocene erstmalig in großtechnischen Prozess eingesetzt.<sup>[39]</sup>

Metallocen-basierende Katalysatoren werden insbesondere großtechnisch zur Herstellung von PE-LLD eingesetzt.<sup>[39]</sup> Die Katalyse mit Metallocenen führt zu engeren Molmassenverteilungen und einem gleichmäßigen Einbau der Comonomere.<sup>[3]</sup>

Die Metallocene weisen auch Nachteile auf. Es wird zur Aktivierung ein Überschuss an MAO von einigen 100 bis einigen 1000 Äquivalenten benötigt. Dieser Überschuss des Cokatalysator wirkt sich erheblich auf die Katalysatorkosten aus. Ein weiterer Nachteil der Metallocen/MAO-Katalysatoren ist deren Elektronenstruktur (d<sup>0</sup>). Die große Elektrophilie des

Metallzentrums führt zu einer hohen Affinität gegenüber polaren Verbindungen. Polare Gruppen reagieren irreversibel mit dem Katalysator. Der Katalysator wird deaktiviert, es wird von Vergiftungserscheinungen gesprochen.

## 2.1.5 Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle

Das gesteigerte Interesse an den homogenen Katalysatoren führte zu erweiterten Kenntnissen bezüglich der Struktur-Eigenschaft-Beziehung. Die Optimierung der Reaktionen wurde durch das tiefere Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Katalysatoren erreicht. Mit dem Wissen über den Einfluss des Liganden auf die Eigenschaften des Katalysators gelang es außerhalb der Welt der Metallocene und außerhalb der Metalle der vierten Gruppe Olefinpolymerisationskatalysatoren zu erhalten, darunter auch Metalle der achten Gruppe.<sup>[9]</sup>

Komplexe elektronenreicher Metalle verfügen über eine gewisse Toleranz gegenüber funktionelle Gruppen.<sup>[40]</sup> Die geringeren Elektrophilie des Katalysatorzentrums ermöglichte zum ersten Mal die Copolymerisation mit polaren Monomeren.<sup>[41, 42]</sup>

Die gezielte Strukturierung des aktiven Zentrums mit Liganden ermöglichte die Verwendung später Übergangsmetalle für die Olefinpolymerisation.<sup>[43]</sup> Späte Übergangsmetalle galten lange Zeit als lediglich für Olefinoligomerisierung geeignet. Die geringe Polymerisationsaktivität und die ausgeprägte Tendenz zur  $\beta$ -Hydrideliminierung führten zu dieser Annahme.

Die ersten derartigen Katalysatorsysteme gehen auf KEIM zurück und basieren auf Nickel.<sup>[15]</sup> Es gelang die als Nickel-Effekt beschriebene starke Tendenz zur  $\beta$ -Hydrideliminierung zu reduzieren und die Polymerisation zu ermöglich. Basierend auf diesen Kenntnissen werden heutzutage immer noch Nickelkatalysatoren im SHOP eingesetzt.<sup>[15]</sup>

Es folgten viele Berichte über weitere Katalysatorsysteme basierend auf späten Übergangsmetallen.<sup>[40, 43]</sup> An dieser Stellen sollen zwei Katalysatorklassen hervorgehoben werden. Die ersten hochaktiven Olefinpolymerisationskatalysatoren sind Diiminkomplexe der zehnten Gruppe und wurden 1995 von BROOKHART *et al.* publiziert.<sup>[44]</sup> Nach Aktivierung mit MAO polymerisieren diese Ethen und  $\alpha$ -Olefine zu neuartig verzweigten Polyolefinen.<sup>[43, 45]</sup>

BROOKHART<sup>[46, 47]</sup> und GIBSON<sup>[48]</sup> entwickelten unabhängig voneinander hochaktive Katalysatoren für die Ethenpolymerisation. Diese Katalysatoren bestehen aus Eisen- oder Cobaltkomplexen, die durch den 1974 von ALYEA und MERRELL<sup>[49]</sup> entwickelten 2,6-Bisiminopyridinliganden stabilisiert, werden und einem Cokatalysator. MAO ist ein effizienter

Cokatalysator für die Bisiminopyridinkatalysatoren. Diese Eisenkomplexe sind die ersten eisenbasierten Olefinpolymerisationskatalysatoren (siehe Kapitel 2.3.3.3). Die Aktivität der Systeme entspricht unter den gleichen Bedingungen den Werten der aktivsten Metallocenkatalysatoren.<sup>[9]</sup> Die Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeichnet dieses Katalysatorsystem darüber hinaus aus.

### 2.1.6 Aktuelle Forschungsschwerpunkte in der Polyolefinchemie

Eine umfassende und zunehmend genauere Einflussnahme auf die Polymerisation sind nachhaltig aktuelle Zielsetzungen der Polyolefinchemie. Die Steuerung der Mikrostruktur, die gezielte und simple Molmassenregulierung sowie die Funktionalisierung stehen im Fokus. Ein neuerdings verfolgter Ansatz ist die Gestaltung der koordinativen Olefinpolymerisation als (quasi-)lebende Systeme.<sup>[50, 51]</sup> Diese lebenden Systeme ermöglichen eine umsatzabhängige Molmassenregulierung, unter Erhalt der Funktionalitäten.<sup>[52]</sup> Des Weiteren steht mit der lebende Polymerisation ein Werkzeug zur Steuerung der Mikrostruktur zur Verfügung.<sup>[53]</sup> Momentan weisen viele Systeme, die diesem Anspruch nahe kommen, eine geringe Aktivität auf und zeichnen sich durch ein unökonomisches Tieftemperaturverfahren aus.<sup>[50, 52]</sup> Das begründet sich in der Tatsache, dass noch keine Systeme für eine "*immortale*" Polymerisation zugänglich sind.

## 2.2 Polyethylen und seine Eigenschaften

Polyethylen (PE) ist der volumenmäßig wichtigste Kunststoff und macht mit all seinen Modifikationen ca. 30% der Gesamtproduktions- und Verbrauchsmenge an Polymere aus.<sup>[11]</sup> Diese Bedeutung beruht auf vielseitigen Vorteilen. PE vereint wirtschaftlich bedeutende Eigenschaften, wie mechanische Belastbarkeit und Beständigkeit, mit niedrigen Kosten.<sup>[3]</sup> Der Massenkunststoff PE wird ausgehend von dem einfachen und gut zugänglichen Monomer Ethen in optimierten Verfahren und entsprechenden Anlagen produziert. Die Herstellungskosten liegen für PE-HD bei 125 €/t, für PE-LLD bei 150 €/t und für PE-LD bei 160-180 €/t in Westeuropa.<sup>[11]</sup>

Die Kombination des einfachen Rohstoffes Ethen mit der Komplexität und Vielseitigkeit des fertigen Werkstoffes PE ist ebenfalls Grund für die Bedeutung von PE.<sup>[10]</sup> Diese Vielseitigkeit äußert sich bereits in dem Vorhandensein dreier Modifikationen. Großtechnisch bedeutend sind drei unterschiedliche Modifikationen das PE-LD, das PE-HD und das PE-LLD, die jeweils noch unterschiedliche Ausprägungen besitzen.<sup>[31]</sup> Das PE-LLD sollte bereits als Copolymer angesehen werden.

#### 2.2.1 Herstellungsprozesse

Die Herstellungsbedingungen sind entscheidend für die resultierende Struktur des Polymeren und damit für die späteren Eigenschaften des Kunststoffes. Die drei Typen des Polyethylens unterscheiden sich im Herstellungsprozess. Die Natur des Initiators beziehungsweise Katalysators und die Reaktionsbedingungen sind verschieden. Dies führte zu eigens vom Herstellungsprozess abgeleiteten Namen. Für das PE-LD ist der Name Hochdruckpolyethylen gebräuchlich, da die Polymerisation in superkritischen Ethen bei ca. 3000 bar und erhöhten Temperaturen von 200 °C bis 330 °C durchgeführt wird.<sup>[20]</sup> Die Produktion erfolgt im Autoklavenprozess und mittels Rohrreaktorverfahren. Das Niederdruckpolyethylen (PE-HD) wird bei Normalbedingungen hergestellt.<sup>[10]</sup> Der *Slurry*-Prozess und der Wirbelschichtprozess sind die hauptsächlich verwendeten Verfahren zur Herstellung von PE-HD.

Der *Slurry*-Prozess unterliegt den Gesetzmäßigkeiten einer Fällungspolymerisation und ist in diesem Fall ein Dreiphasenprozess, wobei die Gasphase eine untergeordnete Rolle spielt. Als Lösungsmittel beziehungsweise Dispergiermedium finden aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe Anwendung. Das Lösungsmittel mit dem gelösten Ethen, den

wachsende Polyketten und gegebenenfalls der geträgerte homogene Katalysator bilden eine Phase. Die zweite Phase ist das gasförmige Monomer Ethen. Die Dritte beinhaltet das sich bildende Polymer und gegebenenfalls den heterogenen Katalysator.

Das Wirbelschichtverfahren ist ein zweiphasiges Verfahren, zwischen dem gasförmigen Monomer und dem auf einem festen Trägermedium fixierten Katalysator. Das Polymer wird um die Katalysatorpartikel gebildet.<sup>[10]</sup>

Das PE-LLD wird sowohl mittels einer Copolymerisation unter Zugabe von Comonomeren in Form niederen  $\alpha$ -Olefinen oder unter *in-situ* Bildung dieser  $\alpha$ -Olefine hergestellt. Die Kombinationen zweier Katalysatoren ermöglicht die *in-situ* Oligomerisierung während der eigentlichen Polymerisation.<sup>[54]</sup> Es werden Katalysatoren eingesetzt, die hochselektiv Dimerisierungen oder Trimerisierungen zum 1-Buten oder entsprechend 1-Hexen bewirken.

Metallocenkatalysatoren werden industriell zur Herstellung von PE-LLD eingesetzt. Die Metallocene bewirken eine engere Molmassenverteilung und einen gleichmäßigeren Einbau der Comonomere als die ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren.<sup>[3]</sup> In einem *drop-in process* erfolgt die Herstellung in bestehenden Polyolefinanlagen.<sup>[55]</sup>

## 2.2.2 Eigenschaften

Generell zeichnen sich die PE-Typen durch die geringeren Dichten, mechanischen Eigenschaften sowie die chemische Beständigkeit aus. Zudem ist PE ein teilkristalliner Thermoplast und ist leicht zu verarbeiten.<sup>[31]</sup>

Die drei PE-Typen unterscheiden sich in der Mikrostruktur. Hoch- und ultrahochmolekulares PE werden hierbei außenvorgelassen. Als Klassifizierungskriterium wurde die Dichte gewählt. Die Dichte steigt von PE-LD über PE-LLD zum PE-HD. Generell nehmen mit steigender Dichte die Kristallinität sowie die thermische und chemische Beständigkeit und die mechanische Festigkeit zu.<sup>[31]</sup> Diese und weitere Eigenschaften lassen sich über die Polymerstruktur auch innerhalb der PE-Typen variieren.

#### 2.2.3 Modifizierung der Eigenschaften

Das Zusammenspiel von chemischen und verfahrenstechnischen Aspekten ermöglicht es, PE in einem breiten Produkt- und Eigenschaftsspektrum zu generieren. Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten Einfluss auf die Eigenschaften eines Kunststoffes zunehmen.<sup>[1, 11]</sup> Ein wirkungsvolles Werkzeug ist die Copolymerisation. Des Weiteren kann die Einflussnahme während oder nach der Polymerisation geschehen. Es werden chemische und physikalische Maßnahmen unterschieden. Die Prozessführung und die weitere Verarbeitung sind entscheidend für die späteren Eigenschaften. In dieser Arbeit wird sich auf die Modifikation der chemischen Struktur konzentriert.

Als chemische Möglichkeiten seien die Copolymerisation und die Funktionalisierung der Polymere erwähnt. Als physikalische Schritte sind das Compoundieren, und insbesondere das Blenden und das Einarbeiten von Füllmaterialen zu Polymercomposites zu nennen.

Das Produktspektrum von PE lässt sich somit durch Copolymerisationstechnik und Compoundiertechnik erweitern. Es findet eine Vielzahl von Copolymerisationen von Ethen mit anderen Olefinen Anwendung.<sup>[3, 11]</sup> Als Füllstoffe werden sowohl andere Polymere, in dem Fall wird von Polymerblends gesprochen, als auch anorganische und biologische (beispielsweise Holz) Füllstoffe eingesetzt. Diese Füllstoffe können auch nanoskalig sein.

Die chemische Beständigkeit und Resistenz gegen Lösungsmittel gehen mit dem unpolaren Charakter des PE einher. Die geringe Polarität bedingt die schwachen Wechselwirkungen zu anderen Stoffen. Dies ist ein Grund für die chemische Beständigkeit. Die deutliche Bevorzugung der Kohäsion gegenüber der Adhäsion, führt auch zu einer begrenzten Kompatibilität gegenüber anderen Stoffen. Viele Anwendungen benötigen die Zuführungen bestimmter Additive, so dass ein Interesse daran besteht PE polarer zu gestalten. Ein Problem stellt beispielsweise die farbliche Gestaltung von Halbzeugen aus PE dar. Abhilfe schafft hier die Funktionalisierung von PE mit polaren Gruppen, an welchen dann Additive wie polare Farbpigmente haften können. Es gibt zwei Ansätze PE zu funktionalisieren. Erstens der Einbau einer Funktionalität während der Polymerisation und zweitens die Funktionalisierung nach der Polymerisation, beispielsweise durch polymeranaloge Umsetzung.

Die Funktionalisierung während der Reaktion ist als anspruchsvoll zu erachten. Die Reaktionsbedingungen beziehungsweise die verwendeten Katalysatoren tolerieren selten Reagenzien mit polaren Gruppen. Dies führt zur Deaktivierung des Katalysatorsystems. Erst neuere Systeme auf der Basis von späten Übergangsmetallen tolerieren in gewissen

Grenzen polarere funktionelle Gruppen.<sup>[40, 56]</sup> Die Verwendung polarer Monomere führt auch hier zu signifikanten Einbußen in der Produktivität. Derartige Systeme sind wirtschaftlich nicht rentabel.

Die gesättigte Kohlenwasserstoffstruktur von PE gestaltet eine chemische Funktionalisierung aufwendig. Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung sind momentan die Methoden der Wahl. Diese Verfahren beruhen auf der Erzeugung von Radikalen, die die Kunststoffangreifen.<sup>[57]</sup> oberfläche Diese Gasverfahren bieten zwei Möglichkeiten zur Radikalerzeugung. Flammen oder in anisothermen Plasmen erzeugen beispielsweise Sauerstoff- oder Hydroxylradikale auf der Materialoberfläche.<sup>[58]</sup> Diese Methoden führen zu heterogen funktionalisierten Kunststoffen. Diese Techniken modifizieren die Oberflächen und somit einzelne Polymerketten. Die thermische Behandlung der Kunststoffoberflächen setzt den Kunststoff einer erheblichen thermischen Belastung aus.<sup>[59]</sup> Beim Beflammen der Oberflächen können Temperaturen von bis zu 1800 °C erreicht werden.<sup>[58]</sup> Diese Oxidationsprozesse sind uneinheitlich und führen zu einem Gemisch an funktionellen Gruppen. Die thermische Belastung des Kunststoffes ist bei Plasmaverfahren geringer als bei den Flammenverfahren. So werden viele Kunststoffe durch Plasmafunktionalisierung kompatibler gestaltet.<sup>[58]</sup>

Eine sanftere chemische Alternative zur Funktionalisierung würde Vorteile gegenüber den physikalischen Verfahren bieten. Die Funktionalisierung kann wesentlich selektiver erfolgen. Die Funktionalisierung betrifft den kompletten Werkstoff und nicht nur die Oberfläche. Die polymeranalogen Umsetzungen sorgen für einen Erhalt der Polymerstruktur.

#### 2.3 Chemische Funktionalisierung

In der zugrunde liegende Arbeit wurde sich mit der maßgeschneiderten Herstellung von PEbasierenden Werkstoffen befasst. ZIEGLERS Aufbaureaktion dient als Grundlage für die Herstellung derartiger Produkte. Die Aufbaureaktion ist ein 60 Jahre alter und noch immer großtechnisch genutzter Prozess. Die Optimierung und Erweiterung der Reaktionsführungen würde dieses Verfahren modernisieren. Diese Modernisierung ermöglicht eine Anpassung an die erweiterten Märkte und könnte zu einer Neuausrichtung des Verfahrens führen.

#### 2.3.1 Aufbaureaktion

Die Aufbaureaktion ermöglicht ausgehend von Ethen, Aluminium und Wasserstoff und katalytischen Mengen an TEA die Darstellung vieler aliphatischer Verbindungen.<sup>[60]</sup> Die Aufbaureaktion ist eine von ZIEGLER *et al.* erforschte mehrstufige Insertion von Ethen in die Aluminium-Wasserstoff/Kohlenstoff-Bindung.<sup>[23, 61]</sup> Die Reaktion von Triethylaluminium (TEA) mit Ethen zu längerkettigeren Aluminiumalkylen gelingt bei Temperaturen von 90 - 120 °C und einem Druck von 100 bar.<sup>[62]</sup> Die Abbildung 2.3.1 veranschaulicht das Reaktionsschema.



Abbildung 2.3.1. Aufbaureaktion am Triethylaluminium.<sup>[63, 61, 62]</sup>

Mechanistisch handelt es sich bei der Aufbaureaktion um eine Insertion von Ethen in die Aluminium-Wasserstoff/Kohlenstoff-Bindung. Ethylaluminiumhydride werden durch Reaktion von Aluminium und Wasserstoff unter Einwirkung von TEA gebildet.<sup>[64]</sup> TEA wird durch

weitere Umsetzung mit Ethen erhalten. Diese Reaktion wird durch die Zugabe von zusätzlichem TEA beschleunigt.<sup>[65]</sup> Höhere Aluminiumalkyle werden durch Insertionen von Ethen in die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung bei höheren Temperaturen aufgebaut.

Die Kettenlänge wird durch die Konkurrenz zwischen Etheninsertion und Hydridübertragung bestimmt.<sup>[53]</sup> Temperaturen über 320 °C begünstigen die  $\beta$ -Hydrideliminierung.<sup>[24]</sup> Diese Abbruchreaktion lässt unter Regenerierung des Aluminiumhydrids  $\alpha$ -Olefine entstehen. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung erfolgt bereits bei 100 °C schnell genug, um die Molmasse zu begrenzen.<sup>[66]</sup> So werden Alkylketten bis zu einer Kettenlänge von C<sub>200</sub> erreicht.<sup>[67]</sup>

Terminal-funktionalisierte Produkte auf Basis von PE können mittels der Aufbaureaktion hergestellt werden. So werden höhere  $\alpha$ -Olefine durch die so genannte Verdrängungsreaktion erhalten (siehe Abbildung 2.3.2; Reaktionspfad A). Die Aluminiumalkyle können als funktionalisierte Oligo- beziehungsweise Polyethylene betrachtet werden. Diese werden in dieser Arbeit auch als Polymerylaluminia bezeichnet. Die Aluminiumalkyle können leicht zu weiteren Produkten umgesetzt werden. Einige auf der Aufbaureaktion basierende Produkte und deren Synthesewege sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 2.3.2. Reaktion der Aluminiumalkyle zu  $\alpha$ -Olefinen, Alkanen und primären Alkoholen.<sup>[62]</sup>

Die dargestellten Umsetzungen der Aluminiumalkyle werden in dieser Arbeit untersucht. Abbildung 2.3.2 zeigt drei Reaktionswege zu  $\alpha$ -Olefinen, Paraffinen und Alkoholen. Reaktionspfad A zeigt die Verdrängung eines  $\alpha$ -Olefins durch Ethen. Dieser Reaktionsschritt bildet  $\alpha$ -Olefine und das TEA wird bei der Verdrängung zurückerhalten. Die saure Hydrolyse stellt eine Möglichkeit zur Herstellung von *n*-Paraffinen dar (Reaktionspfad B). Die Aluminiumalkyle werden durch die direkte Hydrolyse in Aluminiumhydroxid und Alkane überführt.

Der Reaktionspfad C zeigt Teilschritte des Alfol-Prozesses zur Bildung von Alkoholen. Der Alfol-Prozess kombiniert die Aufbaureaktion mit einer anschließenden Oxidation der Aluminiumalkyle zu Aluminiumalkoholaten.<sup>[13, 62]</sup> Die Hydrolyse der Aluminiumalkoholate liefert primäre Alkohole und Aluminiumhydroxid. Fettalkohole mit einer Kettenlänge zwischen  $C_{12}$ - $C_{16}$  werden erhalten. Die Kettenlänge der Produkte lässt sich durch die Prozessführung steuern.

Fett- und Wachsalkohole finden vielseitig Anwendung.<sup>[68]</sup> Die Umsetzung zu Fettalkoholsulfaten ermöglicht die Anwendung als biologisch abbaubare Tenside. Wachsalkohole finden beispielsweise Anwendung als Weichmacher, Schmiermittel und als Emulgator in der Kosmetikindustrie.<sup>[69, 70]</sup> Heute finden in der Industrie konkurrierende Verfahren großtechnische Anwendung. Die Verseifung von natürlichen Fetten und der SHOP sind bedeutende Beispiele. Die Hydrolyse von Fetten liefert Fettsäuren. Die Fettalkohole werden durch Hydrierung der Fettsäuren hergestellt. Der SHOP basiert auf einer Ethenoligomerisation unter Verwendung eines Nickelkatalysators.<sup>[15]</sup> Es werden lineare  $\alpha$ -Olefine mit einer geraden Kohlenstoffanzahl hergestellt. In Kombination mit einer Hydroformylierung werden die entsprechenden primären Alkohole mit ungerader Kohlenstoffanzahl darstellt.<sup>[67]</sup>

#### 2.3.2 Katalysierte Aufbaureaktion

Ein Ziel für die Entwicklung einer Katalyse ist die Erniedrigung der Aktivierungsenergien. Eine Katalyse der Aufbaureaktion würde die Reaktion bei Normalbedingungen ermöglichen. Die Reaktionsbedingungen würden von über 100 bar und 100 °C reduziert werden.

Die Erhöhung der Selektivität und Erweiterung der Kontrolle sind Auswirkungen einer Katalyse. Die Verwendung von Katalysatoren ermöglicht eine umfangreichere Steuerung der Aufbaureaktion. Das Molmassenspektrum und die Funktionalitäten der Produkte könnten eingestellt werden. Die Aufbaureaktion ist auf Molmassen von etwa 5000 g/mol limitiert.<sup>[25]</sup> In großtechnischen Prozessen werden in der Regel Molmassen von bis zu 300-400 g/mol (n = 30, Wachsalkohole) erhalten. Eine Katalyse würde die Synthese eines weiteren Molmassenspektrums ermöglichen, unter anderem könnten die Molmassen der Produkte bis zu Makromolekülen gesteigert werden. Die Erhöhung der Selektivität führt zur Erniedrigung von Nebenreaktionen und die Funktionalitäten könnten im höheren Ausmaß erhalten werden.

Die Verwendung von Katalysatoren ermöglicht eine umfangreichere Steuerung der Funktionalität der Produkte. Die Funktionalität der Produkte wird durch die Abbruchreaktionen bestimmt. Die Katalysatorstruktur beeinflusst die einzelnen Reaktionsschritte.<sup>[43]</sup> So werden die Funktionalitäten entsprechend des eingesetzten Katalysators erhalten. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Abbruchreaktionen bleibt erhalten. Der Katalysator und die Reaktionsbedingungen können gezielt einzelne Abbruchreaktionen begünstigen.



Abbildung 2.3.3. Schematischer Reaktionszyklus der katalysierten Aufbaureaktion.

Die Eigenschaften der Produkte der katalytischen Aufbaureaktion lassen sich steuern. Die katalysierte Aufbaureaktion beinhaltet drei Teilreaktionen, die für die Produkteigenschaften essentiell sind: das Kettenwachstum und die beiden Abbruchreaktionen. Abbildung 2.3.3 veranschaulicht schematisch den Reaktionszyklus der katalytischen Aufbaureaktion mit den drei Teilreaktionen. Nach der Aktivierung des Katalysators findet das Kettenwachstum am Katalysatorzentrum statt. Das Kettenwachstum einer Polymerkette endet durch einen Kettenabbruch. Die Anzahl an Wachstumsschritten einer Kette bevor eine Abbruchreaktion stattfindet bestimmt die Molmassen im Produkt. Diese kann in erster Näherung als proportional zu dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit zu der Summe der Geschwindigkeiten der Abbruchreaktionen angesehen werden.

Die Art der Abbruchreaktion ist steuerbar und bestimmt die Endgruppe.  $\alpha$ -Olefinen entstehen bei einem Abbruch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung. Die Kettenübertragung führt zu höheren Aluminiumalkylen. Diese Transmetallierung ist gegebenenfalls reversibel.<sup>[53]</sup>

#### 2.3.2.1 Katalysatorsysteme für die katalysierte Aufbaureaktion

Die katalysierte Aufbaureaktion ist ein komplexkatalysierter Kettenwachstumsprozess an Hauptgruppenmetallen oder Zink.<sup>[53]</sup> Die Etheninsertion findet in die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Katalysatoren statt. Die gebildeten Polymerketten werden auf die Metallalkyle übertragen. So wird metallterminiertes PE erhalten. Aluminiumalkyle werden als Kettentransferreagenzien eingesetzt.<sup>[71, 72]</sup>

Der Kettentransfer der PE-Kette auf die Metallalkyle führt zur Reduktion der Bedeutung der  $\beta$ -Hydrideliminierung als Abbruchreaktion. Erfolgt der Kettentransfer reversibel und schneller als die Insertion und die  $\beta$ -Hydrideliminierung, liegt die Polymerkette die meiste Zeit als schlafende Spezies in Form von Hauptgruppenmetallalkylen vor. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung erfolgt bei Temperaturen unter 100 °C derart langsam an den Metallalkylen, dass keine  $\alpha$ -Olefine nachgewiesen werden.<sup>[53]</sup> Die koordinative Kettentransferpolymerisation erfolgt ohne Abbruchreaktion. Es werden lebende Polymerisationen durchgeführt, bei denen die wachsende Polymerketten stetig zwischen Katalysator und Kettentransferreagenzien übertragen wird. Die resultierenden Produkte werden mit Molmassen in einer POISSON-Verteilung erhalten.



Abbildung 2.3.4. Reaktionsschema einer koordinativen Kettentransferpolymerisation von Ethen.

Eine Vielzahl von Katalysatorsystemen wurde für die katalysierte Aufbaureaktion untersucht.<sup>[17]</sup> Diese Reaktion erfolgt nach einer koordinativen Kettentransferpolymerisation. Die Katalysatorsysteme setzen sich aus Metallkomplexen und Metallalkylen zusammen. Es werden Übergangsmetallkomplexe und Hauptgruppenmetallalkyle eingesetzt.<sup>[53]</sup> Die ersten Katalysatorsysteme basierten auf Metallocenen mit Aluminiumalkylen und Aluminoxanen.<sup>[73]</sup>

Die Bedingungen einer koordinativen Kettentransferpolymerisation ohne Abbruchreaktionen erfüllen wenige weitere Katalysatorsysteme. Die Unterdrückung der Abbruchreaktionen beispielsweise der  $\beta$ -Hydrideliminierung führt zu lebenden Systemen. Diesem Anspruch nahe kommen neben den Metallocenen und Aluminiumalkylen Systeme, basiert auf Chromkomplexen und Aluminiumalkylen sowie Eisenkomplexen mit Zinkalkylen. Zudem wurden Komplexe auf Basis von Seltenen Erden in Kombination mit Aluminium-, Magnesium- und Zinkalkylen erfolgreich für die katalysierte Aufbaureaktion getestet.<sup>[74]</sup>

Homogene Chromkatalysatoren wurden für die Untersuchung von den Phillipskatalysatoren entwickelt.<sup>[75]</sup> Weiterentwicklungen dieser Chromkatalysatoren führten zu Oligomerierungskatalysatoren. Diese Katalysatoren können für die lebende Aufbaureaktion genutzt werden. Kationische Katalysatoren werden durch die Verwendung von MAO oder Borat **5** erhalten.<sup>[76]</sup> Einige Systeme zeigen bereits als neutraler Komplex Aktivität ohne Zusatz von Cokatalysatoren oder Aktivatoren.<sup>[75]</sup> Weitere Systeme konnten durch TEA aktiviert werden.<sup>[71]</sup> Diese Katalysatorsysteme benötigen keine Aktivatoren wie MAO oder perfluorierte Borate und bilden oligomeres PE in einer POISSION-Verteilung.<sup>[75]</sup> Es wurden Katalysatorsysteme mit Aktivitäten von ca. 200 kg/(mol·bar·h) bei Raumtemperatur erhalten.



Abbildung 2.3.5: Struktur eines pentafluorophenyl-Chromkomplexes.

BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren eignen sich in Kombination mit Diethylzink als Kettentransferreagenz für die lebende katalysierte Aufbaureaktion.<sup>[77]</sup> 2,6-Bis[1-((2,6-diisopropylphenyl)imino)ethyl]pyridin-Eisen(II)-dichlorid (**8**) aktiviert mit MAO bildet PE-Ketten, welche effizient auf das Zink übertragen werden. Es werden höhere Zinkalkyle erhalten.<sup>[78]</sup>

Die Performance des Katalysatorsystems ist abhängig von der Diethylzinkkonzentration. In Abwesenheit von Diethylzink wird hochmolekulares PE mit einer breiten Molmassenverteilung erhalten. Die Molmasse sinkt mit steigender Konzentration des Kettentransferreagenzes Diethylzink.<sup>[17]</sup> Die Geschwindigkeit der Kettenübertragung steigt. Bei 500 Äquivalenten Diethylzink zum Katalysator ist die Kettenübertragung schneller als das Kettenwachstum. Niedermolekulares und engverteiltes PE wird in einer lebenden Kettentransferreaktion erhalten.<sup>[17]</sup> Es wurden eine Vielzahl von Metallalkylen hinsichtlich des reversiblen Kettentransfer zu Eisenkomplexen untersucht. Diethylzink und Trimethylgallium erwiesen sich als die effizientesten Kettentransferreagenzien in Kombination mit **8**.<sup>[17]</sup>

Diethylzink [Äq.]	Produktmenge [g]	Aktivität [kg/(mol·bar·h)]	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	Vinylend- gruppen
0	3.01	1204	10000	19.2	0.20
100	4.86	1944	3000	36.8	0.18
500	3.51	1404	700	1.1	0.23

Tabelle 1. Polymerisationen mit unterschiedlichen Mengen an Diethylzink.<sup>[77]</sup>

Toluol, 5 μmol **8**, 0.5 mmol MAO, 1 bar Ethen, 25 °C, 30 min.

Seltene Erden Metallkomplexe in Kombination mit Metallalkylen bilden Katalysatorsysteme für die lebende koordinative Kettentransferpolymerisation. MORTEUX und Mitarbeiter beschrieben Systeme basierend auf Samarium und Magnesium (siehe Abbildung 2.3.6).<sup>[79]</sup> In Abhängigkeit von dem Magnesium-Samarium-Verhältnis und der Reaktionszeit wurden variable mittlere Molmassen von 300 bis 2000 g/mol in einer Poission-Verteilung erhalten. Die Reaktionen erfolgten bei 80 °C und es wurden Aktivität von etwa 500 kg/(mol·bar·h) ermittelt.<sup>[53]</sup> PE-Polycaprolacton- und PE-Polyacrylat-Blockcopolymere wurden ausgehend von den magnesiumterminierten PE hergestellt.<sup>[79]</sup> Die entsprechend Comonomere wurden in einem *grafted from*-Verfahren auf die Polymerylmagnesia gepfropft.

Aminopyridinyttriumkomplexe mit Aluminiumalkylen wurden von KEMPE als effiziente Katalysatorsysteme für die lebende katalysierte Aufbaureaktion beschrieben (siehe Abbildung 2.3.6).<sup>[80]</sup> Die Reaktionen wurden bei 5 bar und 80 °C mit Ammoniumboraten als Aktivatoren durchgeführt. Es wurden Aluminiumalkyle mit Molmassen von 1200 bis 4000 g/mol in Aktivitäten schon bis zu 960 kg/(mol·bar·h) erhalten. Die niedrigeren Molmassen wurden in deutlich reduzierten Aktivitäten von unter 100 kg/(mol·bar·h) erhalten. Zudem wurde gezeigt, dass sich die Polymerylaluminia für eine Reihe von Endgruppenfunktionalisierungen eignen.<sup>[72]</sup>



Abbildung 2.3.6. Strukturen eines Samariumkatalysators, eines alkylverbrückten Samariumkomplexes mit TEA, allgemeine Aminopyridinlanthoidkomplexe und eines effizienten Aminopyridinyttrium-katalysators.<sup>[53, 74, 81]</sup>

# 2.3.3 Entwicklungsschritte der koordinativen Ethenpolymerisation

Die Aufbaureaktion war die Grundlage für die koordinative Ethenpolymerisation. ZIEGLER beobachtete diese übergangsmetallbasierte Katalyse.<sup>[14]</sup> Weitere Versuche von ZIEGLER führten zur Entwicklung des Katalysatorsystems Titantetrachlorid und Diethylaluminiumchlorid. Diese Kombination stellt ein aktives Ethenpolymerisationskatalysatorsystem dar. Mit diesen ZIEGLER-Katalysatoren genannten Systemen wird Ethen unter milden Reaktionsbedingungen zum Niederdruckpolyethylen (PE-HD) polymerisiert.

Das Niederdruckverfahren hat Vorteile gegenüber der Hochdruckpolymerisation. Die Niederdruckpolymerisation ermöglicht die Darstellung von Polyethylen mit einem anderen Eigenschaftsprofil als das PE-LD. Diese Eigenschaften führten nicht zum Ersatz des PE-LD, sondern zur Erweiterung des Produktspektrums des Polyethylens.<sup>[21]</sup> Das Niederdruckverfahren ist kostengünstiger als das Hochdruckverfahren.<sup>[11]</sup> Die Kostenreduzierung beruht auf Einsparungen von Heizkosten, der Kosten für die Ethenkompression, sowie geringeren Kosten für Sicherheit und Auslegung der Anlagen.

Die ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren sind noch heute die in der Industrie am häufigsten eingesetzten Ethenpolymerisationskatalysatoren.<sup>[10]</sup> In technischen Verfahren werden sie als geträgerte Katalysatoren eingesetzt.<sup>[10]</sup> Trägermaterialien wie wasserfreies Magnesiumchlorid finden Anwendung. Die Einlagerung von beispielsweise Titanchlorid in die Kristallstruktur des Magnesiumchlorids ist ein Grund für die hohe Aktivität der Katalysatoren.<sup>[82]</sup>



Abbildung 2.3.7. Schematische Darstellung des COSSÉE-ARLMAN-Mechanismus.<sup>[83]</sup>

COSSÉE und ARLMAN führten Berechnungen an den heute allgemein akzeptierten Koordinations-Insertions-Mechanismus durch. Eine Titan-(III)-Spezies wurde als aktive Form des Katalysators postuliert.<sup>[10]</sup> Die Titan-(III)-Spezies mit sechs Koordinationsstellen ist in Form eines Kristallausschnittes in Abbildung 2.3.7 dargestellt. Das Kettenwachstum erfolgt über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus. Die Koordination eines Monomers an die freie Koordinationsstelle des Titans ist der erste Schritt.<sup>[83]</sup> Im zweiten Schritt insertiert die Monomereinheit in einer konsertierten Reaktion in die Titan-Kohlenstoffbindung. Dieser Wachstumsschritt wird wiederholt bis zum Kettenabbruch vollzogen.

Das Verfahren zur Herstellung von PE mittels ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren wurde stetig weiterentwickelt und besitzt Produktivitäten von über  $10^6$  g/g. Dieses katalytische Polymerisationsverfahren wird als Fällungspolymerisation bezeichnet und weist Flexibilität und Variationsbreite auf.<sup>[10]</sup> Die Verwendung leicht zugänglicher und leicht handhabbarer Substanzen ermöglicht die Herstellung eines breiten Produktspektrums.<sup>[10]</sup> Die Polymereigenschaften können über die Prozessparameter gesteuert werden. Die Copolymerisation mit  $\alpha$ -Olefinen und die Molmassenregulierung mit Wasserstoff sind möglich und technisch leicht umzusetzen.<sup>[10]</sup> Das Verfahren deckt eine große Produktpalette von niedermolekularen Wachsen mit Molmassen von 1 000-10 000 g/mol bis hin zu (Co)-Polymeren mit Molmassen bis zu über 1 000 000 g/mol ab. Die Produkte werden in unterschiedlichen Dichten und Molmassenverteilungen erhalten.

Diese Verfahren bieten nicht die Möglichkeit funktionalisierte Produkte zu synthetisieren, da die Katalysatoren inkompatibel mit polaren Substraten sind. Die Verwendung von Wasserstoff zur Molmassenregulation führt zudem zur Hydrogenierung der Funktionalitäten.

Engverteilte Produkte sind mit diesem Verfahren nicht zugänglich. Die unterschiedlich strukturierten Katalysatorzentren lassen breite Molmassenverteilungen resultieren. Einheitlichere Produkte können mittels Katalysatorsysteme mit einer festen Geometrie des aktiven Zentrums so genannten *single-site*-Katalysatoren erzeugt werden.

#### 2.3.3.1 Merkmale aktiver Olefinpolymerisationskatalysatoren

Aktive Olefinpolymerisationskatalysatoren sind in der Regel Lewissäuren. Bei dem Katalysatorzentrum handelt es sich meistens um ein kationisches 14-Valenzelektronensystem.<sup>[84]</sup> Die Koordinationssphäre beinhaltet häufig ein schwachkoordinierendes Gegenion.<sup>[9,99]</sup> Die positive Komplex-Ladung bewirkt eine Erhöhung der Elektrophilie des aktiven Zentrums und steigert die Tendenz zur *side-on*-Koordination eines  $\alpha$ -Olefins.

Das Ligandensystem muss vorrangig zwei Funktionen erfüllen. Es muss eine freie Koordinationsstelle nahe der wachsenden Polymerkette bereitstellen und gleichzeitig durch passende sterische Ausdehnung die Insertionsübergangszustände vorprägen. So konkurriert die  $\beta$ -Hydrideliminierung, welche einen Übergangszustand mit großem Raumbedarf durchläuft, nicht stark mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Etheninsertion (siehe Kapitel 2.6). Gleichzeitig wird bestimmten Deaktivierungsprozessen, wie z. B. der Dimerisierung vorgebeugt. Zudem können die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bestimmter Reaktionswege durch die Wahl des Ligandensystems gesteuert werden.<sup>[67]</sup>
#### 2.3.3.2 Metallocenkatalysatoren

Die Metallocenkatalysatoren wurden von homogenen Modellverbindungen zur Untersuchung der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren zu einer der wichtigsten Gruppen von Olefinpolymerisationskatalysatoren weiterentwickelt.<sup>[32]</sup> Die Entwicklung neuartiger *single-site*-Katalysatoren führte zu engverteilten Produkten. Die erste Anwendung von *single-site*-Katalysatoren geht auf BRESLOW und NEWBURG<sup>[32]</sup> sowie NATTA<sup>[33]</sup> (1957) zurück. Titanocendichlorid und Dialkylaluminiumhalogenide wurde als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet. Der Durchbruch dieser Katalysatorklasse sollte jedoch erst ca. 20 Jahre später mit der Entdeckung des Methylaluminoxans (MAO) als Cokatalysator durch KAMINSKY und SINN gelingen.<sup>[34]</sup> Die Aktivierung mit MAO führte zu hochaktiven Katalysatoren.

MAO wirkt hervorragend als universeller Cokatalysator. Die Wirkungsweise liegt in der Struktur des Cokatalysators begründet. MAO ist ein partielles Hydrolyseprodukt des Trimethylaluminiums (TMA). MAO liegt in einer nicht genau charakterisierten Struktur in oligomeren Einheiten (M  $\approx$  1 000 g/mol) vor. Die Oligomere weisen sowohl lineare, ringförmige und käfigartige Strukturen auf, die untereinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen (siehe Abbildung 2.3.8).<sup>[70]</sup> MAO hat einige Lewis-saure Zentren. Diese Zentren begünstigen die Aktivierung der Katalysatoren. Die oligomere Struktur unterstützt die Stabilisierung der aktiven Katalysatorspezies (siehe Kapitel 2.4).



Abbildung 2.3.8. Mögliche Strukturen des Methylaluminoxans.<sup>[70]</sup>

Die Entdeckung von MAO als Cokatalysator trieb die Katalysatorforschung voran. Die hohen Aktivitäten führten zum Anstieg des akademischen und industriellen Interesses an den Metallocenen. Die gesteigerten Forschungsaktivitäten führten zu Erkenntnissen über die Wirkungsweise der Katalysatoren. Insbesondere die Erkundung der Struktur-Eigenschaft-Beziehung brachte die Entwicklung von weiteren Katalysatorsystemen voran. Systeme mit immer höherer Aktivität und Selektivität wurden entdeckt. Eine erweiterte Produktpalette mit neuen Produkteigenschaften wurde zugänglich. Als besonderer Entwicklungsschritt sei die Stereokontrolle bei der PP-Bildung durch *ansa*-Metallocene erwähnt.<sup>[85]</sup> Die Selektivitäten wurden erhöht und es resultierten PP mit höheren Taktizitäten. Trotz der Weiterentwicklung und der vielen Vorteile gegenüber der heterogenen Vorgängern weisen die Metallocene den gleichen Nachteil mit auf. Polare Funktionalitäten vergiften den Katalysator. Die Metallocene sind inkompatibel mit polaren Monomeren. Die Verwendung von Metallocenen gestattet keine Umgehung dieser Thematik auf synthetischem Wege. Zudem ist ein hoher Überschuss an von MAO zum Präkatalysator zur Aktivierung der Metallocene notwendig. Häufig sind dies einige hundert oder mehr Äquivalente.<sup>[86]</sup>

Weitere Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Katalysatorforschung führte zu vielversprechenden Katalysatoren jenseits der Metallocene.<sup>[9]</sup> Besonderes Augenmerk in Bezug auf die Funktionalisierung und Erhöhung der Polarität polyolefin-basierender Werkstoffen liegen auf späten Übergangsmetallkomplexen.

#### 2.3.3.3 Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle

In den ersten Jahrzehnten der koordinativ-katalysierten Polyolefinherstellung wurden nahezu ausschließlich Katalysatoren mit Elementen der vierten Gruppe verwendet.<sup>[43]</sup> Späte Übergangsmetalle wurden erst nachträglich für die Polymerisation von Olefinen entdeckt. Die Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle weisen in der Regel eine geringere Aktivität bezüglich der Olefinpolymerisation auf. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung tritt als eine ausgeprägte Konkurrenzreaktion auf. Derartige Katalysatoren wurden als geeignet für die Darstellung von Dimeren bis Oligomeren eingestuft.<sup>[43,56]</sup>

Olefinkatalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen sind durchaus für die Synthese funktionalisierter Polyolefine interessant.<sup>[56]</sup> Diese Komplexe zeichnen sich durch eine geringere Elektrophilie aus und zeigen eine größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen als die Metallocenkatalysatoren.<sup>[40]</sup> Insbesondere sind die Metall-Kohlenstoff-, Metall-Sauerstoff- und Metall-Stickstoffbindungsenergien ähnlich gereiht wie in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen.

Ein tiefes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Katalysatorkonstitution und Produkteigenschaften wurde angetrieben durch den Wunsch nach maßgeschneiderten Produkteigenschaften und Herstellungsverfahren.<sup>[9]</sup> Die Stabilisierung des aktiven Zentrums durch geeignete Liganden ermöglichte es die ersten Olefinpolymerisationskatalysatoren ausgehend von späten Übergangsmetallen zu entwickeln.<sup>[15]</sup>

Im Jahre 1995 entwickelte BROOKHART eine Klasse hochaktiver Olefinpolymerisationskatalysatoren beruhend auf den Metallen der zehnte Gruppe.<sup>[87]</sup> Diese Diiminkomplexe polymerisieren Ethen und  $\alpha$ -Olefine nach Aktivierung mit beispielsweise MAO zu hochverzweigten, hochmolekularen Homopolymeren.<sup>[43,88]</sup> Die Darstellung hochmolekularer

Makromoleküle ist durch sterisch anspruchsvolle Liganden möglich. Die Ligandenstruktur verringert die Geschwindigkeit der Verdrängung von  $\alpha$ -Olefinen durch  $\beta$ -Hydrideliminierung (siehe Kapitel 2.6.3).<sup>[40]</sup> Die Verzögerung der Abbruchreaktion führt zu einer konkurrenzfähigen Wachstumsreaktion gegenüber den Abbruchreaktionen. Dies ermöglicht die Herstellung hochmolekularen Verbindungen. Ein hoher Verzweigungsgrad und sogar Hyperzweigungen entstehen überwiegend bei den Palladiumkatalysatoren und sind auf das so genannte *chain walking* zurückzuführen.<sup>[40]</sup>

#### 2.3.3.4 BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren

Unabhängig voneinander entdeckten BROOKHART<sup>[46,47]</sup> und GIBSON<sup>[48]</sup> 1998 hochaktive Katalysatorsysteme auf der Basis von Eisen und Cobalt (siehe Abbildung 2.3.9). Die Eisenund Cobaltzentren werden durch den 1974 von ALYEA und MERRELL entwickelten 2,6-Bisiminopyridinliganden stabilisiert.<sup>[40,49]</sup> Diese Komplexe dienen als Präkatalysatoren und bilden durch Reaktion mit einem Cokatalysator die aktive Katalysatorspezies aus.

Das BROOKHART-GIBSON-Katalysatorsystem zeichnet sich durch eine Reihe von Eigenschaften aus. So wird eine gewisse Toleranz gegenüber polaren Gruppen erhalten und das System weist eine hohe Stabilität auf.<sup>[9]</sup> Es werden sehr hohe Aktivitäten erreicht. Die Aktivitäten entsprechen unter den Bedingungen denen der effizientesten Metallocenkatalysatoren.<sup>[9]</sup>



Abbildung 2.3.9. Strukturformel der verwendeten Präkatalysatoren und deren im Folgenden verwendete skizzenhafte Darstellung.

Der Polymerisationsgrad der Polymere ist analog zu den Diiminkatalysatoren abhängig vom sterischen Anspruch des Ligandens.<sup>[43]</sup> Besonderen Einfluss hat das Substitutionsmuster der "anilischen" Phenylringe. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 2.6.3 näher eingegangen. Diese Katalysatoren polymerisieren Ethen und  $\alpha$ -Olefine mit den oben erwähnten außergewöhnlich hohen Aktivitäten. Es werden lineare Polyolefine erhalten.<sup>[9]</sup> *Chain walking* wird im Gegensatz zu den Diiminkatalysatoren nicht beobachtet.<sup>[43]</sup> Die erhaltenen Produkte sind überwiegend linear aufgebaut und weisen hohe Kristallinitäten und Dichten auf.

### 2.4 Bildung der polymerisationsaktiven Katalysatorspezies

Die Bildung der polymerisationsaktiven Katalysatorspezies verläuft ausgehend von Dihalogenidokomplexen über zwei Teilschritte.<sup>[89]</sup> Der erste Schritt der Aktivierung ist die Alkylierung (Transmetallierung) des Präkatalysators. Alkylierungsmittel wie Aluminiumalkylen (beispielsweise TEA) sind in der Lage diese Reaktion zu bewirken. Eine anschließende Anionabstraktion bildet die kationische Katalysatorspezies. Es wird formal ein (Alkyl-)Anion unter Bildung des Kations abstrahiert. Die Abstraktion kann durch Brönstedt- und Lewis-Säure erfolgen. Brönstedtsäuren führen durch Protonierung zur Eliminierung eines Alkans. Lewis-Säuren führen zur Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten Alkylierung zur Abstraktion beeinflusst das Ausmaß der Alkylierung. Es werden zwei Aktivierungswege diskutiert (siehe Abbildung 2.4.1).<sup>[9]</sup>



Abbildung 2.4.1. Vereinfachte Reaktionswege zur aktiven Katalysatorspezies.

Die kationische Katalysatorspezies ist hochreaktiv und ist ohne Base nicht stabil gegenüber Zersetzung. Die Basen dürfen nicht nucleophil und nur schwachkoordinierend sein. Ein Beispiel für schwachkoordinierende Anionen sind perfluorierte Verbindungen.<sup>[90]</sup> Es werden perfluorierte Borane und Triphenylmethylborate als schwachkoordinierende Gegenionen eingesetzt.<sup>[9]</sup> Eine schwache Koordination des entstehenden Anions an das positivgeladene Katalysatorzentrum erhöht die Stabilität des Systems ohne dessen katalytische Aktivität zu beeinträchtigen. Die Löslichkeit des Katalysators kann zudem erhöht werden. Die Existenz eines solchen Assoziates konnten MARKS e*t al.* mittels Röntgenstrukturanalyse stärken.<sup>[91]</sup>

Einige Reagenzien wie beispielsweise Alkylaluminiumhalogenide und bestimmte Aluminoxane wie MAO können beide Teilschritte der Aktivierung bewirken. Die Aktivierung mit MAO ist im Folgenden dargestellt und beschrieben. Der im MAO erhalten Restanteil an Trimethylaluminium (TMA) spielt hierbei eine Rolle.



Abbildung 2.4.2. Bildung der aktive Katalysatorspezies mittels MAO.<sup>[92]</sup>

Die Struktur des Katalysators ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. Die Reaktionszeit beziehungsweise der Zeitraum der Wechselwirkung zwischen Präkatalysator und Cokatalysator, die Reaktionstemperatur und das Verhältnis von Präkatalysator zum Cokatalysator wirken sich auf die Struktur und die Aktivität des Katalysators aus (siehe Kapitel 2.7.3 und 2.7.4). NMR-spektroskopische und UV-VIS-spektroskopische Analysen stehen im Einklang mit der Ausbildung unterschiedlicher Katalysatorspezies.<sup>[93, 94, 95]</sup>

Der Aktivierungsmechanismus ist von dem Verhältnis vom MAO zum Katalysator (Aluminium-Eisen-Verhältnis) abhängig.<sup>[96]</sup> GIBSON *et al.* postulierten zwei verschiedene Aktivierungswege des Präkatalysators in Abhängigkeit von dem Überschuss an MAO.<sup>[96]</sup> Die Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies erfolgt über Methylierung mittels TMA.<sup>[92]</sup> Anschließend erfolgt die Abstraktion eines Methylanions durch MAO (siehe Abbildung 2.4.2). Bei geringen MAO-Überschüssen wird ein Chloridoligand durch einen Methylliganden substituiert und der zweite in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion abstrahiert. Hohe Überschüsse an MAO von mehr als 500 Äquivalente MAO führen nach GIBSON zu einem anderen Verlauf der Aktivierung.<sup>[96]</sup> Es werden beide Chloridoliganden substituiert und anschließend vom MAO ein Methylanion abstrahiert. Dieser Verlauf ist energetisch ungünstig. Chloridoliganden werden aufgrund der Elektrophilie leichter als die Methylanionen vom MAO abstrahiert (siehe Abbildung 2.4.1). Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist entscheidend für einen zweiten Methylierungsschritt. Es wird die kationische Katalysatorspezies ausgebildet und ein "MAO"-Anion stabilisiert.

### 2.5 Reaktionen des aktiven Katalysators

Die polymerisationsaktive kationische Katalysatorspezies kann unterschiedliche Reaktionen eingehen. Die Reaktionsschritte umfassen die Deaktivierung, das Kettenwachstum und die Abbruchreaktionen.<sup>[89]</sup> Die vereinfachten Mechanismen des Kettenwachstums und der

Abbruchreaktionen sind in Abbildung 2.5.1 dargestellt. Das Kettenwachstum erfolgt durch eine migratorische Etheninsertion. Die Kettenabbruchreaktionen erfolgen durch die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall,  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer (Ethen) oder durch die Kettenübertragung zum Cokatalysator (Aluminium). Diese drei Abbruchreaktionen generieren erneut eine polymerisationsaktive Katalysatorspezies.



Abbildung 2.5.1. Mögliche Reaktionswege der polymerisationsaktiven Spezies.<sup>[97]</sup>

Das Verhältnis der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten ist entscheidend für das Produktspektrum. Der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{\chi}_n$  ergibt sich entsprechend der Gleichung 1 aus dem Verhältnis der Kettenwachstumsgeschwindigkeit ( $\nu_w$ ) zu der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbruchschritte.<sup>[98]</sup>

$$\overline{\chi}_{n} = \frac{\nu_{W}}{\nu_{KT} + \nu_{HM} + \nu_{HE}}$$
 Gleichung 1

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbruchreaktionen entscheiden über die entstehende Funktionalität. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des Kettentransfers zum Aluminium ( $v_{KT}$ ) zu denen der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer ( $v_{HE}$ ) und der  $\beta$ - Hydrideliminierung zum Metall ( $v_{HM}$ ) bestimmt den Anteil an Aluminiumalkylen beziehungsweise  $\alpha$ -Olefinen. Die Aluminiumalkyle sind hydrolyseempfindlich und die Hydrolyse liefert Paraffine. Entsprechend ergibt sich der Anteil an neugebildeten gesättigten Endgruppen X<sub>ges.</sub> im Produktgemisch aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbruchreaktionen untereinander.<sup>[97]</sup>

$$X_{ges.} = \frac{v_{KT}}{v_{KT} + v_{HM} + v_{HE}}$$
 Gleichung 2

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionswege sind abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Die Reaktionsbedingungen können kinetische Kontrolle auf das System ausüben, so dass gezielt bestimmte Reaktionswege bevorzugt werden. Diese Einflussgrößen werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

#### 2.6 Einflüsse des Katalysatorsystems auf das Produktspektrum

Die Produkteigenschaften werden durch die Natur des Metallzentrums, der Liganden und des Cokatalysators beeinflusst. Im Folgenden ist der Einfluss der Zentralatoms und des Ligandens beschrieben.

### 2.6.1 Einfluss des Metallzentrums auf die Produkteigenschaften

Die Eisen- und Cobaltkomplexe unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten. Dieser Unterschied ergibt sich aus der elektronischen Natur der Systeme.<sup>[99]</sup> Die Eisenkatalysatoren weisen gegenüber den entsprechenden Cobaltanaloga eine höhere Reaktivität auf.<sup>[100]</sup> Die Zusammensetzungen der Funktionalitäten der Endgruppen im Produkt sind abhängig vom Katalysatorzentralatom. Die Verwendung von Cobaltkatalysatoren führt ausschließlich zu  $\alpha$ -Olefine.<sup>[99]</sup> Der Kettenabbruch an Cobaltkomplexen wird durch  $\beta$ -Hydrideliminierung vollzogen.<sup>[99]</sup> Untersuchungen der Reaktionen mit den Eisenkatalysatoren zeigten Produkte mit gesättigten und ungesättigten Endgruppen. Bei den Eisenkatalysatoren wurde auch der Kettentransfer zum Aluminium belegt.<sup>[77]</sup> Der Anteil der einzelnen Abbruchreaktionen hängt von den verwendeten Reaktionsbedingungen und der Ligandenstruktur ab.

## 2.6.2 Einfluss des Ligandens auf die Produkteigenschaften

Die Ligandensphäre eines Katalysators beeinflusst das aktive Zentrum durch elektronische und sterische Effekte. Die Ligandensphäre stabilisiert das Zentralatom. Die Ligandensphäre ist so zu wählen, dass die Lebensdauer der aktiven Spezies und die Aktivität für die angestrebten Reaktionen genügen.

Der 2,6-Bisiminopyridinligand der BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren hat mit strukturell Einfluss auf die Aktivierungsbarrieren der einzelnen Reaktionsschritte. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte kann durch Substituenten an den Liganden gezielt gesteuert werden.<sup>[99]</sup> Es kann Einfluss auf die resultierende Molmasse, die Zusammensetzung und die Funktionalität der Endgruppen des Produktes genommen werden.<sup>[96]</sup> Der sterische Anspruch des Ligandens sorgt für eine Abschirmung und bestimmt die Aktivierungsbarriere der Übergangszustände für die Koordination am Zentralmetall mit.

Die Reste in den *ortho*-Positionen der Arylsubstituenten der Imingruppe haben eine übergeordnete Funktion.<sup>[101]</sup> Diese Reste schirmen die Koordinationsstellen über und unterhalb der Koordinationsebene ab. Dieser Einfluss wirkt sich im unterschiedlichen Umfang auf die einzelnen Reaktionsteilschritte aus. Die Ligandengeometrie ermöglicht das Maßschneidern der Produkteigenschaften. Sterisch kleinere Liganden im Komplex führen zur Herabsenkung der Aktivierungsbarrieren. Dies führt zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit. Zudem werden auch Aktivierungsbarrieren der Abbruchreaktionen gesenkt. Eine Abnahme der mittleren Molmasse resultiert.<sup>[99]</sup> Generell steigt die Molmasse mit steigender Größe der Substituenten.<sup>[102]</sup> Die Besetzung der *ortho*-Positionen mit einem kleinen Rest wie einer Methylgruppe führt zur Bildung von hochaktiven Olefinoligomerisierungskatalysatoren mit einer hohen Selektivität zur Ausbildung von niedermolekularen  $\alpha$ -Olefinen.<sup>[47,103]</sup>

## 2.6.3 Polymerisationsmechanismus

Das Kettenwachstum erfolgt nach der Bildung der aktiven Katalysatorspezies. Das weitere Kettenwachstum erfolgt analog dem vom COSSÉE und ARLMAN postulierten Mechanismus.<sup>[83]</sup> Hierbei handelt es sich um eine Kaskade von migratorischen Insertionen des Ethens in die Metall-Kohlenstoff-Bindung. In folgender Abbildung ist der von COSSÉE und ARLMAN postulierte Mechanismus der Ethenpolymerisation anhand eines BROOKHART-GIBSON-Katalysators vereinfacht dargestellt.



Abbildung 2.6.1. Kettenwachstum nach dem COSSÉE-ARLMAN-Mechanismus.<sup>[83]</sup>

Das Kettenwachstum wurde als eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Ethenkonzentration betrachtet.<sup>[47,103]</sup> Die migratorische Etheninsertion erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstums ist abhängig von der Aktivierungsenergie des Insertionsschrittes. Die Aktivierungsbarriere des viergliedrigen Übergangszustands wird durch den sterischen Anspruch des Ligandens erhöht (2-Zentren-4-Elektronendestabilisierung). Eine größere Abschirmung senkt die statistische Stoßwahrscheinlichkeit mit dem Metallzentrum.

## 2.6.4 Abbruchmechanismen

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall spielt bei den BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren eine untergeordnete Rolle. Diese Reaktion ist bei späten Übergangsmetallkatalysatoren in der Regel der dominierende Abbruchschritt. Der 2,6-Bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridinyl-Ligand stabilisiert die kationische Katalysatorspezies. Die Abbruchreaktionen unter Verwendung dieses Katalysatorsystems beschränken sich auf die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer und der Kettenübertragung zum Aluminium.<sup>[103]</sup>





Abbildung 2.6.2. Mechanismus der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer.<sup>[104]</sup>

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer ist in der Regel der dominierende Abbruchschritt.<sup>[77]</sup> Die Polymerkette wird bei diesem Abbruchschritt in Form eines  $\alpha$ -Olefins vom Metallzentrum abgespalten. Das Monomer verdrängt die Polymerkette aus dem Metallkomplex, anstatt in die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu insertieren (siehe Abbildung 2.6.2). Diese Abbruchreaktion erfolgt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Das Polymer wird mit einer vinylischen Endgruppe erhalten und eine neue Kette wird gebildet.

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen wird durch die Ethen- und Katalysatorkonzentration beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v_{HE}$ ) der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen ist in Gleichung 3 in Form des vereinfachten Geschwindigkeitsgesetzes beschrieben. Gleichung 4 zeigt vereinfacht das Geschwindigkeitsgesetz der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall.

$$v_{\rm HE} = \frac{d[\alpha - Olefin]}{dt} = k_{\rm HE} \cdot [Ethen] \cdot [Fe] \qquad \qquad Gleichung 3$$
$$v_{\rm HM} = \frac{d[\alpha - Olefin]}{t} = k_{\rm HM} \cdot [Fe] \qquad \qquad Gleichung 4$$

#### [Fe] bezeichnet die Konzentration des aktiven Katalysators

dt

Der Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen weist wie das Kettenwachstum eine Abhängigkeit 1. Ordnung von der Katalysatorkonzentration [Fe] und von der Ethenkonzentration [Ethen] auf.<sup>[105, 103]</sup> Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall zeigt keine Abhängigkeit vom Ethendruck und ist abhängig von der Katalysatorart und -konzentration. Die Reaktionen weisen unterschiedliche Geschwindigkeitsgesetze auf. Dies beruht auf den unterschiedlichen Übergangszuständen. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen durchläuft einen sechsgliedrigen Übergangszustand, die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Metall einen Viergliedrigen. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen weist einen höheren Raumbedarf auf als der Kettentransfer und die Wachstumsreaktion (vgl. Abbildungen 2.6.1-3).<sup>[104]</sup> Es resultiert eine höhere Aktivierungsbarriere für die  $\beta$ -Hydrideliminierung bei sterisch anspruchsvollen Liganden, so dass die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen langsamer verläuft als das Kettenwachstum.

#### 2.6.4.2 Kettentransfer zum Cokatalysator (Aluminium)

Die Abbruchreaktion des Kettentransfers zum Aluminium erfolgt unabhängig von der Monomerkonzentration. Der Katalysator und der Cokatalysator sind an der Reaktion beteiligt. Es wird die Polymerkette gegen eine Alkylkette des Cokatalysators substituiert. Diese Transmetallierung erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand.<sup>[67]</sup> Das resultierende Produkt der Kettenübertragung sind höhere Aluminiumalkylen.<sup>[106]</sup> Der Transfer der

Ethylgruppe regeneriert die polymerisationsaktive kationische Katalysatorspezies. Der Mechanismus des Kettentransfers zum Aluminium ist schematisch in Abbildung 2.6.3 dargestellt.



Abbildung 2.6.3. Mechanismus des Kettentransfers zum Aluminium am Beispiel von TEA.

Die Gleichung 5 beschreibt das Geschwindigkeitsgesetz des Kettentransfers zum Aluminium und zeigt die Abhängigkeit Der Kettentransferreaktionsgeschwindigkeit ( $v_{KT}$ ) von der Cokatalysatorkonzentration [AI] und der Konzentration des aktiven Katalysators [Fe].

$$v_{\rm KT} = \frac{d[AI - Alkyl]}{dt} = k_{\rm KT} \cdot [AI] \cdot [Fe] \qquad \qquad Gleichung 5$$

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung erfolgt in der Regel mit einer größeren Geschwindigkeit als der Kettentransfer zum Aluminium. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung ist meist die dominante Abbruchreaktion. Die Rate der Abbruchreaktionen hängen von den Reaktionsbedingungen und dem Katalysator ab. Der Kettentransfer kann relativ zur  $\beta$ -Hydrideliminierung beschleunigt werden und so zur dominanten Abbruchreaktion werden (siehe Kapitel 2.6.5).

### 2.7 Effekte der Reaktionsbedingungen auf das Produktspektrum

#### 2.7.1 Szenariobetrachtung 1: Cokatalysatorkonzentrationsvariation

Die Aktivität des Katalysatorsystems hängt von Cokatalysator ab.<sup>[89]</sup> Der Cokatalysator ist essentiell für die Aktivierung des Katalysators. Idealerweise aktiviert der Cokatalysator den Katalysator und stabilisiert die aktive Spezies. Die aktivierende Wirkung des Cokatalysators ist abhängig von der Lewisacidität des Katalysators und des Cokatalysators.<sup>[9]</sup> So wurden neutrale und kationische polymerisationsaktive Spezies beobachtet.<sup>[89]</sup> Verbrückte Komplexe aus Präkatalysator und Cokatalysator wurden für die Struktur der neutralen Spezies vorgeschlagen. Diese neutrale Komplexe entstehen mit Trialkylaluminiumverbindungen als

Cokatalysator.<sup>[107, 112]</sup> Es wurden hochaktive und instabile Katalysatorspezies und stabilere weniger aktive Katalysatorspezies postuliert.<sup>[93]</sup>

Die Struktur des aktiven Katalysatorzentrums hängt von der Konzentration des Cokatalysators ab. Spektroskopische Untersuchungen des aktivierten Katalysators stehen im Einklang mit der Bildung zweier aktiver Spezies.<sup>[107]</sup> Die Verwendung von Trialkylaluminiumverbindungen als Cokatalysator führt zur Ausbildung zweier aktiver Spezies.<sup>[112]</sup> Die Ausbildung einer einfach alkylierte Katalysatorspezies wird bei geringen Aluminium-Eisen-Verhältnis (Al/Fe = 40) vermutet. Die doppelt alkylierte Spezies wird mutmaßlich bei hohen Aluminium-Eisen-Verhältnissen (Al/Fe = 4000) ausgebildet.<sup>[112]</sup>

Die Kettenübertragung wird bei hohen Cokatalysatoren zum dominierenden Abbruchschritt. Als Cokatalysatoren für die Olefinpolymerisation werden in der Regel Aluminiumalkylverbindungen eingesetzt. Der Cokatalysator kann ebenso ein Kettentransferreagenz sein. Die Kettentransferreagenzien haben Einfluss auf die Art des Abbruchmechanismus und damit auf die Funktionalität der Endgruppen. MARQUES *et al.* konnten eine mit steigender MAO-Konzentration sinkende Molmasse beobachten und somit mutmaßlich die Beteiligung von MAO an einer Abbruchreaktionen zeigen.<sup>[108]</sup>

Die Geschwindigkeit der Kettenübertragung sinkt mit fortlaufender Reaktion. Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion hängt von dem Cokatalysator ab. Der Cokatalysator verändert sich mit jeder Kettenübertragung. Die im Laufe der Reaktion sinkende Geschwindigkeit der Kettenübertragung wird von GIBSON in einem Szenario beschrieben.<sup>[99]</sup> Die Kettenübertragung erfolgt zu Beginn der Reaktion schneller als die  $\beta$ -Hydrideliminierung.<sup>[97]</sup> Die Kettenübertragungsgeschwindigkeit sinkt mit Abnahme der Cokatalysatorkonzentration. Die Kettenwachstumsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der  $\beta$ -Hydrideliminierung bleiben unbeeinflusst.

Die Art des Abbruchmechanismus ist von der Fähigkeit des Cokatalysators zum Kettentransfer abhängig.<sup>[109]</sup> Diese Fähigkeit wird durch die Bindungsenergie der Metall-Kohlenstoff-Bindung und der des Reaktionspartners bedingt. TEA weist im Vergleich zu MAO eine höhere Tendenz zum Kettentransfer auf.<sup>[109]</sup>

#### 2.7.2 Szenariobetrachtung 2: Variation des Ethendrucks

Die Ethenkonzentration beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kettenwachstumsreaktion und der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer. Das Kettenwachstum ist erste

Ordnung bezüglich der Ethenkonzentration.<sup>[105, 110]</sup> MIKENAS *et al.* beschrieben zudem einen Anstieg der Aktivität mit steigendem Ethendruck.<sup>[110]</sup> Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Monomer verläuft etheninduziert und die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung in Ethen (siehe Kapitel 2.6.4.1).

Die Ethenkonzentration hat Einfluss auf die Produktparameter.<sup>[99]</sup> Die Steigerung der Ethenkonzentration beschleunigt den Kettenwachstumsschritt und die  $\beta$ -Hydrideliminierung. Die Kettenübertragung zum Aluminium ist unabhängig von der Ethenkonzentration (vergleiche Kapitel 2.6.4 und 2.6.5).<sup>[99]</sup> Ein Anstieg der Molmasse wird mit steigendem Druck beobachtet. Zudem kann das Verhältnis von gesättigten zu ungesättigten Endgruppen über den Druck gesteuert werden. Bei reduziertem Ethendruck sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit des Wachstumsschrittes und der  $\beta$ -Hydrideliminierung, so dass der Kettentransfer zum Aluminium an Bedeutung gewinnt und der dominante Abbruchmechanismus werden kann.

### 2.7.3 Szenariobetrachtung 3: Fortlaufende Reaktionszeit

Die Aktivität des Katalysatorsystems variiert im Verlauf der Reaktion. Es werden Aktivierungsphasen und Deaktivierungsprozesse beobachtet. So wurden bei Katalysatorsystemen bestehend aus Bisiminopyridineisenkomplexen und MAO oder Triisobutylaluminium die höchsten Aktivitäten in der Initiierungsphase beobachtet.<sup>[111]</sup> Im weiteren Verlauf wurde eine deutliche Abnahme der Aktivität beobachtet. Die Aktivitätsabnahme konnte auf die Abnahme der Konzentration der aktiven Zentren zurückgeführt werden.<sup>[111]</sup> Weitere Studien eines Katalysatorsystems bestehend aus einem Bisiminopyridineisenkomplex und TEA zeigten ebenfalls die höchste Aktivität innerhalb der ersten Minuten und anschließend eine deutliche Abnahme der Aktivität.<sup>[112]</sup> Die unterschiedlichen Aktivitäten wurde auf verschiedenen aktive Spezies zurückgeführt.<sup>[94, 111, 112]</sup>

Die Reaktionszeit hat Einfluss auf die Reaktion. Die Reaktionsparameter verändern sich im Laufe der Reaktion. Konzentrationen und Verhältnisse werden verändert. So sinkt die Konzentration an nicht substituierten Cokatalysator während der Reaktion durch den Kettentransfer zum Aluminium. Die Cokatalysatorkonzentration beeinflusst die Katalysatoraktivität und die Produkteigenschaften.

Der Anteil an niedermolekularem Produkt sinkt mit fortlaufender Reaktion. Die sinkende Cokatalysatorkonzentration führt zu einer Verzögerung der Kettenübertragungsgeschwindigkeit. Es resultieren höhere kinetische Kettenlängen. Der Anteil an hochmolekularer Komponente steigt. So wird eine bimodale Molmassenverteilung im Produkt erhalten.<sup>[99]</sup>

Die Reaktionszeit hat Einfluss auf das Verhältnis der funktionellen Gruppen. Der Anteil an gesättigten Endgruppen sinkt mit der Zeit.<sup>[99]</sup> Die Konzentration an aktiven Cokatalysator sinkt mit jeder Kettenübertragung, so dass auch die Kettenübertragungsgeschwindigkeit mit fortlaufender Reaktion sinkt.<sup>[99]</sup> Dies führt zu einer relativen Beschleunigung der  $\beta$ -Hydrideliminierung gegenüber der Kettenübertragung, so dass prozentual mehr  $\alpha$ -Olefine entstehen werden.

### 2.7.4 Szenariobetrachtung 4: Variation der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur beeinflusst die Polymerisationen. Die Temperatur hat Einfluss auf die Aktivität des Katalysatorsystems und die resultierenden Molmassen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner Reaktionsschritte und die Stabilität des Katalysatorsystems variieren je nach Temperatur.

Die Reaktionstemperatur beeinflusst die Aktivität des Katalysatorsystems.<sup>[107]</sup> Die Reaktionen werden durch erhöhte Reaktionstemperaturen beschleunigt. So wurden bei Metallocenkatalysatoren eine Aktivitätssteigerung mit zunehmender Temperatur beobachtet.<sup>[113]</sup> Das untersuchte Katalysatorsystem aus Bisiminopyridin-Eisenkomplexen und Aluminiumalkylen reagiert auf eine Temperaturerhöhung mit Aktivitätsminderungen.<sup>[99, 109, 114]</sup> Die thermische Energie führt verstärkt zu Deaktivierung.<sup>[72]</sup> Das Ausmaß der temperaturbedingten Deaktivierung des Katalysators ist abhängig von der Ligandensphäre.<sup>[109]</sup> Des Weiteren ist der temperaturbedingte Aktivitätsverlust vom Cokatalysator abhängig.<sup>[115]</sup> Die Aktivität eines eisenbasierten Katalysators mit MAO als Cokatalysator sinkt kontinuierlich mit steigender Temperatur. Eine abrupte Abnahme der Aktivität wurde unter der Verwendung von TMA als Cokatalysator bei der Steigerung der Temperatur von 50 °C auf 60 °C beobachtet.<sup>[115]</sup>

Erhöhte Temperaturen begünstigen die Abbruchreaktionen gegenüber dem Kettenwachstum.<sup>[108]</sup> Die Reaktionen mit den höheren Aktivierungsenergien werden durch Temperaturerhöhung stärker begünstigt als Reaktionen mit niedrigen Aktivierungsenergien. So folgt eine relative Beschleunigung der Abbruchreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion. Eine Abnahme der Molmasse wird mit steigender Temperatur beobachtet.<sup>[116]</sup>

Blockcopolymere

# 3. Motivation

Die Erweiterung des Produktspektrums von PE und die Erhöhung der Kompatibilität von PE mit anderen Werkstoffen ist die Motivation hinter dieser Arbeit. Die Steuerung von Polymereigenschaften über die Wirkung von Katalysatoren und der Reaktionsbedingungen ist dabei der vielleicht einfachste Weg maßgeschneiderte PE herzustellen.

Der Alfolprozess als industrielles Verfahren ist relevant bezüglich der Funktionalisierung von PE zu untersuchen. Die Katalyse dieses einfachen Verfahrens mit Bisiminopyridineisenkomplexen ist besonders vielversprechend, weil ein derartiges Verfahren mit einem einfach zu handhabenden Katalysator und wirtschaftlich interessanten Produkten vereint werden würde. Die Kombination des Verfahrens mit dem preiswerten und aktiven Katalysator ist auch ökonomisch reizvoll. Die erfolgreiche Umsetzung dieses Verfahrens würde die von PE mit erhöhten Kompatibilitäten mit anderen Stoffen und die Herstellung neuer Werkstoffe mit neuen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen ermöglichen. Das angestrebte Reaktionsschema ist in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

Polymerisation mit Molmassenregulierung und <i>in-situ</i> -Funktionalisierung		l variable Ketteplänge	polymeranaloge Umsetzungen	
Katalysator + Aluminiumal				
		endgruppenfunk- tionalisiertes PE		funktionale Produkte z. B. Alkohole und

Abbildung 3.1. Übersichtsschema zur angestrebten Funktionalisierung von PE und der Herstellung von PE-basierenden Blockcopolymeren.

Die neuen Produkte haben aufgrund ihrer Struktur das Potential als Oberflächenmodifikator zu wirken. Derartige oberflächenmodifizierende Verbindungen sind für Polyolefine nachhaltig von Interesse, beispielswiese für die Anwendung in Mehrschichtfolien.

# 4. Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit befasst sich mit der Erweiterung des Produktspektrums von PE. Ein Verfahren zur Herstellung für terminal-funktionalisierte linearen PE wurde entwickelt. Die katalysierte Aufbaureaktion diente zur *in-situ*-Funktionalisierung (siehe Kapitel 2.3.2). Die Synthese von Ethylenblockcopolymeren wurde mittels polymeranaloger Umsetzung und Pfropftechniken verwirklicht. Diese Produkte könnten als PE-basierte Haftvermittler eingesetzt werden.

Die katalysierte Aufbaureaktion beinhaltet verschiedene Reaktionsschritte. Auf die einzelnen Teilschritte kann über die Reaktionsbedingungen selektiv Einfluss genommen werden. Die Abbildung 2.3.3 gibt einen Überblick über die einzelnen Reaktionsschritte. Die Art des Katalysatorsystems hat Einfluss auf das Ausmaß der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Steuerung der Reaktion ermöglicht die Herstellung von maßgeschneiderten Produkten.

Die katalysierte Aufbaureaktion ermöglicht es  $\alpha$ -Olefine und Aluminiumalkyle in definierten Molmassenbereichen zu erhalten. Weitere funktionalisierte Verbindungen sind durch polymeranaloge Umsetzungen zugänglich. Diese Verbindungen können als Makro(co)monomere oder als Ausgangspunkt für Pfropftechniken genutzt werden. Dies ermöglicht die Synthese von Polymeren mit blockartigen Strukturen.



Abbildung 4.1. Von Ethen über funktionalisiertes PE hin zum neuen Werkstoff.

Das entwickelte Verfahren ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Produkten. Der Wert der einzelnen Produkte ergibt sich aus dem Grad der Veredelung. In der Abbildung 4.1 ist eine Übersicht der angestrebten Wertschöpfungskette dargestellt. Ausgehend von dem preiswerten und gut verfügbaren Monomer Ethen, ist über einzelne Zwischenstufen durch Funktionalisierungen der Weg zu den unterschiedlichen Produkten skizziert.

 $\alpha$ -Olefine und primäre Alkohole werden großtechnisch hergestellt. Die Darstellung von  $\alpha$ -Olefinen beispielsweise für die PE-LLD-Produktion ist gut untersucht.<sup>[103, 117]</sup> Eine weitere Umsetzung der Doppelbindungen zu neuen funktionellen Gruppen im PE im direkten Anschluss, ist hingegen weniger untersucht. Die Wachsalkohole werden durch Oxidation der Aluminiumalkyle im Alfol-Prozess erhalten (siehe Kapitel 2.3.1).

Herstellungsverfahren für Aluminiumalkyle und/oder primäre Alkohole sind verbreitet. Diese Verfahren sind hinsichtlich der Kettenlängen der Produkte in der Regel auf den niedermolekularen Bereich limitiert. Die katalysierte Aufbaureaktion mit anschließender Oxidation bietet die Möglichkeit den Molmassenbereich zu erweitern.<sup>[105, 118]</sup> Das entwickelte Verfahren bietet die Möglichkeit, an die etablierten Wachsalkohole mit einer mittleren Kettenlängen von bis zu C<sub>30</sub> (M<sub>n</sub> = 400 g/mol) anzuschließen und die Produktpalette bis hin zum makromolekularen Bereich (M<sub>n</sub> = 1 000 bis 20 000 g/mol) zu erweitern.

Diese Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil wird sich mit dem Etablieren eines Verfahrens basierend auf der katalytischen Aufbaureaktion beschäftigt. Es wurden die benötigten Reaktoranlagen konzipiert, aufgebaut sowie ein geeignetes Katalysatorsystem entwickelt. Die *in-situ*-Funktionalisierung wird im zweiten Teil beschrieben. Dies umfasst die Herstellung maßgeschneiderter terminal-funktionalisierter Polyethylene. Im letzten Teil werden die Funktionalisierungen der hergestellten  $\alpha$ -Olefinen und Aluminiumalkylen sowie die Herstellung von Blockcopolymeren beschrieben.

## 4.1 Allgemeines zu den Untersuchungen der Reaktion

Die untersuchte Polymerisationsreaktion wurde als Lösungs- beziehungsweise Fällungsreaktionen durchgeführt. Bei den Reaktionen handelt es sich um Dreiphasenreaktionen. Die erste Phase stellt das gasförmige Ethen dar. Das Toluol ist das eigentliche Reaktionsmedium. Das Ethen diffundiert aus der Gasphase ins Reaktionsmedium. Das während der Reaktion gebildete Produkt, fällt als Polymer aus und bildet die dritte Phase und führt somit zu einem komplexen Reaktionssystem.

Die Polymerisationsreaktionen erfolgten in dem unter Kapitel 4.1.1 beschriebenen Reaktorsystemen (siehe auch Kapitel 6.1). Die Reaktionen wurden nach einem *semi-batch*-Verfahren, indem Ethen kontinuierlich nachgeliefert wurde, durchgeführt. Der Ethendruck wurde während den meisten Reaktionen konstant gehalten. Bei konstantem Ethendruck kann die Ethenkonzentration idealerweise als Konstante betrachtet werden.

Die *online*-Reaktionsverfolgung ermöglichte die indirekte Bestimmung des Ethenverbrauches. Der Druck und der Volumenzustrom wurden mittels der *online*-Reaktionsverfolgung überwacht. Diese Daten ermöglichen es die Qualität der angenommenen Hypothese über die Konstanz der Ethenkonzentration zu treffen. Die Güte dieser Näherung hängt vom jeweiligen Reaktionsverlauf ab. Reaktionen unterscheiden sich gegebenenfalls im Verlauf der Ethenkonzentration. Eine genauere Beschreibung der Reaktionsdurchführung ist im Experimentalteil zu finden (siehe Kapitel 6.2).

Die Analytik der Produkte war ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Die Charakterisierung der Produkte folgte standardmäßig über HT-GPC (mit Brechungsindex- und Viskositätsdetektor) und Endgruppenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie. Die chromatographischen Untersuchungen mit anschließender Detektion des Zahlenmittels und des Gewichtsmittels der Molmassen ergaben zudem Aufschluss über die Molmassenverteilung.

## 4.1.1 Errichtung des Polyolefinlaboratoriums

Die Planung und Errichtung eines Polyolefinlaboratoriums wurde durchgeführt. Dieses Laboratorium umfasst mehrere Reaktoranlagen. Es wurden vier Screening-Reaktoranlagen für die Untersuchungen der Reaktion aufgebaut. Diese Reaktionsanlagen ermöglichen die schnelle Prüfung von Reaktionen. Eine Maßstabsvergrößerung bis zum 10 L-Edelstahlreaktor wurde durchgeführt. Dieser Reaktor ermöglicht die Produktion im Kilogrammmaßstab. Diese Produktmengen werden für die Materialverarbeitung und -charakterisierung benötigt, um zu einem Eigenschaftsprofil zu gelangen.

Die Reaktoren sind in eine Anlage integriert. Der generelle Aufbau der einzelnen Reaktoren ist in Abbildung 4.1.1 als Skizze veranschaulicht. Ein 1 L-Glasautoklaven samt der für die Durchführung der Reaktionen essentiellen Peripherie ist dargestellt. Das Reaktorgefäß wird über einen Thermostaten mittels Wasser als Temperiermedium temperiert. Zudem gehört der Reaktoranlagen eine Rührwelle mit Ankerrührer an, die über eine Magnetkupplung mit dem Rührmotor verbunden ist. Rohrleitungssysteme verbinden die Reaktorinnenräume mit der Gaszufuhr und dem Toluolvorratsgefäß. Die Gase sowie das Toluol werden über die Reinigungssäulensysteme geleitet. Eine Schalttafel ermöglicht die Selektion der zu zuführenden Gase. In zwei Pilotanlagen stehen Ethen, Propen und Argon für die Gaszufuhr zur Verfügung und davon jeweils ein Gas zurzeit. Zwei erweiterten Anlagen stehen überdies Druckluft und Wasserstoff in einer beliebigen Gaskombination zur Verfügung. Hierbei ist dafür Acht zu tragen, dass die Gase in diesem Fall über die Massendurchflussregler geleitet werden, um einen Rückstrom in die Leitungen zu verhindern.



Abbildung 4.1.1. Skizze einer typischen Reaktoranlage für die Polyolefinherstellung.<sup>[119]</sup>

Diese Reaktoranlagen ermöglichen einen sauberen und sicheren Umgang mit den Chemikalien. Es erfolgt kein direkter Kontakt mit den Chemikalien. Die Chemikalien werden über das Rohrleitungssystem geleitet. Diese Anlage befähigt zum Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Die Monomere und das Toluol strömen über ein Reinigungssäulensystem und werden dadurch absolutiert. Das Argon wird zur Reinigung durch eine Oxisorbpatrone geleitet. Lediglich das Katalysatorsystem wurde über ein Septum zugegeben. Jedem Arbeitsplatz steht eine Schlenk-Linie zur Verfügung. Diese Arbeitsplätze gewährleisten die Zugabe des Katalysatorsystems unter Inertgasbedingungen.

Die Reaktoranlagen sind zudem mit der Möglichkeit zur *online*-Reaktionsverfolgung ausgestattet. Diese Reaktionsverfolgung stützt sich auf die Installation von Messsensorik. Druck, Temperatur, Gasvolumenstrom können während der Reaktion aufgezeichnet und gesteuert werden. Druck- und Temperaturkontroller sowie Massendurchflussregler wurden zu diesem Zweck an jede Reaktoranlage angeschlossen. Die *online*-Reaktionsverfolgung wird digital mit der Messdatenerfassungssoftware *ProfiSignal* der Firma Delfin HR ausgelesen. Die Massendurchflussregler ermöglichen die digitale Erfassung und Steuerung der Monomer- und Wasserstoffvolumenströme. Die Verwendung von Wasserstoff zur Molmassenregulierung ist eine wichtige Technik in der Polyolefinchemie. Diese Molmassenregulierung geht mit einer Hydrogenierung der olefinischen Funktionalität der Kettenenden

einher. Diese Entfernung der Funktionalität ist nicht mit den angestrebten funktionalisierten PE in diesem Projekt vereinbar. Diese Option wurde für andere Projekte installiert.

In der Abbildung 4.1.2 sind die vier Screeningreaktoren samt der dazugehörigen Anlage abgebildet. Es sind Reaktoranlagen mit den Schalttafeln, den Reinigungssäulen für das Toluol (oben rechts) samt 6 mm-Rohrleitungssystem erkennbar. Neben jedem Reaktor sind Arbeitsplätze mit integrierter Schlenklinie zu sehen. Wie dem Bild zu entnehmen ist weisen die Reaktoren 3 und 4 (Nummerierung von links nach rechts) eine deutlich komplexere zugehörige Schalttafel auf. Diese beiden Anlagen sind mit einem fest installierten Druckluftanschluss für spätere Funktionalisierungsexperimente versehen worden. Diese Anlagen sind zudem mit der Möglichkeit zur gleichzeitigen Zufuhr mehrerer Komponenten ausgestattet. Das zeitgleiche Zudosieren zweier oder mehrerer Gase ermöglicht die Copolymerisation sowie die Molmassenregulierung mittels Wasserstoff.



Abbildung 4.1.2. Übersicht über die 1 L-Glasreaktoranlagen im Polyolefinlaboratorium.

Ein 10 L-Edelstahlreaktor ermöglicht den Übergang in einen Technikumsmaßstab. Die Screeningreaktoren deckten den Multigrammmaßstab ab. Die Maßstabsvergrößerung um einen Faktor zehn ermöglicht Produktion im Kilogrammmaßstab. Die Maßstabsvergrößerung führt zum Übergang von der Screening- und Laborphase zur Technikumsphase. Dieser Übergang beinhaltet den Schritt von den chemischen Untersuchungen der Reaktionen zu der Herstellung von relevanten Mengen Produkt und ermöglichte die materialwissenschaftlichen Prüfung und erste Eigenschaftsbeurteilungen.



Abbildung 4.1.3. 10 L-Edelstahlreaktor samt Gerüst und Schalttafel.

Diese Anlage samt dem Reaktor ist in Abbildung 4.1.3 dargestellt. Der Reaktor wurde mobil in einem Gerüst installiert. Der Schaltplan der 10 L-Anlage ist in Abbildung 6.1.3 dargestellt. Flexible Schläuche verbinden den Reaktor über die Schalttafel mit dem Rohrleitungssystem. Das Funktionsprinzip entspricht dem der Screeninganlagen. Die Anforderungen des Größenmaßstabes erfordern entsprechende Vorkehrungen (siehe Kapitel 6.1).

Der höhere Durchsatz an Monomeren und Toluol in dem Maßstab und die höheren Anforderungen führten zu einer entsprechend erweiterten Infrastruktur. Ein 20 L-Toluolvorratsgefäß wurde entworfen. Ein leistungsfähiges Toluolreinigungssäulensystem wurde dem Reaktor vorgeschaltet. Dieses größere Säulensystem ermöglichte einen mehr als doppelt so hohen Toluolvolumenstrom im Vergleich zu dem Säulensystem der Screeningreaktoranlagen. Die benötigte Zeit zum Absolutieren des Toluols wurde beim Auslegen des Säulensystems berücksichtigt. Der vergrößerte Querschnitt der Säulen führte zu einem höheren Volumenstrom. Die Qualität des Lösungsmittels wird nicht beeinträchtigt.

# 4.1.2 Charakterisierung der Produkte

#### 4.1.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

NMR-spektroskopischen Untersuchungen betrafen die Polymerstruktur und Funktionalität. Aus dem Verhältnis der Intensitäten einzelner Signale lassen sich Rückschlüsse auf Häufigkeiten der jeweiligen Kohlenstoffatome im Molekül ziehen. Die zahlenmittlere Molmasse wurde durch Vergleichen der Intensität der Signale der Endgruppen mit denen aller Kohlenstoffatome der Probe im <sup>13</sup>C-Spektrum ermittelt. Die *I-Gated*-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie wurde zur weitgehend quantitativen Bestimmung der Endgruppen herangezogen.

Die Produkte wurden auf drei typische Endgruppen untersucht. Hierbei handelt es sich um  $\alpha$ -Olefine mit vinylischen Endgruppen, Alkohole mit Hydroxylendgruppen und Paraffine mit Methylendgruppen. Die Doppelbindungen entstehen durch die  $\beta$ -Hydrideliminierung. Die Hydroxylgruppen durch Hydrolyse der durch Oxidation entstanden Aluminiumalkoxiden. Die Paraffine wurden durch Hydrolyse der Aluminiumalkyle während der Aufarbeitung erhalten.



Abbildung 4.1.4. Für die Auswertung relevante Signale eines I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums eines  $\alpha$ -Olefins in TCB/TCE bei 100 °C.

Die Qualität der aus den NMR-Untersuchungen erhaltenen Daten hängt von den Proben ab. Bei polymeren Proben ist die Molmasse der Proben sehr entscheidend. Die verminderte Löslichkeit und der geringe Anteil an Endgruppen erschweren die Auswertung. Die Abbildung 4.1.4 zeigt Ausschnitte aus einem hochaufgelösten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines niedermolekularen und gut löslichen  $\alpha$ -Olefins. Die dargestellten Ausschnitte zeigen alle für die Auswertung der <sup>13</sup>C-Spektren zur Charakterisierung von  $\alpha$ -Olefinen und Paraffinen relevanten Signale.

Die NMR-Spektroskopie ist bei niedermolekularen Proben hinsichtlich der ermittelten Werte verlässlich. Das Signal-Rausch-Verhältnis verringert sich bei höher molekularen Proben. Die Bestimmung der Signalintensitäten der Endgruppen erwies sich selbst bei hohen Scanzahlen (ca. 4000 Scans) als schwierig. Es wurden deshalb jeweils mehrere zu einer Endgruppe zugehörige Signale gemittelt und für die Auswertung herangezogen. Diese Mittelwertbildung verringert den experimentellen Fehler. In den erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren können die Signale der Polymerkette sowie jeweils die ersten drei Kohlenstoffatome von den Kettenenden separat beobachtet werden, und für die Auswertung herangezogen werden.

Die *I-Gated*-<sup>13</sup>C-NMR-Experimente ermöglichen die Aufnahme entkoppelter Spektren. In entkoppelten Spektren können die Signalintensitäten auch in <sup>13</sup>C-Spektren quantifiziert werden. Die Quantifizierung ermöglicht die Charakterisierung der Mikrostrukturen der dargestellten Produkte. Die Spektren wurden mit einer Abklingzeit von 10 s aufgenommen. Diese Einstellung ist das Resultat einer "Kosten-Nutzen"-Rechnung zwischen Signalintensität und Messzeit. Diese 10 s sollten die Relaxationszeiten der meisten <sup>13</sup>C-Kerne abdecken, so dass eine Integration der Signale der Konzentration der entsprechenden Kerne entspricht. Die durchgeführte Auswertung beruht darüber hinaus auf dem Vergleich chemisch ähnlicher Kerne. Dies erhöht bei unbekannten Relaxationszeiten die Verlässlichkeit der Analyse. Die Auswertung wurde auf Methylengruppen beschränkt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten aller Kohlenstoffatome des Produktes zu den Intensitäten der Endgruppenkohlenstoffatome lässt sich durch Anwendung der Gleichung 6 der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{\chi}_n$  berechnen.

$$\overline{\chi}_{n} = \frac{\sum_{i=\alpha}^{\omega} \int Intensit \ddot{a}t(C_{i})}{K_{Kettenenden}}$$

Gleichung 6

 $C_i = Kohlenstoffatom i Molekülkette$  $K_{Kettenenden} = gemittelte Signalintensität aller Endgruppen$  Die Gesamtintensität aller Endgruppen ergibt sich aus der Summe der Integrale aller zu den Kettenenden zugehörigen Methylengruppen.

$$K_{\text{Kettenenden}} = K_{\text{Para}} + K_{\text{Ole}} + K_{\text{Alk}}$$
 Gleichung 7

Die Konstanten K<sub>Para</sub>, K<sub>Ole</sub> und K<sub>Alk</sub>, ergeben sich aus den Mittelwerten der Signalintensitäten der den Kettenendgruppen jeweils zugeordneten Methylengruppen. K<sub>Para</sub> ergibt sich aus der gemittelten Intensität der Signale der Kohlenstoffatome Zwei und Drei einer gesättigten Endgruppe. Die Auswertung der Olefine (K<sub>Ole</sub>) erfolgt bezüglich des Signals des zur Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatoms. K<sub>Alk</sub> ist in dieser Analyse das arithmetische Mittel der Signalintensitäten der ersten drei Kohlenstoffatome an den Hydroxylendgruppen.

Mit den ermittelten Werten für den Polymerisationsgrad ergibt sich nach Gleichung 8 das Zahlenmittel der Molmasse M<sub>n</sub>.

$$\mathbf{M}_{n} = \overline{\chi}_{n} \cdot \mathbf{M}_{\text{Ethen}} + 2 \cdot \mathbf{X}_{\text{Para}} \cdot \mathbf{M}_{\text{H}} + \mathbf{X}_{\text{Alk}} \cdot \mathbf{M}_{\text{H2O}} \qquad \qquad \textit{Gleichung 8}$$

Ebenfalls mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das Verhältnis der Endgruppen zueinander bestimmt. Der Anteil der Paraffine im Produktgemisch X<sub>Para</sub> (Paraffingehalt; auf die Stoffmengen bezogen) ergibt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der Signale der gesättigten Endgruppen zu denen der vinylischen Endgruppen. Gleichung 9 zeigt die Formel für die Berechnung des Paraffingehaltes.

$$X_{Para} = \frac{K_{Para} - (K_{Ole} + K_{Alk})}{K_{Para} + K_{Ole} + K_{Alk}}$$
Gleichung 9

Entsprechend ergeben sich der Olefin- ( $X_{Ole}$ ) und Alkoholgehalt ( $X_{Alk}$ ) nach den Gleichungen 10 und 11. Die funktionalisierten Gruppen entsprechen jeweils einer von zwei Kettenenden. Dies wurde in den Formeln mit den Faktor 2 berücksichtig.

$$X_{Ole} = \frac{2 \cdot K_{Ole}}{K_{Para} + K_{Ole} + K_{Alk}}$$
*Gleichung 10*

$$X_{Alk} = \frac{2 \cdot K_{Alk}}{K_{Para} + K_{Ole} + K_{Alk}}$$
 Gleichung 11

#### 4.1.2.2 Gel-Permeations-Chromatographische Untersuchungen (GPC)

Die GPC-Analyse gibt Auskunft über die Molmasse und Molmassenverteilung der Probe. Die GPC-Anlage trennt die Probe nach Entropieverlust in einer Kavität und detektiert die Massenanteile. Aus den Daten der einzelnen Fraktionen wird die Häufigkeit ermittelt, mit der die jeweilige Molmassen auftreten. Aus diesen Daten lassen sich mathematisch verschiedene mittlere Molmassen und die Molmassenverteilung ermitteln. Die zahlenmittlere Molmasse M<sub>n</sub> und der Polydispersitätsindex (PDI) als Maß für die Molmassenverteilung wurden ermittelt.

#### 4.1.2.3 Vergleich der NMR- und GPC-Daten

Die NMR- und die GPC-Analysen haben beide Vor- und Nachteile. Beide Verfahren liefern wertvolle Informationen. Die NMR-Analyse liefert Informationen über die Produktstruktur und die Funktionalität. Die GPC-Analyse lässt Informationen über die Molmassenverteilung resultieren. Beide Methoden lassen Rückschlüsse auf die Molmassen zu.



Abbildung 4.1.5. GPC-Spektren zweier Paraffine mit enger und breiter Molmassenverteilung. 3.4 µmol/L **2**, 54 mmol/L "MAO", 1 bar Ethenpartialdruck, 40 °C (rot) und 50 °C (blau), 60 min.

Die Molmassenverteilung kann bei ähnlichen Reaktionsbedingungen und ähnlichen zahlenmittleren Molmasse unterschiedlich sein. Die Proben zweier Reaktionen, die sich um 10 °C in der Temperatur unterschieden, wurden untersucht. Die NMR-Spektroskopie lieferte ähnliche Werte für beide Proben. Ein Paraffingehalt von 96  $\pm$  3% und eine zahlenmittlere Molmasse von 650  $\pm$  65 g/mol wurden für die Reaktion bei 50 °C mittels NMR ermittelt. Die

Analyse der Proben der Reaktion bei 40 °C ergab einen Paraffingehalt von 97  $\pm$  3% und ein  $M_n$  von 700  $\pm$  70 g/mol. Die Analyse mittels GPC liefert deutlich höhere Molmassen im Vergleich zur NMR-Spektroskopie. Abbildung 4.1.5 zeigt die mittels GPC ermittelten Molmassenverteilungen zweier niedermolekularer Paraffine. So wurden ein  $M_n$  von 1800 g/mol und ein PDI = 1.6 (50 °C) und ein  $M_n$  von 1300 g/mol und ein PDI = 13 (40 °C) ermittelt. Die NMR-Analyse lieferte sehr ähnliche Produkteigenschaften. Ein deutlicher Unterschied in den Produkteigenschaften wurde durch die GPC-Analyse deutlich, da die beiden Produkte eine unterschiedliche Molmassenverteilung aufwiesen.



Abbildung 4.1.6. Gaschromatogramm eines niedermolekularen  $\alpha$ -Olefins. ( $M_n = 258$ , PDI = 1.1, Paraffingehalt 0.68%)

Die Verlässlichkeit der Molmassenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie konnten mittels der Gaschromatographie validiert werden. Proben mit einem M<sub>n</sub> unter 300 g/mol (NMR) wurden gaschromatographisch untersucht. Das abgebildete Gaschromatogramm spricht für eine mehrfache Insertion von C2-Bausteinen während der Reaktionen (siehe Abbildung 4.1.6). So wurden nur Produkte mit geradzahligen Kohlenstoffatomanzahlen detektiert. Die ermittelten Werte aus den NMR- und GC-Untersuchungen weichen weniger als 5% voneinander ab (siehe Tabelle 2). Der Paraffinanteil von 0.68% (GC) entspricht dem mittels NMR-Analyse ermittelten Olefingehalt von 99%. Zudem ist dem Gaschromatogramm zu entnehmen, dass der Paraffingehalt der einzelnen Komponenten mit zunehmender Kettenlänge steigt.

Probennummer	M <sub>n</sub> (NMR) [g/mol]	M <sub>n</sub> (GPC) [g/mol]	M <sub>n</sub> (GC) [g/mol]	PDI (GPC)	PDI (GC)
1	217 ± 45	163 ± 30	216 ± 10	3.3	1.1
2	223 ± 45	186 ± 35	242 ± 10	2.7	1.1
3	272 ± 55	204 ± 40	258 ± 10	2.0	1.1

Tabelle 2. Vergleich der ermittelten Molmassen mit NMR, GPC und GC.

Die Molmassenbestimmung hochmolekularer Proben wurde mit der GPC genauer erfasst. Diese Tatsache beruht auf der Methodik. Die Endgruppenbestimmung per NMR ist eine Absolutmethode. Die Genauigkeit der Methode hängt von der relativen Anzahl an Endgruppen ab. Die spezifische Endgruppenanzahl sinkt mit steigender Molmasse. Die GPC ist eine Relativmethode. Die Verlässlichkeit der Methode hängt von der Kalibrierung ab. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards mit Molmassen im Bereich von 2600-3000000 g/mol. Die niedermolekularen Produkte mit Molmassen unterhalb von 2 600 g/mol wurden durch Extrapolation der Kalibrierung mit den Polystyrolstandards korreliert. Die Kalibrierfunktion kann im niedermolekularen Molmassenbereich von der extrapolierten Funktion abweichen. Die Analyse der Produkte mit Molmassen von 2600-3000 000 g/mol erfolgte genauer als die Analyse der niedermolekularen Produkte. Das Trennvermögen der verwendeten Säulen ist ebenfalls entscheidend für die Genauigkeit der Messungen.

# 4.2 Das Katalysatorsystem

Die Verwendung geeigneter Katalysatorsysteme ermöglicht die Durchführung der Aufbaureaktion mit hohen Raten bei Normalbedingungen. Die Verwendung des BROOKHART-GIBSON-Katalysatorsystems hat sich für die katalysierte Aufbaureaktion als geeignet erwiesen. Die katalysierte Aufbaureaktion wurde im Temperaturbereich von 10 - 50 °C und Ethenpartialdrücken von 0.5 bis 3 bar durchgeführt werden. In früheren Forschungsarbeiten erwiesen sich Bisiminoeisenkomplexe und MAO als geeignete Katalysatorsysteme für die Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen und Aluminiumalkylen.<sup>[97]</sup> Dieses Produkte konnte nieder- bis mittelmolekularen Molmassenbereich erhalten werden.<sup>[97]</sup> In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Untersuchung von TEA als Cokatalysator für die katalysierte Aufbaureaktion.

# 4.2.1 Wahl des Katalysatorsystems

Verschiedene Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften wurden geprüft. Es wurden Katalysatorsysteme auf der Basis von vier Eisenkomplexen untersucht. Diese Komplexe zeigten ein verschiedenes Polymerisationsverhalten. Die Wechselwirkung der Präkatalysatoren mit den Cokatalysatoren war ebenfalls unterschiedlich.

#### Polymerisationspräkatalysatoren



1 2,6-Bis[1-(2,6-dichlorphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid



2,6-Bis[1-(2,6-diethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid





2,6-Bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid



2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid



Die Komplexe lassen sich entsprechend der resultierenden Produkte in zwei Klassen einteilen. Die Polymerisationspräkatalysatoren **1** und **2** eignen sich zur Herstellung von Produkten mit Molmassen im Bereich von 1000 bis einige 10000 g/mol. Die Präkatalysatoren **3** und **4** sind nach der Aktivierung hochaktive Ethenoligomerisationskatalysatoren. Die resultierenden Katalysatoren unterscheiden sich somit in der Art der dominierenden Abbruchreaktion. So zeigen die Polymerisationskatalysatoren eine langsame  $\beta$ -Hydrideliminierung. Die Kettenübertragung zum Cokatalysator wird der bevorzugte Abbruchschritt. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung dominiert bei den weniger sterisch anspruchsvollen Oligomerisationskatalysatoren **3** und **4** (siehe Kapitel 2.6).

Die Komplexe **1**, **3** und **4** wurde in der vorangegangenen Diplomarbeit synthetisiert.<sup>[97]</sup> Der Komplex **2** wurde in Rahmen der Bachelor von Herrn MICHAEL THIELKE unter meiner Anleitung hergestellt. Die Synthese gelang in hoher Ausbeute von 78%. Dies übersteigt die in der Literatur angegeben Werte.<sup>[120]</sup> Weiterführende Informationen sind in der Bachelorarbeit von Herrn THIELKE aufgeführt.<sup>[121]</sup>

Die Komplexe **3** und **4** eignen sich für die selektive Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen. Die Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen mittels den BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren ist literaturbekannt und findet beispielsweise bei der Synthese von Comonomeren für die PE-LLD-Herstellung Anwendung.<sup>[122]</sup> Deshalb wird an dieser Stelle nicht weiter auf die Oligomerisations-katalysatoren eingegangen. Die Herstellung der  $\alpha$ -Olefine diente der Synthese von Edukte für weitere Funktionalisierungen. Es sei auf das Kapitel zur Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen (Kapitel 4.3.2) und die Literatur verwiesen.<sup>[47,122]</sup>

Die Komplexe **1** und **2** eignen sich als Präkatalysatoren für die Synthese von Aluminiumalkylen. Es gelang beide Präkatalysatoren mit MAO als Cokatalysator in einen aktiven Katalysator zu überführen. Diese katalytische Aktivität konnte für den Komplex **1** in vorangegangen Arbeiten gezeigt werden. Der Komplex **2** wurde in dieser Arbeit erfolgreich als Präkatalysator getestet. Die Cokatalysatoren MAO und TEA aktivierten den Komplex.

TEA ist ein nützlicher Cokatalysator. In dieser Arbeit wird sich entsprechend der Aufgabenstellung überwiegend auf die TEA-basierten Katalysatorsysteme konzentriert. Die Beschreibung der Reaktionen mit MAO als Cokatalysatoren ist untergeordnet und wird durch explizierte Erwähnung von MAO gekennzeichnet.

Der Komplex 2 ergibt nach Aktivierung mit TEA unter den untersuchten Reaktionsbedingungen einen leistungsstärkeren Katalysator als mit Komplex 1. Das auf Komplex 2 basierende Katalysatorsystem ergab stets höhere Aktivitäten. Die Aktivität des Katalysatorsystems ist von der TEA-Konzentration und der Temperatur abhängig. Über den gesamten

untersuchten Temperaturbereich von 10-60 °C (siehe Abbildung 4.2.2 und 4.2.3) und über einen weiten Konzentrationsbereich des TEAs zeigt das Katalysatorsystem **2** höhere Aktivitäten als **1** (siehe Abbildung 4.2.4).



Abbildung 4.2.2. Aktivität der Katalysatoren **1** und **2** bei verschiedenen Temperaturen. 2-4 µmol/L Präkatalysator, 1 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck, 30 bis 60 min Reaktionszeit.

Es wird eine deutliche Aktivitätsminderung mit steigender Temperatur beobachtet (siehe Kapitel 4.2.4). Das Katalysatorsystem **2** zeigt trotzdem stets eine höhere Aktivität als das Katalysatorsystem **1**. Diese Aktivitätsunterschiede machten bis zu einer Größenordnung aus. Das Katalysatorsystem **1** lässt folglich geringe Produktmengen resultieren. Diese Produktmengen waren teilweise derartig geringfügig, dass der Großteil des Produktes für die Charakterisierung benötigt wurde. Das Katalysatorsystem **2** wies selbst bei erhöhten Temperaturen noch akzeptable Aktivitäten auf. Die Verwendung von **2** als Präkatalysator ist folglich bevorzugt.

Das oben beschriebene Verhalten wurde auch bei höheren TEA-Konzentrationen erhalten. Der Komplex **2** bildete in Kombination mit TEA aktivere Katalysatoren als **1**. Dies war exemplarisch anhand von Versuchsreihen unter der Verwendung von 2.5 mmol/L TEA beschrieben. Im folgenden Diagramm sind die ermittelten Aktivitäten zusammengefasst.



Abbildung 4.2.3. Aktivität der Katalysatoren **1** und **2** bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionen bei 2-5 µmol/L Präkatalysator, 2.5 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 bis 60 min Reaktionszeit.

Die erhöhte TEA-Konzentration im Vergleich zu der in Abbildung 4.2.2 dargestellten Versuchsreihe führte zu weniger aktiven Systemen als bei der Verwendung von 1 mmol/L TEA. Die resultierenden Aktivitäten von Katalysatorsystem **2** waren über den untersuchten TEA-Konzentrationsbereich stets höher als die Aktivitäten von Katalysatorsystem **1**. Bei 1.3 mmol/L TEA wurden jeweils die höchsten Aktivitäten erhalten. Die Aktivität des Katalysatorsystems **2** war mindestens um Faktor 2 größer als die von Katalysatorsystem **1**.



Abbildung 4.2.4. Aktivität der Katalysatoren 1 und 2 bei unterschiedlichen TEA-Konzentrationen. 0.66-1.3 μmol/L Präkatalysator, 30 °C, 2 bar Ethenpartialdruck, 30 min Reaktionszeit.

Die weiteren Untersuchungen wurden mit Katalysatorsystem 2 durchgeführt. Die höheren Aktivitäten bei mindestens gleichwertiger Produktqualität führten zu dieser Wahl.

# 4.2.2 Einfluss der Präkatalysatorkonzentration

Die Konzentration des Präkatalysators hat einen direkten Einfluss auf die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies, welche die einzelnen Reaktionsschritte beeinflusst. Die Komplexität des Reaktionssystems und die Einflüsse durch weitere Reaktionsparameter lassen jedoch keinen linearen Zusammenhang erkennen. Generell lassen sich durch Steigerung der Präkatalysatorkonzentration die Effekte erzielen, die eine Steigerung der Konzentration der polymerisationsaktiven Spezies zu zuschreiben sind. Diese Effekte geschahen nicht proportional zur Konzentrationserhöhung. Ein sehr anschauliches Beispiel bietet der Verlauf der Aktivität mit Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration.

Die Aktivität sinkt mit steigender Präkatalysatorkonzentration. Der erfolgte Zuwachs der Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Präkatalysatorkonzentration, war geringer als die Zunahme der Konzentration. So wurde mit steigender Konzentration von **2** eine Abnahme der Aktivität beobachtet (siehe Abbildung 4.2.5). Es wurden um eine Größenordnung reduzierte Aktivitäten bei der Verzehnfachung der Präkatalysator-konzentration ermittelt.



Abbildung 4.2.5. Aktivität als Funktion der Präkatalysatorkonzentration und der Temperatur. 300 mL, Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA.

Die Aktivität des Katalysatorsystems sank mit steigender Temperatur. Dies ist auf eine höhere Stabilität des Katalysators bei tieferen Temperaturen zurückzuführen. Diese Abhängigkeit wird in den Kapiteln 4.2.5 und 4.2.6 diskutiert.

## 4.2.3 MAO als Cokatalysator

MAO wurde als bekanntlich vielseitiger Cokatalysator getestet. In der Literatur wurde seine Wirkung in Kombination mit vielen Katalysatoren beschrieben. In früheren Forschungsarbeiten wurde MAO ebenso als geeigneter Cokatalysator für die katalysierte Aufbaureaktion mittels Bisiminopyridin-Eisenkomplexe getestet.<sup>[97, 105]</sup> An dieser Stelle werden nur ausgewählte Ergebnisse präsentiert.

Die Produktmengen wurden durch Steuerung der Reaktionsparameter gesteigert. Die Produktmenge konnte um bis zu zwei Größenordnungen im Vergleich zu den Werten vorrangegangener Forschungen gesteigert werden. Diese Steigerung der Aktivität wurde durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration erreicht.



Abbildung 4.2.6. Aktivität als Funktion der MAO-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. 3.4 μmol/L **2**, 300 mL Toluol, 1 bar Ethenpartialdruck und 60 min Reaktionszeit.

Die Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration ermöglicht Polymerisationen mit hohen Aktivitäten bei hohen MAO-Konzentrationen (> 54 mmol/L). In Abbildung 4.2.6 sind der Einfluss der MAO-Konzentration und der Temperatur auf die Aktivität des Katalysatorsystems graphisch dargestellt. Die Aktivität steigt mit der MAO-Konzentration. Die Aktivität als Funktion der MAO-Konzentration durchläuft ein Maximum mit steigender Konzentration. In früheren Arbeiten wurden bei derart hohen MAO-Konzentration mit steigender MAO-Konzentration eine Abnahme der Aktivität beobachtet.<sup>[97]</sup> Das höhere Al/Fe-Verhältnis führte zu geringeren Aktivitäten. So wurde bei 54 mmol/L MAO-Wiederholungseinheiten in vorangegangenen Forschungsarbeit kein Produkt erhalten.<sup>[97]</sup> Die Temperatur ist kein entscheidender Parameter für die Aktivität des **2/**MAO-Katalysatorsystems. In dem untersuchten Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C hat die Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion.

Bei höheren Präkatalysatorkonzentrationen also geringeren Aluminium-Eisen-Verhältnissen wird ein ähnliches Bild beobachtet. Die Aktivität durchläuft bei steigender Cokatalysatorkonzentration ein Maximum. Nach Erreichen einer Mindestkonzentration wurde über einen größeren Konzentrationsbereich eine in etwa konstante Aktivität zwischen 10 und 30 t/(mol·bar·h) ermittelt (siehe Abbildung 4.2.7). Unter den gewählten Bedingungen konnte bei hohen MAO-Konzentrationen produktive Reaktionen durchgeführt werden. Dies ist in Hinblick auf die Funktionalisierung (siehe Kapitel 4.4) von Interesse.



Abbildung 4.2.7. Aktivitäten bei unterschiedlichen MAO-Konzentrationen und Temperaturen. Durchgeführt bei 10.8 µmol/L **2**, 1 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol und 60 min Reaktionszeit.

Der Temperatur konnte in den durchgeführten Versuchsreihen und den untersuchten Temperaturbereich kein signifikanter Einfluss auf die Reaktion nachgewiesen werden. Zudem konnten keine eindeutigen temperaturabhängigen Trends bei der Beeinflussung der Produktparameter beobachten werden (siehe Kapitel 4.4.2).

Die Produkteigenschaften können mit Reaktionsparameteranpassung gesteuert werden. An dieser Stelle wird auf die Molmasse eingegangen. Eine Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration führte zur Abnahme der mittleren Molmasse. Molmassen von unter 2000 g/mol wurden bei 54 mmol/L MAO erhalten. Detailliertere Beschreibungen der Produkteigenschaften befinden sich in den Kapiteln 4.3 und 4.4.



Abbildung 4.2.8. Zahlenmittlere Molmassen in Abhängigkeit von der MAO-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. 3.4 µmol/L **2**, 300 mL Toluol, 1 bar Ethenpartialdruck und 60 min.

Der Molmassenbereich von 650 bis 10 000 g/mol ist durch Variation der MAO-Konzentration zugänglich. Die Abbildung 4.2.8 zeigt die erhaltenen Molmassen bei den unterschiedlichen MAO-Konzentrationen. Die Temperatur zeigte den erwarteten Einfluss auf die resultierenden Molmassen. Es wurden tendenziell niedrige Molmassen bei hohen Temperaturen gefunden.

Der Kettentransfer auf Aluminium ist entscheidend für die Bildung von Aluminiumalkylen. Der Prozentsatz an Kettenübertragungen pro Aluminiumatom ist ein Maß für die Effizienz des MAO als Kettentransferreagenz. Bei effizienten Kettenübertragungen kann MAO als Reagenz statt als Cokatalysator betrachtet werden. Die Kettenübertragung ist sehr effizient, wenn auf jedes Aluminiumatom eine Alkylkette übertragen wurde. In diesem Fall nimmt das Verhältnis von Alkylketten pro Aluminiumatom den Wert Eins an.

MAO wurde in hohen Konzentrationen eine geringe Kettenübertragungseffizienz nachgewiesen. Die Alkylkettenzahl pro Aluminiumatom im MAO wurde in Abbildung 4.2.9 gegen die "MAO"-Konzentrationen aufgetragen. Bei hohen MAO-Konzentrationen wurde nur ein Bruchteil der Aluminiumatome an Alkylketten gebunden. Ein Großteil des MAO bleibt für die Bildung von Aluminiumalkylen ungenutzt.

Der Reaktion standen stets genügend Aluminiumatome für den Kettentransfer zur Verfügung. Diese Reaktionsbedingungen veränderten sich während der Reaktion kaum. Mit sinkender MAO-Konzentration steigt der Anteil mit Alkylketten verbundenen Aluminiumatomen an. Die Anzahl an Alkylketten pro Aluminiumatom nähert sich in etwa dem Wert Eins. Diese Experimente legen den Schluss nahe, dass pro MAO-Wiederholungseinheit eine Alkylkette gebunden werden kann. Dies entspricht der Substitution der Methylgruppe gegen
eine gebildete Alkylkette. Die Werte über Eins sind mit Fehl- und Randstellen, Reste an TMA oder im Rahmen der Messungenauigkeit der Analytik zu erklären.



Abbildung 4.2.9. Anzahl der Alkylketten pro Aluminiumatom gegen die MAO-Konzentration. 3.4 μmol/L 2, 300 mL Toluol, 1 bar Ethenpartialdruck und 60 min.

Es wurde keine einheitliche Temperaturabhängigkeit der Alkylketten pro Aluminium beobachtet. Die Alkylkettenanzahl pro Aluminium wurde nicht stark von der Temperatur beeinflusst. Die Kettenübertragungseffizienz bei verschiedenen Temperaturen lieferte keinen eindeutigen Trend.

## 4.2.4 TEA als Cokatalysator

TEA wurde in dieser Forschungsarbeit erfolgreich als Cokatalysatoralternative zum MAO getestet. Die Wahl der Reaktionsbedingungen und der Ligandenstruktur des Präkatalysators ermöglicht eine effiziente Nutzung von TEA als Cokatalysator. Aktivitäten von bis zu 30 t/(mol·bar·h) wurden gemessen.

Die Aktivität bezogen auf den Cokatalysator ist unter Verwendung von TEA höher als von MAO. Verglichen mit MAO führte TEA bei geringeren Überschüssen zum Präkatalysator zu aktiven Katalysatorsystemen. Hochaktive Katalysatorsysteme wurden bereits bei 100 Äquivalenten TEA erreicht (siehe Abbildung 4.2.34). So wurden Produktivitäten von über 2 kg<sub>PE</sub>/g<sub>AI</sub> ermittelt. Es wurden maximal 300 g<sub>PE</sub>/g<sub>AL</sub> mit MAO als Cokatalysator erreicht.

TEA fungierte als effizienteres Kettentransferreagenz als MAO.<sup>[123]</sup> MAO weist eine oligomere Struktur auf, so dass nicht alle Aluminiumzentren für die Aktivierung genutzt werden können. So wurde maximale eine Alkylkette pro Aluminiumatom auf das MAO übertragen. TEA wirkte hinsichtlich der Bildung von Aluminiumalkylen als Reagenz und es konnten 2-3 Ketten auf Aluminium übertragen werden. Im Folgenden werden Untersuchungen und Optimierungen der Reaktionen unter der Verwendung von TEA als Cokatalysator beschrieben.

#### 4.2.4.1 TEA und Aktivatoren

Die aktivierende Wirkung von TEA als Cokatalysator ist bisweilen in der Literatur umstritten.<sup>[9]</sup> TEA geeignet sich nicht als universeller Cokatalysator. Die Aktivierung von ZIEGLER-NATTA-Systemen erfolgt in der Regel über zwei essentielle Schritte. Der erste Schritt bei Dichloridokomplexen ist die Alkylierung und der zweite Schritt ist die Abstraktion (siehe Kapitel 2.4). Der erste Schritt die Alkylierung benötigt Alkylierungsmittel. TEA wird unter anderen als Alkylierungsmittel eingesetzt. Starke Säuren werden für den aktivierenden Schritt benötigt. In der Literatur wird die Lewisacidität von TEA zu gering für eine effiziente Aktivierung vieler Katalysatoren eingestuft.<sup>[9]</sup> Die Zugabe von weiteren Reagenzien ist notwendig für die Aktivierung des Katalysators. In der Literatur ist eine Vielzahl derartiger Additive zu finden.<sup>[124]</sup> Die Additive und der Cokatalysator sollten einfach und kostengünstig sein, um die Nachteile des MAO aufzuheben.

### 4.2.4.2 Lewissäuren als Zusatz

TEA besitzt gegenüber MAO eine geringere Lewisacidität. Der Zusatz von Lewissäuren als Aktivator steigert die aktivierende Wirkung von TEA. Es wurden in dieser Arbeit zwei Lewissäuren untersucht, die nach einer Lewissäure-Base-Reaktion jeweils ein sterisch anspruchsvolles perfluoriertes Borat bilden. Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat (5) und Tri(pentafluorophenyl)boran (6) wurden als Aktivatoren getestet. Das Borat 5 zeichnete sich als geeigneter bezüglich der Aktivierung von 1 und 2 aus. Im Folgenden wird sich auf die Beschreibung der Versuche mit Borat 5 beschränkt.

Die Zugabe von **5** führte zu erhöhten Aktivitäten. Die Abbildung 3.1.8 zeigt den Einfluss der TEA-Konzentration auf die zahlenmittlere Molmasse mit und ohne Zusatz von **5** als Aktivator. Die Molmasse sank mit zunehmender Cokatalysatorkonzentration. Dieser Trend wirkte sich

58

auf die Produkte der Reaktionen mit und ohne Aktivator aus. Die Verwendung des Aktivators führte zu höheren mittleren Molmassen.



Abbildung 4.2.10.  $M_n$  (GPC) als Funktion der TEA-Konzentration. In Zusammenarbeit mit Herrn HADLER.<sup>[125]</sup> 6.6 µmol/L **2**, 7.2 µmol/L **5**, 3.3 µmol/L **6**, 40 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min.

#### 4.2.4.3 Modifizierung des TEA

Modifizierungen des TEA wurden zur Erhöhung der Lewisacidität durchgeführt. Die angestrebte Modifizierung des Cokatalysators erfolgte in einer vorgeschalteten Reaktion und *in-situ* in der Ethenpolymerisation. Die partielle Hydrolyse von TEA zu MAO-analogen Verbindungen als auch der Einsatz von Säuren wurde untersucht.

Die Protolyse von TEA wurde mit Wasser, einer Wasser-Toluol-Emulsion, Alkoholen sowie Hydraten untersucht. Keine dieser Reaktionen führte zu relevanten Katalysatoraktivitäten. Weitere Untersuchungen zu dieser Thematik wurde unter meiner Anleitung von Herrn HADLER durchgeführt.<sup>[125]</sup>

Höhere Aktivitäten konnten in den *in-situ* Hydrolyseversuchen erreicht werden. Es wurden Zusätze in verschiedenen Konzentrationen zum Katalysatorsystem **2**/TEA gegeben. Die erfolgversprechendsten Ergebnisse der Versuchsreihen sind nachfolgend aufgeführt.

Die Aktivität des Katalysatorsystems konnte durch einige Zusätze erhöht werden. In der Tabelle 3 ist der Einfluss einzelner Zusätze auf die Polymerisation mit TEA als Cokatalysator dargestellt. Ebenso sind die Werte mit MAO und reinem TEA als Cokatalysator mit aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die erreichte Aktivität durch die Zusätze gegenüber der Aktivität mit reinem TEA gesteigert wurde. Die Aktivität von MAO-basierten Katalysatorsystemen wurde nicht erreicht. Die Zugabe von Protonensäuren zu **2**/TEA konnte keine Steigerung der Aktivität gegenüber dem Katalysatorsystem **2**/TEA bewirken.

Zusatz	Aktivität [kg/mol·bar·h]	Paraffingehalt [%]
(TEA)	470	>95
MAO	2730	>90
CPh <sub>3</sub> B(Ph <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> ( <b>5</b> )	2000	>90
B(Ph <sup>F</sup> ) <sub>3</sub> ( <b>6</b> )	1000	>90
Methansulfonsäure	360	nicht bestimmt
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	400	>90
Wasser (10 -100 µL)	450	nicht bestimmt
Aluminiumsulfat-18 H <sub>2</sub> O (7)	1400	>90

Tabelle 3. Aktivitäten und Paraffingehalte bei den verschiedenen Zusätzen.

0.15-1.5 mmol TEA, 6.6 µmol 2, 40 °C, 2 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol und 30 min.

Eine Steigerung der Aktivität konnte durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Lewissäuren beobachtet werden. Mit dem Tri(perfluorophenyl)boran (6) konnte die Aktivität mehr als verdoppelt werden und mit dem Trityltetrakis(perfluorophenyl)borat (5) sogar vervierfacht werden (siehe Tabelle 3). Dies sind literaturbekannte Aktivatoren, weshalb diese Resultate zu erwarten waren.

Eine deutlich preisgünstigere Variante stellt die partielle Hydrolyse dar. Es wurden zwei Hydrolysemethoden mit jeweils unterschiedlichen Hydrolysereagenzien untersucht. Die Methode der *in-situ* Hydrolyse war erfolgreicher als die separate Synthese.

Die hydratvermittelte Hydrolyse des TEA lieferte die aktivsten Katalysatorsysteme. Die Zugabe von reinem Wasser oder in Toluol emulgiertem Wasser konnte keine Aktivitätssteigerungen erzielen. Ein farbloser kristalliner Niederschlag wurde gebildet. Vermutlich wurde Aluminiumoxid gebildet und ein Teil des TEA vollständig hydrolysiert. Eine langsamere Hydrolyse ist vielversprechender bezüglich der Bildung von partiell hydrolysierten Aluminiumoxanen. Die Verwendung von Aluminiumsulfat Octadecahydrat (7) führte zu aktiveren Katalysatorsystemen. Vermutlich ist dies auf die selektivere Bildung von partiell hydrolysiertem TEA zurückzuführen.



Abbildung 4.2.11. Aktivität als Funktion der Aluminiumkonzentration unter Verwendung von MAO als Cokatalysator (blau), TEA als Cokatalysator (grün) und TEA mit Zusatz von **7** (rot).<sup>[125]</sup>

Die Aktivität zeigt eine Abhängigkeit von der Cokatalysatorkonzentration. In Abbildung 4.2.11 ist der Einfluss der Aluminiumkonzentration auf die Aktivität des Katalysatorsystems unter der Verwendung von reinem TEA sowie der Zusätze von Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat (**5**) und Aluminiumsulfat Octadecahydrat (**7**) als Aktivatoren dargestellt. Der Verlauf der Aktivität weist erneut das häufig beobachtete Maximum der Aktivität als Funktion der Cokatalysatorkonzentration auf. Das Maximum unter der Verwendung vom modifizierten TEA (TEA + **7**) lag bei höheren Aluminiumkonzentration als für MAO und reinem TEA. Die erhöhte Aktivität ermöglicht das effiziente Arbeiten bei höheren Aluminiumkonzentrationen, welche die Bildung von Aluminiumalkylen über die Kettenübertragung begünstigen.

Die Komplexität des Systems und der beeinflussenden Größen kann an diesem Beispiel gezeigt werden. Jeder Aktivator benötigt eine angepasste Optimierung. Das Katalysatorsystem 2/TEA/Aktivator konnte für die Lewissäuren 5 und 6 sowie dem Aluminiumsulfat Octadecahydrat (7) zu hohen Aktivitäten angepasst werden. Den anderen Zusätzen konnte keine aktivierende Wirkung nachgewiesen werden (siehe Tabelle 3). Das heißt zunächst, dass die verwendeten Systeme lediglich unter den gewählten Bedingungen nicht aktiv waren. Eine generelle Untauglichkeit konnte nicht bewiesen werden. Eine Vielzahl von Versuchen könnte gegebenenfalls in anderen Fällen auch zu aktiven Systemen führen.

Die Zugabe eines Aktivators führt zu einer Steigung der Komplexität derartiger Reaktionssysteme. Dies erschwert zusätzlich deren Untersuchungen. Im Verlauf der Versuchsreihen wurde eine Temperaturabhängigkeit der Aktivität beobachtet. Im weiteren Verlauf der Forschungsarbeit wurde die Untersuchung der Modifizierung des Cokatalysators zugunsten Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zurückgestellt. Für weitere Information zur Modifizierung von TEA sei an dieser Stelle auf die Bachelorarbeit von Herrn HADLER verwiesen.<sup>[125]</sup>

## 4.2.5 Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Die Reaktionstemperatur hat Einfluss auf das Katalysatorsystem. Literaturbekannt ist, dass die Eisenbisiminopyridinsysteme bei erhöhten Temperaturen einer Zersetzung unterliegen.<sup>[72]</sup> Dies zieht eine spontane Deaktivierung nach sich. Die Temperaturabhängigkeit und die Zersetzungsreaktionsgeschwindigkeit sind abhängig von der Ligandenstruktur der Katalysatoren (siehe Kapitel 2.7.4). Ab Temperaturen von ca. 50 °C ist die Deaktivierung derart schnell, dass der Katalysator nur wenige Minuten Aktivität zeigt.<sup>[72]</sup>

Die einzelnen Reaktionsschritte des Systems werden von der Temperatur beeinflusst. Unter der Verwendung von TEA als Cokatalysator konnten anfangs mäßige Aktivitäten detektiert werden. Hier lag eine Vermutung nahe, dass die Lewisacidität nicht ausreicht, um entsprechend Katalysatoren in hinreichender Konzentration zu generieren. Mit dieser Hypothese steht die Beobachtung nicht im Einklang, dass die Aktivität des Katalysatorsystems mit steigender Temperatur sank. Es ist bereits bei Temperaturen von 10 °C genügend Energie zur Aktivierung des Katalysatorsystems vorhanden, da bei 10 °C hochaktive Katalysatorsysteme erhalten wurden (siehe Abbildung 4.2.12). Die Abbruchreaktionen werden bei Temperaturanstieg relativ gegenüber dem Kettenwachstum beschleunigt. Dies und der thermische Zersetzungsprozess führen zu einer Reduktion der Katalysatoraktivität bei höheren Temperaturen.



bbildung 4.2.12. Aktivität als Funktion der Temperatur bei 0.2 bzw. 0.4 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min Reaktionszeit.

Die Temperatur hat einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysatorsystems. Dies zeigt sich in der Variation der Aktivität um mehr als zwei Größenordnungen im Temperaturbereich von 10 °C und 50 °C. In Abbildung 4.2.12 ist die Aktivität des Katalysatorsystems als Funktion der Temperatur anhand der Werte zweier Versuchsreihen graphisch dargestellt. Eine Aktivität von über 32 t/(mol·bar·h) wurde bei 10 °C erreicht und bei 50 °C wurde eine Aktivität von 110 kg/(mol·bar·h) erhalten.

Die Reaktionen unterhalb von Raumtemperatur sind auf das akademische Interesse limitiert. Hierbei ist zu beachten, dass Reaktionen deutlich unterhalb von Raumtemperatur aufgrund der nötigen Energie für eine Kühlung wirtschaftlich in der Regel unrentabel sind. Neben dem Einfluss auf die Produktstruktur (siehe Kapitel 4.3), ist dies der Grund, weshalb keine Experimente bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden. Zudem sind die erhaltenen Aktivitäten und Produktmengen bei Temperaturen um RT im Bereich von 10 t/(mol·bar·h) eine erheblich hohe Zahl.

Die Aktivierung mit TEA ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Diese Hypothese einer mangelnden Aktivierungsenergie konnte widerlegt werden, da das System bereits bei tiefen Temperaturen erhebliche Aktivitäten zeigt und die Aktivierung innerhalb der ersten Minute erfolgt. Eine Stabilität des Katalysators ist neben einer Aktivierung für eine effiziente Katalysatorwirkungsweise erforderlich. Dies ist ein weiterer und nach dieser Studie vermutlich der entscheidende Unterschied in der Wirkungsweise der Cokatalysatoren MAO und TEA. MAO weist Zentren mit unterschiedlichen Lewisaciditäten auf. Die Lewis-sauren Zentren werden für die Aktivierung des Katalysators benötigt. Mit seiner oligomeren Struktur und dem amphiphilen Charakter eignet sich MAO gut als Stabilisator und eine Art Emulgator für die kationischen Katalysatorspezies. TEA weist eine geringe Lewisacidität auf. Zudem koordiniert TEA beziehungsweise das gebildete Lewis-Säure-Base-Addukt das Chlorotriethylaluminiat aus sterischen Effekten stärken an das Metallzentrum als das oligomere MAO.

Die Stabilisierung der polymerisationsaktiven Spezies benötigt geeignete Gegenionen. Die Stabilisierung des Kations darf nicht zu einer permanenten Abschirmung des Metallzentrums führen, um die Aktivität des Katalysators zu gewährleisten. Im Falle der Verwendung von TEA als Cokatalysator stehen zur Stabilisierung die niedermolekularen Verbindungen TEA oder das entsprechende Chlorotriethylaluminiat zur Verfügung, die bereits aus sterischen Gründen enger an das kationische Eisenzentrum koordinieren. In hochaktiven Systemen wird die polymerisationsaktive Spezies für die zum Kettenwachstum nötigen Übergangszustände stabilisiert beziehungsweise vorgeprägt ohne die Etheninsertion zu verhindern.

Geringere Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen generell auf zwei Ursachen: Geringe Geschwindigkeitskontanten oder geringe Konzentrationen der aktiven Reaktionspartner.

63

Übertragen auf die Ethenpolymerisation sind dies die Geschwindigkeitskonstante der Insertion und die Konzentration der aktiven Spezies, wenn von einer konstanten Ethenkonzentration ausgegangen wird. Die Geschwindigkeitskontante der Insertion ist ein direktes Maß für die Aktivität der Katalysatorspezies. Die Konzentration der aktiven Spezies hängt von der Aktivierung beziehungsweise der Aktivierungsenergie und der Stabilität der Spezies ab.

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivität beruht auf einer Variation der aktiven Spezies. Eine Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie zur Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies konnte ausgeschlossen werden, da bei höheren Temperaturen dem System mehr Energie zur Verfügung steht. So ist die Anzahl an aktivierten Katalysatorzentren bei höheren und tieferen Temperaturen mutmaßlich gleich. Folglich bleiben zwei Faktoren übrig. Die Aktivierungsenergie des Insertionsschrittes und die Reaktionsgeschwindigkeit der Deaktivierung. Die Deaktivierung kann irreversibel erfolgen unter Zersetzung des Katalysators oder reversibel beispielsweise unter Ausbildung "schlafender" nicht polymerisationsaktiver Katalysatorspezies. Die Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit einer Zersetzung und verschiebt gegebenenfalls das Gleichgewicht zu einer "schlafenden" Spezies (s. Abbildung 4.2.13).



Abbildung 4.2.13. Reaktionsgleichgewichten zwischen der polymerisationsaktiven Katalysatorspezies und möglichen "schlafenden" Spezies.<sup>[53]</sup>

Die Deaktivierungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur. Der entscheidende Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Lebensdauer des Katalysators ist auf Deaktivierungsprozesse zurückzuführen. Die Deaktivierungsprozesse sind temperaturabhängig. Die mögliche Ausbildung langzeitaktiver Katalysatorsysteme, schließt die

64

Annahme spontaner Deaktivierungsprozesse zumindest bei tiefen Temperaturen aus (siehe Abbildung 4.2.21).

Die Löslichkeit von Ethen in Toluol ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen steigt die Ethenlöslichkeit. Durch die erhöhte Monomerkonzentration steigt die Wachstumsgeschwindigkeit. Dies führt zur Erhöhung der Insertionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einem geringen Anstieg der Aktivität. Die Löslichkeitsunterschiede sind zu gering, als dass diese die beobachteten Aktivitätsunterschiede vollständig erklären. Die erhöhte Löslichkeit liefert keine hinreichende Erklärung für den beobachteten Anstieg der Aktivität bei tiefen Temperaturen.

Im Folgenden werden weitere Versuchsreihen mit einer genaueren Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen diskutiert.

### 4.2.6 Online-Reaktionsverfolgung: Einfluss der Temperatur

Die Temperatur hat Einfluss auf die Polymerisation und das resultierende Produkt. In dem untersuchten Temperaturbereich von 10-50 °C konnte eine Beschleunigung der Polymerisation mit sinkender Temperatur festgestellt werden. Diese Beschleunigung der Reaktion geht mit einem Anstieg der Gesamtaktivität des Katalysatorsystems einher. In Tabelle 4 sind einige temperaturabhängige Werte einer Versuchsreihe dargestellt.

Temperatur	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Paraffingehalt [%]	Ketten pro TEA
10 °C	14.1	22000	68	3.6
20 °C	10.8	5400	91	6.8
25 °C	8.0	15200	66	2.3
30 °C	5.7	16500	72	1.7
40 °C	3.0	8000	79	2.1
50 °C	0.6	4500	93	0.9

Tabelle 4. Auswirkungen der Temperatur auf die Polymerisation und die Produkte bei 1.3 µmol 2.

300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA, 60 min Reaktionszeit.

Es wurde eine Abnahme der Aktivität mit steigender Temperatur festgestellt. Die Aktivität nimmt etwa exponentiell ab, so dass bei 50 °C unter den gewählten Reaktionsbedingungen Aktivitäten im Bereich von 600 kg/(mol·bar·h) ermittelt wurden. Es ist zu erkennen, dass

niedrigere Molmassen mit höheren Paraffingehältern einhergehen. Die Betrachtung des Reaktionsverlaufes ist nützlich für die Deutung dieser Werte. Im Folgenden werden die *online* aufgenommenen Reaktionsdaten zu Hilfe genommen, um die einzelnen Reaktionen genauer beleuchten zu können.

Jede Reaktion durchläuft ein analoges Temperaturprofil, welches sich durch das Durchlaufen eines Temperaturmaximums kennzeichnet. In Abbildung 4.2.14 sind die Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Manteltemperaturen dargestellt. Generell geht mit der Zugabe der Präkatalysatoren ein Temperaturanstieg einher, welcher dem Start der Polyreaktion zu zuschreiben ist. Die Reaktion bei 50 °C lässt keinen Temperaturanstieg erkennen. Die Aktivität ist in einem Bereich, in dem eine isotherme Reaktionsführung erreicht wurde. Die anderen Reaktionen durchlaufen bis zum ersten Temperaturmaximum Temperaturanstiege von 3-10 °C.



Abbildung 4.2.14. Temperaturverläufe der Versuchsreihe mit folgenden Parametern: 300 mL, Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 μmol TEA und 1.3 μmol **2**.

Dieser Temperaturanstieg korreliert mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Demnach weist die Reaktion bei 10 °C die höchste Reaktionsgeschwindigkeit auf. Mit steigender Starttemperatur fällt dieser Temperaturanstieg geringer aus, und es wurden die jeweiligen Temperaturmaxima schneller erreicht. Ein Temperaturabfall wurde nach Erreichen dieses Maximums beobachtet. Dieser ist bei höheren Starttemperaturen ausgeprägter. Die Reaktion bei 10 °C weist einen weiteren Temperaturanstieg auf, welcher bis zum Ende der Reaktion anhält. Diese zweite aktive Phase wurde wiederholt beobachtet (siehe unten). Ein weiteres Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Ethenvolumenstrom, der in etwa dem Ethenverbrauch gleichgesetzt werden kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann bei dieser *semi-batch*-betriebenen Zwei- bzw. Drei-Phasenreaktion nicht vernachlässigt werden, jedoch entspricht der Ethenvolumenstrom in guter Näherung dem Ethenverbrauch. Der Ethenvolumenstrom erfolgt leicht zeitlich verzögert. Die Verzögert befindet sich im Bereich von Sekunden, da quasi direkt nach der Präkatalysatorzugabe der Ethenverbrauch beobachtet wird. Zudem entspricht die Integration des Volumenstroms in guter Näherung der Produktmenge.



Abbildung 4.2.15. Ethenvolumenströme bei unterschiedlichen Temperaturen. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA und 1.3 µmol **2**.

Die Ethenförderrate sinkt bei steigenden Temperaturen, so dass bei tieferen Temperaturen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. In Abbildung 4.2.15 sind die aufgenommenen Ethenvolumenströme der einzelnen Experimente dargestellt. Der Start der Reaktionen geht mit dem Verbrauch von Ethen nach der Zugabe des Präkatalysators her. Wie erwartet ist die Lebensdauer der aktiven Spezies bei den einzelnen Temperaturen aus diesem Diagramm zu entnehmen. Der Zeitraum über den Ethen verbraucht wurde und das Verhältnis der Werte des Volumenstroms zum Maximalwert geben Auskunft über die Lebensdauer des Katalysators. Das Katalysatorsystem zeigte bei tieferen Temperaturen höhere Verbrauchsgeschwindigkeiten und über eine längere Zeit Aktivität. So wurde bei allen Reaktionen mit Ausnahme der Reaktion bei 10 °C innerhalb der ersten Zehn Minuten ein Verbrauchsmaximum durchlaufen. Danach fällt die Aktivität des Katalysatorsystems zügig

auf ein geringes Niveau oder auf null ab. Die Reaktion bei 10 °C ist schneller als die maximale Förderrate des verwendeten Massendurchflussreglers von 500 mL<sub>n</sub>/min, so dass die Reaktion zu einem Abfall des Reaktordruckes führte. Das Katalysatorsystem hatte eine derartige hohe Produktivität, dass die Ethenzufuhr über den Massendurchflussregler über 60 min nicht ausreichte, um Anfangsdruck wieder herzustellen. Erst nach ca. 7 min und mit einer geringeren Monomerkonzentration übersteigt die Ethenförderrate die Polymerisations-geschwindigkeit (siehe Abbildung 4.2.16).



Abbildung 4.2.16. Druckverlauf der Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 μmol TEA und 1.3 μmol **2**.

Die Ethenkonzentration im Reaktionsmedium sank bei schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren größer als die Ethenzufuhr und der Reaktionsstart ging mit einem Druckabfall einher (siehe Abbildung 4.2.16). Dieser ist desto ausgeprägter je schneller die Reaktion ist. Der Druckabfall in den Experimenten bei höheren Temperaturen wird schnell kompensiert, da die Reaktionsgeschwindigkeiten und Lebensdauer der aktiven Spezies geringer sind. Die Ethendefizite waren bei einer Temperatur von 10 °C derart ausgeprägt, dass der Ethenpartialdruck von 2.0 bar (1 bar Argon) auf 0.9 bar sank und damit mehr als halbiert wurde.

Die Aktivität des Katalysatorsystems sank mit steigender Präkatalysatorkonzentration. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit steigender Präkatalysatorkonzentration beobachtet. Es wurden höhere Produktmengen erhalten. Der Produktmengenzuwachs erfolgte nicht proportional zur Konzentrationserhöhung, so dass reduzierte Aktivitäten im Vergleich zu den Reaktionen mit geringer Präkatalysatorkonzentration ermittelt wurden.

Versuchsreihen mit verschiedenen Präkatalysatorkonzentrationen wurden durchgeführt, um den Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Polymerisation und die vermutete Deaktivierung besser abschätzen zu können.



Abbildung 4.2.17. Ethenvolumenströme der Reaktionen bei verschieden Manteltemperaturen. 2.6 μmol **2**, 380 μmol TEA, 2 bar Ethenpartialdruck über 300 mL Toluol.

Die Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration führte entsprechend der Erwartungen zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. In Abbildung 4.2.17 sind annährend die zeitlichen Ethenverbräuche in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Hierbei ist zu beachtet, dass durch die technischen Gegebenheiten der maximale Ethenvolumenstrom auf 500 mL<sub>n</sub>/min begrenzt war. Es wurden höhere Ethenverbräuche als bei der Versuchsreihe mit der geringeren Präkatalysatorkonzentration beobachtet (vgl. Abbildung 4.2.15). Des Weiteren wurden über einen längeren Zeitraum hohe Ethenverbräuche beobachtet. Dies steht im Einklang mit Vorhandensein des aktiven Katalysators über einen längeren Zeitraum.

Das Aluminium-Eisen-Verhältnis hat Einfluss auf die Deaktivierung des Katalysators. Die Deaktivierung erfolgte bei hohen Überschüssen an TEA schneller. Die Reaktion bei 50 °C zeigte bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis nach 3 min geringe Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 150 erhalten. Zudem wurde keine komplette Deaktivierung des Katalysatorsystems beobachtet. Zumindest ein Teil des Katalysatorsystems bleibt über den Reaktionsverlauf aktiv. Nach 20 min wurde eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Temperatur	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Paraffingehalt [%]	Ketten pro TEA
10 °C	7.2	80000	100	1.3
20 °C	5.4	18500	90	3.6
25 °C	4.5	31000	51	1.0
30 °C	3.5	14500	55	1.9
35 °C	2.0	13300	76	1.6
40 °C	1.7	12500	99	1.8
50 °C	0.3	3000	87	1.2

Tabelle 5. Auswirkungen der	<sup>.</sup> Temperatur auf di	ie Polymerisation ui	nd die Produkte	bei 2.6 µmol <b>2</b> .
-----------------------------	--------------------------------	----------------------	-----------------	-------------------------

300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA, 60 min.

Das Aluminium-Eisen-Verhältnis ist entscheidend für die Eigenschaften des Katalysatorsystems. Der temperaturabhängige Verlauf der Aktivität der Reaktionen stützt die getroffen Behauptungen, dass bei tieferen Temperaturen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivitäten erhalten werden. Die Gesamtaktivität des Katalysatorsystems sank bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis linear mit der Temperatur. Ein quasi exponentieller Abfall wurde bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 300 beobachtet (siehe Tabelle 4).

Die Molmassen der Produkte sanken mit steigender Temperatur. Dies entspricht den Erwartungen und der Theorie, gemäß einer relativen Beschleunigung der Abbruchreaktionen gegenüber der Kettenwachstumsreaktion. Die ermittelte Molmasse für das Produkt des Experimentes bei 20 °C wird ein Ausreißer sein.

Im Gegensatz zur der Aktivität und der Molmassen zeigten der Paraffingehalt und die Anzahl der Alkylketten pro TEA keinen eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur. Bei diesen Produktparametern war der Reaktionsverlauf sehr entscheidend für die Einheitlichkeit. Eine genauere Betrachtung der Reaktionen wird den Abbildungen 4.2.18 und 4.2.19 erhalten, in denen der Druck- und der Temperaturverlauf der Versuchsreihe graphisch dargestellt sind.



Abbildung 4.2.18. Druckverlauf der Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 μmol TEA und 2.6 μmol **2**.



Abbildung 4.2.19. Temperaturprofil der Reaktionen. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 μmol TEA und 2.6 μmol **2**.

Die Verläufe der Drücke und der Temperaturen zeigen, dass der Ethendruck und Temperatur während den Reaktionen nicht konstant blieben. Uneinheitliche Produkteigen-

schaften resultieren aus uneinheitlichen Reaktionsparametern. Es wurden Druckabfälle und Temperaturanstiege gemessen (siehe Abbildungen 4.2.18 und 4.2.19).

Die weitere Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration führte erneut zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es wurden die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen steigert und das Katalysatorsystem zeigte über einen längeren Zeitraum hinweg Aktivität. Eine zweite Aktivitätsperiode mit steigenden Reaktionsgeschwindigkeiten wurde verstärkt beobachtet (siehe Abbildung 4.2.20). Die Druck- und Temperaturverläufe ähneln der Versuchsreihe mit 2.6 µmol **2**, wobei stärkere Druckabfällen und Temperaturanstieg beobachtet wurden.



Abbildung 4.2.20. Ethenvolumenströme der Reaktionen bei verschieden Manteltemperaturen. 3.8 μmol **2**, 380 μmol TEA, 2 bar Ethenpartialdruck in 300 mL Toluol.

Die Reaktionen bei höheren Temperaturen (40 °C und 50 °C) zeigten nach der Startphase eine deutlich separierte zweite Phase mit Aktivität (siehe Abbildung 4.2.23). In der Startphase zeigen die Reaktionen jeweils hohe Aktivitäten. Nach Durchlaufen eines Aktivitätsminimums zwischen 20 und 30 min beginnt eine zweite aktive Phase der Reaktion. Diese aktive Katalysatorspezies weist über 60 min hinaus Aktivität auf.

Eine erneute Aktivierung von Katalysatorreste, die unter anderen Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen erfolgt, könnte die zweite aktive Phase erklären. Ebenfalls denkbar erscheint die Möglichkeit, dass bereits gebildete langkettige Aluminiumalkyle die Aktivierung und Stabilisierung des Katalysators vornehmen, und gegebenenfalls ein zweites aktives Katalysatorsystem ausbilden.<sup>[111, 112]</sup> Der Aktivitätszuwachs könnte der verbesserten

Dispergatorwirkung der langkettigen Aluminiumalkyle als Cokatalysator zu geschrieben werden. Zudem könnte eine schwächere Koordination der Aluminiumalkyle durch den größeren sterischen Anspruch der PE-Ketten vorliegen.

Es bedarf einer detaillierten Studie zum Katalysatorsystem, um die offenen Fragen zu klären. Diese Untersuchungen wurden während dieser Forschungsarbeit zu Gunsten weiterer Studien zur Reaktion und der Kontrolle der Produkteigenschaften nicht durchgeführt.



Abbildung 4.2.21. Druckverlauf der Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA und 3.8 µmol **2**.





Abbildung 4.2.23. Aktivitäten bei unterschiedlichen Präkatalysatorkonzentrationen **2** als Funktion der Temperatur. 300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA

Die Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration führte zu einer temperaturbedingte Abnahme der Aktivität des Katalysatorsystems. Die Aktivität sank linear mit steigender Temperatur. Die Steigung der Auftragung der Aktivität als Funktion der Temperatur ist ein Maß für die temperaturbedingten Aktivitätsminderung. Die Steigung sank mit zunehmender Präkatalysatorkonzentration. So wurde bei tiefen Temperaturen eine Aktivitätsminderung mit steigender Präkatalysatorkonzentration ermittelt. Die Aktivität bei den höheren Temperaturen stieg mit der Präkatalysatorkonzentration. Die Reaktionen bei tiefen Temperaturen verliefen derart schnell, dass ein Druckabfall beobachtet wurde. So wurden die Experimente bei zu geringem effektivem Drücken durchgeführt, so dass die ermittelten Aktivitäten zu niedrig sind.

Temperatur	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Paraffingehalt [%]	Ketten pro TEA
10 °C	5.0	32000	58	1.8
10 °C	3.4	28000	87	2.1
10 °C	3.0	20000	95	2.8
20 °C	4.2	19000	62	2.8
30 °C	2.2	19000	89	2.1
40 °C	2.0	19500	80	1.6
50 °C	1.0	7500	74	2.1

Tabelle 6. Auswirkungen der Temperatur auf die Polymerisation und die Produkte bei 3.8 µmol 2.

300 mL Toluol, 2 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA, 60 min.

Hochaktive Systeme werden bei niedrigen Temperaturen und Präkatalysatorkonzentrationen erhalten. Das Arbeiten bei hohen Temperaturen wird durch niedrige Aluminium-Eisen-Verhältnisse und hohe Präkatalysatorkonzentrationen möglich. Es wurden Aktivitäten von 1 t/(mol·bar·h) erhalten. Dies sind relevante Aktivitäten, so dass Produkte mit niedrigeren Molmassen durch Variation der Temperatur zugänglich wurden (siehe Tabelle 6).

Es wurden Reaktionen mit drei unterschiedlichen Verbrauchskurven beobachtet (siehe Abbildung 4.2.20). Hochaktive Katalysatorsysteme mit sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und hohen Lebensdauern wurden bei 10 °C erhalten. Zudem wurden langzeitaktive Katalysatorsysteme erhalten. Bei 30 °C wurde nach einer kurzen Startphase und einer mehr minütigen Phase hoher Aktivität ein langzeitaktives System mit mittlerer Aktivität erhalten. Unter diesen Bedingungen konnte die Reaktion bis über fünf Stunden bei einen nahezu konstanten Ethenverbrauch von 0.2-0.25 g/min gehalten werden. Dies entspricht einer Aktivität von 4.5 t/(mol·bar·h). In Abbildung 4.1.23 ist der Reaktionsverlauf mit einem langzeitaktiven Katalysatorsystem dargestellt.



Abbildung 4.2.24. Temperatur und Ethenvolumenstrom einer fünf Stunden aktiven Reaktion. 300 mL Toluol, 1 bar Ethenpartialdruck, 380 µmol TEA und 1.3 µmol **2**.

Das dritte Reaktionsprofil wurde bei hohen Temperaturen erhalten. Die Reaktionen durchliefen nach der Aktivierung eine mehr minütige Phase höherer Reaktionsgeschwindigkeit und fielen danach auf mäßige Reaktionsgeschwindigkeiten. Eine zweite aktive Phase folgte diesem Aktivitätsabfall und führte zu einem erneuten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 4.2.20).

## 4.2.7 Einfluss der Reaktionszeit

Die Reaktionszeit hat Einfluss auf die Produkteigenschaften. Grund ist die zeitliche Veränderung der Reaktionsbedingungen. Diese zeitlichen Veränderung und deren Einfluss auf die Reaktion und die Produktparameter wurden untersucht und sind im Folgenden beschrieben.

### 4.2.7.1 Validierung der Probennahmetechnik

Die untersuchte Herstellung von Aluminiumalkylen ist von verschiedensten Parametern abhängig. Eine Probennahmetechnik wurde entwickelt, um den Einfluss der Reaktionszeit und damit des Reaktionsfortschrittes effizienter untersuchen zu können. Die Probennahme aus einem Druckreaktor mit einer flüssigen und festen Phase muss repräsentativ sein. Außerdem muss getestet werden, welchen Einfluss eine Probennahme auf das Experiment hat.

Aufgrund der Reaktionsführung bei Überdruck, ist es nicht möglich den Reaktor über den Deckel zu öffnen und Probe zu entnehmen, wie es bei Normaldruck möglich ist. Des Weiteren ist es wenig zweckmäßig den Überdruck erst abzulassen, den Reaktor zu öffnen, eine Probe zu nehmen, um anschließend den Reaktor wieder zu verschließen und erneut den Reaktionsdruck anzulegen. Dies wäre mit erheblichem Aufwand verbunden, welcher zudem die Reaktion beeinträchtigen würde. Dies würde eine Parameteränderung beinhalten.

Es wurden unterschiedliche Probennahmearten erprobt. Zum einem wurde ein 3 mm-Tauchrohr mit integriertem Kugelhahn für niederviskose und relative homogene oder gut durchmischte Reaktionsmedien in einem Reaktor eingebaut (siehe Abbildung 4.2.25). Dieses Tauchrohr ermöglicht während der Reaktion durch Öffnen des Kugelhahnes ein Aliquot aus dem Reaktionsmedium zu entnehmen. Hierfür wurde das Rühren kurzzeitig unterbrochen, um sicher zu stellen, dass das Tauchrohr komplett benetzt ist, um ein bestimmtes Volumen des Reaktionsmediums zu entnehmen. Die hohe Rührgeschwindigkeit (500 rpm) führt bei dem niederviskosen Reaktionsmedium zur Kegelbildung. Das Tauchrohr könnte gegebenenfalls nicht mehr komplett in das Reaktionsmedium eintauchen, wenn während der Probennahme gerührt würde.

Dieses Konzept ermöglicht eine schnelle und effiziente Entnahme von 10 – 50 mL des Reaktionsmediums als Probe in wenigen Sekunden. Die Probe wurde anschließend analog zu den üblichen Reaktionen aufgearbeitet und analysiert. Aussagen über die Güte dieser Probennahme werden im weiteren Verlauf erläutert.



Abbildung 4.2.25. Schematische Zeichnung des Reaktors 1 mit dem 3 mm-Tauchrohr.

Die Probennahmetechnik ermöglichte eine zuverlässige Probenentnahme aus niederviskosen Reaktionsmedien. Dies war der Fall, wenn geringe Mengen an Produkt oder in Toluol lösliche Produkte erhalten wurde. Im Falle sehr produktiver Reaktionen verstopfte das Tauchrohr bereits nach wenigen (1-3) Probennahmen und die Reaktionen konnte auf diese Weise nicht weiter verfolgt werden. Um auch diese Reaktionen zuverlässig mit Probennahmen zu verfolgen, wurde eine zweite Variante der Probennahmetechnik ausgearbeitet. Ein breiteres Tauchrohres wurde aufgrund des begrenzten Durchmessers der Deckelöffnungen (12 mm) nicht in Betracht gezogen. Anstelle dessen wurden Reaktoren mit einem Bodenventil verwendet. Diese Reaktionsgefäße benötigen deutlich höhere Investitionskosten.

Die Reaktoren mit Bodenventil erwiesen sich für höherviskosere Systeme als praktikabel. Es konnten problemlos Proben entnommen werden, auch aus Reaktionsmedien mit hohem Feststoffgehalt. Zudem vereinfachte das Bodenventil die Produktentnahme.



Abbildung 4.2.26. Technische Zeichnung der verwendeten 1 L-Glasrührgefäße mit Bodenventil.<sup>[126]</sup> 1 L-Glasrührgefäß Typ 1B der Firma Büchiglasuster.

Die Abbildung 4.2.26 ist eine technische Zeichnung eines 1 L-Glasrührgefäßes mit integriertem Bodenventil. Durch Öffnen des Bodenventils kann eine bestimmte Menge des Reaktionsmediums als Probe entnommen werden, ohne die Reaktion signifikant zu beeinflussen.

Die Probennahmetechniken hatten keinen signifikanten Einfluss auf das Reaktionsprofil. Die online-Reaktionsverfolgung wurde bemüht, um den Einfluss der Probennahmen auf die Reaktion zu ermitteln. In den folgenden Abbildungen 4.2.26 und 4.2.27 sind die Verläufe des Druckes, der Temperatur und des Ethenvolumenstromes für zwei Experimente dargestellt. Die beiden Experimente wurden unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme, dass in einem Experiment vier Proben entnommen wurden. Die Probenentnahme erfolgte indem die Ethenzufuhr kurz unterbrochen wurde, weshalb der Ethenvolumenstrom abnimmt. Die Druckschwankungen sind vernachlässigbar klein. Es wurden leichte Temperaturanstiege zu den Zeitpunkten der Probennahme beobachtet, welche vermutlich auf das unterbrochene Rühren zurückzuführen sind.



Abbildung 4.2.27. Verlauf der online erfassten Daten einer repräsentativen Reaktion.



Abbildung 4.2.28. Verlauf der online erfassten Daten einer Reaktion mit den identischen Reaktionsparametern, wie die in Abbildung 4.2.27 Dargestellten, mit der Ausnahme vierer Probennahmen.

Die Experimente durchliefen ähnliche Druck- und Temperaturprofile. Das Experiment ohne Probennahme zeigte über den Gesamtreaktionszeitraum ein um etwa 50 mL<sub>n</sub>/min höheren Ethenvolumenstrom als das Experiment mit den vier Probennahmen. Folglich verlief das Experiment ohne Probennahme mit einer in etwa 10-20% höheren Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Reaktion mit den Probennahmen. Die Reaktion ohne Probennahme zeigt bereits in der Anfangsphase eine etwas höhere Polymerisationsgeschwindigkeit. Ausgehend von dieser Startphase zeigte die Reaktion ohne Probennahme stets einen um etwa

50 mL<sub>n</sub>/min höheren Wert für den Ethenvolumenstrom, weshalb dieser Unterschied nicht ausschließlich auf den Probennahmen beruhen kann. Diese Abweichung steht im Einklang mit der beobachteten Reproduzierbarkeitsgenauigkeit der Experimente.

Reaktionszeit [min]	Aktivität [t/mol·bar·h]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Paraffingehalt	Ketten/TEA
5	27.9	3300	81%	1.9
10	10.8	6500	88%	0.9
15	15.8	6600	87%	2.1
20	10.5	8300	83%	1.5
30	7.68	11500	76%	2.3
60	13.2	8500	87%	4.8
60*	15.9	5000	93%	5.5

Tabelle 7. Vergleich der Reaktions- und Produktparameter mit und ohne Probennahme.

\* ohne Probennahme; 2 μmol/L 2, 1 mmol/L TEA, 25 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 60 min.

Die Reaktions- und Produktparameter liegen bei den Experimenten mit und ohne Probennahmen im gleichen Bereich. Die Daten für eine 60 minütige Reaktion sind in Tabelle 7 dargestellt. Abweichungen lassen sich auf die Messgenauigkeit und die inhärente Reproduzierbarkeit zurückführen. Die Zeitabhängigkeit der Kennzahlen lässt sich zusätzlich aus den Werten herleiten. Diese Werte wurden mittels Charakterisierung der entnommenen den Proben ermittelt.

Die durchschnittliche Aktivität des Katalysatorsystems sank mit fortlaufender Reaktion. Dies lässt sich am Verlauf der Werte aus Tabelle 7 ableiten. Bei den ermittelten Werten wurde entnommene Katalysatormenge berücksichtigt.

Es wird ein signifikanter Anteil des Cokatalysators während der Reaktion verbraucht. Dies wirkt sich auf den Verlauf der Molmassen, der Paraffingehalte und der Anzahl an Alkylketten pro TEA aus. Die Geschwindigkeit der Kettenübertragung nimmt mit sinkender TEA-Konzentration ab. Die TEA-Konzentration sank mit fortlaufender Reaktion durch jede Kettenübertagung. Dies äußert sich in steigenden Molmassen und sinkenden Paraffingehalten. Eine Einschätzung über den Verbrauch an TEA lieferte die Anzahl an Alkylketten pro TEA. Dieser Wert stieg mit zunehmender Reaktionszeit, da mit der Zeit mehr Kettenübertragungen stattgefunden haben (siehe Tabelle 7).

Die Probennahme mittels Steigrohr erfolgte nicht repräsentativ. So wurde stets weniger Produkt entnommen als den Volumenanteil der Probenmenge sprach, so dass zu geringe Aktivitäten aus den Proben ermittelt wurden. Es wurde eine Versuchsreihe zur Verifizierung der mittels Proben erhaltenen Daten durchgeführt. Der Vergleich der Produktmengen beziehungsweise der ermittelten Aktivitäten zu bestimmten Zeiten während der Reaktion mit denen verschiedener Reaktionen mit entsprechender Reaktionszeiten, gibt Aufschluss über die Repräsentativität der Probennahmetechnik. Hierbei wurden mehrere Reaktionen mit verschiedenen Reaktionszeiten und eine Reaktion mit entsprechenden Probennahmen untersucht. Erste Anhaltspunkte können über zeitabhängige Produktmengen beziehungsweise der daraus ermittelten Aktivität gewonnen werden. In dem folgenden Diagramm sind die durchschnittlichen Aktivitäten während der einzelnen Reaktionen und die aus den Proben auf den gesamten Reaktor hochgerechneten Produktmengen aufgetragen.



Abbildung 4.2.29. Abhängigkeit der Aktivität von der Reaktionszeit und Probennahmen. 2 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, 25 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 5 bis 60 min Reaktionszeit.

Die aus den Probennahmen ermittelten Aktivitäten sind niedriger als die der einzelnen Reaktionen. Trotzdem entspricht die Gesamtaktivität derer, einer üblichen Reaktion über 60 min. In Abbildung 4.2.29 sind diese Werte aufgetragen. Die nicht berücksichtigte Katalysatorentnahme während der Probennahme macht nur einen Teil der fehlenden Aktivität aus. Die Probennahmen erfolgten nicht repräsentativ bezüglich der entnommen Produktmengen. Das Reaktionsmedium war heterogen und mit dem Anhalten des Rührens wurde ein minderkonzentriertes Volumen des Reaktionsmediums entnommen. Die Probennahmen liefern Erkenntnisse über Produktstruktur während der Reaktion. Es konnten Aussagen über die Beschaffenheit der Produkte und deren Verlauf während der Reaktion gewonnen werden.

#### 4.2.7.2 Fazit

Die entwickelten Probennahmetechniken führten zur Reduktion der praktischen Durchführungen und zu einer Zeitersparnis bei den Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Reaktionen, da durch Probennahmen wertvolle Informationen über den Verlauf der Reaktions- und Produktenparameter gewonnen wurden. Die aus den Probenmengen ermittelten Aktivitäten sind nicht genau, da es sich um ein heterogenes Reaktionssystem handelt und eine nicht repräsentative Probennahme im Einklang mit den ermittelten Daten steht (siehe oben). Besonders Hilfreich war diese Art der Probennahme bei der 2-Stufen-1-Topfsynthese der langkettigen Alkohole, da diese die Analyse der Zwischenprodukte ermöglichte.

### 4.2.7.3 Zeitabhängigkeit einzelner Reaktions- und Produktparameter

Die Reaktionszeit ist ein wichtiger Parameter für die Produktmenge. Die Produktmenge stieg mit fortschreitender Reaktionszeit. Auch andere Kennzahlen werden von der Reaktionszeit beeinflusst, weshalb es wichtig war den Einfluss der Reaktionszeit zu bestimmen. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels der beschriebenen Probennahmetechniken verfolgt. Hierfür wurden im Fünfminutentakt Proben à 25 mL entnommen und die entnommene Produktmenge auf den Gesamtinhalt hochgerechnet.

Die Produktmenge nimmt linear mit der Reaktionszeit zu. Abbildung 4.2.30 zeigt den Verlauf der Produktmengen über den Reaktionszeitraum von 30 min. Ab fünf Minuten wurde eine lineare Zunahme der Produktmenge von 0.12 g/min beobachtet. Die Aktivität des Katalysators ist scheinbar konstant. In den ersten fünf Minuten wird von diesem linearen Verhalten abgewichen, da es sich sonst um eine Ursprungsgerade handeln müsste. Die Reaktionen verliefen innerhalb der ersten Minuten mit erhöhter Aktivität. Zudem wäre keine Aktivierungsphase, keine Heterogenität und nicht die Katalysatorentnahme berücksichtigt. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, werden im Folgenden auch der Aktivitätsverlauf und die *online*-Reaktionsverfolgung in Betracht gezogen.

82



Abbildung 4.2.30. Zeitliche Verfolgung der Produktbildung mittels Probennahme. 2 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 °C.



Katalysatorentnahme nicht berücksichtigt
Katalysatorentnahme berücksichtigt
Abbildung 4.2.31. Ermittelter zeitlicher Verlauf der Aktivität unter Verwendung der Probennahmetechnik. 2 μmol/L 2, 1 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 °C.

In der Abbildung 4.2.31 ist der Verlauf der gemittelten Aktivität während der Reaktion mit fünfmaliger Probennahme á 25 mL aufgetragen. Bei der Probennahme wird neben dem Produkt im Reaktionsmedium auch Katalysator mit entnommen, so dass die Katalysatormenge mit jeder Probennahme sank und damit auch weniger Produkt gebildet wurde. Bei der Berechnung der Aktivität wurde die Katalysatorentnahme berücksichtigt. Der Einfluss der Katalysatorentnahme auf die Aktivität ist in Abbildung 4.2.31 dargestellt. Die höchste Aktivität wurde am Anfang der Reaktion beobachtet. Direkt nach der Aktivierungsphase wurden die höchsten Aktivitäten erreicht, danach sank die Aktivität exponentiell auf ein konstantes Niveau.

Betrachtungen der Aktivität während der einzelnen Reaktionsphasen erfolgten mittels der *online*-Reaktionsverfolgung. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, also den Monomerverbrauch pro Zeiteinheit, kann der Monomervolumenstrom betrachtet werden. In der folgenden Graphik sind diese Parameter in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen.



Abbildung 4.2.32. Zeitlicher Verlauf des Ethenvolumenstromes und des Reaktordruckes (mit Probennahme). 2 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, und 30 °C.

Das Ausmaß der Katalysatordeaktivierung steigt mit Zeit. Die Deaktivierungsgeschwindigkeit ist nach der Aktivierung am schnellsten, dies war anhand der negativen Steigung des Volumenstroms ab fünf Minuten zu erkennen. Aus Abbildung 4.2.32 werden neben dem Druckabfall zu Beginn der Reaktion die Effekte der Probennahmen ersichtlich. Die Zugabe der Präkatalysatorsuspension führte zu einem merklichen Druckabfall von 0.3 bar auf 2.7 bar. Dieser lässt sich mit einem Ethenverbrauch durch die einsetzende Polyreaktion erklären. Der Ethenvolumenzustrom wirkte dem Druckverlust entgegen und nach etwa 3 min stieg der Druck. Das zugeführte Ethenvolumen nahm mit fortlaufender Reaktionszeit kontinuierlich ab, dies steht im Einklang mit einer Verzögerung der Wachstumsreaktion. Dies spricht für eine Abnahme der Konzentration an aktivem Katalysator durch Deaktivierungsprozesse.



Abbildung 4.2.33. Molmasse und Polydispersität der entnommenen Proben (GPC).

Die zahlenmittlere Molmasse stieg im Laufe der Reaktion. In Abbildung 4.2.33 sind der Verlauf der mittleren Molmasse und die Polydispersität mit der Reaktionszeit graphisch dargestellt. Die zahlenmittlere Molmasse stieg im Laufe der Reaktion zunächst langsam im Bereich von 1500 – 2500 g/mol, dann ab 20 min stieg M<sub>n</sub> auf 10000 g/mol und später auf 18500 g/mol. Die niedrigen Molmassen innerhalb der ersten 20 min der Reaktion könnten durch Terminierung von aktiven Ketten durch Kettentransfer erhalten worden sein. Die Verarmung an TEA in Laufe der Reaktion und der somit unwahrscheinlicher werdende Kettentransfer, war ein weiterer Grund für die ansteigende Molmasse. Des Weiteren sollten Fehler bei der Probennahme zum Beispiel durch mangelnde Homogenität nicht ausgeschlossen werden.

Die Polydispersität sank mit zunehmendem Reaktionsfortschritt. Statistisch gesehen, steigt die Polydispersität mit steigender Molmasse. Eine mögliche Erklärung könnte auf dem Prinzip der Fällungspolymerisation beruhen, die löslichkeitsbedingt zu engeren Molmassenverteilungen führt. Aber zur vollständigen Erklärung genügen diese Tatsachen noch nicht. Zudem müsste ein permanentes oder reinitiiertes Kettenwachstum vorhanden sein, damit die Polydispersität derart signifikant sinkt. Eine reine Kettenreaktion mit ausschließlichen Wachstums- und Terminierungsschritten würde einen anderen Verlauf zeigen. Die breite Verteilung zur Zeit der ersten Probennahme könnte auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von kürzeren wachsenden Ketten und langkettigen ausgefällten Produkt beruhen. Die Molmasse der löslichen Produkte stieg bis zum Ausfällen und die Molmassen der ausgefällten Produktkomponenten sind konstant, so dass eine Verengung der Molmassenverteilung resultiert.

## 4.2.8 Einfluss der Monomerkonzentration

Die Monomerkonzentration im Toluol ist für die Kinetik und die Produktbildung relevant. Die Ethenkonzentration beeinflusst das Kettenwachstum und die  $\beta$ -Hydrideliminierung.<sup>[47, 105, 107]</sup> Die Ethenkonzentration wurde während der Reaktionen nicht gemessen. Es wurde eine konstante Ethenkonzentration angestrebt, indem der Ethendruck mittels kontinuierlicher Ethenzufuhr über den Massendurchflussregler konstant gehalten wurde. Die Reaktionen wurden in 1 L-Glasrührautoklaven mit Ethendosierung (*semi-batch*) durchführt. In den meisten Versuchen konnte der Druck im Reaktor mit Ausnahme einer kurzen Anlaufphase konstant gehalten werden.

Die Produkturstruktur zeigte eine Abhängigkeit von der verwendeten Ethenkonzentration. Die Ethenkonzentration beeinflusste zwei Reaktionsschritte. Die Wachstumsreaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\beta$ -Hydrideliminierung. Der Kettentransfer zum Aluminium blieb mutmaßlich unbeeinträchtigt von der Ethenkonzentration. Das Verhältnis zwischen Paraffinen und Olefinen ist eine Funktion des Ethendrucks. Die Ethenkonzentration reguliert zudem die Molmassen (siehe Abbildung 4.3.12).

### 4.2.8.1 Ethenkonzentration in der Lösung

Die Ethenkonzentration ist einer der kritischen Größen der Reaktion. Die Monomerkonzentration hat Einfluss auf das Kettenwachstum und auf die etheninduzierten  $\beta$ -Hydrideliminierung. Folglich ist der Ethendruck eine Größe zur Streuung der Reaktion und der resultierenden Produkte. Die genaue Konzentration in Lösung ist nicht bekannt. Die Lösungskonzentration ist nach dem Henry-Gesetz nach Sättigung proportional vom Partialdruck über der Lösung.<sup>[127]</sup> Die Proportionalität zwischen Ethendruck und Ethenkonzentration wird während der Polyreaktionen durch die *online*-Reaktionsverfolgung Anhaltspunkte über die Ethenkonzentration erhalten. Diese ist eine Näherung. Der Phasentransfer über die Oberfläche kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein (siehe Kapitel 4.2.4). Die Diffusion des Ethens vom Toluol durch das Polymerknäuel (sofern überhaupt ausgebildet bei den Molmassen) zum Katalysatorzentrum ist ein weiterer zu berücksichtige Phasentransfer.<sup>[95]</sup>

### 4.2.8.2 Sättigungskonzentration

Die Sättigungskonzentration in Toluol bei verschiedenen Temperaturen wurde zur Ermittlung der Ethenkonzentration beziehungsweise der höchst möglichen Ethenkonzentration bestimmt. In Abbildung 4.2.34 sind die Volumenstromprofile einiger Sättigungen dargestellt.



Abbildung 4.2.34. Volumenströme der Sättigungen bei verschiedenen Temperaturen (auf 2 bar). 1 L-Reaktor mit 300 mL Toluol.

Die Löslichkeit von Ethen in Toluol steigt mit sinkender Temperatur. Die Abbildung 4.2.34 zeigt die aufgenommenen Ethenvolumenströme zur Sättigung des Reaktionsmediums bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Ethenlöslichkeit wurde über die *online*-Reaktionsverfolgung ermittelt. Eine Integration der Volumenströme ergibt die totale Stoffmenge. Die Differenz aus Gesamtfördervolumen und der Stoffmenge, die in der Gasphase bleibt, wurde die gelöste Stoffmenge an Ethen ermittelt (siehe Tabelle 8).

Temperatur	Gesamtfördervolumen [mL]	Ethen (Toluol) [g]	Ethenkonzentration [mol/L]
10 °C	3240	1.74	0.207
20 °C	3055	1.64	0.195
25 °C	2830	1.44	0.171
30 °C	2760	1.40	0.166
35 °C	2680	1.35	0.160
40 °C	2640	1.35	0.161

Tabelle 8. Auswertung zur Sättigungskonzentration.

Ermittelt bei 3 bar (2 bar Ethenpartialdruck) und 300 mL Toluol.

Ein Bruchteil des für die Reaktion benötigten Ethens befindet sich zum Reaktionsstart im Reaktionsmedium. Das Gesamtfördervolumen an Ethen und die ermittelten Menge, die sich im Toluol lösen sind in Tabelle 8 zusammengetragen. So wurden bis zu 80 g Ethen in den Screeningreaktionen verbraucht. Es wurden in Abhängigkeit von der Temperatur Toluollöslichkeiten von 0.160 bis 0.207 mol/L ermittelt. Es befindet sich unter diesen Bedingungen ca. die Hälfte von dem in den Reaktoren befindlichen Ethen im Toluol.

### 4.2.8.3 Einfluss der Ethenkonzentration auf die Aktivität

Die Aktivität des Katalysatorsystems sinkt scheinbar mit steigendem Ethendruck. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nahm mit steigendem Ethendruck zu. Sehr produktive Reaktionen verbrauchen Ethen schneller als es nachgeliefert werden konnte, so dass die Reaktionen künstlich verlangsamt wurden. Dieser Effekt war bei höheren Drücke ausgeprägter als bei niedrigen Drücken aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit. So wurden mit steigendem Ethendruck sinkende Aktivitäten beobachtet (siehe Tabelle 9).

Druck [bar]	Produktmenge [g]	Aktivität [kg/(mol·bar·h)]	$\alpha$ -Olefine [%]	Molmasse (NMR) [g/mol]
0.5	19.10	37500	12.0	5400
1.0*	20.24	19900	8.3	3800
1.5	22.10	14500	14.5	6000
2.0	19.00	9500	6.7	5800
3.0	59.40	19500	3.2	9600

Tabelle 9. Reaktionsdaten und Produktparameter bei unterschiedlichen Drücken.

3.4 μmol/L 2, 10.8 mmol/L MAO (Al/Fe=3200), 60 min, 30 °C (\*40 °C), 300 mL Toluol.

### 4.2.9 Einfluss der Triethylaluminiumkonzentration auf die Aktivität

Die TEA-Konzentration ist entscheidend für die Ausbildung der polymerisationsaktiven Katalysatorspezies. TEA wurde als Cokatalysator verwendet und aktiviert den Präkatalysator. Eine minimale TEA-Konzentration ist essentiell zur Ausbildung des Katalysators. Zudem dient TEA als Scavenger und fängt Verunreinigungen im Reaktionsmedium ab, bevor diese den Katalysator deaktivieren können. Das Katalysatorsystem kann durch Variation der TEA-Konzentration von einem Polymerisations- in Oligomerisierungskatalysatorsystem überführt werden. Die TEA-Konzentration beeinflusst die Aktivität des Katalysatorsystems und den Kettentransfer zum Aluminium. Die Steigerung der Konzentration führte zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysatorsystems. Die Aktivität und die Wachstumsreaktionsgeschwindigkeit sanken ab einer optimalen Konzentration mit steigender TEA-Konzentration. Die höchsten Aktivitäten wurden unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei einem Al/Fe-Verhältnis von 200 erhalten. Folglich führten bereits 200 Äquivalenten TEA mit 30 t/(mol·bar·h) zu hochaktiven Katalysatorsystemen. Mit steigender TEA-Konzentration sank zudem die kinetische Kettenlänge (siehe Kapitel 4.3.1.2).



Abbildung 4.2.35. Abhängigkeit der Aktivität von der TEA-Konzentration. 0.8 μmol/L **2**, 2 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol und 60 min Reaktionszeit

Eine steigende TEA-Konzentration führt zu sinkenden Aktivitäten. In Abbildung 4.2.35 ist der Einfluss der TEA-Konzentration auf die Aktivität bei zwei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Aktivität war generell bei 20 °C höher als bei 50 °C (siehe Kapitel 4.2.4). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass eine Mindestkonzentration von TEA für eine hinreichende Aktivierung des Katalysators notwendig ist. Diese Mindestkonzentration beruht auf der zur Aktivierung benötigten Stoffmenge an TEA, sowie der TEA-Menge, die für die Ausübung der *Scavenger*-Funktion gebraucht wird.

Die Aktivität des Katalysatorsystems hängt von dem Verhältnis von Katalysator zu Cokatalysator ab. Die Verwendung von TEA als Cokatalysator führte bereits bei Überschüssen von 100 Äquivalenten zu aktiven Systemen. Eine Steigerung der TEA-Konzentration führte ab einer optimalen TEA-Konzentration zu einem Abfall der Aktivität. Aktive Systeme wurden bei mehr als 5 mmol/L TEA nur bei tiefen Temperaturen beobachtet.

# 4.3 Herstellung von terminal-funktionalisierten Polyethylen

### Einführung

Die katalysierte Aufbaureaktion ist ein Teilschritt in der Herstellung terminal-funktionalisierter PE. Die Steuerung der Reaktionsparameter ermöglicht die selektive Herstellung von Polymerylaluminia (siehe Kapitel 2.7). Diese sind reaktiv gegenüber Elektrophilie, so dass diese Aluminiumalkyle mit einer Vielzahl von Reaktionspartner umgesetzt werden können. Bei polymeranalogen Umsetzungen ist die Reaktionsfreudigkeit der Ausgangsverbindungen von entscheidender Bedeutung, um möglichst quantitative Umsätze zu erhalten und Neben-reaktionen zu minimieren.

α-Olefine wurden durch β-Hydrideliminierung mittels der katalytischen Aufbaureaktion erhalten. Die β-Hydrideliminierung erfolgte an später Übergangsmetallkomplexen bereits bei Raumtemperatur. Die erhöhten Temperaturen von 320 °C wie bei der Aufbaureaktion werden bei der katalytischen Aufbaureaktion mit später Übergangsmetallkomplexen nicht benötigt (siehe Kapitel 2.3.3.3 und 2.6).

Die katalysierte Aufbaureaktion zeichnet sich durch vielfältige Steuerungsoptionen aus, so dass Produkte mit einem maßgeschneiderten Strukturen erhalten werden können. Das Katalysatorsystem und die Reaktionsbedingungen haben Einfluss auf die Reaktion und die Produktstruktur. Die Reaktionsbedingungen und das Katalysatorsystem beeinflussen die einzelnen Reaktionsschritte im unterschiedlichen Ausmaß wie in Kapitel 2.6 und 2.7 dargestellt wurde.

TEA ist eine einfache Quelle für Oligo- und Polyethylenaluminia. TEA führt bei geringeren Überschüssen zum Präkatalysator zu polymerisationsaktiven Systemen. Im Vergleich zum MAO werden bereits bei 100 Äquivalenten hochaktive Katalysatorsysteme ausgebildet. TEA fungierte zudem als Kettentransferreagenz. So konnten teilweise alle Ethylgruppen am TEA durch Polymerketten substituiert werden.

Die katalysierte Aufbaureaktion zur Herstellung von Alkylaluminia bietet Steuerungsoptionen mittels einer Vielzahl von Reaktionsparametern. Die Konzentration des Cokatalysators hat Einfluss auf die Aktivität des Katalysators und das Ausmaß der Abbruchreaktionen. Die Variation der Monomerkonzentration, die Reaktionstemperatur und -zeit ergaben weitere Einflussgrößen. Zudem wurden der Reaktionsprozess und die Zudosierung einzelner Komponenten untersucht.

90

# 4.3.1 Herstellung von Aluminiumalkylen

Die selektive Herstellung von Aluminiumoligoethylen ist einer der Grundsteine dieser Arbeit. Die Synthese dieser Aluminiumalkyle erfolgte mittels der katalytischen Aufbaureaktion und die Produkte wurden in einem variierbaren Molmassenbereich erhalten. Diese langkettigen Aluminiumalkyle zeichnen sich aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Reagenzien als ausgesprochen gute Basis zur Synthese funktionalisierter Polyethylene aus.

Das Einstellen der Reaktionsparameter ermöglichte, trotz der zwei konkurrierenden Abbruchmechanismen, die hochselektive Darstellung von Aluminiumalkylen. Das Ausmaß dieser Selektivität ist in dem folgenden <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dargestellt.

Der Olefinanteil der hergestellten Produkte lag unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie. Abbildung 4.3.1 zeigt das *I-Gated*-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines hochreinen Paraffins. Es konnten keine olefinbasierten Signale in diesem NMR-Spektrum detektiert werden.



Abbildung 4.3.1. Relevante Ausschnitte aus dem I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines hergestellten Paraffins. 6.6 μmol/L **2**, 1.1 mmol/L TEA, 2.2 μmol **5**, 2 bar Ethenpartialdruck, 40 °C und 30 min.

Die Molmassen und Molmassenverteilungen wurden ebenfalls bestimmt. Es gelang die Aluminiumalkyle in Molmassen von 600 g/mol bis ca. 20 000 g/mol gezielt zu erhalten. Die Polydispersität der Produkte reichte 1.6 bis 500 bei bimodalen Verteilungen.

#### 4.3.1.1 Präkatalysatorwahl

Der Präkatalysator ist der Vorläufer der eigentlichen Katalysatorspezies und ist damit entscheidend für die spätere Struktur und die Eigenschaften des Katalysators. Basiert auf den BROOKHART-GIBSON-System wurden aus theoretischen Betrachtungen zwei Komplexe zur Bildung von höheren Aluminiumalkylen ausgewählt und getestet. Diese Komplexe unterscheiden sich in den Substituenten in Position 2 und 6 der Phenylringe, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Performance der Katalysatoren haben (siehe Kapitel 2.6.2).

Präkatalysatoren



2,6-Bis[1-(2,6-dichlorophenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid 2,6-Bis[1-(2,6-diethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen-(II)-dichlorid Abbildung 4.3.2. Die getesteten Präkatalysatoren für die Herstellung von Polymerylaluminia.

Die Komplexen **1** und **2** eignen sich zur Herstellung von höheren Aluminiumalkylen mit Molmassen bis in den makromolekularen Bereich. Die in Abbildung 4.3.2 dargestellten Komplexe sind als Katalysator-*Precursor* für die katalysierte Aufbaureaktion geeignet. Die Ligandenstruktur der Komplexe vermindert die  $\beta$ -Hydrideliminierungstendenz. So wurde die Kettenübertragung zum Aluminium der vorherrschende Abbruchschritt. Es wurden Produkte mit hohem Aluminiumalkylgehalten erhalten. Die Abbruchreaktionen spielten eine Rolle, so dass nicht ausschließlich hochmolekulare Produkte erhalten wurden. Dies wäre beispielsweise bei dem Komplex **8** mit vier Isopropylgruppen der Fall.<sup>[46]</sup> Molmassen im Bereich der kritischen Molmasse sind für weitere Umsetzung entscheidend (siehe Kapitel 4.4).

Die Komplexe **1** und **2** weisen nach Aktivierung ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten auf (siehe Kapitel 4.2.1). Sterische und elektronische Effekte führen zu den unterschiedlichen Polymerisationsverhalten. Die Positionen 2 und 6 der Phenylringe haben erheblichen Einfluss auf den Katalysator. Die Substituenten in diesen Positionen stehen orthogonal zur Koordinationsebene des Liganden. In dieser Position wird der sterische Einflussbereich des Ligandens erweitert. Die planaren Abschirmungen des Zentralatoms werden um eine weitere Dimension ergänzt. Diese metallnahen Positionen haben direkten Einfluss auf die Koordinationssphäre des Katalysators (siehe Kapitel 2.6.2). Die Energien der Koordination und der Übergangsstände werden beeinflusst.
Die Wechselwirkungen mit den Cokatalysatoren sind ebenfalls entscheiden für die Bildung von höheren Aluminiumalkylen. TEA wurde als effizienter Cokatalysator hinsichtlich der Aktivierung und des Kettentransfer getestet (siehe Kapitel 4.2). Dies konnte in Kombination mit Komplex **2** gezeigt werden. In den folgenden Abschnitten ist dieses Verhalten hinsichtlich der Herstellung von Aluminiumalkylen beschrieben.

# 4.3.1.2 MAO als Cokatalysator

MAO konnte bereits als geeigneter Cokatalysator für die Herstellung von höheren Aluminiumalkylen mittels der katalytischen Aufbaureaktion getestet werden.<sup>[97, 105]</sup> Die damals erhaltene Selektivität von 93% bezüglich der Aluminiumalkyle konnte erhöht werden. Es wurden Paraffingehalte von über 95% erreicht. Teilweise wurden derart hohe Selektivitäten erreicht, dass mittels der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Zudem gelang es den Molmassenbereich zu erweitern, indem Produkte mit Molmassen unterhalb von 1000 g/mol erhalten wurden.

Die hochselektive Herstellung von Produkten im niedermolekularen Bereich gelang in größeren Mengen und mit höheren Aktivitäten im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten.<sup>[97]</sup> Dies gelang bei den folgenden Reaktionsbedingungen: 10.8  $\mu$ mol/L **2**, 54 mmol/L MAO, 1 bar Ethenpartialdruck, 30 °C in 300 mL Toluol und in einer Stunde. Es wurden 44.30 g Produkt erhalten. Dies entspricht einer Aktivität von 13.6 t/(mol·bar·h). Das erhaltene Produkt wies einen Paraffingehalt über 98 ± 3% (auf 100% limitiert) und eine zahlenmittlere Molmassen von 900 ±180 g/mol auf. Diese Produktmenge genügen für weitere Umsetzung, im Gegensatz zu den früher erhalten Produkten mit ähnlichen Eigenschaften. Umsetzungen im Multigrammmaßstab wurde durch die erhöhte Produktmengen möglich (siehe Kapitel 3.3).

Eine weitere Steigerung der MAO-Konzentration führte zur Verkleinerung der Molmassen und Erhöhung des Paraffingehaltes. Die MAO-Konzentration konnte unter den Reaktionsbedingungen gesteigert werden, ohne dass erhebliche Einbußen in der Aktivität beobachtet wurden. Es wurden bei 3.4 µmol **2**, 0.108 mol/L MAO, 2 bar Ethenpartialdruck, 30 °C, 300 mL Toluol und einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 30 000:1 in 60 min 30.5 g Produkt erhalten. Ein Paraffingehalt von 99.4 ± 3% (auf 100% limitiert) und eine zahlenmittlere Molmasse von 700 ± 140 g/mol wurden mittels NMR-Analyse ermittelt.

# 4.3.1.3 TEA als Cokatalysator

TEA wurde erfolgreich als Reagenz zur Herstellung von höheren Aluminiumalkylen getestet. TEA ist ein Alkylierungsmittel und eine Lewissäure und eignet sich als Cokatalysator für die BROOKHART-GIBSON-Katalysatorsysteme bezüglich der Ethenpolymerisation (siehe Kapitel 4.2).<sup>[112, 128]</sup> Zudem wirkt TEA als Kettentransferreagenz.<sup>[129]</sup> So wurden Polymerylaluminia mittels Kettenübertragung zum Aluminium erhalten.

Die systematische Untersuchung der katalytischen Aufbaureaktion und der einflussnehmenden Parameter ermöglichte die Quantifizierung der aus der Theorie abgeleiteten Einflussgrößen (siehe Kapitel 2.7). Die Optimierung beobachteter Trends ermöglicht die selektive Herstellung von maßgeschneiderten aluminiumterminierten PE im Molmassenbereich von 650 bis 20 000 g/mol mit TEA als Cokatalysator. Die gezielte Wahl der Reaktionsparameter ermöglichte bei hohen Selektivitäten bezüglich der Aluminiumalkyle die Molmasse über den angestrebten Bereich hinaus einzustellen. Die Temperatur und die TEA-Konzentration hatten den größten Einfluss auf die Aktivität und die Produkteigenschaften.<sup>[112]</sup>

# 4.3.1.4 Selektivität der Endgruppen

Es wurden selektiv Aluminiumalkyle hergestellt. Zwei konkurrierende Abbruchreaktionen wurden bei der katalytischen Aufbaureaktion beobachtet.<sup>[77]</sup> Die Selektivität der Abbruchreaktion beruht auf dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Abbruchreaktionen zueinander. Das Kataylsatorsystem und die Reaktionsparameter beeinflussen die Abbruchreaktionen im unterschiedlichen Ausmaß, so dass die Endgruppe gezielt eingestellt werden konnte. Es wurden die Cokatalysatorkonzentration, der Ethendruck und die Temperatur untersucht.

## 4.3.1.4.1 Einfluss der TEA-Konzentration auf die Selektivität der Endgruppen

Die Erhöhung der TEA-Konzentration führt zu hohen Selektivitäten bezüglich der Bildung von Aluminiumalkylen. In Abbildung 4.3.3 ist der ermittelte Paraffingehalt in Abhängigkeit von den verwendeten TEA-Konzentrationen aufgetragen. Die Paraffine wurden als Folgeprodukte der Aluminiumalkyle analysiert. Die Erhöhung der TEA-Konzentration führte zur Steigerung des Paraffingehaltes von 60% auf über 95%. Verunreinigungen durch  $\alpha$ -Olefine wurden teils nicht beobachtet. Der Olefingehalt lag in diesen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze der

<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Unter diesen Gesichtspunkt kann von einer selektiven Synthese von Aluminiumalkylen und Reinheit von 95-99 mol% gesprochen werden.



Abbildung 4.3.3.Ermittelte Paraffingehalte (NMR) als Funktion der TEA-Konzentration. 1.3-4.3 μmol/L **2**, 2 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol, 60 min.

4.3.1.4.2 Einfluss der MAO-Konzentration auf die Selektivität der Endgruppen

Die Selektivität bezüglich der Kettentragung steigt mit zunehmender MAO-Konzentration. Die Selektivität des Kettenabbruchs wurde anhand des Paraffingehaltes der Produkte ermittelt. Die Reaktionen waren selektiv. Verunreinigungen an  $\alpha$ -Olefinen im Produkt lagen teilweise unterhalb der Nachweisgrenze der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Die NMR-Spektroskopie ist eine unempfindliche Analysemethode. Es wurde ein Fehler von ±3% bei den bestimmten Endgruppenanteilen ermittelt. Mit großer Sicherheit kann davon ausgegangen werden, dass die Produkte in einer Selektivität von über 95% erhalten wurden. Die höchsten Selektivitäten wurde bei einer MAO-Konzentration von 54 mmol/L und einem Aluminium-Esien-Verhältnis von 5000 erhalten (siehe Abbildung 4.3.4).



Abbildung 4.3.4. Ermittelte Paraffingehalte (NMR) bei verschiedenen MAO-Konzentrationen und Temperaturen. 10.8 µmol/L **2**, 1 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol und 60 min.

Die Steigerung der MAO-Konzentration führte in einem nahezu quantitativen Umsatz zu Paraffinen. Die Erhöhung der MAO-Konzentration von 5.4 auf 54 mmol/L führte zu einem Anstieg des Paraffingehaltes von 85% auf über 97% (siehe Abbildung 4.3.4).





Abbildung 4.3.5. Ermittelte Paraffingehälter (NMR) als Funktion des Ethenpartialdruckes. 11 mol/L "MAO" (Al), 3.3 μmol/L **2**, 30 °C und 60 min Reaktionszeit.

Es konnte keine etheninduzierte Beschleunigung der  $\beta$ -Hydrideliminierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Die angenommene Abnahme des Paraffingehaltes mit steigendem Ethendruck konnte nicht bestätigt werden. Die ermittelten

Messergebnisse entsprechen nicht der Theorie. Die ermittelten Paraffingehalte schwanken und steigen tendenziell mit zunehmenden Ethendruck (siehe Abbildung 4.3.5). Dies widerspricht der Beschleunigung der etheninduzierten  $\beta$ -Hydrideliminierung.

Dies kann sowohl auf eine geringe Reproduzierbarkeit der Reaktionen oder auf Ungenauigkeiten bei den Messungen zurückzuführen sein. In Abbildung 4.3.5 ist der Paraffingehalt gegen den verwendeten Ethendruck aufgetragen. Die Ergebnisse bei 1 bar Ethenpartialdruck zeigten schwankende Werte. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde eine hohe Tendenz zur Kettenübertragung beobachtet und unabhängig vom Ethendruck wurden stets Paraffingehalte von etwa 90% und höher ermittelt.

Die molmassenabhängige Ungenauigkeit der NMR-Spektroskopie erklärt mutmaßlich den mit steigenden Ethendruck zunehmenden Paraffingehalt. Je größer die Molmassen werden, desto ungenauer werden die Endgruppen bestimmt. Mit steigendem Ethendruck steigen die Molmassen (siehe Abbildung 4.3.10). Die ungesättigten Endgruppen machten einen Bruchteil der Endgruppen aus. Die Signale von niedrigkonzentrierten Verunreinigungen sind schwer vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Hohe Molmassen verstärken diesen Effekt, so dass die Integrale der Vinylendgruppen die größte Fehleranfälligkeit aufwiesen.

### 4.3.1.4.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Endgruppen

Die Selektivität der Abbruchreaktionen zeigte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen keine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbruchreaktionen lässt sich nicht in dem Maße steuern wie das Verhältnis der Wachstumgeschwindigkeiten zu den Abbruchreaktionen. Eine Temperaturabhängigkeit wurde für das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu den Abbruchreaktionnen beobachetet (siehe Abbildung 4.3.6).

Es wurden selektiv Aluminiumalkyle gebildet. Es konnten reproduzierbar hohe Paraffingehalte nachgewiesen werden. Ein einheitlicher Trend wurde nicht abgeleitet. In Abbildung 4.3.6 ist der Paraffingehalt als Funktion der Temperatur dargestellt. Reste an Nebenprodukten konnten deshalb nicht genau bestimmt werden. Die Genauigkeit kann als einige Prozent abgeschätzt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass alle hier untersuchten Proben in etwa einen Paraffingehalt von 95% und mehr Prozent aufwiesen.

97



Abbildung 4.3.6. Paraffingehalt als Funktion der Temperatur bei zwei TEA-Konzentrationen. 2 µmol/L **2**, 25 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min Reaktionszeit.

#### 4.3.1.5 Molmassenregulierung

Eine Molmassenregulierung ist über die Steuerung der Reaktionsparameter möglich. Es wurden selektiv Aluminiumalkyle mit variabeln Molmassenbereichen hergestellt. Die Molmassen beziehungsweise kinetische Kettenlängen hängen von dem Verhältnis der Geschwingigkeiten der Wachstumsreaktionen zu denen der Abbruchreaktionen ab. Das Kataylsatorsystem und die Reaktionsparameter beeinflussen die einzelnen Reaktionsschritte im unterschiedlichen Ausmaß, so dass die Kinetische Kettenlänge gezielt eingestellt werden konnte. Es wurden die Cokatalysatorkonzentration, der Ethendruck, die Temperatur und die Zeit untersucht.

#### 4.3.1.5.1 Einfluss der TEA-Konzentration auf die Molmasse

Die TEA-Konzentration beeinflusst die Kettenübertragung. Mit steigender TEA-Konzentration werden niedrigere Molmassen erhalten. Die Erniedrigung der Molmassen ist auf die Beschleunigung der Kettenübertragung zurückzuführen. So wurden die Abbruchreaktionen relativ gegenüber der Wachstumsreaktion beschleunigt (siehe Abbildung 4.3.7). Die Erhöhung des Paraffingehaltes mit steigender TEA-Konzentration unterstreicht die Beteiligung von TEA an der Kettenübertragung (siehe Abbildung 4.3.3).



Abbildung 4.3.7. M<sub>n</sub> (NMR) als Funktion der TEA-Konzentration. 2.6 μmol/L (1.3 μmol/L bei 15 °C) **2**, 2 bar (1 bar bei 15 °C) Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol, 60 min.

Die resultierenden Molmassen konnten durch Variation der TEA-Konzentration in einem Molmassenbereich von 2000 bis 22500 g/mol eingestellt werden. Dieser Molmassenbereich wurde durch Variation weiterer Parameter zu niederen Molmassen ausgedehnt. Die Erhöhung der Temperatur und Erniedrigung des Ethendrucks führt zur Reduktion der Molmasse. Molmassen im Bereich von 1 300 bis 5 000 g/mol wurden zugänglich.



Abbildung 4.3.8. Unterschiedliche Molmassenverteilungen bei der Verwendung von TEA als Cokatalysator. Al/Fe= 300 (rot)/2000 (blau), 10 °C, 1 bar Ethenpartialdruck, 60 min.

Die Cokatalysatorkonzentration beeinflusst die Wirkungsweise des Katalysatorsystems. Hohe Aktivitäten und relativ einheitliche Produkteigenschaften wurden bei geringen Aluminium-Eisen-Verhältnissen beobachtet. So wurde eine Aktivität von 15 t/(mol·bar·h), ein M<sub>n</sub> von 40000 g/mol (NMR) beziehungsweise 65000 g/mol (GPC) und eine monomodale Molmassenverteilung mit einem PDI von 6.6 bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 300 unter den in Abbildung 4.3.8 angegebenen Reaktionsbedingungen ermittelt. Das Signal bei 23 min ist ein Systempeak und vermutlich auf das Lösungsmittel zurückzuführen.

Der Anteil an niedermolekularem Produkt steigt mit der TEA-Konzentration. Dies führte zu Ausbildung einer bimodalen Molmassenverteilung mit einem PDI von 255. Das ermittelte M<sub>n</sub> lag bei 1 500 g/mol (NMR) und 2 500 g/mol (GPC). Eine M<sub>n</sub> von 1 300 g/mol (GPC) und eine PDI von 2.5 wurde für den niedermolekularen Bestandteil ermittelt. Ein Aluminium-Eisen-Verhältnis von 2 000 führte zu einer bimodalen Verteilung und mit einer Aktivität von 4 t/(mol·bar·h) zu einem weniger aktiven System als bei einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 300.

### 4.3.1.5.2 Einfluss der MAO-Konzentration auf die Molmasse

Die Verwendung von höhen Cokatalysatorkonzentrationen begünstigt den Kettenabbruch durch Kettenübertragung auf Aluminium. Bei hohen MAO-Konzentrationen wurden niedrigere mittlere Molmassen und höhere Paraffingehalte beobachtet. Im folgenden Diagramm ist dies anhand vierer Versuchsreihen bei unterschiedlichen Temperaturen veranschaulicht.



Abbildung 4.3.9. Ermittelte Molmassen (NMR) bei unterschiedlichen MAO-Konzentrationen und Temperaturen. Durchgeführt bei 10.8  $\mu$ mol/L **2**, 1 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol und 60 min.

Die Variation der MAO-Konzentration und der Temperatur ermöglichen die Herstellung von Produkten im Molmassenbereich von 900-17000 g/mol unter den gewählten Reaktionsbedingungen. In Abbildung 4.3.9 ist die Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse von der MAO-Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. In den einzelnen Versuchsreihen sinkt die Molmasse mit steigender MAO-Konzentration. Die Variation der Konzentration um Faktor 40 führte zu Veränderungen der Molmassen um ca. Faktor 20. Die erhaltenen Molmassen der Versuchsreihe bei 30 °C unterscheiden sich um etwa eine Größenordnung. Bei 50 °C ist der Einfluss der MAO-Konzentration auf die Molmasse geringer, da bereits bei geringen MAO-Konzentrationen vergleichsweise niedrige Molmassen ca. 4000 g/mol erhalten wurden. Die Verzwanzigfachung der MAO-Konzentration führte zu einer Molmassenreduktion um ca. Faktor Fünf auf 900 g/mol.



Abbildung 4.3.10. GPC-Diagramm eines niedermolekularen und engverteilten Paraffins. 3.4  $\mu$ mol/L 2, 10/50 mmol/L "MAO", 1 bar Ethenpartialdruck, 50 °C, 60 min. 10 mmol/L =  $M_n$  900 und PDI = 115 (rot), 50 mmol/L:  $M_n$  = 1800 und PDI 1.6 (blau).

Der PDI sank mit steigender MAO-Konzentration. So wurden bei MAO-Konzentrationen von etwa 50 mmol/L engverteilte niedermolekulare Produkte erhalten. Produkte mit breiten und teilweise bimodalen Molmassenverteilungen wurde bei niedrigeren MAO-Konzentrationen von etwa 10 mmol/L erhalten. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Erwartungen. So führen hohe MAO-Konzentrationen zur niedrigeren Molmassen durch eine relative Beschleunigung der Kettenübertragung gegenüber der Wachstumsreaktion. Des Weiteren sinkt die Effizienz als Kettentransferreagenz mit zunehmender MAO-Konzentration (siehe Abbildung 4.2.10). So wurde nur ein Bruchteil der MAO-Wiederholungseinheiten an Alkylketten gebunden und die MAO-Konzentration bleib über den Reaktionszeitraum annährend konstant. Die Effizienz als Kettentransferreagenz ist bei geringeren Konzentrationen höher. So wurde bei 10 mmol/L MAO-Wiederholungseinheiten ein signifikanter Anteil des MAO gebunden, so dass die MAO-Konzentration abnahm. Dies führte zu einer Veränderung der Katalysatorsystems. Diese Veränderung der Reaktionsbedingungen bewirken uneinheitliche Produkteigenschaften und stehen im Einklang mit der beobachteten bimodalen Verteilung. Die bimodale Verteilung hat zudem Einfluss auf die thermischen Eigenschaften. Die Abbildungen 8.1 bis 8.3 zeigen DSC-Kurven von Produkten mit unterschiedlichen Anteilen von nieder- und hochmolekularen Komponenten (siehe Anhang). Die unimodalen Verteilung führten zu einheitlichen Schmelz- beziehungsweise Kristallisationspeaks. Die bimodal-verteilten Produkte wiesen zwei separate Peaks auf. Dies spricht für das Vorhandensein einer intrinsischen Verarbeitungshilfe in den bimodal-verteilten Produkten. Die niedermole-kulare Komponente schmilzt bei niedrigeren Temperaturen und wirkt quasi Weichmacher des Produktes.

#### 4.3.1.5.3 Temperaturabhängigkeit der Molmasse

Die geeignete Wahl der Reaktionsparameter ermöglichte eine thermische Steuerung der Molmassen nahezu im gesamten angestrebten Molmassenbereich. Die Reaktionstemperatur ist neben der Cokatalysatorkonzentration der Reaktionsparameter mit dem größten Einfluss auf die katalysierte Aufbaureaktion und die Produktstrukturen. In dem untersuchten Temperaturbereich konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der mittleren Molmasse ermittelt werden. Ausgehend von 10 °C und 12000 g/mol führte eine Erhöhung der Temperatur zu einer Molmassenreduktion von ca. 400 g/mol·K, so dass bei 40 °C eine mittlere Molmasse von 1200 g/mol ermittelt wurde (siehe Abbildung 4.3.11).



Abbildung 4.3.11. Ermittelte Molmassen aus NMR und GPC als Funktion der Temperatur. 2 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, 25 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min Reaktionszeit.

Die Abbildung 4.3.11 stellt die Temperaturabhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse grafisch dar. Für die Bestimmung der Molmasse wurden die NMR-Spektroskopie und GPC

heran gezogen. Die jeweils ermittelten Werte unterschieden sich erheblich. Den beiden Verläufen war ein Trend gemein. Mit steigender Temperatur nimmt die Molmasse ab. Dies steht im Einklang mit einer temperaturbedingten Begünstigung der Abbruchreaktionen. Dieser Trend zu niedrigeren Molmassen konnte aufgrund der Abnahme der Aktivität bei erhöhten Temperaturen nicht weiter sinnvoll fortgesetzt werden. Die Wahl der Reaktionsparameter ermöglichte die Herstellung von Produkten mit Molmassen unter 1000 g/mol.

#### 4.3.1.5.4 Einfluss des Ethendrucks auf die Molmasse

Dem Ethendruck konnte neben der Cokatalysatorkonzentration eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der Produktparameter nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.2.6). Die Variation des Ethendrucks im Bereich von 0.5 bis 3 bar, unter den gewählten Reaktionsbedingungen, ermöglichte die Einstellung der Molmassen im Bereich von 5000 bis 10 000 g/mol.

Die Molmasse der Produkte steigt mit zunehmenden Ethendruck. Ein nahezu linearer Zusammenhang der Molmasse von dem Ethendruck wurde bei ansonsten gleichen Reaktionsparametern beobachtet (siehe Abbildung 4.3.12). Durch Variation des Ethendrucks kann die zahlenmittlere Molmasse im Bereich von 4000 bis 10000 g/mol variiert werden.



Abbildung 4.3.12. Zahlenmittlere Molmasse (NMR) als Funktion des Ethenpartialdrucks. 11 mol/L "MAO"(AI), 3.3 μmol/L **2**, 30 °C und 60 min Reaktionszeit.

#### 4.3.1.5.5 Zeitabhängigkeit der Molmasse

Die gebildeten Molmassen sind abhängig von der Reaktionszeit. Die zur jeder Zeit gebildeten Produkte und deren Eigenschaften sind abhängig von den momentanen Reaktionsbedingungen. Die Reaktionsbedingungen verändern sich im Laufe der Reaktion,

so dass sich das Produkt aus den zeitlich jeweils gebildeten Polymerketten zusammensetzt. Die Cokatalysatorkonzentration kann während einer Reaktion deutlich reduziert werden. Dies beeinträchtigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Kettenübertragung. So wurde mit fortlaufender Reaktion eine Erhöhung der mittleren Molmassen ermittelt (siehe Abbildung 4.3.13).



Abbildung 4.3.13. M<sub>n</sub> und PDI als Funktionen der Reaktionszeit. 2 μmol/L **2**, 1.3 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck, 30 °C.

Die mittlere Molmasse der Produkte stieg mir fortlaufender Reaktion. Dies steht im Einklang mit einer relativen Beschleunigung der Wachstumsreaktion gegenüber den Abbruchreaktionen. Es resultierten steigende Molmassen mit zunehmender Zeit. Die relative Beschleunigung der Wachstumsreaktionen gegenüber den Abbruchreaktionen ist auf eine Verzögerung der Kettenübertragung zurückzuführen. Die TEA-Konzentration sank mit jeder Kettenübertragung. So wurde eine sinkende Kettenübertragungsgeschwindigkeit aufgrund einer Abnahme der Kettentransferreagenzkonzentration beobachtet.

t [min]	M <sub>n</sub> (NMR) [g/mol]	M <sub>n</sub> (GPC) [g/mol]	PDI	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	Paraffin- gehalt [%]
5	-	2240	71*	63.0	-
10	900	2950	168*	55.4	99
15	1280	3170	586*	59.6	95
30	3000	3500	177*	61.1	94
60	5600	11250	123*	54.3	98

Tabelle 10. Zusammengefasste Molmassen und Verteilung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Bei 1.3 µmol 2, 5.1 mmol TEA, 1 bar Ethenpartialdruck und 10 °C.

<sup>\*</sup>Werte von bimodalen Molmassenverteilung

Mit fortlaufender Reaktion wurde eine Abnahme der Aktivität beobachtet. In Tabelle 10 sind die Gesamtaktivitäten zu den jeweiligen Zeiten angegeben. Die höchste Aktivität wurde innerhalb der ersten fünf Minuten beobachtet. In den nächsten Minuten sank die Aktivität und stieg in der Phase zwischen 15 und 30 min erneut an. Diese Daten stehen im Einklang mit der *online*-Reaktionsverfolgung (siehe Abbildung 4.3.14). Der höchste Ethenverbrauch und die größte Temperaturänderung wurden in den ersten fünf Minuten gemessen. Eine zweite aktive Phase wurde zwischen 10 und 30 min aufgezeichnet. Im Anschluss sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab.



Abbildung 4.3.14. Reaktionsverfolgung der Reaktion bei 1.3 μmol **2**, 5.1 mmol TEA, 1 bar Ethenpartialdruck und 10 °C.

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung hat geringen Einfluss auf die Molmassen. Die Kettenübertragung war die dominierende Abbruchreaktion. So wurden Selektivitäten bezüglich der Kettenübertragung über den gesamten Reaktionsverlauf von 96 ± 3% ermittelt.

Der Anteil an hochmolekularen Produkten steigt mit fortlaufender Reaktion. Der Anstieg der mittleren Molmasse beruhte auf den Anstieg an hochmolekularer Komponente. Die steigenden Molmassen stehen im Einklang mit einer Verzögerung der Kettenübertragung aufgrund der mit fortlaufender Reaktion sinkenden TEA-Konzentration. Die gebildeten Molmassen sind zeitabhängig und es resultiert eine breite bis bimodale Verteilung.

Das Katalysatorsystem verändert sich mit fortlaufender Reaktion. Die ermittelten Daten stehen im Einklang mit einem zeitlichen Übergang zu einer zweiten aktiven Spezies.<sup>[111, 112]</sup> So wurden in den ersten 5 min der Reaktion überwiegend Produkte mit Molmassen im Bereich von 500 – 5000 g/mol gebildet. Der Anteil an hochmolekularen Produkten stieg mit fortlaufender Reaktion (siehe Abbildung 4.3.15). Dieser Übergang von mittelmolekularen

Produkten zu hochmolekularen Produkten erfolgte nicht kontinuierlich. Es wurde eine bimodale Molmassenverteilung mit molmassenseparierten Produktfraktionen beobachtet. Diese Beobachtungen sprechen für das Vorhandensein zweier aktiver Spezies oder zweier Reaktionspfade.<sup>[112]</sup> Eine welche nieder- und mittelmolekulare Produkte resultieren lässt und eine Spezies die hochmolekulare Produkte produziert. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen durch die Reaktionsverfolgung (siehe auch Kapitel 4.2.6) und mit den Ergebnissen der Untersuchungen von MAO- und triisobutylaluminiumaktivierten Katalysatoren.<sup>[111, 130]</sup> So wurden zwei aktive Reaktionsphase beobachtet, in denen Produkte mit unterschiedlichen Molmassen ausgebildet wurden. Die gebildeten Molmassen unterschieden sich um ca. zwei Größenordnungen, was auf verschiedene Katalysatorspezies schließen lässt. Diese Vermutungen stehen im Einklang mit bereits veröffentlichen Untersuchungen.<sup>[89, 94, 130]</sup> In den ersten Minuten der Reaktion wurde eine aktive Spezies beobachtet, die niedermolekulare Produkte resultieren lässt. Diese aktive Spezies weist mutmaßlich eine geringe Stabilität auf und ist nur in den ersten Minuten der Reaktion existent.<sup>[93]</sup> Im weiteren Reaktionsverlauf wurden bei geringer Aktivität hochmolekulare Produkte gebildeten und NMR- und UV-VIS-Analysen ließen auf unterschiedliche aktive Spezies schließen.<sup>[112]</sup>



Abbildung 4.3.15: GPC-Diagramme als Funktion der Zeit. Reaktion mit TEA. Bei 1.3 μmol **2**, 5.1 mmol TEA, 1 bar Ethenpartialdruck und 10 °C.

Die Struktur der aktiven Spezies ändert sich im Verlauf der Reaktion. Die Cokatalysatorkonzentration beeinflusst die Struktur der aktiven Spezies.<sup>[89, 112]</sup> Der Cokatalysator kann mit dem Katalysator verbrückte Komplexe ausbilden.<sup>[112, 131]</sup> Derartige Strukturen wurden von WANG als aktive Spezies vorgeschlagen.<sup>[112]</sup> Die Substitution von Ethylgruppen gegen Polymerketten wirkt sich vermutlich direkt auf die Katalysatorperformance aus. Die Cokatalysatorkonzentration sinkt mit fortschreitender Reaktion. Ein Maß für die sinkende TEA-Konzentration ist die Alkylkettenzahl pro TEA. Die Anzahl der Alkylketten pro TEA stieg während der Reaktion und es wurde ein signifikanter Anteil des TEA umgesetzt (siehe Tabelle 11). So wurde die TEA-Konzentration deutlich erniedrigt und das Aluminium-Eisen-Verhältnis sank um eine Größenordnung von 4000 auf 400.

t [min]	Produkt- menge [g]	Hochmol. Anteile	Ketten/TEA (NMR)	Ketten/TEA (GPC)	Al/Fe-Ver- hältnis (GPC)
5	1.74	23±2%	-	0.6	3300
10	3.34	41±1.5%	2.8	0.8	2900
15	5.48	53±2%	3.0	1.3	2250
30	11.39	79±3%	3.2	2.7	400
60	20.53	90±3%	3.5	1.8	1650

Tabelle 11. Zusammengefasste Produkt- und Reaktionsparameter.

Bei 1.3  $\mu$ mol 2, 5.1 mmol TEA, (Al/Fe = 4000), 1 bar Ethenpartialdruck und 10°°C.

Die Dominanz der aktiven Spezies wechselt im Reaktionsverlauf. Niedermolekulare Produkte machten in den ersten 15 min den Hauptteil des Produktes aus. Der Anteil an niedermolekularen Produkten sank mit der Zeit. In den ersten 10 min wurden überwiegend niedermolekulare Produkte gebildet, danach überwiegen die Hochmolekularen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit an den aktiven Zentren, die hochmolekulare Produkte bilden, ist dann größer als an den anderen Zentren. Diese Daten sprechen für eine Konzentrationsänderungen der aktiven Spezies. Dies steht in Einklang mit früheren Beobachtungen.<sup>[89]</sup> Zudem wird die Hypothese einer Abhängigkeit der Katalysatorperformance vom Substitutionsgrades des TEA bestärkt.

Zu Beginn der Reaktion dominiert die aktive Spezies, die niedermolekulare Ketten produziert. In den ersten 5 min wurden fast ausschließlich niedermolekulare Produkte gebildet. Der Anteil an niedermolekularen Produkten sank mit der Zeit und nach 30 min wurden fast ausschließlich hochmolekulare Produkte gebildet. Dies ist in Tabelle 12 zusammengefasst. Es wird ersichtlich, dass der Massenanteil der hochmolekularen Komponente deutlich steigt und die Stoffmenge an nieder- bis mittelmolekularen Polymer-ketten ( $M_n \approx 2000$  g/mol) ab 15 min quasi konstant blieb.

t [min]	Anteil der hoch- mol. Komponente	m <sub>niedermol</sub> [9]	m <sub>hochmol.</sub> [g]	N <sub>niedermol</sub> [mmol]	N <sub>hochmol</sub> [µmol]
5	23±2%	1.45	0.44	0.8	5
10	41±1.5%	2.04	1.45	1.3	18
15	53±2%	2.61	3.02	1.8	38
30	79±3%	2.40	9.14	2.0	124
60	90±3%	1.99	18.54	1.9	218

Tabelle 12. Anteile der niedermolekularen und hochmolekularen Komponente am Produkt.

Bei 1.3  $\mu$ mol 2, 5.1 mmol TEA, (Al/Fe = 4000), 1 bar Ethenpartialdruck und 10 °C.

### 4.3.1.6 Effizienz der Kettenübertragung

Die Effizienz der Bildung von Aluminiumalkylen und Effizienz der Wirkungsweise der Cokatalysatoren waren von deren Konzentration sowie von der Katalysatoraktivität abhängig. In Kapitel 4.2 und besonders in Abbildung 4.2.9 wurde bereits gezeigt, dass die Effizienz von MAO als Kettentransferreagenz mit steigender Konzentration sank.

Die Anzahl der pro Aluminiumatom erfolgten endgültigen Kettenübertragungsschritte ist ein Maß für die Effizienz des Cokatalysators als Kettentransferreagenz. Die Kettentransfereffizienz steigt mit dem Substitutionsgrad am Cokatalysator. Der Substitutionsgrad des TEA lässt mithilfe der Selektivität bezüglich des Kettentransfers und der zahlenmittleren Molmasse bestimmen. Im Folgenden wird die Beeinflussung der Effizienz von TEA als Kettentransferreagenz beschrieben.

### 4.3.1.6.1 Einfluss der TEA-Konzentration auf die Alkylkettenzahl pro TEA

TEA kann bezüglich der Bildung von Aluminiumalkylen als Reagenz bezeichnet werden. Der Cokatalysator TEA wirkte zudem als Kettentransferreagenz. Für die Kettenübertragung konnte TEA in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Ein Maß für die Effizienz des TEA als Kettentransferreagenz ist die Anzahl an substituierten Alkylketten am TEA-Molekül.



Abbildung 4.3.16. Anzahl der Alkylketten pro TEA-Molekül als Funktion der TEA-Konzentration. 2.6 μmol/L (4.3 μmol/L bei 25 °C) **2**, 2 bar Ethenpartialdruck, 300 mL Toluol, 60 min.

Die Effizienz der Kettentragung sinkt mit steigender TEA-Konzentration. Bei TEA-Konzentrationen von 1 bis 2 mmol/L wurde das TEA nahezu quantitativ umgesetzt. Bei höheren TEA-Konzentrationen wurde ein Bruchteil der Ethylgruppen des TEA substituiert. 0.3 Alkylketten pro TEA-Molekül wurden bei einer TEA-Konzentration von 10 µmol/L durch Polymerketten substituiert.

Die Katalysatoraktivität und die Effizienz der Kettenübertragung sinken mit steigender TEA-Konzentration. Die Erhöhung der TEA-Konzentration führte zu niedrigeren Molmassen und höheren Paraffingehalten (siehe Abbildungen 4.3.3 und 4.3.9). Die angestrebten Polymerylaluminia wurden selektiv in einem variablen Molmassenbereich erhalten. Die Produkte konnten mit zahlenmittleren Molmassen von unter 1000 g/mol erhalten werden. Diese niedermolekularen Produkte wurden bei hohen TEA-Konzentrationen hergestellt.

Die Aktivität des Katalysators sank mit steigender Temperatur stärker als die Kettenübertragung begünstigt wurde. Die Kettenübertragung auf den Cokatalysator ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur sank das Ausmaß an Kettenübertragungen. Es wurde eine temperaturbedingte Abnahme der kinetischen Kettenlänge beobachtet. Dies entspricht einer relativen Beschleunigung der Kettenübertragung gegenüber der Wachstumsreaktion. Bei erhöhten Temperaturen wurden weniger Polymerketten gebildet als bei niedrigen Temperaturen. So sank die Anzahl an gebildeten Aluminiumalkylen.



Abbildung 4.3.17. Anzahl der Alkylketten pro TEA-Molekül als Funktion der Temperatur. 2 μmol/L **2**, 1 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min Reaktionszeit.

Die Anzahl der Alkylketten pro TEA sank mit steigender Temperatur. Für Temperaturen von RT und darunter wurden ca. fünf Alkylketten pro TEA ermittelt. Bei höheren Temperaturen sanken die Werte auf 3 und dann auf 1.4. Trotz der niedrigeren Molmassen wurde bei höheren Temperatur ein deutlich geringeren Substitutionsgrad des TEA ermittelt. Dies ist auf die erhebliche geringere Aktivität zurückzuführen. Der beobachtete Trend scheint schlüsslig und lässt sich mit der Theorie decken.

Die mittels NMR-Spektroskopie ermittelten Molmassen sind zu niedrig. Die ermittelten Werte für den Substitutionsgrad des TEA sind theoretisch nicht nachzuvollziehbar, da von einem TEA-Molekül höchstens drei Alkylenketten gebunden werden können. Es muss davon ausgegangen werden, dass die ermittelten zahlenmittleren Molmassen ungenau sind. Die Stoffmenge an eingesetzten TEA wurde genau ermittelt. Die Molmassen der hochmolekularen Produkten ( $M_n = 10000$  g/mol) wurden fehlerhaft ermittelt. Der Fehler ist auf eine ungenaue Ermittlung der Stoffmenge von Produkt zurückzuführen.

## 4.3.1.7 Scale-Up

Eine Maßstabsvergrößerung um Faktor Zehn wurde erfolgreich umgesetzt. Die Reaktionen wurden von den Screeningreaktoren in den 10 L-Reaktor übertragen. Der zehnfache Ansatz konnte im 10 L-Reaktor durchgeführt werden. Es resultierten einige 100 g als Produkt pro Ansatz.

Die Reaktionen der Maßstabsvergrößerung im 10 L-Reaktoren erfolgten mit höheren Aktivitäten als die Reaktionen in den Screeningreaktoren. Die Maßstabsvergrößerung einer Reaktion um Faktor fünf führte zu einer siebenfach höheren Aktivität des Katalysatorsystems 2/MAO. Eine Steigerung der Aktivität um Faktor drei wurde bei dem zehnfachen Ansatz beobachtet. Eine Erhöhung der Aktivität im 10 L-Reaktoren lässt sich auf geringere Oberflächeneffekte aufgrund des kleineren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses zurückführen.

Die Aktivitätssteigung geht mit einer Zunahme der mittleren Molmasse einher. Die erhöhte Aktivität führt zu mehreren Insertionsschritte pro Zeiteinheit. Bei gleichbleibenden Geschwindigkeiten der Abbruchreaktionen führt dies zu einem Anstieg der Molmasse. Der erwartete Anstieg der Molmasse steht im Einklang mit den ermittelten Werten. Es wurden in etwa doppelt so hohe Molmassen bei der Maßstabsvergrößerung ermittelt wie bei der zugrunde gelegten *screening*-Reaktion (siehe Tabelle 13).

Bezeich-	Produkt-	Aktivität	M <sub>n</sub> (NMR)	M <sub>n</sub> (GPC)	PDI	Paraffin-	Alkohol-
nung	menge	[t/(mol·bar·h)]	[g/mol]	[g/mol]		gehalt	gehalt
A-Sc 1	12.5 g	6.2	1100	2900	40	30%	67%
A-USx5	220 g	44	2200	5000	79	36%	39%
A-USx10	380 g	19	2300	5300	77	49%	48%
A-US 1	31.7 g	8.0	1000	1750	19	45%	51%
A-US 2	82.3 g	17	1600	3600	74	36%	53%
A-Sc 2	16.9 g	45	12000	43400	20	75%	0%
A-US 3	367 g	12	18000	150000	17	73%	15%

Tabelle 13. Reaktions- und Produktdaten der Screening- und Up-Scale-Reaktionen.

Eine geringere Kontrolle der Temperatur geht mit der Maßstabsvergrößerung einher. Die produzierten Wärmemengen im 10 L-Reaktor konnten nicht so effizient abgeführt werden, wie in den Screeningreaktoren. Die erhöhten Aktivitäten und damit verbundenen größeren Wärmemengen sowie Effekte der Maßstabsvergrößerung, sind ein Grund für den deutlicheren Temperaturanstieg. Mit dem größeren Reaktionsvolumen ist eine höhere Masse zu kühlen. Zudem ist die Kühlwirkung über die Wand beziehungsweise das Temperiermedium im Reaktormantel aufgrund des geringeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses verhältnismäßig schlechter.

Dieser Temperaturanstieg führte zu keinem Sicherheitsrisiko. Die beobachten Temperaturanstiege waren kleiner als 20 °C und damit ist kein signifikanter Anstieg des Dampfdruckes des Reaktionsmediums zu erwarten. Die Reaktionstemperaturen von 10-40 °C liegen deutlich unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels Toluol. Zudem führt ein Temperaturstieg zu keiner Selbstbeschleunigung der Reaktion. Im Gegenteil der Temperaturanstieg führt zu Minderung der Aktivität und zur Beschleunigung der Deaktivierungsprozessen (siehe Kapitel 4.2.4).

Im Folgenden sind typische Reaktionsverläufe der Reaktion im kleinen und großen Maßstab beschrieben und dargestellt.

Eine deutlich ausgeprägte Aktivierungsphase wurde bei der Verwendung von MAO als Cokatalysator beobachtet. Die Zugabe des Präkatalysators führte zum Start der Polymerisation. Innerhalb der ersten Minute konnte ein Teil des Katalysators aktiviert werden und der Ethenverbrauch stieg auf 300 mL<sub>n</sub>/min. Ein linearer Zuwachs der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in den nächsten 45 min beobachtet. Diese Daten legen eine weitere Aktivierung des Katalysators beziehungsweise einen Anstieg der Konzentration der aktiven Spezies nahe. Diese Aktivierungsphase erfolgte unter den gewählten Reaktionsbedingungen in 45 min (siehe Abbildung 4.3.18). Im Anschluss wurde das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit durchlaufen und die Aktivität sank bis zum Ende der Reaktion.



Abbildung 4.3.18. Volumenstrom- und Temperaturverlauf einer Reaktion mit MAO im 10 L-Reaktor. 1.7 μmol/L **2**, 54 mmol/L MAO, 1 bar Ethenpartialdruck, 35 °C, 120 min, 3 L Toluol.

Der Temperaturverlauf spricht ebenfalls für eine Beschleunigung der Reaktion. Es wurde leicht zeitversetzt zu der Volumenstromkurve ein Anstieg der Reaktionstemperatur gemessen. Nach Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit sank die Temperatur ab 50 min auf den Ausgangswert von 35 °C. Die Schwankungen der Temperatur am Anfang der Reaktion sind auf Kühlungsprozesse zurückzuführen.

Die Polymerisationen mit TEA als Cokatalysator haben die höchste Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion. Das Katalysatorsystem benötigte eine kurze Aktivierungsphase. Die Aktivierung erfolgte innerhalb der ersten Minute. Nach Aktivierung wurden hohe Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Der Ethenverbrauch nimmt in den ersten Minuten einen Maximalwert an und sank dann kontinuierlich. Dies wurde aus der *online*-Reaktionsverfolgung anhand des Ethenvolumenstromes ersichtlich (siehe Abbildung 4.3.19). Der maximale Ethenvolumenstrom von 4600 mL<sub>n</sub>/min wurde nach 90 s erreicht. Anschließend erniedrigte sich der Volumenstrom auf 530 mL<sub>n</sub>/min bis die Polymerisation nach 3 h abgebrochen wurde, indem die Gaszufuhr von Ethen auf Druckluft gewechselt und die Funktionalisierung gestartet wurde. Zudem wurde der höchste Temperaturanstieg in den ersten Minuten ermittelt. Dies spricht ebenfalls für die höchste Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion. Die Temperatur des Reaktionsmediums stieg von 10 °C auf 25 °C bis die Kühlung nach ca. 120 min die Reaktionswärme überstieg.



Abbildung 4.3.19. Volumenstrom- und Temperaturverlauf einer Reaktion mit TEA im 10 L-Reaktor. 3.3 µmol/L **2**, 1.0 mmol/L TEA, 1 bar Ethenpartialdruck, 10 °C, 180 min, 3 L Toluol.



Abbildung 4.3.20. Volumenstrom- und Temperaturverlauf einer Reaktion mit TEA im 1 L-Reaktor. 1.3 μmol/L **2**, 1.0 mmol/L TEA, 1 bar Ethenpartialdruck, 10 °C, 30 min, 300 mL Toluol.

# 4.3.1.8 Fazit der Aluminiumalkylherstellung

Das entwickelte Verfahren um die katalysierte Aufbaureaktion schließt eine Lücke im Produktspektrum vom PE. Die gewonnenen Erkenntnisse führten zur Herstellung maßgeschneiderter Polymerylaluminia. Wie in Tabelle 14 zusammengefasst gelang es durch Steuerung der Reaktionsparameter selektiv Aluminiumalkyle in variablen Molmassenbereichen 700 bis 20 000 g/mol herzustellen. Aluminiumalkyle in diesen Molmassen sind durch keinen großtechnischen Prozess abgedeckt. Aluminiumalkyle mit geringen Molmassen bis 600 g/mol werden mittels der Aufbaureaktion produziert. Makromolekulare Aluminiumalkyle mit Molmassen über 10000 g/mol werden kommerziell in gängigen Polymerisationsverfahren hergestellt. Zudem zeigten die verwendeten Katalysatorsysteme hohe bis sehr hohe Aktivitäten mit Werten von bis zu 50 t/(mol·bar·h), so dass dieses Verfahren das Potential für einen wirtschaftlichen Nutzen zeigte. Die Maßstabvergrößerung im 10 L-Reaktor führte zu Produktion im Kilogrammmaßstab.

M <sub>n</sub> (NMR) [g/mol]	Paraffinanteil	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	PDI	Ketten pro Aluminium	Bezeichnung*
700	99.4%	15	2	0.2	A1
1000	Keine Olefine	10	130 <sup>#</sup>	0.3 bis 0.5	A2, A3, A4
2000	95%	30	70#	0.9	A5, A6, A7
3000	99%	3	25	1/5	A8, A9
5000	97%	3	20	0.8	A10
10000	Keine Olefine	50	8	1.1	A11
25000	Keine Olefine	5	5	0.3 bis 0.7	A12

Tabelle 14. Zusammenfassung der Ergebnisse in puncto Aluminiumalkyle.

\* unter den Bezeichnungen sind die einzelnen Reaktionsbedingungen im Experimentteil aufgeführt. <sup>#</sup> Werte bimodaler Molmassenverteilungen

Es gelang selektiv die angestrebten Aluminiumalkyle zu synthetisieren, wobei teilweise mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode kann von einer Selektivität größer 95% bezüglich der Aluminiumalkylherstellung ausgegangen werden. Zudem wurde hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit der Reaktion die katalytische Aktivität, sowie der Grad der Kettenübertragung zum Cokatalysator betrachtet. Der Cokatalysator TEA stellt eine preiswerte Alternative zum universellen Cokatalysator MAO dar. Zudem ist TEA ein effizienteres Kettentransferreagenz als MAO und wirkte als Reagenz bezüglich der Aluminiumalkyl-herstellung.

# 4.3.2 Herstellung von $\alpha$ -Olefinen

Die hergestellten  $\alpha$ -Olefine sind Oligomere und Polymere des Ethens. Ausgehend von dem einfachsten Olefin Ethen kann unter Verknüpfung mehrerer monomeren Einheiten ein höheres Homologes erhalten werden. Die mehrfache Insertion von Monomereinheiten in die Metall-Kohlenstoff-Bindung führt zum Aufbau der Polymerkette am Katalysator. Die Terminierung durch  $\beta$ -Hydrideliminierung führt zu einer endständigen Doppelbindung.

Die BROOKHART-GIBSON-Katalysatoren eignen sich für die Darstellung von  $\alpha$ -Olefinen.<sup>[47, 103]</sup> Späte Übergangsmetallkomplexe zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur  $\beta$ -Hydrideliminierung. Sterisch wenig stabilisierte BROOKHART-GIBSON-Eisen- und Cobaltkatalysatoren bilden mit hoher Selektivität niedermolekulare  $\alpha$ -Olefine. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung ist die dominante Abbruchreaktion und erfolgt in einer ähnlichen Größenordnung wie das Kettenwachstum, so dass eine wachsende Kette nach einigen Wachstumsschritten terminiert wird.

Auf diesen Komplexen basierende Katalysatorsysteme eignen sich zur Herstellung von kurzkettigen  $\alpha$ -Olefinen, welche beispielsweise für die PE-LLD-Synthese eingesetzt werden können.<sup>[117, 122]</sup> In dieser Arbeit wurden die Oligomerisationspräkatalysatoren **3** und **4** verwendet (siehe Abbildung 4.3.21).



# Oligomerisationspräkatalysatoren

Abbildung 4.3.21. Strukturformeln der für die  $\alpha$ -Olefinsynthesen verwendeten Präkatalysatoren.

Die Terminierung durch  $\beta$ -Hydrideliminierung ist essentiell für die Synthese von  $\alpha$ -Olefinen. Die Synthese von höheren  $\alpha$ -Olefinen stellt andere Anforderungen an das Katalysatorsystem als bei der Synthese von Aluminiumalkylen. Die Herausforderung stellte das Einstellen der Aktivität des Katalysatorsystems und die Molmassensteuerung dar. Schwerpunkt der Forschung war die Produktstruktur, insbesondere die Selektivität der Endgruppen sowie die Molmasse und deren Verteilung. Ein Screening der einzelnen Reaktionsparameter wurde durchgeführt. Geringere Cokatalysatorkonzentrationen als bei der Synthese von Aluminiumalkylen wurden verwendet. Die Kettenübertragung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Steuerung der Produktparameter erfolgt über das Katalysatorsystem, den Ethendruck und die Temperatur.

Es wurde ein System für die selektive Synthese von  $\alpha$ -Olefinen mit variablen Molmassen im Bereich von 200-1000 g/mol entwickelt. Es wurden engverteilte Produkte in Aktivitäten von über 40 t/(mol·bar·h) erhalten. Die Ergebnisse und beobachteten Trends der einzelnen Parameter sind im Folgenden beschrieben.

### 4.3.2.1 Selektivität der Endgruppen

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von  $\beta$ -Hydrideliminierung zur Kettenübertragung zum Aluminium ist entscheidend für die Selektivität der Endgruppen. Die  $\beta$ -Hydrideliminierung ist in der Regel die einzige beobachtete Abbruchreaktion. In Abbildung 4.3.22 ist beispielhaft für die selektive Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen ein *I-Gated*-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines niedermolekularen Produktes dargestellt.



Abbildung 4.3.22. Ausschnitte aus einen repräsentativen I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines hochreinen  $\alpha$ -Olefins.

Die Selektivität bezüglich der Abbruchreaktionen kann durch Endgruppenbestimmung mittels NMR-Analyse ermittelt werden. Die Abbildung 4.3.22 zeigt in Form eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums eines Produktes ein repräsentatives Beispiel für die Selektivität der Reaktionen. Im Rahmen der Genauigkeit der NMR-Spektroskopie wurden ein quantitativer Umsatz zu  $\alpha$ -Olefinen und eine zahlenmittlere Molmasse von ca. 220 g/mol bei dieser Probe ermittelt. Die

zugrunde liegenden Einflüsse und Steuerungsparameter zur Herstellung der  $\alpha$ -Olefine sind im Folgenden dargelegt und quantifiziert.

Die Verwendung der Komplexe **3** und **4** (siehe Abbildung 4.3.21) als Präkatalysatoren führen zu aktiven Oligomerisationskatalysatoren.<sup>[46]</sup> Komplexe mit einem geringen sterischen Anspruch am Metallzentrum wurden ausgewählt. Diese Komplexe sind lediglich an Position 2 beziehungsweise 2 und 4 der anilinischen Phenylringe substituiert. Die Koordinationsphäre der Katalysatoren stellt den Raumbedarf für eine mehrfache Olefinkoordination und die Ausbildung von voluminösen Übergangszuständen zur Verfügung, so dass die  $\beta$ -Hydrideliminierung nicht unterdrückt wurde.<sup>[99, 132]</sup>

Die Cokatalysatorkonzentration hatte einen geringen Effekt auf die Produkteigenschaften. Ein Einfluss der MAO-Konzentration auf die Selektivität der Abbruchreaktionen (siehe Abbildung 4.3.23) und der Molmasse (siehe Abbildung 4.3.25) wurden beobachtet. Der Cokatalysator wurde für die Aktivierung des Katalysators verwendet.



Abbildung 4.3.23. Ermittelter Olefingehalt (NMR) als Funktion der MAO-Konzentration. 1.3 µmol/L **4**, 30 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min.

Die Kettenübertragung zum Aluminium ist in dem untersuchten Parameterraum die untergeordnete Abbruchreaktion. Die Geschwindigkeit der Kettenübertragung war abhängig von der Konzentration des Kettentransferreagens. Die Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration um eine Größenordnung führte zum Anstieg des Paraffingehalts auf etwa 10%. Die Kettenübertragung machte somit unter den gewählten Reaktionsbedingungen höchstens 12% der Abbruchreaktionen aus. In Abbildung 4.3.23 sind die ermittelten Olefingehalte gegen die verwendeten MAO-Konzentrationen für die beiden Produktfraktionen dargestellt (siehe Kapitel 4.3.2.2).

# 4.3.2.2 Steuerung der Molmassen

Die Präkatalysatoren **3** und **4** ermöglichten die selektive Herstellung von niedermolekularen  $\alpha$ -Olefinen. Die Produkte wurden mit variablen Molmassen in Bereichen von 200-1 000 g/mol erhalten. Die Parameter zur Molmassenregulierung sind im Folgenden beschrieben.



Abbildung 4.3.24.  $\alpha$ -Olefine in Pulver- und Wachsform.

Die niedermolekularen  $\alpha$ -Olefine setzen sich aus zwei Produktkomponenten zusammen. So wurden eine in Toluol lösliche und eine unlösliche Produktfraktion erhalten. Die löslichen Produktkomponente erwies sich als der niedermolekularere Bestandteil des Produktes. Die lösliche Komponente ist wachsartig und die zahlenmittlere Molmasse beträgt ca. 220 g/mol. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge von C16. Die unlösliche Komponente wurde als pulverförmiges Produkt mit einer wachsartigen Haptik erhalten. Es wurden für die unlösliche Komponente zahlenmittlere Molmassen von 500 bis ca. 1 000 g/mol ermittelt.

Die Konzentration des Cokatalysators hat einen geringen Einfluss auf die Produkteigenschaften. Die Kettenübertragung auf Aluminium ist unter den getesteten Bedingungen die untergeordnete Abbruchreaktion (siehe Kapitel 4.3.2.1). So wurde durch Variation der Cokatalysatorkonzentration ein geringer Einfluss auf die Molmasse beobachtet. Dies steht im Einklang mit dem geringen Einfluss des Cokatalysators auf die Produktstruktur (siehe Abbildungen 4.3.23 und 4.2.26).

Die Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration um eine Größenordnung führt zu einer Reduktion der Molmasse von 660 auf 500 g/mol. In Abbildung 4.3.25 sind die ermittelten Molmassen der Produkte gegen die Cokatalysatorkonzentrationen aufgetragen. Die ermittelten Molmassen sanken mit steigender MAO-Konzentration. Dies spricht für eine verstärkt einsetzende Kettenübertragung.



Abbildung 4.3.25. Molmassen der  $\alpha$ -Olefine (NMR) als Funktion der MAO-Konzentration. 1.3  $\mu$ mol/L **4**, 30 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min.



Abbildung 4.3.26. Zahlenmittlere Molmasse (NMR und GPC) als Funktion des Ethendruckes. X μmol/L **4**, 14 mmol/L MAO, 30 °C, 30 min, 300 mL

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Eisen hat Einfluss auf die Produkteigenschaften. Es wurde ein Ansteigen der Molmassen mit steigendem Druck beobachtet (siehe Abbildung 4.3.26). Diese Daten stehen im Einklang mit einer höheren Reaktionsordnung des Kettenwachstums gegenüber den Abbruchreaktionen in Ethen. Das Wachstum und die  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Ethen sind 1. Ordnung bezüglich der Ethenkonzentration.<sup>[105]</sup> Es haben Abbruchreaktionen stattgefunden, die unabhängig von der Ethenkonzentration sind. Der Kettentransfer zum Aluminium hat einen derart geringen Anteil an den Abbruchreaktionen, dass auf das Stattfinden der  $\beta$ -Hydrideliminierung zum Eisen zu schließen ist (siehe Tabelle 15).

Druck [bar]	Produktmenge [g]	Aktivität [kg/(mol·bar·h)]	<i>α</i> -Olefine [%]	Molmasse [g/mol]	N <sub>Olefine</sub> [mmol]
0.5	1.85	28000	94 ± 3	562	5.8
1.0	6.25	16500	98 ± 2	584	3.1
1.5	2.36	7000	95 ± 3	757	3.0
2.0	3.52	7800	94 ±3	872	3.8

Tabelle 15. Produkteigenschaften und Reaktionsparameter bei verschiedenen Ethendrücken.

1.5 μmol/L **4**, 14 mmol/L MAO (Al/Fe = 9000), 30 °C, 30 min, 300 mL Toluol.

Die Steuerung der Reaktion ist über die Ethenkonzentration und die Temperatur möglich. Der Ethendruck und die Ethenkonzentration in Lösung beeinflussten die Produkteigenschaften. Diese Steuerung der Produkteigenschaften erfolgte im Wesentlichen durch die Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Einstellen von Temperatur und Konzentrationen ermöglichte die Erweiterung des Molmassenbereichs. Die hergestellten Produkte mit einigen Produkt- und Reaktionsparameter sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Die Produkte wurde in hohen Aktivitäten von bis 75 t/mol·bar·h und in engen Molmassenverteilungen erhalten. Tabelle 16 zeigt die Produkteigenschaften und die Katalysatoraktivität der einzelnen Reaktionen eingeteilt nach den Molmassen der Produkte. Die Produkte mit Molmassen unterhalb von 300 g/mol waren im Reaktionsmedium löslich. Die lösliche Fraktion wurde durch Extraktion aus der Filtrationslösung des Waschvorganges der Produktaufarbeitung erhalten.

M <sub>n</sub> [g/mol]	Olefingehalt	Aktivität [t/(mol·bar·h)]	PDI	Bezeichnung*
200	95%	75	1.0	01, 02, 03
300	99%	36	1.1	O4, O5
400	98%	36	1.6	O6, O7
500	99%	24	1.1	O8, O9
600	95%	15	1.6	O10
700	97%	12	1.0	O11
800	99%	29	3.2	O12
1000	94%	28	2.1	O13

Tabelle 16. Daten hergestellte  $\alpha$ -Olefine aufgeteilte in unterschiedliche Molmassenbereichen.

\* unter den Bezeichnungen sind die einzelnen Reaktionsbedingungen im Experimentteil aufgeführt.

## 4.3.2.3 Aktivität

Das Reaktionssystem reagiert weniger empfindlich auf die Veränderung der Cokatalysatorkonzentration als das System für die Herstellung von Aluminiumalkylen (siehe Kapitel 4.3.1). Die Aktivität des Systems blieb ab einer Mindestkonzentration von 2 mmol/L MAO annährend konstant bei einem Wert von über 40 t/(mol·bar·h). Die Produktmengen wurden in Abbildung 4.3.27 als Maß für Aktivität dargestellt.



Abbildung 4.3.27. Erhaltene Produktmenge bei verschieden MAO-Konzentrationen. 1.3 µmol/L **4**, 30 °C, 2 bar Ethenpartialdruck und 30 min.

Die lösliche und niedermolekularere Komponente macht in der Regel mehr als 80% des Produktes aus und ist somit die Hauptkomponente.

MAO-Konzentrationen unter 1 mmol/L Aluminium führten zu geringen Aktivitäten. Die Zugabe von TEA zu diesen geringen MAO-Mengen hat Einfluss auf die Aktivität. Diese steigt und durchläuft ein Maximum bei 2.5 mmol/L (siehe Tabelle 17).

TEA [mL]	Produktmengen [g]	Olefingehalt [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Akt. [t/(mol·bar·h)]
0.0	0.50 / 3.56 <sup>*</sup>	96 / 97*	660 / 220*	14
0.1	1.30 / 7.60*	98 / 99*	500 / 230*	27
0.5	3.79 / 8.35*	93 / 94*	500 / 230*	42
1.0	0.80 / 7.53*	96 / 97*	820 / 230*	29
2.0	0.36 / 4.28*	96 / 97*	510 / 220*	16

Tabelle 17. Ergebnisse einer Versuchsreihe mit MAO und TEA als Cokatalysatoren.

1.0 μmol/L **4**, 0.5 mmol/L MAO, 0.5 bis 10 mmol/L TEA, 2 bar Ethenpartialdruck, 30 °C und 30 min. \*Werte der löslichen Produktkomponente Die TEA-Konzentration hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Produkteigenschaften. Die Daten aus einer Versuchsreihe mit einer Cokatalysatorkombination aus MAO und TEA sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Selektivitäten betrugen 93-99% und es konnte kein einheitlicher Trend in Anhängigkeit von der TEA-Konzentration ermittelt werden. Die Molmassen der Produkte lagen mit einer Ausnahme im Bereich von 500-660 g/mol und zeigten keine Abhängigkeit von der TEA-Konzentration. Die Molmassen der löslichen Komponente sind löslichkeitsbedingt und betrugen 220-230 g/mol. Die niedermolekularen und löslichen Olefine stellen den Hauptteil im Produkt dar.

### 4.3.2.4 Up-Scale der α-Olefinherstellung

Der Prozess zur Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen wurde vom Labor- in den Halbtechnikumsmaßstab überführt. Dies erfolgte durch Maßstabvergrößerung von den 1 L-Screeningreaktoren zum 10 L-Edelstahlreaktor. So konnten Produktmengen von einigen Gramm bis bis zu 0.7 kg  $\alpha$ -Olefine pro Ansatz erhalten werden.

Bezeich- nung	Produkt- menge [g]	Aktivität [t/(mol⋅bar⋅h)]	M <sub>n</sub> (NMR) [g/mol]	M <sub>n</sub> (GPC) [g/mol]	PDI	Olefingehalt
O-Sc1	1.77	4.5	495	1139	1.8	92%
O-Sc1b	5.5	4.5	244	220	1.2	95%
O-USx10	138.5	7.0	500	1040	6.3	96%
O-USx10b	280	7.0	195	172	2.4	99%
O-USx10'	435	8.0	395	560	4.3	97%
O-USx10ʻb	285	8.0	210	230	2.1	98%

Tabelle 18. Zusammenfassung wichtig Reaktion und Produktdaten der Maßstabvergrößerung.

Die Maßstabvergrößerung um Faktor 10 ergab vergleichbare Produktparameter bei gesteigerten Aktivitäten. Der zehnfache Ansatz von Reaktionsbedingungen aus den Screeningversuchen wurde in Versuch O-USx10 durchgeführt. Es wurden vergleichbare Molmassen von 495 und 500 g/mol und  $\alpha$ -Olefingehalte von 92% und 93% ermittelt. Die Aktivität im 10 L-Reaktor war deutlich höher.

Die Reaktionsverläufe der Reaktionen in den Screeningreaktoren und 10 L-Reaktor durchliefen unterschiedliche Temperaturprofile. Die Maßstabsvergrößerung um Faktor Zehn führte zu einem höheren Ethenverbrauch und einer größeren produzierten Wärmemenge. Die Wärmemenge ist aus größeren Reaktoren schwerer abzuführen als in kleineren Reaktoren. Dies führte zu einen stärker Temperaturanstieg bei den *Up-Scale*-Reaktionen

123

(siehe Abbildung 4.3.25). Bei den Screeningreaktionen stieg die Temperatur von 30 °C auf maximal 38 °C. Im 10 L-Reaktor wurden bei den zehnfachen Ansatz Spitzentemperaturen von über 43 °C gemessen.



Abbildung 4.3.28. Volumenstrom- und Temperaturverläufe im 10 L-Reaktor (O-USx10) und im 1 L-Reaktor (O-Sc1). In Vergleich. 1.6 µmol/L **4**, 5.4 mmol/L MAO, 3 bar Ethendruck, 30 °C, 240/(30) min, 3/(0.3) L Toluol.

Die aufgenommenen Daten sprechen für ähnliche Reaktionsverläufe. In Abbildung 4.3.28 sind die Volumenstrom- und Temperaturverläufe der Reaktion im 1 L-Reaktor und im 10 L-Reaktor dargestellt. Die Reaktionen erfolgten mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten direkt nach der Präkatalysatorzugabe. Die Ethenverbräuche führten zu den technisch bedingten maximalen Ethenvolumenströmen über 30 min beziehungsweise 40 min. Die Reaktion im 1 L-Reaktor wurde nach 30 min abgebrochen. Die Reaktion im 10 L-Reaktoren wurde nach 240 min abgebrochen, so dass eine Minderung der gemittelten Aktivität nach 40 min beobachtet werden konnten. Die Temperaturprofile ähnelte sich vom Verlauf mit der Ausnahme, dass im 10 L-Reaktor eine höhere Temperaturdifferenz zur Manteltemperatur beobachtet wurde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Verdoppelung der Präkatalysatorkonzentration erhöht. Der Ethenvolumenstrom erfolgte aufgrund des hohen Ethenverbrauches fast 150 min mit einer Rate von 5000 mL<sub>n</sub>/min (siehe Abbildung 4.3.29). Die Verdoppelung der Präkatalysatorkonzentration führte zu einer Aktivitätssteigerung von 7 auf 8 t/(mol·bar·h) und es konnten über 0.7 kg  $\alpha$ -Olefine innerhalb von drei Stunden produziert werden. In etwa ein Drittel der Produktmenge machte die lösliche Komponente aus.



Abbildung 4.3.29. Volumenstrom- und Temperaturverlauf einer Reaktion mit MAO im 10 L-Reaktor (O-USx10<sup>-</sup>). 3.3 μmol/L **4**, 5.4 mmol/L MAO, 3 bar Ethenpartialdruck, 35 °C, 180 min, 3 L Toluol.

# 4.3.2.5 Fazit zur $\alpha$ -Olefinherstellung

Die Komplexe **3** und **4** wurden in Kombination mit MAO und TEA erfolgreich als Katalysatorsysteme für die  $\alpha$ -Olefinherstellung getestet. Die Cokatalysatoren aktivierten die Präkatalysatoren. So wurden bei geringen Al/Fe-Verhältnissen Katalysatorsysteme mit Aktivitäten von bis zu 75 t/(mol·bar·h) erhalten. Die hochaktiven Katalysatorsysteme wiesen eine hohe Selektivität bezüglich der Herstellung niedermolekularer  $\alpha$ -Olefine auf. Die Reaktionen erfolgten in den 1 L-Screeningreaktoren und dem 10 L-Reaktor.

Die Cokatalysatorkonzentration hat einen geringen Einfluss auf die Reaktions- und Produktparameter. Eine Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration um eine Größenordnung führte zu einer Molmassenreduktion von weniger als 200 g/mol (20-30% des Wertes der Molmassen) und einer Reduktion des Olefingehaltes von 99% auf 88%.

# 4.4 Umsetzung der terminal-funktionalisierten Polyethylene

Die erhaltenen terminal-funktionalisierten Polyethylene sind Makromere und Ausgangsverbindungen für Copolymerisationen unter anderen mit polaren Komponenten. Alkohole und Epoxide wurden durch Oxidation von Aluminiumalkylen und  $\alpha$ -Olefinen erhalten. Die weiteren Funktionalisierungen ermöglichten Copolymerisationstechniken unter Verwendung von polaren Comonomeren.



Abbildung 4.4.1. Syntheseroute zu PE-basierten Copolymeren.

# 4.4.1 Herstellung von Alkohole

Die Katalyse der Aufbaureaktion ermöglicht die Erweiterung des Produktspektrums von ZIEGLERS Alkoholprozess. Die erhaltenen höheren Aluminiumalkyle wurden durch Oxidation in lineare primäre Alkohole überführt. Die Kettenlänge der Alkohole wird durch die Aluminiumalkyle vorgegeben (siehe Kapitel 4.3.1). Die Katalyse der Aufbaureaktion führte zu einer erhöhten Kontrolle der Reaktion und der Produktparameter. So wurden die erhaltenen Molmassen bis in den makromolekularen Bereich erweitert. Es wurden Produkte mit Molmassen von 650 bis 20 000 g/mol erhalten.

Die auf diesem Wege hergestellten Alkohole sind somit nicht auf den Bereich der Fettalkohole beschränkt, sondern über den Bereich der Wachsalkohole hinaus synthetisch zugänglich. Der Alfolprozess ist auf Kettenlängen von etwa C26 (ca. 400 g/mol) limitiert (siehe Kapitel 2.3.1).

### 4.4.1.1 Oxidation mit Luftsauerstoff

Ein einfaches Oxidationsverfahren zur Herstellung von Alkoholen wurde ausgearbeitet. Das einfachste und preiswerteste Oxidationsmittel ist Luftsauerstoff. Die erhaltenen Aluminiumalkyle wurden in einer Eintopfsynthese durch Wechseln des Zustromgases von Ethen auf Druckluft zu Aluminiumalkoxiden oxidiert. Die Hydrolyse der Alkoxide lieferte die Alkohole.

Eine derartige Oxidation der Aluminiumalkyle wird auch großtechnisch durchgeführt.<sup>[68]</sup> Die entsprechenden Anlagen in der Industrie sind auf die benötigten erhöhten Reaktionsbedingungen der Aufbaureaktion ausgelegt, so dass es ohne weiteres möglich ist die Oxidation bei erhöhten Drücken und Temperaturen durchzuführen. Die Herstellung der Aluminiumalkyle mittels der katalytischen Aufbaureaktion wird bei Normalbedingung durchgeführt. Eine Oxidation mit Luftsauerstoff unter den Bedingungen erscheint wertvoll. Versuche mit dem Ziel wurden durchgeführt.



Abbildung 4.4.2. Ausschnitte aus dem I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Alkohol-Paraffin-Gemisches nach Oxidation eines MAO-basierten Aluminiumalkyls.

Die erhaltenen Polymerylaluminia konnten erfolgreich zu Alkoholen oxidiert werden. In Abbildung 4.4.2 sind Ausschnitte aus dem *I-Gated*-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer mit Druckluft oxidierten Probe gezeigt. Es lässt sich anhand der Verhältnisse der Intensitäten der einzelnen Signale der Oxidationsgrad ermitteln. Ein Drittel aller Endgruppen weisen eine Hydroxylgruppe auf. Die Probe besteht somit zu etwa 2/3 aus Alkoholen. Der mittlere

Polymerisationsgrad beträgt ca. 32. Eine genauere Analyse ergibt im Rahmen der Genauigkeit der Methode die folgenden ermittelten Werte: 67% Alkohole, 29% Paraffine, 4% Olefine und eine zahlenmittlere Molmasse von etwa 900  $\pm$  180 g/mol.

Das verwendete Katalysatorsystem bestand aus 6.78 µmol/L **2**, 54.1 mmol/L MAO (bezogen auf Aluminium). Dies entspricht einem Aluminium-Eisen-Verhältnis von 8000. Die Polymerisation wurde bei 2 bar Ethenpartialdruck, 30 °C und einer Reaktionszeit von 60 min durchgeführt. Der Ethenüberdruck wurde nach Polymerisation abgelassen, eine Probe entnommen und das Reaktionsmedium auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsmedium wurde mehrfach entgast und mit Druckluft gespült. Die anschließende Funktionalisierung erfolgte bei einem partiellen Luftdruck von 5 bar und einer Temperatur von 80 °C. Insgesamt wurde sechs Stunden oxidiert, wobei zwischenzeitlich Proben entnommen wurden.



Abbildung 4.4.3. NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Oxidation mit Druckluft.

Der Großteil der Oxidation erfolgt innerhalb der ersten Stunde. Abbildung 4.4.3 veranschaulicht den Reaktionsfortschritt der Oxidation mittels mehrerer *I-Gated-*<sup>13</sup>C-NMR-Spektren graphisch. Ein stetiger Anstieg der relativen Intensitäten der zur der Hydroxylendgruppen zugehörigen Signale bei 26.1, 33.2 und 63.0 ppm wurde festgestellt (siehe Abbildung 4.4.2 und 4.4.3). Die zweite Probe nach 60 min Funktionalisierung weist deutliche Signale von hydroxyterminierten Kettenenden auf. Die Oxidationsgeschwindigkeit sinkt mit fortschreitender Oxidation. Es wurde ein Sättigungsverhalten beobachtet. Über die Hälfte


aller Aluminiumalkyle wurden innerhalb der ersten Stunde oxidiert. Ein Bruchteil der restlichen Aluminiumalkyle wurde in den nächsten fünf Stunden oxidiert.

Abbildung 4.4.4. Produktzusammensetzung als Funktion der Reaktionszeit.

t <sub>funkt</sub> [min]	Paraffingehalt	Alkoholgehalt	Olefingehalt	M <sub>n</sub> (NMR) [g/mol]
0	98%	0%	2%	1200 ± 240
60	45%	54%	1%	1150 ± 230
240	37%	59%	4%	1250 ± 250
360	29%	66%	5%	900 ± 180

Tabelle 19. Produktzusammensetzung einer Funktionalisierung (5 bar Druckluft).

In der Tabelle 19 sind die Produkteigenschaften zu unterschiedlichen Zeiten während der untersuchten Funktionalisierung zusammengefasst. Mit fortlaufender Funktionalisierung werden kontinuierlich Aluminiumalkyle umgesetzt, was an der Abnahme des Paraffingehaltes ersichtlich ist. Der Olefingehalt scheint bei fortgeschrittener Funktionalisierungsdauer zu steigen. Die ermittelten zahlenmittleren Molmassen der ersten drei Proben sind sehr ähnlich und schwanken um 1200 ± 240 g/mol. Der Anstieg des Olefingehaltes und Abnahme der mittleren Molmassen könnten sich durch die Bildung von niedermolekularen  $\alpha$ -Olefinen erklären.

Die  $\beta$ -Hydrideliminierung wird durch die Bedingungen der Funktionalisierung begünstigt. Der  $\alpha$ -Olefingehalt stieg während der fortlaufenden Durchführung der Oxidation. Die erhöhte Temperatur von 80 °C führte zu einer verstärkt einsetzenden  $\beta$ -Hydrideliminierung. Der Olefingehalt stieg von 1-2% auf 5% (siehe Tabelle 19).

Das Ansteigen des  $\alpha$ -Olefingehaltes nach der Polymerisation beruht potentiell auf drei Prozessen. Es liegen nach der Polymerisation noch aktive Katalysatoren vor. Diese wurden bei den Temperaturen vornehmlich mittels  $\beta$ -Hydrideliminierung terminiert. Dieser Prozess hat einen untergeordneten Einfluss auf die Polymerstruktur. Durch diesen Prozess gebildete  $\alpha$ -Olefine machten weniger als 1% von Produkt aus. Waren zu diesem Zeitpunkt noch alle Eisenzentren aktiv, wären höchstens 0.1 bis 10‰ aller Polymerketten gebildet worden.

Der reversible Kettentransfer ist eine weitere Alternative zur verstärkten Bildung von  $\alpha$ -Olefinen. Die Aluminiumalkyle könnten vom Aluminium zurück auf den Katalysator übertragen werden. Durch  $\beta$ -Hydrideliminierung am Katalysator könnten diese Polymerketten in  $\alpha$ -Olefine umgewandelt werden.

Die vermehrte Bildung von  $\alpha$ -Olefinen konnte durch Entgasen vor dem Hochheizen vermindert werden. Nach der Polymerisation wurde der Reaktor mehrfach entgast und mit Druckluft gefüllt. Die Bildung an  $\alpha$ -Olefinen konnte durch das Entgasen reduziert werden, aber nicht vollständig verhindert werden.

Ein weiteres Indiz für die verstärkt einsetzende  $\beta$ -Hydrideliminierung und weitere Polymerisation sind die sinkenden Molmassen. Die ermittelten Molmassen schwanken um 1200 g/mol. Schwankungen von ± 200 g/mol werden durch die Genauigkeit der Methode bedingt. Größere Abweichungen benötigen eine andere Erklärung. Die zusätzliche Bildung von niedermolekularen  $\alpha$ -Olefinen führt zur Reduktion des Zahlenmittels der Molmasse.

Die sinkende Oxidationsgeschwindigkeit wurde genauer untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank mit zunehmender Umsatzes deutlich. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte auf diesem Wege zu keiner effizienten Lösung. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich im einfachsten Fall auf die Reduktion der Konzentration einer der an der Reaktion beteiligten Komponenten erklären. Die Druckluftkonzentration wird im *semi-batch*-Verfahren konstant gehalten, so dass eine die Oxidation signifikante beeinflussende Konzentrationsänderung nur von den Aluminiumalkylen oder Intermediaten ausgehen kann.

Die Verfügbarkeit und Aktivität der funktionellen Gruppen ist ebenfalls entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die hier verwendeten Aluminiumalkyle sind Polymere, weshalb zwischen den Endgruppen unterschieden werden sollte. Deshalb können sich die Endgruppen erheblich in ihrer Reaktivität unterscheiden, in Abhängigkeit von der Lösungsstruktur. Die beobachtete drastische Abnahme der Bildung von Alkohol (nach Hydrolyse), kann nicht die bloße Minderung der Konzentration an Aluminiumalkyle erklärt werden, da das Sättigungsverhalten bereits ab 60% Umsatz beobachtet wird.

130

Die Molmasse der Aluminiumalkyle ist entscheidend für die Funktionalisierungsgeschwindigkeit. In Abbildung 4.4.5 ist der Einfluss der Molmasse der zu funktionalisierenden Aluminiumalkyle dargestellt. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass unter ähnlichen Bedingungen niedermolekulare Produkte deutlich höheren Alkoholgehalt aufwiesen als die höhermolekularen Produkte. Dies entspricht den Erwartungen, da hochmolekulare und verknäuelte Polymere ungleich schwerer umzusetzen sind als niedermolekulare Verbindungen.



Abbildung 4.4.5. Alkoholgehalt nach Oxidation als Funktion der Molmasse. Funktionalisierung verschiedener Aluminiumalkyle bei 80 °C, 5 bar Druckluft und 4 -6 h Reaktionszeit.

Die molmassenabhängige Oxidationsgeschwindigkeit betrifft verschiedene Produkte und beeinflusst den Oxidationsprozess in einzelnen Fraktionen eines Produktes. Das heißt die höhermolekularen Bestandteile eines Produktes werden schwerer endgruppenfunktionalisiert als die niedermolekularen Bestandteile. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten Sättigungsverhalten.

Dies könnte die Beobachtungen der Reaktionsverfolgung erklären. Bis zu einer bestimmten Kettenlänge würden die Aluminiumalkyle schnell umgesetzt werden, soweit diese Endgruppen weitestgehend umgesetzt sind, wird die eigentliche Funktionalisierung spürbar verlangsamt. Eine genauere Betrachtung der Zusammensetzung der funktionalisierten Produkte in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Molmasse ist in Abbildung 4.4.6 dargestellt.



Abbildung 4.4.6. Produktzusammensetzung nach Funktionalisierung gegen die jeweiligen zahlenmittleren Molmassen (NMR) der Produkte.

In Abbildung 4.4.6 sind die erhalten Produktzusammensetzungen bei unterschiedlichen Molmassen veranschaulicht. Produkte mit 60 bis 70 mol% Alkoholgehalt wurden bei Molmassen von 1 000 g/mol erhalten. Der Olefingehalt lag im unteren Prozentbereich. Die Ausgangsverbindungen mit Molmassen oberhalb der *entanglement*-Molmasse von ca. 4000 g/mol konnten nicht über Funktionalisierungsgrade von 50% hinaus oxidiert werden.

Der Funktionalisierungsgrad der Alkohole steigt tendenziell mit zunehmender Cokatalysatorkonzentration. Die ermittelten Werte zeigen eine erhebliche Streuung (siehe Abbildung 4.4.7). Es wurden Produkte mit unterschiedlichen Molmassen verglichen. Die resultierenden Molmassen sinken mit zunehmender Cokatalysatorkonzentration. So wurden bei hohen Cokatalysatorkonzentration überwiegend niedermolekulare Produkte erhalt, die einfacher zu funktionalisieren waren.



Abbildung 4.4.7. Alkoholfunktionalisierungsgrad als Funktion der Aluminiumkonzentration.

## 4.4.2 Herstellung von Epoxiden

Epoxide wurden durch Oxidation der  $\alpha$ -Olefine erhalten. Mit den  $\alpha$ -Olefinen stehen terminalfunktionalisierte Polyethylene im niedermolekularen Molmassenbereich zur Verfügung. Die  $\alpha$ -Olefine sind in der Regel deutlich niedermolekularere Verbindungen im Vergleich zu den Aluminiumalkylen. Typische Polymerisationsgrade lagen zwischen 10 und 30, so dass sich diese Produkte in den Eigenschaften von denen der Aluminiumalkyle unterschieden. Hier sei der Schmelzbereich und deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erwähnt, welche die weiteren chemischen Umsetzungen deutlich erleichterten.

#### 4.4.2.1 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die erhaltenen  $\alpha$ -Olefine wurden mit Wasserstoffperoxid zu Epoxiden oxidiert. Carbonsäuren fungierten als Katalysatoren. Es wurden Ameisen- und Essigsäure als Katalysatoren untersucht. Die Carbonsäuren wurden mit Wasserstoffperoxid *in-situ* zu Percarbonsäuren umgesetzt, welche das eigentliche Oxidationsmittel waren. Ein Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäure (1:1.5) lieferte die höchsten ermittelten Epoxidierungsgrade.



Abbildung 4.4.8. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Chloroform-d<sub>1</sub> eines Produktes der Epoxidierung.

Die Epoxidierung im 2 g-Maßstab konnte mit einem Umsatz von  $58\pm3\%$  durchgeführt werden. Die Bestimmung des Epoxidgehaltes erfolgte mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Die Reaktion erfolgte bei 65 °C und über 17 h. Es wurden ca. 10 mmol  $\alpha$ -Olefin, 1 mmol Ameisensäure, 6.5 mmol Essigsäure und 10 mmol Wasserstoffperoxid in 80 mL Toluol gelöst.

## 4.4.2.2 Reaktionsverfolgung der Epoxidierung

Die Reaktionsverfolgung der Epoxidierung wurde im Multigrammmaßstab durchgeführt. Die Reaktionen wurden in einem 250 mL-Planflanschkolben durchgeführt und 20 g  $\alpha$ -Olefin pro Ansatz verwendet. Die Reaktionsverfolgung erfolgte mittels Probennahme.



Abbildung 4.4.9. Epoxidierungsgrad als Funktion der Zeit. 100 mmol  $\alpha$ -Olefin ( $M_n$  = 220), 20 mmol Ameisensäure, 32.5 mmol Essigsäure, 100 mmol Wasserstoffperoxid in 60 mL Toluol bei 65 °C.

Die Epoxidierungsgeschwindigkeit sinkt nach einer konstanten Anfangsphase mit der Zeit. In Abbildung 4.4.9 ist der Epoxidierungsgrad als Funktion der Zeit dargestellt. Der Epoxidierungsgrad stieg in den ersten 4 h der Reaktion linear mit der Zeit, so dass von einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Reaktionsphase ausgegangen werden kann. Die Zunahme des Epoxidierungsgrades nimmt nach 6 h deutlich ab. Dies steht im Einklang mit einer reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine weitere Zugabe von Wasserstoffperoxid hatte keinen deutlichen Effekt auf den Epoxidierungsgrad. Es wurden jeweils nach 8 h und nach 20 h weitere 50 mmol Wasserstoffperoxid zum Reaktionsmedium hinzugegeben, um das sich zersetzende Wasserstoffperoxid auszugleichen. Es konnte keine Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von weiterem Wasserstoffperoxid beobachtet werden.

Die Maßstabvergrößerung vom 2 g-Ansatz im 50 mL-Rundkolben zum 20 g-Ansatz im 250 mL-Planflanschkolben führte zu einer Reduktion der erreichten Epoxidgehalte. Es konnte ein Epoxidierungsgrad von 34±3% bei der Maßstabsvergrößerung erreicht werden.

## 4.4.3 Herstellung von PE-basierten Blockcopolymeren

PE-PBA-Blockcopolymere wurden hergestellt. Dieses Blockcopolymer wurde durch Pfropfung erhalten. Cyclisches Butylenadipat (cBA) wurde ringöffnet aus das hydroxy-terminierte PE polymerisiert.

Die Pfropfung erfolgte überwiegend an den niedermolekularen Bestandteilen. Die Charakterisierung mittels GPC legt eine Erhöhung der Molmasse der niedermolekularen Fraktion nahe. Zum einen wurde eine Verschiebung des niedermolekularen Anteils zu höheren Molmassen beobachtet. Zum anderen wurde eine Schmälerung der Molmassen-verteilung erhalten (siehe Abbildung 4.4.10).

Es wurde ein Blend hergestellt. Die Daten der GPC- und NMR-Analyse stehen im Einklang mit der Bildung von einem PE-PBA-Blockcopolymer. Das Vorhandensein von PE und PBA im Blend geht ebenfalls aus den Analysen hervor. Ein Anstieg der Molmasse des nieder-molekularen Anteils des funktionalisierten PE von ca.  $M_n = 2000$  g/mol auf  $M_n = 5000$  g/mol spricht für eine Verlängerung der Kettenlängen durch Pfropfung (siehe Abbildung 3.3.9). Diese Molmassen entsprechen den NMR-spektroskopisch ermittelten Werten von  $M_n = 1600 \pm 200$  g/mol für das PE-Kettensegment und ein  $M_n = 3100 \pm 200$  g/mol für die PE-Kettensegmente unter Annahme eines vollständigem Umsatzes von cBA. Die NMR-Analyse deutete auf freie Säuregruppen hin. Diese Säuregruppen sprechen für das Vorhandensein von PBA. Das eingesetzte hydroxyterminierte PE wies einen Funktionalisierungsgrad von ca. 50% auf. Die restlichen 50% bilden nicht funktionalisiertes PE und bilden den PE-Anteil im Blend.



Abbildung 4.4.10. GPC-Spektren von hydroxylterminierten PE und des Produktes der Pfropfung mit cBA.  $M_n$  5312 g/mol, PDI = 77,  $M_n$  = 5921, PDI= 31.



Das Stattfinden einer ringöffnende Polymerisation von cBA zu PBA wurde beobachtet. So wurden Endgruppen der PBA-Kettensegmente mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Es wurde eine veränderte Chemische Verschiebung eines Anteils der Carbonylkohlenstoffatome von 173.1 auf 174.7 ppm beobachtet. Ein Polymerisationsgrad von ca.  $15.5 \pm 0.5$  für das PBA wurde aus den Verhältnissen der Signalintensitäten beider Signale ermittelt. Ein vollständiger Umsatz vom cBA liegt dieser Berechnung zugrunde. Bei einem nicht quantitativen Umsatz liegt ein geringerer Polymerisationsgrad vor.

Die Hydroxylendgruppen des PE wurden quantitativ mit cBA umgesetzt. Es wurden Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet, die einem hydroxyterminierten PBA zuzuordnen sind. Die Intensitäten der Signale der Hydroxylendgruppen des PBAs entsprechen mit 60-70% bezogen auf die Methylendgruppen des PE in etwa den Funktionalisierungsgrad des PE von 50%. Es konnten keine Signale von hydroxyterminierten PE detektiert werden, da diese Signale von den PBA-Signalen überlagert werden.

# 4.4.4 PE-PEG-Blockcopolymeren

PE-PEG-Blockcopolymer wurde hergestellt. Die Umsetzung der hergestellten Epoxide mit Polyetheramin D230 führte zu einer Erhöhung der Molmasse. So wurde in der GPC-Analyse ein Produkt mit einer deutlich geringeren Retentionszeit detektiert. Dies spricht für ein erhöhtes hydrodynamisches Volumen und somit wahrscheinlich auch für eine höhere Molmasse.



Abbildung 4.4.12. GPC-Diagramme von Epoxid, Polyetheramin und dem Produkt.

Die ermittelten Molmassen sprechen für die Bildung von Di- und Triblockcopolymeren. Die ermittelten Molmassen wurden von 135 g/mol (NMR: 220 g/mol) auf 526 g/mol erhöht. Die ermittelte Molmasse liegt zwischen der von den Diblockcopolymere mit 450 g/mol und der der Triblockcopolymere 770 g/mol. Zu beachten ist, dass die GPC-Analyse bei nieder-molekularen Proben nicht genau ist und zu niedrige Werte ermittelt wurden. Des Weiteren spricht die verengte Molmassenverteilung von PDI = 2.8 auf 1.6 für die Verknüpfung zweier Kettensegmente mit definierten Molmassen.

Probenname	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI
Polyetheramin D230	38	1.6
Epoxid	135	2.8
Löslicher Anteil	175	2.3
Rückstand	526	1.6
Löslicher Anteil	158	2.1
Rückstand	263	2.2

Tabelle 20. GPC-Daten der Edukte und der Produkte.

Epoxidgruppen wurde umgesetzt. Die Daten der NMR-Analyse sprechen für eine Umsetzung der Epoxidendgruppen, da die Signalintensitäten der den Epoxidendgruppen zugeordneten Signale sanken.

# 4.4.5 Fazit Funktionalisierung

Die Funktionalisierung des PE führte zu einer Steigerung der Polarität. Die Polarität steigt vom PE über das hydroxyfunktionalisierte PE zum PE-PBA-Blockcopolymer/Blend. Der Kontaktwinkel zwischen PE und Wasser wurde als Maß für die Polarität bestimmt. Ein superhydrophobes Verhalten wurde für das PE mit einem Kontaktwinkel von  $112 \pm 5^{\circ}$  beobachtet. Das hydroxyterminierte PE besitzt zumindest an der Grenzfläche eine gesteigerte Polarität im Vergleich zum reinen PE. So wurden ein hydrophobes Verhalten und ein Kontaktwinkel von  $89 \pm 2^{\circ}$  ermittelt. Der Blend aus PE, PBA und PE-PBA-Blockcopolymer wies einen deutlich hydrophileren Charakter auf und es wurde ein Kontaktwinkel von  $49 \pm 6^{\circ}$  gemessen (siehe Abbildung 4.4.13).



dung 4.4.13. Autnahmen der Kontaktwinkelmessung von PE, hydroxytermniertem PE und d PE-PBA-Copolymer/Blend.

# 5. Abschließende Kommentare

Es wurde ein Verfahren zur selektiven Funktionalisierung von Polyethylen entwickelt. Die katalysierte Aufbaureaktion wurde als Basis für die Funktionalisierung verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass sich die katalysierte Aufbaureaktion zur Herstellung von terminal-funktionalisiertes PE in maßgeschneiderten Molmassen geeignet. Es wurden Polymerylaluminia in zahlenmittleren Molmassen von 650 bis 20000 g/mol hergestellt. Diese Polymerylaluminia wurden in einem Eintopfverfahren zu primären Alkoholen umgesetzt. Des Weiteren wurden  $\alpha$ -Olefinen in Molmassenbereichen von 200 – 1000 g/mol herstellt. Die Oxidation mit einem Gemisch aus Ameisensäure (10 mol%) und Wasserstoffperoxid (100 mol%) führte in 58%iger Ausbeute zu Epoxiden.

Die katalysierte Aufbaureaktion konnte mit einem aktiven und kosteneffizienten Katalysatorsystem bestehend aus Bisiminopyridineisenkomplexen und TEA vereinfacht werden. Die Aktivierung des Katalysators gelang mit TEA ohne Zusatz eines Aktivators. Es konnte gezeigt werden, dass TEA eine geeignete Alternative zu dem kostenintensiven Cokatalysator MAO ist. TEA konnte unter den verwendeten Bedingungen als effizienterer Cokatalysator als MAO getestet werden. Bereits bei 100 Äquivalenten TEA wurden hochaktive Katalysatorsysteme erhalten. Vergleichbare Aktivitäten wurden bei der Verwendung von MAO erst bei mehr als 1000 Äquivalenten beobachtet. Die Optimierung der Reaktionstemperatur, der TEA-Konzentration sowie des Aluminium-Eisen-Verhältnisses führten zu Katalysatoraktivitäten von bis zu 50 t/(mol·bar·h). Dies entspricht ca. 1 kg PE pro Gramm TEA. Zudem wurden langzeitaktive Systeme erhalten, die bis zu 5 h Aktivität aufwiesen.

Die Aktivität dieses Katalysatorsystems zeigt im Temperaturbereich von 10 – 50 °C eine umgekehrte Abhängigkeit von der Temperatur. Aktivitäten von über 30 t/(mol·bar·h) wurden bei 10 °C ermittelt. Die aktive Katalysatorspezies ist vermutlich temperaturlabil und bei Temperaturen unterhalb von RT ist eine Stabilität gegeben. Es konnte gezeigt werden, dass das System ebenfalls in größeren Maßstab stabil ist. Es gelang die Maßstabsvergrößerung in einem 10 L-Reaktor mit den einigen 100 g pro Ansatz hergestellt wurden.

Eine Veränderung des Katalysatorsystems mit fortschreitender Reaktion wurde beobachtet. Deaktivierungsprozesse werden mit steigender Temperatur begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Deaktivierungsprozesse erfuhr bei Temperatur oberhalb von 20 °C eine Beschleunigung. Zudem stehen die ermittelten Daten der *online*-Reaktionsverfolgung und der zeitabhängigen Produktcharakterisierung im Einklang mit dem Vorhandensein von mindestens zwei Reaktionspfaden. Eine Spezies bildet niedermolekulare Produkte im Molmassenbereich von ca. 500 bis 2000 g/mol. Produkte mit einer mittleren Molmasse von einige 10000 g/mol wurde durch eine weitere Katalysatorspezies erhalten.

Die Verwendung von **3** und **4** in Kombination mit MAO oder TEA führten bei Aluminiumkonzentrationen unterhalb von 2 mmol/L zur selektiven Bildung von  $\alpha$ -Olefinen. Es wurden wachsartige und pulverförmige  $\alpha$ -Olefine in Reinheiten von 99 mol% bei Aktivitäten von bis zu 75 t/(mol·bar·h) erhalten. Die wachsartigen Produkte wiesen zahlenmittlere Molmassen von 200-250 g/mol auf und waren löslich in Toluol. Diese Produktkomponenten wurden durch Extraktion der Waschlösung erhalten. Die Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration von 5.4 mmol/L auf 108 mmol/L führte zu einer Abnahme der zahlenmittleren Molmasse von 650 auf 500 g/mol. Weitere Erhöhungen der Cokatalysatorkonzentrationen führten zur Abnahme der Selektivität und der Aktivität. Die Erhöhung des Ethenpartialdrucks von 0.5 auf 3 bar führte zu einem linearen Anstieg der Molmasse von ca. 400 auf 800 g/mol.

Es konnte gezeigt werden, dass endgruppenfunktionalisierten Produkte als Ausgangspunkte für Copolymerisationstechniken zur Herstellung von PE-basierten Blockcopolymeren verwendet werden können. Blockcopolymere wurden durch Pfropfung von Lactonen und Polyetheramine auf die funktionalisierten PE-Blöcke erhalten. Die Polarität der PE-basierten Produkte konnte durch Funktionalisierung erhöht werden. Der Einbau polarer Kettensegmente führte zu hydrophileren Produkten. Diese Blockcopolymere weisen einen amphiphilen Charakter.

# 6. Experimentalteil

# 6.1 Errichtung des Polyolefinlaboratoriums

Ein Polyolefinlaboratorium mit fünf Reaktoranlagen wurde konzipiert und errichtet. Die Reaktoren wurden mir der benötigter Anlage und Infrastruktur im Polyolefinlaboratorium ausgestattet. Der Aufbau des Anlagensystems wurde geplant und angeleitet.

Es wurden vier Screeningreaktoren für die Untersuchung der Polymerisation im Polyolefinlaboratorium installiert. Büchi-Glasrührautoklaven BEP 280 wurde als Screeningreaktoren verwendet (siehe Abbildung 6.1.1). 1 L-Glasrührgefäße von Typ 1 und Typ 1B (mit Bodenventil) wurden eingesetzt. Diese Reaktoren wurde an ein Rohrleitungssystem angeschlossen. So konnten die Gase Argon, Ethen, Propen, Druckluft und Wasserstoff sowie das Lösungsmittel Toluol direkt in den Reaktionsraum geleitet werden.

Das Rohrleitungssystem gewährleistete einen sicheren Umgang mit den Gasen und den Toluol sowie das Arbeiten unter Verwendung von Schlenktechnik. So wurde ein kontaminationsfreies Befüllen der Reaktoren mit den Gasen und den Lösungsmittel ermöglicht. Die Medien wurden über 6 mm-Edelstahlrohre (TCC-1) der Firma Dockweiler AG und Schraubverbindungen mit Klemmringsystem der Firmen BEST Fluidsysteme GmbH (Swagelok<sup>®</sup>) und Hy-Lok D Vertriebs GmbH geleitet. Ethen, Propen und Toluol wurden jeweils über selbstangefertigte Reinigungssäulensysteme geleitet.

Die Reinigungssäulensysteme für die Monomere bestehen aus zwei Säulen. Eine Säule gefüllt mit Molsieb 4 Å und die Zweite bestückt mit dem Kupferkatalysator R3-11 G der Firma BASF SE zum Entfernen des Wassers, Restsauerstoffes sowie Spuren von Schwefel. Die Entfernung von Verunreinigungen erfolgte mittels dynamischer Trocknung über die Säulen. Beide Säulen weisen einen Durchmesser von 50 mm und eine Länge 2000 mm auf.

Zwei Reinigungssäulensysteme wurden für die Absolutierung des Toluols errichtet. Es wurde jeweils ein Säulensystem für die Screeningreaktoren und den 10 L-Edelstahlreaktor installiert. Das Reinigungssäulensystem für die Screeningreaktoranlage besteht aus jeweils zwei Säulen gefüllt mit Molsieb 4 Å und zwei Säulen mit dem Kupferkatalysator R3-11 G. Die Säulen haben einen Durchmesser von 60 mm und eine Länge von 1000 mm. Das Toluol für den 10 L-Reaktor wurde über zwei Reinigungssäulen geleitet. Die Säulen wurden ebenfalls jeweils mit Molsieb 4 Å und dem Kupferkatalysator R3-11 G befüllt. Entsprechend der

Anforderungen wurden Säulen mit einen Durchmesser von 85 mm und einer Länge von 1000 mm verwendet. So wurde Toluol von den Toluolvorratsbehältern über die Reinigungssäulen in die Reaktoren geleitet und dabei absolutiert.

Die Gase Argon, Ethen und Propen wurden über eine Zentralgasversorgung in das Polyolefinlaboratorium geleitet. Mittels Druckregler wurden die Gase im Polyolefin auf einen Vordruck von 5 bar geregelt. Von diesem Druckregler wurden die Gase über das Rohrleitungssystem zu den Schalttafeln vor den Reaktoren geleitet. Eine genaue Druckregelung erfolgte separat für jeden Reaktoren an den entsprechend Schalttafeln. In Abbildung 6.1.2 ist repräsentativ der 10 L-Reaktor mit Schalttafel als Funktionsskizze und als Bild dargestellt



## 6.1.1 Polymerisationsanlagen

Abbildung 6.1.1. Querschnittsskizze einer Polymerisationsanlage. 1 Toluolvorratsbehälter,
2 Rohrleitungssystem, 3 Reinigungssäulen, 4 Rührmotor, 5 Manometer, 6 Massendurchflussregler,
7 Stopfen mit Septum, 8 Thermoelement, 9 Reaktionsgefäß, 10 Ankerrührer, 11 Thermostat.

Die Polymerisationsanlagen ermöglichen die simple Handhabung der Polymerisationen und eine *online*-Reaktionsverfolgung. Die Polymerisationsanlagen weisen neben dem Reaktionsgefäß einiges an Infrastruktur auf. Ein Großteil der benötigten Infrastruktur macht das Rohrleitungssystem aus (siehe Kapitel 6.1). Zudem wurden Rührmotor, Thermostat und Schalttafel an die Reaktoren angeschlossen (siehe Abbildung 6.1). Über die Schalttafel wurden das Toluol und die Gase zu dosiert.

Die Schalttafeln ermöglichten die Separierung der Gase sowie das Einstellen des Reaktordruckes. Mittels der Schalttafeln konnte zwischen drei beziehungsweise fünf Gase gewählt werden. Die Screeningreaktoren R1 und R2 wurde an die Gase Argon, Ethen und Propen angeschlossen. Die Screeningreaktoren R3 und R4 sowie der 10 L-Reaktoren waren über die Schaltafeln mit der Argon-, Druckluft-, Ethen-, Propen- und Wasserstoffzufuhr verbunden. Die Druckregler in den Schalttafeln ermöglichten die Einstellung des Reaktordrucks von 1-5 bar (6 bar bei Druckluft). Zudem bestand die Möglichkeit die Monomere direkt oder über Massendurchflussregler in den Reaktor zu leiten, so dass die Volumenströme gesteuert und gemessen werden konnten. Es wurden die Massendurchflussregler Brooks 5850 (Brooks Instrument) mit einem maximalen Volumenstrom von 500 mL<sub>n</sub>/min sowie die EI-Flow Select der Firma Bronkhorst High-Tech mit einem maximalen Volumenstrom von 5000 mL<sub>n</sub>/min.

#### 6.1.1.1 Der 10 L-Edelstahlreaktor

Die Maßstabvergrößerung ermöglichte die Herstellung im Kilogrammmaßstab. Es wurde ein 10 L-Reaktor des Typs 157s3158-ZSB-GESAMT der Firma Juchheim Laboratoriumgeräte GmbH im Polyolefinlaboratorium aufgebaut. Die Polymerisationsanlage wurde für den 10 L-Reaktor erweitert. Das Rohrleitungssystem wurde erweitert und eine Schalttafel fest an der Wand installiert (siehe Abbildung 6.1.2). Der Reaktor ist mobil in einem rollbaren Gestell fixiert (siehe Abbildung 6.1.3). Der 10 L-Reaktor wurde über flexible Schläuche mit der Schalttafel und damit mit der Anlage verbunden, so dass der Reaktor ortsbeweglich blieb. Ein PTFE-Schlauch wurde für die Leitung des Toluols und ein flexibler Metallschlauch der Firma Swagelok GmbH wurde für die Gase verwendet.

Die Polymerisationsanlage wurde flexibel entworfen, so dass der Reaktor einfach substituiert werden kann. Ein anderer Reaktor kann an die Anlage angeschlossen werden. Das Neuanschließen des PTFE- und der flexible Metallschlauch wären dafür nötig. Des Weiteren ist der 10 L-Reaktor mit dem Gestell mobil, so dass der Reaktor auch als Reaktionsgefäß für andere Reaktionen an einem anderen Ort eingesetzt werden kann.

Ein sicherer Umgang mit den Chemikalien wird im 10 L-Reaktor ermöglicht. Analog zu den Screeningreaktoren ermöglicht das Rohrleitungssystem das kontaminationsfrei Arbeiten.

Zudem wurde der Reaktor an die zentrale Abluft angeschlossen. Die größeren Reaktionsansätze führen zu einen höheren Belastung mit Lösungsmitteldämpfen und Restmonomeren. Die untere Hälfte des Gestells wurde um den Reaktor mit Polycarbonatscheiben (Makrolon<sup>®</sup> der Firma Bayer) verkleidet (siehe Abbildung 6.1.2). Diese Gehäuse wurde über einen 100 mm breiten Schlauch an die Abluft angeschlossen und so die Dampfbelastung minimiert.



Abbildung 6.1.2. 10 L-Reaktor mit Schalttafel als Skizze und als Bild.



Abbildung 6.1.3. Technische Zeichnung des 10 L-Reaktors samt Gestell.<sup>[133]</sup>

## 6.1.2 Polymeranalytik

#### 6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

Ein Bruker *Ultrashield* 400-Spektrometer wurde für die Analyse verwendet. Die Aufnahme der benötigten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte mit 100 MHz bei 100 °C und wurde je nach Probe mit 1000-8 000 *Scans* aufgenommen. Die *inverse gated* <sup>1</sup>*H-decoupling technique* (*I-Gated*) ermöglichte die Aufnahme entkoppelter Spektren ohne Nuklear-Overhauser-Effekt für die möglichst quantitative Analyse. Es wurden ca. 250-400 mg der Proben in einem 10 mm NMR-Röhrchen in 2.5 mL 1,1,2,3,4,4-Hexachlorobutadien oder 1,2,4-Trichlorbenzol bei 100 °C gelöst. Als Interner Standard dienten 0.5 mL Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> ( $\delta$  = 74.2 ppm).

Die Endgruppenbestimmung erfolgte mittels der NMR-Spektroskopie. So wurde der Anteil einzelner Endgruppen und die zahlenmittlere Molmasse ermittelt. Der Fehler der Methode ist von der Empfindlichkeit sowie der Probenvorbereitung und Auswertung abhängig. Die Endgruppen wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm$  3% ermittelt. Die Genauigkeit der Molmassenbestimmung ist molmassenabhängig. Die Molmassen deutlich unterhalb von 1000 g/mol wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm$  10% bestimmt. Diese ermittelten Werte stimmen mit den Werten anderer Methoden überein. Mittlere Molmassen im Bereich von 1000 bis 5000 g/mol wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm$  20% bestimmt, wobei die die Werte um Faktor Zwei von den Werten der GPC abweichen. Die hochmolekularen Proben mit Molmassen über 10 000 g/mol wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm$  50% bestimmt, wobei die ermittelten Molmassen deutlich zu niedrig erscheinen.

#### 6.1.2.2 Hochtemperatur-Gel-Permeations-Chromatographie (HT-GPC)

Die Untersuchungen wurden mit der HT-GPC GPCV 2000 der Firma Waters<sup>®</sup> mit einer  $2X 5 \mu m$  mixed D Säule der Firma Varian bei 135 °C durchgeführt. Die Flussrate betrug 1 mL/min. Es wurden 10-15 mg der entsprechend Proben in der Hitze in 5 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Die Detektion erfolgte mit einem RI-Detektor. Es wurden die Molmassenverteilung und daraus die mittleren Molmassen und die Polydispersitäten ermittelt.

Die Auswertung erfolgte mit der Software NTeQGPC V 6.4 Version V 1.03 der Firma hs GmbH.

#### 6.1.2.3 *Differential-Scanning-Calorimetry* (DSC)

Schmelztemperaturen und Kristallisationstemperaturen sowie Kristallinitäten wurden mittels DSC-Messungen ermittelt. Die Messungen wurden mit dem Gerät DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Es wurden ca. 6 mg Probe eingewogen und mit einer Temperaturrampe von 10 K/min im Temperaturbereich von -80 °C bis 200 °C oder von 25 °C bis 200 °C vermessen. Zur Angleichung der thermischen Vorgeschichte wurde die Probe aufgeheizt und abgekühlt, bevor die relevante Messung durchgeführt wurde.

## 6.1.2.4 Gaschromatographie (GC/MS)

Die Charakterisierung der niedermolekularen  $\alpha$ -Olefine (bis C<sub>30</sub>) erfolgte mit einem HP 6890 Series Gaschromatographen. Die Charakterisierung erfolgte mittels einem FID-Detektor und einem 5972 MSD Massenspektrometer. Die Trennung der Komponenten erfolgte in ein Rtx-5 Säule (105 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke). Wasserstoff mit einer konstanten Flussrate von 4 mL/min wurde als Trägermedium verwendet. Das Temperaturprogramm startet mit 50 °C in Ofen, wurde 1 min gehalten und mit einer Temperaturrate von 15 °C/min auf 320 °C erhitzt und die 320 °C 20 min gehalten.

Die chromatographisch getrennten Proben wurden mit den Retentionszeiten von Paraffinstandards der Kettenlänge  $C_5 - C_{30}$  korreliert, sowie der massenspektrometrisch analysiert.

#### 6.1.2.5 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten mit einem *contact angle system OCA 15plus* der Firma DataPhysics Instrument GmbH. Es wurden nach der *sessile drop*-Methode gearbeitet und die Tropfen mit einer CCD-Videokamera aufgenommen. Die Ermittlung der Kontaktwinkel erfolgte mit der Software SCA 20 ausgehend von Bildern der Tropfen.

Die Prüfkörper für die Messungen wurden Spritzgegossen. Die Messungen erfolgten an der planen Oberfläche der Prüfkörper mit 0.2 µL Wasser pro Tropfen.

# 6.2 Polymerisationsreaktionen

# 6.2.1 Allgemeines

Die Polymerisationsreaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre durch Verwendung von standard Schlenktechniken durchgeführt. Argon diente als Inertgas und wurde von der Firma Westphalen AG in einer Reinheit von 99.996% bezogen.

#### 6.2.1.1 Monomer

Als Monomer für die Polymerisationen diente Ethen der Firma Gerling Holz+CO. Dieses wurde in einer Reinheit von 99.8% bezogen und nachträglich mittels einen Reinigungssäulensystem gereinigt (siehe Abbildung 6.1.1).

## 6.2.1.2 Reaktionsmedium

Die Polymerisationen wurden als Fällungspolymerisationen in Toluol durchgeführt. Das Toluol wurde von der BASF bezogen und zur Erhöhung der Reinheit wie folgt aufgearbeitet. Das Toluol wurde destilliert, entgast und anschließend von den Vorratsbehältern über das Rohrleitungssystem geleitet und absolutiert (siehe Kapitel 6.1).

## 6.2.1.3 Katalysatorsystem

Das Katalysatorsystem setzt sich aus einem Präkatalysator und einem Cokatalysator zusammen. Die Komplexe (1 - 4) wurden als Präkatalysatoren verwendet. Die Komplexe 1, 2 und 4 wurden in der vorangegangenen Diplomarbeit synthetisiert. Der Komplex 2 wurde unter meiner Anleitung im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Thielke synthetisiert. Die hergestellten Komplexmengen von einigen 100 mg genügten für alle durchgeführten Untersuchungen. Die Präkatalysatoren wurden als Suspension in absolutierten Toluol verwendet und bei -22 °C gelagert. Ein Aliquot dieser Suspension wurde für die Polymerisationsreaktionen jeweils entnommen. Zur Homogenisierung wurden die Suspensionen unmittelbar vor der Entnahme mit Ultraschall behandelt. Hierzu diente ein Ultraschall-Homogenisator Sonoplus HD 2070 der Firma Bandelin. Für die Homogenisierung wurden drei Zeitintervall á 3 s und eine Amplitude von 15-20% verwendet.

#### 6.2.1.4 Cokatalysatoren

Es wurden zwei kommerziell erhältliche Aluminiumalkylverbindungen als Cokatalysatoren verwendet. Es wurden MAO und TEA eingesetzt.

MAO wurde in Form einer 10% igen Lösung in Toluol eingesetzt. Diese wurde von der Firma Cromptom GmbH bezogen und enthält laut Analysenzertifikat einen Aluminiumgehalt von 5.24%. Von dem Aluminium liegen 32.3% in Form des Trimethylaluminiums vor.

TEA der Firma Schering Industrie-Chemikalien wurde ebenfalls als Cokatalysator verwendet. Aus Gründen der Sicherheit und Handhabung wurde eine verdünnte Lösung verwendet. Eine 20 Gew.%-Lösung in absolutierten Toluol wurde regelmäßig hergestellt.

## 6.2.1.5 Quench-Lösung

Die Reaktionen wurden durch Ablassen des Ethens und der Zugabe von einigen Millilitern Ethanol beendet. Dies diente der Deaktivierung des Katalysators. Der Cokatalysator und die Aluminiumalkylen wurden durch Zugabe einer *Quench*-Lösung hydrolysiert. Die *Quench*-Lösung bestand aus äquivalenten Anteilen von zwei molarer Salzsäure und Ethanol.

## 6.2.1.6 Vorbereitung der Reaktorsysteme

Vor Beginn der Polymerisationsreaktionen wurden die verwendeten Reaktoren einmalig an die Anlage angeschlossen (siehe Abbildung 6.1.1), sowie das Molsieb und der Kupferkatalysator R3-11G in dem Reinigungssäulensystem aktiviert. Das Molsieb wurde bei 250 °C und unter Hochvakuum in den Säulen oder bei 400 °C im Muffelofen und Vakuum in den Säulen reaktiviert. Der Kupferkatalysator R 3-11 G wurde bei ca. 150 °C mit Wasserstoff reduziert. Anfangs wurde 2%iger Wasserstoff und anschließend 10%iger Wasserstoff in Argon (Varigon) der Firma Linde AG verwendet.<sup>[134]</sup> Beide Reaktivierungsprozesse wurden ca. eine Woche durchgeführt bis keine Wasserbildung beobachtet wurde.

## 6.2.1.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Polymerisationsreaktionen wurden unter Verwendung von standard Schlenktechniken unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Um die Reaktoren entsprechend vorzubereiten, wurden sie vor der Befüllung eine Stunde im Vakuum auf 80 °C erwärmt und zwischendurch dreimal mit Argon geflutet.

300 mL absolutiertes Toluol wurden nach dem Temperieren des Reaktors auf die erwünschte Reaktionstemperatur in den Reaktor geleitet und mit dem Cokatalysator versehen. Anschließend wurde das Monomer unter Rühren des Toluols mit den voreingestellten Ethendruck in den Reaktor in den Reaktor geleitet. Der Sättigungsvorgang dauerte etwa 10 bis 15 min und wurde durch *online-Messdatenerfassung* verfolgt. Die Beendigung des Sättigungsvorganges erfolgte nachdem der gewünschte Reaktordruck erreicht wurde und kein Volumenstrom mehr detektiert wurde. Anschließend wurde die Polymerisationsreaktion durch Zugabe der entsprechenden Präkatalysator-Suspension gestartet. Gegebenenfalls wurden während der Reaktion Proben entnommen. Nach Ende der Reaktionszeit wurde der Überdruck abgelassen und das Katalysatorsystem durch Zugabe einigen Milliliter Ethanol mittels Hydrolyse deaktiviert und damit die Reaktion beendet.

Die Polymersuspension wurde aus dem Reaktor entnommen, mit ca. 100 mL der Quench-Lösung versehen und einige Stunden unter dem Abzug gerührt. Das Produkt wurde nach Filtration und mehrmaliges Waschen mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) und anschließend mit reinen Ethanol erhalten. Anschließend erfolgt die Trocknung bei 40 °C und Vakuum über Nacht.

# 6.2.2 Herstellung der Aluminiumalkyle

6.2.2.1 Reaktionen in den Screeningreaktoren

n+1  $\not =$  [Kat]  $\rightarrow$   $AIR_2$ 

Die Herstellung der Aluminiumalkyle erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter der Verwendung der Präkatalysatoren **1+2**. MAO und TEA wurden als Cokatalysatoren verwendet. Die Variation der Reaktionsparameter lies eine Vielzahl an Produkte generieren. Die Präkatalysator-, Cokatalysatorkonzentration, der Ethendruck, die Temperatur und die Reaktionszeit wurden variiert. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 21 samt dem untersuchten Parameterraum angegeben. Die vielversprechendsten Reaktionsparameter der Aluminiumalkylherstellung sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Reaktionsparameter	Variationsgrenzen
Präkatalysatorkonzentration	0.6 - 13 μmol/L
Cokatalysatorkonzentration	TEA 0.5 -50 mmol/L; MAO 2.7- 108 mmol/L
Ethendruck	0.5 - 3 bar
Temperatur	5 - 60 °C
Reaktionszeit	5 - 300 min

Tabelle 21. Reaktionsparameter mit untersuchtem Parameterraum.

Bezeich- nung	[2] [µmol/L]	Cokata- lysator	[Cokat] [mmol/L]	Al/Fe	p <sub>Ethen</sub> [bar]	Temper- atur [°C]	Reaktions- zeit [min]
A1	3.4	MAO	108	32000	2.0	30	30
A2	3.4	MAO	54	16000	2.0	30	30
A3	6.8	MAO	54	8000	2.0	30	60
A4	10.8	MAO	54	5000	1.0	30	60
A5	6.8	TEA	10	1500	2.0	15	30
A6	2.6	TEA	5	2000	2.0	10	60
A7	6.8	MAO	54	8000	2.0	30	30

Tabelle 22. Reaktionsparameter der vielversprechendsten Reaktionen.

Bezeich- nung	[2] [µmol/L]	Cokata- lysator	[Cokat] [mmol/L]	Al/Fe	p <sub>Ethen</sub> [bar]	Temper- atur [°C]	Reaktions- zeit [min]
A8	1.3	TEA	1.0	770	2.0	50	30
A9	2.7	TEA	5	1900	2.0	30	60
A10	2.6	TEA	10	4000	2.0	10	30
A11	2.6	TEA	1.3	500	2.0	25	60
A12	1.3	TEA	1.0	770	2.0	50	30
A13	0.66	TEA	1.3	2000	2.0	30	15
A14	8.5	TEA	10	1200	2.0	10	30
A15	2.0	TEA	1.3	630	2.0	30	30

#### 6.2.2.2 Maßstabsvergrößerung

Die Maßstabsvergrößerung wurde in dem installierten 10 L-Edelstahlreaktor (siehe Abbildungen 6.1.2 und 6.1.3) durchgeführt. Der 10 L-Edelstahlreaktor ermöglichte Reaktionen mit dem zehnfachen Ansatz. Die Reaktionen der Maßstabsvergrößerung wurden bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme, dass bis zu der zehnfachen Menge eingesetzt wurden. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23. Reaktionsparameter der Maßstabsvergrößerung.

Bezeich-	[2]	Cokata-	[Cokat]	Al/Fe	P <sub>Ethen</sub>	Temper-	<b>Reaktions-</b>
nung	[µmol/L]	lysator	[mmol/L]		[bar]	atur [°C]	zeit [min]
A-USx5	3.4	MAO	54	16000	2.0	40	60
A-USx10	1.0	MAO	40	40000	1.0	40	60
A-US 1	1.7	MAO	27	16000	1.0	30	60
A-US 2	1.7	MAO	54	32000	1.0	35	60
A-US 3	3.3	TEA	1.0	300	1.0	10	180

Es wurden 3 L (\*=4 L) Toluol als Reaktionsmedium verwendet.

#### 6.2.2.3 Charakterisierung der Aluminiumalkyle

Die Charakterisierung der Aluminiumalkyle erfolgte mittels der Paraffine als Folgeprodukte. Die Aluminiumalkyle wurden während der Aufarbeitung zu Paraffinen hydrolysiert. Die Analyse der Paraffine erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, HT-GPC- und DSC-Messungen

#### NMR-Analyse

Endgruppenbestimmungen können mit der NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Endgruppenbestimmung kann qualitativ und quantitativ erfolgen. So werden die Funktionalitäten der Endgruppen und deren relative Häufigkeit zur Polymerketten ermittelt. In Abbildung 6.2.1 sind die für die Auswertung herangezogenen Ausschnitte aus dem I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Paraffins dargestellt.



Abbildung 6.2.1. Ausschnitte aus dem I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Paraffins.

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCB, 100 MHz, 100 °C): δ [ppm] = 32.1 (C-X), 29.9 (C-Polymerkette), 22.80 (C-Y), 14.1 (C-Z).

# 6.2.3 Herstellung der α-Olefine

#### 6.2.3.1 Reaktionen in den Screeningreaktoren



 $\alpha$ -Olefinen wurden mit verschiedenen Produktparametern erhalten. Die Herstellung der  $\alpha$ -Olefine erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter Verwendung der Präkatalysatoren **3+4**. MAO und TEA wurden als Cokatalysatoren verwendet. Die Variation der Reaktionsparameter lies eine Vielzahl an Produkte generieren. Produkte mit niedrigeren Molmassen wiesen einen signifikanten Anteil einer toluollöslichen Fraktion auf. Die löslichen Fraktionen wurden durch eine variierte Aufarbeitung erhalten. Die organische Phase der Waschlauge wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die erhaltenen wachsartigen Produkte wurden separat von dem restlichen Produkt erhalten und analysiert. Die Präkatalysator-, Cokatalysatorkonzentration, der Ethendruck, die Temperatur und die Reaktionszeit wurden variiert. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 24 samt dem untersuchten Parameterraum angegeben. Die vielversprechendsten Reaktionsparameter der  $\alpha$ -Olefinherstellung sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Reaktionsparameter	Variationsgrenzen
Präkatalysatorkonzentration	0.6 - 13 μmol/L
Cokatalysatorkonzentration	TEA: 1.3 -13 mmol/L; MAO: 2.5- 108 mmol/L
Ethendruck	0.5 - 3 bar
Temperatur	15 - 50 °C
Reaktionszeit	10 - 90 min

Tabelle 24. Reaktionsparameter mit untersuchtem Parameterraum.

Bezeichnung	[4]	Cokata-	[Cokat]	Al/Fe	P <sub>Ethen</sub>	Temper-	Reaktions-
	[µmol/L]	lysator	[mmol/L]		[bar]	atur [°C]	zeit [min]
01*	0.4	TEA	1.0	770	2.0	30	30
02*	1.3	MAO	2.7	2000	2.0	30	30
O3*	3.4	MAO	10.7	750	2.0	30	30
04	3.0*	MAO	54	18000	1.0	30	30
O5	0.68	MAO	22	32000	2.0	30	30
O6	1.3	TEA/MAO	10/5.4	770	2.0	30	30
07	1.3	TEA/MAO	10/5.4	770	2.0	30	90
08	2.0	MAO	13.5	7000	1.5	30	30
09	2.0	MAO	5.4	2800	1.0	30	30
O10	3.0*	MAO	27	9000	2.0	30	30
011	2.3	TEA/MAO	50/5.4	20000	2.0	25	60
012	1.5*	TEA	13.5	9000	1.0	30	30

Tabelle 25. Reaktionsparameter der vielversprechendsten Reaktionen.

\* Filtrat nach dem Waschen

#### 6.2.3.2 Maßstabsvergrößerung

Der 10 L-Edelstahlreaktor ermöglichte Reaktionen im Kilogrammmaßstab. Es wurde der zehnfache Ansatz im Vergleich zu den Screeningreaktionen durchgeführt und die Reaktionen über einen längeren Zeitraum durchgeführt (siehe Tabelle 23).

Tabelle 26. Reaktionsparameter der Maßstabsvergrößerung.

Bezeich- nung	[4] [µmol/L]	Cokata- lysator	[Cokat] [mmol/L]	Al/Fe	p <sub>Ethen</sub> [bar]	Temper- atur [°C]	Reaktions- zeit [min]
O-USx10	3.3	MAO	5.4	1600	3.0	30	180
O-USx10*	1.7	MAO	5.4	3200	3.0	35	240

Es wurden 3 L (\*=4 L) Toluol als Reaktionsmedium verwendet.

#### 6.2.3.1 Charakterisierung der $\alpha$ -Olefine

Die Charakterisierung der  $\alpha$ -Olefine erfolgte direkt aus den Produkten. Die  $\alpha$ -Olefingehalt wurden während der Aufarbeitung nicht beeinträchtigt. Die Analyse der  $\alpha$ -Olefine erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, HT-GPC- und GC/MS-Messungen.

#### NMR-Analyse

Die Endgruppenbestimmung erfolgte qualitativ und quantitativ. So wurden die Funktionalitäten der Endgruppen sowie deren relative Häufigkeit zur Polymerketten ermittelt. Abbildung 6.2.2 zeigt die für die Auswertung relevanten Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines  $\alpha$ -Olefins.



Abbildung 6.2.2. I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, RT) eines niedermolekularen  $\alpha$ -Olefins.

Abbildung 6.2.2 zeigt die für die Auswertung hergezogene <sup>13</sup>C-NMR-Signale (siehe Kapitel 4.1.2.1). Aus dem Verhältnis der Intensität der Signale einer vinylischen Endgruppe zu denen der Signale einer gesättigten Endgruppe wurde der  $\alpha$ -Olefingehalt der Probe ermittelt (siehe Gleichung 10). Die zahlenmittlere Molmasse wurde aus dem Verhältnis der Intensität der Signale der Polymerketten zu denen der Endgruppen (siehe Gleichungen 6 und 8).

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, RT): δ [ppm] = 139.48 (C-b), 114.29 (C-a), 34.07 (C-c), 32.17 (C-x), 29.95 (C-Polymerkette), 22.94 (C-y), 14.35 (C-z).

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCE, 100 MHz, 100 °C): δ [ppm] = 139.08 (C-b), 114.18 (C-a), 33.85 (C-c), 32.11 (C-x), 29.71 (C-Polymerkette), 22.81 (C-y), 14.02 (C-z).

# 6.3 Funktionalisierung

Es wurden Umsetzungen der erhalten endgruppenfunktionalisierten PE durchgeführt. Alkohole wurde ausgehend von den Aluminiumalkylen durch Oxidation erhalten. Die Oxidation der  $\alpha$ -Olefine führte zu Epoxiden. Die Alkohole und Epoxide konnten durch weitere Reaktionen zu Blockcopolymeren umgesetzt werden.

## 6.3.1 Herstellung der Alkohole

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} 1. & [O_2] \\ 2. & H_2O \end{array} \end{array} \xrightarrow{OH} \\ n \end{array}$$

Die Herstellung der Alkohole erfolgte als Einpottsynthese durch Funktionalisierung der Aluminiumalkyle. Die Aluminiumalkyle wurden direkt nach der Polymerisation zu Alkohole umgesetzt. Die Herstellung der Aluminiumalkyle erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter den in Kapitel 6.2.2 aufgeführten Reaktionsbedingungen. Das Reaktionsmedium wurde nach der Polymerisation mehrfach entgast, mit Druckluft gespült und 5 bar Druckluft den Reaktor angelegt. Die Oxidation wurde 1-6 h bei einer Temperatur von 80-85 °C durchgeführt.<sup>[105, 118]</sup> Die Funktionalisierung wurde durch Zugabe von einigen Millilitern Ethanol beendet. Das Reaktionsmedium wurde mit ca. 50 mL *Quench*-Lösung versehen und 12 h gerührt. Hydrolyse der Aluminiumalkoxide während der sauren Aufarbeitung liefert das hydroxylgruppenterminierte PE. Charakterisierung:

Es wurde bei Produktgemisch erhalten. Der Umsatz zu Alkoholen wurde mittels NMR-Spektroskopischer Analyse bestimmt und beträgt 73  $\pm$  3%. Die Polymeranalytik erfolgte durch eine Auswahl der in Kapitel 6.2 angegebenen Messmethoden.



Abbildung 6.3.1. Ausschnitte eines repräsentativen I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des hydroxyterminierten PE.

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCE, 100 MHz, 100 °C): *δ* [ppm] = 63.07 (C-a), 33.24 (C-b), 32.09 (C-x), 29.89 (C-n (Polymerkette)), 26.08 (C-c), 22.79 (C-y), 14.04 (C-z).

#### 6.3.2 Epoxide



Die Epoxidierung wurde als 2-Phasenreaktion durchgeführt. Die  $\alpha$ -Olefine wurden als 20 Gew.% toluolische Lösung und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Die Epoxidierung erfolgte in Rundkolben und 250 mL-Planflanschkolben. Ameisen- und Essigsäure wurde als Katalysatoren verwendet.

#### Durchführung:

Es wurden 2.0 g (8.7 mmol) eines hergestellten  $\alpha$ -Olefins der Molmasse 280 ± 15 g/mol zusammen mit 0.1 mL Ameisensäure, 1 mL Essigsäure und 2 mL Wasserstoffperoxid in 80 mL Toluol suspendiert und unter Rühren auf 65 °C erwärmt.<sup>[135]</sup> Die Reaktion wurde nach 17 h abgebrochen und das Reaktionsmedium mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat trocknen und nach Filtration eingeengt.

#### Charakterisierung:

Dieses epoxidierte PE wurde als Gemisch erhalten. Die Umsätze erfolgten nicht quantitativ. Der Umsatz zum Epoxid wurde mittels NMR-Spektroskopischer Analyse bestimmt und betrug bis zu  $58 \pm 3\%$ .



<sup>1</sup>H-NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT):  $\delta$  [ppm] = 5.80 (m, 1 H, Int. = 0.115, H-2'), 4.94 (dd, 2 H, Int. = 0.235, H-1'), 2.90 (t, 1 H, Int. = 0.149, H-2), 2.74 (t, 1 H, Int. = 0.150, H-1a), 2.46 (dd, 1 H, Int. = 0.149, H-1b), 2.05 (dd, 2 H, Int. = 0.239, H-3'), 1.54 (s, 1 H, Int. = 0.384, H-3), 1.50-1.00 (m, 37 H, 10.023, H-3, H-4, H-5, H-6), 0.88 (t, 3 H, Int. = 1.000, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCB, 100 MHz, 100 °C):  $\delta$  [ppm] = 139.07 (C-2'), 114.17 (C-1'), 51.88 (C-2), 46.41 (C-1), 33.85 (C-3'), 32.67 (C-5), 29.84 (C-4), 26.10 (C-3), 22.80 (C-6), 14.01 (C-7).

# 6.3.3 Copolymerisationen

Es wurden Polyester und Polyether auf das funktionalisierte PE gepfropft. Die Pfropfungen wurden als Massepolymerisation in der Schmelze durchgeführt. Die Reaktionen wurde im Kolben durchgeführt und das Comonomer zusammen mit dem funktionalisierten PE aufgeschmolzen bevor der Katalysator zu gegeben wurde.

#### 6.3.3.1 Pfropfung von PBA



Diese Pfropfung wurde als *grafted from*-Verfahren durchgeführt. Ausgehend von hydroxylterminierten PE wurde cBA ringöffnet polymerisiert. Die Hydroxylgruppen waren der Ausgangspunkt für die Pfropfung und dienten als Kettenstarter der ringöffnenden Polymerisation von cBA zum PE-PBA-Blockcopolymer.

Durchführung:

Es wurden 5.0 g partiell hydroxyterminiertes PE ( $M_n = 2500 \text{ g/mol}, 2 \text{ mmol}$ ) zusammen mit 10 g cBA (50 mmol) und 0.2 mL einer 10%igen Titantetrabutoxidlösung in 1,4-Butandiol (50 µmol) vermengt und auf 180 °C erhitzt. Die Reaktionen nach 24 h bis 120 h abgebrochen und das Reaktionsmedium aufgegossen. Charakterisierung:

Es wurde ein Blend erhalten. Die Analyse des Produktes spricht für die Bildung des Blockcopolymers. Zudem wurde auch nicht umgesetzt PE und separiertes PBA detektiert.



Abbildung 6.3.2. I-Gated-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des PE-PBA-Blends.

<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCE, 100 MHz, 100 °C): δ [ppm] = 174.67 (C-e), 173.06 (C-h), 63.96 (C-d), 62.39 (C-a), 34.05 (C-f), 33.24 (C-s), 32.98 (C-x), 29.71 (C-PE-Kette), 28.94 (C-b), 25.71 (C-c), 24.64 (C-g), 22.68 (C-y), 14.01 (C-z).

#### 6.3.3.2 Pfropfung von PEG



Die Pfropfung wurde als *grafted onto*-Verfahren durchgeführt. Die hergestellten Epoxiden wurde mit Polyetheramine verknüpft.

Durchführung:

Es wurden 3.08 g  $\alpha$ -Olefin-Epoxid-Gemisch (0.014 mmol/0.0042 mmol Epoxid) mit 0.51 g Polyethernamin D230 (0.0022 mmol) vermengt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 5 h abgebrochen. Das Produktgemisch wurde mit einer THF/Aceton-Lösung (2:1) versehen und filtriert. Das Produkt wurde nach Filtration erhalten.

Charakterisierung:

Es wurde ein wachsartiges Produkt erhalten. Die GPC- und NMR-Analyse sprechen für die Bildung eines Gemisches aus Di- und Triblockcopolymeren sowie unumgesetzter  $\alpha$ -Olefine.



<sup>13</sup>C-NMR-Signale (TCB, 100 MHz, 100 °C):  $\delta$  [ppm] = 139.07 (C-2'), 116.46 (t, C-Polyetheramin), 114.17 (C-1'), 51.88 (C-2), 46.41 (C-1), 33.85 (C-3'), 32.67 (C-5), 29.84 (C-4), 26.10 (C-3), 22.80 (C-6), 14.01 (C-7).

# **7.** Sicherheit und Entsorgung<sup>[136, 137, 138, 139]</sup>

Chemikalie	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Aceton		225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
Aluminiumsulfat- Octadecahydrat	-	318	280, 305+351+338, 310
Aluminiumtriisopropylat		228	210, 240-243, 280, 370+378
Ameisensäure		226, 314	260, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310
Argon	-	-	-
<i>ε</i> -Caprolacton		319	305+351+338
Chloroform		302, 315, 351, 373	302+352, 314
Chloroform-d₁		302, 315, 351, 373	302+352, 314
Butylenadipat	• •	nicht vollständig	g geprüfter Stoff
Druckluft	$\diamondsuit$	280	410+403-
Essigsäure		314	260, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310
Ethanol		225	210, 233, 240, 403+235
Ethen	٢	220, 280, 336	210, 261, 410+403
Jeffamine D 230		314	260, 264, 280, 301+330+331, 303+301+353, 304+340, 305+351+330, 310, 321, 405, 501
Methylaluminiumoxan		250, 260, 304, 315, 336, 361d, 373	222, 223, 231+232, 261, 370+378, 422
Methylsulfonsäure		314	260, 264, 280, 301+330+331, 303+361+353,304+340, 305+351+338, 310, 321, 405, 501
Natriumsulfat	-	-	-

#### Tabelle 27. Auflistung der verwendeten Chemikalien samt Sicherheitsdaten.

Perchlorbutadien		301, 310, 315, 318, 351	280,301+310,302+350,305+351+338,310		
Perfluortriphenylboran	(٢)	315, 319, 335	261, 264, 280, 302+352, 304+340, 305+351+331, 312, 321, 332+313, 337+313, 362, 403+233, 405		
Salzsäure (37%ig)		314, 335	261, 280, 305+351+338, 310		
Salzsäure (7%ig)		290	-		
Stickstoff	$\diamondsuit$	280	410+403		
Tetrachlorethan-d <sub>2</sub>	$\diamondsuit $	351, 411	273, 281		
Tetramethylsilan	٢	225	210, 223, 403+235		
Tetrahydrofuran		225, 319, 335	210, 261, 305+351+338		
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301-310, 331		
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	الله الله الم	315, 319, 335	261, 305+351+338		
1,2,4-Trichlorbenzol	$\diamondsuit \diamondsuit$	302, 315, 410	273, 501		
Triethylaluminium		014, 225, 250, 304, 314, 336, 361d, 373	201, 202, 222, 233, 240-243, 260, 280, 281, 301+310, 301+330+331		
Trityltetrakis(penta- fluorophenyl)borat		302, 312, 315, 319, 332, 335	261, 280, 301+312, 302+352, 304+340, 305+351+338		
Varigon		220	210, 377, 381, 403		
Wasserstoff		220	210, 377, 381, 403		
Wasserstoffperoxid		302, 318	280, 305+351+338		
CAS-Nr.	Substanz (IUPAC-Name)	Verfahren und eingesetzte Menge	Anzahl der Experimente	Kategorie	
------------	---	--------------------------------------	---------------------------	-----------	
67-66-3	Chloroform-d₁	NMR-Lösungsmittel 0.7 mL	40	1b	
120-82-1	1,2,4-Trichlorbenzol	NMR-Lösungsmittel 2.5 mL (100 °C)	500	1b	
33685-54-0	1,1,2,2-Tetrachlor- ethan-d <sub>2</sub>	NMR-Standard 0.5 mL (100 °C)	500	1b	

Tabelle 28. KMR-Stoffe

## Quellenverzeichnis

- <sup>[1]</sup> G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe Struktur-Eigenschaften-Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München 3. Auflage, **2011**, 1 ff.
- <sup>[2]</sup> Plastics *Europe*, *The Compelling Facts About Plastics 2009*, **2009**.
- <sup>[3]</sup> L. L. Böhm, H.-F. Enderle, M. Fleissner, F. Kloos, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 244, 93-120.
- <sup>[4]</sup> N. Pasquini, *Polypropylene Handbook*, Carl Hanser Verlag, München 2. Auflage, **2005**, 1 ff.
- <sup>[5]</sup> Plastics *Europe*, *Plastics the Facts 2012*, **2012**. http://www.plasticseurope.org/ documents/document/20121022162956final\_plasticsthefacts\_oct2012\_en\_web\_resol ution.pdf (**25.10.12**).
- <sup>[6]</sup> Plastic*Europe* Market Research Group, *The Compelling Facts About Plastics 2007,* **2007**.
- <sup>[7]</sup> T. Sasaki, T. Ebara, H. Johoji, *Polym. Adv. Technol.* **1992**, *4*, 406-414.
- <sup>[8]</sup> M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **1994**, *28 (4)*, 197-208.
- <sup>[9]</sup> G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468.
- <sup>[10]</sup> L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162-5183.
- <sup>[11]</sup> W. Keim, *Kunststoffe*, **2006**, Wiley-VCH, Weinheim, 54 ff.
- <sup>[12]</sup> J. D. Wagner, G. P. Lappin, J. R. Zietz, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, Wiley, New York, **1991**, 865-913.
- <sup>[13]</sup> K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 241-250.
- <sup>[14]</sup> K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76 (13)*, 545-553.
- <sup>[15]</sup> W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251-260.
- <sup>[16]</sup> W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schulz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8968-8978.
- <sup>[17]</sup> G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701-10712.
- <sup>[18]</sup> E. W. Fawcett, R. U. Gibson, *Chem. Abstr.* **1937**, *32*, 9463.

[19]	E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams,
	(ICI) GB-Patent 471590, <b>1936,</b> [Chem. Abstr. <b>1938</b> , 32, 1362].
[20]	E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams, <i>Chem. Abstr.</i> <b>1940</b> , <i>34</i> , 24330.
[21]	G. Luft, Chem. Unserer Zeit, 2000, 34 (3), 190-199.
[22]	K. S. Whiteley in <i>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry</i> , Vol. A21, 5. Auflage, VCH, Weinheim, <b>1992</b> , 488-517.
[23]	K. Ziegler, HG. Gellert, H. Kühlhorn, H. Martin, K. Myer, K. Nagel, H. Sauer,
	K. Zosel, Angew. Chem. 1952, 64 (12), 323-329.
[24]	K. Ziegler, HG. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, <i>Brennstoffchemie</i> , <b>1954</b> , <i>35</i> , 321-325.
[25]	G. Wilke, Angew. Chem. 2003, 115, 5150-5159.
[26]	G. Natta, Angew. Chem. 1964, 76 (13), 553-566.
[27]	N. Kasshiwa, M. Kawasaki, J. Yoshitake, <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> <b>1986</b> , <i>25</i> , 43-70.
[28]	A. Zletz (Standard Oil), US PS2,692, 257, <b>1951</b> .
[29]	Nordrhein-Westfälische Akademie d. Wissenschaften, Symposium "50 Jahre Ziegler- Katalysatoren", Schöningh Verlag, 2004, 1. Aufl., S. 33.
[30]	M. P. McDaniel, M. B. Welch, <i>J. Catal.</i> <b>1983</b> , <i>82</i> , 98.
[31]	<i>Ullmann´s Encyclopedia of industrial Chemistry</i> , 7th Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co kGaA, Weinheim, <b>2011</b> , 1-35.
[32]	D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79 (18), 5072-5073;
	G., P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, Chim. Ind. 1957, 39, 1032.
[33]	G., P. Pino, G. Mazzanti, K. Gianni, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2975.
[34]	H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 1980, 18, 99.
[35]	H. G. Alt, <i>Macromol. Symp.</i> 2001, 173, 65-75.
[36]	F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, <i>J. Organomet. Chem.</i> <b>1982</b> , <i>232 (3)</i> , 233-247.
[37]	J. A. Ewen, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1984</b> , <i>106 (21)</i> , 6355-6364.
[38]	G. Natta, I. Pasquon, J. Zambelli, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1488-1490.

<sup>[39]</sup> R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia*, **1996**, *50*, 10.

- <sup>[40]</sup> S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113* (*3*), 550-557.
- <sup>[41]</sup> M. J. Fullana, M. J. Miri, S. S. Vadhavkar, N. Kolhatkar, A. C. Delis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5542-5558.
- <sup>[42]</sup> A. S. Abu-Surrah, K. Lappalainen, M. Leskelä, T. Repo, *Transition Met. Chem.* **2010**, 35, 7-11.
- <sup>[43]</sup> S. D. Ittel. L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- <sup>[44]</sup> L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117(23)*, 6414-6415.
- <sup>[45]</sup> F. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137-1138.
- <sup>[46]</sup> B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- <sup>[47]</sup> B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144.
- <sup>[48]</sup> G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **1998**, 849-850.
- <sup>[49]</sup> E. C. Alyea, P. H. Merrell, Syn. React. Inorg. Chem. **1974**, 4 (6), 535-544.
- <sup>[50]</sup> A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley VCH, **2009**, 167 ff.
- <sup>[51]</sup> G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257.
- <sup>[52]</sup> G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30-92.
- <sup>[53]</sup> R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773.
- <sup>[54]</sup> Y. V. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1069-1084.
- <sup>[55]</sup> K. Ziegler, GB 799392, **1953**.
- <sup>[56]</sup> B. K. Bahuleyan, D.-W. Park, C.-S. Ha, I. Kim, *Catal. Surv. Asia*, **2006**, *10* (2), 65-63.
- <sup>[57]</sup> L. I. Matienko, L. A. Mosolova, G. E. Zaikov, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78 (3)*, 211-230.
- <sup>[58]</sup> W. Besch, K. Schröder, A. Ohl, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **2005**, *17 (3)*, 126-130.
- <sup>[59]</sup> J. Zawadiak, A. A. Marek, B. Orlinska, Z. Stec, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1414-1420.
- <sup>[60]</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schnieder, M. Söll, W.-R. Kroll. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 121-166.

[04]					
<sup>[61]</sup> K. Ziegler, F	. Krupp, K.	Zosel, Ar	naew. Chem.	<b>1955</b> . 67.	425-426.

- <sup>[62]</sup> http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/\_vlu/olefinoligomeris ation.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/ziegler/aufbaureaktion.vscml.html (letzte Einsicht **01.09.12**).
- <sup>[63]</sup> Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6<sup>th</sup> Ed. (12), **2003**, Wiley-VCH, Weinheim, 531-583.
- <sup>[64]</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, *Liebigs. Ann. Chem.* **1960**, 629, 1-13.
- <sup>[65]</sup> W. Marx (Schering AG), DE 1158517, **1961**; [*Chem. Abstr.* **1964**, *60*, 5550].
- <sup>[66]</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- <sup>[67]</sup> C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, 108-117, 650, 657.
- <sup>[68]</sup> M. T. Atwood, J. Am. Oil Chem. Soc. **1963**, 40, 64-66.
- <sup>[69]</sup> W. P. Kretschmer, T. Bauer, B. Hessen, R. Kempe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6947-6852.
- <sup>[70]</sup> E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- <sup>[71]</sup> M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2263-2266.
- <sup>[72]</sup> W. P. Kreschmer, T. Bauer, B. Hessen, R. Kempe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6847-6852.
- <sup>[73]</sup> D. C. Eisenberg, E. G. Samsel, Albemarle Corporation, *EP 0574854 A2*, **1993**.
- <sup>[74]</sup> R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2135-2147.
- <sup>[75]</sup> M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Organometallics*, **2004**, *23 (20)*, 4608-4613.
- <sup>[76]</sup> M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5145-5149.
- <sup>[77]</sup> G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, 114 (3), 507-509.
- <sup>[78]</sup> M. van Meurs, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127 (9)*, 9913-9923.
- <sup>[79]</sup> J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. In. Ed.* **1996**, *35* (*16)*, 1854-1856.
- <sup>[80]</sup> R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2135-2147.
- <sup>[81]</sup> C. Döring, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2855-2860.

- <sup>[82]</sup> P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 63-89.
- <sup>[83]</sup> P. Cossee, J. Catal. 1964, 3 (1), 80–89.
  E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catal. 1964, 3 (1), 99–104.
- <sup>[84]</sup> J. Martínez, V. Cruz, J. Ramos, S. Gutiérrez-Oliva, J. Martínez-Salazar, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 5023-5028.
- <sup>[85]</sup> H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- <sup>[86]</sup> E. Quintanilla, F. di Lena, P. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, 4309-4311.
- <sup>[87]</sup> L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- <sup>[88]</sup> F. Rix, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. **1995**, *117*, 1137-1138.
- <sup>[89]</sup> K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, *Organometallics*, **2009**, *28 (11)*, 3225-3232.
- <sup>[90]</sup> I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142.
- <sup>[91]</sup> X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- <sup>[92]</sup> D. Cam, U. Giannin, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049-1055.
- <sup>[93]</sup> N. V. Semikolenova, V. A. Zakherov, L. G. Echevskaja, M. A. Matsko, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Catal. Today*, **2009**, *144*, 334-340
- <sup>[94]</sup> R. Schmidt, P. K. Das, M. B. Welch, R. D. Knudsen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 27-45.
- <sup>[95]</sup> J. S. Scholtyssek, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2008**.
- <sup>[96]</sup> V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- <sup>[97]</sup> R. Meyer, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2009**.
- <sup>[98]</sup> D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiely-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**, 90 *ff*.
- <sup>[99]</sup> G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-40.
- <sup>[100]</sup> B. Su, G. Feng, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1058-1063.
- <sup>[101]</sup> L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- <sup>[102]</sup> G. P. J. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, S. Mastroianni, C. Reddshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Wiliams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *10*, 1639.

- <sup>[103]</sup> G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6 (12)*, 2221-2231.
- <sup>[104]</sup> D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 177.
- <sup>[105]</sup> J. S. Scholtyssek, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2012**.
- <sup>[106]</sup> Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, 23, 639-642.
- <sup>[107]</sup> A. A. Barabanov, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6621-6629.
- <sup>[108]</sup> M. M. V. Marques, C. P. Nunes, P. J. T. Tait, A. R. Dias, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 219-225.
- <sup>[109]</sup> B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules*, **1999**, *32* (7), 2120-2130.
- <sup>[110]</sup> T. B. Mikenas, V. A. Zakharov, L. G. Echevskaya, M. A. Matsko, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5057-5066.
- <sup>[111]</sup> A. A. Barabanov, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, L. G. Echevskaja, M. A. Matsko, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2292-2298.
- <sup>[112]</sup> S. Wang, D. Liu. R. Huang, Y. Zhang, B. Mao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 122-131.
- <sup>[113]</sup> J. C. W. Chien, M. Sugimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Macromol. Symp.* **1991**, *29*, 459-470.
- <sup>[114]</sup> R. Ohnishi, T. Konakazawa, J. Amano, T. Fujimura, *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 1-8.
- <sup>[115]</sup> K. R. Kumar, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201 (13)*, 1513-1520.
- <sup>[116]</sup> T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, E. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1989-2004.
- <sup>[117]</sup> M. Brookhart, US 6.489.497, **2002**.
- <sup>[118]</sup> K. Billerbek, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, **2009**.
- <sup>[119]</sup> Modifizierte Zeichnung nach A. Funk, Dissertation, Universität Hamburg, **2008**.
- <sup>[120]</sup> B. L. Small, M. Brookhart, *Supporting Information J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120 (16)*, 4049-4050.
- <sup>[121]</sup> M. Thielke, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, **2010**.
- <sup>[122]</sup> M. S. Brookhart, US 6.489.497 B1, **2002**.
- <sup>[123]</sup> S. B. Amin, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2006-2025.

- <sup>[124]</sup> W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Rev.* **1997**, *26*, 345-354.
- <sup>[125]</sup> T. Hadler, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, **2011**.
- <sup>[126]</sup> Büchi Glas Uster AG, *Druck!*, **2010/2011**.
- <sup>[127]</sup> W. Henry, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1803**, 29-46.
- <sup>[128]</sup> Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 639-642.
- <sup>[129]</sup> Q. Wang, L. Li, Z. Fan, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *4*3, 1599-1606.
- <sup>[130]</sup> E. P. Talsi, K.P. Bryliakov, N. V. Semikolenova und V. A. Zakharov, *Polymeric Materials: New Research*, **2005**, Nova Science Pub Inc., *Chapter 1*, 1-35.
- <sup>[131]</sup> X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- <sup>[132]</sup> I. Silanes, J. M. Ugalde, *Organometallics*, **2005**, *24 (13)*, 3233-3246.
- <sup>[133]</sup> Juchheim Laboratoriumgeräte GmbH, *Betriebsanleitung 10 L-Reaktorkessel für Vakuum und Druck*, **2011**.
- <sup>[134]</sup> Technisches Merkmal zum BASF-Katalysator R 3-11 G, BASF.
- <sup>[135]</sup> P. Lamprecht, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2012**.
- <sup>[136]</sup> V. Vill, G. Peters, S. Thielmann, *SciDex Claks*, letzte Einsicht **27.12.12**.
- <sup>[137]</sup> Acros Organics, zu finden unter acros.com, letzte Einsicht **27.12.12**.
- <sup>[138]</sup> Sigma-Aldrich, zu finden unter www.sigmaaldrich.com, letzte Einsicht **27.12.12**.
- <sup>[139]</sup> Merck KGaA, zu finden unter www.merck.de, letzte Einsicht **27.12.12**.



8. Anhang



Aendo





177

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt haben und mir so das Studium mit der anschließenden Doktorarbeit ermöglichten.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra für die Chance meine Doktorarbeit bei Ihm im Arbeitskreis anfertigen zu können und die Freiräume, die mir in Bezug auf meine Forschung gewährt wurden sind, bedanken. Ich hatte die Chance ein komplettes Labor nach meinen Wünschen auszustatten, um ein spannendes Themengebiet zu bearbeiten.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Peter Burger für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Bei meinen Prüfern Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maison und Herrn Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz bedanke ich mich für die Teilnahme an meiner Disputation.

Für die unvergesslich schönen Zeiten an der Uni und in der Freizeit danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises. Neben der freundlichen Aufnahme in den Arbeitskreis, dem angenehmen Arbeitsklima, meinem super Laborkollegen Reso waren es die Feiern und unsere gemeinsamen Urlaubsfahrten, die die letzten drei Jahren zu den Schönsten meines Studiums machten. Ferner danke ich Felix neben der privaten Seite für die vielen wissenschaftlichen Auseinandersetzungen, die vielfältigen Anregungen und Hilfestellungen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn M. Sc. Micheal Thielke, Frau M. Sc. Julia Rothe, Herrn Dipl.-Chem. Christian Nörnberg und Herrn B. Sc. Tim Hadler für die fachliche Unterstützung meiner Forschung. Frau Dr. Julia Scholtyssek, Frau Dipl.-Chem. Elvira Huber und Frau Dipl.-Chem. Lena Skok danke ich für das schnelle Korrekturlesen dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie für Ihre Unterstützung bedanken. Allem voran Herrn Jens Pagel für die kompetente technische Unterstützung bei dem Aufbau des Polyolefinlabors, Frau Kathleen Pruntsch für das gut organisierte Bestellwesen und die gute Nachbarschaft, Herrn Dipl.-Biol. Stefan Bleck für die GPC-Messungen meiner Proben sowie Herrn Dr. Christoph Wutz und Frau Inge Schult für die Unterstützung bei den NMR-Messungen.

Vor allen danke ich meiner Familie, insbesondere meiner Schwester und meiner Tante, für die Unterstützung und den Rückhalt während meiner Studiums und meiner Doktorarbeit.