Synthese und Pyrolyse von metallocen-katalysierten Ethen / Norbornen-Copolymeren

Dissertation

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

vorgelegt von
Matthias Donner
aus Heiligenhafen

Hamburg 2006

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky
- Prof. Dr. H.-U. Moritz

Termin der Disputation: 02. Juni 2006

Meiner Familie und Jessica

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2003 bis April 2006 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky. Als mein Doktorvater hat er mir dieses interessante Thema überlassen und mich während der gesamten Durchführung fördernd unterstützt. Insbesondere sei ihm für den großen Freiraum bei der Gestaltung dieser Arbeit gedankt.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises sowie den zahlreichen Institutsmitgliedern danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht soweit gediehen. Insbesondere zu nennen sind hierbei:

- Nacho und Sören für die erheiternde und zugleich produktive Zusammenarbeit in der Pyrolyse
- Sascha, Jens und Christian für die aufschlussreichen und anregenden Diskussionen im Bereich der Ziegler-Natta-Katalyse sowie deren analytischen Messungen
- Steffi und Burçak für die gute Zusammenarbeit am NMR
- Matthias H. und Mercia für die zahlreichen DSC-Messungen
- Holger für das Lösen elektronischer Probleme jeglicher Art sowie für die massenspektrometrische Unterstützung
- Frau Hagemeister für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung verschiedenster analytischer Messungen
- Herrn Horbaschk für die Realisierung der mitunter haarsträubenden Änderungswünsche bezüglich des Reaktordesigns sowie die ein oder andere Lebensweisheit, auch wenn es meinerseits nun doch (noch) nicht zum ‚Hafenmeister' gereicht hat
- Jens und Angela für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Pyrolyseversuche
- Peter für die Durchführung diverser Glasarbeiten
- Kathleen und Herrn Fischer für das reibungslose Bestellwesen
- meinen Auszubildenden Gabriella und Michael für ihre hervorragenden Arbeiten
- meiner Schwerpunktpraktikantin Nahide für ihren engagierten Einsatz bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation
- meinem Informatik-Praktikanten Kai für die Entwicklung der Software ‚PolyControl'
- Herrn Dr. K. O'Connor von der National University of Ireland, Dublin für die ausgezeichnete Kooperation im Bereich der Pyrolyse

Schließlich gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

1 INHALTSVERZEICHNIS

1 INHALTSVERZEICHNIS I

2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS V

3 ZUSAMMENFASSUNG 1

3 SUMMARY 5

4 EINLEITUNG 9

4.1 SYNTHESE VON POLYOLEFINEN 9
4.1.1 ZIEGLER-NATTA-KATALYSE 9
4.1.2 METALLOCEN/MAO-KATALYSE 11
4.1.3 METHYLALUMINOXAN (MAO) 11
4.1.4 BILDUNG DER AKTIVEN SPEZIES UND MECHANISMUS DER INSERTION 12
4.1.5 CYCLOOLEFIN-COPOLYMERE (COC) 14
4.2 VERWERTUNG VON KUNSTSTOFFEN 16
4.2.1 KUNSTSTOFFABFALLAUFKOMMEN 16
4.2.2 GESETZLICHE REGELUNGEN 17
4.2.3 ROHSTOFFPREISENTWICKLUNG 17
4.2.4 VERWERTUNG 19
4.2.5 PYROLYSE 21

5 AUFGABENSTELLUNG 25

6 SYNTHESE VON ALTERNIERENDEN ETHEN/NORBORNEN COPOLYMEREN 29

6.1 KATALYSATORAUSWAHL 31
6.2 REAKTIONSBEDINGUNGEN 32
6.3 COPOLYMERISATION BEI VARIATION DES COMONOMERANTEILS IM ANSATZ x_N 33
6.3.1 BESTIMMUNG DES NORBORNENEINBAUS **33**
6.3.2 BESTIMMUNG DER MIKROSTRUKTUR **38**
6.3.3 AKTIVITÄTEN **51**
6.3.4 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN **54**
6.3.5 MOLMASSEN **58**
6.3.6 MECHANISMUS **59**
6.3.7 COPOLYMERISATIONSMODELLE **63**
6.4 COPOLYMERISATION BEI VARIATION DER POLYMERISATIONSTEMPERATUR 70
6.4.1 BESTIMMUNG DER MIKROSTRUKTUR **70**
6.4.2 AKTIVITÄTEN **72**
6.4.3 MOLMASSEN **74**
6.5 EINSATZ VON TIBA 75
6.6 FAZIT UND AUSBLICK 78

7 ANALYTISCHE PYROLYSE VON CYCLOOLEFIN-COPOLYMEREN (COC) 81

7.1 METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES COMONOMEREINBAUS (X_N) 81
7.2 POLYMERANALYTIK DURCH PY-GC/MS 83
7.2.1 HISTORISCHE ENTWICKLUNG **83**
7.2.2 AUFBAU DES PY-GC/MS **84**
7.2.3 ANWENDUNGEN **86**
7.3 COPOLYMERISATION VON ETHEN UND NORBORNEN 88
7.4 POLYMEREIGENSCHAFTEN 90
7.5 BESTIMMUNG DES COMONOMEREINBAUS (X_N) 91
7.6 FAZIT UND AUSBLICK 104

8 WIRBELSCHICHTPYROLYSE VON CYCLOOLEFIN-COPOLYMEREN (COC) 105

8.1 EINSATZMATERIAL 105
8.2 VORVERSUCHE 106
8.2.1 THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA) **106**
8.2.2 PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE/ MASSENSPEKTROMETRIE (PY-GC/MS) **108**
8.3 VERSUCHSPARAMETER 110

8.4 ERGEBNISSE 112
8.4.1 GASFRAKTION **113**
8.4.2 FLÜSSIGFRAKTION **115**
8.4.3 FESTSTOFFFRAKTION **120**
8.5 GESAMTBILANZ 120
8.6 FAZIT UND AUSBLICK 123

9 EXPERIMENTELLER TEIL 125

9.1 POLYMERISATIONEN 125
9.1.1 CHEMIKALIEN **125**
9.1.2 POLYMERISATIONSAPPARATUR **126**
9.1.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG **128**
9.1.4 POLYMERAUFARBEITUNG **128**
9.1.5 ANALYTISCHE METHODEN **129**
9.2 PYROLYSE 130
9.2.1 EINTRAGSMATERIAL **130**
9.2.2 PYROLYSEANLAGE **131**
9.2.3 VERSUCHSABLAUF **134**
9.2.4 PRODUKTAUFARBEITUNG **136**
9.2.5 ANALYTISCHE METHODEN **136**
9.3 ENTSORGUNG 144
9.4 SICHERHEITSDATEN 145

10 LITERATURVERZEICHNIS 147

A ANHANG 153

2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

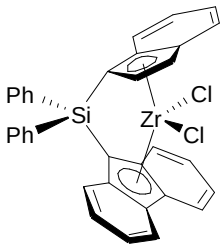
AbfG	Abfallgesetz
Adam	Adamantyl
Ar	Aryl
BAr^f_4	Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BGBl	Bundesgesetzblatt
Bu	Butyl
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
c	Konzentration
C_1-Symmetrie	Rotationssymmetrie (1-zählige Drehachse)
C_2-Symmetrie	Rotationssymmetrie (2-zählige Drehachse)
C_S-Symmetrie	Spiegelsymmetrie
ChemG	Chemikaliengesetz
Cp	Cyclopentadienyl
COC	Cycloolefin Copolymer
D (M_w/M_n)	Polydispersität
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DSC	Differentialkalorimetrie
EI	Elektronenstoßionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
Flu	Fluorenyl
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	High Density Polyethene
IGated	Inverse Gated Decoupling
Ind	Indenyl
iPP	isotaktisches Polypropen
K	Mark-Houwink-Konstante
LDPE	Low Density Polyethene

LLDPE	Linear Low Density Polyethene
LWS	Laborwirbelschichtanlage
m	Masse
M	mol/L
M_n	Molmasse (Zahlenmittel)
M_W	Molmasse (Gewichtsmittel)
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MPI	Max-Planck-Institut
MS	Massenspektrometrie
MVA	Müllverbrennungsanlage
m/z	Massenzahl
n	Stoffmenge
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
OctH	1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo
P	Polymerkette
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PI	Druckanzeige
PIR	Druckanzeige/-aufzeichnung
PP	Polypropen
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung
ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation
sPP	syndiotaktisches Polypropen
*t*Bu	tertiär Butyl
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TEA	Triethylaluminium
TI	Temperaturanzeige
TIC	Total Ion Current
TIR	Temperaturanzeige/-aufzeichnung
TIBA	Triisobutylaluminium
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
t_{pol}	Polymerisationsdauer

TSAM	Two Site Alternating Mechanism
TWS	Technikumswirbelschichtanlage
VerpackV	Verpackungsverordnung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
wt%	Gewichtsprozent
x	Molanteil Norbornen im Ansatz
X_N	Molanteil Norbornen im Polymer
α	Mark-Houwink-Konstante
δ	chemische Verschiebung
η	Haptizität

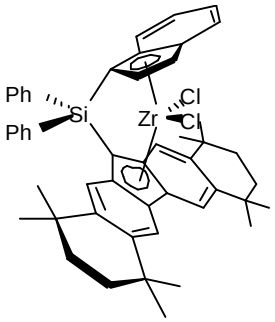
$[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$

[Diphenylsilyl-(1-η^5-indenyl)(9-η^5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



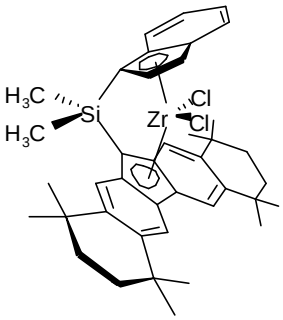
$[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$

[Diphenylsilyl-(1-η^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo[b,h]-9-η^5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



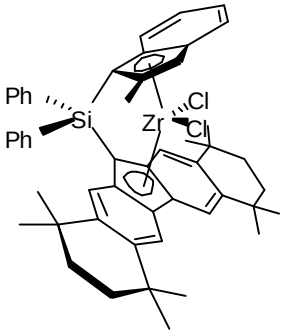
$[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$

[Dimethylsilyl-(1-η^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo[b,h]-9-η^5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



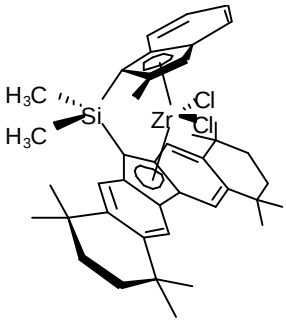
$[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$

[Diphenylsilyl-(2-methyl-1-η^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo[b,h]-9-η^5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



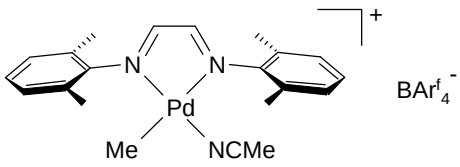
$[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$

[Dimethylsilyl-(2-methyl-1-η^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo[b,h]-9-η^5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



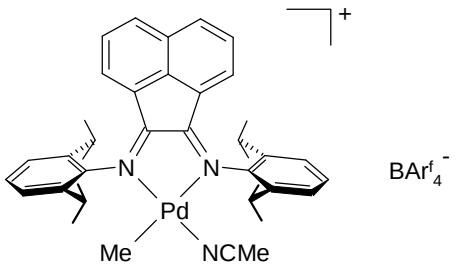
$\{[Ar\text{-}N{=}C(H)\text{-}C(H){=}N\text{-}Ar]PdMe(CH_3CN)\}BAr^f_4$
(Ar = 2,6-$Me_2C_6H_3$)

N,N'-[Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien]acetonitrilo-methylpalladium-[tetra(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat]



$\{[Ar\text{-}N{=}C(An)\text{-}C(An){=}N\text{-}Ar]PdMe(CH_3CN)\}BAr^f_4$
(Ar = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$)

[Bis(2,6-iisopropylphenylimino)acenaphthen]acetonitrilo-methylpalladium[tetra(3,5-bis(tri-fluormethyl)phenyl)borat]



3 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Pyrolyse von metallocen-katalysierten Ethen / Norbornen-Copolymeren.

Im ersten Teil war es das Ziel, mit hochsubstituierten C_1-symmetrischen Zirkonocenen $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)** teilkristalline, hochisotaktische Ethen / Norbornen-Copolymere zu synthetisieren. Hierbei wurde die Beziehung zwischen Katalysatordesign und Copolymereigenschaften auf mikroskopischer sowie makroskopischer Basis aufgeklärt. Es konnte anhand von detaillierten NMR-Untersuchungen durch Sequenzanalyse gezeigt werden, dass die Insertion der Monomere nach dem Retentionsmechanismus verläuft.

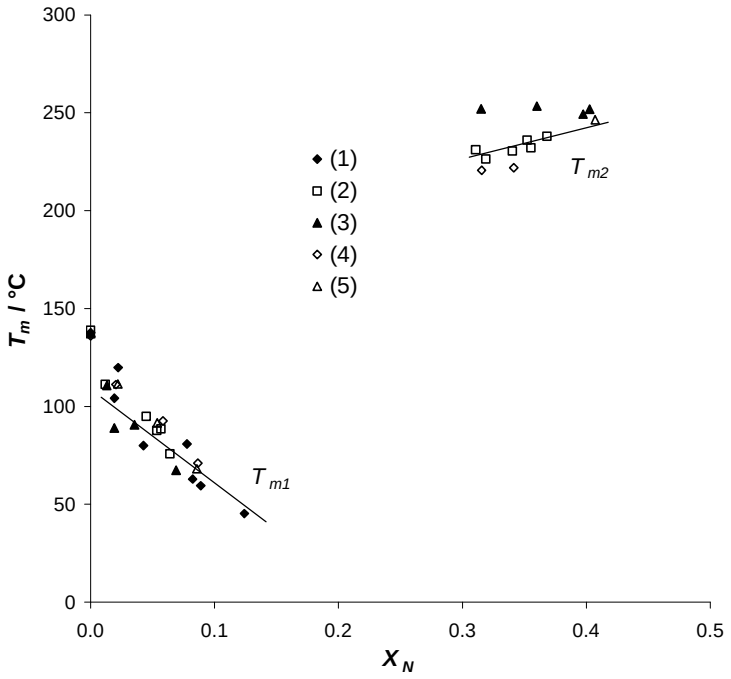


Abbildung 3.1: Schmelztemperatur T_m in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für Ethen / Norbornen-Copolymere hergestellt mit den Katalysatoren $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)** bei 30 °C in Toluol.

Durch die heterotopen Seiten der Katalysatoren lassen sich bei hohen Norbornenanteilen im Polymerisationsansatz Copolymere herstellen, die selbst bei einem Comonomeranteil im Polymer von 42 mol% ausschließlich erythrodiisotaktisch alternierende oder isolierte Norbornensequenzen aufweisen. Somit wird die Bildung von Norbornenblöcken oder syndiotaktisch alternierenden Sequenzen, die das Kristallisationsverhalten negativ beeinflussen würden, durch die Ligandenstruktur der Katalysatoren erfolgreich verhindert. Auf Grund der hohen Selektivität der am Fluorenyl substituierten Metallocene kommt es bei den hergestellten Copolymeren durch eine deutlich erhöhte Alternanz ab einem Comonomeranteil X_N von knapp 32 mol% bereits zur Ausbildung von kristallinen Phasen mit Schmelzpunkten ab 220 °C. Diese bilden sich aus den isotaktisch alternierenden Ethen-Norbornen-Sequenzen (vgl. Abbildung 3.1, T_{m2}). Das unsubstituierte Referenzsystem **1** hingegen zeigt ab einem Einbaubereich von 12 mol%, ausschließlich amorphe Ethen/Norbornen-Copolymere. Unterhalb von 12 mol% bilden sich bei allen Copolymeren durch statistisch verteilte Norborneneinheiten gestörte Polyethenkristalle. Somit konnten erstmals alternierende E/N-Copolymere hergestellt werden, die bei einem Norbornenanteil von nur 32 mol% kristallisationsfähig sind. Die Bestimmung der Molmassen hat gezeigt, dass sich die Dimethylsilyl-Verbrückungen der Varianten **3** und **5** positiv auswirken. So lassen sich über den gesamten Einbaubereich etwa doppelt so hohe Molmassen wie mit dem Katalysator **1** erzielen.

Einer der dominierenden Parameter für die makroskopischen Eigenschaften von Ethen/Norbornen-Copolymeren ist der Comonomeranteil X_N. Zur Bestimmung dieser Größe wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren entwickelt, die beispielsweise auf analytischen Methoden wie NMR, DSC oder GPC beruhen. Da all diese Varianten auf Grund von Löslichkeits- oder Zersetzungsproblemen nicht den gesamten Einbaubereich beschreiben können, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die nicht durch derartige Probleme begrenzt ist. Hierzu wurde mit Hilfe der Py-GC/MS detailliert die Depolymerisation dieser neuartigen Polymere untersucht. Durch den Zusammenhang aus Comonomeranteil und Bildung charakteristischer Pyrolyseprodukte konnte eine Abhängigkeit entwickelt werden, die es erlaubt, X_N über den gesamten Einbaubereich bis zum Polynorbornen zu bestimmen (vgl. Abbildung 3.2). Schließlich wurde diese neue Methode erfolgreich auf ihre Zuverlässigkeit mit den traditionellen Verfahren, soweit diese es zulassen, überprüft.

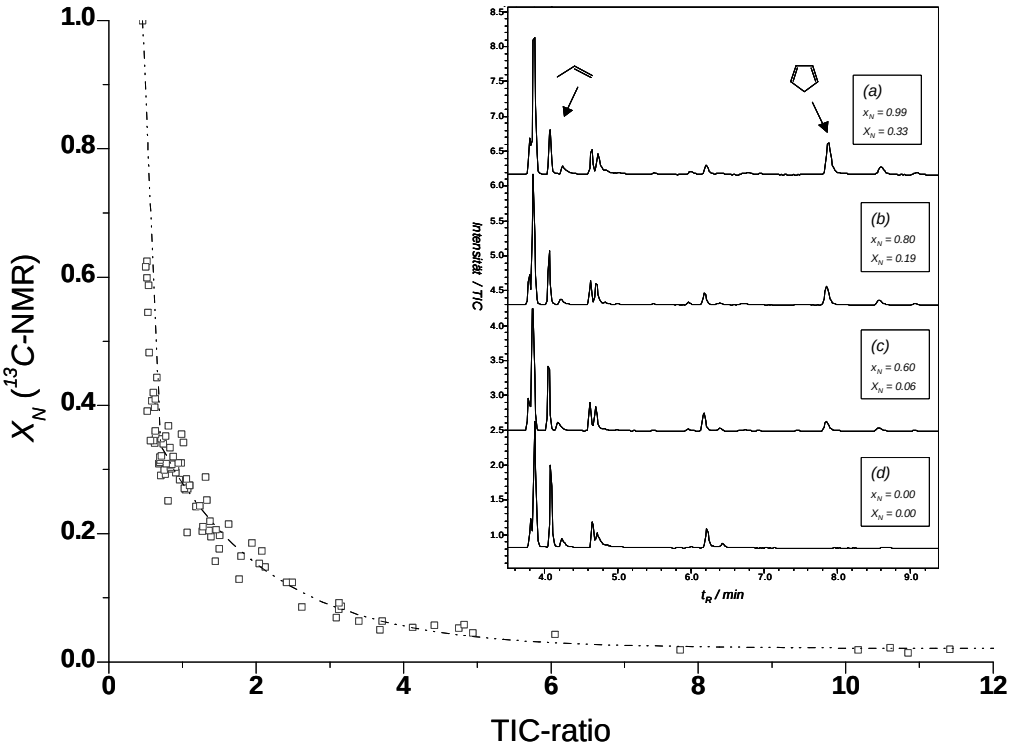


Abbildung 3.2: Molarer Anteil Norbornen im Polymer X_N (^{13}C NMR) als Funktion des TIC-Verhältnisses (total ion current) der Flächen von Propen und 1,3-Cyclopentadien aus den Pyrogrammen (Py-GC/MS) gemessen bei 700 °C. Oben rechts: Pyrogramme der leichtsiedenden Komponenten (bis t_R = 9 min) unterschiedlicher Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol.

Im dritten Teil der Arbeit wurde dem rasanten Wachstum dieser seit wenigen Jahren industriell hergestellten Copolymere Rechnung getragen. So wurde die Möglichkeit untersucht, Ethen/Norbornen-Copolymere im Sinne des chemischen Recyclings durch Pyrolyse in der Wirbelschicht in industriell interessante Rohstoffe umzusetzen. Hierbei hat sich die Wirbelschichtpyrolyse auf Grund ihrer hervorragenden Wärmeübergangseigenschaften und der daraus resultierenden geringen Verweilzeiten als geeignetes Verfahren zur Depolymerisation erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass die Pyrolysetemperatur den dominierenden Faktor für die Produktzusammensetzung darstellt. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer deutlichen Selektivitätszunahme (vgl. Abbildung 3.3), so dass sich im Pyrolyseöl ab einer Versuchstemperatur von 700 °C nahezu nur noch das Zielprodukt, nämlich Aromaten, analysieren lassen. Ab einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen werden ausschließlich aromatische Produkte nachgewiesen. Im Versuch $\mathbf{E_3}$ konnte der Anteil der Wachsfraktion auf unter 10 wt% reduziert werden. Die Produktzusammensetzung verschiebt sich hier vor allem zu Gunsten der Gase. Diese

lassen sich auf Grund ihres hohen Ethenanteils, das sich in Form einer Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Comonomer 2-Norbornen bildet, problemlos als Olefinlieferant oder zur Beheizung der Wirbelschicht einsetzen.

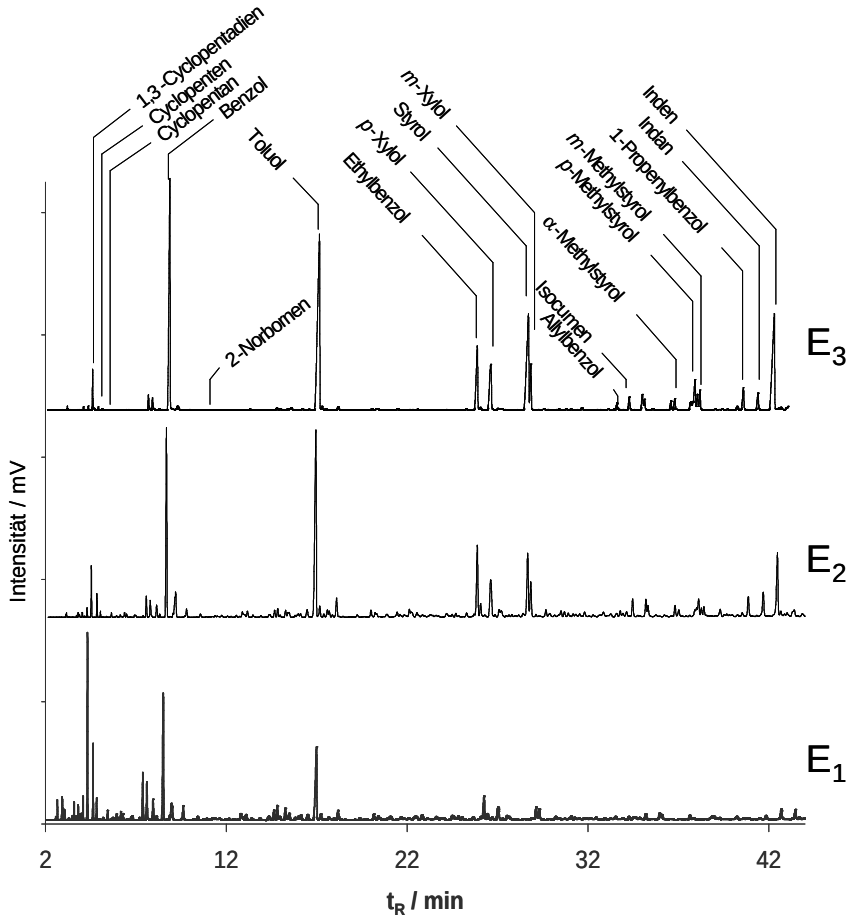


Abbildung 3.3: Gaschromatogramme (GC-FID) zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ölfraktion aus den Pyrolyseprodukten von Ethen/Norbornen-Copolymeren für die Versuche **E**$_1$ (T_{pyro} = 597 °C), **E**$_2$ (T_{pyro} = 640 °C).und **E**$_3$ (T_{pyro} = 709 °C).

Neben der Pyrolysetemperatur wurde auch der Einfluss der Verweilzeit und des Wirbelmediums untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich der gewünschte aromatische Anteil des Pyrolyseöls durch eine höhere Verweilzeit weiter steigern lässt. Hierbei kommt es vermehrt zur Bildung von Ethylbenzol und Toluol infolge von Sekundärreaktionen. Letzteres bildet sich beispielsweise durch eine Diels-Alder-Addition aus den Verbindungen 1,3-Butadien und Propen, die beide in großer Menge im Pyrolysegas vorliegen. Dieser Effekt konnte durch eine Kreisgasführung noch verstärkt werden. Insgesamt wurde bewiesen, dass sich aus Cycloolefin-Copolymeren mittels Wirbelschichtpyrolyse aromatenreiche Öle gewinnen lassen, die auf Grund überdurchschnittlich steigender Aromatenpreise für die Industrie einen interessanten Rohstoff darstellen.

3 SUMMARY

This work deals with the synthesis and pyrolysis of metallocene/MAO catalyzed ethene/norbornene-copolymers.

The object of the present study was to synthesize strongly alternating semi-crystalline ethene/norbornene-copolymers with highly substituted C_1-symmetric zirconocenes by means of $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** and $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**. It was possible to solve the relationship between catalyst design and the copolymer properties on the basis of micro- and macroscopic level. A detailed sequence analysis by NMR investigation has demonstrated that the monomer insertion follows the retention mechanism.

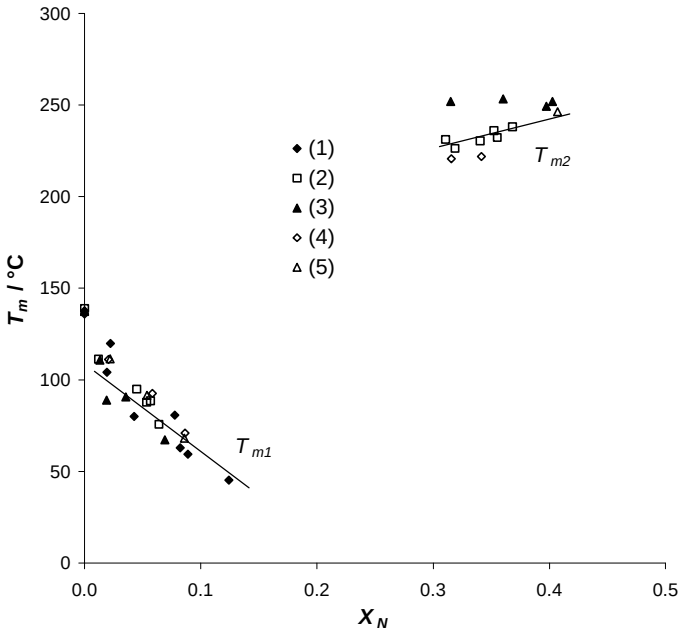


Figure 3.1: Melting temperature T_m versus molar fraction norbornene in polymer X_N for ethene/norbornene-copolymers copolymerized with catalysts $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** and $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)** at 30 °C in toluene.

Due to the catalyst's heterotopic sides it was possible to produce copolymers with 42 mol% copolymer incorporation showing exclusively erythrodiisotactic alternating or isolated norbornene sequences. Caused by the bulky structure of the catalyst's ligands the formation of norbornene-blocks and syndiotactic alternating sequences obstructing the crystallization of the polymer could be prevented successfully. The alternating character of the ethene/norbornene-copolymers was increased by highly selective metallocenes with substituted fluorenyl ligands. This led to semi crystalline copolymers with melting points of 220 °C starting from 32 mol% norbornene incorporation. These melting points are caused by isotactic alternating ethene/norbornene sequences (Figure 3.1). In contrast, the unsubstituted reference catalyst **1** shows amorphous behavior starting from 12 mol% comonomer content. Consequently it became possible for the first time to synthesize alternating E/N-copolymers showing melting points with such a low comonomer content. Furthermore the molar mass investigations undermined the positive influence of dimethyl bridged systems **3** and **5** resulting in a doubling of the molar mass covering all comonomer contents compared with catalyst **1**.

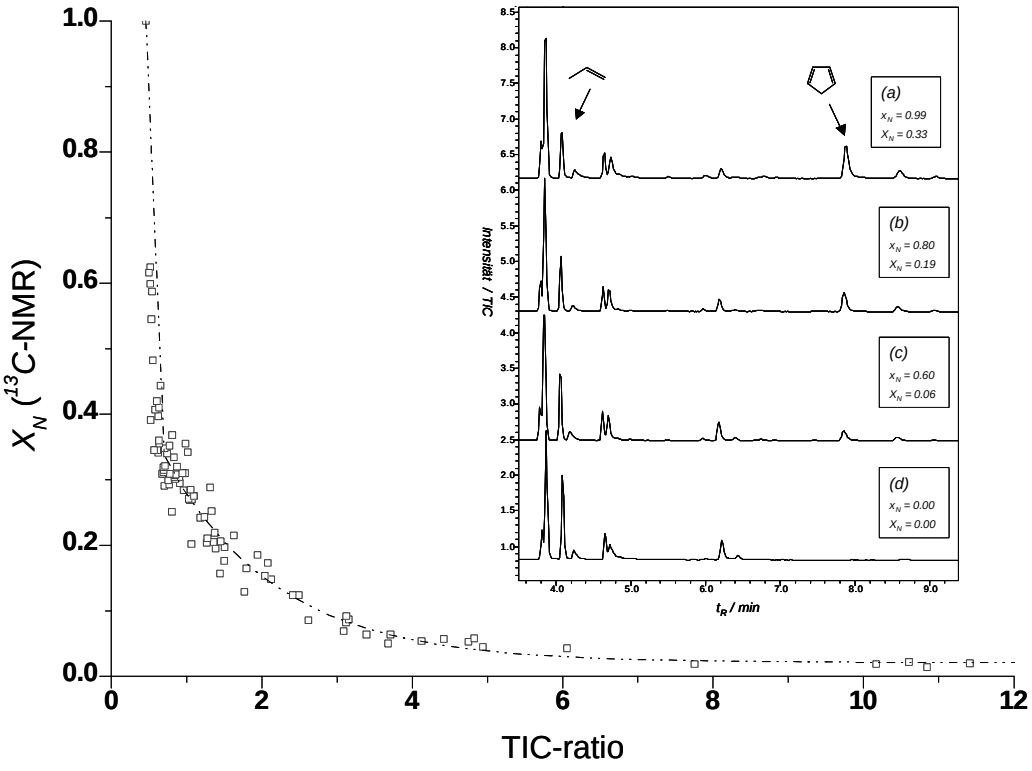


Figure 3.2: Molar fraction norbornene in polymer X_N (^{13}C NMR) versus total ion current ratio (TIC) of propene and 1,3-cyclopentadiene taken from pyrograms (Py-GC/MS) measured at 700 °C. Right: Pyrograms of light boiling components (up to t_R = 9 min) of ethene/norbornene-copolymers synthesized with catalyst **2** at 30 °C in toluene.

One of the dominant factors for the properties of ethene/norbornene-copolymer is the norbornene content – high norbornene incorporation results in high glass-transition temperatures and high mechanical characteristics. Various techniques, based on analytical methods like NMR, DSC or GPC, for its determination have been developed in the past. Caused by solubility or decomposition problems all these techniques are limited to describe the whole possible incorporation. Consequently the second part of this study deals with the development of a new method without these limitations caused by traditional methods. Following the depolymerization of this new type of copolymer, characteristical pyrolysis products have been analyzed. It became possible to find a correlation between copolymer content and the formation of typical depolymerization products by Py-GC/MS covering the whole possible norbornene incorporation (Figure 3.2). Consequently, this new method was successfully verified by traditional methods.

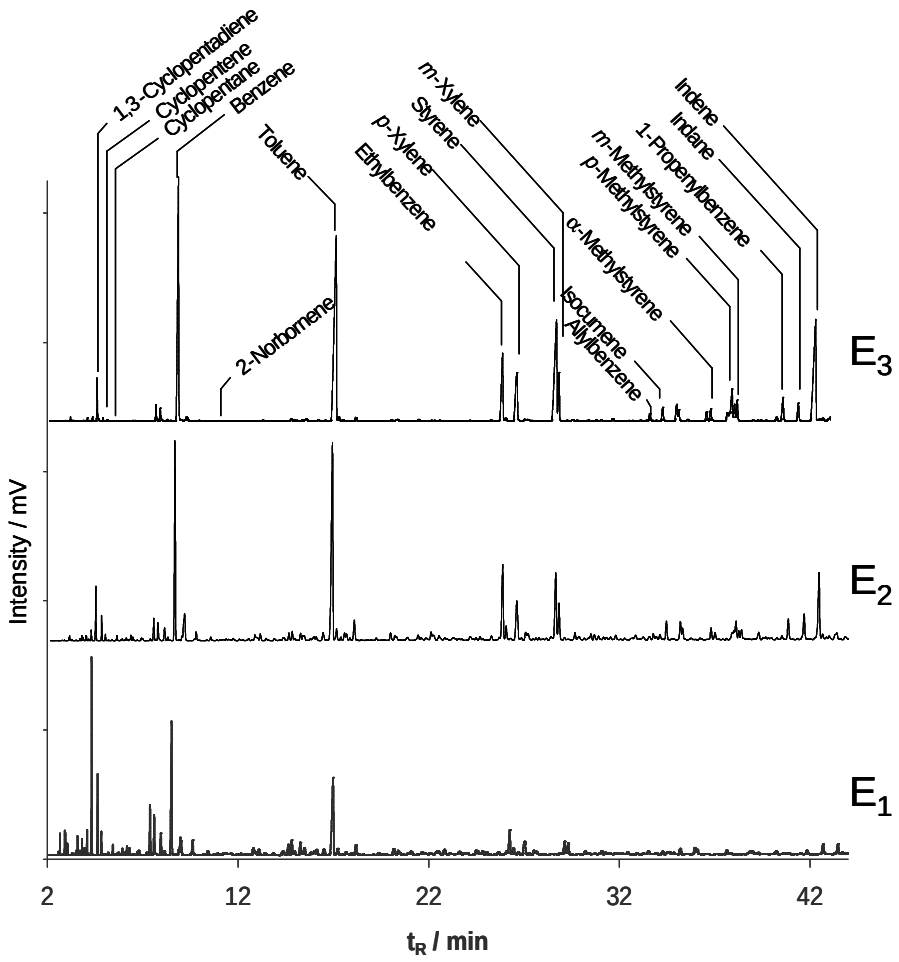


Figure 3.3: Gas chromatograms (GC-FID) of the oil fractions taken from pyrolysis experiments with ethene/norbornene-copolymers $\mathbf{E_1}$ (T_{pyro} = 597 °C), $\mathbf{E_2}$ (T_{pyro} = 640 °C) and $\mathbf{E_3}$ (T_{pyro} = 709 °C).

Due to their unique properties industrial ethene/norbornene-copolymers show a market growth which is higher than average and makes them interesting for appropriate recycling solutions. Therefore, the third part of this study investigates the possibility to convert this type of polymer into valuable products following the *Hamburg Process* by fluidized-bed pyrolysis. Due to the excellent heat transfer resulting in short residence times this process proofed to be a suitable method for the depolymerization of cyclic olefin copolymers. Furthermore, the dominant influence of the pyrolysis temperature for the product distribution was discovered: The higher the pyrolysis temperature the more selective are the depolymerization reactions (Figure 3.3). This aims at increasing the desired aromatic compounds in the pyrolysis oil to high levels. In addition it became possible to reduce the tar fraction to a minimum of less than 10 wt% in experiment $\mathbf{E_3}$ favoring the formation of gases. Due to the high ethene content, formed by retro-Diels-Alder reaction of the comonomer 2-norbornene, the gas can be used as olefin source or for heating the fluidized bed reactor. Not only the pyrolysis temperature, but also the influence of the residence time and the type of fluidizing gas has been studied. It was shown with higher residence times to increase the aromatic character of the oil. This latter is mainly caused by the formation of ethylbenzene and toluene generated via Diels-Alder-addition of 1,3-butadiene and propene representing the pyrolysis gas main components. This effect was even more accelerated using looped pyrolysis gas. Overall it could be proven that it is possible to gain aromatic enriched oils by fluidized bed pyrolysis of ethene/norbornene-copolymers. Caused by a drastic increase of the prices for aromatic compounds within the last three years they represent an industrial highly desired product.

4 EINLEITUNG

Kunststoffe gehören zu den wohl wichtigsten Werkstoffen unserer Zeit. Mit einem jährlichen Wachstum von circa 10 % innerhalb der letzten 50 Jahre wurde im Jahr 2005 mit etwa 235 Millionen Tonnen ein neuer Höchststand in der weltweiten Produktionskapazität erreicht.[1,2] Schätzungen zufolge dürfte sich dieses Wachstum auch in den nächsten Jahren fortsetzen, so dass bereits im Jahre 2010 die 300 Millionen Tonnen-Kapazität erreicht sein sollte.[2] Unter allen Polymeren gehören die Polyolefine mengenmäßig mit einem Anteil von etwa 44 % zu den wichtigsten Vertretern.[3] Hierzu gehören vor allem Polyethen und Polypropen, deren Herstellung größtenteils mittels Ziegler-Natta-Katalyse erfolgt. Jedoch hat sich durch die Entdeckung der Metallocen/MAO-Katalysatoren auf diesem Gebiet eine neue Produktklasse entwickelt, die industriell einen immer größeren Anteil an der Gesamtkapazität der Polymere ausmacht. So stellen diese Produkte inzwischen knapp 10 % der gesamten Polyolefinkapazitäten dar.

4.1 Synthese von Polyolefinen

4.1.1 Ziegler-Natta-Katalyse

Im Rahmen seiner Untersuchungen zur Herstellung von langkettigen primären Alkoholen als Ausgangsstoff für biologisch abbaubare Waschmittel entdeckte Karl Ziegler 1953 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim, dass Titantetrachlorid in Verbindung mit einigen Aluminiumalkylen, wie zum Beispiel Triethylaluminium, in der Lage ist, Ethen unter milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten zu polymerisieren.[4-7] Das erhaltene Polyethylen unterschied sich deutlich in seinen Eigenschaften von dem bis dato bekannten radikalisch hergestellten LDPE. Das neue Polymer wies im Gegensatz zum LDPE praktisch keine Verzweigungen, einen deutlich höheren Schmelzpunkt und eine engere Molmassenverteilung auf. Ebenso zeigte es eine gesteigerte Kristallinität und eine höhere Dichte, weshalb es auch High Density Polyethene (HDPE) genannt wurde. Praktisch zeitgleich gelang es Guilio Natta mit dem gleichen Katalysatorsystem Propen, Styrol und andere α-Olefine zu polymerisieren.[8,9] Allerdings

bestand das synthetisierte Polypropen aus mehreren Anteilen mit unterschiedlicher Mikrostrukturen. So erhielt man sowohl einen wachsartigen, niedermolekularen amorphen als auch einen festen, hochmolekularen kristallinen Anteil, die sich durch Extraktion voneinander trennen ließen. Dieses war auf den nur teilweise stereoselektiv arbeitenden Katalysator zurückzuführen, der iso- und ataktische Anteile (vgl. Abbildung 4.1) nebeneinander herstellte.[10,11] Auf Grund der aufwendigen Trennung dieses Polymergemisches war das industrielle Interesse anfangs gering.[12] So kam es in den darauf folgenden Jahrzehnten zu einer stetigen Weiterentwicklung dieses Katalysatorsystems.

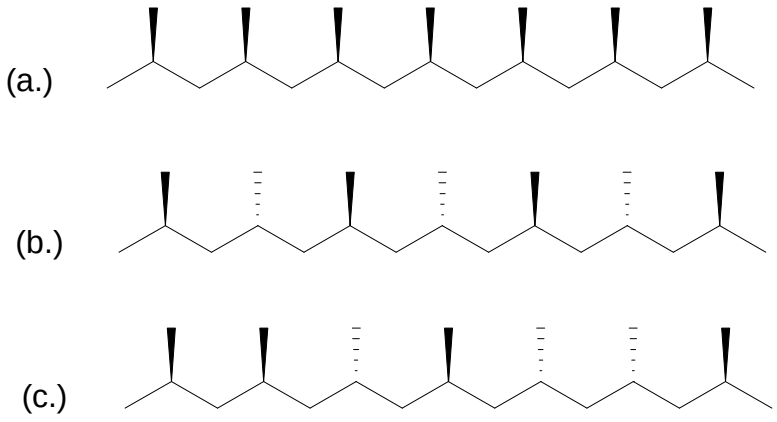


Abbildung 4.1: Mikrostrukturen von Polypropen: (a.) isotaktisch, (b.) syndiotaktisch, (c.) ataktisch.

Durch den Wechsel zu Titantrichlorid erreichte Natta zum einen deutlich höhere Anteile an isotaktischen Sequenzen (bis zu 65 %) und zum anderen wesentlich höhere Aktivitäten. Dieser so genannte Stauffer-Katalysator erreichte schließlich bei Zugabe von Diethern Isotaxie-Werte von bis zu 98 % und wurde als Ziegler-Natta-Katalysator zweiter Generation bezeichnet.[13,14] Allerdings stellte sich erst mit der dritten Generation auch der industrielle Erfolg bei der Herstellung von Polypropen ein. Da sich bei Systemen der zweiten Generation noch zu wenig aktive Zentren an der Oberfläche der Titantrichloridkristalle befanden, wurde nun verstärkt versucht, den Katalysator auf geeigneten Oberflächen zu trägern.[15,16] Dieses erreichte man durch das Vermahlen von Titantetrachlorid mit Magnesiumchlorid, was zu einem heterogenen Katalysatorsystem führte. Es übertraf die bisherigen Aktivitäten bei weitem, jedoch immer noch bei einer geringen Stereospezifität. Als weiterer Schritt wurden zunächst interne Donatoren wie etwa Ethylbenzoat zugegeben, die zu einer Isotaxie von über 90 % führten. Später folgten externe Donatoren wie aromatische Carbonsäuremono- und Diester. Dadurch konnten bei gleich bleibender Aktivität isotaktische Anteile von bis zu 98 % erreicht werden.[17,18] Auf Grund einer Aktivität von

100 $kg_{Polymer} \cdot g_{Kat}^{-1}$ war es auch nicht mehr nötig, die geringen Mengen Katalysator aus dem Polymer entfernen zu müssen. Moderne industriell eingesetzte Katalysatorsysteme verzichten auf den Einsatz externer Donatoren. So werden mit dem System Magnesiumchlorid/Titantetrachlorid/Diether und einer Aktivierung mit Triethylaluminium ein isotaktischer Anteil von 99,5 % und eine Aktivität von über 160 $kg_{Polymer} \cdot g_{Kat}^{-1}$ erreicht.[19,20]

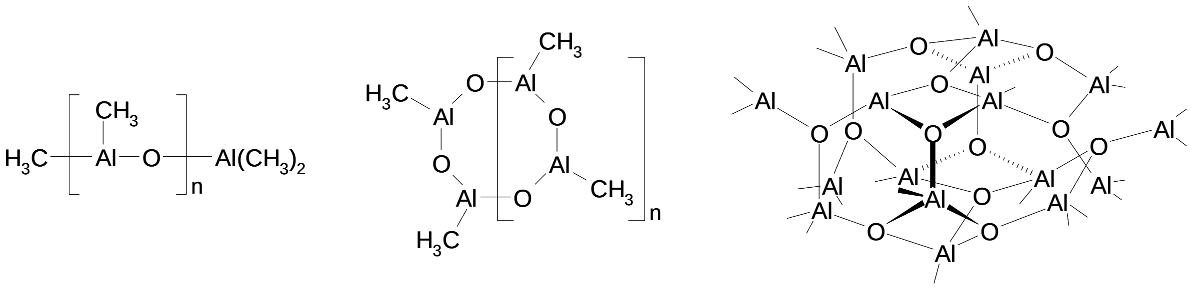
4.1.2 Metallocen/MAO-Katalyse

Vor allem getrieben durch den Anspruch, den Mechanismus und die Kinetik von katalytischen Reaktionen mit Olefinen aufzuklären, wurde neben der Entwicklung von heterogenen Katalysatoren ein immer größeres Interesse auf die Synthese von homogenen Katalysatorsystemen gelenkt. Auf Grund der leichteren Zugänglichkeit für spektroskopische Methoden konnten wichtige Erkenntnisse über den Ablauf derartiger Reaktionen gewonnen werden. Erste lösliche Katalysatoren wurden bereits von Natta und Breslow beschrieben.[10,21] Wegen der niedrigen Aktivität und der geringen Stereospezifität waren diese Katalysatoren jedoch zunächst nur aus akademischer Sicht interessant. Erste Fortschritte konnten jedoch von Reichert und Breslow erzielt werden, die durch die Zugabe geringer Mengen Wasser zur Katalysatorlösung einen Anstieg in der Aktivität verzeichneten.[22,23] Der Durchbruch aus industrieller Sicht gelang erst 1976, als Sinn und Kaminsky an der Universität Hamburg durch Addition von Wasser zum System Bis(cyclopentadienyl)titandimethyl/Trimethylaluminium eine drastische Erhöhung der Aktivität feststellten.[24] So konnten sie gezielt durch partielle Hydrolyse von Triethylaluminium den Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) synthetisieren, der für diese Aktivitätssteigerung verantwortlich ist.[25] Eine weitere Verbesserung der Katalysatorperformance wurde durch einen Wechsel zu stereorigiden, chiralen *ansa*-Metallocenen erreicht, mit denen Kaminsky und Brintzinger hoch isotaktisches Polypropen herstellten.[26]

4.1.3 Methylaluminoxan (MAO)

Das Methylaluminoxan wird durch kontrollierte partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium mit kristallwasserhaltigen Salzen oder an Eisflächen erhalten.[27] Nach heutigen Erkenntnissen besteht es aus keiner einheitlichen Struktur. Vielmehr handelt es sich hierbei um Oligomere aus $[\text{-O-Al(CH}_3\text{-}]_n$ mit n = 8 bis 20. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, nahm man zunächst an, dass das

MAO in Form von Ketten- (a.) und Ringstrukturen (b.) vorliegt.[28] Im Rahmen seiner Röntgenuntersuchungen an *tert*Butylaluminoxan konnte Barron zeigen, dass diese Art des MAOs in Form von Clustern (c.) vorliegt.[29,30]



(a.) (b.) (c.)

Abbildung 4.2: Angenommene Strukturen des Methylaluminoxans.

Nach quantenmechanischen Untersuchungen von Ystenes handelt es sich beim MAO um eine $Al_{12}O_9Me_{18}$-Käfigstruktur mit C_{3h}-Symmetrie.[31] Bei dieser Struktur nimmt man an, dass 17 % der Methylgruppen verbrückt sind und nur diese bei der Aktivierung gegen Chloratome ausgetauscht werden können. Abschließend muss angemerkt werden, dass es sich bei allen Strukturformeln nur um mögliche Grenzstrukturen handelt, da beispielsweise auch auf Grund von Gleichgewichtsreaktionen immer geringe Mengen an TMA vorhanden sind.

Obwohl das MAO den bei weitem bedeutendsten Cokatalysator bei der Metallocen-Polymerisation darstellt, haben sich auch andere Cokatalysatoren etabliert. Zu nennen seien hier organische Borane und Borate, wie das Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borat $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.[32]

4.1.4 Bildung der aktiven Spezies und Mechanismus der Insertion

Da der Metallocen-Precursor zunächst polymerisationsinaktiv ist, muss er durch eine starke Lewis-Säure aktiviert werden. Als allgemein anerkannt gilt, dass es sich bei dem aktivierten Metallocen um eine 14-Elektronen-Spezies handelt.[33] Hierzu kommt es, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, indem zunächst das Metallocendihalogenid durch den Cokatalysator dehalogeniert und methyliert wird (a.) und schließlich eine anionische Methylgruppe des Metallocens abstrahiert wird (b.).

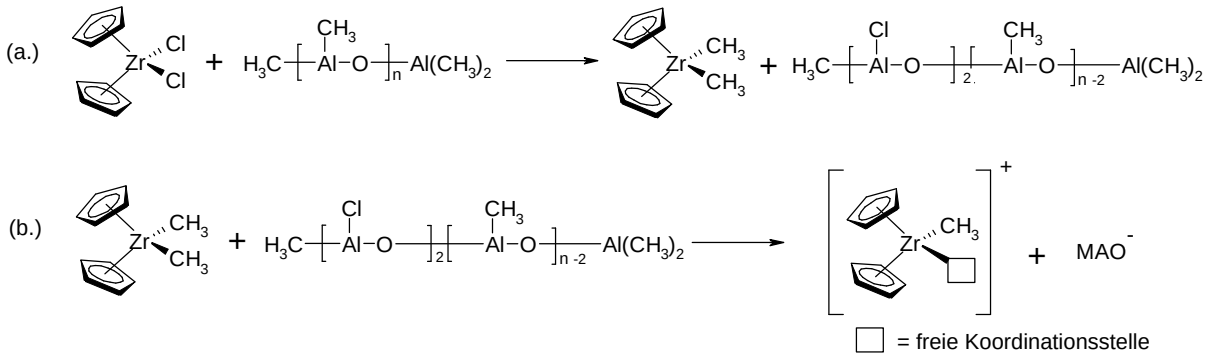


Abbildung 4.3: Aktivierung des Metallocen-Komplexes, (a.) Dehalogenierung und Methylierung, (b.) Bildung der aktiven Spezies.

Diese so entstandene starke Lewis-Säure ist nur deshalb stabil, weil das entstandene MAO-Anion zum einen aus sterischen Gründen nicht am Metallzentrum koordinieren kann und so ausreichend Platz für die Koordination des Monomers am aktiven Zentrum zur Verfügung steht.[34] Zum anderen wird die aktive Spezies durch das MAO-Anion stabilisiert.

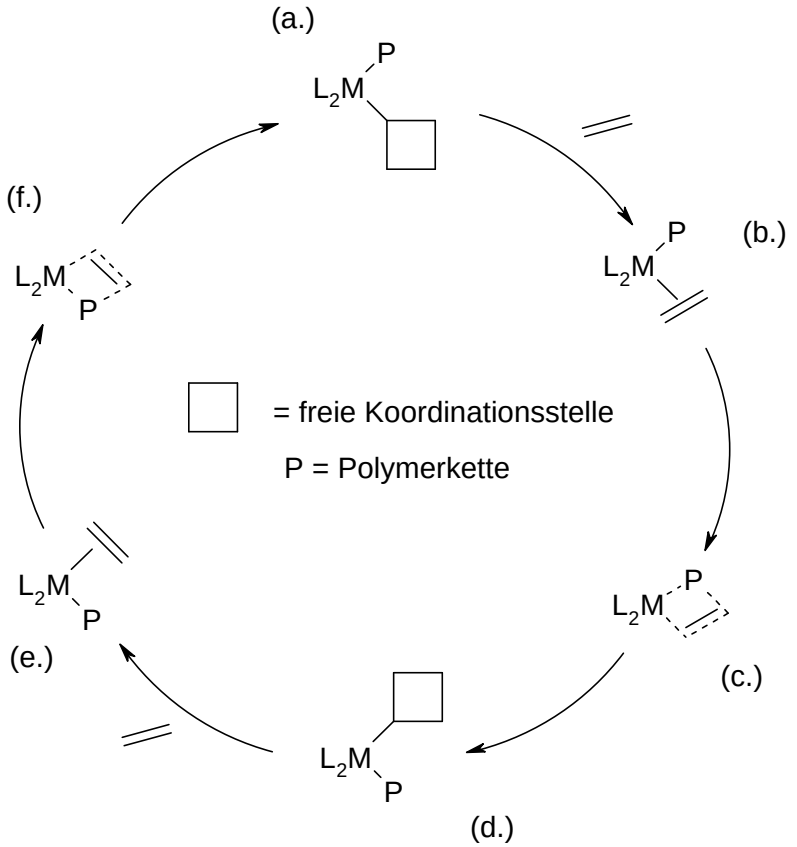


Abbildung 4.4: Insertionsmechanismus der Olefinpolymerisation nach Cossée und Arlman.

Der Mechanismus der Olefininsertion wird bis dato immer noch diskutiert. Allgemein anerkannt ist jedoch die Vorstellung, dass die Reaktion nach dem Cossée-Arlman-Mechanismus verläuft (vgl. Abbildung 4.4).[35-37] Dieses Modell geht von einer *cis*-Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung aus. Wie unter (a.) und (d.) zu sehen, weist das aktive Zentrum im Ausgangszustand eine freie Koordinationsstelle auf, an der das Olefin ((b.) und (e.)) π-koordiniert wird und schließlich über den oben erwähnten viergliedrigen Übergangszustand ((c.) und (f.)) insertiert wird. In diesem Falle kommt es zu einer Kettenwanderung des Polymers zur freien Koordinationsstelle (migratorische Insertion). Allerdings ist zwischen den Insertionsschritten auch eine Rückisomerisierung denkbar (back skips) oder dass sich die Polymerkette immer auf derselben Seite befindet (stationäre Insertion).[38,39] Andere Untersuchungen, wie etwa von Ziegler, zeigten, dass die Ethen-Insertion auch von der Rückseite (backside Insertion) erfolgen kann.[40] Schließlich schlugen Green und Rooney einen metathetischen Insertionsmechanismus vor, bei dem ein α-Wasserstoffatom der Alkylkette unter Bildung eines Metall-Carben-Komplexes auf das Metallzentrum übertragen wird.[41] Die Insertion erfolgt in diesem Fall unter Ausbildung eines Metallacyclobutan-Intermediats. Dieser Mechanismus wurde in den Folgejahren weiter von Brookhart und Green modifiziert.[42,43] Hierbei wird der α-Wasserstoff nicht vollständig von der Alkylkette gelöst, sondern geht eine α-agostische Wechselwirkung ein, was lediglich zu einer Stabilisierung des Metallzentrums führt.

4.1.5 Cycloolefin-Copolymere (COC)

Bei den Cycloolefin-Copolymeren handelt es sich um Copolymere, die aus einem Cycloolefin, wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohepten, Norbornen oder Cycloocten, und einem α-Olefin hergestellt werden. Historisch lag der Schwerpunkt der Entwicklung zunächst jedoch auf der Synthese von cycloolefinischen Homopolymeren. So wurde von Du Pont bereits 1955 erfolgreich Polynorbornen mit einem $TiCl_4/LiAl(C_4H_9)_4$-Katalysatorsystem hergestellt.[44] Prinzipiell sind drei Reaktionswege bei der Herstellung des Polynorbornens denkbar (vgl. Abbildung 4.5). Die Polymerisation kann entweder vinylisch unter Öffnung der Doppelbindung,[45] metathetisch unter Ringöffnung (ROMP)[46] oder radikalisch beziehungsweise kationisch verlaufen.[47] In dem oben erwähnten Beispiel zeigten spätere Untersuchungen, dass es sich um eine ringöffnende Polymerisation handelt.[48] Da das erhaltene Polynorbornen jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt, beziehungsweise sehr hohe Glasübergangstemperaturen aufweist und in

allen gängigen Lösemitteln unlöslich ist, ist es den üblichen Verarbeitungsmethoden wie Extrusion und Spritzguss praktisch unzugänglich.

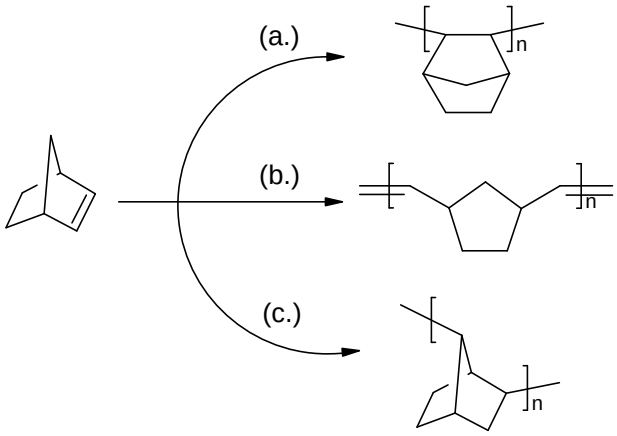


Abbildung 4.5: Reaktionswege der Norbornenhomopolymerisation. (a.) vinylisch unter Doppelbindungsöffnung; (b.) metathetisch unter Ringöffnung ROMP; (c.) radikalisch oder kationisch.

So ging man vermehrt dazu über, die Cycloolefine mit α-Olefinen zu copolymerisieren. Große Fortschritte auf diesem Gebiet machte Kaminsky Ende der 80er Jahre, indem er die kurz zuvor entwickelten Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme für die Copolymerisation von Cyclopenten, Cycloheptеn und Cycloocten mit Ethen einsetzte.[49] Kurz darauf wurden auch Versuche zur Co- und Homopolymerisation von Norbornen erfolgreich durchgeführt.[50,51] Bei diesen in Abbildung 4.6 dargestellten Copolymeren handelt es sich um über einen weiten Eigenschaftsbereich einstellbare Materialien.

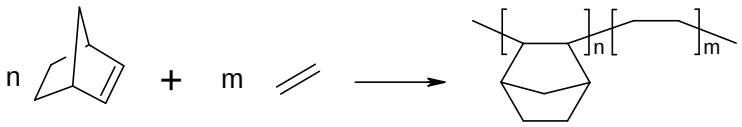


Abbildung 4.6: Copolymerisation von Ethen und Norbornen.

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen wie Polymerisationstemperatur, Monomerverhältnis im Ansatz oder Auswahl des Katalysatorsystems lassen sich ihre Eigenschaften über einen weiten Bereich variieren. So können statistische Copolymere hergestellt werden, die ab einem Norborneneinbau von über 15 mol% rein amorph sind und je nach Comonomereinbau Glastemperaturen von bis zu 200 °C aufweisen, womit sich Wärmeformbeständigkeiten erzielen

lassen, die von den meisten anderen amorphen Polymeren nicht erreicht werden.[52,53] Ebenso lassen sich durch die Auswahl des Katalysators alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere herstellen, die auf Grund ihrer Stereoregularität kristalline Bereiche mit Schmelzpunkten von bis zu 320 °C aufweisen.[52,54-56]

Wegen ihrer außergewöhnlichen optischen Eigenschaften wie hohe Transparenz und niedrige Doppelbrechung dürfte diese noch sehr junge Polymerklasse in Zukunft gegenüber den klassischen optischen Polymeren wie ataktisches Polystyrol, Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat Marktanteile hinzugewinnen.[57] Weitere bedeutende charakteristische Eigenschaften sind eine exzellente Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf, eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dichte, hohe Steifigkeit und gute thermoplastische Verarbeitbarkeit. Durch den Einsatz von hochaktiven Metallocenkatalysatoren sind diese Copolymere inzwischen auch industriell zugänglich. So wurden im Jahr 2005 weltweit bereits 45.400 t Cycloolefin-Copolymere hergestellt.[58] Zu den bedeutendsten Herstellern gehören die Firmen Ticona, die Ende September 2000 unter dem Markennamen Topas® eine 30.000 $t \cdot a^{-1}$-Anlage in Oberhausen eröffnet hat, sowie Nippon Zeon (Japan, Zeonex®/Zeonor®, 10.000 $t \cdot a^{-1}$), MCI (Japan, Apel®, 3.400 $t \cdot a^{-1}$) und JSR (Japan, Arton®, 2.000 $t \cdot a^{-1}$). Die Anwendungsbereiche dieser neuartigen Thermoplaste sind eigenschaftsbedingt bis dato vor allem im optischen Bereich (beispielsweise bei Lichtleiterplatten in Handys, Notebooks oder LCD-Bildschirmen), im medizinischen Bereich (beispielsweise als Blisterverpackungen oder Küvetten) und im Verpackungsbereich (besonders im Lebensmittelbereich) zu finden. Im Einklang mit den wachsenden Produktionskapazitäten sollte auch der Preis dieser Copolymere zukünftig sinken. Dieses dürfte weitere Anwendungsfelder erschließen und so das seit der Einführung im Jahr 2000 anhaltende kräftige Wachstum dieser Thermoplaste weiter beschleunigen.

4.2 Verwertung von Kunststoffen

4.2.1 Kunststoffabfallaufkommen

Von den im Jahre 2005 weltweit produzierten 235 Millionen Tonnen Kunststoff entfallen 16,8 Millionen Tonnen auf Deutschland.[59] Bedingt durch den Exportüberschuss werden hiervon 8,9 Millionen Tonnen in Deutschland verbraucht, wobei es sich bei circa 40 % um kurzlebige Produkte handelt, die der Polymerabfallwirtschaft zugeführt werden. Die erzeugte Menge von

Kunststoffabfällen hat sich im Zeitraum von 1994 bis 2003 von 2,8 auf 4,0 Millionen Tonnen erhöht. Dies bedeutet einen absoluten Anstieg von 43 % beziehungsweise jährlich von 3,6 %. Dieser Anstieg ist vor allem dem Post-Consumerbereich zuzuschreiben. Hier betrug der Zuwachs im gleichen Zeitraum fast 60 %, nämlich ein Anstieg der Abfallmenge von 1,95 auf 3,12 Millionen Tonnen. Im Bereich der Produktion und Verarbeitung blieb die Abfallmenge mit 0,8 Millionen Tonnen von 1994 bis 2003 praktisch konstant, was auf effizientere Produktions- und Verarbeitungsprozesse zurückzuführen ist. Um dieser wachsenden Menge an Abfall gerecht zu werden, hat der Gesetzgeber zahlreiche Maßnahmen verabschiedet.

4.2.2 Gesetzliche Regelungen

Im Rahmen des bereits 1996 eingeführten Gesetztes zur ‚Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen' (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW-/AbfG) hat der Gesetzgeber die Grundlagen zum Umgang mit Abfällen festgelegt.[60] Demnach ist darauf zu achten, dass sowohl Produktion als auch Konsum von Abfällen von vornherein zu vermeiden, beziehungsweise so gering wie möglich zu halten sind. Dennoch erzeugte Abfälle sollen einer qualitativ möglichst hochwertigen Verwertung zugeführt werden. Als allerletzte Maßnahme ist die Beseitigung des Abfalls zu nennen. So wurden seit Beginn der 90er Jahre zahlreiche weitere Verordnungen und Gesetzte sowohl auf nationaler als auch auf europäischer Ebene verabschiedet. Zu nennen sind hier die ‚Europäische Verpackungsrichtlinie' [61], die ‚EU-Altautorichtlinie' [62] oder die ‚Technische Anleitung Siedlungsabfall' (TASi)[63]. Letztere ist seit dem 01.06.2005 voll in Kraft und besagt, dass keine unbehandelten organischen Abfälle, worunter auch Kunststoffe fallen, mehr deponiert werden dürfen. All diese Gesetze, Richtlinien und Verordnungen haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass die Entwicklung neuer Verwertungskonzepte mit Nachdruck vorangetrieben wurde.

4.2.3 Rohstoffpreisentwicklung

Als weitere Triebfeder für die Entwicklung innovativer Recyclinglösungen für Kunststoffe müssen deren Rohstoffkosten gesehen werden. Die Preise für die meisten Polymere sind zum Großteil durch die Rohstoffkosten zur Herstellung der Monomere geprägt. So steht der Endpreis in engem

Zusammenhang mit den Preisen von Naphtha, welches wiederum vom Preis des Rohöls abhängt. Abbildung 4.7 zeigt die Entwicklung des Rohölpreises seit 1997 bis 2006.

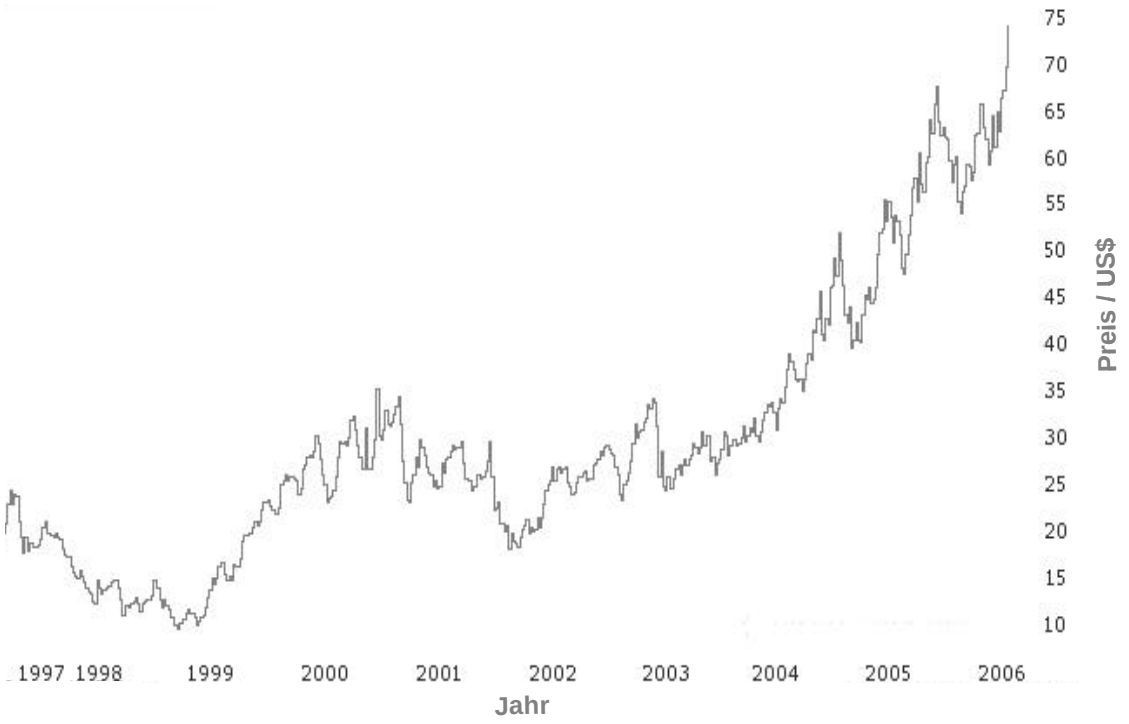


Abbildung 4.7: Entwicklung des Rohölpreises pro Barrel in den letzten 10 Jahren.[64]

So lässt sich auf Grund von weltweit steigender Nachfrage, Verknappung der Kapazitäten und regionalen Ölkrisen ein deutlicher Anstieg des Rohölpreises im Laufe der letzten Jahre verzeichnen. Im April 2006 erreichte dieser einen neuen Höchststand von über US$ 73 pro Barrel. Obwohl sich die reinen Produktionskosten von Kunststoffen auf Grund neuer Techniken und größerer Anlagen permanent verringern, steigt der Endpreis dennoch. Dieses ist den steigenden Rohstoffkosten zuzuschreiben.

So kommt dem chemischen Recycling von Kunststoffen, sei es als Monomerlieferant oder als Lieferant von Energie, eine immer größere Bedeutung zu.

4.2.4 Verwertung

Ziel aller Anstrengungen zur Verwertung von Kunststoffen muss es sein, sie möglichst direkt und unverändert in hoher Qualität wiederzuverwenden. Abbildung 4.8 zeigt den Verbleib der Kunststoffabfälle im Jahre 2003 in Deutschland. Mit circa 42 % wurde immer noch ein beträchtlicher Teil der Beseitigung zugeführt. Hierunter verbirgt sich vor allem die Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen (MVA) sowie die Deponierung. Letzterer Anteil wird auf Grund der TASi (vgl. 4.2.2) ab dem Jahr 2006 allerdings verschwinden. Knapp 60 % des Abfalls verblieben zum einen bei der energetischen Entsorgung (14,7 % des Gesamtaufkommens), zum Beispiel in Feuerungsanlagen in Zementwerken.

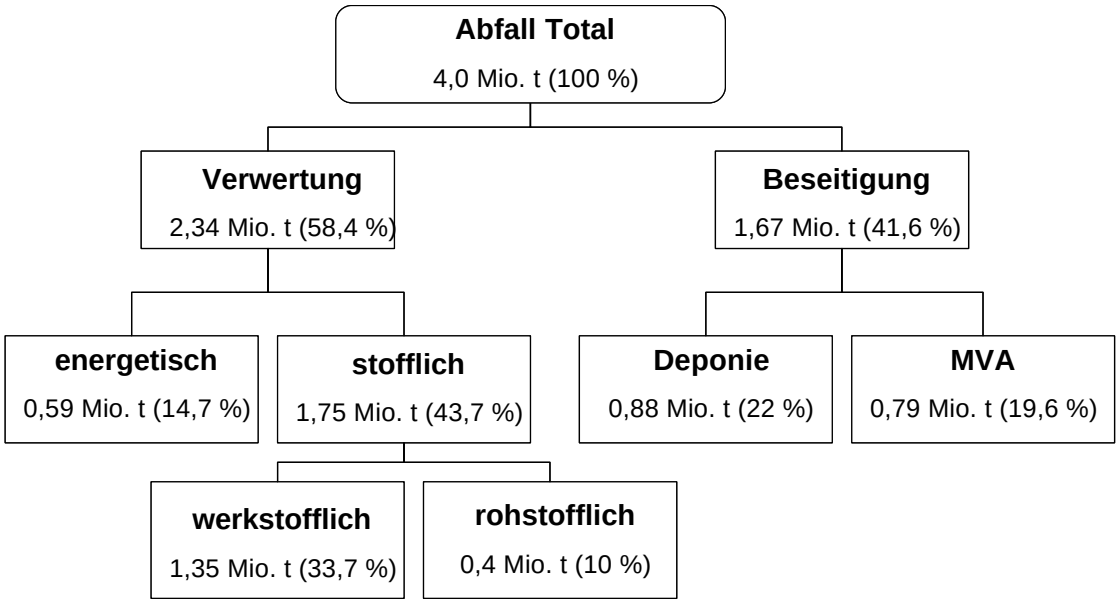


Abbildung 4.8: Verbleib des deutschen Kunststoffmülls nach Verwertungsart im Jahre 2003.[59]

Zum anderen geht eine Menge von 1,75 Millionen Tonnen in die stoffliche Verwertung. Das bedeutet, dass Produkte aus Kunststoff am Ende ihres Lebenszykluses in andere, neue Produkte überführt werden (werkstoffliche Verwertung) oder wieder in Rohstoffe für die Herstellung neuer Produkte zerlegt werden (rohstoffliche Verwertung).

4.2.4.1 Energetische Verwertung

Die energetische Verwertung der Kunststoffabfälle ist die am wenigsten aufwendige Art der Verwertung. Hiermit ist in der Regel die Verbrennung gemeint, bei der das Material zuvor lediglich grob zerkleinert werden muss. Der Kunststoffabfall wird auf Grund seines hohen Heizwertes, der etwa dem von Heizöl entspricht, meist dem übrigen Hausmüll in Müllverbrennungsanlagen zugemischt oder in Zementwerken eingesetzt.[65] Da der Kunststoff allerdings dem Stoffkreislauf entzogen wird, kann man hier nicht wirklich von einer Verwertung sondern viel mehr, wie auch teilweise vom Gesetzgeber ausgewiesen, von einer Beseitigung sprechen. Ob es sich um eine Verwertung oder eine Beseitigung handelt, ist durch die individuelle Rechtsprechung der Bundesländer trotz teilweise identischer Müllverbrennungsanlagen unterschiedlich.[59] Insgesamt handelt sich also um die qualitativ geringste Stufe der Verwertung.

4.2.4.2 Werkstoffliche Verwertung

Bei der werkstofflichen Verwertung wird die Molekülstruktur der Polymere nicht verändert. Die Materialien werden im Wesentlichen durch Extrudieren, Spritzgießen oder andere Schmelz- und Pressverfahren in eine neue Form gebracht. Da bei den meisten Verfahren ein Aufschmelzen des Materials nötig ist, eignen sich hierfür vor allem Thermoplaste. Allerdings ist auch hierbei eine hohe Sortenreinheit vonnöten, weil viele Polymere nicht miteinander mischbar sind. Des Weiteren kann es beim Erhitzen der Polymere auf Grund von Verunreinigungen sowie durch enthaltene Additive zu einer Depolymerisation kommen, was zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften führt. Teilweise kann diesem durch Zugabe von Compatibilizern und Stabilisatoren entgegengewirkt werden.[66] In vielen Bereichen, wie in der Medizin oder der Nahrungsmittelindustrie, ist die werkstoffliche Wiederverwertung aus hygienischen Gründen nicht zugelassen. Da die Qualität des neuen Produktes meist geringer ist als die des Ausgangsproduktes, spricht man auch von Downcycling. Typische Produkte aus der werkstofflichen Verwertung sind Parkbänke, Lärmschutzwände, Profile oder Transportpaletten. Duroplaste werden beispielsweise als Füllstoffe eingesetzt.

4.2.4.3 Rohstoffliche Verwertung

Mit der rohstofflichen Verwertung ist die Depolymerisation von Makromolekülen gemeint. Dies kann auf thermische, auf chemische Weise oder aus einer Kombination von beiden geschehen. Ziel ist es, die Polymere wieder möglichst in ihre Monomere zu zerlegen, was sich bei Polyadditions- und Polykondensationsprodukten auch weitestgehend realisieren lässt. Bei Polyolefinen ist dies bis dato auf Grund der annährend einheitlichen Bindungsenergie in der Hauptkette noch nicht vollständig gelungen. Die hier erhaltenen Produkte lassen sich in Form von Sekundärrohstoffen den Stoffströmen der chemischen Industrie zuspeisen.

Je nach Polymer wurden verschiedene Verfahren zur Depolymerisation entwickelt: Bei den polaren Polymeren wie etwa Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyurethan (PUR) haben sich vor allem solvolytische Verfahren etabliert.[67] Da das Einsatzmaterial jedoch möglichst rein vorliegen muss, haben diese Verfahren aus industrieller Sicht praktisch bis heute noch keine große Bedeutung. Dieses dürfte sich jedoch beispielsweise beim PET auf Grund neuer Abfalltrennsysteme zukünftig ändern. Für die Verwertung von Mischkunststoffen wurden zahlreiche andere Verfahren entwickelt, die inzwischen kommerziell genutzt werden. Genannt seien hier das Reduktionsverfahren, bei dem der bei 2000 °C in den Hochofen eingeblasene Kunststoffabfall schlagartig vergast und als Reduktionsmittel in der Stahlproduktion dient.[68] Eine andere Variante ist die Erzeugung von Synthesegas und Methanol.[69] Hier wird der Kunststoffabfall zusammen mit anderen Abfällen und Braunkohle unter Zugabe von Sauerstoff und Wasserdampf bei 800 – 1300 °C erhitzt und die Produkte werden anschließend schlagartig abgekühlt. So entstehen sowohl 60 % Methanol als auch 40 % Gase, die zur Stromerzeugung genutzt werden. Als weitere Varianten seien noch das PARAK-Verfahren[70] zur Gewinnung von Paraffinen, das BP-Verfahren[71] zur Erzeugung von Co-Feed für Steam- und FCC-Cracker und das BASF-Verfahren[72] zur Gewinnung von Naphtha erwähnt.

4.2.5 Pyrolyse

Die thermische Zersetzung unter Sauerstoffausschluss nennt man Pyrolyse. Hierbei werden unter Zufuhr von thermischer Energie chemische Bindungen aufgebrochen, so dass niedermolekularere Verbindungen entstehen. Im Gegensatz zur exothermen Verbrennung kommt es nicht zu einem vollständigen Abbau. So lässt sich die Molekülstruktur der Produkte gezielt, beispielsweise über die Reaktionstemperatur oder die Verweilzeit, steuern. Auf Grund der Bindungsenergie kommt es bei

Kohlenwasserstoffen zuerst zu einer Spaltung in der Hauptkette (Bindungsenergie C-C-Einfachbindung: 330 – 380 $kJ \cdot mol^{-1}$) und erst bei höherer Energiezufuhr zu einer Wasserstoffabspaltung (Bindungsenergie C-H-Bindung: 370 – 440 $kJ \cdot mol^{-1}$). Die Reaktion verläuft also endotherm.

Bereits 1934 wurde von Rice und Herzfeld der Mechanismus der Spaltung von Paraffinen beschrieben.[73] Demnach kommt es zu einem freien Radikalkettenmechanismus. Neun Jahre später ergänzten sie die Berücksichtigung von Radikalisomerisierungen, wobei auch die Pyrolyse von höheren Alkanen beschrieben wurde.[74] Die einzelnen Reaktionsschritte verlaufen üblicherweise auch bei der Pyrolyse von Alkanen nach dem Muster: Startreaktion, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch. Die Startreaktion erfolgt durch eine zufällige homolytische Spaltung, meist der C-C-Hauptkette. Die Kettenfortpflanzung erfolgt durch Wasserstoffabstraktion unter Bildung eines gesättigten Moleküls, durch Spaltung einer C-C-Bindung in *b*-Position zum Radikal unter Bildung eines Olefins oder durch die Addition des Radikals an ein Olefin. Ebenso kann es zu Isomerisierungsreaktionen kommen. Zum Kettenabbruch kommt es durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Radikale. Neben diesen als Primärreaktionen bezeichneten Vorgängen kann es auch zu Sekundärreaktionen kommen, welche nicht radikalisch verlaufen müssen.

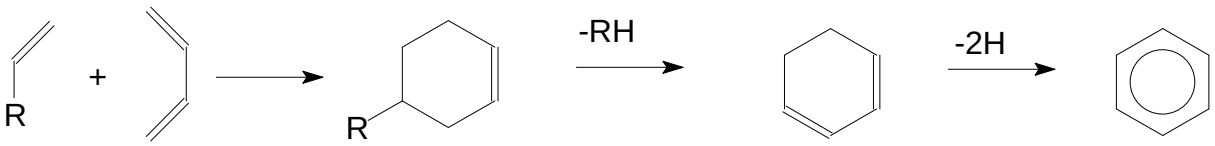


Abbildung 4.9: Diels-Alder-Mechanismus als mögliche Sekundärreaktion.

Letztere sind vor allem für die Bildung von aromatischen Verbindungen nach dem Diels-Alder-Mechanismus verantwortlich.[75] Hier kommt es aus einem 1,3-Alkadien und einem Alken zur Bildung eines Cyclohexen-Derivates, das anschließend durch Dehydrierung aromatisiert wird (vgl. Abbildung 4.9).

4.2.5.1 Pyrolyse-Reaktoren

Je nach Eintragsmaterial und Zielprodukt kommen unterschiedliche Reaktortypen für die Pyrolyse von Kunststoffen zum Einsatz.[76] Auf Grund der hohen Viskosität des Eintragsmaterials müssen gängige Systeme wie etwa der Festbettreaktor modifiziert werden. Hier werden als Träger

hochsiedende Schmieröle eingesetzt. Allerdings darf der Kunststoffanteil einen Wert von etwa 10 % nicht überschreiten, da es sonst zu einer drastischen Erhöhung der Viskosität kommt. Zur Lösung des Viskositätsproblems setzt man häufig beheizte horizontale Schneckenreaktoren ein, mit denen man durch die Schneckendrehzahl zusätzlich die Verweilzeit einstellen kann.[77] Weitere Varianten sind vertikale Schachtöfen,[78] die allerdings auf Grund ihrer geringen Wärmeübertragung vielfach parallel geschaltet werden müssen, oder auch beheizte Drehrohröfen.[79] Diese erfordern jedoch ebenfalls auf Grund des geringen Wärmeübergangs hohe Verweilzeiten und liefern bedingt durch den Temperaturgradienten im Rohr ein weites Produktspektrum. Ein Reaktor, der im Gegensatz dazu einen hohen Wärmeübergang und konstante Pyrolysetemperaturen liefert, ist der Wirbelschichtreaktor.[80-82] So lassen sich zum einen definierte Produktspektren liefern und zum anderen ist die Dimensionierung auf Grund der hohen Wärme- und Stoffübergänge verglichen mit andern Reaktortypen gering.

4.2.5.2 Das Hamburger Wirbelschichtverfahren

Mit Beginn der 70er Jahre wurde die Forschung im Bereich der Pyrolyse an der Universität Hamburg begonnen. Hieraus entwickelten Sinn und Kaminsky das Hamburger Wirbelschichtverfahren.[83-86] Bei diesem Verfahren werden organische Materialien in einer indirekt beheizten Wirbelschicht aus Quarzsand thermisch zersetzt. Abbildung 4.10 zeigt das Fließbild des Hamburger Wirbelschichtprozesses im Technikumsmaßstab. Die Anlage ist ausgelegt für einen Umsatz von circa 40 $kg \cdot h^{-1}$. Die Fluidisierung erfolgt durch Inertgase wie etwa Stickstoff oder Argon, durch Wasserdampf oder durch im Kreis geführtes, während der Reaktion entstandenes Pyrolysegas. Beheizt wird das Wirbelbett über in den Quarzsand eintauchende Strahlheizrohre, die entweder mit Propan oder Pyrolysegas, das in Gasometer zwischengespeichert werden kann, gespeist werden. Die Verweilzeit im Reaktor lässt sich über den Volumenstrom des Wirbelgases und die Korngröße des Wirbelsandes steuern. Neben Quarzsand wurden auch Medien mit katalytischer Wirkung wie etwa Zeolithe erprobt.[87]

Das Verfahren wurde bereits erfolgreich für diverse Einsatzmaterialien und Zielprodukte angewendet. So liefert es bei sortenreinen Kunststoffen hohe Ausbeuten an Monomeren, wie zum Beispiel bei Polystyrol[87,88], Polymethylmethacrylat[89-91] oder Polytetrafluorethylen[92,93].

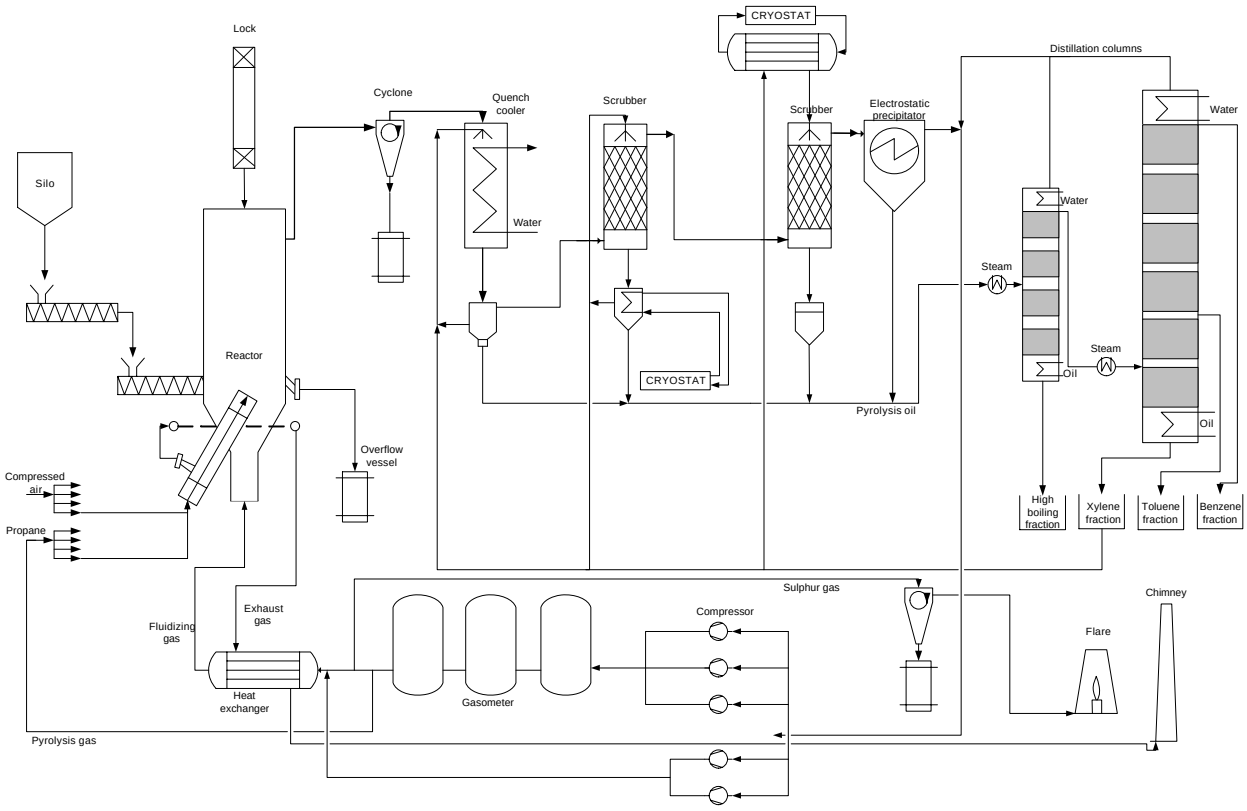


Abbildung 4.10: Fließbild der Hamburger Technikumswirbelschichtanlage.

Ebenso wurden Untersuchungen zur Pyrolyse von Polyolefinen durchgeführt. Zielprodukte waren hierbei Aromaten[94,95], Olefine[96,97] oder aliphatische Wachse[81]. Neben der Verwertung von Altkunststoffen wurde die Wirbelschichtpyrolyse auch für die Umwandlung von diversen anderen Materialien eingesetzt, nämlich für Biomassen wie Raps[98] oder Holz[99,100], für Klärschlämme[101], für Ölschlämme[102,103], Ölschiefer[104,105] und für Altreifen[106-108].

5 AUFGABENSTELLUNG

Amorphe Varianten der Cycloolefin-Copolymere haben sich inzwischen industriell am Markt etabliert.[58] Dennoch weisen sie gegenüber den in dieser Arbeit betrachteten teilkristallinen Varianten einige nachteilige Eigenschaften auf. Zu nennen sind hier beispielsweise ihre Beständigkeit gegenüber unpolaren Lösemitteln oder ihre mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen.[54]

Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war es, teilkristalline Ethen/Norbornen-Copolymere herzustellen, die eine besonders hohe Stereoregularität und hohe Alternanz aufweisen, so dass sie auch schon bei niedrigen Comonomeranteilen Schmelzpunkte zeigen. Hierzu wurden hochsubstituierte C_1-symmetrische Zirkonocene eingesetzt, von denen in einem Liganden-Screening der Einfluss der Katalysatorstruktur systematisch auf die Copolymereigenschaften untersucht werden sollte. Es galt ebenso zu klären, inwieweit eine Substitution an den Liganden eine Voraussetzung für die Bildung von stereoregulären Strukturen und damit die Bedingung zur Kristallisation ist. Des Weiteren sollten durch detaillierte NMR-Untersuchungen offene Fragen bezüglich der Mikrostruktur und des Polymerisationsmechanismus geklärt werden. Schließlich galt es, die Einflüsse der Polymerisationstemperatur und des Comonomeranteils im Polymerisationsansatz systematisch zu untersuchen und daraus optimale Polymerisationsbedingungen zu entwickeln.

Wie sich durch zahlreiche Untersuchungen bezüglich der Mikrostruktur von Ethen/Norbornen-Copolymeren gezeigt hat, sind die makroskopischen Eigenschaften stark vom Comonomeranteil X_N abhängig. Zur Bestimmung dieser Größe wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren entwickelt, die sich beispielsweise analytischer Methoden wie NMR, DSC oder GPC bedienen. Allen ist jedoch gemein, dass sie auf Grund von Löslichkeitsproblemen oder Zersetzungsproblemen nicht den gesamten möglichen Einbaubereich von Cycloolefin-Copolymeren analytisch abdecken können. So war es im zweiten Teil dieser Arbeit das Ziel, eine auf der Pyrolyse basierende analytische Methode zu entwickeln, die eine Bestimmung von X_N ermöglicht, jedoch nicht durch die genannten Probleme begrenzt ist. Hierzu sollte mit Hilfe der Py-GC/MS durch die Analyse der Depolymerisationsprodukte dieser Copolymere ein neues Verfahren eingeführt und anschließend mit den traditionellen Verfahren, soweit diese es zulassen, auf seine Zuverlässigkeit überprüft werden.

Obwohl Cycloolefin-Copolymere erst seit wenigen Jahren industriell hergestellt werden, erzielen sie auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften jährlich überdurchschnittliche Wachstumsraten.[109] So scheint es sinnvoll, schon heute über geeignete Recyclingkonzepte dieser Polymere nachzudenken. Getrieben durch immer strengere Vorschriften, die eine Deponierung von organischen Abfällen praktisch verbieten, ist vor allem eine chemische Verwertung zukünftig als sinnvoll zu erachten.

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit war es daher das Ziel, zu untersuchen, ob sich die Wirbelschichtpyrolyse nach dem *Hamburger Verfahren* als geeignete Methode zur chemischen Wiederverwertung dieses Polymerabfalls eignet.

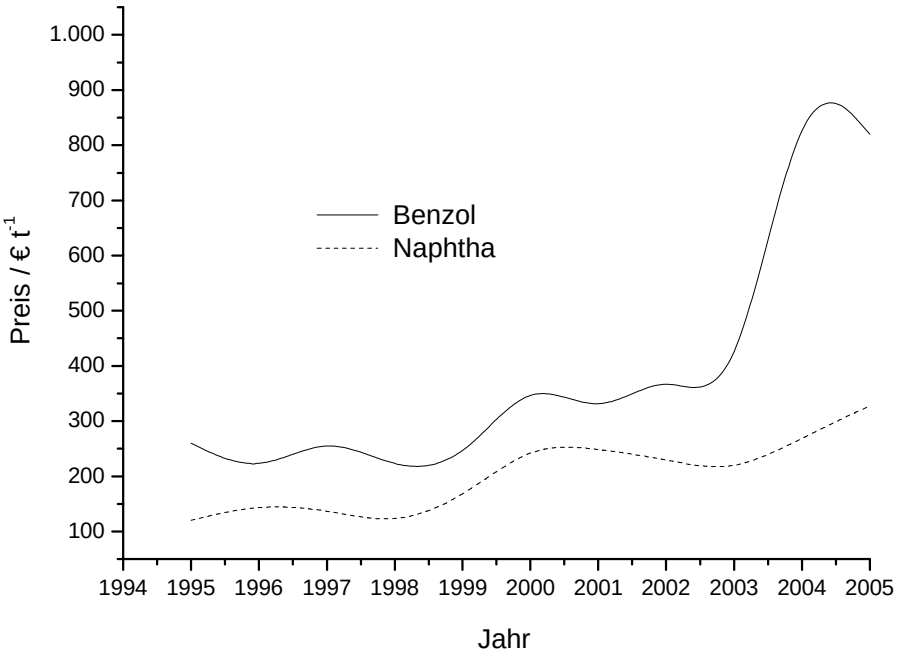


Abbildung 5.1: Preisentwicklung von Naphtha und Benzol in Westeuropa innerhalb der letzten 10 Jahre.[110]

Getrieben durch den sich etwa seit drei Jahren rasant vom Naphtha-Preis abkoppelnden Aromatenpreis sollte erforscht werden, ob Pyrolyseprodukte von Ethen/Norbornen-Copolymeren sich als Aromatenlieferanten anbieten. In Abbildung 5.1 ist die Preisentwicklung von Naphtha und Benzol gegenübergestellt. Während sich der Preis für Naphtha auf Grund der engen Kopplung an den Rohölpreis von 2003 bis 2005 nahezu verdoppelt hat, ist es beim Benzol sogar zu einer Vervierfachung des Preises gekommen. Dieses liegt vor allem an der starken Nachfrage des Rohstoffes im Bereich aromatischer Polymere wie etwa Polystyrol oder Polyurethan sowie als

Additiv bei Kraftstoffen zur Erhöhung der Oktanzahl. Schätzungen zur Folge wird sich dieser Trend in den nächsten Jahren fortsetzen.[111] So sollten im Rahmen dieser Arbeit optimale Versuchsparameter für die Umwandlung von Ethen/Norbornen-Copolymeren zu aromatischen Ölen entwickelt werden. Des Weiteren galt es, die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte detailliert zu analysieren und hieraus Rückschlüsse über den Mechanismus der Depolymerisation abzuleiten.

6 SYNTHESE VON ALTERNIERENDEN ETHEN/NORBORNEN-COPOLYMEREN

Auf Grund der besonderen Eigenschaften von Ethen/Norbornen-Copolymeren und des daraus resultierenden Interesses von Seiten der Industrie und akademischen Forschungseinrichtungen sind zahlreiche Veröffentlichungen zur Darstellung dieser cyclischen Copolymere erschienen. Diesbezüglich wurden die unterschiedlichsten Katalysatorsysteme zur Synthese dieses Copolymers untersucht. Am weitesten verbreitet sind Systeme auf Basis von Metallocenen, Halb-Sandwich-Verbindungen oder constrained-geometry-Katalysatoren (CGC) jeweils in Verbindung mit Methylaluminoxan.[112] Andere Ansätze beschäftigen sich mit der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter MAO-freien Bedingungen wie etwa durch α-Diimin-Komplexe des Ni(II)[113] oder des Pd(II)[114] sowie durch Dicarbollid-Komplexe des Titans oder des Zirkoniums.[115]

Über alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere wurde 1994 erstmals von Cherdron berichtet.[52] Für diese alternierenden Copolymere ist der Einsatz von zwei Katalysatortypen denkbar: Katalysatoren mit homotopen oder mit heterotopen Seiten.[116] Bei den Katalysatoren mit homotopen Seiten handelt es sich um Systeme mit C_S- oder C_2-Symmetrie.

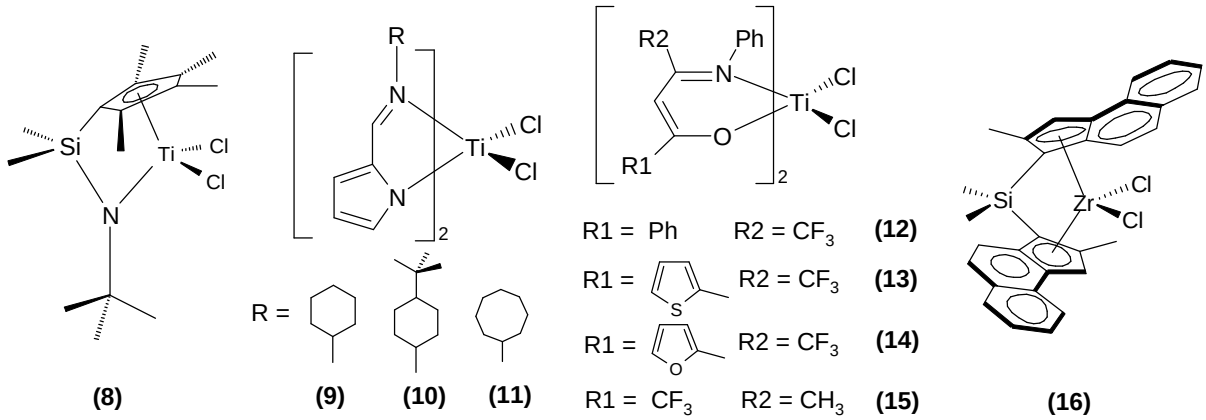
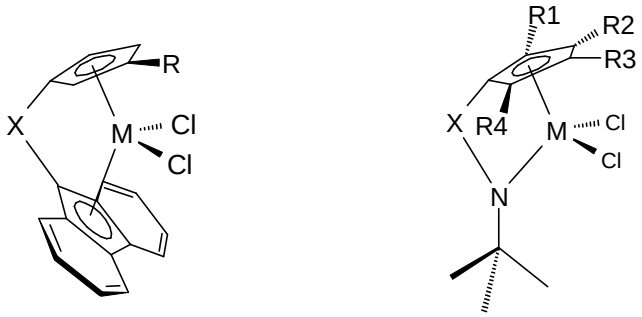


Abbildung 6.1: Katalysatoren mit homotopen Seiten zur Synthese alternierender Ethen/Norbornen-Copolymere.

In Abbildung 6.1 sind die Strukturen ausgewählter Beispiele für derartige Katalysatoren dargestellt. Bei **8** handelt es sich um den constrained-geometry-Katalysator (CGC) $Me_2Si(Me_4Cp)(N^tBu)TiCl_2$ mit C_S-Symmetrie, der sich durch seine hohen Aktivitäten auszeichnet, jedoch ataktische Produkte liefert.[117] Andere C_S-symmetrische Varianten sind die Typen **9-11**. Diese Bis(pyrrolid-imin)Ti-Komplexe synthetisieren alternierende E/N-Copolymere im Sinne einer lebenden Polymerisation mit Polydispersitäten von unter 1,2.[118-120] Eine weitere neue Variante von C_2-symmetrischen Systemen sind die Typen **12-15**. Diese neuartigen Ti-Komplexe mit zwei nicht-symmetrischen zweizähnigen beta-Enaminoketonato-(N,O)-Liganden zeigen in Verbindung mit modifiziertem MAO (MMAO) eine quasi-lebende Copolymerisation von Ethen und Norbornen bei Raumtemperatur mit hohen Molekulargewichten und engen Molmassenverteilungen.[121] Hauptsächlich isotaktisch alternierende Copolymere liefert das C_2-symmetrische Metallocen **16**. Dieser *rac*-Me_2Si(2-Me-[*e*]-benzindenyl)$_2ZrCl_2$-Komplex zeigt bei geringer Aktivität fast ausschließlich *meso*-NEN-Sequenzen, wobei überraschenderweise bei der Bildung von Norbornenblöcken hauptsächlich Triaden statt Diaden beobachtet werden.[122]

Die andere Variante von Katalysatoren zur Herstellung alternierender Ethen/Norbornen-Copolymere sind heterotope Typen mit C_1-Symmetrie. In Abbildung 6.2 ist die allgemeine Form derartiger Katalysatoren dargestellt.



(17) **(18)**

Abbildung 6.2: Katalysatoren mit heterotopen Seiten zur Synthese alternierender Ethen/Norbornen-Copolymere (allgemeine Form); M = Metallzentrum, R = Rest.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich intensiv mit verschiedenen Varianten dieser Katalysatoren beschäftigt. Arndt[123] sowie Fink[124] haben Zirkonocene auf Basis von **17** [Me_2C(3-R-Cp)(Flu)]$ZrCl_2$, (R = Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu) untersucht. Sie konnten unter einem starken Norbornenüberschuss hoch isotaktisch alternierende Produkte herstellen, die teilweise ab einem Norborneneinbau von mehr als 37 mol% Schmelztemperaturen von 270 bis 320 °C aufweisen.

Harrington und Crowther synthetisierten ebenfalls teilkristalline E/N-Copolymere mit Katalysatoren auf Basis von **18** μ-$Me_2Si(3\text{-}^tBuCp)(NAdam)MMe_2$ (M = Zr, Hf), die Glasübergangstemperaturen von 110 °C und Schmelztemperaturen von 240 °C zeigen.[54] Weitere Varianten dieses Katalysators wurden von McKnight und Waymouth untersucht.[117] Sie konnten mit den Systemen $Me_2Si(Cp')(N^tBu)TiCl_2$ (Cp' = 2,4-Me_2Cp, 3-^{t}BuCp, Ind) zeigen, dass weniger der Comonomereinbau, sondern vielmehr die Isotaxie des Polymers von der Art der Substitution am Cyclopentadienyl abhängig ist. So nimmt der isotaktische Anteil im Polymer mit sperrigen Substituenten zu und erreicht mit dem Indenyl ihren höchsten Wert. Im Gegensatz hierzu untersuchte Tran systematisch den Einfluss des Substituenten am Stickstoff.[55] Während das System $Me_2Si(3\text{-}^tBuCp)(N^tBu)TiCl_2$ noch rein amorphe Copolymere liefert, führt der $C_{12}H_{23}$-Ligand am Stickstoff zu einer hinreichenden Erhöhung der Stereoregularität, um kristalline Phasen auszubilden. Dieser Effekt lässt sich durch einen Adamantyl-Liganden noch weiter steigern. Es lassen sich ausschließlich isotaktische Sequenzen detektieren, was zu teilkristallinen Polymeren ab einem Norbornenanteil von mindestens 40 mol% führt. Neben einer gesteigerten Selektivität nimmt auch der Norborneneinbau zu.

6.1 Katalysatorauswahl

Um systematisch den Einfluss sowohl der Liganden als auch der Verbrückung von Katalysatoren auf Basis des Systems **17** zu untersuchen, wurden fünf verschiedene silylverbrückte Varianten ausgewählt.

Vier (**2-5**) dieser in Abbildung 6.3 dargestellten C_1-symmetrischen Systeme wurden von Heuer erstmals in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und von ihm für die Polymerisation von Ethen/Propen-Copolymeren eingesetzt.[125] Auf Grund der substituierten Fluorenyl-Liganden ist auch bei der Copolymerisation von Ethen und Norbornen eine Steigerung der Stereospezifität gegenüber dem Referenzsystem **1** zu erwarten. Es sollte untersucht werden, ob sich dieses auch auf eine Steigerung der Alternanz auswirkt und damit schon bei geringem Comonomeranteil Schmelzpunkte zu beobachten sind. Auf Grund des Liganden sollte es erst bei sehr hohen Norbornenanteilen im Polymer zur Bildung von Norbornenblöcken, die eine Kristallisation behindern, kommen.

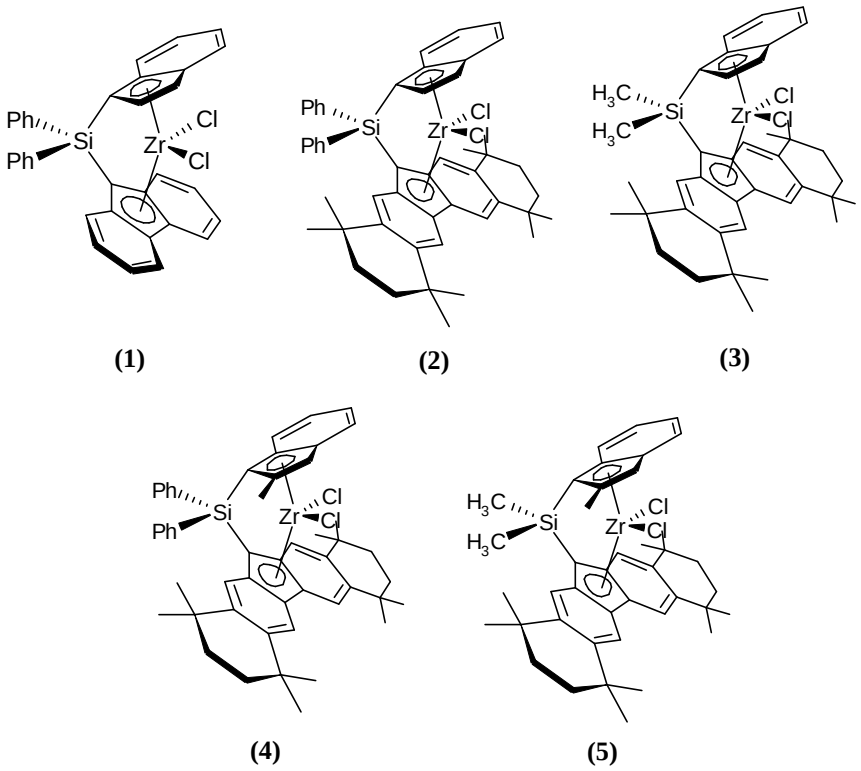


Abbildung 6.3: Strukturen der in dieser Arbeit eingesetzten C_1-symmetrischen Metallocene.

Des Weiteren galt es, den Einfluss der Diphenylsilylverbrückung der Systeme **2** und **4** zu untersuchen und zu überprüfen, ob es möglich ist, mit der 2-Methyl-Substitution am Indenyl **4** und **5** einem zu erwartenden Abfall der Molmassen entgegenzuwirken, wie es schon in der Literatur bei Polypropenelastomeren beschrieben wurde.[126]

6.2 Reaktionsbedingungen

Um den Einfluss der Katalysatorliganden und der Verbrückung systematisch zu untersuchen, wurden möglichst viele Polymerisationsparameter konstant gehalten. So wurde die Cokatalysatorkonzentration bei allen Versuchen bei 1 $g \cdot L^{-1}$ gehalten. Somit ist sichergestellt, dass das Aluminium/Zirkonium-Verhältnis bei allen Polymerisationen bei einem Wert von mehreren Hundert liegt und so das Methylaluminoxan auch noch die Funktion als Scavenger erfüllt. Alle Versuche wurden in Toluol in einem Volumen von 200 mL durchgeführt. Bei der Reaktionsführung handelt es sich um einen Semi-Batch-Prozess, bei dem das Norbornen vorgelegt und das Ethen bei konstantem Druck nachdosiert wurde. Der Fluss wurde über einen Mass-Flow-

Controller überwacht. Somit musste für die Einhaltung eines nahezu konstanten Monomerverhältnisses während der gesamten Reaktion der Umsatz des Comonomers Norbornens beachtet werden. Dieser wurde über den Ethenfluss und den zu erwartenden Einbau online über eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Software (PolyControl) berechnet und überwacht. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, dass der Norbornenumsatz einen Wert von 5 mol% nicht überschreitet. Gegebenenfalls wurde die Reaktion frühzeitig abgebrochen.

Da die Aktivierung der Katalysatoren stark von Parametern wie Polymerisationstemperatur und Comonomerkonzentration abhängt, wurden die Polymerisationen mit einer Reaktionsdauer von einer bis sechs Stunden durchgeführt.

Auf Grund der starken Unterschiede der Aktivität wurde die Katalysatorkonzentration in einem Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1} variiert, um eine für die Analytik ausreichend große Mengen Polymer herstellen zu können.

6.3 Copolymerisation bei Variation des Comonomeranteils im Ansatz x_N

Wie in anderen Arbeiten gezeigt wurde, ist einer der dominierenden Parameter für den Comonomeranteil im Polymer die Zusammensetzung des Ansatzes.[123] Daher wurde der Comonomeranteil im Ansatz x_N über einen weiten Bereich variiert, um die Auswirkungen auf den Einbau, die Aktivität, die Mikrostruktur, die thermischen Eigenschaften, die Molmasse und die Polydispersität zu untersuchen. Es wurden Versuche bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und Monomerverhältnissen x_N von 0,2/0,4/0,6/0,8/0,95/0,99/0,999 und für die Homopolymerisationen des Ethens und des Norbornens durchgeführt.

Eine detaillierte Zusammenstellung der Versuchsbedingungen kann im Anhang A.2 eingesehen werden.

6.3.1 Bestimmung des Norborneneinbaus

Einer der wichtigsten Faktoren für die makroskopischen Eigenschaften von Ethen/Norbornen-Copolymeren ist der Comonomeranteil in der Hauptkette. Zur Bestimmung wurden verschiedene

Verfahren entwickelt (vgl. Kapitel 7.1). Als eine bedeutende Variante ist die ^{13}C NMR-Spektroskopie zu betrachten, da sie neben dem Comonomeranteil zusätzlich noch Aussagen über die Mikrostruktur der Polymere liefert. Durch die Zuordnung der Signalgruppen zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen wurde es möglich, den Norbornenanteil im Polymer aus den ^{13}C NMR-Spektren zu berechnen.

Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome in Ethen/Norbornen-Copolymeren ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Da die Insertion bei Metallocenen vinylisch unter Doppelbindungsöffnung verläuft, bleibt der Bicyclus bei dieser Art der Polymerisation erhalten.

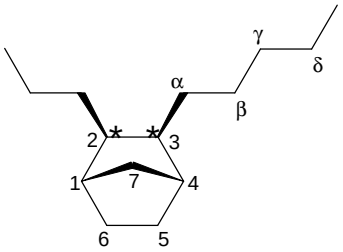


Abbildung 6.4: Bezeichnung der Kohlenstoffatome eines Ethen/Norbornen-Copolymers. C1 bis C7 beschreiben die Kohlenstoffe des 2,3-*cis-exo*-insertierten Norbornens und Cα bis Cδ die des Ethens. Auf Grund der Chiralität der Kohlenstoffatome C2 und C3 sind diese mit * gekennzeichnet.

Tabelle 6.1: Signalbereiche A bis D und Zuordnung der entsprechenden Kohlenstoffatome C1 bis C7 und Cα bis Cδ.

Signalbereich	***d*** **^{13}C / ppm**	**Zuordnung**
A	56,0 – 44,8	C2, C3
B	44,8 – 36,8	C1, C4
C	36,8 – 32,8	C7
D	32,8 – 10,0	C5, C6, Cα, Cβ, Cγ, Cδ

Das Norbornen weist also eine 2,3-*cis-exo*-Orientierung auf. Dieses führt zur Ausbildung zweier benachbarter stereogener Zentren (mit * bezeichnet), so dass sich bei isolierten und alternierenden Norborneneinheiten Copolymere unterschiedlicher Taktizität ausbilden können.

In Tabelle 6.1 ist die Unterteilung in die vier Signalbereiche A bis D sowie die entsprechende Zuordnung zu den Kohlenstoffatomen der Norbornens (C1 bis C7) beziehungsweise des Ethens (Cα bis Cδ) angegeben. Die Spektren wurden mit ^{1}H breitbandentkoppelten ^{13}C NMR-Messungen (BB) aufgenommen. Auf Grund des so genannten Nuclear Overhauser Effects (NOE) kann es

jedoch durch das Einstrahlen der Protonensättigungsfrequenz zu einer Signalintensitätszunahme um bis zu 200 % gegenüber nicht entkoppelten Spektren kommen.[127] Da sich die Intensitätszunahme jedoch auf jede Sorte von Kohlenstoffkernen unterschiedlich auswirkt, muss bei dieser Messmethode gewährleistet sein, dass sich der NOE auf alle betrachteten Kohlenstoffe in gleicher Weise auswirkt. Dieses konnte von Beulich für Ethen/Norbornen-Copolymere gezeigt werden, indem ^{13}C IGated-NMR-Spektren (Inverse Gated Decoupling) und BB-Spektren miteinander verglichen wurden.[128]

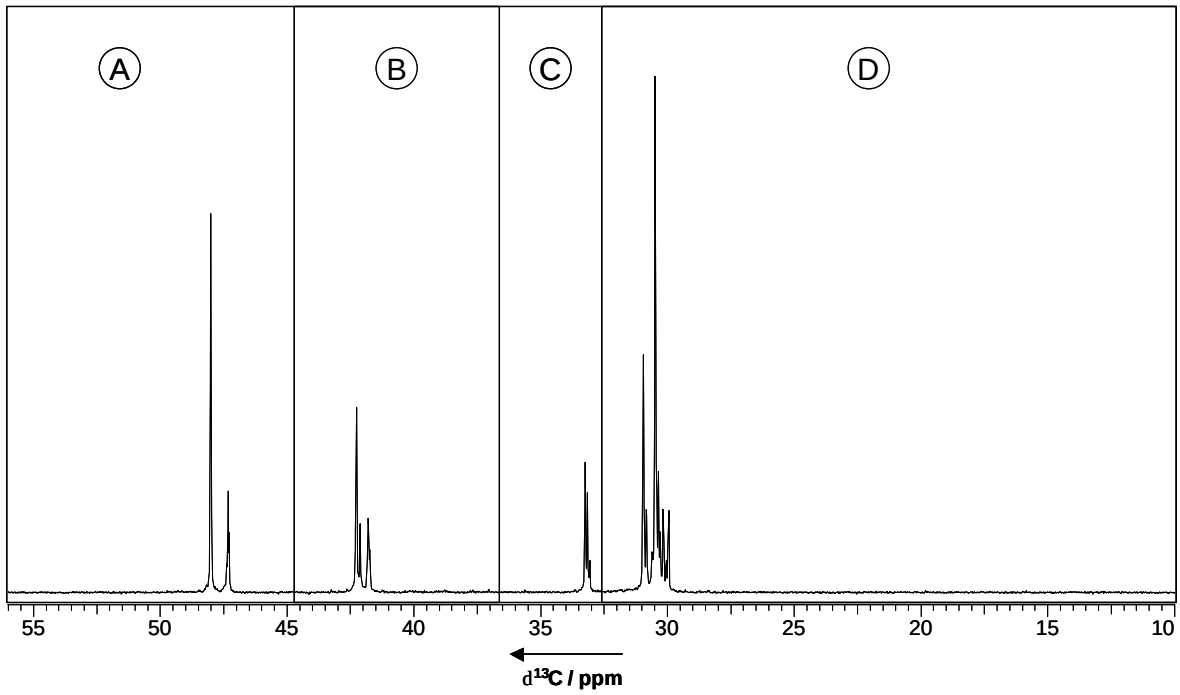


Abbildung 6.5: ^{13}C NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol mit der Separation der Signalbereiche A bis D.

Auf Grund der Pulsfolge der IGated-Messungen lässt sich der NOE unterdrücken und liefert so Spektren ohne Intensitätszunahme. In der Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die weniger zeitintensiven ^{1}H breitbandentkoppelten Spektren lediglich eine Fehlerbehaftung von weniger als 2 % aufweisen, so dass im Rahmen dieser Arbeit alle Messungen nach dieser Methode durchgeführt wurden.

Die Berechnung des Comonomereinbaus wurde nach folgender Formel durchgeführt:

$$X_N = \frac{[I(C2,C3)+I(C1,C4)+I(C7)]/5}{[I(C5,C6)+I(C_\alpha,C_\beta,C_\gamma,C_\delta)]/2} = \frac{I(A)+I(B)+I(C)}{2.5\cdot I(D)} \qquad (\text{Gl. } 6.1)$$

Die Intensität der Kohlenstoffsignale beziehungsweise der Signalbereiche A bis D ist hierbei mit *I* bezeichnet. Die Formel gilt für alle Ethen/Norbornen-Copolymere ohne Ethenverzweigungen.

Das Einbauverhalten der Katalysatoren **1** bis **5** ist in Form von Copolymerisationsdiagrammen in Abbildung 6.6 dargestellt. Auf Grund der sehr ähnlichen Struktur der Katalysatoren zeigen alle Varianten einen annähernd gleichen Einbau des Comonomers. Trotz eines sehr hohen Überschusses an Norbornen im Ansatz (x_N = 0,999) ist es nicht möglich, perfekt alternierende Ethen/Norbornen-Coplymere (X_N = 0,5) zu synthetisieren. Der maximale Einbau unter diesen Bedingungen liegt in einem Bereich von etwa 40 mol%. Überraschenderweise lassen sich mit allen Katalysatoren Norbornen-Homopolymere herstellen, die jedoch auf Grund ihrer Unlöslichkeit der hochauflösenden NMR-Spektroskopie nicht zugänglich sind. So ist also theoretisch eine Norbornenblockbildung auch bei der Copolymerisation möglich.

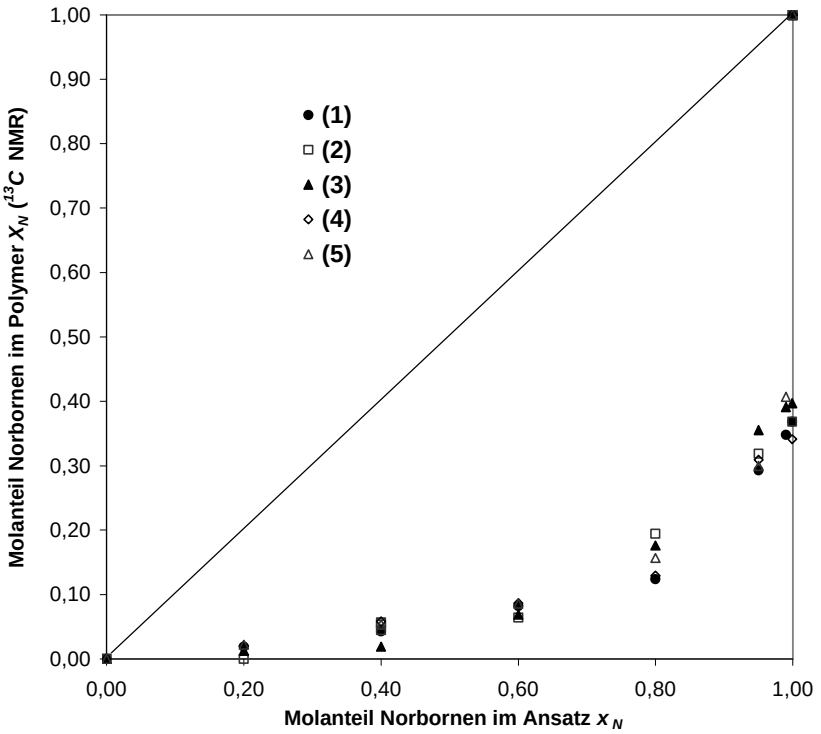


Abbildung 6.6: Copolymerisationsdiagramme der Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren **1** bis **5** bei 30 °C in Toluol.

Typisch für diese Art der Metallocen/MAO-Katalysatoren ist die bessere Koordination des Ethens gegenüber dem Norbornen am aktiven Zentrum, was zu einem bevorzugten Einbau des Ethens

führt. So sind deutliche Norbornenüberschüsse im Ansatz nötig, um einen hohen Norbornenanteil im Polymer zu erzielen.

Obwohl der Comonomereinbau bei den Katalysatoren **2** und **3** etwas höher ist als bei den anderen Metallocenvarianten, lässt sich insgesamt kein eindeutiger Einfluss der Liganden auf das Einbauverhalten des Norbornens feststellen. Es scheint lediglich bei den hochsubstituierten Varianten zu einer etwas erschwerten Koordination des sperrigen Norbornens an das Metallzentrum zu kommen, was den Comonomeranteil im Polymer bei gleicher Ansatzzusammensetzung senkt.

6.3.2 Bestimmung der Mikrostruktur

Seit der erfolgreichen Synthese von Ethen / Norbornen-Copolymeren mit Metallocenen zu Beginn der 90er Jahre durch Kaminsky et al.,[50,53,129] haben sich zahlreiche Arbeitsgruppen intensiv mit der Aufklärung der Mikrostruktur beschäftigt.

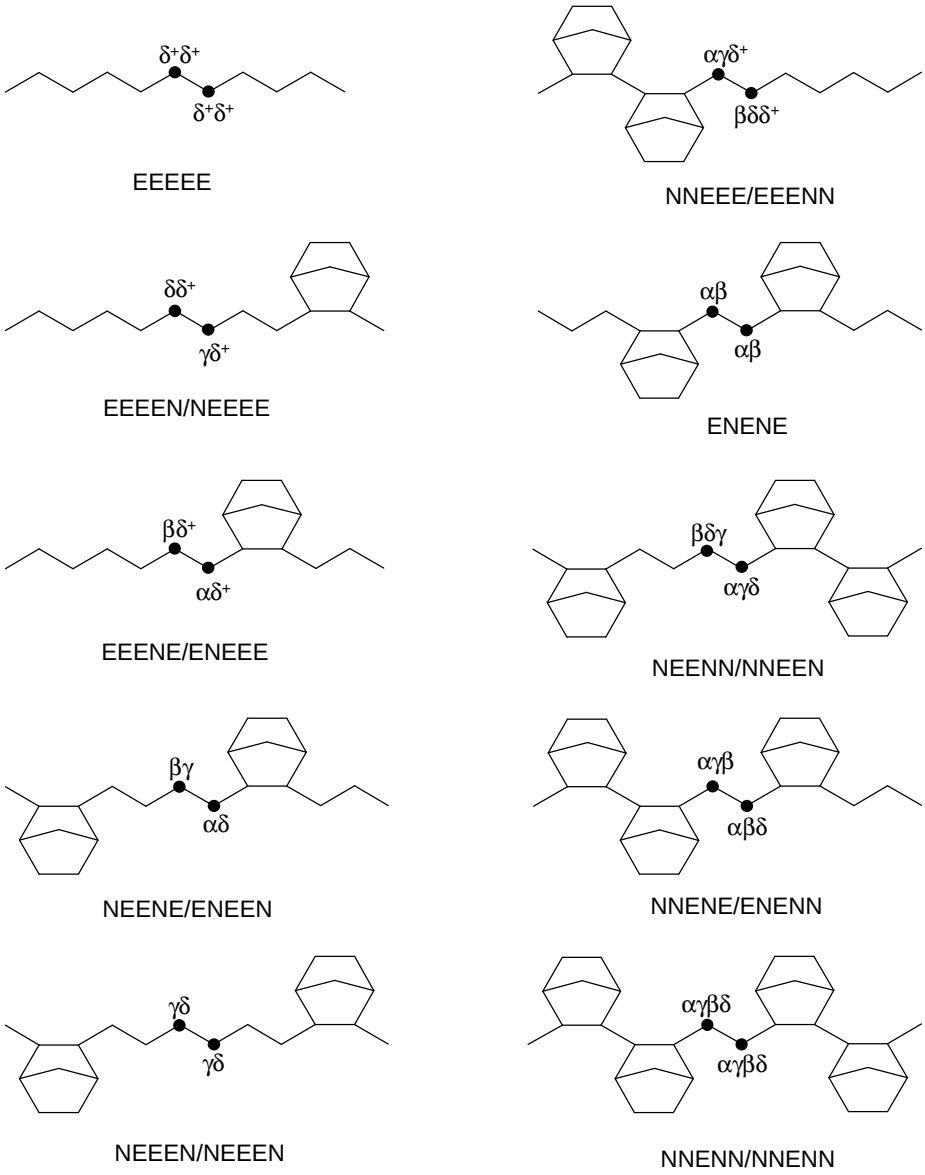


Abbildung 6.7: Darstellung der zehn ethenzentrierten Pentaden und Bezeichnung der Kohlenstoffatome der Ethen-Einheit bei Ethen / Norbornen-Copolymeren.

Zu nennen sind hier die Arbeiten von Arndt-Rosenau et al., in denen es gelang, durch die Synthese von Norbornen-Hydrodi- und -trimeren vor allem Norbornenblockstrukturen zuzuordnen.[123,128,130,131] Tritto et. al. konnten ebenfalls durch den Einsatz verschiedener Metallocene

und constrained-geometry-Katalysatoren große Fortschritte bei der Zuordnung der Signale erzielen.[132-142] Durch die Verwendung von ^{13}C-angereicherten Monomeren konnten Fink et. al. viele weitere Signale genau zuordnen.[143-145] Ebenfalls von Bedeutung waren die Arbeiten von Bergström und Lasarov, die die Aufklärung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie vorantrieben[146,147] sowie die von MacKnight et al.[148].

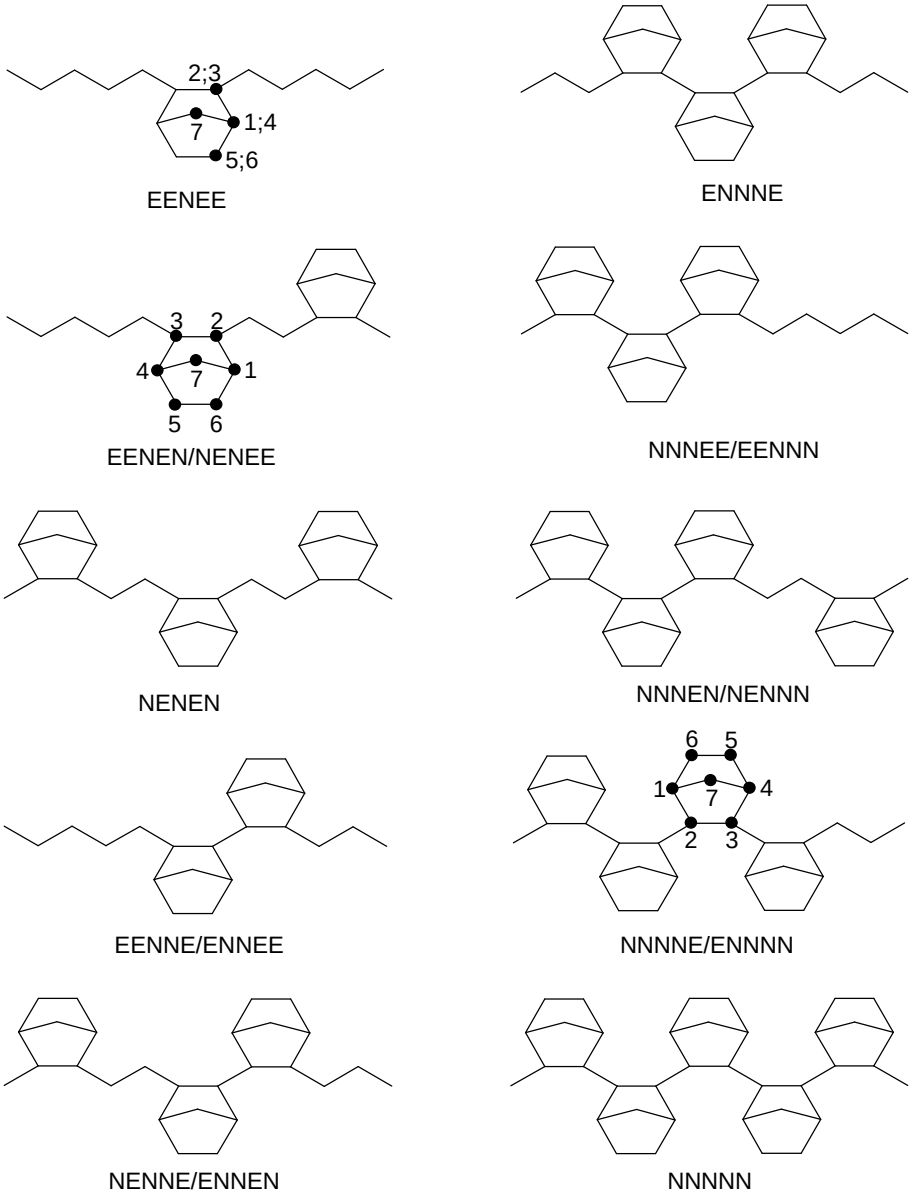


Abbildung 6.8: Darstellung der zehn norbornenzentrierten Pentaden und Bezeichnung der Kohlenstoffatome der Norbornen-Einheit bei Ethen / Norbornen-Copolymeren.

Auf Pentadenniveau ergeben sich unter Vernachlässigung der Stereochemie 20 mögliche verschiedene Strukturen. Hierbei sind 10 ethenzentrierte (vgl. Abbildung 6.7) sowie 10

norbornenzentrierte (vgl. Abbildung 6.8) Varianten denkbar, von denen jeweils sechs asymmetrisch und vier symmetrisch sind. Benannt werden die Pentaden nach den benachbarten Einheiten.[149] Bei den asymmetrischen norbornenzentrierten Einheiten werden die Kohlenstoffatome so benannt, dass C1, C2 und C6 immer näher an der nächsten benachbarten Norbornen-Einheit beziehungsweise den nächsten benachbarten Norbornen-Einheiten sind als C4, C3 und C5 (vgl. Abbildung 6.8 EENEN-/NENEE und NNNNE/ENNNN-Pentaden).

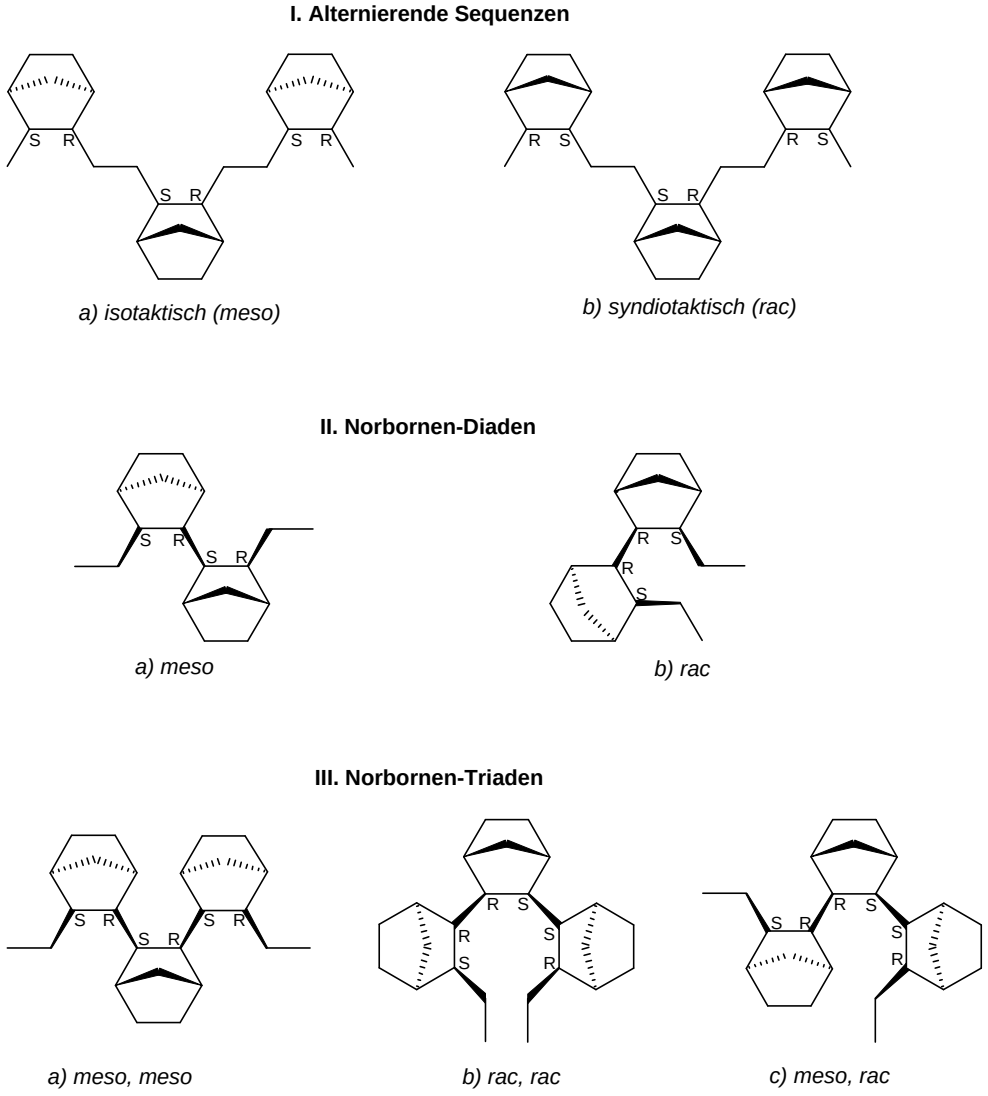


Abbildung 6.9: Mögliche, durch die Stereochemie bedingte Norbornensequenzen.

Aus den ethenzentrierten Pentaden ergibt sich bei den symmetrischen Varianten je ein Signal bei der ^{13}C NMR-Messung, bei den asymmetrischen ergeben sich zwei. Die norbornenzentrierten Pentaden ergeben bei symmetrischer Anordnung vier Signale im Verhältnis 2:2:1:2, während die asymmetrischen sieben, nämlich aus jedem der anisochronen Kohlenstoffatome eins, ergeben.

Insgesamt kann es also zur Bildung von 74 (4·1 + 6·2 ethenzentrierte und 4·4 + 6·7 norbornenzentrierte) Signalen kommen. Unter Berücksichtigung der Stereochemie kommt es noch zu einer weiteren Zunahme der Signale. In Abbildung 6.9 sind die sich aus den Norbornen-Sequenzen ergebenden Möglichkeiten dargestellt. Auf Grund der beiden chiralen Kohlenstoffatome im Norbornen ergeben sich Einheiten, die entweder *racemisch* oder *meso* verknüpft sind, was zu einer weiteren Aufspaltung der Signale führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Signalzuordnung für die oben beschriebenen Strukturelemente analog zu den Untersuchungen von Arndt et al.[123,130] und Fink et al.[124,143-145] vorgenommen.

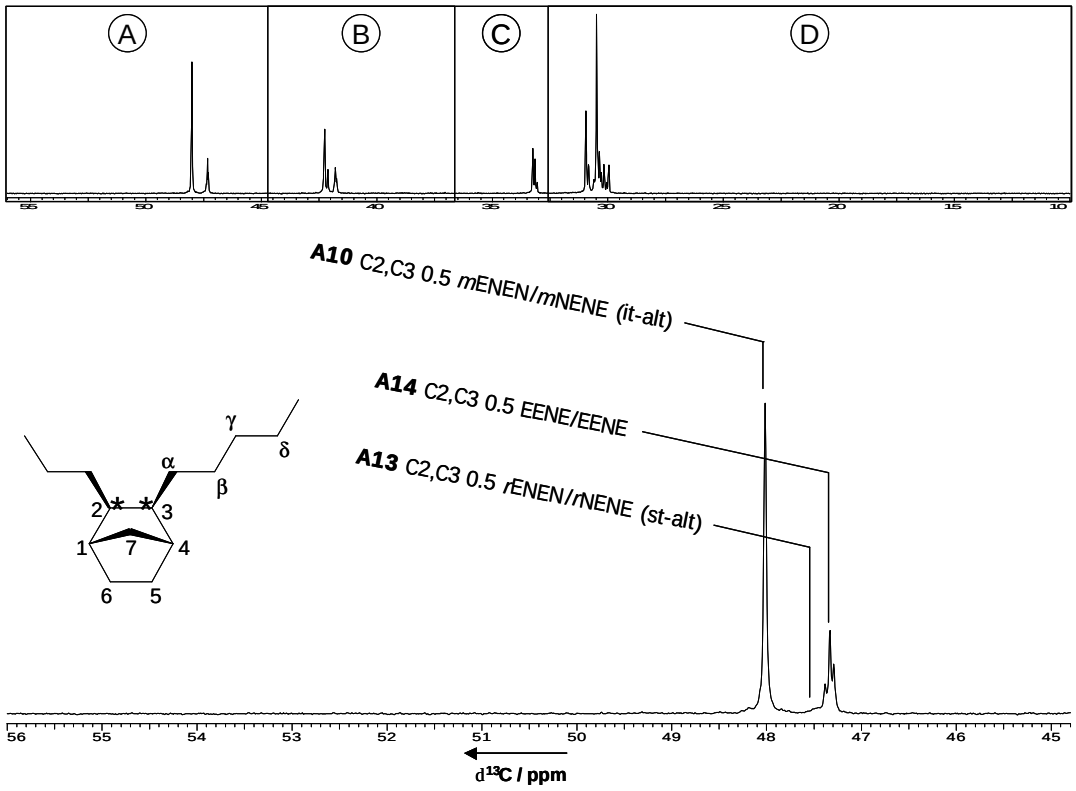


Abbildung 6.10: Signalbereich A mit Signalzuordnung des ^{13}C NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol (X_N = 0,36).

Hierbei wurden die Spektren in die Bereiche A bis D unterteilt und die Signale entsprechend zugeordnet. Abbildung 6.10 zeigt den Signalbereich A eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol. Dieser Bereich beschreibt die Signale der beiden chiralen Kohlenstoffatome des Norbornens C2 und C3.

Tabelle 6.2: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren für den Signalbereich A.

Bereich	**Peak**	d ^{13}C **ppm**	**Pentade**	**C-Atom**
A	1	55,6	*r,m* -ENNNE	C2/C3
	2	55	*m,m* -ENNNE	C2/C3
	3	52	*m,m* -NNNE	C2/C3
	4	51,5	*m,r* -ENNNE	C2/C3
	5	50,4	*m,m* -ENNN	C2/C3
	6	50,3	*r* -ENNE	C2
	7	49,4	*m* -ENNE	C2
	8	48,3	*m* -ENNEN/*m* -NENNE	C3
	9	48,23	*m* -ENNE	C3
	10	48,05	*m,m* -NENEN + 0.5 *m* -EENEN/*m* -NENEE = 0.5 *m* -ENEN/*m* -NENE	C2/C3
	11	47,8	*r* -ENNE	C3
	12	47,7	*m,m* -EENNN	C2/C3
	13	47,55	*r,r* -NENEN + 0.5 *r* -EENEN/*r* -NENEE = 0.5 *r* -ENEN/*r* -NENE	C2/C3
	14	47,35	EENEE + 0.5 EENEN/NENEE = 0.5 EENE/ENEE	C2/C3
	15	45,8	*m,r* -NNNE	C2/C3
	16	44,8	*m,r* -ENNN	C2/C3

In Tabelle 6.2 sind die für diesen Bereich typischen möglichen Signale auf Pentadenniveau dargestellt. Aus dem Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass der Katalysator unter diesen Bedingungen ausschließlich isolierte Norbornensequenzen herstellt. Diese sind wiederum nahezu ausschließlich *meso* verknüpft. Es kommt also vor allem zur Bildung eines Signals der isotaktisch alternierenden norbornenzentrierten Pentade *m*ENEN/*m*NENE (Peak A10) bei 48,05 ppm sowie zum Triplett aus EENEE und 0,5 EENEN/NENEE (Peak A14) bei 47,35 ppm. Sowohl die Signale der Norbornen-Di- und -Triblöcke als auch das der syndiotaktisch alternierenden norbornenzentrierten Pentade *r*ENEN/*r*NENE (Peak A13) bei 47,55 ppm fehlen.

Der Signalbereich B, der die C1 und C4 Kohlenstoffatome des Norbornens beschreibt, ist in Abbildung 6.11 dargestellt, die dazugehörige Zuordnung der Signale in Tabelle 6.3. Auch hier sind lediglich *meso* verknüpfte Norbornensequenzen zu detektieren (Peak B5 und B6).

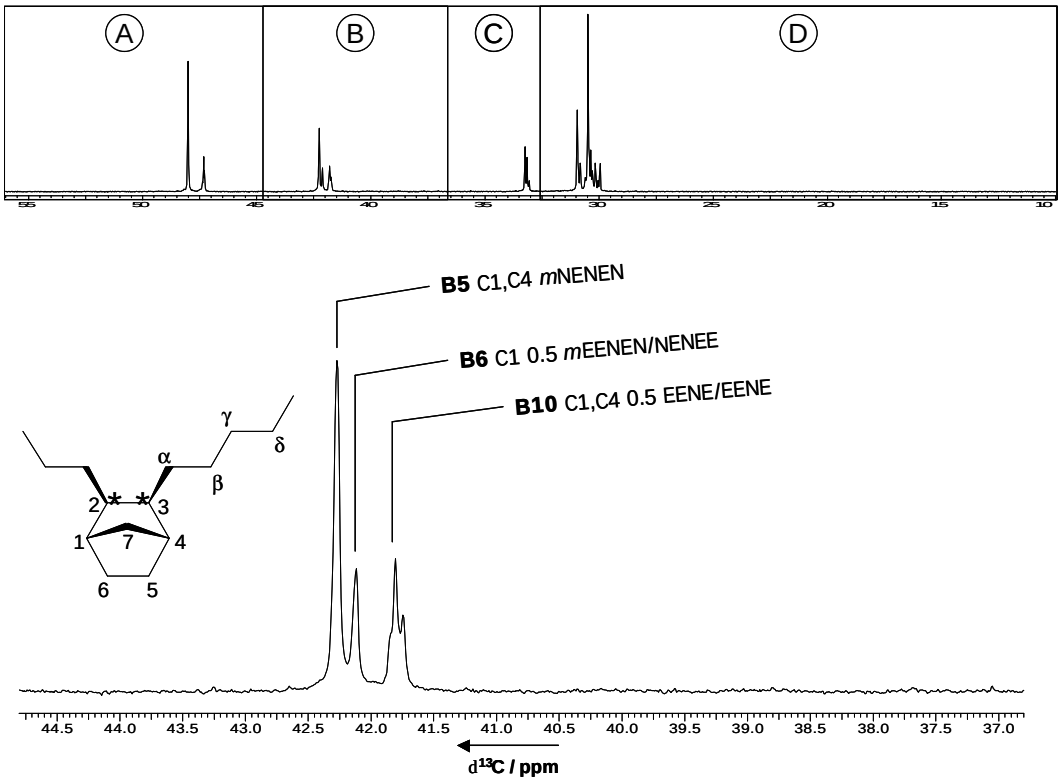


Abbildung 6.11: Signalbereich B mit Signalzuordnung des ^{13}C NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol (X_N = 0,36).

Tabelle 6.3: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren für den Signalbereich B.

Bereich	**Peak**	d ^{13}C **ppm**	**Pentade**	**C-Atom**
B	1	43,4	*m,m* -NNNE	C1/C4
	2	43,2	*m,r* -NNNE	C1/C4
	3	43	*m,m* -ENNN	C1/C4
	4	42,65	*m* -ENNE	C1
	5	42,37	*m* -NENEN	C1/C4
	6	42,2	0.5 *m* -EENEN/*m* -NENEE	
	7	42,1	*m* -ENNE	C4
	8	42	*r* -ENNE	C4
	9	41,9	0.5 *r* -ENEN/*r* -NENE	C1/C4
	10	41,89	EENEE + 0.5 EENEN/NENEE = 0.5 EENE/ENEE	C1/C4
	11	41,2	*r* -ENNE	C1
	12	40	*r,m* -ENNNE/*m,r* -ENNNE	C1/C4
	13	39,1	*r,m* -ENNN	C1/C4
	14	37,4	*m,r* -ENNN	C1/C4
	15	37,1	*m,m* -ENNNE	C1/C4

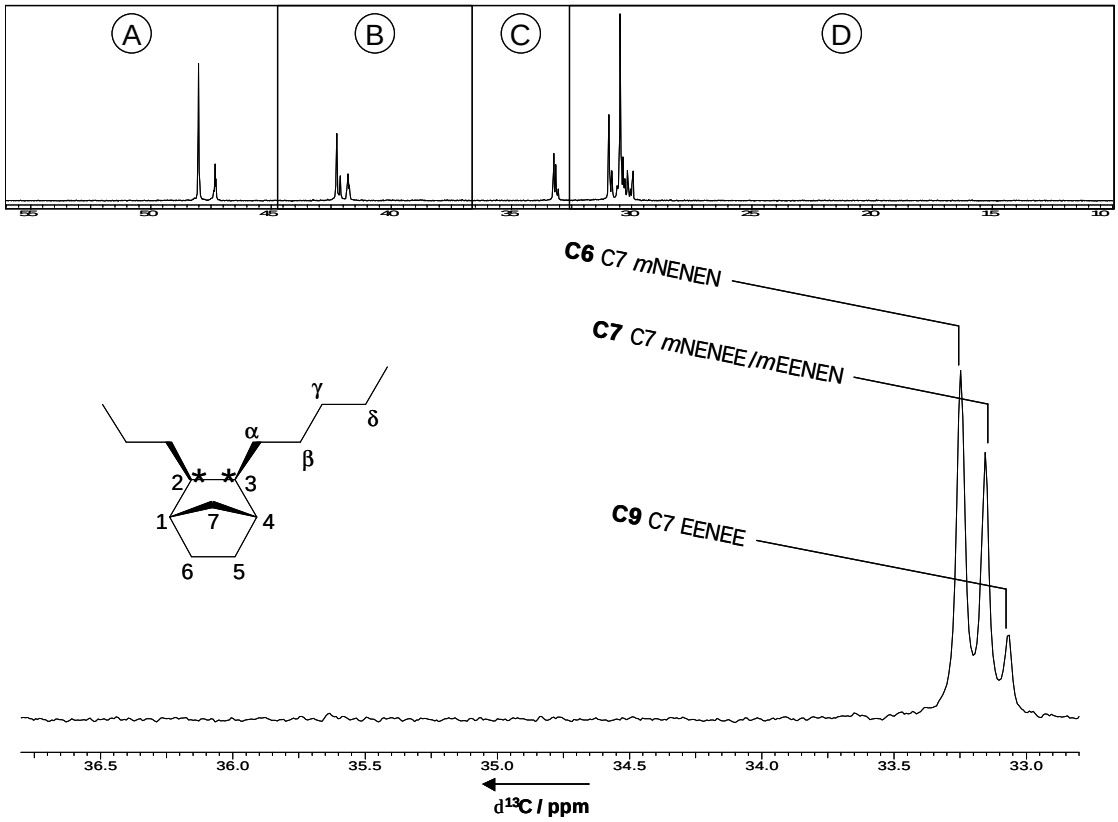


Abbildung 6.12: Signalbereich C mit Signalzuordnung des ^{13}C NMR-Spektrums eines Ethen / Norbornen-Copolymers, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol (X_N = 0,36).

Tabelle 6.4: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen / Norbornen-Copolymeren für den Signalbereich C.

Bereich	**Peak**	**d ^{13}C ppm**	**Pentade**	**C-Atom**
C	1	36,50	*m,r* -ENNN	C7
	2	35,20	*m,m* -ENNNE	C7
	3	35,10	*m,r* -ENNNE	C7
	4	33,75	*r* -ENNE	C7
	5	33,53	*m* -ENNE	C7
	6	33,32	*m* -NENEN	C7
	7	33,22	*m* -NENEE/*m* -EENEN	C7
	8	33,17	*r* -NENEN	C7
	9	33,15	EENEE	C7

Gleiches gilt für den Signalbereich C (Abbildung 6.12 und Tabelle 6.4): Die Signale resultieren aus der norbornenzentrierten Pentade des Brückenatoms (C7), das ebenfalls auf isotaktisch alternierende Sequenzen hinweist (Peak C6). Auch hier sind folglich keine Signale von Norbornenblöcken und *racemisch* verknüpften Sequenzen zu beobachten.

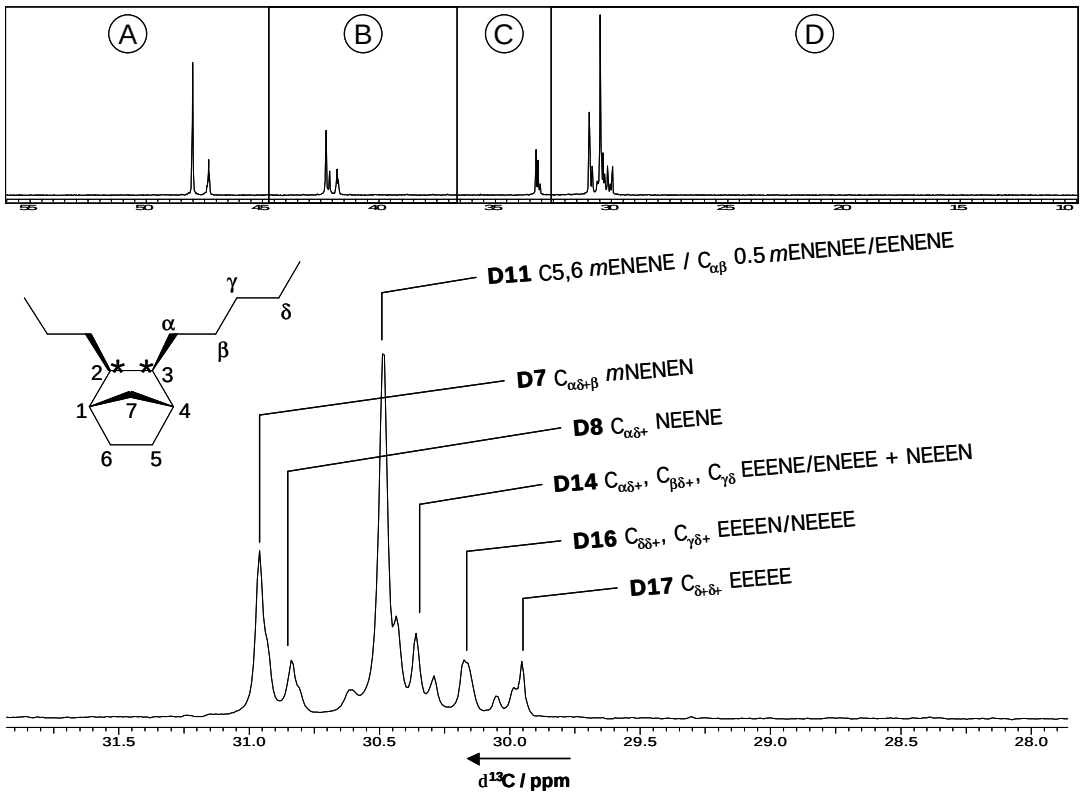


Abbildung 6.13: Signalbereich D mit Signalzuordnung des ^{13}C NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol (X_N = 0,36).

In Abbildung 6.13 sind schließlich die Signale des Bereiches D dargestellt. Diese stammen von den Kohlenstoffatomen C5 und C6 des Norbornens sowie von den Kohlenstoffatomen C_α, C_β, C_γ und C_δ des Ethens.

Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 6.5 angegeben.

Auch hier zeigt sich ein relativ einfaches Spektrum: Es kommt vor allem wieder zur Ausbildung eines Signals des alternierenden *meso* verknüpften Norbornens bei 30,5 ppm (Peak D11) sowie zu den Kohlenstoffsignalen der alternierenden Ethensequenzen (Peak D7) bei 30,9 ppm. Da das hier betrachtete Copolymer einen Norbornenanteil von 36 mol% aufweist, kommt es bei allen vier Signalbereichen noch zu aus Ethenblöcken resultierenden Signalen, wie etwa das der Ethenpentade (EEEEE, Peak D17) bei 29,9 ppm. Auf Grund von ausschließlich isolierten Norborneneinheiten sind also von den oben erwähnten 20 möglichen Pentaden lediglich acht, nämlich sechs ethenzentrierte und zwei norbornenzentrierte, zu beobachten.

Tabelle 6.5: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren für den Signalbereich D.

Bereich	**Peak**	**d ^{13}C ppm**	**Pentade**	**C-Atom**
D	1	32,70	*m,m* -NNNE	C5/C6
	2	32,20	*m,r* -NNNE	C5/C6
	3	31,98	*m* -ENNE	C6
	4	31,60	*r* -ENNE	C6
	5	31,60	*m,m* -ENNN	C5/C6
	6	31,5–31,0	(NN)E	$C_{\alpha\gamma\delta}$, $C_{\alpha\gamma\beta}$
	7	30,9	*m* -ENENE	$C_{\alpha\beta}$
	8	30,85	NEENE	$C_{\alpha\delta}$
	9	30,8	EEENE/ENEEE	$C_{\alpha\delta^+}$
	10	30,6	NEEN	$C_{\beta\gamma}$
	11	30,5	*m* -NENEN; *r* -NENEN	C5/C6
	12	30,5	EENEE	C5/C6
	13	30,39	NEEN	$C_{\alpha\delta}$
	14	30,3	EEENE/ENEEE + NEEEN	$C_{\alpha\delta^+}$, $C_{\beta\delta^+}$, $C_{\gamma\delta}$
	15	30,2	*r* -ENENE	$C_{\alpha\beta}$
	16	30,1	EEEEN/NEEEE	$C_{\delta\delta^+}$, $C_{\gamma\delta^+}$
	17	29,9	EEEEE	$C_{\delta^+\delta^+}$
	18	29,8	*r* -ENNE	C5
	19	29,6-29,0	r,m-ENNNE; ENNN	C5/C6
	20	28,7	*m,m* -ENNNE	C5/C6
	21	28,5	*m,r* -ENNNE	C5/C6
	22	28,5	*m* -ENNE	C5

Ein ideal isotaktisch alternierendes Ethen/Norbornen-Copolymer (X_N = 0,5) mit theoretisch unendlicher Molmasse sollte auf Grund von Überlagerungen lediglich fünf Signale zeigen; das der isotaktisch alternierenden norbornenzentrierten Pentade *m*ENEN/*m*NENE der C2 und C3 Atome des Norbornens (Peak A10) bei 48,05 ppm, das der *meso* verknüpfte Norbornensequenzen *m*NENEN der C1 und C4 Kohlenstoffatome (Peak B5) bei 42,37 ppm, das des C7 Brückenkohlenstoffatoms der *m*NENEN (Peak C6) bei 33,32 ppm, das der C5 und C6 Kohlenstoffatome (*m*NENEN) bei 30,5 ppm (Peak D11) und schließlich das der Kohlenstoffatome des Ethens C_α und C_β *m*ENENE bei 30,9 ppm (Peak D7).

In Abbildung 6.14 sind die relevanten Ausschnitte der Bereiche A bis D aus den *^{13}C* NMR-Spektren mit Signalzuordnung von Ethen/Norbornen-Copolymeren als Funktion des Comonomeranteils X_N dargestellt. Die Spektren der mit Katalysator **3** bei 30 °C in Toluol hergestellten Copolymere zeigen deutlich mit steigendem Norborneneinbau die Zunahme der für die isotaktisch alternierenden Sequenzen relevanten Signale. Beim reinen Polyethen (e.) ist nur das

Signal der Ethen-Pentade (EEEEE) zu detektieren, was auf ein unverzeigtes Polymer hindeutet, wie es für diese Art der verwendeten Katalysatoren typisch ist.

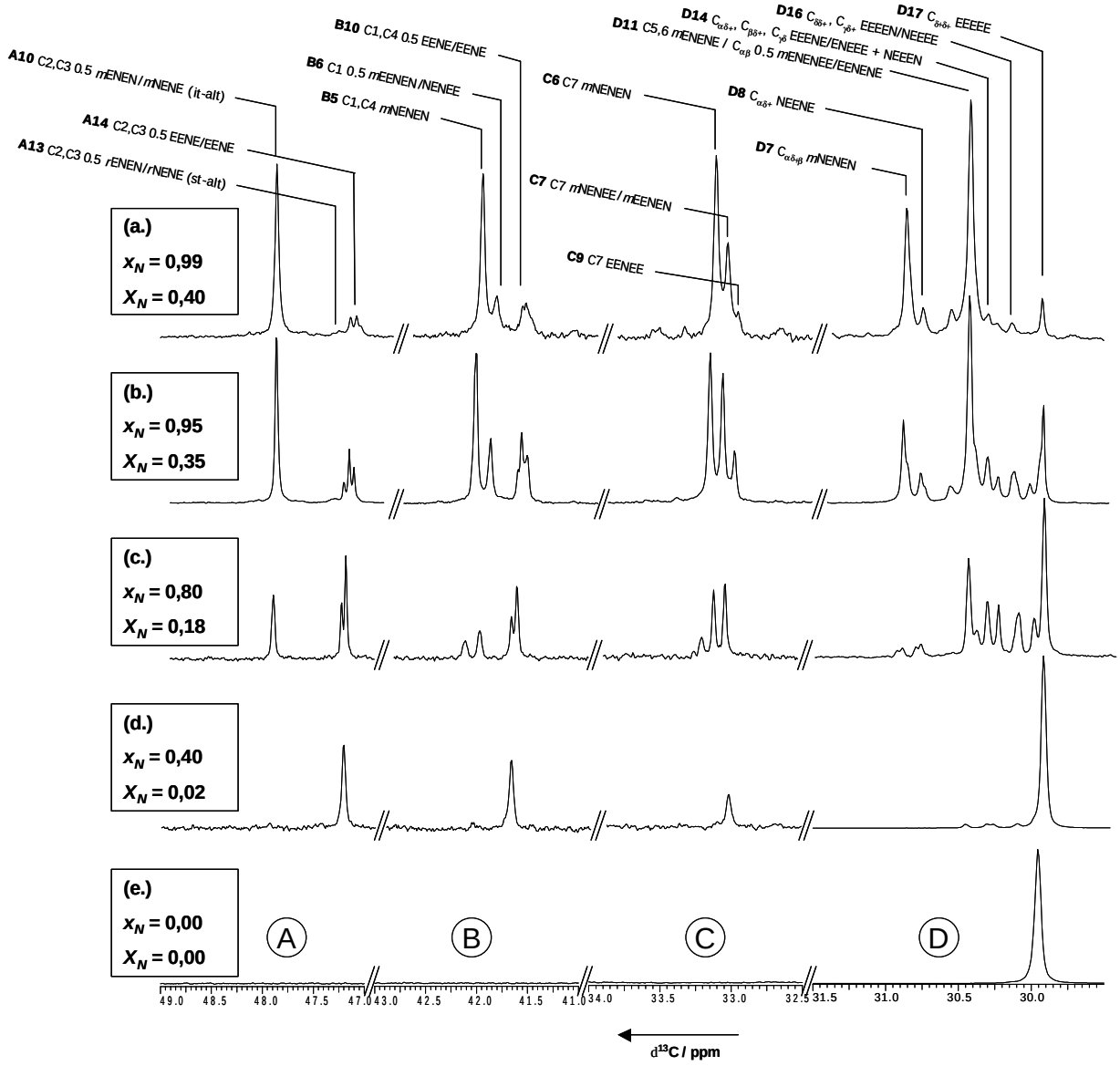


Abbildung 6.14: Ausschnitte der Bereiche A bis D aus ^{13}C NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit verschiedenem Norbornenanteil X_N, hergestellt mit Katalysator **3** bei 30 °C in Toluol.

Bereits bei einem Norborneneinbau von 2 mol% (d.) sind wie zu erwarten in allen Signalbereichen Peaks für isolierte Norbornensequenzen zu beobachten. Jedoch sind noch keine alternierenden Sequenzen auszumachen, da statistisch nur jedes fünfzigste Monomer Norbornen ist. Es gibt also noch keine Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Norborneneinheiten. Dieses Bild ändert sich ab einem Comonomeranteil von 18 mol% (c.). Es kommt zur Ausbildung von

Signalen der *meso* alternierenden Norbornensequenzen (Peak A10), was auf Grund der C_1-Symmetrie des Katalysators erwartungsgemäß zu einem isotaktisch alternierenden Copolymer führt. Dieser Trend verstärkt sich bei Zunahme des Norbornenanteils (b.), bei dem das Verhältnis des Signals von isotaktisch alternierenden Pentaden (Peak A10) zu isolierten Norborneneinheiten (Peak A14) immer größer wird. Dieses trifft ebenso auf die anderen Signalbereiche mit den Norbornenkohlenstoffatomen C1/C4, C7 und C5/C6 zu. Bei Copolymer (a.) schließlich mit einem Norbornenanteil von 40 mol% dominieren die fünf Signale der alternierende Sequenzen (A10, B5, C6, D7 und D11) deutlich. Des Weiteren zeigt sich, wie stereoselektiv der Katalysator arbeitet, da praktisch keine Signale von *racemisch* verknüpften Norborneneinheiten zu detektieren sind.

In Abbildung 6.15 sind die Signalbereiche A und B aus ^{13}C NMR-Spektren verschiedener Ethen/Norbornen-Copolymere mit einem Comonomeranteil von 35 mol%, hergestellt bei 30 °C in Toluol dargestellt. Hierbei werden jeweils die Signalbereiche der Polymere, hergestellt mit den Katalysatoren **1** bis **5**, gegenübergestellt. Alle Katalysatoren arbeiten sehr stereospezifisch und insertieren praktisch ausschließlich *meso* verknüpfte Norborneneinheiten (Peak A10). Es sind lediglich Spuren von *racemischen* Sequenzen zu detektieren (Peak A13). Ebenfalls für alle Katalysatoren gilt, dass sie keine Norbornenblöcke bilden. Es wird also nach jeder insertierten Norborneneinheit mindestens ein Ethen insertiert. Unterschiede zeigen sich allerdings zwischen den unterschiedlichen Copolymeren bezüglich der Alternanz. So ist zu sehen, dass beispielsweise trotz gleichem Norborneneinbau der Anteil an erythrodiisotaktisch alternierenden Sequenzen (Peak A10) bei Katalysator **2** im Verhältnis zu den isolierten Sequenzen (Peak A14) größer ist als bei Katalysator **1**. Demnach müssen bei Katalysator **2** also größere Ethenanteile in Form von Blöcken vorliegen. Dieses zeigt sich in Abbildung 6.16 im Signalbereich D. So kommt es bei den Copolymeren, hergestellt mit Katalysator **2** und **3**, zu einem deutlich stärkeren Signal für die Ethen-Pentade EEEEE (Peak D17) als bei denen der Katalysatoren **4** und **5**. Gleiches ist auch bei den Signalen des Bereiches B zu beobachten. Bei den Katalysatoren **2** und **3** ist das Verhältnis aus dem *meso* Signal der C1 und C4 Kohlenstoffatome des Norbornens (Peak B5) im Verhältnis zu denen der isolierten Sequenzen (Peak B10) größer als bei den anderen Varianten. Analog gilt dieses für die Signale der C7 Kohlenstoffatome des Bereiches C. Es ergibt sich also bezüglich der Neigung zur Bildung alternierender Strukturen folgende Reihenfolge bei den Katalysatoren:

2 > 3 > 4 > 5 > 1

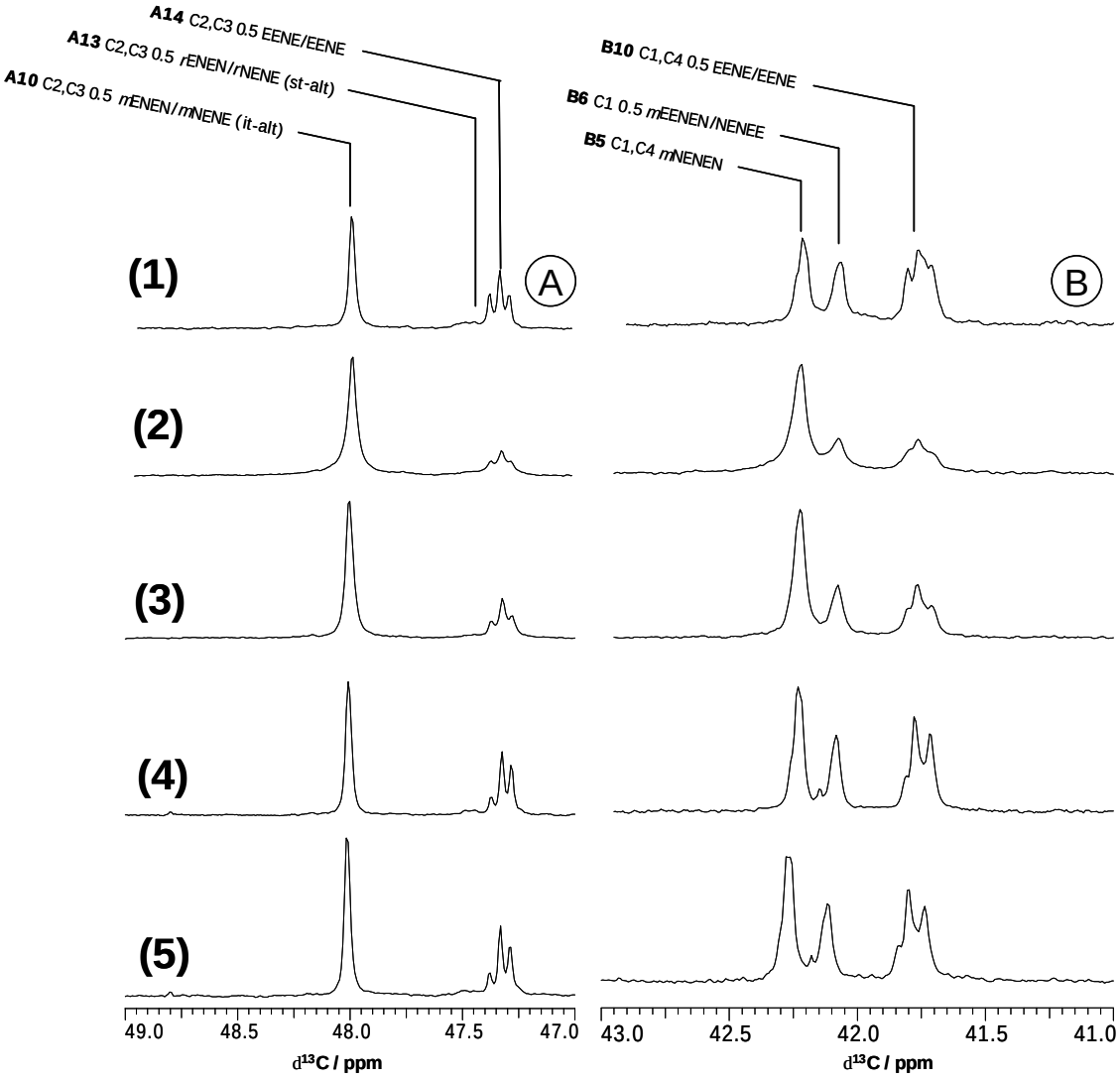


Abbildung 6.15: *^{13}C* NMR-Spektren mit Signalzuordnung für die Bereiche A und B von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit einem Comonomeranteil X_N = 0,35, hergestellt bei 30 °C in Toluol. Dargestellt sind die Spektren von Copolymeren, hergestellt mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Zur quantitativen Überprüfung wurde die Alternanz der hergestellten Copolymere berechnet.

Da sich bei den gezeigten Katalysatoren nur Ethen/Norbornen-Copolymere mit alternierenden oder isolierten Norborneneinheiten bilden, lässt sich die Triadenverteilung folgendermaßen berechnen:[130]

$$EEE = I(C_{\gamma\delta}) + I(C_{\gamma\delta^+}) + I(C_{\delta\delta^+}) + I(C_{\delta^+\delta^+})$$

$EEN/NEE = I(C_{\alpha\delta+}) + I(C_{\alpha\gamma\delta+}) + I(C_{\alpha\delta}) + I(C_{\alpha\gamma\delta}) + I(C_{\beta\delta+}) + I(C_{\beta\delta\delta+}) + I(C_{\beta\gamma}) + I(C_{\beta\delta\gamma})$
$NEN = I(C_{\alpha\beta}) + I(C_{\alpha\beta\delta}) + I(C_{\alpha\gamma\beta}) + I(C_{\alpha\gamma\beta\delta})$
$ENE = I(C2,C3(EENEE)) + I(C2,C3(EENEN/NENEE)) + I(C2,C3(NENEN))$

Für die norbornenzentrierten Triaden lassen sich die Anteile ebenfalls über die Signale der Kohlenstoffatome C1/C4, C7 oder C5/C6 des Norbornens berechnen.

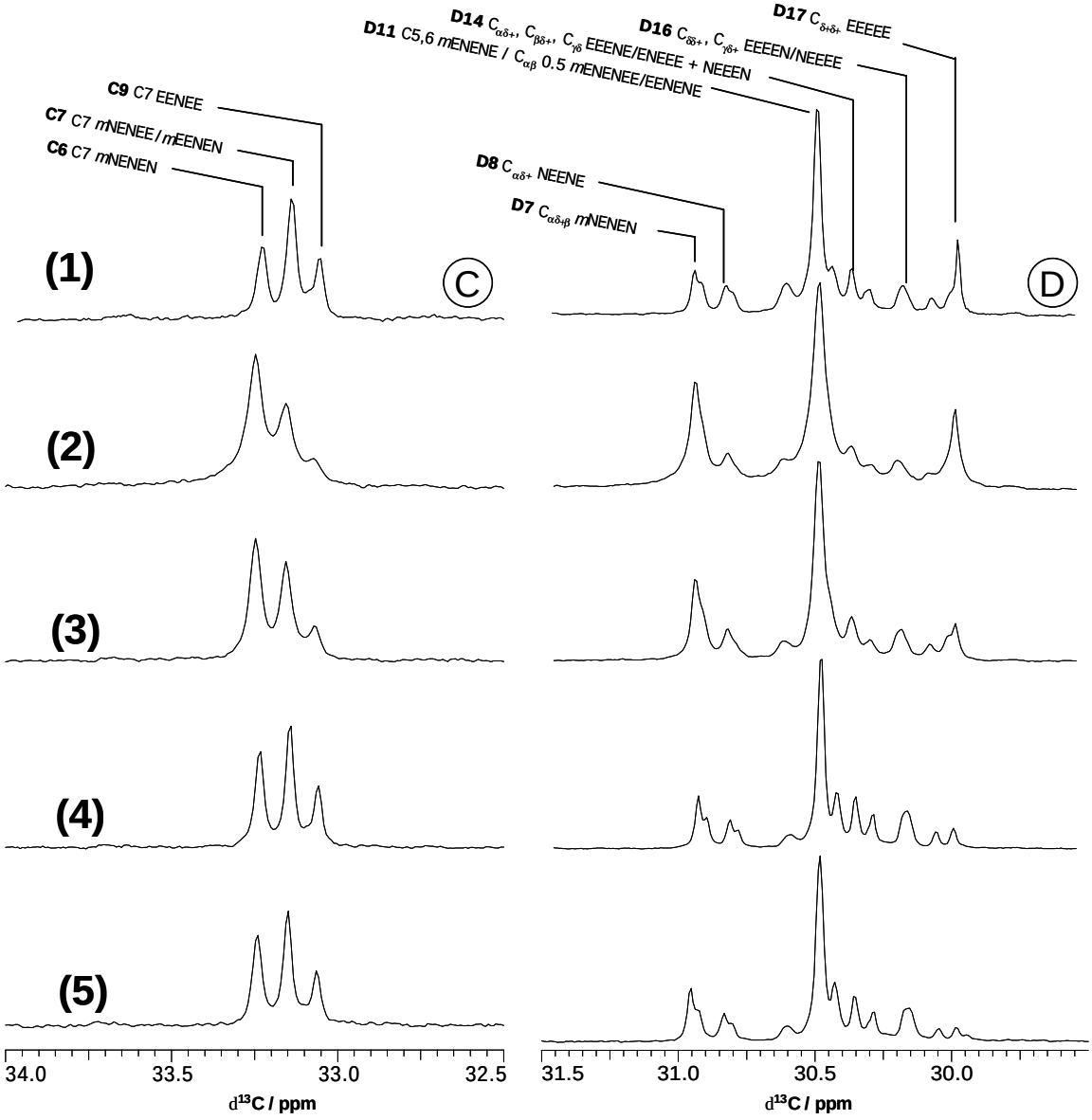


Abbildung 6.16: *^{13}C* NMR-Spektren mit Signalzuordnung für die Bereiche C und D von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit einem Comonomeranteil X_N = 0,35, hergestellt bei 30 °C in Toluol. Dargestellt sind die Spektren von Copolymeren, hergestellt mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Tabelle 6.6: Triadenverteilung und Alternanz verschiedener Ethen/Norbornen-Copolymere mit einem Comonomergehalt X_N von 0,35 hergestellt mit den Katalysatoren **1** bis **5** bei 30 °C in Toluol.

Katalysator	X_N	NEN	EEN/NEE	EEE	ENE	Alternanz
1	0,348	0,11	0,23	0,28	0,38	0,60
2	0,352	0,24	0,15	0,24	0,38	0,69
3	0,355	0,20	0,18	0,23	0,40	0,68
4	0,341	0,13	0,27	0,24	0,36	0,62
5	0,345	0,13	0,27	0,24	0,36	0,63

Aus der Berechnung der Triadenverteilung zeigt sich (vgl. Tabelle 6.6), dass Katalysator **2** den größten Anteil alternierender Triaden mit 69 % aufweist. Einen ebenfalls hohen Wert zeigt Katalysator **3**, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Substitution am Fluorenyl einen positiven Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat. Die Methylsubstitution am Indenyl scheint diesen Effekt wieder etwas zu kompensieren, da die beiden ansonsten identischen Systeme auf Grund der Methylgruppe eine ungefähr um 5 % niedrigere Alternanz zeigen. Nahezu keinen Einfluss auf die Selektivität scheint die Verbrückung der Metallocene zu haben. Sowohl die Copolymere, die mit den Systemen **2** und **3**, beziehungsweise **4** und **5** hergestellt wurden, zeigen nahezu identische Werte, obwohl sie jeweils dimethylsilyl- beziehungsweise diphenylsilylverbrückt sind. Am schlechtesten schneidet das unsubstituierte Referenzsystem **1** ab. Die Alternanz liegt deutlich unter jener der mit den anderen Katalysatoren synthetisierten Ethen/Norbornen-Copolymeren.

Wie in Kapitel 6.3.4.2 nachzulesen, werden auch die makroskopischen Eigenschaften durch diese strukturellen Unterschiede beeinflusst.

6.3.3 Aktivitäten

Ein charakteristisches Maß für die Produktivität eines Katalysators ist dessen Aktivität, die angibt, wie viel Polymer sich pro Stoffmenge Katalysator und Zeiteinheit bildet. Da die Aktivität meist nicht über die Zeit konstant ist, ist diese zwischen verschiedenen Systemen schwer zu vergleichen.

In Abbildung 6.17 ist der während der Reaktionen über den Massflow erfasste Ethenverbrauch als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Aufgetragen sind die Kinetiken von Copolymerisationen bei

verschiedenen molaren Ansatzzusammensetzungen x_N, durchgeführt mit Katalysator **1** bei 30 °C. Deutlich zu sehen ist, dass das System zunächst jeweils eine Aktivierungsphase durchläuft und sich nach Überschreiten eines Maximums auf einem nahezu konstanten Niveau stabilisiert. Mit zunehmendem Norbornenanteil im Ansatz dauert die Aktivierungsphase länger. So ist das Maximum der Aktivität bei der Ethenhomopolymerisation bereits nach wenigen Minuten erreicht, während bei einem x_N von 0,8 dieses erst nach circa 22 min erreicht wird.

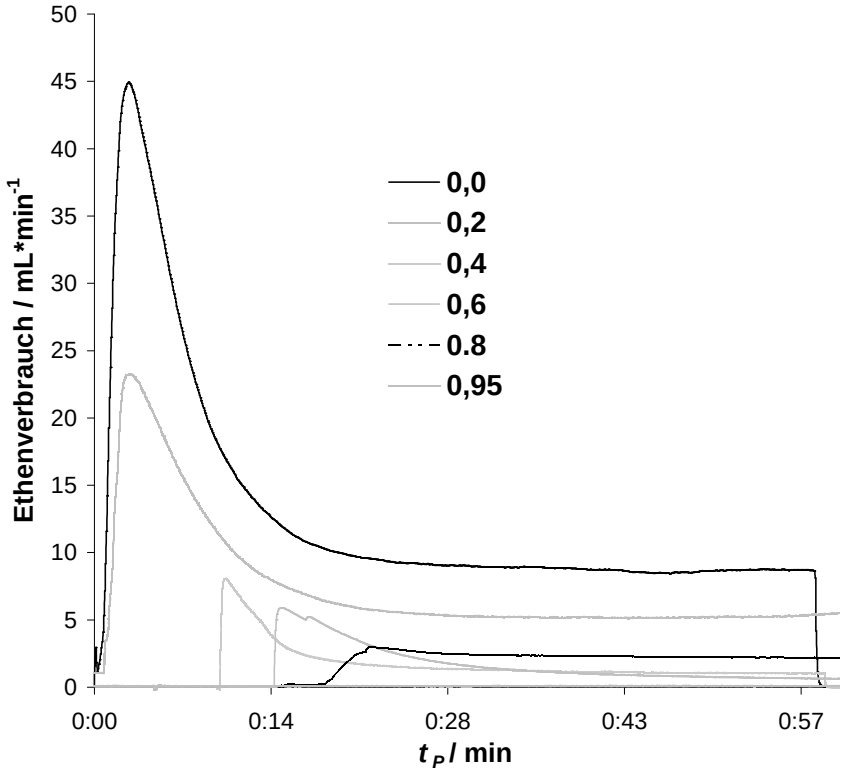


Abbildung 6.17: Ethenverbrauch als Funktion der Polymerisationsdauer t_p für verschiedene Molverhältnisse im Ansatz x_N für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)** bei 30 °C in Toluol.

Um die Aktivitäten vergleichbar zu machen, wurde bei den Polymerisationen zunächst das Maximum durchlaufen, bevor die Reaktion abgebrochen wurde. Des Weiteren ist der Abbildung zu entnehmen, dass der Ethenfluss mit zunehmendem Norbornenanteil im Ansatz x_N nach Erreichen des nahezu konstanten Niveaus niedriger ist. Dieses ist durch die längere Aufenthaltsdauer des Norbornens am aktiven Zentrum zu deuten. So ist die Insertion des Norbornens aus kinetischer Sicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Das Metallzentrum ist bei höheren Norbornen/Ethen-Verhältnissen öfter durch Norbornen blockiert, was zu einem Absinken der

Insertionen pro Zeiteinheit führt und so entsprechend auch den Ethenfluss sinken lässt. Diese Beobachtung wurde auch schon von Fink et al. gemacht und UV-spektrometrisch bewiesen.[150]

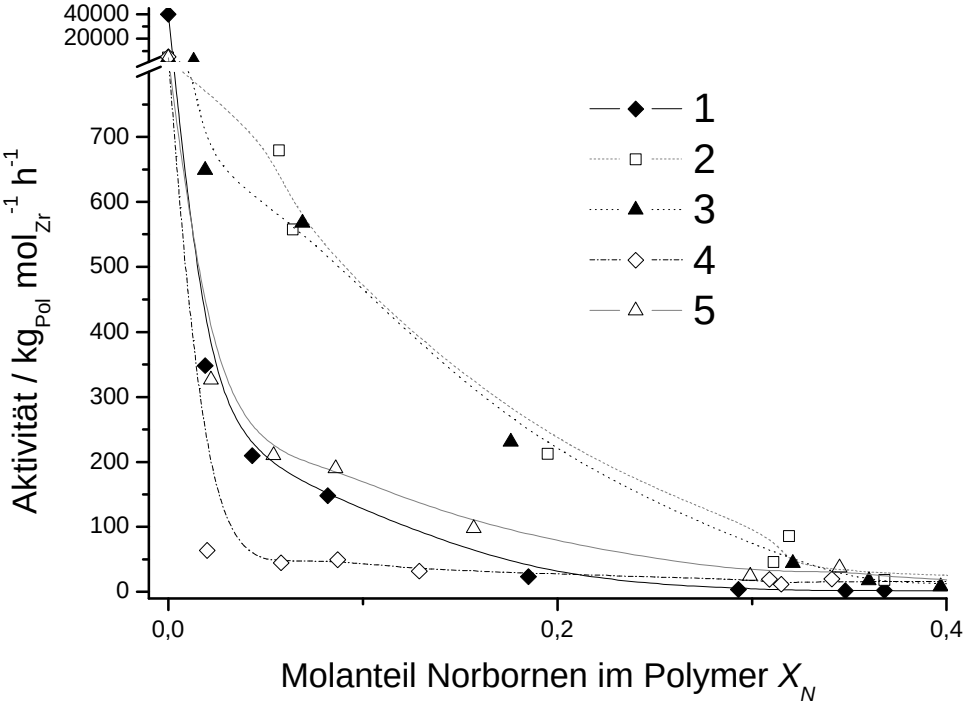


Abbildung 6.18: Aktivität in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt bei 30 °C in Toluol. Dargestellt sind die Aktivitäten für Copolymere, hergestellt mit [$Ph_2Si(Flu)(Ind)$]$ZrCl_2$ **(1)**, [$Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)$]$ZrCl_2$ **(2)**, [$Me_2Si(OctHFlu)$ (Ind)]$ZrCl_2$ **(3)**, [$Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)$]$ZrCl_2$ **(4)** und [$Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)$]$ZrCl_2$ **(5)**.

Abbildung 6.18 zeigt die Aktivität in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N. Bei allen Katalysatoren wird deutlich, dass die Aktivität mit zunehmendem Norbornenanteil im Polymer X_N sinkt. Es ist bei keinem der Katalysatoren ein Comonomereffekt zu beobachten. Dieses ist ebenfalls auf die Verweilzeit des sperrigen Comonomers am aktiven Zentrum zurückzuführen. Während die Aktivitäten für die Ethenhomopolymerisation noch Werte von bis zu 40.000 $kg_{Pol}\cdot mol_{Zr}^{-1}\cdot h^{-1}$ bei Katalysator **1** zeigen, wie sie auch von Heuer[151] gefunden wurden, kommt es mit zunehmendem Comonomeranteil zu einem Einbruch. Für alle Copolymere liegen die Aktivitäten unter 1.600 $kg_{Pol}\cdot mol_{Zr}^{-1}\cdot h^{-1}$.

Einen deutlich aktivitätssteigernden Effekt für die Copolymerisationen mit Norbornen zeigen die Substitutionen am Fluorenyl: So liegt die Aktivität des Katalysators **2** um das drei- bis fünffache über denen des unsubstituierten Referenzsystems **1**, während es bei der Homopolymerisation noch umgekehrt ist. Dieses wird auf die Abschirmung des einmal koordinierten Norbornens zurückgeführt. Auf Grund der cyclischen Substitution am Fluorenyl wird das Norbornen nicht mehr so häufig durch Ethen und durch das Lösemittel Toluol verdrängt, bevor es insertiert wird.

Die Methyl-Gruppe am Indenyl zeigt diesbezüglich einen gegenläufigen Trend: Sowohl bei den vergleichbaren Systemen **2** und **3** als auch bei **3** und **4** wirkt sich die Substitution negativ auf die Aktivität aus. Praktisch ohne Bedeutung für die Aktivität ist die Art der Verbrückung. Bei den Diphenyl-Varianten werden nahezu die gleichen Werte erreicht wie bei den analogen dimethyl-verbrückten Metallocenen.

6.3.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften sind sowohl für die Verarbeitung als auch für den Gebrauch von polymeren Werkstoffen wichtige Kennwerte. Diese werden vor allem durch die Glasübergangstemperatur T_g und durch die Schmelztemperaturen T_m charakterisiert. Bei rein amorphen Cycloolefin-Copolymeren liegt die Glasübergangstemperatur bei technisch interessanten Varianten zwischen 80 und 250 °C.[52] Aus verarbeitungstechnischer Sicht sollten bei teilkristallinen Varianten die Schmelzpunkte nicht zu hoch sein, da es sonst beim Aufschmelzen beispielsweise im Spritzguss zu Abbauprozessen im Polymer kommen kann.[66]

6.3.4.1 Glasübergangstemperaturen

In Abbildung 6.19 sind die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der lineare Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen, wie er auch schon von anderen Arbeitsgruppen gefunden wurde.[52,131,148,152] Abweichungen von dieser Beziehung wurden auf Grund unterschiedlicher Mikrostrukturen nachgewiesen. So führen Norbornenblöcke wegen ihrer größeren Steifigkeit in der Kette zu leicht erhöhten Glasübergangstemperaturen verglichen mit Copolymeren, die einen identischen Comonomeranteil, jedoch ausschließlich isolierte Norbornensequenzen haben.[132,146,153] Zu einem

Absinken von T_g kommt es bei vergleichsweise geringen Molmassen.[154] Da bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren weder Norbornenblöcke entstehen noch die Molmassen besonders niedrig sind, wird bei allen Copolymeren der lineare Zusammenhang erfüllt. Unterhalb von circa 12 mol% Einbau lassen sich durch differential-calorimetrische Untersuchungen keine Glasübergangstemperaturen mehr detektieren. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt, lassen sich über T_g mit Hilfe der Fox-Gleichung[155] die Comonomeranteile berechnen. Die in dieser Arbeit hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere lassen sich am besten über die folgende Gleichung beschreiben:

$$X_{N,DSC} = \frac{47{,}59 + T_g(°C)}{372{,}89} \qquad \text{(Gl. 6.2).}$$

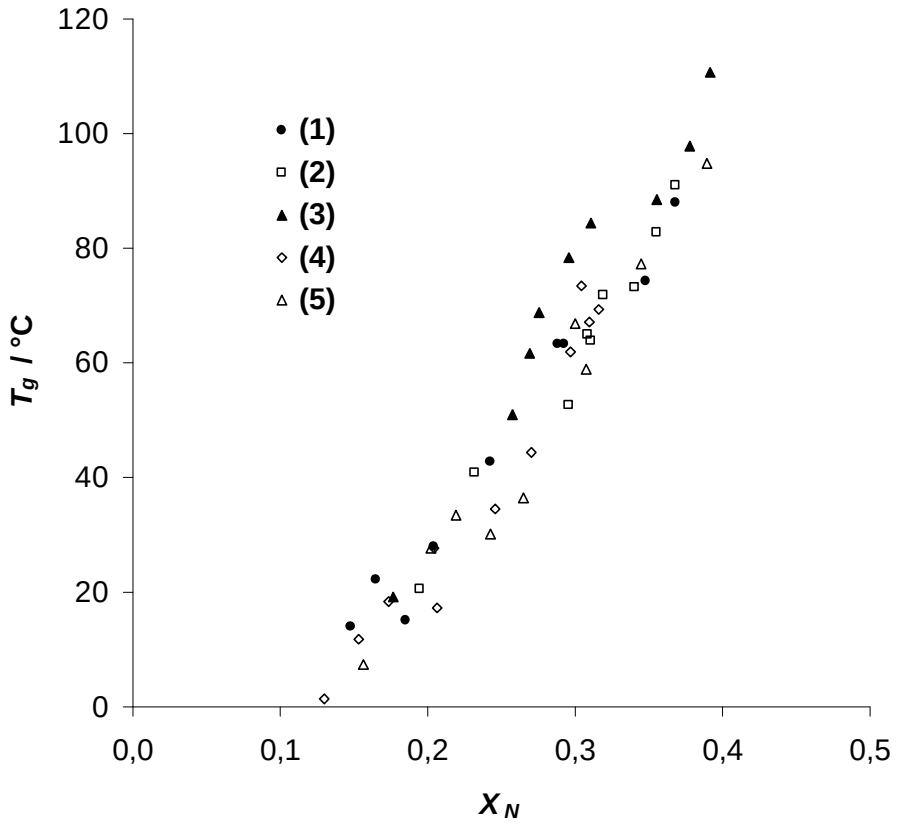


Abbildung 6.19: Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit den Katalysatoren [Ph_2Si(Flu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(1)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(2)**, [Me_2Si(OctHFlu) (Ind)]$ZrCl_2$ **(3)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]$ZrCl_2$ **(4)** und [Me_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]$ZrCl_2$ **(5)** bei 30 °C in Toluol.

6.3.4.2 Schmelztemperaturen

Wie schon auf Grund der Untersuchungen bezüglich der Mikrostruktur (vgl. Kapitel 6.1.1) zu erwarten, zeigen einige der hergestellten erythrodiisotaktisch alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere kristalline Phasen mit Schmelzpunkten über 200 °C. In Abbildung 6.20 sind die Schmelztemperaturen als Funktion des Molanteils Norbornen im Polymer für die Katalysatoren **1** bis **5** dargestellt. Demnach kann man drei verschiedene Arten von Schmelzpunkten unterscheiden: Der erste Bereich (T_{m1}) tritt bei Copolymeren auf, die einen Norbornenanteil von bis zu 12 mol% aufweisen. Er hat seine Ursache in der Störung der Kristallbildung der PE-Phase durch eingebaute isolierte Norborneneinheiten. Mit zunehmendem Norbornenanteil im Polymer nimmt diese Störung zu, so dass die Schmelzpunkte bis zu einem Wert von circa 45 °C sinken. Ab hier ist die Regularität in der Hauptkette nicht mehr hinreichend groß, um Kristalle auszubilden. Ab hier ist das Ethen/Norbornen-Copolymer rein amorph.

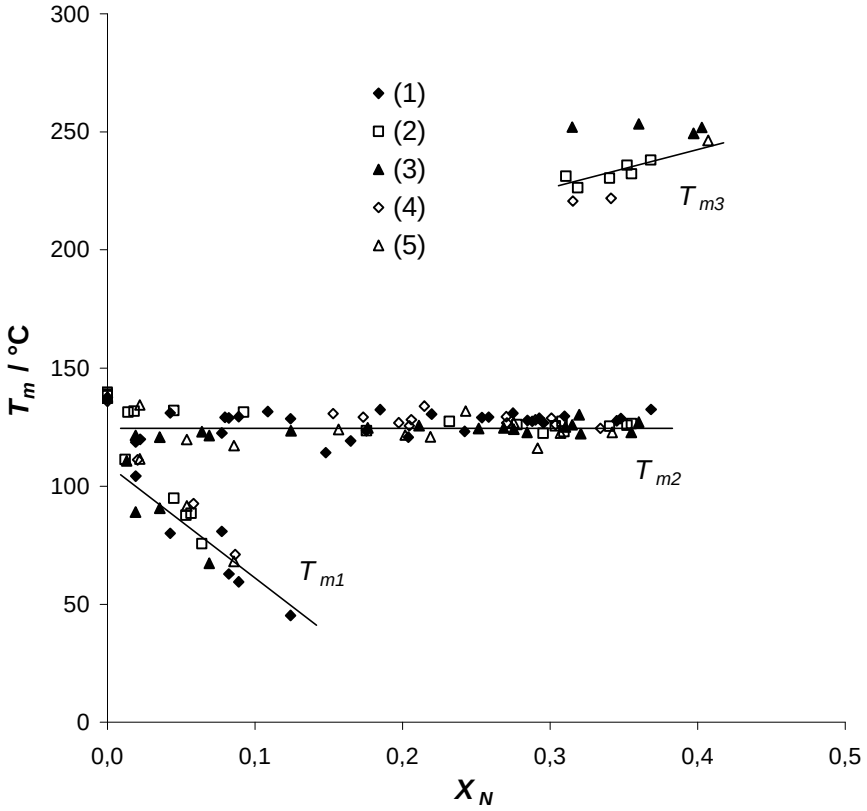


Abbildung 6.20: Schmelztemperatur T_m in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren [Ph_2Si(Flu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(1)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(2)**, [Me_2Si(OctHFlu) (Ind)]$ZrCl_2$ **(3)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]$ZrCl_2$ **(4)** und [Me_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]$ZrCl_2$ **(5)** bei 30 °C in Toluol.

Der zweite kristalline Bereich (T_{m2}) zeigt nahezu konstante Schmelztemperaturen über den gesamten Norborneneinbaubereich. Mit einer mittleren Temperatur von 127 °C liegen diese knapp unter der Schmelztemperatur von reinem Polyethen (137 °C) und deuten so auf eine polyethen-ähnliche Phase hin. Da diese kristallinen Bereiche selbst bei Polymeren gefunden werden, die molare Norbornenanteile von bis zu 40 % besitzen, scheint eine Kristallisation von Ethensequenzen in der Hauptkette unwahrscheinlich. Vielmehr scheint es sich hierbei um Polymergemische zu handeln, was auch teilweise durch GPC-Untersuchungen bestätigt werden kann. Hier werden bimodale Polymere detektiert. Da die gleichen Katalysatoren bei der Ethen/Propen-Copolymerisation ausschließlich monomodale Produkte liefern, scheint es hier auf Grund des sterischen Anspruchs des Norbornens zu einer Änderung der Ligandenstruktur des Katalysators zu kommen. So wechselt bei der Norborneninsertion offensichtlich die Haptizität der Indenyl-Metallbindung zu niedrigeren Werten.[156] Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon bei Untersuchungen mit CGC-Katalysatoren[55] und C_1-symmetrischen Metallocenen[128] gefunden.

Der dritte Schmelzbereich (T_{m3}) tritt ab Comonomeranteilen von nur 32 mol% auf, was damit den geringsten in der Literatur beschriebene Comonomeranteil darstellt, der nötig ist, um kristalline Phasen bei alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren zu bilden. Hier zeigt sich der Einfluss der hochsubstituierten Metallocene. Auf Grund der daraus resultierenden hohen Stereoregularität der Copolymere kommt es zu einer Kristallisation von alternierenden Ethen/Norbornen-Sequenzen. Hier wirkt sich besonders der Einfluss der Substitution am Fluorenyl aus. Wie auch schon bei der Untersuchung der Mikrostruktur (vgl. Kapitel 6.3.2) gezeigt, führt die hohe Alternanz (69 % alternierende Triaden bei X_N = 0,35) der mit Katalysator **5** hergestellten Copolymere bereits ab einem Norbornenanteil im Polymer von 31,1 mol% zur Ausbildung einer kristallinen Phase. Im Gegensatz dazu kommt es bei keinem der mit Katalysator **1** synthetisierten Copolymere zur Bildung von aus alternierenden E/N-Sequenzen resultierenden Schmelzpeaks, obwohl auch hier Norbornenanteile von bis zu 37 mol% erreicht werden. Das Polymer bleibt im Bereich T_{m3} rein amorph. Somit reichen die 60 % alternierenden Triaden (bei X_N = 0,35) nicht aus, um hinreichend lange stereoregulär alternierende Ethen/Norbornen-Sequenzen zu bilden, die in der Lage sind zu kristallisieren. Ähnliches gilt für die Polymere, die mit Katalysator **5** hergestellt wurden. Auch hier ist die Alternanz nicht hinreichend groß, um bei einem Norbornenanteil von 35 mol% kristalline Phasen auszubilden. Hier werden erst ab einem Einbau von etwa 40 mol% kristalline Strukturen beobachtet. Somit werden die Betrachtungen zur Mikrostruktur voll durch die makroskopischen Eigenschaften bestätigt: Im Gegensatz zum Referenzsystem **1** führt die Substitution an den Liganden zu einer Steigerung der Stereoregularität im Polymer, was durch die frühe Bildung von

Kristallen zum Ausdruck kommt. Hierbei wirkt sich besonders die Substitution am Fluorenyl positiv aus. Dieses scheint nahezu unbeeinflusst von der Art der Verbrückung zu sein (vgl. Katalysator **2** und **3**). In Kongruenz zu den Untersuchungen zur Mikrostruktur wird dieser Effekt teilweise wieder durch die Methylgruppe am Indenyl gestört. Hier sind vergleichsweise höhere Comonomeranteile im Polymer nötig, um Schmelzpunkte zu erhalten.

6.3.5 Molmassen

Zur Berechnung der Molmassen M_w und M_n ist es nötig, die für das jeweilige Polymer geeigneten Mark-Houwink-Konstanten K und α zu kennen. Da diese jedoch im Falle von Ethen/Norbornen-Copolymeren weitgehend unbekannt sind, wurden sie durch die Kopplung eines Brechungsindex- und eines Viskositätsdetektors bei der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) für jedes einzelne Copolymer generiert.

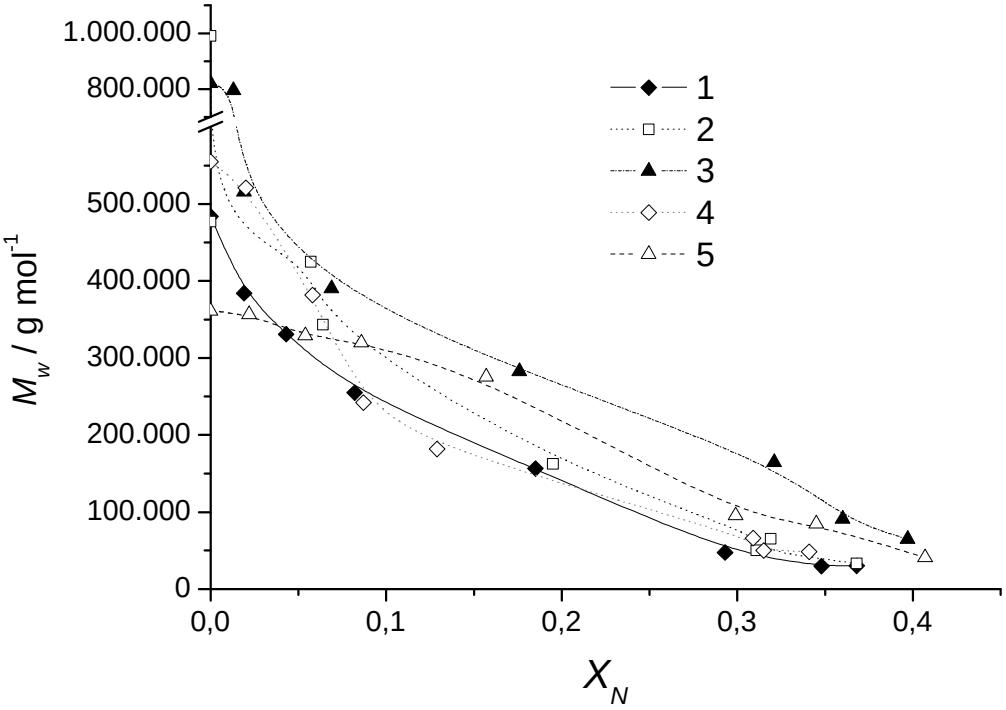


Abbildung 6.21: Molmassen M_w in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren [Ph_2Si(Flu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(1)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(2)**, [Me_2Si(OctHFlu) (Ind)]$ZrCl_2$ **(3)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)] $ZrCl_2$ **(4)** und [Me_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]$ZrCl_2$ **(5)** bei 30 °C in Toluol.

In Abbildung 6.21 ist die Molmasse M_w in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer X_N für die Katalysatoren **1** bis **5** aufgetragen. Wie schon in Kapitel 6.3.4.2 beschrieben, kommt es bei einigen Versuchen zur Bildung von Polymergemischen. Dieses wurde auch bei den GPC-Messungen durch das Auftreten von Bimodalität bestätigt. In diesen Fällen wurde der Peak der Ethen/Norbornen-Copolymer-Komponente durch einen Vergleich der Signale des Viskositäts- und des RI-Detektors identifiziert. Hier verkleinert sich das zugehörige Signal auf Grund eines gegenläufigen Brechungsindices von Norbornen im Verhältnis zum Signal des Polyethens, so dass sich das Signal der Copolymere mit eingebautem Norbornen deutlich über die Intensitätsabnahme identifizieren lässt (vgl. Abbildung 7.1). Somit wurden in diesen Fällen ebenfalls die Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere bestimmt statt der ethen-ähnlichen Komponenten.

Wie zu erkennen, nimmt bei allen Copolymeren die Molmasse mit zunehmendem Comonomereinbau ab. Die Molmassen des Polynorbornens ließen sich auf Grund von Löslichkeitsproblemen nicht bestimmen. Deutlich zu sehen ist, dass alle Katalysatoren auf Grund der Substitutionen an den Liganden im Verhältnis zum Referenzsystem **1** höhere Molmassen produzieren. Dieses bestätigt die von Heuer erzielten Ergebnisse bei der Ethen/Propen-Copolymerisation.[125] Besonders positiv wirkt sich dieses bei den Katalysatoren mit den cyclisch substituierten Fluorenyl-Liganden sowie der dimethylsilyl-Verbrückung **3** und **5** aus. Hier liegen die Molmassen rund doppelt so hoch wie die vergleichbarer Copolymere, hergestellt mit Katalysator **1**. Die Polydispersitäten *D* liegen bei allen Copolymeren in dem für mit Metallocenen hergestellten Polymeren üblichen Bereich von etwa 2 (vgl. Anhang A.2).

6.3.6 Mechanismus

Wie in Kapitel 6.3.2 gezeigt, kommt es bei der Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit den heterotopen Katalysatoren **1** bis **5** ausschließlich zur Bildung von alternierenden oder isolierten Norborneneinheiten. Selbst bei sehr hohen Norbornen-Überschüssen von 99,9 mol% formieren sich keine Norbornenblöcke im Polymer. Ein Grund hierfür sind die sterisch sehr unterschiedlichen Seiten der verwendeten Katalysatoren. Wie in Abbildung 6.22 dargestellt, ist es auf Grund der sterischen Behinderung des Indenyls auf der rechten Seite nicht möglich, dass das voluminöse Norbornen am aktiven Zentrum koordiniert. Auf der linken Seite, der weniger sterisch gehinderten, können jedoch beide Monomere koordinieren.

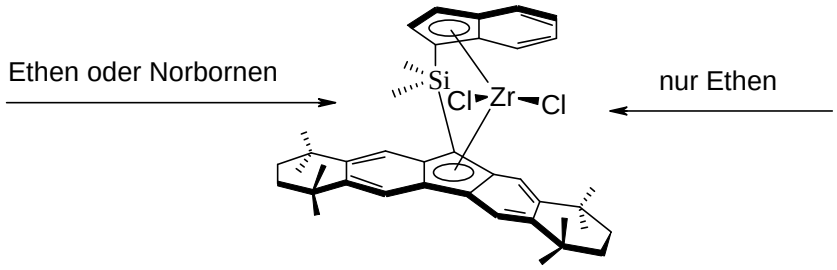


Abbildung 6.22: Mögliche Koordinationsstellen der Monomere am C_1-symmetrischen Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**.

So kommt es bei einem ausreichend hohen Norbornenüberschuss zu einem alternierenden Aufbau des Copolymers. Ausgedrückt wird der Effekt, dass das Norbornen insgesamt wesentlich schlechter eingebaut wird als das Ethen, auch durch die Copolymerisationsparameter (vgl. Kapitel 6.3.7).

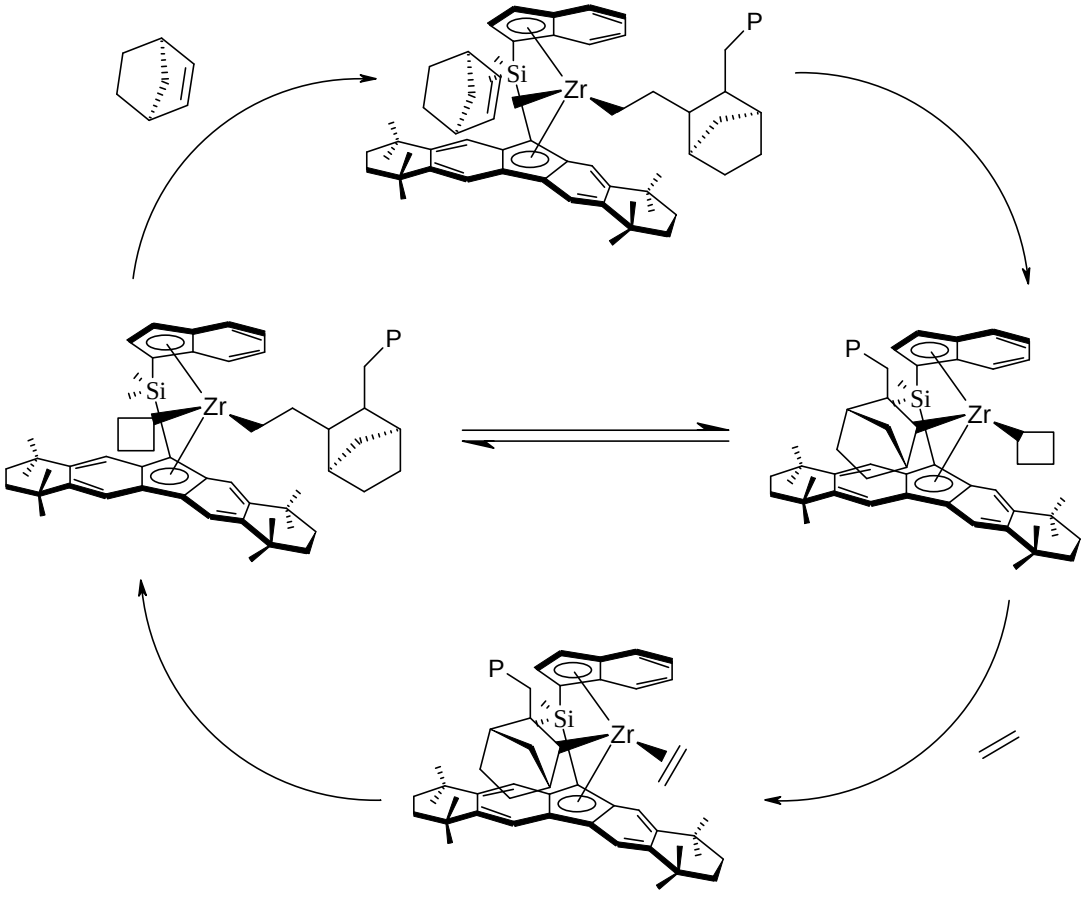


Abbildung 6.23: Möglicher Copolymerisationsmechanismus von Ethen/Norbornen-Copolymeren für C_1-symmetrische Katalysatoren nach dem Prinzip des Kettenwachstums-Mechanismus.

Idealisiert lassen sich bei der homogenen Katalyse von Olefinen zwei Mechanismen unterscheiden: der durch Kettenwachstum und der durch Retention.[124,157-159] Beim Kettenwachstums-Mechanismus (vgl. Abbildung 6.23) kommt es bei der Insertion des Monomers zu einem Shift der Koordinationsseite am Katalysator.

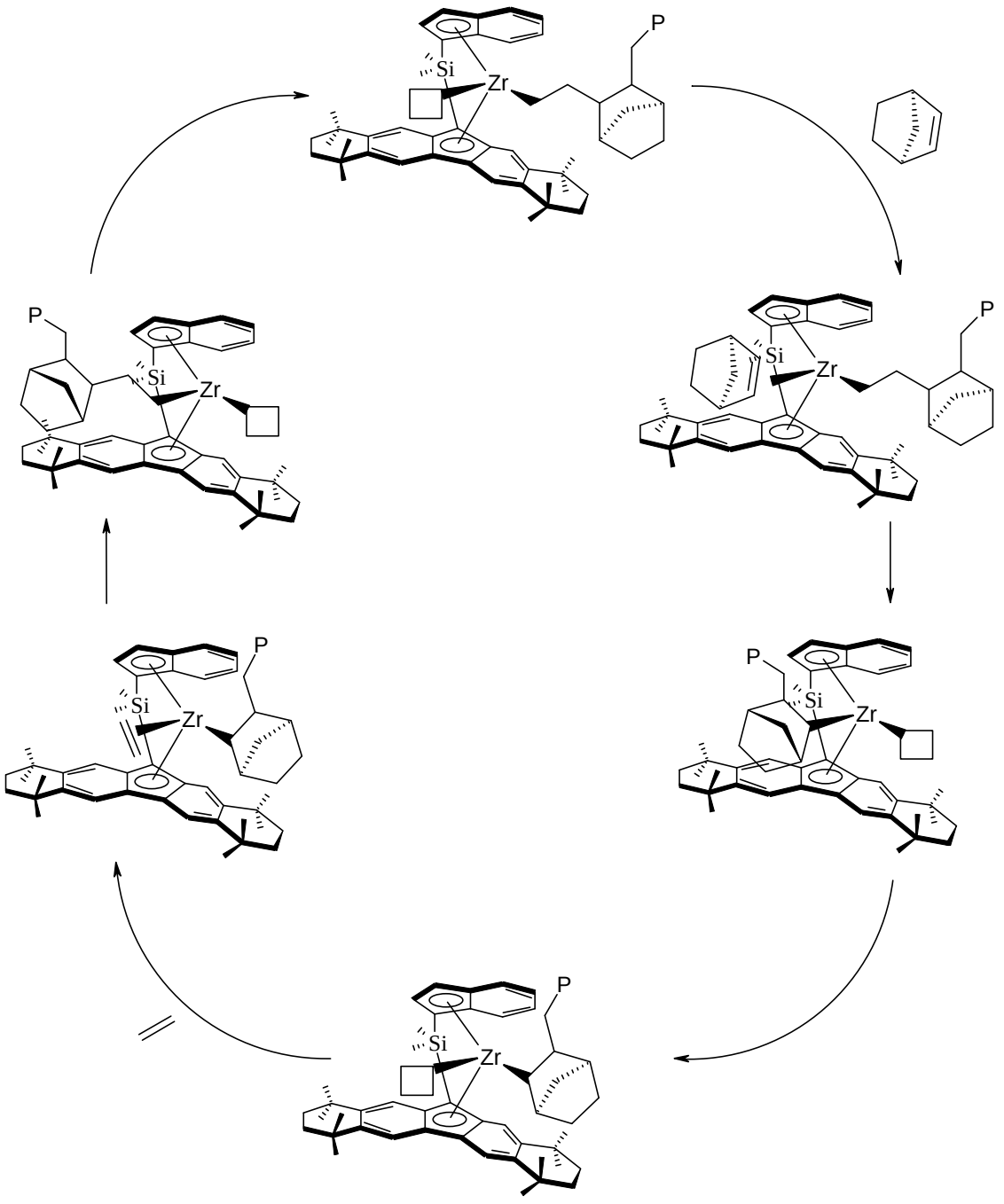


Abbildung 6.24: Möglicher Copolymerisationsmechanismus von Ethen/Norbornen-Copolymeren für C_1-symmetrische Katalysatoren nach dem Prinzip des Retentions-Mechanismus.

Hierbei wechselt die wachsende Polymerkette die Seite am Metallzentrum, was zu einer Inversion der Konfiguration führt. Somit kann im folgenden Schritt das nächste Monomer nur an der Seite koordinieren, die zuvor von der Polymerkette besetzt war. Im Fall der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit zwei sterisch sehr unterschiedlichen Katalysatorseiten kommt es also bei hinreichend hohem Norbornenüberschuss zu einem isotaktisch alternierenden Copolymer. Allerdings kann es durch so genannte ‚Backskips' auch zu einer Isomerisierung kommen, indem die Polymerkette auf die andere Seite des Katalysators wechselt. Je nach Häufigkeit kann so die Mikrostruktur des Copolymers beeinflusst werden und es kommt zu Änderungen in der Taktizität. Dieser Effekt ist vor allem temperaturgetrieben.[123,159]

Beim Retentions-Mechanismus (vgl. Abbildung 6.24) kehrt die wachsende Polymerkette nach jedem Insertionsschritt wieder an die Koordinationsseite zurück, die es vor der Insertion besetzt hat. Somit werden alle Monomere also an der gleichen Seite des Katalysators insertiert. Da Ethen an beiden Seiten des Katalysators koordinieren kann, Norbornen aber nur an einer, kann es neben alternierenden Strukturen auch zur Bildung von Ethenblöcken kommen. Im Falle des Kettenwachstums-Mechanismus heißt dieses jedoch, dass nach der Insertion eines zweiten Ethenmonomers auch ein Drittes folgen muss, da nun die sterisch weniger anspruchsvolle Seite des Katalysators durch die wachsende Polymerkette blockiert ist. Somit kann im nächsten Schritt ausschließlich Ethen am Metallzentrum koordinieren und erst im übernächsten wieder Norbornen.

Insgesamt müssen sich also bei diesem Mechanismus immer Ethen-Blöcke mit einer ungeraden Zahl an Monomeren bilden. Es hat sich aber durch die ^{13}C *N*MR-Untersuchungen gezeigt (vgl. Kapitel 6.4.1), dass sich auch Ethen-Zweierblöcke bilden (NEENE vom $C_{\beta\gamma}$ bei 30,61 ppm), so dass diese Art des Mechanismus eher unwahrscheinlich ist.

Beim Retentions-Mechanismus werden Ethen und Norbornen an der gleichen Seite des Katalysators insertiert. Die Alternanz wird also durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen Kettenende und Katalysatorligand bestimmt. So ist es ausgeschlossen, dass bei einer norbornen-terminierten Polymerkette ein weiteres Norbornen am Katalysatorzentrum koordiniert. Folglich ist die Bildung von Norbornenblöcken ausgeschlossen. Allerdings kann, muss aber nicht, nach jeder weiteren Ethen-Insertion wieder Norbornen eingebaut werden. Dieses kann also zu einer geraden oder zu einer ungeraden Anzahl an Ethenmonomeren in Blöcken führen. Da bei den hergestellten Copolymeren sowohl gerade als auch ungerade Ethen-Blöcke zu detektieren sind, deutet im Falle der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen alles auf den Retentions-Mechanismus hin.

6.3.7 Copolymerisationsmodelle

Zur Beschreibung der Copolymerisation auf Basis von metallocen-katalysierten Copolymeren wurden zahlreiche Modelle entwickelt, die ursprünglich auf Untersuchungen zur radikalischen Polymerisation beruhen.[160-163] Somit lässt sich die Verteilung der Comonomere entlang der Hauptkette voraussagen und beschreiben, welche sich auf die makroskopischen Eigenschaften des Copolymers auswirken. Daher können Copolymere trotz identischen Einbaus beispielsweise auf Grund einer anderen Verteilung der Monomere in der Hauptkette amorphe oder teilkristalline Bereiche aufweisen.

Bestimmt wird das Copolymerisationsverhalten eines Katalysators durch die Geschwindigkeitskonstanten der Insertionsschritte. Diese wiederum sind abhängig von der Struktur des jeweiligen zu insertierenden Monomers, von der Ligandenstruktur des Metallocens sowie bei heterotopen Katalysatoren von deren unterschiedlichen Seiten. Ebenso sind die Art der letzten beziehungsweise vorletzten Monomereinheit der wachsenden Polymerkette von Bedeutung und gegebenenfalls deren Verknüpfung (*rac* oder *meso*). Schließlich spielt noch der Insertionsmechanismus, entweder Retentions- oder Kettenwachstums-Mechanismus, für die Geschwindigkeitskonstanten eine Rolle.

Die Copolymerisationsparameter r_0 geben an, um welchen Faktor das jeweilige Monomer *0* am Kettenende *0* schneller eingebaut wird als das zu ihm in Konkurrenz stehende Monomer *1*. Analog gilt das gleiche für das Monomer *1*. Aus dem Produkt beider Copolymerisationsparameter lässt sich die Art der Copolymerisation ermitteln (vgl. Tabelle 6.7).

Tabelle 6.7: Mögliche Arten der Copolymerisation.

Bezeichnung der Copolymerisation	Produkt der Copolymerisationsparameter $r_0 \cdot r_1$
alternierend	0
statistisch	< 1
ideal	1
blockbildend	> 1
blendbildend	∞

Beim am häufigsten verwendeten Modell zur Copolymerisation, dem Markov-Modell, geht man davon aus, dass es sich beim Mechanismus um einen reinen Retentionsmechanismus handelt. Es kommt also bei der Insertion weder zu einer Änderung der Katalysatorseite noch zu einer Isomerisierung ohne Insertion. Je nach Einfluss der zuletzt insertierten Monomere unterscheidet

man Modelle nullter, erster und zweiter Ordnung. So hat im Falle des Makov-Modells 0. Ordnung die Struktur der wachsenden Polymerkette keinen Einfluss auf das nächste zu insertierende Monomer. Es kommt also zu einer rein statistischen Verteilung der Monomere in der Hauptkette. Beeinflussen lässt sich der Einbau also lediglich über die Ansatzzusammensetzung.

Wenn man davon ausgeht, dass lediglich die letzte insertierte Monomereinheit einen Einfluss auf den Einbau des nächsten Monomers hat, gilt das Markov-Modell 1. Ordnung. Hier kommen demnach vier mögliche Reaktionen in Frage, die einen Einfluss auf das Kettenwachstum des Copolymers haben:

$$\mathrm{Kat^A - 0 - P + 0 \xrightarrow{k_{00}} Kat^A - 0\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 0 - P + 1 \xrightarrow{k_{01}} Kat^A - 1\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - P + 0 \xrightarrow{k_{10}} Kat^A - 0\text{-}1 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - P + 1 \xrightarrow{k_{11}} Kat^A - 1\text{-}1 - P}$$

Wenn man Start- und Abbruchreaktionen vernachlässigt, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit für den Gesamtverbrauch des jeweiligen Monomers:

$$-\frac{d[0]}{dt} = k_{00} \cdot [P\text{–}0\text{–}Kat^A] \cdot [0] + k_{10} \cdot [P\text{–}1\text{–}Kat^A] \cdot [0]$$

$$-\frac{d[1]}{dt} = k_{01} \cdot [P\text{–}0\text{–}Kat^A] \cdot [1] + k_{11} \cdot [P\text{–}1\text{–}Kat^A] \cdot [1]$$

Auf die Konzentration der aktiven Zentren kann das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip angewendet werden:

$$\frac{d[P-0-Kat^A]}{dt} = \frac{d[P-1-Kat^A]}{dt} = 0$$
$$k_{10} \cdot [P-1-Kat^A] \cdot [0] = k_{01} \cdot [P-0-Kat^A] \cdot [1]$$

Somit ergibt sich die nach Mayo und Lewis aufgestellte Copolymerisationsgleichung für das Markov-Modell 1. Ordnung:[164]

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{[0]}{[1]} \cdot \frac{r_0 \cdot \frac{[0]}{[1]} + 1}{\frac{[0]}{[1]} + r_1}$$

mit $\frac{[0]}{[1]}$ = Monomerverhältnis im Ansatz und

$\frac{d[0]}{d[1]}$ = Änderung der Monomerkonzentration = Monomerverhältnis im Copolymer.

Schließlich lässt sich aus den Copolymerisationsparametern die Sequenzverteilung für beliebige Monomerzusammensetzungen des Polymerisationsansatzes berechnen. Aus diesen ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten für ethen- beziehungsweise norbornenterminierte Ketten am aktiven Zentrum, und über diese Werte lässt sich die Triadenverteilung in Abhängigkeit von den Copolymerisationsparametern und der Monomerzusammensetzung des Ansatzes berechnen.

Berücksichtigt man ebenfalls den Einfluss der vorletzten insertierten Monomereinheit, gilt das Markov-Modell 2. Ordnung. Hier kommen acht mögliche Reaktionen in Frage, die einen Einfluss auf das Kettenwachstum des Copolymers haben:

$$\mathrm{Kat^A - 0 - 0 - P + 0 \xrightarrow{k_{000}} Kat^A - 0\text{-}0\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 0 - 1 - P + 0 \xrightarrow{k_{100}} Kat^A - 0\text{-}0\text{-}1 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - 0 - P + 0 \xrightarrow{k_{010}} Kat^A - 0\text{-}1\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - 1 - P + 0 \xrightarrow{k_{110}} Kat^A - 0\text{-}1\text{-}1 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 0 - 0 - P + 1 \xrightarrow{k_{001}} Kat^A - 1\text{-}0\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 0 - 1 - P + 1 \xrightarrow{k_{101}} Kat^A - 1\text{-}0\text{-}1 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - 0 - P + 1 \xrightarrow{k_{011}} Kat^A - 1\text{-}1\text{-}0 - P}$$
$$\mathrm{Kat^A - 1 - 1 - P + 1 \xrightarrow{k_{111}} Kat^A - 1\text{-}1\text{-}1 - P}$$

Somit ergibt sich die nach Alfrey, Merz und Goldfinger aufgestellte Copolymerisationsgleichung für das Markov-Modell 2. Ordnung:[165]

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{1 + r_{10} \cdot a \cdot (1 + r_{00} \cdot a)/(1 + r_{10} \cdot a)}{1 + (r_{01}/a)(1 + r_{11}/a)/(1 + r_{01}/a)}$$

$$\text{mit } a = \frac{[0]}{[1]} \text{ sowie } r_{00} = \frac{k_{000}}{k_{001}},\ r_{10} = \frac{k_{100}}{k_{101}},\ r_{01} = \frac{k_{011}}{k_{010}} \text{ und } r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{110}}$$

Auch hier lassen sich analog zum Markov-Modell 1. Ordnung die Wahrscheinlichkeiten für ethen- beziehungsweise norbornenterminierte Ketten berechnen.

Ein weiteres Modell, das davon ausgeht, dass die Insertion unter Wanderung der Kette abläuft, ist das von Arndt-Rosenau entwickelte ‚Two Sites Alternating Mechanism' (TSAM-Modell).[157] Hier wird analog zum Markov-Modell 1. Ordnung die zuletzt insertierte Monomereinheit und zusätzlich die Katalysatorseite berücksichtigt. Es ist also vor allem anwendbar für heterotope Katalysatoren wie auch die in der vorliegenden Arbeit verwendeten C_1-symmetrischen Systeme.

Da die Copolymerisation der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere, wie in Kapitel 6.3.6 gezeigt, offensichtlich durch den Retentions-Mechanismus abläuft, wird bei der Betrachtung der Copolymerisationsparameter das Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung angewendet. Hierzu wurde das Copolymerisationsverhalten mit variierter Ansatzzusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C untersucht. Die Einbauraten wurden durch ^{13}C NMR-Untersuchungen bestimmt und anschließend wurden die Copolymerisationsparameter durch nicht-lineare Regression unter Berücksichtigung einer Minimierung der Fehlerquadratsumme den experimentellen Daten angeglichen.[131]

In Abbildung 6.25 sind das Copolymerisationsdiagramm sowie die Copolymerisationsparameter nach dem Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für den Katalysator **1** dargestellt. Anhand der Copolymerisationsparameter zeigt sich, dass Ethen im Vergleich zu Norbornen sehr gut eingebaut wird, so dass ein hoher Norbornenüberschuss nötig ist, um einen hinreichend großen Norborneneinbau im Polymer zu erhalten. Dieses bestätigt die Annahme aus Kaptitel 6.3.6, dass die Monomere in alternierender Reihenfolge eingebaut werden und eine Insertion des Norbornens nur von einer Katalysatorseite möglich ist, wenn es im großen Überschuss vorliegt. Demnach streben die r_N-Werte bei allen verwendeten Katalysatoren gegen 0. Die Copolymerisationsparameter nach dem Markov-Modell 1. und 2. Ordnung weisen des Weiteren identische Werte auf. Somit scheint die Art des zweiten Monomers in der wachsenden Polymerkette keinen Einfluss auf die Insertion zu haben.

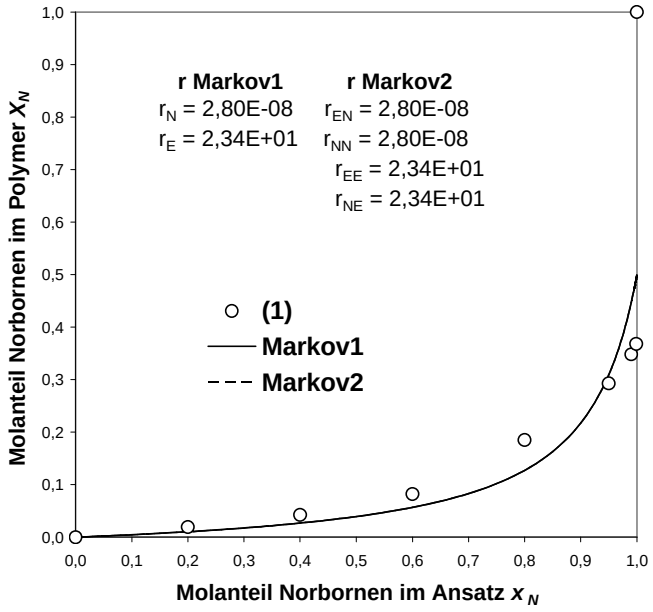


Abbildung 6.25: Experimentell ermittelte sowie nach dem Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung berechnete Copolymerisationsdiagramme und Copolymerisationsparameter für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)** bei 30 °C in Toluol.

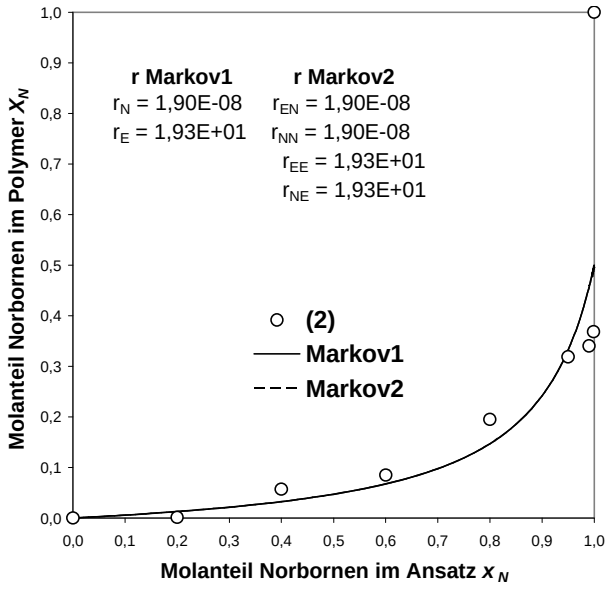


Abbildung 6.26: Experimentell ermittelte sowie nach dem Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung berechnete Copolymerisationsdiagramme und Copolymerisationsparameter für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)** bei 30 °C in Toluol.

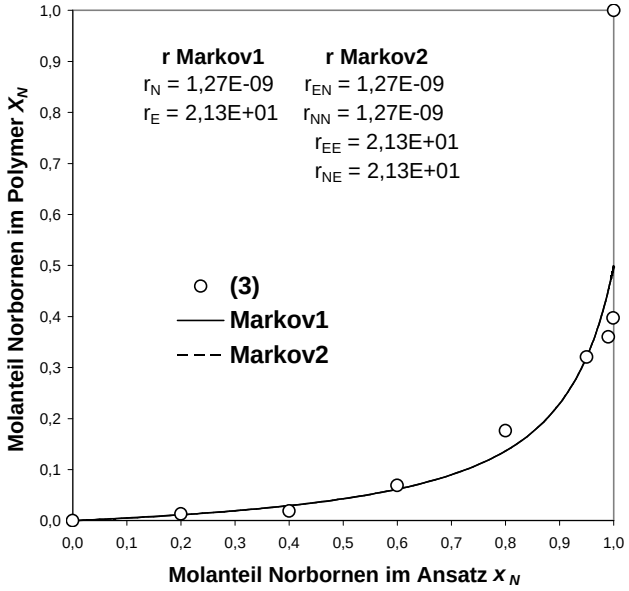


Abbildung 6.27: Experimentell ermittelte sowie nach dem Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung berechnete Copolymerisationsdiagramme und Copolymerisationsparameter für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)** bei 30 °C in Toluol.

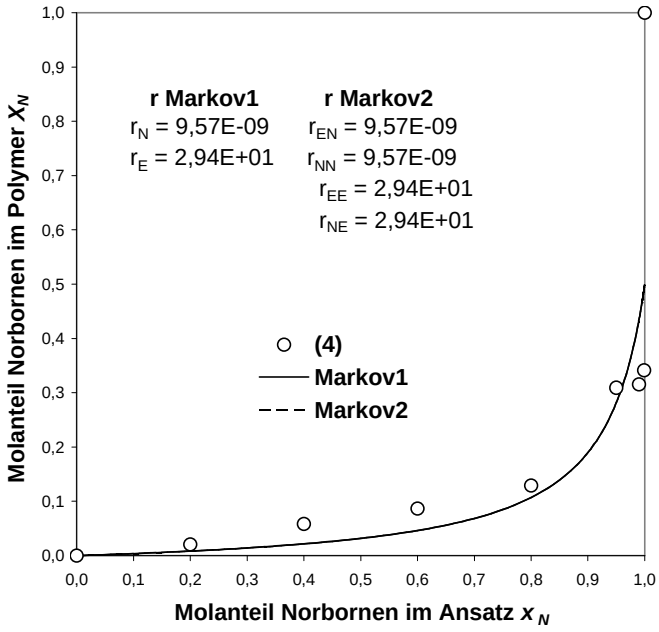


Abbildung 6.28: Experimentell ermittelte sowie nach dem Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung berechnete Copolymerisationsdiagramme und Copolymerisationsparameter für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** bei 30 °C in Toluol.

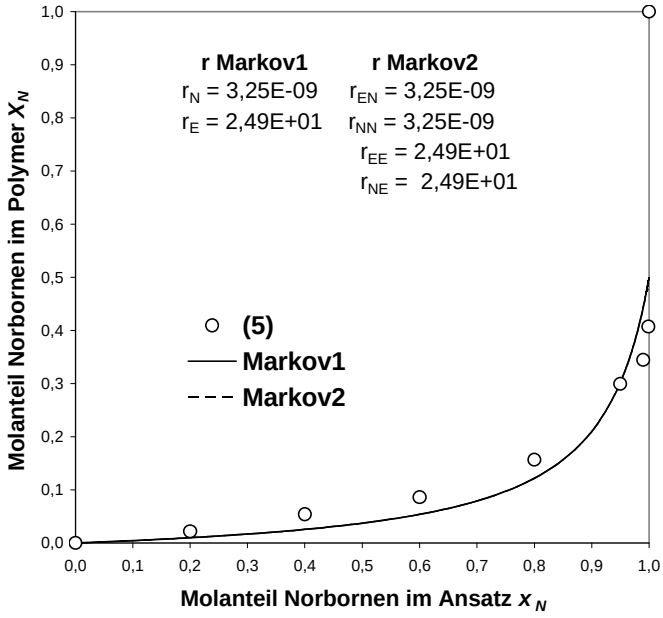


Abbildung 6.29: Experimentell ermittelte sowie nach dem Markov-Modell 1. beziehungsweise 2. Ordnung berechnete Copolymerisationsdiagramme und Copolymerisationsparameter für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)** bei 30 °C in Toluol.

In Abbildung 6.26 bis Abbildung 6.29 sind die Copolymerisationsdiagramme und –parameter für die Katalysatoren **2** bis **5** dargestellt. Auch hier zeigen sich ähnliche Einbauverhalten wie bei **1**.

Die Produkte der Copolymerisationsparameter r_E und r_N ergeben bei allen Katalysatoren praktisch Null, was die Beobachtungen bezüglich der alternierenden Struktur der Copolymere bestätigt. Insgesamt zeigt sich, dass das Einbauverhalten recht gut durch das Markov-Modell 1. Ordnung beschrieben wird. Da alle Katalysatoren ein ähnliches Copolymerisationsverhalten aufweisen, scheint der Einfluss der Liganden beziehungsweise der Verbrückung der Metallocenen von geringer Bedeutung für das Einbauverhalten zu sein. Vielmehr wird es von der Ansatzzusammensetzung dominiert.

6.4 Copolymerisation bei Variation der Polymerisationstemperatur

Um das Leistungsspektrum der Katalysatoren auch in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur zu untersuchen, wurden Versuche bei einem Comonomeranteil im Ansatz von 0,95 und bei Temperaturen von 0, 15, 30, 45, 60, 75 und 90 °C durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur sollte sich besonders auf die Aktivität, das Einbauverhalten, die Mikrostruktur und die Molmassen der hergestellten Polymere auswirken.

Eine detaillierte Zusammenstellung der Versuchsbedingungen kann im Anhang im Abschnitt A.3 eingesehen werden.

6.4.1 Bestimmung der Mikrostruktur

Während bis zu einer Polymerisationstemperatur von 30 °C praktisch nur isotaktisch alternierende Ethen/Norbornensequenzen zu detektieren sind, kommt es bei höheren Temperaturen auch zur Bildung von syndiotaktisch alternierenden Sequenzen. In Abbildung 6.30 sind die Signalbereiche A aus ^{13}C NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit einem molaren Norbornenanteil von 22 % im Polymer, hergestellt mit Katalysator **5**, als Funktion der Polymerisationstemperatur dargestellt. Bei allen Spektren ist das Signal für die isotaktisch alternierenden norbornenzentrierten Pentaden *m*ENEN/*m*NENE (Peak A10) bei 48,05 ppm zu sehen. Im Gegensatz hierzu ist ein Signal für die syndiotaktisch alternierenden norbornenzentrierten Pentaden *r*ENEN/*r*NENE (Peak A13) bei 47,55 ppm erst bei höheren Temperaturen auszumachen. Die Signalintensität dieser racemisch verknüpften Ethen/Norbornensequenzen steigt bis zur Polymerisationstemperatur von 90 °C immer weiter an. Es kommt hierbei also auf Grund von Fehlinsertionen zunehmend zu einer Verringerung der Stereospezifität. Dieses zeigt sich auch in Tabelle 6.8. Hier ist der Verbleib der Norborneneinheiten im Copolymer für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit Katalysator **2** bei einer Ansatzzusammensetzung von x_N = 0,95, für verschiedene Polymerisationstemperaturen gegenübergestellt. Während die Anteile der syndiotaktischen Sequenzen bei niedrigen Temperaturen mit 2 bis 3 % kaum zu detektieren sind, nehmen sie ab einer Temperatur von 45 °C zu. Im Gegensatz dazu sinken die isotaktischen Anteile auf Grund des geringeren Norborneneinbaus stark ab.

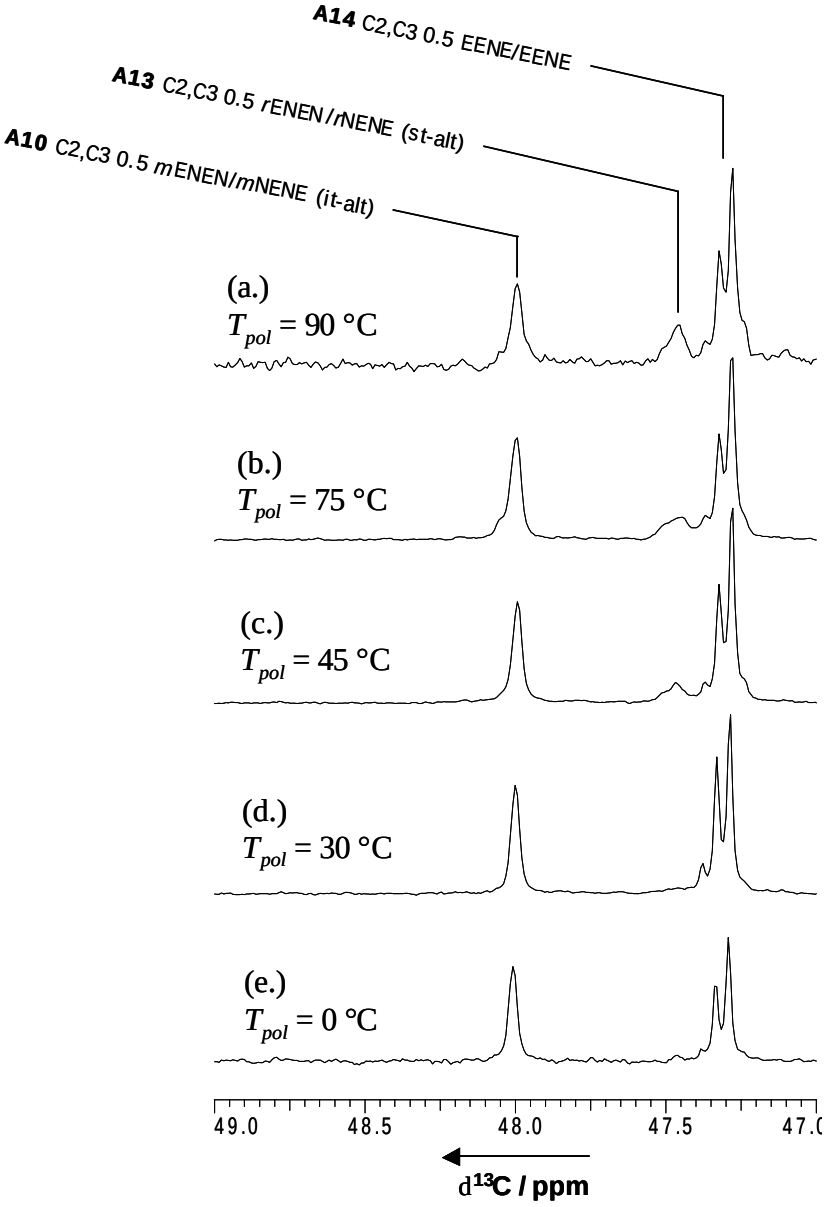


Abbildung 6.30: Signalbereich A verschiedener ^{13}C NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit einem Comonomeranteil von 22 mol%, hergestellt mit Katalysator **5** in Toluol als Funktion der Polymerisationstemperatur.

Somit ändert sich mit steigender Temperatur neben der Taktizität auch das Einbauverhalten. Trotz identischer Ansatzzusammensetzung sinkt der Norbornenanteil im Polymer mit zunehmender Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei hohen Temperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ethen- statt eines Norbornenmonomers am aktiven Zentrum koordiniert und so insertiert wird. Es

kommt also vermehrt zur Ethenblockbildung, ausgedrückt durch den hohen Anteil an isolierten Norborneneinheiten in Tabelle 6.8.

Tabelle 6.8: Verbleib der Norbornensequenzen als Funktion der Polymerisationstemperatur in Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit Katalysator **2** bei einer Ansatzzusammensetzung X_N = 0,95.

T_{pol} / °C	X_N / mol%	isoliert*	*it*-alt*	*st*-alt*	Summe
0	**0,36**	0,278	0,699	0,023	1,00
15	**0,34**	0,324	0,650	0,026	1,00
30	**0,31**	0,413	0,551	0,036	1,00
45	**0,30**	0,451	0,484	0,065	1,00
60	**0,23**	0,564	0,369	0,068	1,00
75	**0,09**	0,645	0,267	0,087	1,00
90	**0,01**	0,721	0,191	0,088	1,00

*bestimmt aus Signalbereich A.

6.4.2 Aktivitäten

Wie nach der Arrheniusschen Gleichung zu erwarten, ist die Aktivität stark von der Polymerisationstemperatur abhängig.[166] So kommt es bei hohen Temperaturen zu einer schnellen Aktivierung des Katalysators, jedoch ebenfalls zu einer steigenden Anzahl von Abbruchreaktionen, was zur Deaktivierung des Katalysators führt und so insgesamt auch zu einer schnellen Deaktivierung des Gesamtsystems. In Abbildung 6.31 ist der Ethenfluss als Funktion der Polymerisationszeit t_P für verschiedene Polymerisationstemperaturen aufgetragen. Diese mit Katalysator **3** bei einer Ansatzzusammensetzung von 0,95 durchgeführten Reaktionen zeigen diesen Effekt deutlich. Bei einer Temperatur von 90 °C kommt es schnell zur Ausbildung eines Flussmaximums, gefolgt von einer starken Abnahme der Reaktivität. Mit sinkender Polymerisationsgeschwindigkeit dauert die Aktivierung länger und es kommt zu einer geringeren Abnahme des Flusses nach Erreichen des Maximums. Bei 15 °C ist eine merkliche Aktivierung erst nach knapp zwei Stunden zu beobachten, während es bei 0 °C sogar zu gar keinem registrierbaren Ethenfluss mehr kommt.

Wie Abbildung 6.32 zu entnehmen ist, steigen die Aktivitäten für alle verwendeten Katalysatoren mit zunehmender Polymerisationsgeschwindigkeit an. Selbst bei Temperaturen von 90 °C ist kein Absinken zu beobachten, was die besondere Temperaturstabilität der Katalysatoren zeigt.

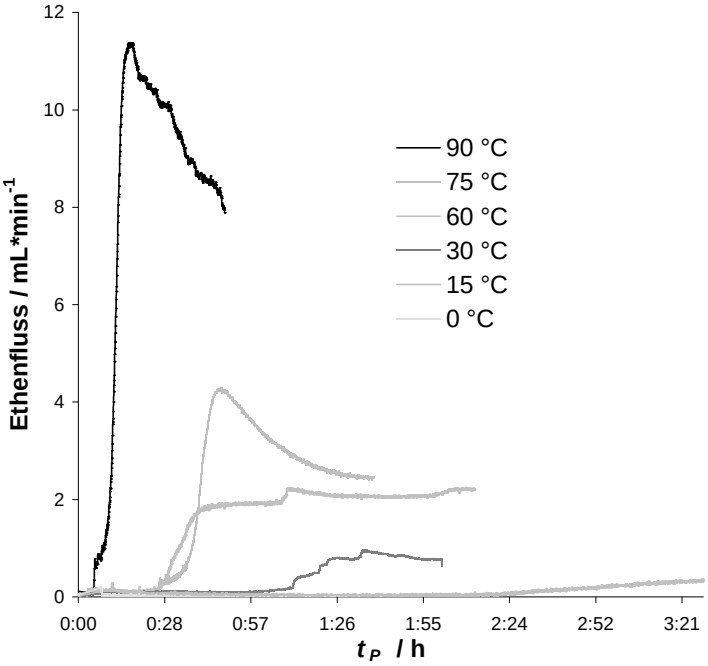


Abbildung 6.31: Ethenverbrauch als Funktion der Polymerisationsdauer t_P für verschiedene Polymerisationstemperaturen für Ethen / Norbornen-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)** bei einem molaren Ansatzverhältnis x_N von 0,95 in Toluol.

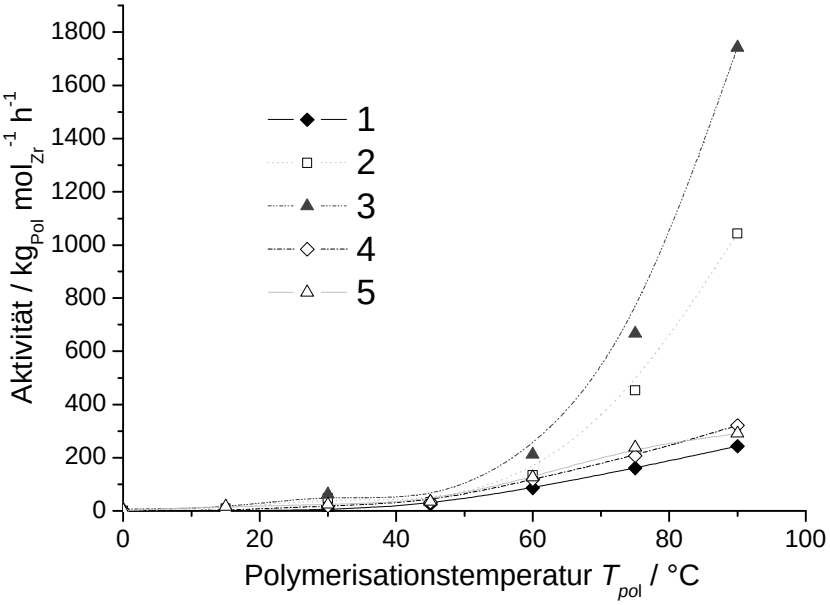


Abbildung 6.32: Aktivität in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur T_{pol} für Ethen / Norbornen-Copolymere hergestellt bei einer molaren Ansatzzusammensetzung x_N von 0,95 in Toluol. Dargestellt sind die Aktivitäten für Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Auch bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen fallen Katalysator **2** und **3** durch eine exponentiell steigende Aktivität im Vergleich zum Referenzsystem **1** auf (vgl. Kapitel 6.3.3). Somit scheint die cyclische Substitution am Fluorenyl in Verbindung mit dem unsubstituierten Indenyl eine besondere Temperaturstabilität zu bewirken. Auch hier wird dieser Effekt wieder teilweise durch die Methylsubstitution am Indenyl bei den Systemen **4** und **5**, die in ihrer Aktivität nur geringfügig über dem Referenzsystem liegen, egalisiert.

6.4.3 Molmassen

Die Molmassen M_w sowie der molare Anteil Norbornen im Polymer X_N sind in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur T_{pol} in Tabelle 6.9 zusammengestellt. Auf Grund der bei hohen Temperaturen abnehmenden Bedeutung der Unterschiede der Aktivierungsenergien zwischen Kettenwachstums- und Kettenübertragungsreaktionen kommt es üblicherweise zu einer Verringerung der molaren Massen. Dieser Trend ist bei den verwendeten Katalysatoren nicht zu beobachten. Vielmehr scheinen die Änderungen von M_w durch die unterschiedlichen Anteile Norbornen im Polymer begründet zu sein (vgl. Kapitel 6.3.5). Bei sinkendem Einbau, der sich trotz identischer Ansatzzusammensetzung bei höheren Polymerisationstemperaturen ergibt, steigen die Molmassen.

Tabelle 6.9: Molmassen M_w und Molanteil Norbornen im Polymer X_N als Funktion der Polymerisationstemperatur T_{pol} für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)** und $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)** bei einer Ansatzzusammensetzung x_N = 0,95 in Toluol.

Katalysator	**(1)**		**(2)**		**(3)**		**(4)**		**(5)**	
T_{pol} / °C	X_N	M_w / g·mol^{-1}	X_N	M_w / g·mol^{-1}	X_N	M_w / g·mol^{-1}	X_N	M_w / g·mol^{-1}	X_N	M_w / g·mol^{-1}
0	0,31	11.000	0,36	52.000	0,27	117.000	0,30	22.000	0,28	95.000
15	0,29	21.000	0,34	66.000	0,28	102.000	0,27	46.000	0,28	102.000
30	0,29	43.000	0,31	71.000	0,36	143.000	0,22	56.000	0,30	95.000
45	0,24	98.000	0,30	72.000	0,31	138.000	0,20	67.000	0,31	56.000
60	0,20	74.000	0,23	99.000	0,28	121.000	0,21	77.000	0,29	75.000
75	0,16	140.000	0,09	120.000	0,12	155.000	0,15	110.000	0,20	129.000
90	0,15	137.000	0,01	171.000	0,06	190.000	0,17	89.000	0,22	123.000

So dürften sich die Molmassen unter Eliminierung des Einflusses des Comonomeranteils bei verschiedenen Temperaturen weitgehend konstant verhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch

bei der Copolymerisation von Ethen und Propen beobachtet.[167] Der Einfluss der unterschiedlichen Substitutionen an den Katalysatorliganden deckt sich mit den Beobachtungen der Konzentrationsreihe (vgl. Kapitel 6.3.5): So steigen die Molmassen der Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren **2** bis **5** im Vergleich zum Referenzsystem **1** besonders bei hohen Comonomeranteilen im Polymer an. Dieses gilt vor allem erneut für den Katalysator **3**, der vor allem bei niedrigen Temperaturen und hohem Norbornenanteil im Polymer die Molmasse des Referenzsystems um ein Vielfaches übersteigt.

6.5 Einsatz von TIBA

Fink et al. beobachteten im Rahmen ihrer Untersuchungen bezüglich eines Einsatzes von verschiedenen Aluminiumalkylen in Verbindung mit C_1-symmetrischen Metallocenen durch den Zusatz von Triisobutylaluminium (TIBA) einen drastischen Anstieg der Aktivität.[168] Dieser aktivierende Effekt tritt bei Zusatz von Trimethyl- (TMA) und Triethylaluminium nicht auf. Vermutlich kommt es beim Einsatz von TMA beziehungsweise durch das durch MAO entstehende TMA (MAO liegt bei Weitem nicht nur in großen, besonders aciden Clustern vor) zu einer Deaktivierung des aktiven Katalysatorzentrums (vgl. Abbildung 6.33). Wie unter (a.) zu sehen, kommt es hierbei wahrscheinlich am Alkyl-Zirkonium-Kation durch TMA zu einer Verdrängung der schwach koordinierten MAO-Anionen. Bei Zugabe von TIBA wird das TMA, wie unter Reaktion (b.) zu sehen, abgefangen. Es kommt zur Bildung von stabilen methylverbrückten Dimeren, die jedoch auf Grund der sperrigen isobutyl-Liganden sterisch zu anspruchsvoll sind, um mit dem aktiven Katalysatorzentrum Addukte zu bilden. Somit übernimmt das TIBA eine Art Scavengerfunktion durch den Abfang des TMA, so dass es wieder zur Adduktbildung zwischen Katalysator und dem schwach koordinierenden MAO-Anion kommen kann. Schließlich können die Monomere wieder weitgehend ungehindert koordiniert und in die wachsende Polymerkette insertiert werden, was zu einer Steigerung der Aktivität führt.

Mit dem Ziel der Aktivitätssteigerung wurden auf Grund dieser Überlegungen zusätzlich Versuche unter Verwendung von TIBA durchgeführt. Hierbei kamen die Katalysatoren **1** bis **4** bei Ansatzzusammensetzungen von x_N = 0,95 beziehungsweise 0,999 und einer Polymerisationstemperatur von 30 °C in Verbindung mit einer TIBA-Konzentration von 0,06 $mol \cdot L^{-1}$ zum Einsatz. Dieses entspricht in etwa einem Verhältnis von Al_{TIBA}/Zr von 800.

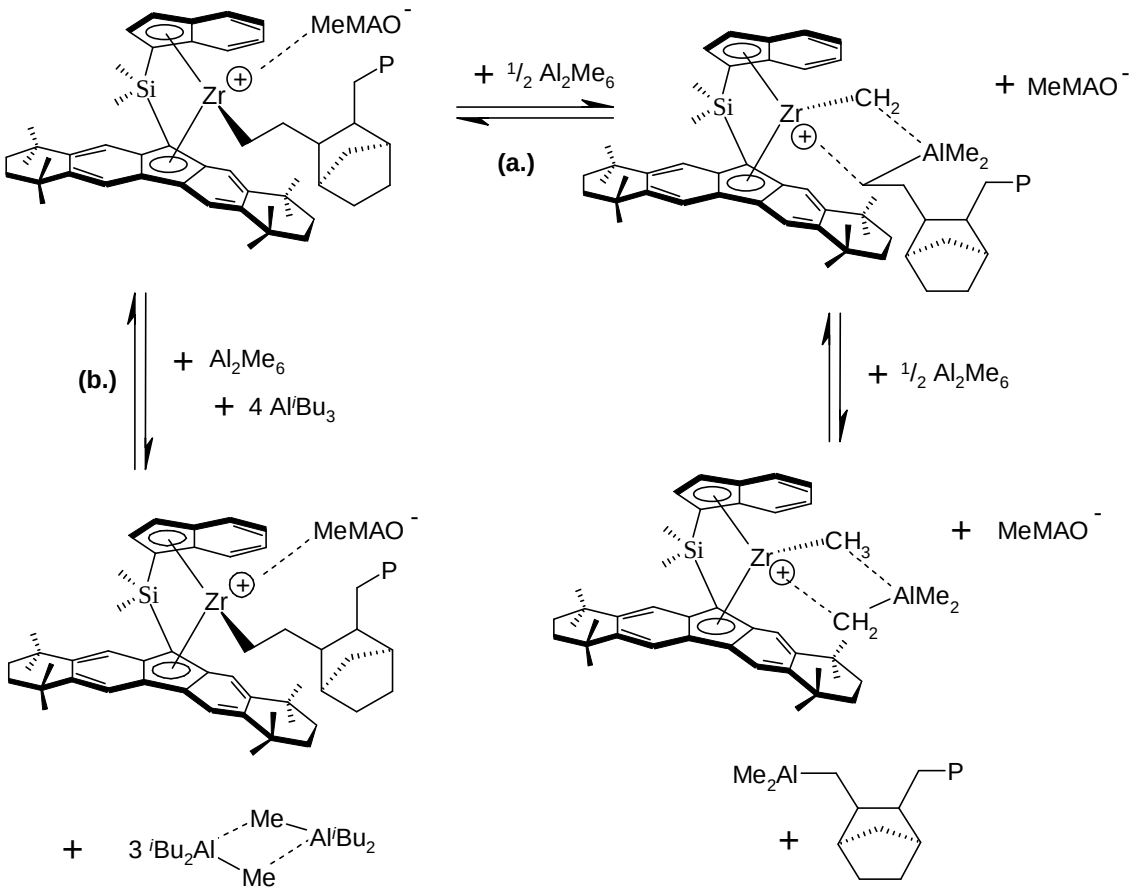


Abbildung 6.33: Möglichkeiten der Deaktivierung des aktiven Katalysatorzentrums durch TMA (a.) und TIBA als Scavenger zur Bildung von stabilen Dimeren mit TMA (b.).

In Abbildung 6.34 und Abbildung 6.35 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt. Für den unsubstituierten Katalysator **1** konnte für beide Ansatzzusammensetzungen tatsächlich die gewünschte Aktivitätssteigerung um etwa den Faktor fünf erreicht werden. Diesbezüglich werden die Ergebnisse, die Fink mit einem dimethyl-verbrückten Indenyl-Cyclopentadienyl-Zirkonocen gemacht hat, bestätigt.

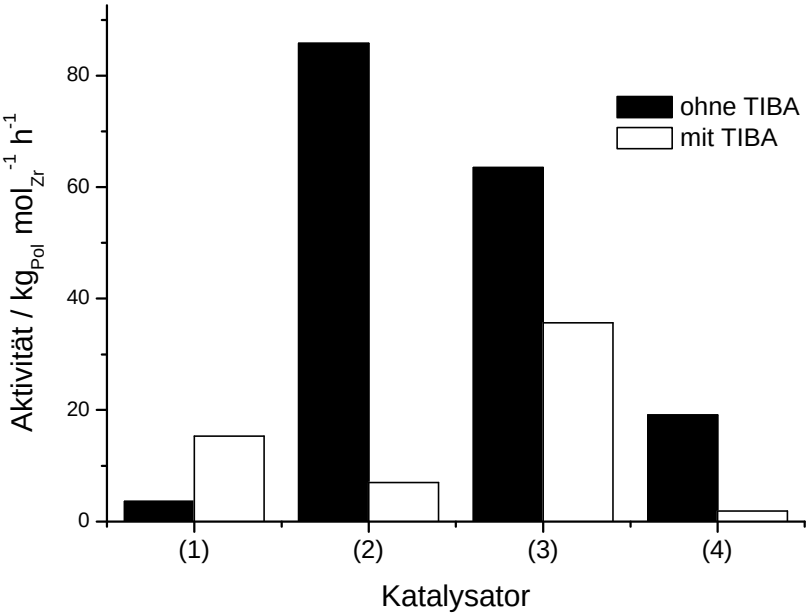


Abbildung 6.34: Aktivitäten für die Copolymerisation von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit und ohne Zusatz von TIBA, hergestellt mit den Katalysatoren [Ph_2Si(Flu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(1)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(2)**, [Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(3)** und [Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)] $ZrCl_2$ **(4)** bei einer Ansatzzusammensetzung von x_N = 0,95 und 30 °C in Toluol.

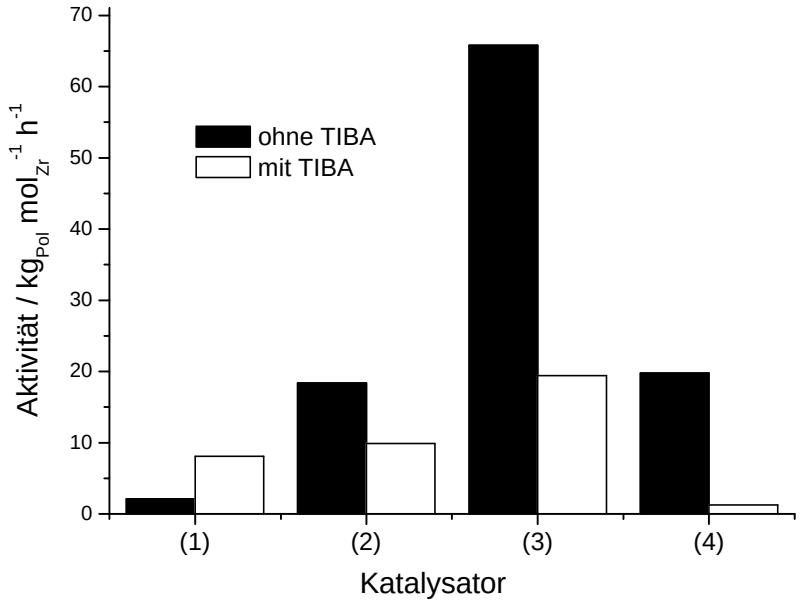


Abbildung 6.35: Aktivitäten für die Copolymerisation von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit und ohne Zusatz von TIBA, hergestellt mit den Katalysatoren [Ph_2Si(Flu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(1)**, [Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(2)**, [Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]$ZrCl_2$ **(3)** und [Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)] $ZrCl_2$ **(4)** bei einer Ansatzzusammensetzung von x_N = 0,999 und 30 °C in Toluol.

Überraschenderweise kommt es jedoch bei allen anderen hochsubstituierten Katalysatoren zu einem Abfall der Aktivität. Es wird vermutet, dass das TMA auf Grund der hochsubstituierten Liganden schon ohne den Zusatz von TIBA in der Adduktbildung mit dem aktiven Zentrum behindert ist, so dass es bei diesen Katalysatoren nicht zu einer Aktivitätssteigerung beim Zusatz von TIBA kommt. Warum es jedoch gar zu einer Senkung der Aktivität kommt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

6.6 Fazit und Ausblick

Die Untersuchungen zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit hochsubstituierten C_1-symmetrischen Katalysatoren haben gezeigt, dass sich durch die Art der Substitutionen an den Liganden des Katalysators die Polymereigenschaften über einen weiten Bereich steuern lassen. Durch NMR-Untersuchungen konnte die Mikrostruktur der hergestellten Copolymere detailliert aufgeklärt werden. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Insertion der Monomere nach dem Retentionsmechanismus verläuft. Es ergeben sich auf Grund der heterotopen Seiten der Katalysatoren ausschließlich hochalternierende erythrodiisotaktische Ethen/Norbornen-Copolymere ohne jegliche Norbornen-Blocksequenzen. Die cyclische Substitution am Fluorenyl wirkt sich sehr positiv auf die Alternanz der Polymere aus. So lassen sich erstmals E/N-Copolymere herstellen, die bereits ab einem molaren Norbornenanteil von nur 32 % kristalline Phasen aufweisen. Diese mit Katalysator **2** und **3** synthetisierten Polymere unterscheiden sich damit deutlich von den mit dem Referenzsystem **1** hergestellten Varianten. Auf Grund der weitaus geringeren Selektivität lassen sich mit diesem System trotz eines nahezu identischen Einbauverhaltens ausschließlich amorphe Varianten herstellen.

Neben der Selektivität zeigen die eingesetzten Katalysatoren auch ein hohes Maß an Stereospezifität. Erst bei Polymerisationstemperaturen von mehr als 30 °C lassen sich syndiotaktisch alternierende Ethen/Norbornen-Sequenzen detektieren.

Die Glasübergangstemperaturen sind bei allen Copolymeren linear abhängig vom molaren Norbornenanteil im Polymer. Durch den positiven Einfluss der Fluorenylsubstitution in Verbindung mit einer dimethylsilyl-Verbrückung (Metallocene **3** und **5**) lassen sich erfreulich hohe Molmassen erzielen, die in etwa doppelt so hohe Werte aufweisen wie die der Polymere, hergestellt mit dem Referenzsystem. Bei einigen Copolymeren wurde Bimodalität festgestellt, was vermutlich

aus einer Haptizitätserniedrigung am Indenyl resultiert, da die Ligandenstruktur durch das sehr voluminöse Norbornen verändert wird.

Erwartungsgemäß sind die Aktivitäten auf Grund des hohen sterischen Anspruchs der Katalysatoren vergleichsweise gering. So scheint das aktive Metallzentrum besonders bei hohen Norbornenanteilen im Ansatz oft durch das ebenfalls voluminöse Comonomer blockiert zu sein. Dennoch führt die Substitution am Fluorenyl bei den Varianten **2** und **3** überraschenderweise bei der Copolymerisation etwa zu einer Vervierfachung der Aktivität verglichen mit Katalysator **1**. Dieses könnte durch Abschirmungseffekte eines einmal koordinierten Norbornens zu erklären sein. Somit würde dieses vor der eigentlichen Insertion nicht mehr so oft durch Ethen oder Toluol vom aktiven Zentrum verdrängt werden.

Diesbezüglich scheint es beispielsweise zukünftig sinnvoll, die Copolymerisation unter Einsatz von weniger elektronenreichen Lösemitteln, die schlechter am aktiven Zentrum koordinieren und so das Norbornen in geringerem Maße verdrängen, durchzuführen.

7 ANALYTISCHE PYROLYSE VON CYCLOOLEFIN-COPOLYMEREN (COC)

Einer der dominierenden Faktoren für die Eigenschaften von Cycloolefin-Copolymeren ist der Comonomeranteil. So steigen beispielsweise die Glasübergangtemperatur und die mechanischen Eigenschaften bei Ethen/Norbornen-Copolymeren mit zunehmendem Norbornenanteil im Polymer. Eine Kenntnis dieser Größe zur Charakterisierung von Cycloolefin-Copolymeren ist also unabdingbar.

7.1 Methoden zur Bestimmung des Comonomereinbaus (X_N)

Bis dato wurden zahlreiche Ansätze zur Bestimmung des Comonomeranteils in Cycloolefin-Copolymeren untersucht. Die wohl gängigste Methode ist die Bestimmung durch ^{13}C NMR. Vor allem durch die Arbeiten von Arndt-Rosenau et al.[123,130], Fink et al.[124,143-145,152] und Tritto et al.[134,136,141,142,169] konnte durch eine nahezu vollständige Zuordnung der Kohlenstoffsignale der Norbornenanteil im Copolymer berechnet werden. Begrenzt ist diese Methode allerdings durch die schlechte Löslichkeit von Copolymeren mit X_N größer als 0,6 sowie von nahezu perfekt alternierenden Polymeren. So sind diese Materialien nahezu unlöslich in allen gängigen Lösemitteln, was diese Methoden praktisch unbrauchbar für die Charakterisierung von Polymeren mit hohem Norborneneinbau macht. Es kommt mit steigendem X_N zu einer drastischen Verbreiterung der Signale. Schließlich wurden auch Festkörper-NMR-Untersuchungen von Cycloolefin-Copolymeren durchgeführt.[170]

Eine weitere Variante, Informationen über X_N zu erhalten, ist die Messung der Glasübergangstemperatur. Hier macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass es eine lineare Beziehung zwischen dem Comonomereinbau und der Glasübergangstemperatur gibt.[123,171] So lässt sich beispielsweise über die Fox-Gleichung[155] für Polymere, die keine Norbornenblöcke enthalten, die Zusammensetzung direkt aus T_g berechnen. Generell liegen die Glasübergangstemperaturen bei

identischem Norborneneinbau von Copolymeren mit Norbornenblöcken höher als die von Polymeren mit ausschließlich isolierten Norborneneinheiten.[54,153] Allerdings ist auch diese Methode unbrauchbar, um den Comonomereinbau über die gesamte denkbare Breite von 0 bis 100 % zu beschreiben. Unterhalb von X_N = 0,12 lassen sich keine Glasübergangstemperaturen detektieren und oberhalb von X_N = 0,7 zersetzen sich die Polymere, bevor sie ihre theoretischen Glasübergangstemperaturen erreichen.

Bergström et al. entwickelten eine Methode zur Bestimmung des Comonomeranteils mittels GPC-Messungen.[172] Auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten des Brechnungsindices von Polyethen und Polynorbornen im Bezug auf das Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol lassen sich Rückschlüsse auf den Norbornenanteil im Polymer ziehen.

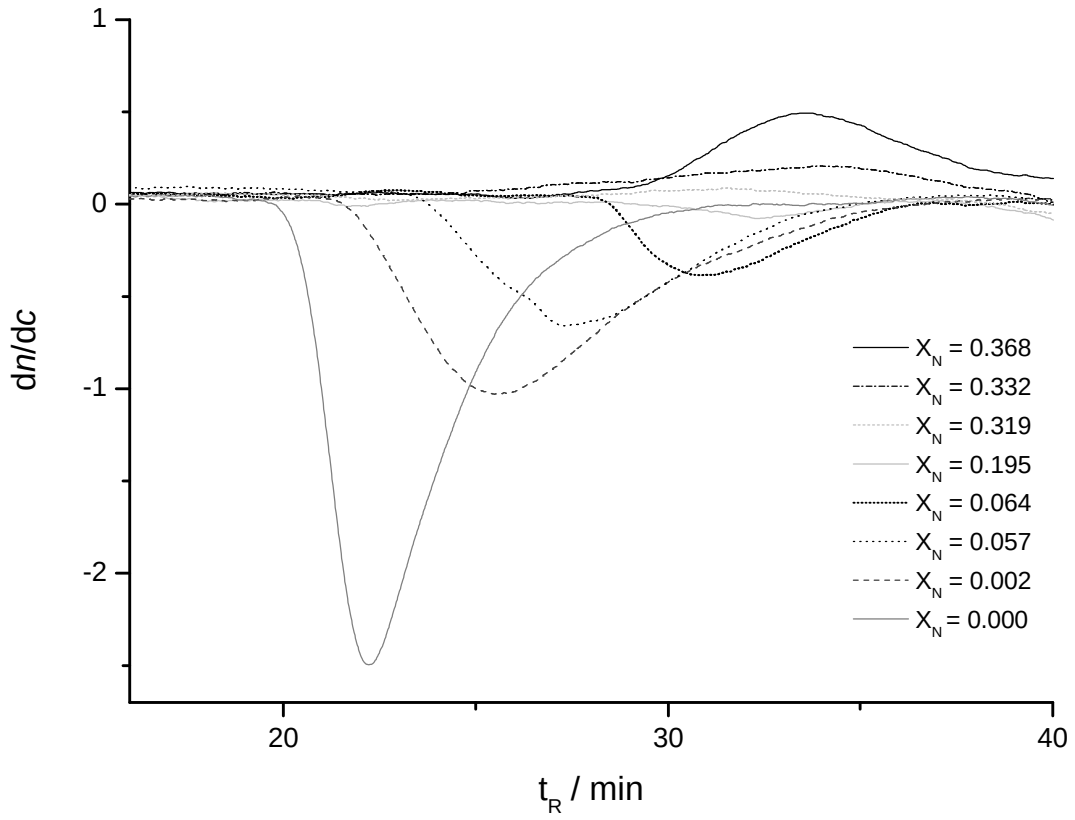


Abbildung 7.1: Das Inkrement der Brechungsindices (dn/dc) in Abhängigkeit der Retentionszeit t_R für Ethen/Norbornen-Copolymere mit unterschiedlichem Comonomergehalt X_N, synthetisiert mit Katalysator **2** bei 30 °C.

Wie in Abbildung 7.1 zu sehen, verkleinert sich das Signal des RI-Detektors mit steigendem Anteil Norbornen, da sich der Brechungsindex des Copolymers immer mehr dem des Lösemittels angleicht. Bei einem Wert von X_N etwa 0,3 verschwindet das Signal völlig, da nun das Inkrement aus beiden Indices gleich Null ist. Mit weiter zunehmendem Norbornenanteil im Polymer ändert das Signal seine Polarität und wird wieder größer. So lässt sich aus der Fläche des Signals in Verbindung mit der eingewogenen Masse des Polymers und einer zuvor durchgeführten Kalibrierung der Norbornenanteil über das Inkrement des Brechungsindices berechnen. Vorraussetzung ist jedoch auch hier, dass das Polymer im verwendeten Lösemittel löslich ist. So ist diese Methode ab einem Comonomergehalt von etwa 60 % nicht mehr praktikabel.

7.2 Polymeranalytik durch Py-GC/MS

Neben den unter 7.1 beschriebenen Methoden lassen sich hochmolekulare Verbindungen auch mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) charakterisieren. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der GC/MS-Kopplung. Viele Einsatzstoffe wie zum Beispiel synthetische oder natürlich vorkommende Polymere können auf Grund ihrer Molmassen, die Werte von mehreren Millionen $g \cdot mol^{-1}$ annehmen, nicht direkt in der Gasphase vermessen werden. Dieses macht sie also praktisch unzugänglich für massenspektrometrische Untersuchungen. Es musste also ein Weg gefunden werden, die Moleküle in kleinere Fragmente zu überführen, die sich dann verdampfen und anschließend massenspektrometrisch untersuchen lassen.

7.2.1 Historische Entwicklung

Bereits 1948 haben Madorsky und Straus[173] sowie Wall[174] über Untersuchungen von hochmolekularen Verbindungen durch off-line Pyrolyse-Massenspektrometrie (Py-MS) berichtet. Fünf Jahre später gelang es Bradt et al. die Pyrolyseeinheit direkt mit einem Massenspektrometer zu koppeln, so dass durch die Messungen im Vakuum erstmals direkt Informationen über die Struktur der Probe erhalten werden konnten.[175] Ein weiterer Meilenstein wurde 1952 durch die Einführung der Gaschromatographie durch James und Martin erreicht.[176] Somit konnten die bei der Pyrolyse entstehenden Komponentengemische über eine Säule in ihre einzelnen Bestandteile aufgetrennt werden. Allerdings war die Trennleistung dieser Säulen zunächst gering. Erst durch die

Entwicklung von hochauflösenden Kapillarsäulen durch Golay[177] und später durch die Einführung von chemisch inerten Fused Silica Kapillarsäulen im Jahre 1979 durch Dandenau[178] konnten auch Gasgemische mit mehreren hundert Komponenten, wie sie beispielsweise bei der Pyrolyse von Polyolefinen entstehen, in ihre Einzelbestandteile aufgetrennt werden.

7.2.2 Aufbau des Py-GC/MS

Moderne Py-GC/MS-Systeme bestehen aus in Serie geschalteten Einheiten eines Massenspektrometers, eines Gaschromatographen und eines Pyrolysators, die eine Online-Messung ermöglichen. Die eigentliche Depolymerisation findet im Pyrolysator unter Vakuum, unter inerten oder unter teilweise oxidativen Bedingungen statt. Wichtig für reproduzierbare Ergebnisse sind ein schnelles Erreichen der Pyrolysetemperatur der Probe, die im Millisekundenbereich liegen sollte, sowie eine schneller Abtransport der Produkte in die Trennsäule. So lassen sich mögliche Sekundärreaktionen auf ein Minimum reduzieren. Dieses wird vor allem durch sehr geringe Mengen Eintragsmaterial erreicht, welche im Bereich von 10 bis 100 µg liegen. Je nach Art des Pyrolysators und nach Pyrolyse-Temperaturprogramm unterscheidet man verschiedene Arten der Depolymerisation. Am häufigsten verwendet werden so genannte Flash-Pyrolysatoren, bei denen wie oben beschrieben die gewünschte Temperatur möglichst schnell erreicht werden sollte. Des Weiteren sind auch Pyrolysatoren im Einsatz, die definierte Temperaturprogramme durchlaufen. So lassen sich beispielsweise vor der eigentlichen Zersetzung des Polymers zunächst bei niedrigeren Temperaturen der Restmonomergehalt oder vorhandene Additive, wie zum Beispiel Weichmacher, aus der Polymermatrix entfernen und anschließend massenspektrometrisch bestimmen.

Unter den Flash-Pyrolysatoren unterscheidet man hauptsächlich zwischen Curie-Punkt-, Filament- oder Folien- und Ofenpyrolysatoren. Letzterer kam im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz. Abbildung 7.2 zeigt den schematischen Aufbau. Hier wird die zu analysierende Probe in einen zuvor ausgeheizten Platintiegel eingewogen, in den Probenhalter (1) eingehängt und oberhalb der senkrechten Probenzuführung (2) fixiert. Das nun luftdichte System wird so lange mit Helium als Trägergas (3) gespült, bis völlig inerte Bedingungen erreicht sind. Die Pyrolyse wird durch Drücken des Probenhalters ausgelöst, indem der Tiegel in die durch den Infrarotlaser geheizte Ofenzone fällt (6). Dort bleibt der Tiegel auf Grund einer Verjüngung des Insertliners (5) an definierter Position liegen.

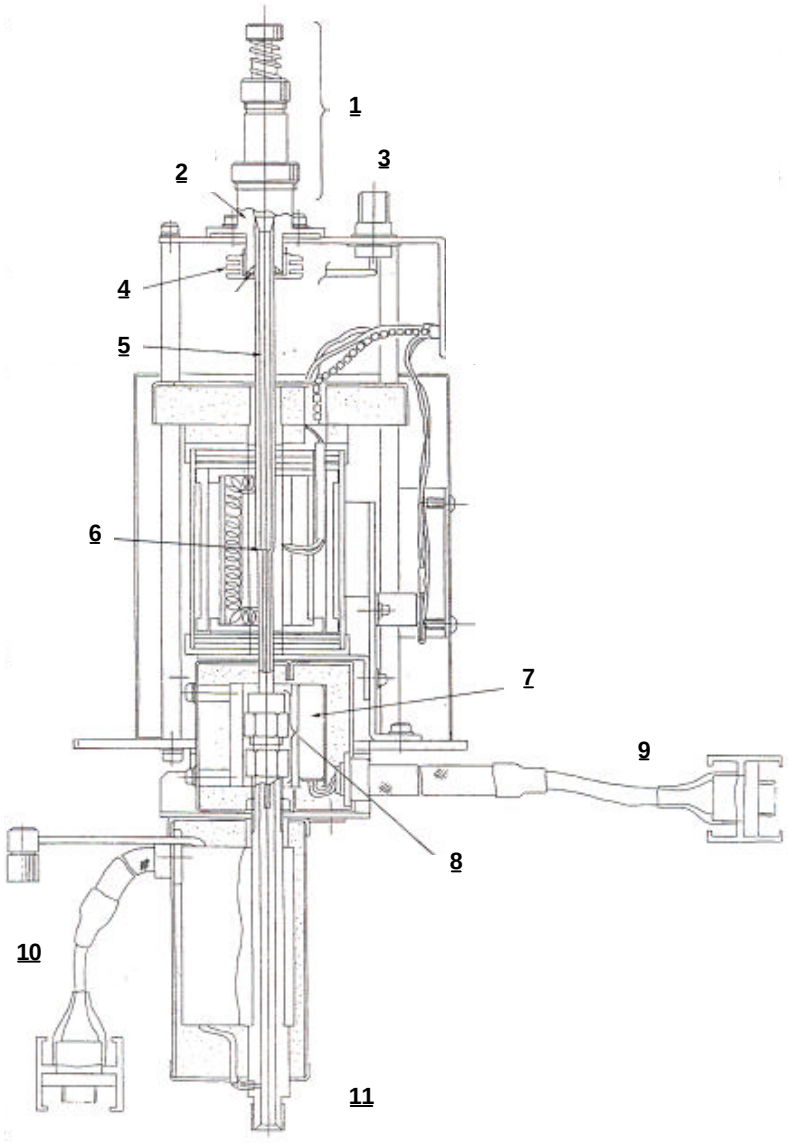


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau des Pyrolysators mit Infrarot-Heizung.[179]

Die Temperatur des Ofens lässt sich stufenlos bis 800 °C ± 1 °C einstellen. Nach der innerhalb von Millisekunden stattfindenden Zersetzung des Polymers werden die Pyrolyseprodukte mit dem Trägergasstrom in einen zweiten Liner überführt. Diesem ist eine Packung aus Quarzglaswolle vorgeschaltet (8), um eventuell entstandene Wachse oder anorganische Bestandteile zurückzuhalten. Der Übergang zwischen beiden Linern (7) sowie der zweite Liner lassen sich durch getrennt ansteuerbare Heizzonen (9 und 10) temperieren. So wird zum einen das Kondensieren der Produkte vor dem Eintritt in die Trennsäule (11) verhindert und zum anderen lassen sich besonders hochsiedende Komponenten durch entsprechende Temperaturwahl gezielt

zurückhalten. Hierdurch wird ein Verlust der Trennleistung oder gar ein mögliches Verstopfen der Trennsäule weitestgehend unterdrückt. Die in die Säule gelangende Stoffmenge lässt sich zusätzlich noch durch einen dem Injektor nachgeschalteten Splitausgang einstellen.

Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse wird der Probenträger durch ein Hochfrequenzfeld auf die vorgesehene Temperatur aufgeheizt. Diese ist durch die gewählte ferromagnetische Legierung definiert. Derartige Materialien haben die Eigenschaft, sich durch das Anlegen eines hochfrequenten Wechselfeldes induktiv aufzuladen, bis der materialspezifische Curie-Punkt erreicht ist. Hier weicht der Ferromagnetismus dem Paramagnetismus, so dass sich der Probenträger nicht mehr weiter aufheizt. Die Pyrolysetemperatur lässt sich also nicht frei wählen, sondern ist durch das Vorhandensein einer entsprechenden Legierung vorgegeben.[180] Im Falle des Filament- oder Folienpyrolysators wird die Probe auf eine Platinfolie aufgebracht und innerhalb von Millisekunden durch elektrische Heizleistung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Durch Bilanzierung der zugeführten Wärmemenge lassen sich Aussagen über Energie und Wärmetönung machen.[180]

Nachdem die Produkte den Pyrolysator verlassen haben, werden die Einzelkomponenten im Gaschromatographen getrennt. Dieses lässt sich vor allem durch die Auswahl der stationären Phase und durch das einstellbare Temperatur- beziehungsweise Druckprogramm beeinflussen. Im Falle der COC-Pyrolyse wurde eine PDMS-Säule mit 5 % Diphenylanteil zur Trennung von unpolaren Verbindungen verwendet.

Zur Detektion kam ein herkömmliches Quadrupul-Massenspektrometer der Firma Shimadzu zum Einsatz. Das Hochvakuum ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Pa) wurde durch zwei Pumpen, eine Drehschiebervakuumpumpe der Firma Vacuubrand und eine keramikgelagerte Turbomolekularpumpe der Firma Shimadzu, erzeugt. Der Gesamtionenstrom (*TIC*, total ion current) wird als Funktion der Retentionszeit in Form eines Pyrogramms an einen PC ausgegeben. Zu jedem Zeitpunkt *t* ist also ein entsprechendes Massenspektrum hinterlegt.

7.2.3 Anwendungen

Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie entwickelt sich zu einem immer wichtigeren Instrument in der Polymer-Analytik. So sind inzwischen zahlreiche Übersichtsartikel zu diesem Thema veröffentlicht worden.[181-184] Eingesetzt wird diese Technik aber nicht nur in der

Polymer-Chemie sondern beispielsweise auch in der Biochemie, in der Geochemie, in der Gerichtsmedizin, in der Nahrungsmittelindustrie, in der Toxikologie oder in der Umweltanalytik.

Auf Grund der immer weiter entwickelten Py-GC/MS-Systeme hat sich diese Methode inzwischen als Alternative zu vielen klassischen analytischen Methoden der Polymerchemie wie etwa NMR oder IR etabliert. Dabei gehen die Möglichkeiten weit hinaus über rein qualitative Analysen mit inzwischen sehr komplexen Datenbanken.[185] Vielmehr findet die Py-GC/MS auch Anwendung bei zahlreichen Untersuchungen zur Polymerstruktur.[181] Hierzu zählen zum Beispiel:

- die Zusammensetzung von Copolymeren
- die Bestimmung der Molmasse
- die Bestimmung von Endgruppen
- die Bestimmung von Verzweigungen
- die Bestimmung der Stereoregularität
- die Sequenzverteilung in Copolymeren
- die Bestimmung des Vernetzungsgrades

Schließlich noch zu nennen sind die Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik bei Depolymerisationsprozessen wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden.

So wurden in zahlreichen Veröffentlichungen Untersuchungen bezüglich der Stereoregularität von verschiedenen Homopolymeren beschrieben. Hierzu zählen beispielsweise Polystyrol[186], Polymethylmethacrylat[187], Polychloropren[188] oder Polypropen[189,190]. Eine Zuordnung der *rac*- beziehungsweise *meso*-Verknüpfung erfolgte hierbei meist auf Basis des Tetramers.

Tsuge et al. haben sich intensiv mit der Bestimmung von Kurzkettenverzweigungen von Ethen-α-Olefin-Copolymeren befasst.[191,192] Hierbei wurden die Peakflächen der C_{11}-Fragmente zur quantitativen und qualitativen Analyse herangezogen. Des Weiteren konnten sie auch die Mikrostruktur von Ethen/Propen-Copolymeren auf Triadenlevel mittels Py-GC/MS aufklären.[193] Ebenso wird diese Technik auch für die Bestimmung von Endgruppen, insbesondere bei Makromolekülen mit hoher Molmasse, genutzt. Hierzu gehören beispielsweise die Endgruppenbestimmung von Polycarbonat[194], von Polymethylmethacrylat[195] oder von anionisch polymerisiertem Polystyrol[196]. Durch den Einsatz von Temperatur/Zeit gesteuerten Pyrolysatoren

lassen sich volatile Verbindungen wie Monomer- oder Oligomerreste sowie dem Polymer zugesetzte Additive nachweisen.[197] Jüngste Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, auch katalytische Pyrolyseprozesse im Py-GC/MS mit hoher Reproduzierbarkeit zum Abbau von Makromolekülen zu simulieren.[198]

7.3 Copolymerisation von Ethen und Norbornen

Gerade bei Copolymeren mit hohem Comonomeranteil kommen die gängigen analytischen Methoden zur Bestimmung von X_N, wie beispielsweise NMR (Löslichkeitsprobleme) und DSC (Zersetzungsprobleme), an ihre Grenzen (vgl. 7.1). Deshalb war es das Ziel, möglichst Polymere, die den gesamten denkbaren Norborneneinbaubereich abdecken, mittels der verschiedenen analytischen Methoden zu untersuchen.

Zur Synthese dieser Copolymere wurden zwei verschiedene Typen von Katalysatoren ausgewählt, von denen sehr unterschiedliche Copolymerisationsparameter zu erwarten sind. Zum einen wurden Polymere untersucht, die mit zwei der in Kapitel 0 verwendeten Katalysatoren hergestellt wurden. Von diesen Komplexen werden erwartungsgemäß alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere mit einem moderaten Norborneneinbau synthetisiert. Aus den zuvor verwendeten Komplexen wurden exemplarisch zwei Varianten herangezogen, nämlich zwei diphenylsilyl-verbrückte Zirkonocene mit einem hochsubstituierten Fluorenylliganden und einem Indenylliganden mit (Katalysator **2**) und ohne (Katalysator **4**) Methylsubstitution. Zum anderen wurden zwei (α-Diimin)-Komplexe des Palladiums gewählt, von denen deutlich höhere Einbauraten sowie die Neigung zur Norbornen-Blockbildung zu erwarten sind. Hierbei handelt es sich um einen Komplex, der in ortho-Position des *N*-Aryl-Systems nur Methyl-Gruppen sowie eine unsubstituierte Ethandiimin-Brücke aufweist (Katalysator **6**). Dieses sollte zu einer erleichterten Koordination des sterisch anspruchsvollen Comonomers führen und so extrem hohe Einbauraten zur Folge haben. Den Einbaubereich zwischen diesem System und den Metallocenen sollte Katalysator **7** füllen. Auf Grund der voluminöseren Isopropyl-Liganden sowie der Acenaphthendiimin-Brücke dürfte die Koordination des Norbornens im Vergleich zu System **6** deutlich schwieriger sein, was sich in niedrigeren Einbauraten widerspiegeln sollte. Abbildung 7.3 zeigt die verwendeten Katalysatorsysteme. Die Polymerisationsbedingungen der mit den Metallocenen hergestellten Copolymere können in Kapitel 0 nachgelesen werden. Die mit den (α-Diimin)-Komplexen hergestellten Polymere wurden dankenswerterweise von Herrn

Dr. J. Kiesewetter zur Verfügung gestellt. Tabelle 7.1 zeigt die Versuchsbedingungen zur Herstellung dieser Ethen/Norbornen-Copolymere.

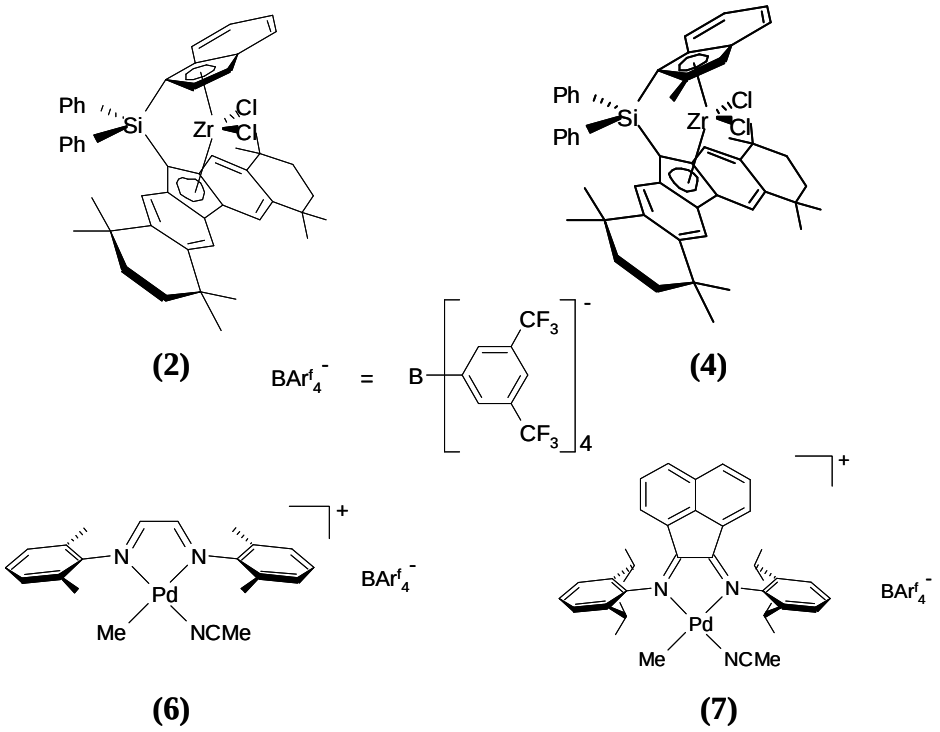


Abbildung 7.3: Katalysatoren zur Herstellung der Copolymere für die Untersuchung mittels Py-GC/MS zur Bestimmung des Comonomereinbaus (X_N).

Tabelle 7.1: Versuchsbedingungen der Polymerisationen unter Verwendung der (α-Diimin)-Komplexe, durchgeführt bei 30 °C in Toluol.

Katalysator	x_N [a]	c_{mon} [b] (mol L^{-1})	c_{cat} [c] (mol L^{-1})	t_{pol} (h)	*Katalysator*	x_N [a]	c_{mon} [b] (mol L^{-1})	c_{cat} [c] (mol L^{-1})	t_{pol} (h)
6	0,000	0,70	8,38E-05	1	**7**	0,000	0,73	5,79E-05	2
6	0,050	0,76	1,05E-05	1	**7**	0,050	0,76	3,00E-05	1
6	0,100	0,80	1,05E-05	1	**7**	0,100	0,81	6,01E-05	1
6	0,200	0,71	2,10E-05	1	**7**	0,200	0,90	6,01E-05	1
6	0,340	0,71	4,19E-05	1	**7**	0,250	0,96	5,90E-05	1
6	0,400	0,70	8,38E-05	1	**7**	0,350	1,08	6,11E-05	1
6	0,500	0,70	8,38E-05	1	**7**	0,400	1,19	6,01E-05	1
6	0,590	0,70	8,38E-05	1	**7**	0,500	1,19	5,79E-05	1
6	0,800	0,70	8,38E-05	2	**7**	0,590	1,17	6,11E-05	1
6	0,900	0,70	1,68E-04	2	**7**	0,800	0,85	5,46E-05	1
6	1,000	0,90	1,68E-04	72	**7**	1,000	2,37	2,73E-04	120

[a] Molenbruch Norbornen im Ansatz; [b] Gesamtmonomerkonzentration; [c] Katalysatorkonzentration

7.4 Polymereigenschaften

Wie zu erwarten, zeigen die mit den beiden verschiedenen Katalysatorspezies hergestellten Copolymere sehr unterschiedliche Polymereigenschaften. Die Ergebnisse der mit den Metallocenen hergestellten Polymere sind in Kapitel 0 dargestellt, die mit den (α-Diimin)-Komplexen hergestellten Polymere in Tabelle 7.2. Deutlich zu sehen ist, dass die Polymere, die mit den Palladium-Katalysatoren hergestellt wurden, bereits bei geringen Anteilen Norbornen im Ansatz hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen. Dies zeigt einen bereits sehr hohen Norborneneinbau im Polymer, während mit den Metallocenen ein vielfach höheres Norbornenverhältnis im Ansatz nötig ist, um gleiche Glasübergangstemperaturen zu erhalten.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung der (α-Diimin)-Komplexe, durchgeführt bei 30 °C in Toluol.

Kat.	x_N [a]	Aktivität [b]	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w (g mol^{-1})	M_w/M_n	Kat.	x_N [a]	Aktivität [b]	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w (g mol^{-1})	M_w/M_n
6	0,00	36	-75,0	*c*	1.500	1,5	**7**	0,00	40	-64,0	*c*	17.000	1,8
6	0,05	161	98,0	*c*	24.000	1,5	**7**	0,05	57	-29,0	*c*	27.000	1,8
6	0,10	243	126,0	*c*	39.000	2,0	**7**	0,10	57	10,0	*c*	52.000	1,7
6	0,20	120	146,0	*c*	59.000	1,8	**7**	0,20	65	53,0	*c*	66.000	2,0
6	0,34	67	169,0	*c*	66.000	1,8	**7**	0,25	74	65,0	*c*	87.000	1,5
6	0,40	57	177,0	*c*	60.000	1,8	**7**	0,35	66	88,0	*c*	109.000	1,6
6	0,50	50	189,0	*c*	62.000	1,9	**7**	0,40	62	98,0	*c*	159.000	1,4
6	0,59	34	216,0	*c*	54.000	1,6	**7**	0,50	56	100,0	*c*	145.000	2,1
6	0,80	11	*d*	*d*	40.000	1,7	**7**	0,59	36	104,0	*c*	71.000	1,7
6	0,90	10	*d*	*d*	20.000	2.9 [e]	**7**	0,80	7	*d*	*d*	*e*	*e*
6	1,00	< 1	*d*	*d*	*f*	*f*	**7**	1,00	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*

[a] Molenbruch Norbornen im Ansatz; [b] Aktivität: $kg_{Pol} \cdot mol_M^{-1} \cdot h^{-1}$; [c] nicht detektierbar; [d] Polymer zersetzt sich; [e] Polymer bi- oder multimodal; [f] Polymer unlöslich; [g] Katalysator inaktiv

Dieses lässt sich mit der hohen Elektronegativität und dem niedrigen Oxidationszustand des Palladiums erklären. So zeigt es im Gegensatz zum Zirkonium eine deutlich höhere Affinität zum elektronenreichen, weichen Norbornen statt zum Ethen. Es baut dieses also leichter ein als das kleinere Ethenmolekül. Insgesamt zeigt der Palladium-Katalysator mit der unsubstituierten Ethandiimin-Brücke die höchsten Glasübergangstemperaturen, was für den höchsten Norborneneinbau spricht. Da sich das synthetisierte Copolymer ab einem Ansatzverhältnis aus Norbornen und Ethen größer 0,8 während der DSC-Messung zersetzt, lassen sich über die theoretischen Glasübergangstemperaturen keine Aussagen treffen. Die mit den C_1-symmetrischen Metallocenen hergestellten Copolymere zeigen auf Grund der hohen Stereoregularität über einen weiten Einbaubereich teilkristallines Verhalten. Im Gegensatz hierzu sind bei den Palladium-

Katalysatoren keine Schmelzbereiche zu detektieren. NMR-Untersuchungen haben ergeben, dass selbst bei sehr niedrigem Norborneneinbau sowie beim Ethenhomopolymer keine Polyethenkristalle zu beobachten sind.[154] Dieses liegt an der hyperverzweigten Struktur der Polymere.

Des Weiteren ist bei den (α-Diimin)-Komplexen ein Comonomereffekt bezüglich der Aktivität zu verzeichnen. So zeigen die Copolymere, die mit Katalysator **6** und mit Katalysator **7** hergestellt wurden, bei circa 10 mol% beziehungsweise bei circa 25 mol% Norbornen im Ansatz ein Maximum in der Aktivität. Im Vergleich dazu sinkt die Aktivität bei den Metallocenen mit zunehmendem Norbornenanteil im Ansatz. Während die metallocenkatalysierten Polymere ein Absinken der Molmasse M_w mit erhöhtem Norbornenanteil zeigen, ist bei Katalysator **6** ein Maximum bei einem Norbornenanteil von 34 % im Ansatz und bei Katalysator **7** bei 40 % zu verzeichnen. Die Polydispersitäten M_w/M_n liegen alle in einem Bereich von 2. Dieses ist ebenfalls typisch für Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle, da die Kettenübertragungsreaktion statistisch erfolgt.

7.5 Bestimmung des Comonomereinbaus (X_N)

Wie in Kapitel 7.1 erwähnt, ist der Norbornenanteil im Polymer X_N einer der dominierenden Faktoren für die Eigenschaften des Copolymers. Zur Bestimmung dieses Parameters wurden zum einen die bekannten Methoden wie NMR oder DSC herangezogen und zum anderen eine neue Methode mittels Py-GC/MS entwickelt. Diese neue Methode wurde mit den klassischen Varianten verglichen und auf ihre Tauglichkeit überprüft. Auf Grund der nahezu vollständigen Zuordnung der ^{13}C NMR-Signale (vgl. Abschnitt 7.1) kann der Comonomeranteil auch durch Integration der Flächen der jeweiligen Kohlenstoffatome berechnet werden.

Abbildung 7.4 zeigt die ^{13}C NMR-Spektren verschiedener Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit des Norborneneinbaus. In Teil (d.) ist das Spektrum des reinen Polyethens zu sehen. Da es sich hierbei um ein mit Katalysator **2** hergestelltes Homopolymer handelt, das ausschließlich unverzweigte Ethensequenzen aufweist, ist lediglich das Signal der Ethen-Pentade bei 29,9 ppm zu detektieren (EEEEE, $C_{\delta+\delta+}$). Mit zunehmendem Norbornenanteil im Polymer kommt es zu einer verstärkten Ausbildung weiterer Kohlenstoffsignale. Die Bezeichnung der einzelnen

Kohlenstoffsignale ist unter (d.) angegeben. Zur Berechnung des Comonomereinbaus wird das Spektrum in vier Signalbereiche, A bis D, unterteilt.

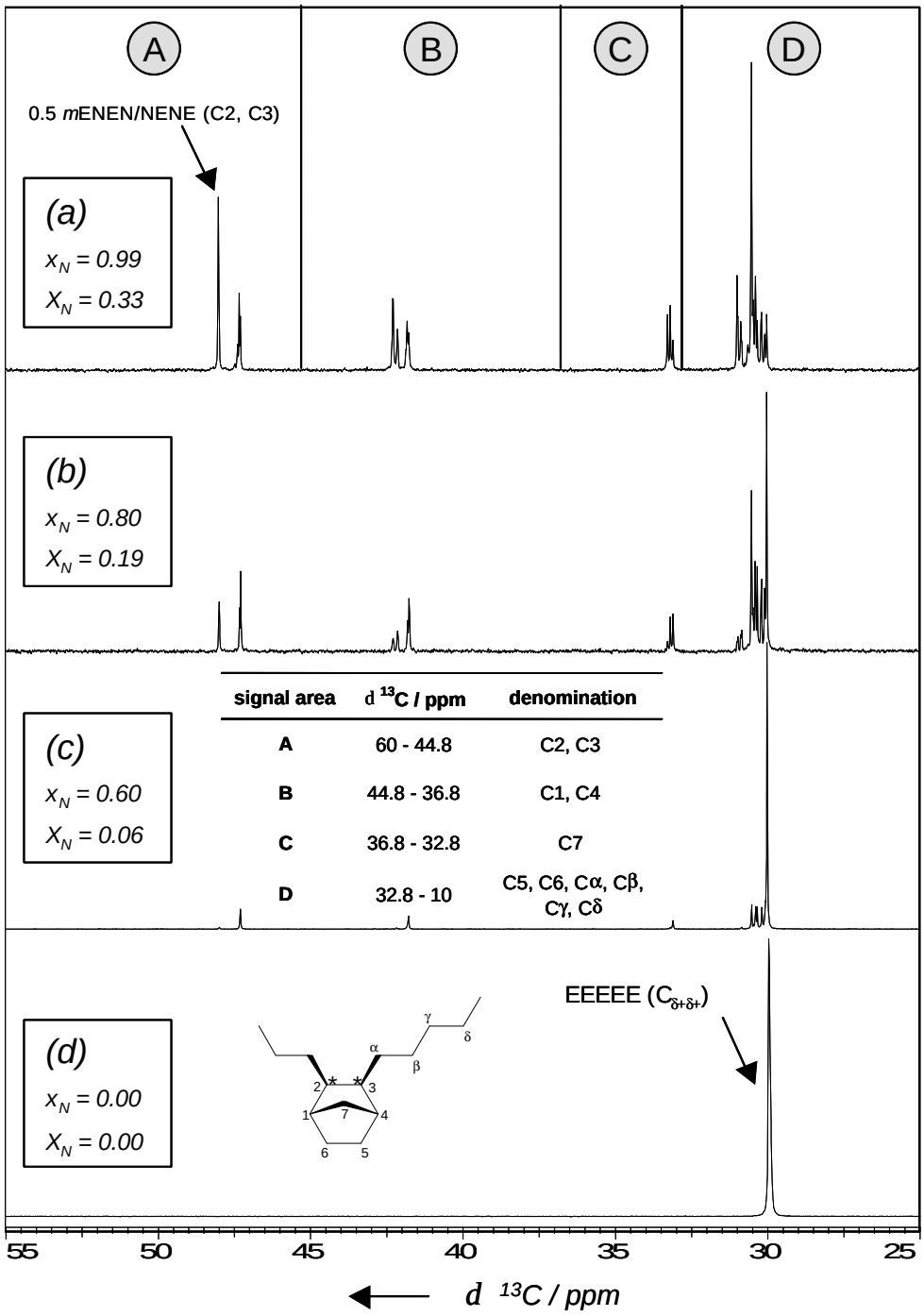


Abbildung 7.4: *[13]C* NMR Spektren unterschiedlicher Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol. Dargestellt sind die Signalbereiche A bis D sowie die Zuordnung der jeweiligen Kohlenstoffatome C1 bis C7 des Norbornens und Cα bis Cδ des Ethens.

Die Zuordnung der Bereiche zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen ist unter (c.) nachzulesen. Die Spektren zeigen, dass dieser Katalysator ausschließlich isolierte Norbornensequenzen einbaut. So stellt das Signal bei 48,05 ppm das Kohlenstoffatom der isotaktisch alternierenden Ethen/Norbornen-Sequenz (C2, C3, 0,5·*m*NENE/ENEN) dar. Mit steigendem Norbornenanteil nimmt dieses Signal zu, während das Signal bei 29,9 ppm abnimmt. Aus der Kenntnis der Signale lässt sich nun nach folgender Beziehung der Norborneneinbau für unverzweigte Ethen/Norbornen-Copolymere berechnen:

$$X_{N,^{13}C-NMR} = \frac{I(A)+I(B)+I(C)}{2.5I(D)} \qquad \text{(Gl. 7.1)}$$

Diese Gleichung gilt auf Grund der Mikrostruktur für Katalysator **2** und **4**. Da die beiden (α-Diimin)-Komplexe aber zusätzlich hyperverzweigte Ethensequenzen bilden, muss der Norborneneinbau der Polymere, die mit Katalysator **6** und **7** hergestellt wurden, über folgende Gleichung unter Berücksichtigung der Verzweigung berechnet werden:

$$X_{N,^{13}C-NMR} = \frac{I(A)}{I(B)+I(C)+I(D)-1.5I(A)} \qquad \text{(Gl. 7.2)}$$

In Abbildung 7.5 ist das Copolymerisationsdiagramm der vier untersuchten Katalysatoren dargestellt. Man sieht deutlich, dass die Palladiumkatalysatoren das Norbornen wesentlich besser einbauen. Katalysator **6** erreicht bereits bei einem Norbornenanteil im Ansatz x_N von 0,1 einen Einbau im Polymer, der mit den Metallocenen selbst bei einer Ansatzzusammensetzung von 0,999 nicht zu erreichen ist. Der etwas geringere Einbau von Katalysator **7** gegenüber Katalysator **6** ist mit dem sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Liganden sowie der Acenaphthendiimin-Brücke zu begründen. Somit ist die Koordination des Norbornens im Vergleich zu der des Ethens behindert. Die Metallocene zeigen untereinander ein ähnliches Einbauverhalten. Katalysator **2** insertiert das Norbornen lediglich etwas besser als Katalysator **4**. Dieses lässt sich durch die Methyl-Substitution am Indenyl erklären, welche das voluminösere Norbornen gegenüber dem kleineren Ethen bei der Koordination am Zirkonocen behindert.

Eine Auswertung der ^{13}C NMR-Spektren ist bei Polymeren, die mit den (α-Diimin)-Komplexen und einer Ansatzkonzentration x_N von über 0,6 hergestellt wurden, nicht möglich. Hier kommt es zu einer so starken Signalverbreiterung, dass eine Integration nicht mehr fehlerfrei durchzuführen ist. Bei noch höheren Ansatzzusammensetzungen ebenso wie bei den

Norbornenhomopolymerisationen entstehen sogar in dem verwendeten Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol völlig unlösliche Polymere.

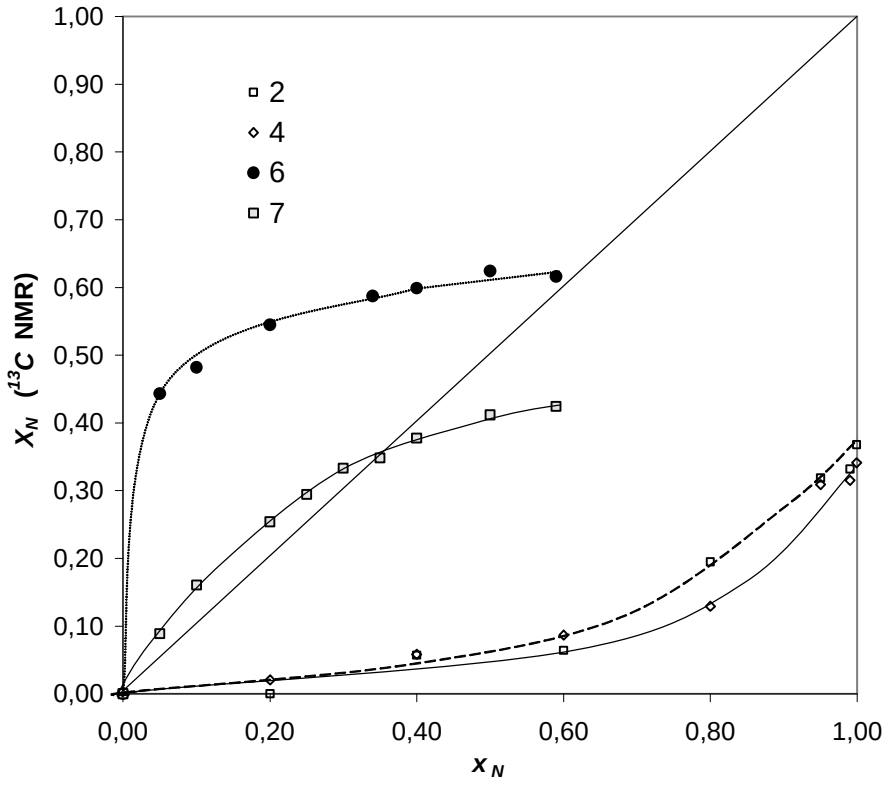


Abbildung 7.5: Molanteil Norbornen im Polymer X_N, bestimmt durch ^{13}C NMR-Messungen als Funktion des Molanteils Norbornens im Ansatz x_N. Angegeben sind Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren **2**, **4**, **6** und **7** bei 30 °C in Toluol.

Hierdurch sind auch die Grenzen dieser Messmethode bezüglich der Bestimmung des Comonomeranteils X_N vorgegeben. Es lassen sich also keine Ethen/Norbornen-Copolymere mit einem Einbau größer als 60 % fehlerfrei vermessen.

Ebenso wurde der Zusammenhang von X_N und der Glasübergangstemperatur T_g untersucht. Hierzu wurden die Copolymere differential-kalorimetrisch vermessen, die Glasübergangstemperaturen anhand des Wendepunktes bestimmt und schließlich gegen den durch die ^{13}C NMR-Messungen bestimmten Einbau aufgetragen.

In Abbildung 7.6 sind die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Polymer dargestellt. Deutlich zu sehen ist der lineare Zusammenhang zwischen beiden Größen,

wie er auch schon in der Literatur beschrieben wurde.[123,171] Aufgetragen sind jeweils die Punkte für die Ethen / Norbornen-Copolymere, hergestellt mit den Katalysatoren **2**, **4**, **6** und **7**.

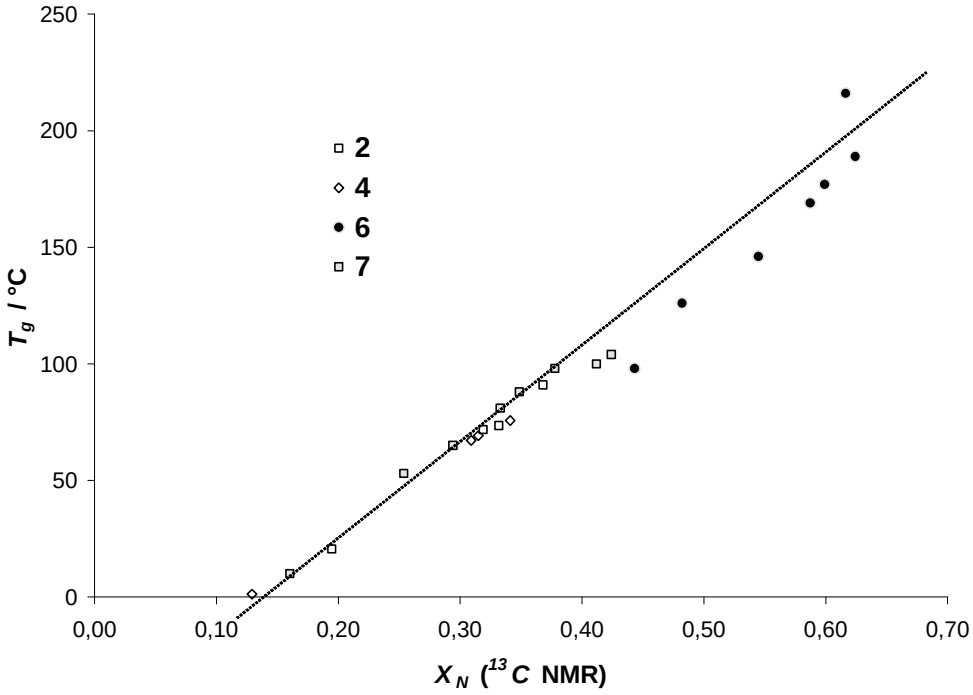


Abbildung 7.6: Glasübergangstemperatur T_g als Funktion des Molanteils Norbornen im Polymer X_N (bestimmt durch NMR-Messungen). Dargestellt sind Ethen / Norbornen-Copolymere, hergestellt mit Katalysator **2**, **4**, **6** und **7** bei 30 °C in Toluol.

Im Einbaubereich zwischen 30 und 40 % konnten sowohl Polymere mit den Metallocenkatalysatoren (Katalysator **2** und **4**) als auch mit einem (α-Diimin)-Komplex (Katalysator **7**) hergestellt werden. Für die Metallocene zeigen sich hier leicht niedrigere Glasübergangstemperaturen als für die Palladiumkatalysatoren, was sich aus der Norbornenblockbildung der mit Katalysator **7** hergestellten Copolymere ergibt. Dieses erschwert die Segmentbeweglichkeit der Hauptkette und erfordert so eine erhöhte Energiezufuhr bis zum Erreichen der viskoelastischen Schmelze. Im Gegensatz hierzu liefern sowohl Katalysator **2** als auch **4** ausschließlich isolierte Norbornensequenzen, was die Kettenbeweglichkeit begünstigt. Aus der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur und des molaren Norborneneinbaus wurde folgende Formel ermittelt:

$$X_{N,DSC} = \frac{47{,}59 + T_g\,(°C)}{372{,}89} \qquad \text{(Gl. 7.3)}$$

Aus dieser Abhängigkeit wurde aus der Kenntnis der Glasübergangstemperatur der Comonomergehalt berechnet. Unterhalb von 10 % Norborneneinbau ließen sich keine Glasübergangstemperaturen detektieren, oberhalb von 70 % zersetzten sich die Polymere während der DSC-Messung. Folglich sind die Möglichkeiten auch dieser Methode zur Bestimmung von X_N sowohl nach unten als auch nach oben begrenzt.

Um eine Methode für die Bestimmung des Comonomereinbaus X_N mittels Py-GC/MS zu entwickeln, wurden zunächst die typischen Pyrolyseprodukte von Ethen/Norbornen-Copolymeren untersucht. Hierzu wurden Polyethen, Polynorbornen und ein Ethen/Norbornen-Copolymer auf ihre typischen Depolymerisationsprodukte charakterisiert. Abhängig von der Bindungsstärke zwischen zwei Atomen zeigen diese Polymere typische Pyrogramme.

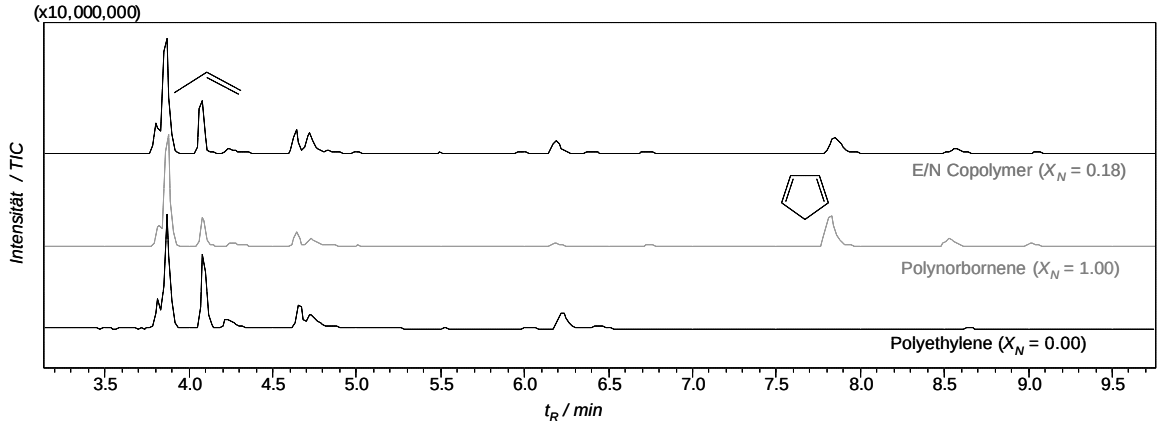


Abbildung 7.7: Ausschnitte der Pyrogramme von Polyethen, Polynorbornen und eines Ethen/Norbornen-Copolymers (X_N = 0,18), hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol. Die Pyrolyse wurde bei einer Temperatur von 700 °C unter Heliumatmosphäre durchgeführt.

In Abbildung 7.7 sind Ausschnitte (bis zu einer Retentionszeit von 10 min) der Pyrogramme dieser drei Polymere abgebildet. Beim unverzweigten Polyethen entstehen auf Grund völlig identischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsenergien in der Hauptkette rein statistisch verteilte Pyrolyseprodukte. Dieses beginnt mit C1, also Methan, und setzt sich in der homologen Reihe fort, wobei für jede Kettenlänge jeweils ein Triplett aus Alkadien, Alkan und Alken entsteht.

Im Gegensatz hierzu entstehen beim Polynorbornen zusätzlich zu den aliphatischen Verbindungen auch cyclische Verbindungen. So erhalten wir bei einer Retentionszeit von 7,9 min ein Signal für Cyclopentadien, bei 8,7 min für Cyclopenten und bei 9,3 min für Cyclopentan. Da aber nur Spuren von Norbornen nachgewiesen werden können, ist davon auszugehen, dass sich dieser Bicyclus aus

der Hauptkette mittels einer Retro-Diels-Alder-Reaktion über eine Zwischenstufe in Cyclopentadien und Ethen zersetzt.

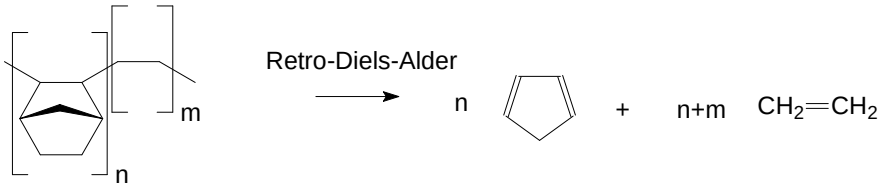


Abbildung 7.8: Mechanismus der Depolymerisation von Ethen/Norbornen-Copolymeren.

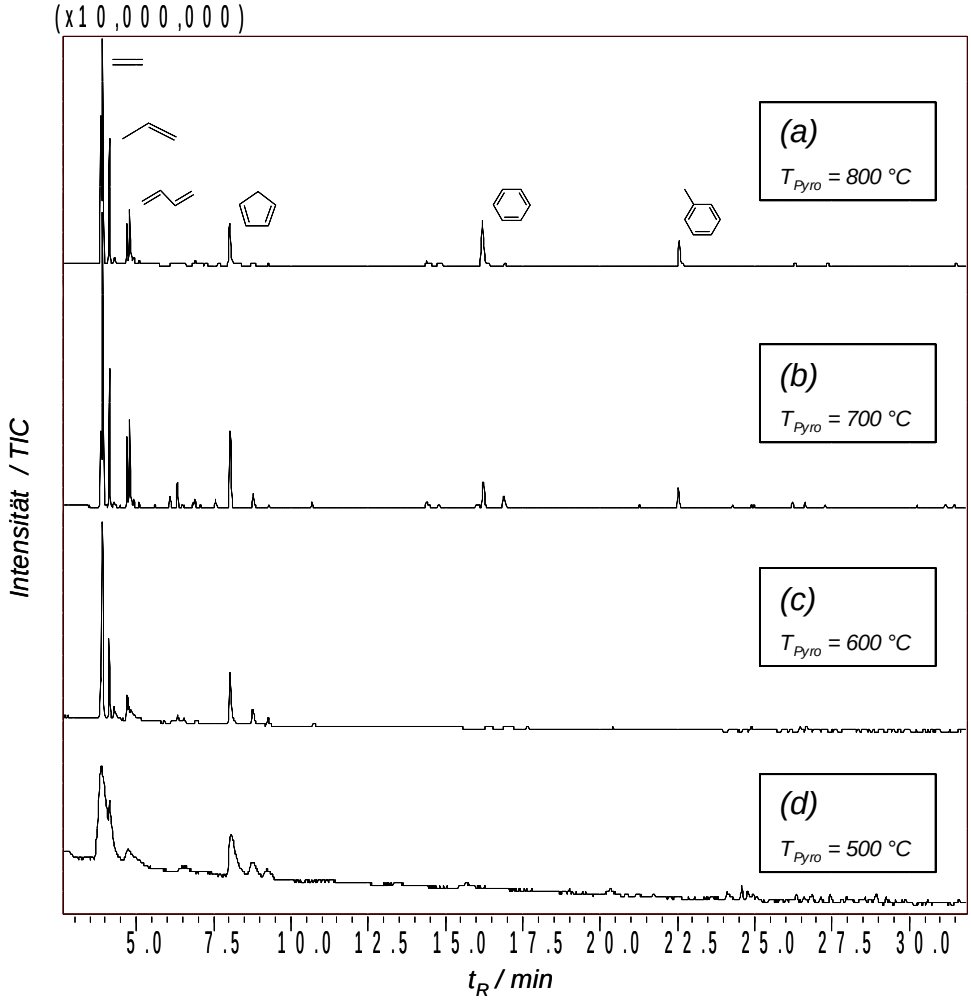


Abbildung 7.9: Pyrogramme von Ethen/Norbornen-Copolymeren (X_N = 0,33), hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol. Dargestellt sind Versuche bei Pyrolysetemperaturen von 500, 600, 700 und 800 °C.

Demnach handelt es sich also um die Rückreaktion der Darstellung von Ethen/Norbornen-Copolymeren aus Ethen und Norbornen, was wiederum aus 1,3-Cyclopentadien und Ethen hergestellt wird (vgl. Abbildung 7.8). Beim Copolymer entstehen folglich typische Fragmente aus der Pyrolyse der beiden Homopolymere. Für eine quantitative Analyse des Norborneneinbaus mussten also jeweils ein typisches Fragment des Norbornenanteils und ein typisches Fragment des Ethenanteils ins Verhältnis gesetzt werden. Für das Norbornen wurde 1,3-Cyclopentadien, was sich ausschließlich aus Norbornen bildet, gewählt. Da bei der Pyrolyse von Polynorbornen durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion auch Ethen entsteht, wurde für den Ethenanteil im Polymer als Fragment nicht Ethen sondern Propen gewählt, was in der homologen Reihe das nächste Element darstellt.

Für eine möglichst reproduzierbare Bestimmung des Comonomereinbaus X_N wurden die optimalen Versuchsparameter ermittelt. Hierzu wurde ein Ethen/Norbornen-Copolymer bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert. Abbildung 7.9 zeigt die Pyrogramme bis zu einer Retentionszeit von 31 min für ein Copolymer, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol. Je nach Pyrolysetemperatur ergeben sich unterschiedliche Produktverteilungen. Bei einer Temperatur von 800 °C (a.) kommt es vor allem zur Bildung von niedermolekularen Verbindungen wie Methan und Ethen sowie zur Bildung von Aromaten. Dieses liegt an den durch hohe Temperaturen begünstigten Sekundärreaktionen unter Bildung von aromatischen Verbindungen nach dem Diels-Alder-Mechanismus. Dargestellt sind exemplarisch Benzol und Toluol.

Die Signale nehmen mit niedrigeren Pyrolysetemperaturen deutlich ab, bis sie bei 500 °C praktisch ganz verschwunden sind. Bei niedrigeren Temperaturen kommt es allerdings zu einer vermehrten Bildung von Wachsen, was sich unter (d.) in einer Verschlechterung der Signalschärfe bemerkbar macht. So kondensiert ein Großteil der Probe als ein hochsiedendes Wachs im auf 300 °C temperierten Interface vor der Trennsäule, beziehungsweise verlässt die Säule erst nach einer langen Retentionszeit. Dieses verschlechtert auf Grund unscharfer Signale die Reproduzierbarkeit der Messung. So wurde für die Messungen zur Bestimmung des Comonomeranteils X_N eine Pyrolysetemperatur von 700 °C gewählt, wodurch eine scharfe Basislinie gewährleistet war. Ebenso war immer noch ausreichend 1,3-Cyclopentadien zu detektieren, um das TIC-Verhältnis aus Propen und 1,3-Cyclopentadien bilden zu können.

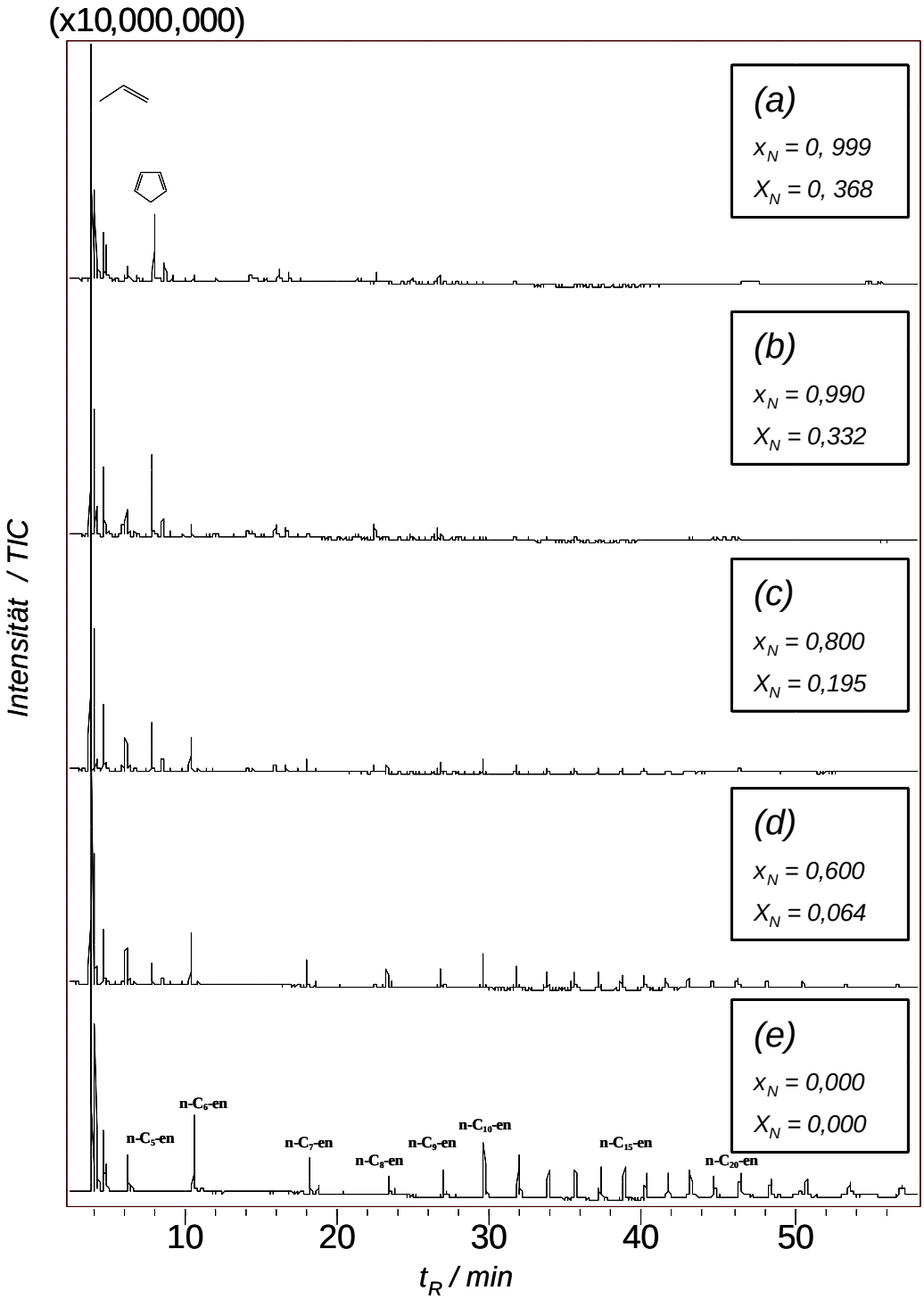


Abbildung 7.10: Pyrogramme von unterschiedlichen Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol (T_{Pyro} = 700 °C).

Abbildung 7.10 zeigt die Pyrogramme unterschiedlicher Ethen/Norbornen-Copolymere, vermessen bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C. Abhängig vom Norbornenanteil im Polymer ändern sich die Chromatogramme deutlich.

Beim reinen Polyethen (e) ist das typische Muster des statistischen Zerfalls der Hauptkette in Fragmente aller Kettenlängen zu beobachten. Diese Fragmente bestehen jeweils immer aus einem Triplett aus Alkadien, Alken und Alkan, deren Verhältnis integrativ überwiegend zu 2 zu 3 zu 1 bestimmt wurde. Mit zunehmendem Norborneneinbau ändert sich dieses Bild. Es kommt zunächst zur Bildung eines Signals vom 1,3-Cyclopentadien (d) und zur Abschwächung der Signale der Ethenfragmente. Da jedoch bei einem Comonomereinbau von 6,4 % immer noch ausreichend lange Ethensequenzen in der Hauptkette zu finden sind, sind bei der Pyrolyse immer noch Signale der homologen Reihen aus Ethen zu detektieren. Diese Signale verschwinden allerdings zunehmend mit weiter steigendem Norbornenanteil im Polymer. Bei einem Einbau von 19,5 % Norbornen (c) sollte man nur noch Kettenlängen von C_8 erwarten, da jedes fünfte Monomer in der Hauptkette Norbornen ist und durch NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, dass das Norbornen ausschließlich isoliert vorliegt. Allerdings hat sich durch die NMR-Untersuchungen auch gezeigt, dass gewisse Teile des eingebauten Norbornens streng alternierend vorliegen (*m*ENEN), so dass es also im Polymer auch entsprechend längere Ethensequenzen geben muss als die der Länge C_8. Diese Tatsache und die Möglichkeit der Rekombination von Ethenoligomerradikalen während der Pyrolyse erklären das Auftreten von langkettigeren Ethenverbindungen.

In den Pyrogrammen (b) und (a) sind die Ethensequenzen praktisch völlig verschwunden, während der Peak des 1,3-Cyclopentadiens immer deutlicher wird. Im Verhältnis hierzu nimmt die Signalintensität des Propens bei einer Retentionszeit von 4,1 min immer weiter ab. Somit nimmt der Anteil der aus dem Norbornen stammenden Pyrolyseprodukte zu.

Zur Bestimmung des Comonomeranteils X_N mittels Py-GC/MS wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Hierzu wurden die TIC-Signale von Propen als Fragment der Polyethensequenzen und von 1,3-Cyclopentadien als Fragment des Norbornens integriert und ins Verhältnis gesetzt. Somit wurde der Einfluss der absoluten Flächen und damit der Probeneinwaage eliminiert. Dieses Verhältnis wurde anschließend gegen den aus den NMR-Untersuchungen bekannten Norborneneinbau aufgetragen. Abbildung 7.11 zeigt diesen Zusammenhang. Der Bereich, der auf Grund der Unlöslichkeit der Polymere nicht mittels ^{13}C NMR-Messungen zugänglich war, ($1 > X_N > 0{,}6$) wurde interpoliert. Es zeigt sich, dass das TIC-Verhältnis aus Propen und 1,3-Cyclopentadien mit steigendem Norbornenanteil im Polymer immer weiter abnimmt, bis es sein Minimum bei 0,4613 für Polynorbornen erreicht hat. Dieses ist in der Abbildung 7.11 oben rechts auch aus den Pyrogrammen zu entnehmen. Die Fläche des Propens nimmt mit steigendem Comonomeranteil im Polymer immer weiter ab, während die Fläche des 1,3-Cyclopentadien weiter zunimmt.

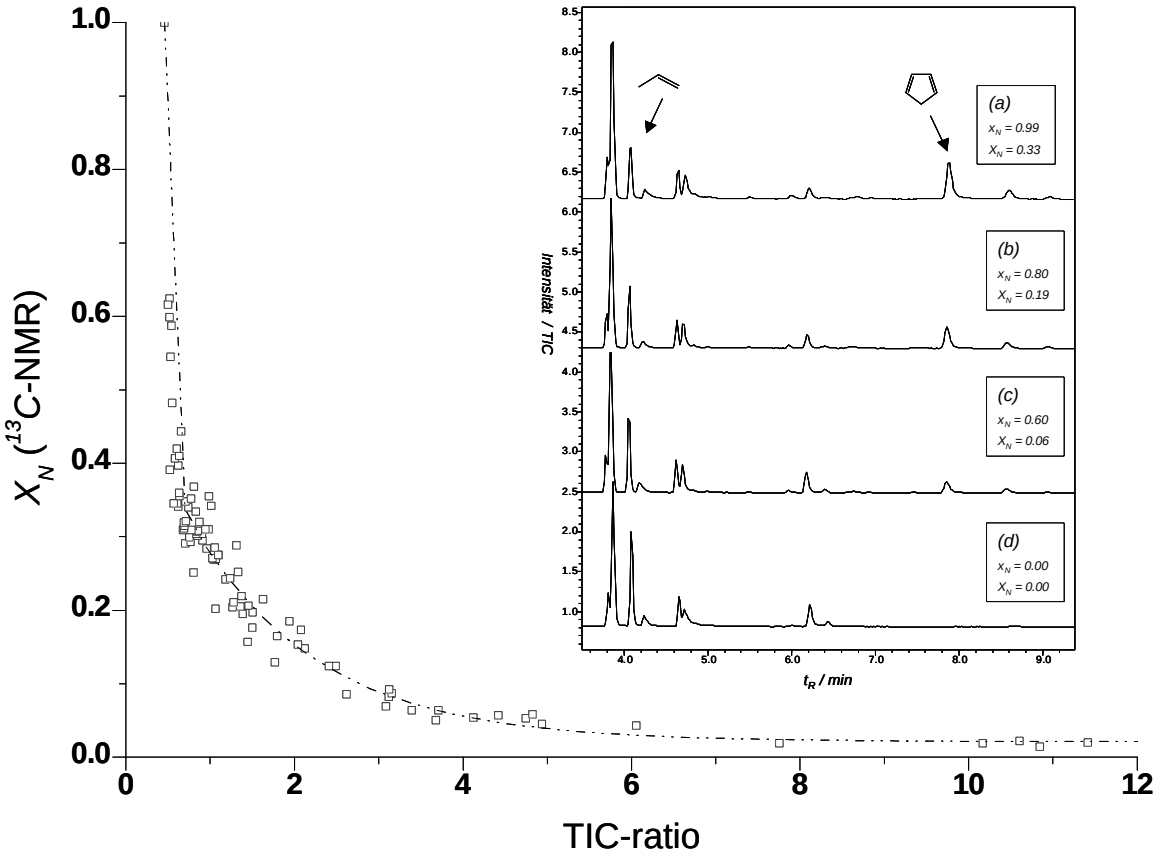


Abbildung 7.11: Molarer Anteil Norbornen im Polymer X_N (^{13}C NMR) als Funktion des TIC-Verhältnisses der Flächen von Propen und 1,3-Cyclopentadien aus den Pyrogrammen, gemessen bei 700 °C. Oben rechts: Pyrogramme der leichtsiedenden Komponenten (bis t_R = 9 min) unterschiedlicher Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol.

Die Funktion dieser Kurve wurde mittels Origin der Firma OriginLab durch eine Regressionsanalyse ermittelt und ergibt sich wie folgt:

$$X_{N,Py-GC/MS} = 0.01075 + 1094.96834^{-\left(\frac{y-0.05937}{0.04905}\right)} + 1126.00737^{-\left(\frac{y-0.05937}{0.04908}\right)} + 0.48033^{-\left(\frac{y-0.05937}{1.61153}\right)} \quad \text{(Gl. 7.4)}$$

y = TIC-Verhältnis zwischen A_{Propen} und $A_{Cyclopentadien}$

Somit lassen sich mit Hilfe von Py-GC/MS-Messungen auch Polymere auf ihren Comonomeranteil untersuchen, bei denen der Norbornenanteil größer als 0,7 ist.

In Tabelle 7.3: sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Comonomereinbau X_N zusammengefasst. Bei den Ergebnissen der NMR-Messungen wurde der Norbornengehalt direkt durch Bildung der Integrale der entsprechenden Kohlenstoffatome ermittelt (vgl. Gl. 8.1 und Gl. 8.2). Bei den DSC-Messungen wurde der Einbau aus der in der Tabelle angegebenen Glasübergangstemperatur (vgl. Gl. 8.3) und bei der Py-GC/MS-Messung aus dem ebenfalls in der Tabelle angegebenen TIC-Verhältnis (vg. Gl. 8.4) berechnet.

Insgesamt variieren die Ergebnisse der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden in einem Bereich von ± 3 %. So erhalten wir beispielsweise beim Ethen/Norbornen-Copolymer, hergestellt mit Katalysator **6** und einer Ansatzzusammensetzung von x_N = 0,34, Werte für den Comonomergehalt X_N von 0,587 für die NMR-Bestimmung, von 0,581 für die DSC-Bestimmung und von 0,583 für die Py-GC/MS-Bestimmung. Zu erwähnen ist, dass alle Messungen mit kleinen Fehlern behaftet sein können. Sei es bei den NMR-Messungen der Nuclear Overhauser Effect (NOE) oder bei der DSC beziehungsweise bei der Py-GC/MS-Messung eine Ungenauigkeit in der Kalibrierung.

Aus der Tabelle lässt sich ein großer Vorteil der Py-GC/MS-Messungen gegenüber den beiden anderen Methoden erkennen: So ist der Comonomergehalt für Ethen/Norbornen-Copolymere über die gesamte mögliche Zusammensetzung von 0 bis 100 % Norbornen im Polymer für eine Bestimmung zugänglich. Im Gegensatz hierzu sind bei der DSC-Bestimmung auf Grund nicht detektierbarer Glasübergangstenperaturen, wie etwa bei Copolymeren, hergestellt mit Katalysator **2** und Ansatzzusammensetzungen bis 0,6, oder auf Grund von Zersetzungsproblemen, wie etwa bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit Katalysator **6** und Ansatzzusammensetzungen von 0,8 und höher, Lücken in der Bestimmung von X_N zu erkennen. Gleiches gilt für die Messung mittels ^{13}C NMR. So lassen sich die Norbornenanteile für Polymere, hergestellt mit Katalysator **6** und Ansatzzusammensetzungen von 0,8 und höher, auf Grund von Löslichkeitsproblemen mit dieser Methode nicht mehr bestimmen.

Tabelle 7.3: Molanteil Norbornen im Polymer X_N, bestimmt durch ^{13}C NMR-, DSC- und Py-GC/MS-Messungen für Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit Katalysator **2**, **4**, **6** und **7** bei 30 °C in Toluol.

Bedingungen		**Ergebnisse**				
Katalysator	x_N	T_g (°C)	*TIC-ratio* [a]	X_N (^{13}C-NMR) [b]	X_N (DSC) [c]	X_N (Py-GC/MS) [d]
2	0,000	*e*	1,00E+02	0,000	*e*	0,000
2	0,200	*e*	12,4820	0,000	*e*	0,011
2	0,400	*e*	4,4191	0,057	*e*	0,043
2	0,600	*e*	3,4135	0,064	*e*	0,071
2	0,800	20,6	1,5311	0,195	0,183	0,203
2	0,950	71,8	0,6918	0,319	0,320	0,341
2	0,990	73,5	0,6791	0,332	0,325	0,345
2	0,999	90,9	0,6928	0,368	0,371	0,340
2	1,000	*f*	0,4614	*l*	*f*	1,000
4	0,000	*e*	1,00E+02	0,000	*e*	0,000
4	0,200	*e*	11,6581	0,020	*e*	0,011
4	0,400	*e*	4,8239	0,058	*e*	0,036
4	0,600	*e*	3,1554	0,087	*e*	0,081
4	0,800	1,2	1,7674	0,129	0,131	0,177
4	0,950	67,2	0,7964	0,309	0,308	0,315
4	0,990	69,2	0,6954	0,315	0,313	0,340
4	0,999	75,7	0,6527	0,341	0,331	0,356
4	1,000	*f*	0,4624	*g*	*f*	1,000
6	0,000	*o*	1,00E+02	0,000	*e*	0,000
6	0,050	98,0	0,6530	0,443	0,390	0,355
6	0,100	126,0	0,5498	0,482	0,466	0,466
6	0,200	146,0	0,5342	0,545	0,519	0,508
6	0,340	169,0	0,5141	0,587	0,581	0,583
6	0,400	177,0	0,5191	0,599	0,602	0,561
6	0,500	189,0	0,5179	0,624	0,634	0,566
6	0,590	216,0	0,5019	0,616	0,707	0,645
6	0,800	*f*	0,5132	*g*	*f*	0,587
6	0,900	*f*	0,4806	*g*	*f*	0,796
6	1,000	*f*	0,4613	*g*	*f*	1,000
7	0,000	*e*	1,00E+02	0,000	*e*	0,000
7	0,050	*e*	3,0215	0,089	*e*	0,087
7	0,100	10,0	1,7501	0,160	0,154	0,179
7	0,200	53,0	1,1948	0,254	0,270	0,248
7	0,250	65,0	0,9372	0,294	0,302	0,289
7	0,300	81,0	0,8755	0,333	0,345	0,300
7	0,350	88,0	0,8231	0,348	0,364	0,310
7	0,400	98,0	0,6885	0,378	0,390	0,342
7	0,500	100,0	0,6315	0,412	0,396	0,367
7	0,590	104,0	0,6033	0,424	0,407	0,388
7	0,800	*f*	0,5347	*g*	*f*	0,506
7	1,000	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*

[a] TIC-Verhältnis zwischen A_{Propen} und $A_{Cyclopentadien}$; [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt durch ^{13}C NMR-Messungen; [c] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt durch DSC-Messungen; [d] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt durch Py-GC/MS-Messungen; [e] T_g nicht detektierbar; [f] Polymer zersetzt sich; [g] Polymer unlöslich; [g] Katalysator inaktiv.

7.6 Fazit und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass sich die Py-GC/MS hervorragend als Instrument zur Bestimmung des Comonomeranteils von Copolymeren eignet. Diese Methode kann dabei keine der bestehenden klassischen Bestimmungsmethoden wie etwa DSC oder NMR ersetzen, sondern ist vielmehr als Ergänzung dieser zu verstehen. So wird eine Lücke bezüglich der Bestimmung des Comonomereinbaus geschlossen, die bei den beiden anderen Methoden auf Grund von Zersetzungs- und Löslichkeitsproblemen nicht zugänglich war.

Bei der analytischen Pyrolyse kann die Probe direkt ohne Vorbehandlung vermessen werden, so dass beispielsweise auch Ethen/Norbornen-Copolymere mit Comonomeranteilen über 70 %, die in den gängigen Lösemitteln nicht löslich sind, bestimmt werden können.

Des Weiteren sind auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Messmethode nur geringe Mengen Material (etwa 10 µg) zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung nötig.

Die entwickelte Methode lässt sich ebenfalls leicht durch eine weitere Kalibrierung auf andere Copolymere übertragen, die wie bei den Ethen/Norbornen-Copolymeren ähnliche Messprobleme bei den klassischen analytischen Techniken verursachen.

Darüber hinaus könnte man auch noch andere Mikrostrukturelemente durch Py-GC/MS untersuchen. So scheint eine Aufklärung der Taktizitäten bei Ethen/Norbornen-Copolymeren durch die chromatographische Trennung der Pentamere möglich. Hierzu müsste man eine entsprechende GC-Säule für die jeweiligen nötigen Siedebereiche auswählen und anhand von Ethen/Norbornen-Copolymerstandards auf Pentamerbasis die entsprechenden Retentionszeiten und Massenspektren erfassen. So ließen sich später durch die Pyrolyse der Copolymere anhand der bekannten Fragmente Rückschlüsse auf die Taktizitäten ziehen.

8 WIRBELSCHICHTPYROLYSE VON CYCLOOLEFIN-COPOLYMEREN (COC)

8.1 Einsatzmaterial

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einsatzmaterial handelt es sich um das kommerzielle Produkt TOPAS der TICONA GmbH. Dieses Cycloolefin Copolymer (COC) wurde mittels Metallocen/MAO-Katalyse aus Ethen und 2-Norbornen synthetisiert. Das Norbornen wird direkt in einer Vorstufe durch Diels-Alder Addition aus Ethen und Cyclopentadien gewonnen. Zum Einsatz kamen zwei amorphe Varianten, die sich im Wesentlichen durch ihre Molmasse unterscheiden. Tabelle 8.1 zeigt die sich aus NMR-, DSC- und GPC-Messungen sowie durch die Elementaranalyse ergebenden Eigenschaften des Einsatzmaterials.

Tabelle 8.1: Physikalische Eigenschaften des Einsatzmaterials.

Einsatzmaterial	T_g / °C	M_n / g·mol^{-1}	M_w / g·mol^{-1}	D	X_N / mol·mol^{-1}	C / wt%[a]	H / wt%[a]	C / wt%[b]	H / wt%[b]
			(GPC)		(^{13}C NMR)		(Elementaranalyse)		
TOPAS 5013	139,6	61.100	117.600	1,94	0,47	88,23	11,77	87,92	11,55
TOPAS 6013	141,1	55.400	99.300	1,82	0,49	88,39	11,62	88,14	11,55

[a] Elementarzusammensetzung berechnet; [b] Elementarzusammensetzung gemessen.

Die etwas höhere Glasübergangstemperatur der Variante 6013 ergibt sich aus dem leicht höheren Norborneneinbau im Polymer (vgl. Kapitel 7.1). Die niedrigere Molmasse hat auf Grund der besseren Fließfähigkeit vor allem verarbeitungstechnische Bedeutung. Aus den NMR-Untersuchungen hat sich ergeben, dass das Norbornen im Polymer nicht isoliert vorliegt, sondern sowohl Diaden als auch Triaden bildet. Des Weiteren kommt es zu *rac*- und zu *meso*-Verknüpfungen der alternierenden Norbornensequenzen. Dies erklärt auch die rein amorphe Struktur, da das Copolymer nicht hinreichend stereoregulär ist, um kristalline Bereiche bilden zu können. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Untersuchungen bezüglich des

Norborneneinbaus. Es liegt also für beide Varianten ein C/H-Verhältnis von etwa 0,64 vor. Die berechneten und die gemessenen Werte stimmen im Wesentlichen überein.

Das Polymer wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt als Granulat mit einem Partikeldurchmesser von etwa 3 mm für die Pyrolyse eingesetzt.

8.2 Vorversuche

Um Informationen über die thermische Stabilität und das Abbauverhalten der eingesetzten Cycloolefin-Copolymere zu erhalten, wurden zunächst thermische Analysen durchgeführt. Für eine qualitative und quantitative Untersuchung der bei der Pyrolyse entstehenden Depolymerisationsprodukte wurden des Weiteren Py-GC/MS-Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

8.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die nicht-isothermen Analysen wurden an einem STA 409C/CD der Firma Netzsch am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die Messparameter können im Kapitel 9.2.5.2 nachgelesen werden. Die thermogravimetrischen Analysen zeigen den Gewichtsverlust des Polymers unter inerten Bedingungen als Funktion der Temperatur.

In Abbildung 8.1 sind die Gewichtsverluste der beiden verwendeten industriellen Ethen/Norbornen-Copolymere bei steigender Temperatur dargestellt. Erwartungsgemäß zeigen beide Copolymere einen ähnlichen Verlauf. Bei der Variante mit der niedrigeren Molmasse setzt die Depolymerisation etwas früher ein. Zu einem merklichen Abbau der Polymere kommt es ab einer Temperatur von etwa 410 °C, der bei einer Temperatur von circa 470 °C nahezu abgeschlossen ist. Bei beiden Varianten liegt der Rückstand bei etwa 1,4 wt%, was verglichen mit nicht-cyclischen Polyolefinen deutlich höher ist.[199] Dies ist auf die chemische Struktur des Copolymers zurückzuführen. Durch das Norbornen in der Hauptkette bilden sich Retro-Diels-Alder-Produkte, die ihrerseits wieder in Form von Sekundärreaktionen zur Bildung von polyaromatischen Verbindungen neigen und sich schließlich in Form von Ruß ablagern, der bei den Versuchstemperaturen stabil ist. So ist auch bei der Durchführung der Wirbelschichtexperimente

von Cycloolefinen verglichen mit nicht-cyclischen Verbindungen ein höherer Rußanteil zu erwarten.

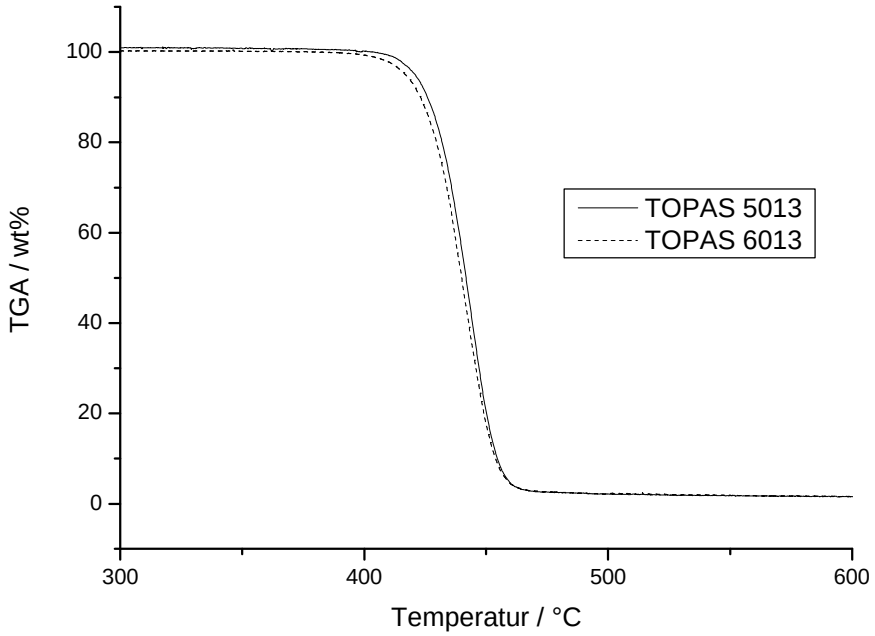


Abbildung 8.1: TGA-Kurven für die eingesetzten Cycloolefin-Copolymere bei Heizraten von 2 °C·min^{-1}.

Genauere Informationen über den thermischen Abbau der Copolymere liefert die Differentialthermogravimetrie (DTG). Hier wird der prozentuale Gewichtsverlust der Probe pro Zeiteinheit erfasst. Abbildung 8.2 zeigt die DTG-Kurven für die beiden Ethen/Norbornen-Copolymere. Die angegebenen Peaktemperaturen T_p beschreiben die maximale Geschwindigkeit des Gewichtsverlusts. Diese ist beim Topas 6013 mit einer Temperatur von 442,3 °C etwas eher erreicht als die der anderen Variante mit 443,2 °C. Verglichen mit nicht-cyclischen Polyolefinen verläuft die Depolymerisation in einem engeren Temperaturbereich.[199] Das bedeutet, dass der Kettenbruch bei Cycloolefin-Copolymeren schneller verläuft, da die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch die unterschiedlichen Substituenten in der Hauptkette verglichen mit reinem Polyethen ‚Sollbruchstellen' aufweisen.

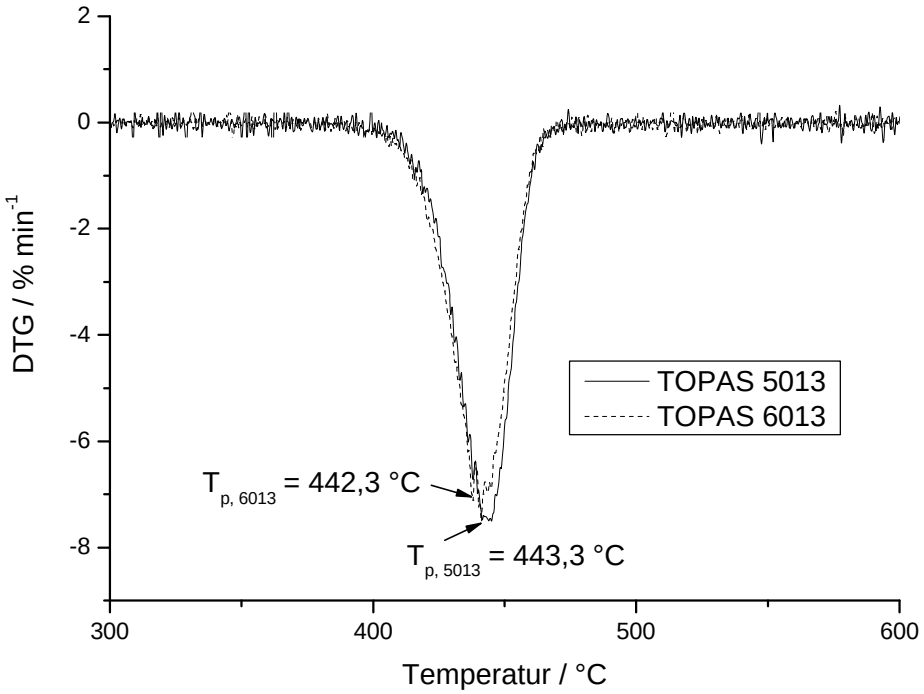


Abbildung 8.2: DTG-Kurven für die beiden eingesetzten Cycloolefin-Copolymere mit den jeweiligen Peaktemperaturen T_p.

8.2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie (Py-GC / MS)

Um die Anzahl der aufwendigeren Experimente in der Wirbelschicht in einem geringen Maß zu halten, wurden zunächst Vorversuche am Py-GC/MS durchgeführt. Hierbei lassen sich im Vergleich zur Wirbelschichtpyrolyse ähnliche Versuchsparameter einstellen. So lässt sich die Pyrolysetemperatur über einen Bereich von 30 bis 1000 °C variieren und analog zur Wirbelschicht ist eine schnelle Abfuhr der Produkte aus dem Reaktionsbereich durch das Trägergas gegeben. Die entstehenden Produkte können direkt online qualitativ durch das Massenspektrometer ausgewertet werden, so dass eine Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte nicht notwendig ist.

Limitiert ist die Vergleichbarkeit auf Grund einer nur schwer zu variierenden Verweilzeit sowie der Ausgabe der prozentualen Produktanteile in TIC% (total ion current), was nicht exakt dem Massenanteil entspricht. Hier wäre eine sehr aufwendige Kalibrierung für jede Komponente nötig.

Des Weiteren ist es nicht möglich, das Pyrolysegas im Kreis zu leiten, wie es im Falle der Wirbelschichtpyrolyse als Wirbelgas eingesetzt werden kann. Dieses hat vor allem Einfluss auf die Sekundärreaktionen. Schließlich lassen sich am Py-GC/MS nicht alle Komponenten erfassen. So werden, um die Trennsäule zu schonen, besonders die hochsiedenden Komponenten im auf 300 °C eingestellten Interface abgefangen und gehen somit nicht in die Gesamtbilanz ein.

Dennoch lässt sich tendenziell die Produktentwicklung als Funktion der Pyrolysetemperatur durch wenige Py-GC/MS-Experimente ermitteln, um so optimale Versuchparameter für die Wirbelschichtpyrolyse zu bestimmen.

Die Vorversuche wurden in einem Temperaturbereich von 500 bis 800 °C in Schritten von jeweils 20 °C durchgeführt. Die übrigen Versuchsparameter sind in Kapitel 9.2.5.1 nachzulesen.

In Tabelle 8.2 sind die Hauptkomponenten der Py-GC/MS-Versuche dargestellt. Angegeben sind die Anteile in TIC% als Funktion der Pyrolysetemperatur. Deutlich zu sehen ist, dass es erst ab einer Temperatur von 540 °C zu einer Bildung von Aromaten kommt.

Tabelle 8.2: Hauptprodukte der Py-GC/MS-Versuche bei der Ethen/Norbornen-Copolymer Pyrolyse als Funktion der Temperatur. Angeben in Flächen% des TIC.

Temperatur / °C	**500**	**520**	**540**	**560**	**580**	**600**	**620**	**640**	**660**	**680**	**700**	**720**	**740**	**760**	**780**	**800**
1,3-Butadien	6,85	6,80	6,51	6,06	7,79	7,32	8,17	8,39	9,67	9,55	10,47	11,10	14,68	14,12	14,04	14,40
1,3-Cyclopentadien	12,41	4,91	6,60	5,98	6,05	8,27	6,89	6,19	6,10	6,05	6,60	7,18	6,20	5,78	6,62	6,26
Benzol	0,00	0,00	0,57	0,55	0,78	1,15	1,42	1,36	1,34	2,73	3,78	5,38	6,55	7,41	8,53	9,62
Toluol	0,00	0,00	0,19	0,26	0,53	0,76	1,07	1,10	1,05	2,11	2,41	3,44	3,15	3,72	3,75	4,77
Ethylbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,76	0,33	0,78	0,82	0,94	0,77	0,90	0,96	0,99
Xylol	0,00	0,00	0,17	0,45	0,39	0,62	0,58	0,69	0,70	0,80	0,38	0,52	0,48	0,53	0,53	0,57
Styrol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,72	0,90	1,27	0,78	1,06	1,40	2,18
Inden	0,00	0,00	0,00	0,21	0,33	0,38	0,40	0,77	0,34	0,69	0,71	1,09	0,72	0,50	1,22	1,27
Naphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,52	1,38
S **BTX-Aromaten**	**0,00**	**0,00**	**0,93**	**1,26**	**1,70**	**2,53**	**3,07**	**3,15**	**3,09**	**5,64**	**6,57**	**9,34**	**10,18**	**11,66**	**12,81**	**14,96**
S **Aromaten**	**0,00**	**0,00**	**0,93**	**1,47**	**2,03**	**2,91**	**3,67**	**4,68**	**4,06**	**7,83**	**9,00**	**12,64**	**12,45**	**14,53**	**16,91**	**20,78**

Bei diesen Aromaten handelt es sich vor allem um Benzol, Toluol und Xylol (BTX), die circa 70 % der Gesamtaromatenausbeute ausmachen. Die Gesamtausbeute der Aromaten dürfte im Verhältnis zu den Aromaten in Massenanteilen noch höher sein, da sie auf Grund ihrer schlechten Ionisierbarkeit im Massenspektrometer nicht so gut erfasst werden wie die aliphatischen Verbindungen. Der Anteil an Aromaten steigt mit zunehmender Pyrolysetemperatur deutlich an, wie es auf Grund der dadurch begünstigten Sekundär-Reaktionen zu erwarten ist. Wie in Abbildung 8.3 zu sehen, bleibt der Anteil des 1,3-Cyclopentadien, das durch die Fragmentierung des Norbornens entsteht, nahezu über den gesamten Temperaturverlauf konstant.

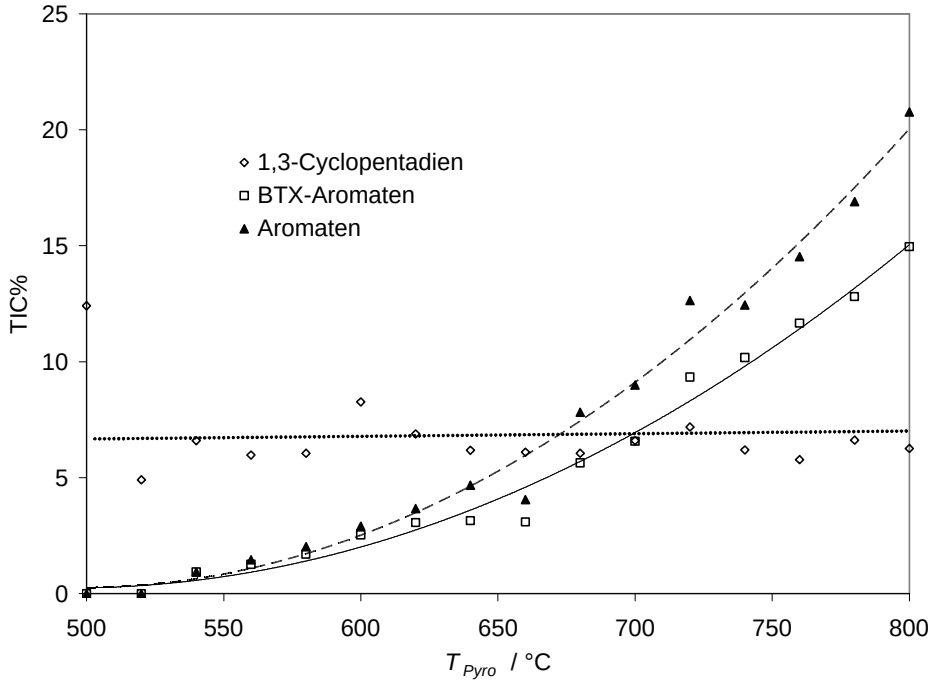


Abbildung 8.3: Ausbeute an Cyclopentadien und Aromaten der Py-GC/MS-Untersuchungen als Funktion der Pyrolysetemperatur.

Nicht erfasst werden konnten die Anteile der hochsiedenden Wachse und des Rußes. Dieses liegt zum einen an der thermisch nach oben begrenzten Belastbarkeit der Trennsäule. Zum anderen konnte der entstandene Russ nicht reproduzierbar aus dem Tiegel zurückgewogen werden.

So sollten die Versuche in der Wirbelschicht bei Temperaturen deutlich höher als 600 °C durchgeführt werden, um den gewünschten Anteil an aromatischen Verbindungen zu erhöhen.

8.3 Versuchsparameter

Es wurden drei Versuche an der Laborwirbelschichtanlage V (vgl. Abbildung 9.2) durchgeführt. Die hierbei gewählten Versuchsparameter sind in Tabelle 8.3 dargestellt. Bei den Versuchen wurden im Wesentlichen die Reaktortemperaturen, die Art des Wirbelgases und die Verweilzeiten im Reaktor variiert. Bedingt durch die Vorversuche wurden Reaktortemperaturen von circa 600, 650 und 700 °C gewählt. Auf Grund der Reaktorauslegung ist die Temperatur nach oben mit ungefähr 750 °C begrenzt. Um eine homogene Temperaturverteilung in der Wirbelschicht, die sich auf die Produktverteilung auswirkt, zu gewährleisten, sind an drei verschiedenen Stellen Thermoelemente angebracht.

Tabelle 8.3: Versuchsparameter der Wirbelschichtversuche

Versuch		E_1	E_2	E_3
Wirbelmedium	Art	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand
	Körnung / mm	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5
	Masse / g	9000	9000	9000
Wirbelgas	Art	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
	Kaltgasvolumenstrom / $m^3\ h^{-1}$	3,4	1,8	3,3
	Verweilzeit im Reaktor / s	2,49	3,41	2,43
Eintragsgut	Art	Topas 5013	Topas 6013	Topas 6013
	Masse / kg	3,12	1,46	1,49
	Eintragsdauer / h	2,67	1,37	1,33
	Massenstrom / kg h^{-1}	1,17	1,07	1,12
Temperatur	Wirbelschicht T_2 / °C	597	640	709
	Freeboard T_{FB} / °C	544	549	584
	Elektrofilter T_{EF} / °C	3	1	6
	Überschussgas $T_{ÜG}$ / °C	27	23	28
Druck	vor Wirbelschicht P_{VWS} / mbar	136	175	175
	Freeboard P_{FB} / mbar	46	35	51
	Überschussgas $P_{ÜG}$ / mbar	2	25	13

Diese befinden sich im unteren (T_{WS1}), im mittleren (T_{WS2}) und im oberen Bereich (T_{WS3}) der Wirbelschicht und ermöglichen so eine Kontrolle über die vollständige Ausbildung der Wirbelschicht. Die drei Temperaturen sollten also im Idealfall identisch sein.

Abbildung 8.4 ist zu entnehmen, dass die Temperaturverteilung in der Wirbelschicht während der jeweiligen Versuche homogen war. Dieses ist wichtig für einen schnellen Wärmeübertrag von der Reaktorwand, an der die Heizschalen anliegen, auf das Wirbelmedium und schließlich auf das Eintragsgut. So ist also eine schnelle Umsetzung des Polymers garantiert und es kommt nicht zu einem Zusammenbruch der ausgebildeten Wirbelschicht. Darüber hinaus sind die Temperaturverläufe über die Zeit weitgehend konstant. Lediglich bei Versuch **E_2** kommt es zunächst auf Grund des geringeren Wirbelgasvolumenstroms zu einem Absinken der Temperatur um etwa 20 °C, bis die elektrische Heizung wieder auf die Solltemperatur nachregeln kann.

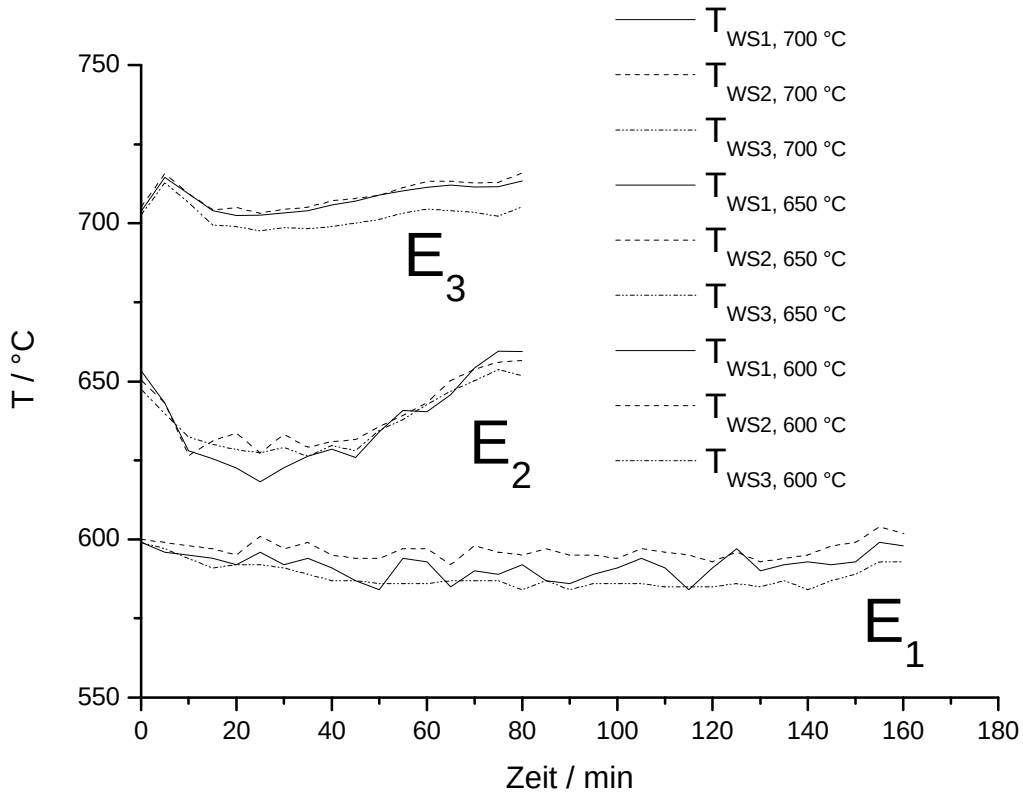


Abbildung 8.4: Temperaturentwicklung in der Wirbelschicht während der Pyrolyse von Ethen/Norbornen-Copolymeren für die Versuche $\mathbf{E_1}$, $\mathbf{E_2}$ und $\mathbf{E_3}$.

Neben der Temperatur wurde auch der Einfluss des Wirbelgases untersucht. Bei Versuch $\mathbf{E_1}$ wurde das entstehende Pyrolysegas im Kreis geleitet, während bei den Versuchen $\mathbf{E_2}$ und $\mathbf{E_3}$ mit Stickstoff gearbeitet wurde. Schließlich wurde noch die Reaktorverweilzeit betrachtet. Diese betrug bei den Versuchen $\mathbf{E_1}$ und $\mathbf{E_3}$ circa 2,5 s, im Versuch $\mathbf{E_2}$ wurde sie auf 3,5 s erhöht. Der Massenstrom des Eintragsguts wurde bei allen Versuchen mit circa einem 1 $kg \cdot h^{-1}$ konstant gehalten.

8.4 Ergebnisse

Nach jedem Versuch wurden die Produkte in verschiedene Fraktionen unterteilt und getrennt analysiert: Die Gase, was Kettenlängen bis C_4 entspricht, wurden direkt vermessen. Die Flüssigprodukte wurden vereint und anschließend destillativ in zwei Fraktionen getrennt, eine Ölfraktion (C_5 bis C_{13}), die dem Fluorenschnitt entspricht, und eine Wachsfraktion, die alle Verbindungen größer C_{13} umfasst. Als vierte Fraktion wurde der entstehende Feststoff untersucht.

8.4.1 Gasfraktion

Um alle Komponenten der Gasfraktion analytisch zu erfassen, wurden zwei verschiedene Detektoren eingesetzt. Zum einen wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet, der zur Erfassung der nicht ionisierbaren Permanentgase wie Stickstoff oder Kohlenmonoxid diente. Abbildung 8.5 zeigt die Gaschromatogramme der einzelnen Versuche. Bei den Versuche **E_2** und **E_3** ist Stickstoff als Hauptkomponente auszumachen. Dies resultiert aus der Verwendung von Stickstoff als Wirbelgas. Während in Versuch **E_1**, bei dem mit Pyrolysegas fluidisiert wurde, nur noch Spuren aus der Inertisierung der Anlage zu detektieren sind, dominiert Stickstoff bei den anderen Versuchen. Die Elementaranalyse des Eintragsmaterials hat jedoch ergeben, dass kein Stickstoff im Polymer enthalten ist, so dass die Peaks bei der Berechnung der Gaszusammensetzung eliminiert wurden. Bei allen gaschromatographischen Analysen sind praktisch weder Kohlendi- noch Kohlenmonoxid zu messen, was als Beweis für die inerte Versuchsführung zu bewerten ist. Zum anderen wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) für die Erfassung der ionisierbaren Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt.

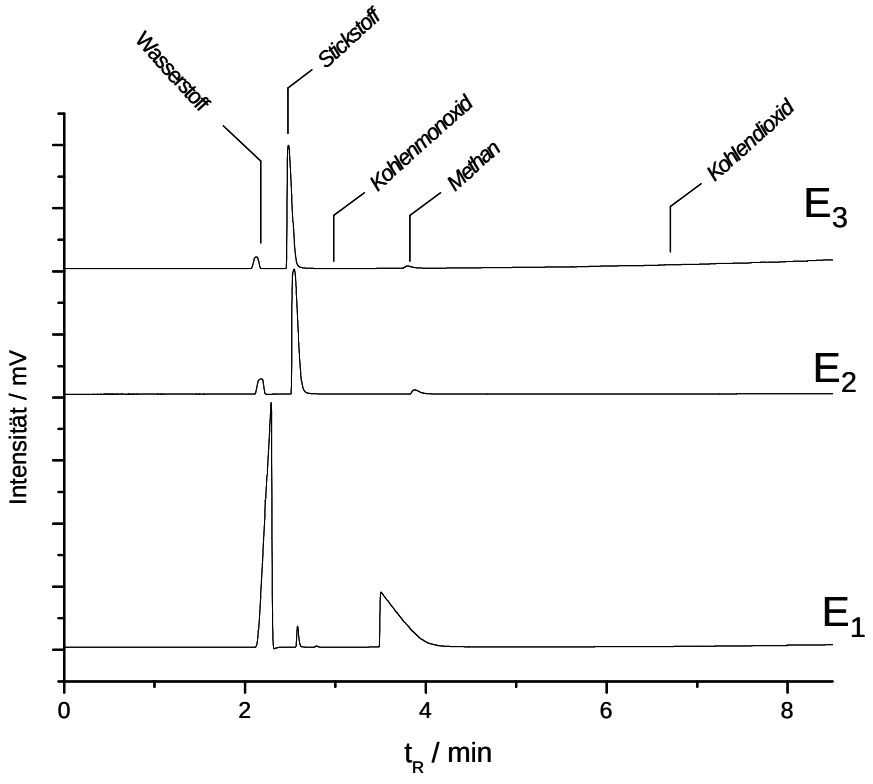


Abbildung 8.5: Gaschromatogramme (GC-WLD) zur Bestimmung der Permanentgase aus den Pyrolyseprodukten von Ethen/Norbornen-Copolymeren für die Versuche **E_1**, **E_2** und **E_3**.

Mit beiden Detektoren lässt sich Methan detektieren, so dass es für die Korrelation der Messungen verwendet wurde. In Abbildung 8.6 sind die Chromatogramme der FID-Messungen für die Versuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$ dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass es mit zunehmender Pyrolysetemperatur verstärkt zu einer Bildung der Alkene und zu einer Abnahme der Alkane kommt. So nimmt beispielsweise die Menge des Ethens (t_R = 1,84 min) im Vergleich zum Ethan (t_R = 1,78 min) von $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$ deutlich zu. Gleiches gilt für Propan und Propen. Es kommt also während der Pyrolyse verstärkt zu Abbruchreaktionen durch Disproportionierung statt durch Rekombination, wodurch ausschließlich gesättigte Verbindungen entstehen würden. Ebenso auffällig ist die starke Abnahme der Butene zugunsten des 1,3-Butadiens (t_R = 6,74 min) mit steigender Reaktortemperatur. Ein Grund hierfür ist die Zunahme der Dehydrierungsreaktionen, was sich auch durch das Maximum der Wasserstoffbildung beim Versuch $\mathbf{E_3}$ bei einer Pyrolysetemperatur von 709 °C zeigt. Da das energiereiche 1,3-Butadien in Form von Sekundärreaktionen zur Bildung von Diels-Alder-Produkten neigt, sollte man bei diesem Versuch auch ein Maximum des Anteils der Aromaten erwarten.

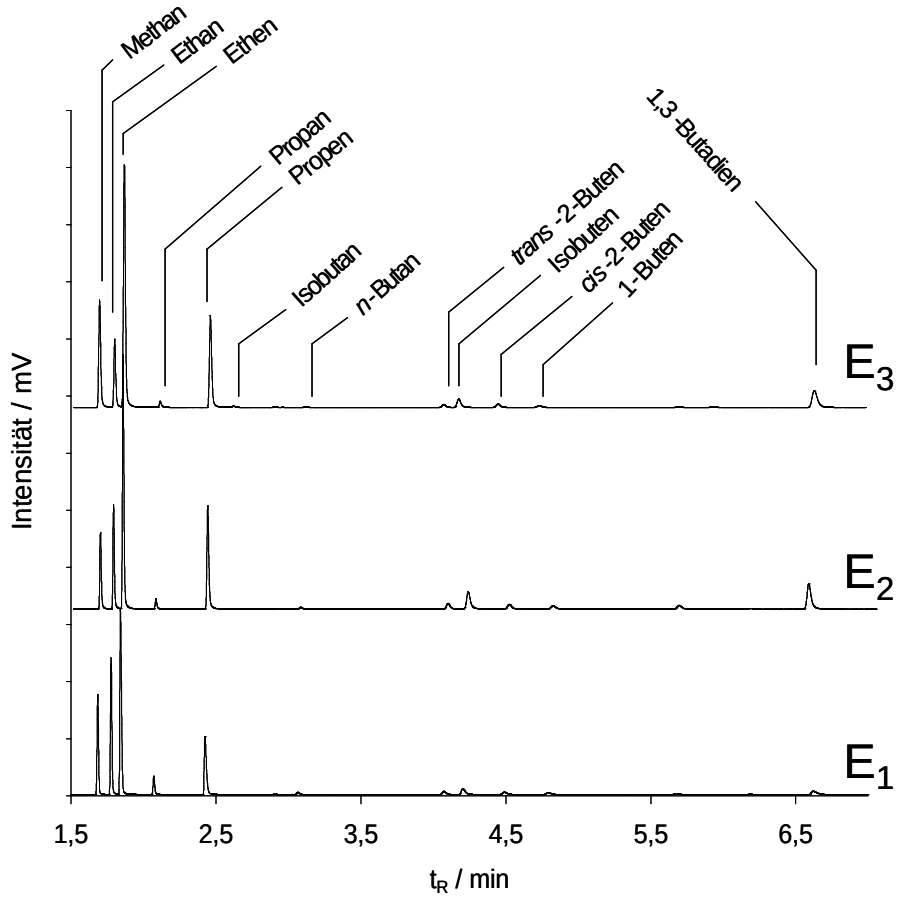


Abbildung 8.6: Gaschromatogramme (GC-FID) zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffgase aus den Pyrolyseprodukten von Ethen/Norbornen-Copolymeren für die Versuche $\mathbf{E_1}$, $\mathbf{E_2}$ und $\mathbf{E_3}$.

In Tabelle 8.4 ist die Zusammensetzung der Gasfraktion in Massenanteilen dargestellt. Obwohl der Anteil an der Gesamtproduktausbeute von Versuch $\mathbf{E_1}$ zu Versuch $\mathbf{E_3}$ von 12 auf circa 44 wt% steigt, bleibt die relative Zusammensetzung nach Kettenlängen für alle Versuche weitestgehend konstant. Es kommt lediglich zu einem Anstieg der Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Tabelle 8.4: Zusammensetzung der Gasfraktion bei der Pyrolyse von Ethen/Norbornen-Copolymeren.

		$\mathbf{E_1}$	$\mathbf{E_2}$	$\mathbf{E_3}$
Massenstrom / kg h^{-1}:		1,17	1,07	1,12
Reaktortemperatur / °C		597	640	709
Wirbelgas		Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
Reaktorverweilzeit / s		2,49	3,41	2,43
Anteil an der Gesamtbilanz / wt%		12,05	23,38	43,63
		wt%	wt%	wt%
	Wasserstoff	0,86	0,73	1,20
	Kohlenmonoxid	0,49	0,00	0,00
	Kohlendioxid	0,28	0,00	0,00
C_1		**18,10**	**19,17**	**22,82**
	Methan	18,10	19,17	22,82
C_2		**49,93**	**46,08**	**44,00**
	Ethan	21,75	16,04	12,38
	Ethen	28,18	30,04	31,62
C_3		**17,00**	**15,09**	**15,20**
	Propan	2,98	0,77	0,57
	Propen	14,01	14,32	14,63
C_4		**12,97**	**17,35**	**16,58**
	Isobutan	0,10	0,05	0,09
	n-Butan	0,50	0,32	0,20
	trans-2-Buten	3,13	1,47	1,22
	1-Buten	3,88	4,45	2,82
	Isobuten	1,94	1,24	1,13
	cis-2-Buten	1,68	0,96	0,90
	1,3-Butadien	1,73	8,86	10,22
	nicht identifiziert	0,38	1,58	0,19
	Summe	**100,00**	**100,00**	**100,00**

8.4.2 Flüssigfraktion

8.4.2.1 Öl

Die Gaschromatogramme der Ölfraktionen sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Deutlich zu sehen ist eine Steigerung der Selektivität mit zunehmender Reaktionstemperatur. Während bei Versuch $\mathbf{E_1}$ noch zahlreiche Pyrolyseprodukte besonders im niedrig-siedenden Bereich auszumachen sind, nimmt die Anzahl der Signale bis zu Versuch $\mathbf{E_3}$ ab. Es kommt zur Ausbildung weniger starker

Peaks, die ausnahmslos aromatischen Verbindungen zuzuordnen sind. Da Aromaten pyrolytisch durch Sekundärreaktionen gebildet werden, zeigt sich hier der starke Einfluss der hohen Reaktionstemperatur, die diese Reaktionen begünstigen.

Tabelle 8.5 zeigt die Zusammensetzung der Ölfraktion nach Kettenlänge. Während sich der Anteil der Gasfraktion an der Gesamtausbeute stark unter den verschiedenen Experimenten ändert, bleibt der Anteil der Ölfraktion mit Werten zwischen circa 45 wt% bei $\mathbf{E_3}$ und 55 wt% bei Versuch $\mathbf{E_2}$ weitestgehend konstant.

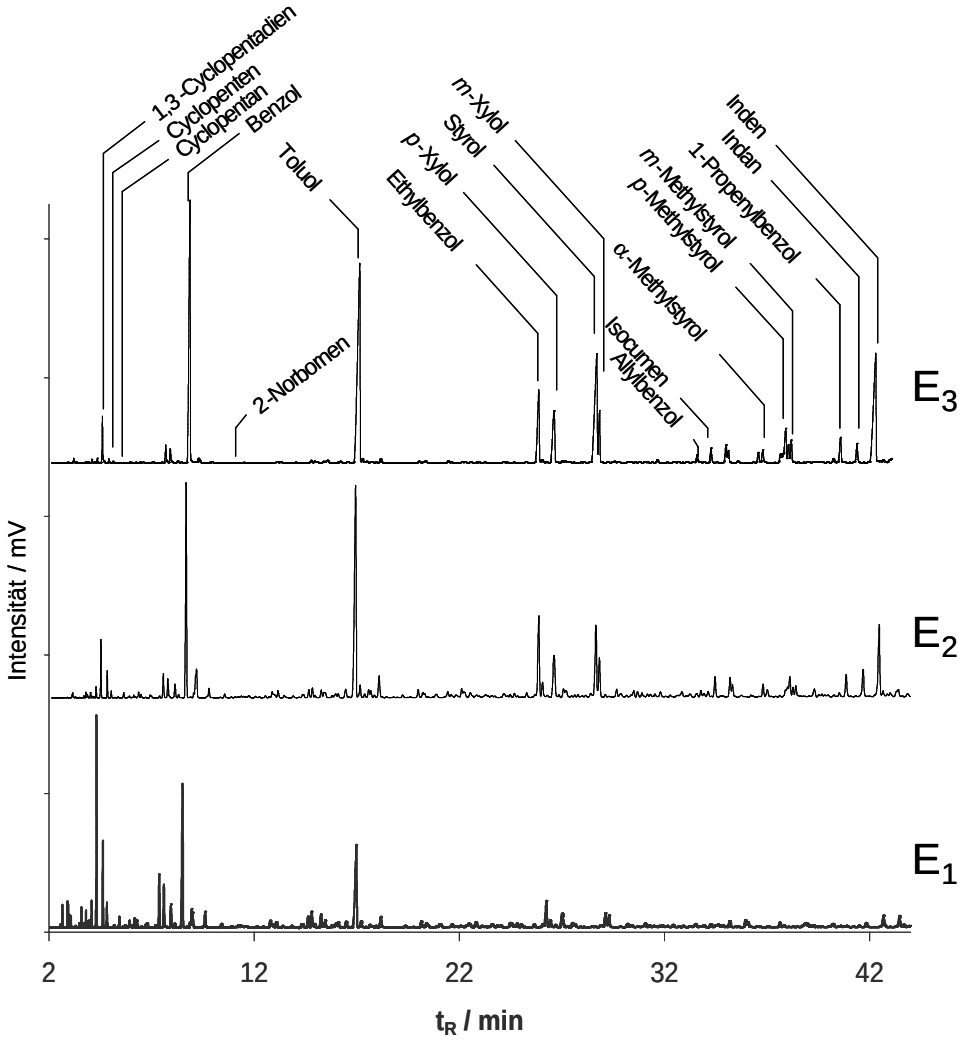


Abbildung 8.7: Gaschromatogramme (GC-FID) zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ölfraktion aus den Pyrolyseprodukten von Ethen / Norbornen-Copolymeren für die Versuche $\mathbf{E_1}$, $\mathbf{E_2}$ und $\mathbf{E_3}$.

Tabelle 8.5: Zusammensetzung der Ölfraktion bei der Pyrolyse von Ethen/Norbornen-Copolymeren.

	E_1	E_2	E_3
Massenstrom / kg h^{-1}:	1,17	1,07	1,12
Reaktortemperatur / °C	597	640	709
Wirbelgas	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
Reaktorverweilzeit / s	2,49	3,41	2,43
Anteil an der Gesamtbilanz / wt%	48,75	54,17	44,82
	wt%	wt%	wt%
C_5	**13,63**	**13,57**	**20,34**
1,3-Cyclopentadien	6,78	8,29	14,44
Isopren	0,50	0,11	1,17
andere	6,35	5,17	4,72
C_6	**19,24**	**19,39**	**24,98**
Aliphaten	*10,81*	*8,41*	*3,13*
1-Methyl-1,3-Cyclopentadien	2,29	1,68	1,83
andere	8,51	6,73	1,30
Aromaten	*8,44*	*10,99*	*21,85*
Benzol	8,44	10,99	21,85
C_7	**18,51**	**17,15**	**10,42**
Aliphaten	*10,48*	*5,51*	*0,53*
2-Norbornen	0,23	0,10	0,00
1,3-Cycloheptadien	0,95	1,08	0,10
andere	9,53	4,92	0,39
Aromaten	*8,03*	*11,64*	*9,89*
Toluol	8,03	11,64	9,89
C_8	**12,14**	**13,64**	**10,11**
Aliphaten	*5,78*	*1,83*	*0,22*
Aromaten	*6,36*	*11,82*	*9,89*
Styrol	1,26	3,54	4,62
Ethylbenzol	2,34	3,81	2,19
p-Xylol	1,69	2,59	1,95
m-Xylol	1,07	1,88	1,13
C_9	**5,87**	**9,11**	**7,59**
Aliphaten	*0,38*	*0,00*	*0,00*
Aromaten	*5,49*	*9,11*	*7,59*
1-Propenylbenzol	0,66	1,47	0,86
Inden	1,12	3,37	4,73
andere	3,71	4,28	2,00
C_{10}	**5,18**	**8,95**	**9,31**
Aliphaten	*0,24*	*0,00*	*0,00*
Aromaten	*4,94*	*8,95*	*9,31*
Naphthalin	0,45	1,40	4,26
andere	4,49	7,55	5,05
C_{11}	**2,14**	**3,27**	**3,94**
Aliphaten	*0,41*	*0,80*	*0,14*
Aromaten	*1,73*	*2,47*	*3,79*
C_{12}	**0,00**	**0,00**	**1,34**
Aliphaten	*0,00*	*0,00*	*0,00*
Aromaten	*0,00*	*0,00*	*1,34*
*Wasser**	0,05	0,00	0,17
nicht identifiziert	23,00	14,81	11,80
Summe	**100,00**	**100,00**	**100,00**

* bestimmt durch Karl-Fischer-Titration

Anders sieht es allerdings bei der qualitativen Zusammensetzung aus: Es kommt mit zunehmender Reaktionstemperatur zu einer starken Abnahme der Anzahl an Pyrolyseprodukten entstanden

durch Primärreaktionen. So sinkt bei allen Kettenlängen der Anteil der aliphatischen Produkte zugunsten der Aromaten. Ab einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen ist der Anteil der aliphatischen Verbindungen bei Versuch **E_3** mit einer Pyrolysetemperatur von 709 °C praktisch ganz verschwunden. Dieser Trend zu den durch Sekundärreaktionen gebildeten Verbindungen zeigt sich besonders gut durch die Anteile an Benzol. Während bei **E_1** noch circa 8 wt% des Öls aus Benzol besteht, sind es bei **E_3** bereits 22 wt%. Das System ist also bestrebt, einen energetisch günstigeren Zustand einzunehmen und bildet zunehmend stabilere Verbindungen.

Wie aus Tabelle 8.5 ebenfalls zu entnehmen, ist es durch die Wirbelschichtpyrolyse nicht möglich, das Comonomer 2-Norbornen direkt wiederzugewinnen. Es können lediglich Spuren, wie bei Versuch **E_2** beispielsweise 0,1 wt% im Öl, nachgewiesen werden. Der Bicyclus ist also nicht stabil genug, um den drastischen Reaktionsbedingungen zu widerstehen. Vielmehr kommt es, wie auch schon in Kapitel 7.5 beobachtet, durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zur Bildung von Ethen und 1,3-Cyclopentadien. Diese Reaktion wird durch zunehmende Pyrolysetemperaturen noch begünstigt. So steigt der Anteil an 1,3-Cyclopentadien von ungefähr 8 wt% in **E_1** auf 14,5 wt% in **E_3**. Die detektierten Wasserspuren stammen aus der Restfeuchte des Wirbelsandes.

8.4.2.2 Wachs

Die Wachsfraktion, die Komponenten mit Siedepunkten höher als 300 °C bei Normaldruck umfasst, wurde gaschromatographisch im Sinne einer simulierten Destillation charakterisiert. In Abbildung 8.8 (links) sind die Chromatogramme der Versuche **E_1** bis **E_3** dargestellt. Diese wurden mit einem Polyethen-Standard (Polywax 500®), der die homologe Reihe von C_{20} bis C_{70} umfasst, verglichen. Deutlich zu sehen ist eine Zunahme der Selektivität der Pyrolyse mit steigender Pyrolysetemperatur. In Versuch **E_1** sind für alle Kettenlängen zahlreiche unterschiedliche Isomere entstanden. Auf Grund der sehr ähnlichen Siedepunkte dieser Isomere und durch die hohe Anzahl von Komponenten ist die Säule nicht mehr in der Lage, diese in Form von isolierten Peaks voneinander zu trennen. Vielmehr ist nur noch eine Verteilung in Gestallt eines einzelnen Peaks über die gesamte Retentionszeit auszumachen. Dieses Bild ändert sich bei den Versuchen mit höherer Reaktionstemperatur. Bei Versuch **E_2**, der bei 640 °C durchgeführt wurde, sind bereits einzelne Peaks zu erkennen, was auf eine selektivere Reaktion mit weniger Pyrolyseprodukten schließen lässt. Diese Entwicklung setzt sich bei Versuch **E_3** mit einer Pyrolysetemperatur von 709 °C weiter fort. Es kommt zu einer noch stärkeren Auftrennung der Produkte, was auch durch eine fortschreitende Abnahme an Komponenten im Wachs zu erklären ist. Ebenso kommt es zu

einem schnelleren Abflachen des Chromatogramms bei höheren Retentionszeiten, was die niedermolekularere Struktur dieser Produktfraktion, verglichen mit Versuch $\mathbf{E_1}$ und $\mathbf{E_2}$, zeigt.

Um qualitative Informationen über die Wachse zu erhalten, wurden Massenspektren über den Direkteinlass des Spektrometers aufgenommen. Abbildung 8.8 (rechts) zeigt typische Massenspektren der Wachsfraktionen der Versuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$.

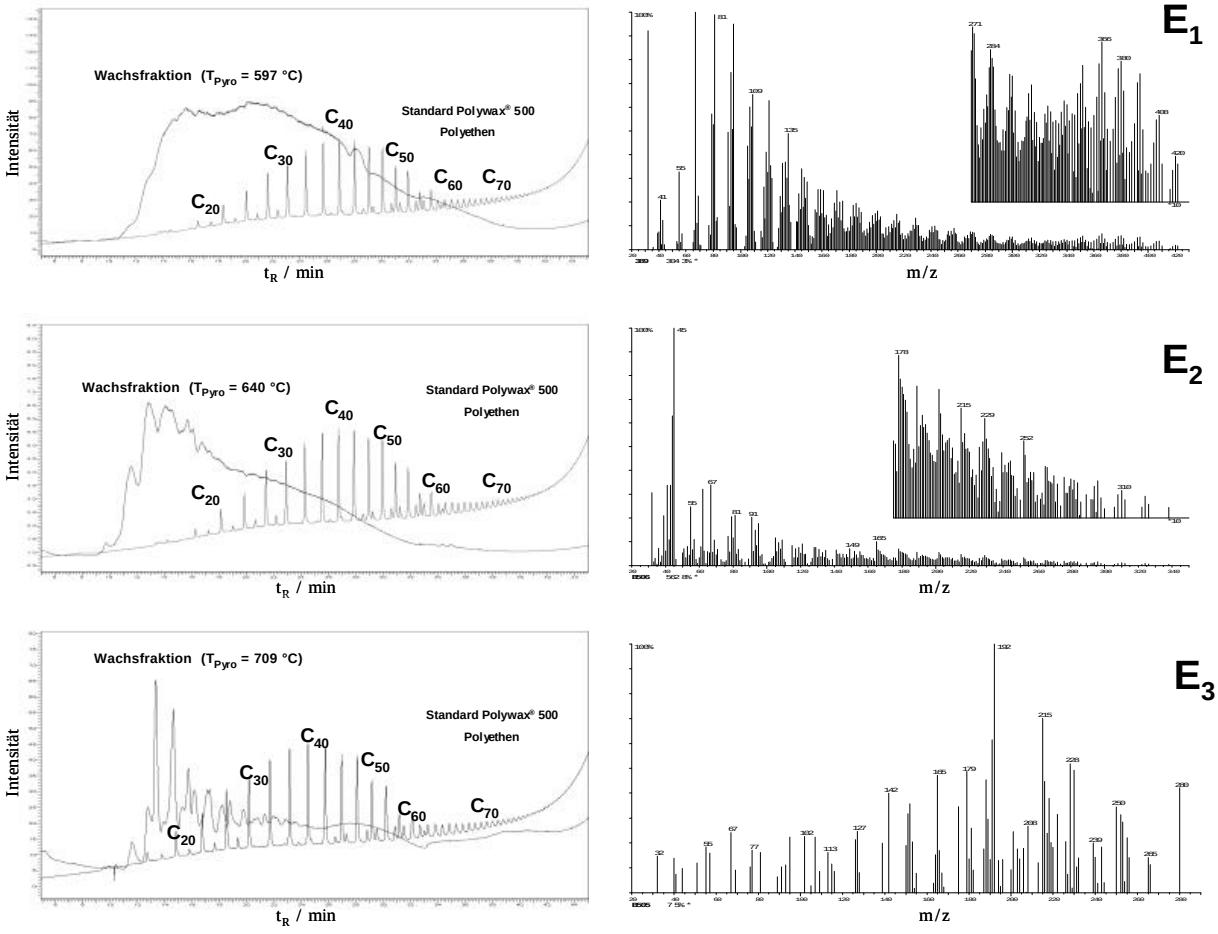


Abbildung 8.8: Gaschromatogramme (GC-FID) zur Charakterisierung der Wachsfraktion aus den Pyrolyseprodukten von Ethen/Norbornen-Copolymeren für die Versuche $\mathbf{E_1}$, $\mathbf{E_2}$ und $\mathbf{E_3}$ und eines Polyethylenstandards (links). Typische korrespondierende Massenspektren der Wachsfraktionen (rechts).

Da Alkylaromaten sehr stabile Molekülionen ausbilden,[200] sollte mit zunehmendem aromatischem Charakter des Wachses die Anzahl der Fragmente im Massenspektrum abnehmen. So ist beim Spektrum des $\mathbf{E_1}$-Wachses noch eine weite Verteilung der Fragmente zu beobachten. Diese resultiert vor allem aus den aliphatischen Anteilen. Mit steigender Pyrolysetemperatur ist eine Abnahme der Wachsfragmente zu beobachten. So sind beispielsweise im Massenspektrum des $\mathbf{E_2}$-

Wachses zahlreiche typische ‚Aromatentrümmer' zu detektieren. Zu nennen sind hier exemplarisch das Tropylium-Ion (m/z 91) oder die Basispeaks des Anthracens (m/z 178), des Benzo[*a*]pyrens (m/z 252) und des Coronens (m/z 300). Es zeigt sich also ebenso wie bei der Untersuchung der Ölfraktion deutlich die zunehmende Bedeutung der Sekundärreaktionen bei höheren Pyrolysetemperaturen, ausgedrückt durch eine starke Zunahme aromatischer Verbindungen im Wachs.

Wie zu erwarten, sinkt der Anteil des Wachses an der Gesamtproduktverteilung von Versuch $\mathbf{E_1}$ mit circa 39 wt% auf unter 10 wt% bei Versuch $\mathbf{E_3}$.

8.4.3 Feststofffraktion

Bei dem Feststoff handelt es sich um Ruß, der sich durch Sekundärreaktionen in Form von Diels-Alder-Produkten aufbaut. Hierbei kommt es zunächst durch eine Cyclisierung aus einem Dienophil und einem Alkadien zur Bildung eines Cycloalkens, welches anschließend durch Umlagerungen und Dehydrierungen aromatisiert. Vor allem durch eine weitere Kondensation der substituierten Aromaten bilden sich aromatische Polycyclen, die schließlich zur Bildung von Ruß führen. Da diese Reaktion vor allem temperaturgetrieben ist, steigt der Rußanteil von 0,55 wt% in Versuch $\mathbf{E_1}$ über 1,04 wt% bei Versuch $\mathbf{E_2}$ auf schließlich 2,04 wt% in Versuch $\mathbf{E_3}$.

8.5 Gesamtbilanz

Während der Anteil der Ölfraktion bei allen Experimenten mit einem Wert von etwa 50 wt% nahezu konstant bleibt, ändert sich der Anteil der Gas- und der Wachsfraktion deutlich (vgl. Abbildung 8.9). So lässt sich die hochsiedende Fraktion von fast 40 wt% in Versuch $\mathbf{E_1}$ auf unter 10 wt% in Versuch $\mathbf{E_3}$ reduzieren. Gleichzeitig vervierfacht sich der Anteil der unter Normaldruck gasförmigen Produkte fast auf einen Anteil von etwa 44 wt% in $\mathbf{E_3}$. Dieses ist vor allem auf den Temperatureinfluss der Reaktionen zurückzuführen. Dennoch kommt es insgesamt nur zu einer geringen Zunahme der Rußfraktion von 0,5 wt% ($\mathbf{E_1}$) auf 2,0 wt% ($\mathbf{E_3}$). Eine detaillierte stoffliche Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte befindet sich im Anhang im Kapitel A. Hier zeigt sich der Einfluss der Verweilzeit im Reaktor. Obwohl sich eine Verlagerung der Produktfraktionen bei gesteigerter Pyrolysetemperatur von den Wachsen hin zu den Gasen einstellt (vgl. Versuch $\mathbf{E_2}$ und

E_3), kann man durch die Variation der Verweilzeit die qualitative Zusammensetzung der Komponenten beeinflussen. So sollte man auf Grund der circa 70 °C höheren Versuchstemperatur auch eine deutliche Zunahme an Diels-Alder-Produkten wie zum Beispiel Toluol erwarten. Dieses lässt sich jedoch durch eine reduzierte Verweilzeit teilweise kompensieren. Die in **E_2** mit 2,4 s im Verhältnis zu 3,4 s in Versuch **E_2** reduzierte Aufenthaltsdauer im Reaktor verringert die Möglichkeit von Sekundärreaktionen. So nimmt sogar trotz höherer Reaktortemperatur der Anteil an typischen Sekundärprodukten wie Toluol (**E_2**: 6,3 wt%; **E_3**: 4,4 wt%) oder Ethylbenzol (**E_2**: 2,1 wt%; **E_3**: 1,0 wt%) ab.

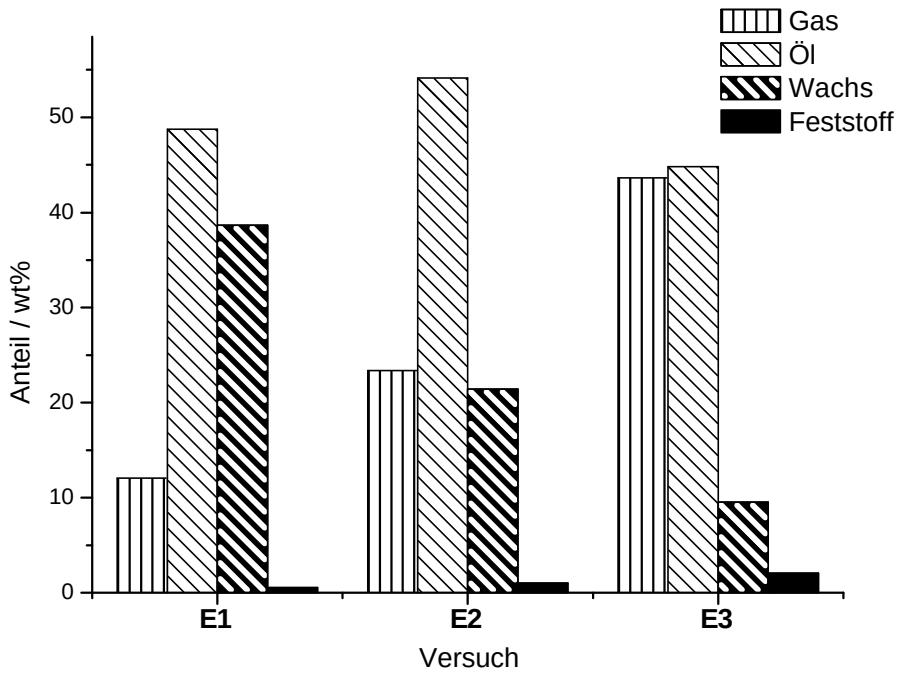


Abbildung 8.9: Anteile der Produktfraktionen der Wirbelschichtversuche **E_1** bis **E_3**.

Insgesamt lässt sich jedoch feststellen, dass der Temperatureffekt gegenüber dem Effekt der Verweilzeit und dem Effekt des Wirbelgasmediums deutlich dominiert. Dieses zeigt sich unter anderem durch die Untersuchungen der Elementarzusammensetzung der einzelnen Fraktionen.

Tabelle 8.6 gibt die molaren Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisse der verschiedenen Fraktionen für die Versuche **E_1** bis **E_3** wieder. Während das Polymer auf Grund des Comonomeranteils von circa 48 mol% ein Verhältnis von 0,64 aufweist, ändert sich dieser Wert in aufsteigender Reihenfolge bei der Öl-, Wachs- und Rußfraktion. Somit verbleibt der Wasserstoff vor allem in der

Gasfraktion (vgl. Kapitel 8.4.1) sowohl in elementarer als auch in gebundener Form. Innerhalb der einzelnen Produktfraktionen kommt es zu einem Anstieg des C/H-Verhältnisses von Versuch $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$. Dieses unterstreicht den dominierenden Effekt der Pyrolysetemperatur. Es kommt also zu einer verstärkten Bildung von aromatischen Verbindungen. So entspricht das Pyrolyseöl aus Versuch $\mathbf{E_3}$ mit einem Wert von 0,94 nahezu dem C/H-Verhältnis von Benzol mit einem Wert von 1.

Tabelle 8.6: Molares Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis der verschiedenen Produktfraktionen der Versuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$.

	C/H-Verhältnis*		
	$\mathbf{E_1}$	$\mathbf{E_2}$	$\mathbf{E_3}$
Polymer	0,64	0,64	0,64
Öl	0,71	0,75	0,94
Wachs	0,72	0,79	1,12
Ruß	2,66	3,09	2,71

* bestimmt durch Elementaranalyse

Kohlenstoff und Wasserstoff liegen also praktisch in gleicher molarer Anzahl vor. Noch deutlicher zeigt sich die Bedeutung der Sekundärreaktionen aus der Zusammenstzung der Wachsfraktionen. Bei den Produkten aus $\mathbf{E_3}$ liegen im Wachs mit einem C/H-Verhältnis von 1,12 also vorwiegend polycyclische Strukturen vor. Dieses deckt sich voll mit den Beobachtungen der gaschromatographischen Untersuchungen.

Verglichen mit anderen polymeren Einsatzmaterialien zeigen Ethen/Norbornen-Copolymere ihr Potential als Lieferant für aromatische Rohstoffe, insbesondere für BTX. So lässt sich beispielsweise in Versuch $\mathbf{E_3}$ die Ausbeute an BTX-Aromaten im Verhältnis zur Wirbelschichtpyrolyse von Polyethen bei 740 °C deutlich steigern. Trotz dieser etwa 30 °C höheren Pyrolysetemperatur, was zu einer weiteren Steigerung des Aromatenanteils führen sollte, liegt die BTX-Ausbeute mit einem Wert von 5,8 wt%[201] um circa 10 wt% unter dem aus Versuch $\mathbf{E_3}$ hervorgegangen Wert von 15,8 wt%. Erstaunlicherweise bleibt der Rußanteil mit 2 wt% auf einem vergleichbaren Niveau wie bei der Polyethenpyrolyse mit 1,6 wt%.

Der gasförmige Anteil der Produkte, der zu circa 50 wt% aus Ethen und Propen besteht, ließe sich zum einen als Monomerquelle und zum anderen als Energielieferant zur Versorgung des Prozesses nutzen.

8.6 Fazit und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass sich die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cycloolefin-Copolymere (COC) im Sinne des chemischen Recyclings in der Wirbelschicht hervorragend als Quelle für aromatische Rohstoffe eignen. Hierbei hat sich die Wirbelschichtpyrolyse auf Grund der guten Wärmeübergangseigenschaften und der daraus resultierenden kurzen Verweilzeiten als geeignetes Verfahren zur Depolymerisation erwiesen.

Der Temperatureinfluss in der Wirbelschicht stellt bezüglich der Produktzusammensetzung den dominierenden Faktor dar. Eine erhöhte Pyrolysetemperatur führt zu einer deutlichen Selektivitätszunahme. So bilden sich bei einer Temperatur von 709 °C ab einer Kettenlänge von C_8 praktisch nur noch aromatische Verbindungen. Hier sind vor allem die BTX-Aromaten zu nennen, die einen Anteil von fast 16 wt% ausmachen. Analog zu den Aromaten nimmt auch der Anteil der gasförmigen Komponenten zu. Hierbei handelt es sich vor allem um Ethen, das ein typisches Pyrolysefragment sowohl des Polyethenanteils als auch des Polynorbornenanteils im Copolymer darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass das Norbornen nicht stabil genug ist, den drastischen Pyrolysebedingungen standzuhalten. Vielmehr zerfällt es in Form einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Ethen und 1,3-Cyclopentadien, was in nennenswerten Mengen im Pyrolyseöl nachzuweisen ist.

Die Bildung von aromatischen Verbindungen lässt sich neben einer erhöhten Temperaturführung auch durch eine längere Verweilzeit steigern. Dieses trifft vor allem auf die Diels-Alder-Produkte Ethylbenzol und Toluol zu. Letzteres bildet sich beispielsweise durch Sekundärreaktionen aus den Verbindungen 1,3-Butadien und Propen, die beide in großen Mengen im Produktgas vorliegen. Ebenso hat sich gezeigt, dass im Kreis geführtes Pyrolysegas die Bildung von Sekundärprodukten weiter steigert und so der Aromatenanteil zunimmt.

Die ungewollte Wachsfraktion lässt sich durch eine Pyrolysetemperatur von 709 °C auf einen Anteil von unter 10 wt% reduzieren. Verglichen mit der Pyrolyse anderer Polyolefine, wie etwa Polyethen oder Polypropen, wirkt sich der Einbau des Norbornens positiv auf die Molmasse der Produkte aus. Man erhält bei gleicher Pyrolysetemperatur kurzkettigere Pyrolyseprodukte. Trotz einer vermehrten Bildung von Aromaten ist ein Verkoksen der Wirbelschicht nicht zu beobachten. Der Rußanteil bleibt bei allen Versuchen in einem Bereich von maximal 2 wt% und lässt sich problemlos durch einen nachgeschalteten Zyklon abscheiden. Das Produktgas kann auf Grund seiner Zusammensetzung sowohl zur Gewinnung von Olefinen als auch zur Beheizung der Wirbelschicht genutzt werden.

Neben der Variation der Versuchsparameter Pyrolysetemperatur, Verweilzeit und Wirbelgasmedium scheint zukünftig zusätzlich noch eine Erprobung verschiedener Katalysatoren sinnvoll. Dieses bezieht sich zum einen auf die Möglichkeit, die Reaktionstemperatur zu senken, sowie zum anderen darauf, den Anteil an aromatischen Produkten weiter zu steigern. Zu nennen sind hier beispielsweise Varianten, die sich auch schon bei der Pyrolyse in Verbindung mit anderen Polyolefinen beziehungsweise als Crackkatalysatoren in Raffinerien (FCC-Katalysatoren) als wirkungsvoll erwiesen haben. Zu diesen Varianten gehören Sauerstoffverbindungen des Siliciums und des Aluminiums, die die unterschiedlichsten Kristallstrukturen bilden können. Technische Bedeutung haben vor allem Varianten aus einer Kombination aus Kieselgel, amorphem Aluminiumsilikat und einer Zeolithkomponente.[202]

9 EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Polymerisationen

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Katalysatoren und Cokatalysatoren wurde alle Polymerisationen unter Standard-Schlenk- und Glovebox-Technik (MBraun LabMaster130) sowie Argonatmosphäre durchgeführt. Vor Gebrauch wurden alle verwendeten Glasgeräte im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

9.1.1 Chemikalien

9.1.1.1 Inertgas

Als Schutzgas wurde Argon der Firma Linde in einer Reinheit von 99,996 % verwendet, welches zur Entfernung restlicher Spuren von Sauerstoff durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim geleitet wurde.

9.1.1.2 Lösungsmittel

Das für die Polymerisationen eingesetzte Toluol wurde in Analysenqualität von der Firma Merck bezogen. Vor Gebrauch wurde es mehrere Tage über Kaliumhydroxid getrocknet, anschließend filtriert, entgast und über zwei Reinigungssäulen geleitet. Die erste Säule diente der Entfernung von Sauerstoffspuren mit dem Cu-Katalysator R3-11 der Firma BASF, die zweite Säule der Entfernung von Wasserspuren mit dem Molsieb 4 Å. Das Toluol wurde mit einem maximalen Volumenstrom von 100 $mL \cdot min^{-1}$ über die Säulen (70 x 1000 mm) geleitet

1,2,4-Trichlorbenzol mit einem Reinheitsgrad von 98 % sowie Chloroform-*d* mit einem Deuterierungsgrad von 99,5 % wurden von der Firma Merck und 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2 von der Firma Deutero mit einem Deuterierungsgrad von 99 % bezogen.

9.1.1.3 Monomere

Ethen von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,8 % wurde zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren über zwei Säulen (50 mm x 2000 mm), die den BASF-Katalysator R3-11, beziehungsweise das Molsieb 3 Å enthielten, geleitet.
Norbornen wurde von der Firma Acros Organics in einer Reinheit von 99 % bezogen, in gereinigtem Toluol gelöst (6 - 7 $mol \cdot L^{-1}$) und zur weiteren Aufarbeitung mit 5 mL Triisobutylaluminium (TIBA) pro 100 g versetzt. Nach einer Rührzeit von 48 h wurde es unter Vakuum über eine auf 50 °C temperierte Brücke destilliert.

9.1.1.4 Cokatalysator

Methylaluminoxan (MAO) wurde als 10 %-ige, trimethylaluminiumhaltige (TMA), toluolische Lösung von der Firma Crompton bezogen. Vor Verwendung wurde diese Lösung über eine D_4-Fritte filtriert, das Lösungsmittel unter Vakuum abkondensiert und das MAO im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für die Polymerisationen wurde ausschließlich MAO im festen Zustand mit einer mittleren Molmasse von 1300 $g \cdot mol^{-1}$ eingesetzt.

9.1.1.5 Katalysatoren

Alle verwendeten Katalysatoren wurden von Dr. B. Heuer in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert. Diphenylsilyl-(9-fluorenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid wurde nach Hungenberg et al.[203], alle anderen Metallocene nach Heuer[151] hergestellt.

9.1.2 Polymerisationsapparatur

Die Homopolymerisationen sowie die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem 1 L Borsilikatglasautoklaven der Firme Büchi (BEP 280) durchgeführt (Abbildung 9.1). Der doppelwandige Glasreaktor (1) lässt sich durch Stahlverschraubungen gasdicht mit der Deckelplatte verschrauben und ermöglicht so einen Druck von bis zu 6 bar. Durch einen Impeller-Rührer (2), der über eine Büchi bmp 300 Magnetkupplung (4) indirekt mit 400 U min^{-1} vom Rührmotor (5) angetrieben wird, erfolgt die Durchmischung der Reaktionslösung. Die isotherme Reaktionsführung wird durch den Einsatz eines Lauda E 200-Thermostaten (7) gewährleistet, der sowohl die Deckelplatte als auch den Reaktor mit ± 0,1 °C temperiert. Durch die

in die Reaktionslösung reichende Thermometerhülse (3) lässt sich mit Hilfe eines Thermoelementes die Temperaturführung verfolgen. Der Druck wird zum einen lokal über ein Manometer (14) und zum anderen elektronisch über einen Drucksensor (18) erfasst. Temperatur und Druck werden mit Hilfe eines Datenloggers (17, Ahlborn Almemo 2690-8) aufgezeichnet und online an einen PC übertragen. Der Monomerdruck wird mit einem Feindruckminderer (21) eingestellt, deren Speisung über eine zentrale Hausversorgung erfolgt. Durch einen Brooks 5850 TR Mass-Flow-Controller (15) lassen sich sowohl die Sättigung der Reaktionslösung mit dem Monomer vor der Reaktion als auch der Monomerverbrauch während der Reaktion erfassen und bilanzieren. Dieser Parameter wird ebenfalls über den Datenlogger aufgenommen, so dass sich am PC mit Hilfe einer selbstgeschriebenen Software (PolyControl) das jeweilig geflossene Monomervolumen, der Monomerumsatz und die Masse des synthetisierten Polymers online verfolgen lassen.

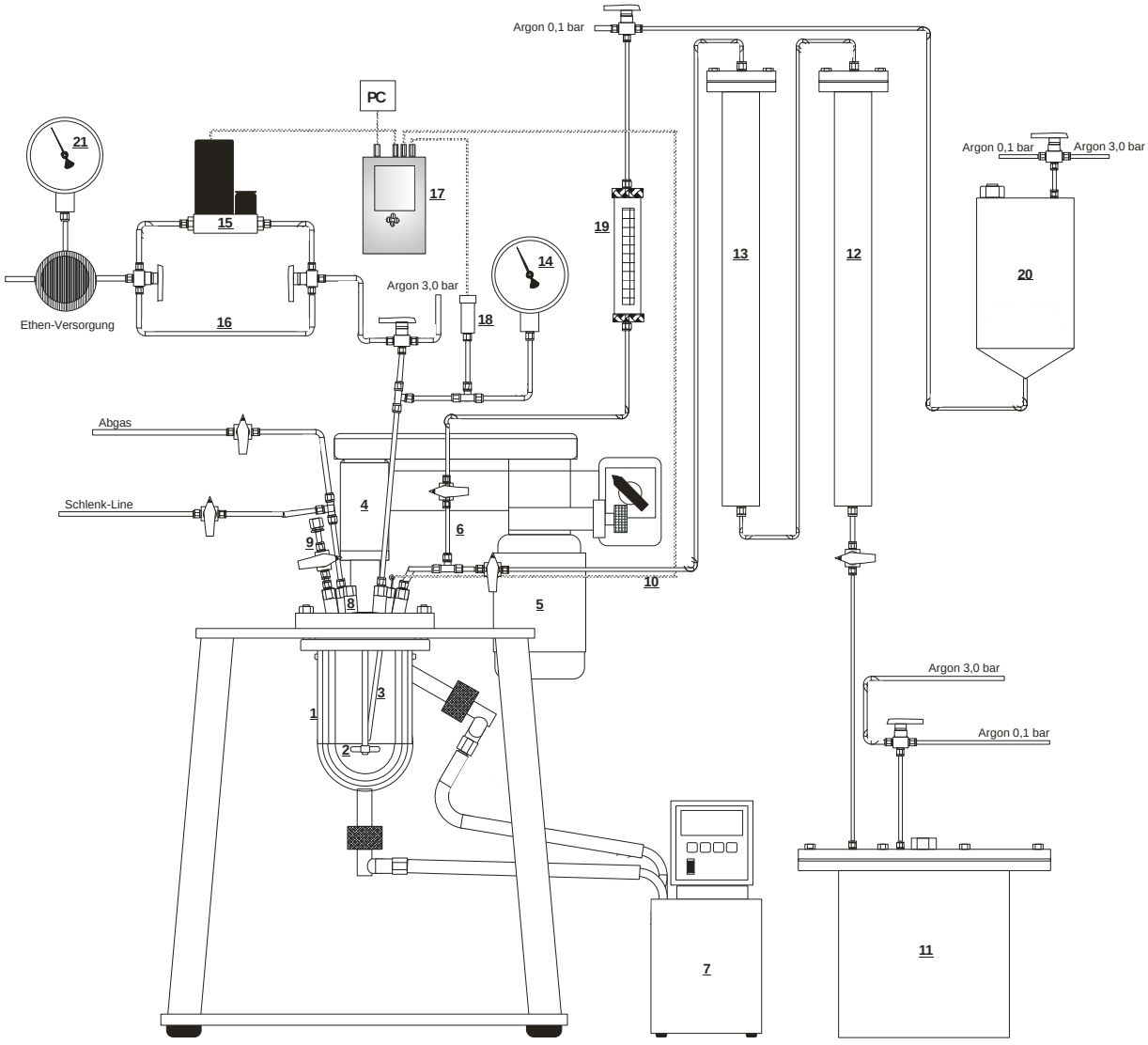


Abbildung 9.1: Schematischer Aufbau der Polymerisationsapparatur.

Das Lösemittel wird direkt aus einem Vorratstank (11) über zwei Reinigungssäulen (12, 13) mit Argon in den Reaktor (10) gepresst. Ebenso wird das flüssige Comonomer Norbornen online aus einem Vorratstank (20) zunächst zwecks Dosierung in eine Druckbürette (19) geleitet und anschließend in den Reaktor (6) überführt. Die Injektion der Katalysatorlösung erfolgt über ein mit einem 2-Wege-Ventil versehenem Septum (9), die Zugabe des Ethanols zum Abbruch der Reaktion über einen Direkteinlass (8).

9.1.3 Versuchsdurchführung

Vor jeder Reaktion wurde der Autoklav für mindestens eine Stunde bei 92 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Anschließend wurde mit Hilfe des Thermostaten die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt, unter Argongegenstrom der Cokatalysator Methylaluminoxan über ein Wägeröhrchen fest in den Reaktor eingebracht und noch einmal nachevakuiert. Schließlich wurde über die Druckbürette das Comonomer Norbornen in gewünschter Menge zudosiert, gegebenenfalls TIBA-Lösung über eine Perfectumspritze zugegeben und der Reaktor mit Toluol auf das jeweilige Gesamtreaktionsvolumen aufgefüllt. Über den Feindruckminderer wurde der entsprechende Druck des Ethens eingestellt, welches zunächst über den Bypass direkt in den Reaktor geleitet wurde. Anschließend wurde die vollständige Sättigung über den Mass-Flow-Controller überwacht. Der eigentliche Reaktionsbeginn wurde durch die Injektion der Katalysatorlösung über das Septum ausgelöst und synchron die Datenaufzeichnung für Temperatur, Druck und Monomerfluss am PC gestartet. Die Reaktion wurde durch den Zusatz von circa 5 mL Ethanol beendet, während darauf geachtet wurde, dass der Comonomerumsatz immer unter 10 mol% bleibt. Das überschüssige Ethen wurde anschließend abgelassen und der Reaktorinhalt zur weiteren Aufarbeitung in ein Becherglas überführt.

9.1.4 Polymeraufarbeitung

Zur Entfernung von Katalysatorresten wurde der Reaktorinhalt über Nacht mit circa 100 mL 8 %-iger Salzsäure gerührt. Anschließend wurde die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, mehrmals mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen und am Rotationsverdampfer eingeengt. Schließlich wurde das Polymer in Ethanol gefällt, im Büchnertrichter abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

9.1.5 Analytische Methoden

9.1.5.1 ^{13}C NMR-Spektroskopie

Die Polymere wurden in einem Bruker Avance-Ultrashield-400-Spektrometer bei 100 °C vermessen. Hierzu wurden circa 200 mg Probe in ein 10 mm NMR-Röhrchen in 2,5 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und mit 0,5 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2 als Lockmittel versetzt. Die chemische Verschiebung wurde auf das Signal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2 bezogen (δ = 74,24 ppm).
Die Messparameter sind in Tabelle 9.1 dargestellt.

Tabelle 9.1: Messparameter der ^{13}C NMR-Messungen

Entkopplung	^{1}H-Breitband
Messfrequenz	100,62 MHz
Anzahl der Scans	1024 - 6144
Pulswinkel	60 °
Relaxationszeit	5 s
Sweep-Weite	25126 Hz (250 ppm)
Pulsprogramm	Waltz16

Zur Auswertung der Spektren dienten die Programme Win-NMR (Bruker) und SpecView (ACDlabs).

9.1.5.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Glasübergangsbereiche, Schmelzpunkte, Schmelzenthalpien und kristalline Anteile wurden mittels eines Differentialkalorimeters DSC 821e der Firma Mettler Toledo bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit *n*-Heptan (T_m = -90,6 °C), Quecksilber (T_m = -38,8 °C), Gallium (T_m = 29,8 °C), Indium (T_m = 156,6 °C) und Zink (T_m = 419,5 °C). Es wurden jeweils 4 – 8 mg Polymer in einen Aluminiumtiegel eingewogen und mit einer Heiz- beziehungsweise Abkühlrate von 20 $K \cdot min^{-1}$ in verschiedenen Bereichen zwischen -50 und 350 °C vermessen. Damit alle Polymere die gleiche thermische Vorgeschichte aufweisen, wurde zur Auswertung ausschließlich der zweite Zyklus betrachtet. Schmelzpunkte stellten sich im Thermogramm als Maxima, Glasübergangsbereiche als Wendepunkte dar. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software STAR^e 8.01 der Firma Mettler Toledo.

9.1.5.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zahlenmittel (M_n), Gewichtsmittel (M_w) und Polydispersität (D) der Polymere wurden mittels eines Waters Alliance GPCV 2000 Hochtemperaturgelpermeationschromatographen bestimmt. Das Gerät war mit vier Ultra-Styragelsäulen mit Porendurchmessern von 10^6, 10^5, 10^4 und 10^3 Å bestückt und die Messungen wurden bei einer Temperatur von 140 °C und einem Volumenstrom von 1 mL·min^{-1} durchgeführt. Das Injektionsvolumen betrug 0,1 bis 0,15 mL, woraus sich eine Probenkonzentration von circa 0,2 wt% ergab. Kalibriert wurde der Chromatograph mit engverteilten Polystyrol-, Polyethylen- und Polypropylenstandards der Firma PSS. Zur Messung wurden 7 – 9 mg Substanz in ein Glasvial eingewogen, bei 100 °C in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und mit 1 % des Stabilisators 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol versetzt. Durch den Einsatz von zwei gekoppelten Detektoren, einem Viskositäts- und einem Brechungsindexdetektor, konnten für jedes einzelne Polymer passende Mark-Houwink-Konstanten K und α ermittelt werden. Ausgewertet wurden die Messungen mit der Software Waters Millenium32 Version 3.20.

9.2 Pyrolyse

9.2.1 Eintragsmaterial

Die in dieser Arbeit für die Wirbelschichtversuche verwendeten Cycloolefin-Copolymere (COC) wurden freundlicherweise von der TICONA GmbH zur Verfügung gestellt. Es wurden zwei Varianten eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 9.2 nachgelesen werden können.

Tabelle 9.2: Ausgewählte Eigenschaften des Einsatzmaterials

Eigenschaft[204]	TOPAS 5013S-04	TOPAS 6013S-04
Glasübergangstemperatur / °C (ISO 11357/-1/-2)	136	140
Dichte / kg·m^{-3} (ISO 1183)	1020	1020
Wasseraufnahme / % (ISO 62)	0,01	0,01
Schmelzvolumenrate / cm^3 10 min^{-1} (ISO 1133)	48	14
Zug-Modul / MPa (ISO 527-1/-2)	3200	2900

Das Material wurde direkt ohne weitere Verarbeitung in Form von Pellets für die Pyrolyseversuche eingesetzt.

9.2.2 Pyrolyseanlage

Für die Wirbelschichtversuche wurde die Laborwirbelschichtanlage V (LWS V) benutzt. Diese Anlage ist für einen Durchsatz von 1 bis 3 $kg \cdot h^{-1}$ ausgelegt. Abbildung 9.2 zeigt das R&I-Fließbild. Kernstück der Anlage ist der Wirbelschichtreaktor aus Edelstahl (Werkstoff 1.4571). Dieser weist eine Höhe von 770 mm auf und hat einen Wirbelschichtboden aus porösem Sintermetall mit einem Durchmesser von 154,1 mm. Mit Hilfe eines Überlaufrohrs lässt sich die maximale Höhe der Wirbelschicht auf 330 mm begrenzen. Als Wirbelschichtmaterial dienen 9 kg Quarzsand mit einer Korngröße von 0,3 bis 0,5 mm, welcher sich indirekt mit Hilfe einer elektrischen Heizschale mit einer Gesamtleistung von 5 kW auf die gewünschte Pyrolysetemperatur erhitzen lässt.

Das Wirbelgas wird zusätzlich durch eine Vorheizung, die ebenfalls eine Leistung von 5 kW aufweist, vor dem Eintritt in die Wirbelschicht auf 400 °C erhitzt. Das Eintragsmaterial wird über zwei Transportschnecken, eine regulierbare Dosierschnecke und eine schnell laufende Förderschnecke in einer Höhe von 165 mm über dem Wirbelboden in den Reaktor eingebracht.

Durch einen geringen Stickstoffstrom wird verhindert, dass heißes Wirbelschichtmaterial in das Fördersystem eindringen kann wodurch es so zum Blockieren der Schnecken kommen könnte. Nach der Reaktion verlassen die gebildeten Pyrolysegase den Reaktor und gelangen in die Abscheidung. Zunächst werden durch den Gasstrom mitgerissene anorganische Bestandteile durch einen sich im oberen Teil des Reaktors befindlichen Zyklon zurück in die Wirbelschicht geführt. Ein weiterer Zyklon außerhalb des Reaktors trennt kleinere feste Partikel aus dem Gasstrom. Hierbei handelt es sich vor allem um gebildeten Ruß. Zur Abtrennung der hochsiedenden Wachse sind zunächst ein indirekt wassergespeister Stahlkühler und anschließend zur Abtrennung der Pyrolyseöle zwei ethanolgekühlte Intensivkühler aus Glas angebracht.

Abschließend wird mit Hilfe eines elektrostatischen Abscheiders der Aerosolnebel aus dem Produktstrom entfernt. Der so vom kondensierbaren Anteil befreite Produktgasstrom wird vor seiner Verbrennung in einer Fackel über eine Gasuhr bilanziert. Bei Kreisgasbetrieb lassen sich die Produktgase auch zum Fluidisieren der Wirbelschicht nutzen. In diesem Fall wird das Gas mit Hilfe eines Kompressors wieder zurück zur Wirbelschicht geführt. Das durch die Wirbelschicht geführte Gasvolumen wird ebenfalls mit einer Gasuhr bilanziert, um Rückschlüsse auf die Verweilzeit im

Reaktor ziehen zu können. Der Volumenstrom lässt sich durch den Einsatz eines Rotameters regulieren. Zur qualitativen Analyse des Produktgasstroms lassen sich während des laufenden Betriebs Gasproben ziehen, die zur späteren gaschromatischen Analyse bereitstehen. Die Versuchsparameter werden mit Hilfe von sieben Drucksensoren und zwölf Thermoelementen erfasst und durch einen Datenlogger der Firma Ahlborn (Almemo 5990-1) verarbeitet, an einen PC weitergeleitet und zur späteren Betrachtung gespeichert.

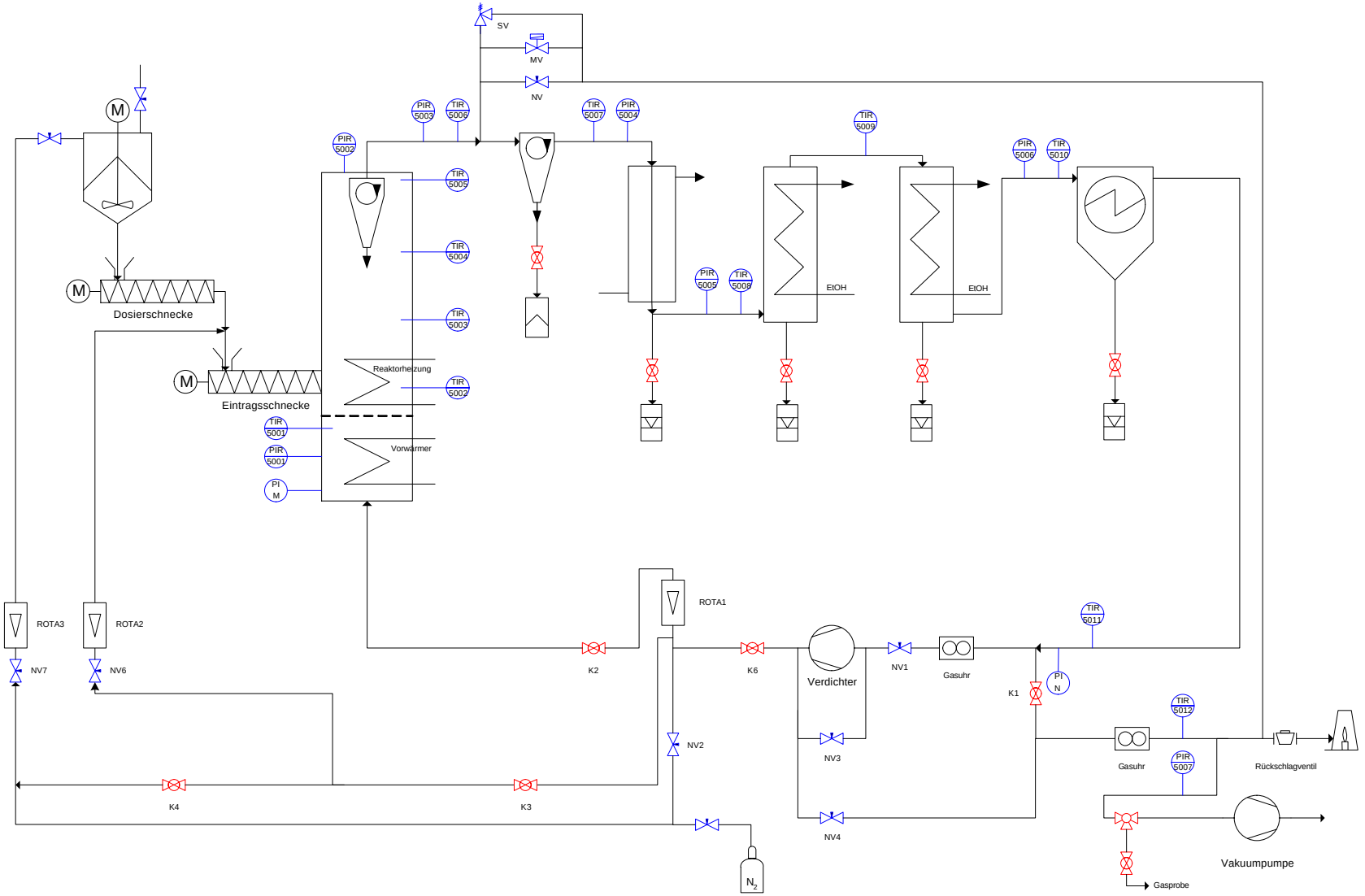


Abbildung 9.2: Fließbild der Laborwirbelschichtanlage V (LWS V).

9.2.3 Versuchsablauf

9.2.3.1 Versuchsvorbereitung

Vor dem Aufbau der gereinigten Anlage wurden alle Teile gewogen und auf Schäden untersucht. Die Dosierschnecke wurde kalibriert, um die richtige Einstellung für den gewünschten Massenstrom zu ermitteln. Anschließend wurde das Vorratssilo mit dem entsprechenden Eintragsmaterial befüllt und der Wirbelsand unter leichtem Stickstoffgegenstrom und sich drehender Eintragsschnecke in den Reaktor eingebracht. Um die Dichtigkeit der Anlage zu gewährleisten, wurde ein Stickstoffüberdruck von 20 kPa angelegt, der einen Druckverlust von 4 $kPa \cdot h^{-1}$ nicht überschreiten sollte. Um eine Kondensation zu vermeiden, wurde der zweite Zyklon mit Heizbändern umwickelt und sowohl Reaktor als auch Zyklon isoliert. Schließlich wurde die Anlage mit 1 m^3 Stickstoff inertisiert.

9.2.3.2 Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn wurden der Kompressor zur Fluidisierung des Wirbelbettes, die Vakuumpumpe zur Entnahme von Gasproben, die Reaktorheizung, die Vorheizung, die Heizbänder, der mit Ethanol betriebene Kryostat und der Elektroabscheider in Betrieb genommen. Zur vollständigen Verbrennung des Überschussgases wurde die Fackel entzündet. Nach Erreichen der gewünschten Versuchsparameter, nämlich der Reaktortemperatur und des Volumenstroms, wurden die Gasuhren und die Stromzähler abgelesen, die Datenaufzeichnung der Messstellen gestartet und mit dem Eintrag der Edukte begonnen. Während des Versuches wurden zur elektronischen Datenaufzeichnung zusätzlich in einem Intervall von 15 min alle Temperatur- und Druckmessstellen sowie die Stände der Gasuhren und Stromzähler protokolliert. Ebenso wurden alle 30 min Gasproben aus dem Produktgasstrom zur späteren Analyse entnommen. Beendet wurde der Versuch durch das Ausschalten der Dosierschnecke. Nachdem keine Produktbildung mehr zu registrieren war, wurden ein letztes Mal alle Versuchparameter notiert und die Datenaufzeichnung beendet. Schließlich wurden die Heizsysteme abgeschaltet und die Anlage runtergekühlt, wodurch sich eine Volumenkontraktion des Gasraumes ergab, der durch das Zuspeisen von Stickstoff ausgeglichen wurde. Bei Erreichen einer Reaktortemperatur von unter 200 °C wurden die übrigen Aggregate ausgeschaltet und die Anlage noch einmal auf 12 kPa aufgedrückt und zum vollständigen Abkühlen über Nacht stehen gelassen.

9.2.3.3 Versuchsnachbereitung

Am nächsten Tag wurden alle kondensierten Produkte geborgen und vereint sowie das Wirbelmaterial dem Reaktor entnommen. Schließlich wurde die Anlage demontiert, alle Teile zurückgewogen und mit Hilfe eines Ultraschallbades gereinigt, um sie für den nächsten Versuch vorzubereiten.

9.2.3.4 Berechnung der mittleren Gasverweilzeit

Im Falle von Fließsystemen gilt in der Wirbelschicht für die Verweilzeit:

$$t_R = V_R \cdot t_V \cdot V_G^{-1} \qquad \text{(Gl. 9.1)}$$

t : mittlere Gasverweilzeit
V_R: freies Reaktorvolumen
t_V: Versuchszeit
V_G: Wirbelgasvolumen

Das Wirbelgasvolumen setzt sich hierbei zusammen aus dem Wirbelgas, dem Stickstoffseitenstrom, der durch das Eintragssystem fließt, und dem aus dem Eintragsmaterial entstandenen Produktgasvolumen.

9.2.3.5 Berechnung der Gasdichte

Zur Berechnung der Masse der entstandenen Gase wurde deren Dichte gemäß DIN 858 nach folgender Beziehung ermittelt:

$$r = \frac{100\%}{V_m \cdot \sum_i (m_i \cdot M_i^{-1})} \qquad \text{(Gl. 9.2)}$$

r: Gasdichte
V_m: molares Volumen
m_i: Massenanteil der Komponente i
M_i: Molmasse der Komponente i

Zur Berechnung wurde ideales Verhalten angenommen.

9.2.4 Produktaufarbeitung

Die gasförmigen Produkte konnten ohne weitere Behandlung den in Kapitel 9.1.5 beschriebenen analytischen Methoden zugeführt werden. Die flüssigen Produkte wurden mittels einer Vakuumdestillation in zwei Fraktionen unterteilt. Sie wurden mit Hilfe einer 20 cm-Vigreux-Kolonne bei 2 hPa bis zu einer Temperatur von 120 °C (dem Fluorenschnitt) destilliert, was einer Temperatur von 295 °C unter Normaldruck entspricht. Die Ölfraktion wurde anschließend direkt gaschromatographisch vermessen. Die Wachsfraktion wurde mittels einer Soxleth-Extraktion von den unlöslichen Bestandteilen befreit und anschließend als toluolische Lösung gaschromatographisch untersucht. Die Rußfraktion wurde zunächst zur Abtrennung der anorganischen Bestandteile in einem 100 µm Sieb behandelt, mehrfach mit Toluol gewaschen, zwei Stunden bei 45 hPa und 350 °C entgast und schließlich der Elementaranalyse zugeführt.

9.2.5 Analytische Methoden

9.2.5.1 Py-GC/MS Experimente

Sowohl die Versuche der analytischen Pyrolyse (vgl. Kapitel 0) als auch die Vorversuche der Wirbelschichtpyrolyse (vgl. Kapitel 8) wurden mittels Pyrolyse-Gaschromatographie mit angeschlossenem Massenspektrometer (Py-GC/MS) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein GC-17A/QP5000 der Firma Shimadzu, das mit einem Pyr-4A Pyrolyse-Ofen ausgestattet ist. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit einem PFTBA-Standard. Für die Messungen wurden je circa 100 µg der Probe in einen zuvor ausgeglühten Platintiegel eingewogen und anschließend über dem Pyrolysator eingehängt. Nach einer Inertisierungszeit von 10 min wurde durch synchrones Auslösen der Tiegelhaltevorrichtung sowie durch Starten des Massenspektrometers und des Temperaturprogramms des Gaschromatgraphen die Messung begonnen. Die Messparameter sind in Tabelle 9.3 dargestellt.

Tabelle 9.3: Messparameter der Py-GC/MS Messungen.

GC/MS	Shimadzu QP5000
Pyrolysator	Shimadzu Pyr-4A
Ionisierung	Elektronenstoß (EI)
Ionisierunsenergie	70 eV
Trägergas	Helium 5.0, Vordruck 30 kPa
Massenbereich	10 – 500 m/z
Scangeschwindigkeit	500 amu·s^{-1}
Detektorspannung	1 kV
Scanintervall	1 s
Trennsäule	J&W Scientific DB-5MS (L = 60 m, ID = 0,32 mm, Filmdicke = 1 µm)
Säulenfluss	1,1 mL·min^{-1}
Split	1:80
Temperaturprogramm	35 °C (8,5 min) → 2 °C·min^{-1} → 50 °C (0 min) → 10 °C·min^{-1} → 290 °C (20 min) = Σ 60 min
Pyrolysetemperatur	500 – 800 °C
Probeneinwaage	100 µg
Interfacetemperatur	300 °C

Zur Aufzeichnung der Messdaten diente die Software CLASS5K V.2.23, zur Auswertung GCMSsolution V.2.20 der Firma Shimadzu.

9.2.5.2 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen der Edukte wurden von Uta Sazama am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Hierfür kam ein STA 409C/CD der Firma Netzsch zum Einsatz. Die Messparameter sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Tabelle 9.4: Messparameter der thermogravimetrischen Untersuchungen.

Thermogravimeter	Netzsch STA 409C/CD
Einwaage	circa 20 mg
Spülgas	Stickstoff 5.0

Fluss	20 mL·min^{-1}
Temperaturprogramm	20 °C → 2 °C·min^{-1} → 700 °C
Modus	DTA-TG
Tiegel	Al_2O_3

9.2.5.3 Elementaranalyse

Sowohl die Edukte als auch die Produkte wurden auf ihre Elementarzusammensetzung am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg von Frau Birgit Alpers durchgeführt. Diese wurden an einem CHN-Elementaranalysator des Typs EA 1106 CHNS-O der Firma Carlo Erba durchgeführt. Bestimmt wurden jeweils die Massenanteile der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff.

9.2.5.4 Gaschromatographische Analyse der Gasfraktion

Zur vollständigen Analyse der Gasfraktionen kamen drei unterschiedliche Methoden zum Einsatz: So wurden die Gase zwecks quantitativer Analyse mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) für die ionisierbaren Kohlenwasserstoffverbindungen und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) für die Permanentgase (Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid) untersucht. Korreliert wurden die erfassten Chromatogramme über die Fläche des Methanpeaks. Zusätzlich wurden die Proben zur qualitativen Analyse massenspektrometrisch charakterisiert. In Tabelle 9.5 sind die Messparameter des Gaschromatographen mit WLD nachzulesen.

Tabelle 9.5: Gaschromatographische Methode zur Bestimmung der Permanentgase.

Gaschromatograph	Chrompack CP 9001
Trennsäule	Chrompack CarboPLOT P7 (25 m, 0,53 mm, 25 µm)
Referenzsäule	Chrompack PoraPLOT Q (10 m, 0,32 mm, 10 µm)
Trägergas	Argon, Vordruck$_{\text{Trennsäule}}$: 36 kPa, Vordruck$_{\text{Referenzsäule}}$: 44 kPa
Säulenflüsse	3,7 mL·min^{-1}
Probenaufgabe	1 mL Probenschleife, Split 1:2
Detektor	WLD, 150 °C
Temperaturprogramm	35 °C (1,5 min) → 15 °C·min^{-1} → 115 °C (13 min)

Datenerfassung	Interface PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.1

Da das Signal der Peakfläche beim Wärmeleitfähigkeitsdetektor nicht proportional dem Massenanteil in der Probe ist, musste dieser Zusammenhang mittels einer Kalibrierung bestimmt werden. Hieraus ergeben sich nach Schlesselmann[205] die Responsefaktoren. Tabelle 9.6 gibt die auf Stickstoff normierten Responsefaktoren wieder, F_i sind die Peakflächen der Komponente *i*.

Tabelle 9.6: Responsefaktoren für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Permanentgas	Responsefaktor R_i
Stickstoff	1
Wasserstoff	$6 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-6} F_{H2}$
Kohlenmonoxid	$1{,}49 - 8{,}1 \cdot 10^{-3} F_{CO}$
Kohlendioxid	$1{,}7118 - 3{,}9 \cdot 10^{-3} F_{CO2}$
Methan	$0{,}2028 - 0{,}2 \cdot 10^{-3} F_{CH4}$

In Tabelle 9.7 sind die Parameter für die Messungen am Gaschromatographen mit FID zusammengefasst.

Tabelle 9.7: Gaschromatographische Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.

Gaschromatograph	Chrompack CP 9002
Trennsäule	Chrompack CP-Al_2O_3/KCl (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Trägergas	Wasserstoff 5.0, $Vordruck_{Trennsäule}$: 100 kPa
Säulenfluss	3,5 mL·min^{-1}
Probenaufgabe	100 µL Probenschleife, Split 1:30
Injektor	250 °C
Detektor	FID, 250 °C
Temperaturprogramm	100 °C (5 min) $\rightarrow$ 10 °C·min^{-1} $\rightarrow$ 200 °C (30 min)
Datenerfassung	Interface PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.1

Die Berechnung der Responsefaktoren zur Ermittlung der Massenanteile der durch den FID erhaltenen Peakflächen lassen sich nach Jorgensen et al.[206] berechnen. So lassen sich auf Grund der molekularen Strukturen der jeweiligen Verbindungen nach einem Inkrementsystem die ‚Effective

Carbon Numbers' (ECN) berechnen. Naphthalin mit ECN = 10 wird als Bezugssubstanz herangezogen. Hieraus ergibt sich dann wiederum der Responsefaktor:

$$R_i = \frac{ECN_{N_p} \cdot MW_i}{ECN_i \cdot MW_{N_p}} \qquad \text{(Gl. 9.3)}$$

R_i: Responsefaktor der Komponente *i*
ECN_{Np}: Effective Carbon Number von Naphthalin
ECN_i: Effective Carbon Number der Komponente *i*
MW_{Np}: Molmasse von Naphthalin
MW_i: Molmasse der Komponente *i*

Für nicht identifizierte Komponenten wurde ein gemittelter Responsefaktor der identifizierten Komponenten angenommen. Die quantitative Bestimmung erfolgte nach der 100%-Methode. Hierbei wird angenommen, dass alle Komponenten vollständig erfasst wurden. Demnach ergibt sich für die Berechnung der Komponente *i*:

$$m_i = \frac{R_i \cdot F_i}{\sum_i R_i \cdot F_i} \cdot 100\% \qquad \text{(Gl. 9.4)}$$

m_i: Anteil des Stoffes *i* [m%]
R_i: Responsefaktor der Komponente *i*
F_i: Peakfläche der Komponente *i*

Die qualitative Analyse der Gaskomponenten wurden mit einem VG 70 SE Massenspektrometer der Firma Fisions Instruments durchgeführt. In Tabelle 9.8 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 9.8: Gaschromatographische Methode zur qualitativen Bestimmung der Gase.

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890
Trennsäule	Chrompack CP-Al_2O_3/KCl (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Trägergas	Helium 5.0, $Vordruck_{Trensäule}$: 80 kPa
Säulenflüsse	3,0 mL·min^{-1}
Probenaufgabe	2 mL gasdichte Spritze, Split 1:50
Injektor	270 °C
Temperaturprogramm	100 °C (5 min) → 10 °C·min^{-1} → 200 °C (30 min)

Massenspektrometer	Fisions Instrument VG 70 SE
Ionisierung	Elektronenstoß (EI)
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Scangeschwindigkeit	1 amu·s^{-1}
Massenbereich	30 – 500 m/z
Datenerfassung	Opus V3.21 unter Open VMS (Alphastation 255)

Die Interpretation der Spektren erfolgte mit MassLib V8.7 des MPI Mühlheim.

9.2.5.5 Gaschromatographische Analyse der Ölfraktion

Nach der Destillation der Flüssigphase wurde die niedrigsiedende Ölfraktion ebenfalls gaschromatographisch vermessen. Die quantitative Analyse erfolgte durch einen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID), die qualitative Bestimmung mit GC/MS-Kopplung. In Tabelle 9.9 sind die Parameter für die quantitative Bestimmung angegeben.

Tabelle 9.9: Gaschromatographische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pyrolyseöle.

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890
Trennsäule	Machery & Nagel SE52 (50 m, 0,25 mm, 0,5 µm)
Trägergas	Helium 5.0, $Vordruck_{Trennsäule}$: 130 kPa
Säulenfluss	3,0 mL·min^{-1}
Probenaufgabe	0,1 µL, Split 1:30
Injektor	290 °C
Detektor	FID, 300 °C
Temperaturprogramm	30 °C (10 min) → 2 °C·min^{-1} → 120 °C (0 min) → 3 °C·min^{-1} → 300 °C (30 min)
Datenerfassung	Interface PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.1

Die Berechnung der Massenanteile erfolgte zum einen nach der 100%-Methode (vgl. 9.2.5.4). Zum anderen wurde mit der Methode des inneren Standards (3 m% Cumol) gearbeitet. Demnach ergibt sich ein Massenanteil für die Komponente *i*:

$$m_i = \frac{m_{St} \cdot F_i \cdot R_i}{m_{ges.} \cdot F_{St} \cdot R_{St}} \cdot 100\% \qquad \text{(Gl. 9.5)}$$

m_{St}: Einwaage des internen Standards
F_i: Peakfläche der Komponente *i*
R_i: Responsefaktor der Komponente *i*
m_{ges}: Einwaage des internen Standards und der Probe
R_{St}: Responsefaktor des internen Standards

Die Berechnung der Responsefaktoren erfolgte in Analogie zu 9.2.5.4. Für die qualitative Analyse wurden die in Tabelle 9.10 dargestellten Parameter angewendet.

Tabelle 9.10: Gaschromatographische Methode zur qualitativen Bestimmung der Pyrolyseöle.

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890
Trennsäule	Machery & Nagel SE52 (50 m, 0,25 mm, 0,5 µm)
Trägergas	Helium 5.0, $Vordruck_{Trennsäule}$: 85 kPa
Säulenflüsse	3,0 mL·min^{-1}
Probenaufgabe	0,1 µL, Split 1:50
Injektor	270 °C
Temperaturprogramm	30 °C (10 min) → 2 °C·min^{-1} → 120 °C (0 min) → 3 °C·min^{-1} → 270 °C (30 min)
Massenspektrometer	Fisions Instrument VG 70 SE
Ionisierung	Elektronenstoß (EI)
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Scangeschwindigkeit	1 amu·s^{-1}
Massenbereich	30 – 500 m/z
Datenerfassung	Opus V3.21 unter Open VMS (Alphastation 255)

Die Interpretation der Spektren erfolgte ebenfalls mit MassLib V8.7 des MPI Mühlheim.

9.2.5.6 Gaschromatographische Analyse der Wachsfraktion

Nachdem die Wachsfraktion, wie in 9.2.4 beschrieben, aufgearbeitet wurde, erfolgte eine Charakterisierung mittels GC-FID-Kopplung. Hier wurden die Komponenten im Sinne einer simulierten Destillation nach ihren Siedepunkten voneinander getrennt und mit einem Polyethylen-Standard der Kettenlänge C_{10} – C_{100} (Polywax®) korreliert. Dies entspricht theoretischen Siedepunkten von 174 bis zu 720 °C. Die Messparameter sind in Tabelle 9.11 dargestellt.

Tabelle 9.11: Gaschromatographische Methode zur Bestimmung der Pyrolysewachse.

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 SII
Trennsäule	Varian WCOT Ulti-Metal CP SimDist CB (10 m, 0,53 mm, 0,17 µm)
Vorsäule	Varian Retention Gap
Trägergas	Helium 5.0, $Vordruck_{Trennsäule}$: 350 kPa
Säulenfluss	2,5 $mL \cdot min^{-1}$
Probenaufgabe	0,5 µL
Injektor	300 °C (On-Column)
Detektor	FID, 430 °C
Temperaturprogramm	30 °C (5 min) $\rightarrow$ 10 $°C \cdot min^{-1}$ $\rightarrow$ 430 °C (15 min)
Datenerfassung	Interface PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.1

9.2.5.7 Massenspektrometrische Analyse der Wachsfraktion

Eine qualitative Analyse der Wachsfraktion erfolgte im Sinne einer simulierten Destillation über den Direkteinlass des Fisions Instrument VG 70 SE Massenspektrometers. Hierbei wurden die Proben zunächst in die Hochvakuumkammer eingeschleust und anschließend durch das Aufheizen des Tiegels getrennt nach Siedepunkten in den Detektor überführt.

9.2.5.8 Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Der Wassergehalt der Pyrolyseölfraktion wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Hier kam ein Titrierautomat vom Typ E 547 der Firma Methrom zum Einsatz. Diese Methode beruht auf der Oxidation von Schwefeloxid mit Jod unter stöchiometrischem Verbrauch von Wasser:

$$SO_2 + I_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\ HI.$$

Die Titration wurde mit der Karl-Fischer-Reagenz (Zweikomponentenreagenz, Schwefeldioxid in Pyridin und Jod in Ethanol) der Firma Merck durchgeführt. Gemäß ISO 8534 erfolgte die Endpunktsbestimmung potentiometrisch nach der Deadstop-Methode.

9.2.5.9 Bestimmung des Glührückstandes

Der anorganische Anteil des Eintrags-, des Wirbelschichtmaterials, des Rußes und des Destillationsrückstandes wurde gemäß DIN 51719 durch den Glührückstand bestimmt. Hierbei wurden 40 – 120 g des zu analysierenden Materials in einen zuvor ausgeglühten Porzellantiegel mit einer Genauigkeit von 0,001 g eingewogen und in einem elektrisch beheizten Muffelofen bei 815 °C ± 15 °C bis zur Massenkonstanz geglüht. Durch Rückwaage des abgekühlten Tiegels ergibt sich der als Aschegehalt bezeichnete anorganische Anteil der Probe.

9.3 Entsorgung

Sowohl die Entsorgung als auch der Umgang mit gefährlichen Chemikalien erfolgte nach den gesetzlichen Bestimmungen des Chemikaliengesetztes (ChemG)[207] und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)[208].

Die Lösemittel wurden nach halogenhaltig und halogenfrei getrennt gesammelt und in den dafür vorgesehenen Sicherheitsbehältern fachgerecht der Entsorgung zugeführt. Kontaminierte Betriebsmittel wurden ebenfalls gesammelt und entsprechend entsorgt. Pyrophore Stoffe, wie Aluminiumalkyle, wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und zunächst mit 2-Propanol, anschließend mit Ethanol, Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt. Organische und wässrige Phase wurden voneinander getrennt und separat der Entsorgung zugeführt.

9.4 Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 9.12 aufgeführt.[209]

Tabelle 9.12: Gefahrstoffsymbole und Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.

Substanzname	Gefahrstoffsymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F	11-36-66-67	9-16-26
Cumol	Xn, N	10-37-51/53-65	24-37-61-62
Chloroform-*d*	Xn	22-38-40-48/22/20	36/37
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-23
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Methylaluminoxan	C, F, N	11-14/15-34-50/53-65-67	6b-16-24/25-36/37/38-43b-45-61
Norbornen	F	11	9-16-33
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24-26
Salzsäure >25%	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelkohlenstoff	F, T	11-36/38-48/23-62-63	16-33-36/37-45
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2	T+, N	26/27-51/53	38-45-61
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn, N	22-36/38-50/53	61
Triisobutylaluminium	F, C	11-14-17-34-48/20-14	16-26-36/37/39-43-45
Wasserstoff	F+	12	9-16-33

10 LITERATURVERZEICHNIS

[1.] Beginn, U.; Keul, H.; Klee, D.; Möller, M.; Mourran, A.; Peter, K.; Weichold, O.; Dreier, T. *Nachr. Chem.* **2004**, (52), 324.
[2.] Hilken, G. *Kunststoffe* **2005**, (10), 34.
[3.] VKE. *Verband Kunststofferzeugende Industrie* **2006**, http://www.vke.de.
[4.] Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1952**, (64), 323.
[5.] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. DE 973626, 1953.
[6.] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, (67), 426.
[7.] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, (67), 541.
[8.] Natta, G. *Angew. Chem.* **1956,** 68, 393.
[9.] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantika, E.; Mazzanti, G.; Moaglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, (77), 1708.
[10.] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957,** 79, 2975.
[11.] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Longi, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, (87), 528.
[12.] Ullmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2002**, (6th Edition).
[13.] Hermanns, J. P.; Henrioulle, P. DE-Patent 2264560, 1974.
[14.] Takahashi, Y.; Tomiyasu, S.; Takitani, M. DE-Patent 2838013, 1979.
[15.] Hewett, W. A. *J. Poly. Sci., Part B: Polym. Letters* **1965**, (3), 855.
[16.] Kashiwa, N. US-Patent 3647772, 1972.
[17.] Giannini, U.; Cassata, A.; Longi, P.; Mazzocchi, R. DE-Patent 2643143, 1976.
[18.] Kioka, M.; Kitani, H.; Kashiwa, N. DE-Patent 3022738, 1980.
[19.] Böhm, L. L. *Chem. Ing. Techn.* **1984**, (56), 674.
[20.] Dusseault, J. J. A.; Hsu, C. C. *J. Macromol. Chem. Phys.* **1993**, (C33), 103.
[21.] Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957,** 79, 5072.
[22.] Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973,** 169, 163.
[23.] Long, W. P.; Breslow, D. S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
[24.] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980,** 92, (5), 396.
[25.] Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J. *Angew. Chemie* **1976**, (88), 679.
[26.] Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.-H.; Wild, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985,** 24, (6), 507.
[27.] Sinn, H., *Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerization*. Springer Verlag: **1988**; 257.
[28.] Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980,** 18, 99.
[29.] Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, (115), 4971.
[30.] Harlan, C. J.; Mason, M. R.; Barron, A. R. *Organometallics* **1994**, (13), 2957.
[31.] Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovneng, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, (38), 3106.
[32.] Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000,** 100, (4), 1391.
[33.] Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
[34.] Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, (32), 325.
[35.] Cossee, P. *J. Catal.* **1964,** 3, 80.
[36.] Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964,** 3, 99.
[37.] Arlmann, E. J. *J. Catal.* **1966**, (3), 99.

[38.] Farina, M. *Macromol. Symp.* **1995**, (89), 489.
[39.] Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Vereecke, D.; Daw, K. D.; Atwood, J. L.; Thewald, U. *Macromol. Symp.* **1995**, (89), 345.
[40.] Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, (497), 91.
[41.] Irvin, K. J.; Rooney, J. J.; Steward, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
[42.] Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, (250), 395.
[43.] Meier, R. J.; Doremaele, G. H. J. v.; Iarlori, S.; Buda, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, (116), 724.
[44.] Anderson, A. W.; Merckling, N. G. US-Patent 2721189, 1955.
[45.] Arndt, M.; Kaminsky, W. *Macromol. Symp.* **1995**, (97), 225.
[46.] Irvin, K. J.; Mol, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press: San Diego, **1997**; 407.
[47.] Gaylord, N. G.; Deshpande, A. B.; Mandal, B. M.; Martan, K. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1977**, (11), 1053.
[48.] Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montagne, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, (82), 2337.
[49.] Kaminsky, W.; Spiehl, R. *Makromol. Chem.* **1989**, (47), 83.
[50.] Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1991**, (47), 83.
[51.] Kaminsky, W.; Arndt, M.; Bark, A. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1991**, (32), 467.
[52.] Cherdron, H.; Brekner, M.-J.; Osan, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, (223), 121.
[53.] Kaminsky, W.; Noll, A. *Polym. Bull.* **1993**, (31), 175.
[54.] Harrington, B. A.; Crowther, D. J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1998**, (128), 79.
[55.] Tran, P. D. *Dissertation*, Universitaet Hamburg, **2003**.
[56.] Brekner, M.-J.; Osan, F.; Rohrmann, J.; Antberg, M. EU-Patent 503422 A1, 1992.
[57.] Weller, T.; Schulz, D. *Kunststoffe* **2001**, (10), 335.
[58.] Sparenberg, B. *Kunststoffe* **2005**, (10), 156.
[59.] VKE. *consultic Marketing & Industrieberatung GmbH* **2004**.
[60.] *BGBl. 1* **1994**, 2705.
[61.] 94/62/EG. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 365* **1994**.
[62.] 2000/53/EG. *EU-Autorichtlinie* **2000**.
[63.] TASi. *BAnz. Nr. 99a* **1993**.
[64.] Consors. *Online Datenbank* **2006**, (BNP Paribas), http://www.consors.de.
[65.] Schöffler, K.; Butscher, R. *Bild der Wissenschaft* **2003**, (8), 96.
[66.] Oberbach, K., *Kunststoff Taschenbuch*. Hanser Verlag: **1998**; 51.
[67.] Xanthos, M.; Patel, S. H. *NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences* **1998**, (351), 425.
[68.] DKR. *Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling* **2000**, (Geschäftsbericht), Köln 2001.
[69.] Seifert, W.; Buttker, B. In *Stoffliche Abfallverwertung über die Route Vergasung, Synthesegaserzeugung, Methanolgewinnung im SVZ Schwarze Pumpe*, Intern. Meeting on Chem. Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt/M., **2000**; Frankfurt/M., 2000; 124.
[70.] Gebauer, M. *Kunststoffe* **1998**, (88), 228.
[71.] Williams, P. T.; Williams, E. A. *Energy & Fuel* **1999**, (13), 188.
[72.] BASF; AG US-Patent 005731483A, 1998.
[73.] Rice, F. O.; Herzfeld, K. F. *Journal of the American Chemical Society* **1934**, (56), 284.
[74.] Kossiakoff, A.; Rice, F. O. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, (65), 590.
[75.] Wheeler, R. V.; Wood, W. L. *J. Chem. Soc.* **1930**, (132), 1819.
[76.] Scheirs, J.; Kaminsky, W., *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Wiley: Weinheim, **2006**.
[77.] Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M. In *Feedstock recycling of polyolefins by catalytic cracking: an overview*, ISFR 2002, Ostend, Belgium, **2002**; Ostend, Belgium, 2002.

[78.] Wengenroth, K.; Mertens, C. Procedure and apparatus for pyrolysis and gasification of organic materials or mixtures containing organic components. DE 10333279, 2004.
[79.] Fantozzi, F.; D'Alessandro, B.; Bidini, G. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* **2003**, (217), 519.
[80.] Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, (85), 1045.
[81.] Predel, M.; Kaminsky, W. *Polym. Degrad. Stab.* **2000,** 70, (3), 373.
[82.] Kaminsky, W.; Schmidt, H.; Simon, C. M. *Macromol. Symp.* **2000**, (152), 191.
[83.] Kaminsky, W.; Menzel, J.; Sinn, H. *Conservation & Recycling* **1976,** 1, (1), 91.
[84.] Kaminsky, W.; Sinn, H. *Industrieanzeiger* **1977,** 83, (99), 1605.
[85.] Kaminsky, W.; Sinn, H. *Kunststoffe* **1978,** 5, (68), 13pp.
[86.] Sinn, H. *Chem. Ing. Tech.* **1974,** 14, (46), 579.
[87.] Mertinkat, J.; Kirsten, A.; Predel, M.; Kaminsky, W. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, (49), 87.
[88.] Ward, P. G.; Goff, M.; Donner, M.; Kaminsky, W.; O'Connor, K. *Environmental Science & Technology* **2006,** 7, (40), 2433.
[89.] Kaminsky, W.; Eger, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, (58-59), 781.
[90.] Grause, G.; Predel, M.; Kaminsky, W. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006,** 2, (75), 236.
[91.] Kaminsky, W.; Franck, J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1991**, (19), 311.
[92.] Simon, C. M.; Kaminsky, W. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, (48-49), 381.
[93.] Yoshioka, T.; Grause, G.; Eger, C.; Kaminsky, W.; Okuwaki, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2004,** 3, (68), 499.
[94.] Kaminsky, W.; Kim, J.-S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999,** 1-2, (51), 127.
[95.] Kaminsky, W.; Schlesselmann, B.; Simon, C. M. *Polym. Degrad. Stab.* **1996,** 2, (53), 189.
[96.] Kaminsky, W.; Schlesselmann, B.; Simon, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, (32), 19.
[97.] Kaminsky, W.; Roessler, H.; Bellmann, U. *Chemical Industries* **1992**, (46), 463.
[98.] Predel, M.; Kaminsky, W. *Bioresour. Technol.* **1998,** 2, (66), 113.
[99.] Gerdes, C.; Meier, D.; Kaminsky, W. *Prog. Therm. Biom. Convers.* **2001**, (2), 1374.
[100.] Gerdes, C.; Simon, C. M.; Ollesch, T.; Meier, D.; Kaminsky, W. *Eng. Life Sci.* **2002,** 6, (2), 167.
[101.] Kaminsky, W.; Kummer, A. B. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989,** 1, (16), 27.
[102.] Koch, J.; Kaminsky, W. *Erdol and Kohle Erdgas, Petrochem.* **1993,** 9, (46), 323.
[103.] Schmidt, H.; Kaminsky, W. *Chemosphere* **2001,** 3, (45), 285.
[104.] Sadiki, A.; Kaminsky, W.; Halim, H.; Bekri, O. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003,** 2, (70), 427.
[105.] Kaminsky, W.; Lohse, H.; Sinn, H.; Vymer, J. *Chem. Ing. Tech.* **1983,** 1, (55), 56.
[106.] Kaminsky, W.; Mennerich, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, (58-59), 803.
[107.] Kaminsky, W. *Resource Recovery and Conservation* **1980,** 3, (5), 205.
[108.] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Janning, J. *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1979,** 1, (32), 23.
[109.] Sparenberg, B. *Kunststoffe* **2004**, (94), 134.
[110.] VKE *Plastics Business Data and Charts*; 2005; www.vke.de.
[111.] Online-Artikel. *www.ferret.com.au/articles/76/0c025276.asp* **2004**.
[112.] Woodman, T. J.; Sarazin, Y.; Garratt, S.; Fink, G.; Bochmann, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, (235), 88.
[113.] McLain, S. J.; Feldmann, J.; McCord, E. F.; Gardner, K. H.; Teasley, M. F.; Coughlin, E. B.; Sweetman, K. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1998**, (31), 6705.
[114.] Kiesewetter, J.; Kaminsky, W. *Chem. Eur. J.* **2003,** 8, (9), 1750.
[115.] Grassi, A.; Maffei, G.; Milione, S.; Jordan, R. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, (202), 1239.
[116.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Ferro, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, (250), 212.
[117.] McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, (32), 2816.
[118.] Yoshida, Y.; Mohri, J.; Ishii, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Matsui, S.; Makio, H.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Onda, M.; Yamamoto, Y.; Mizuno, A.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** 126, (38), 12023.

[119.] Yoshida, Y.; Saito, J.; Mitani, M.; Takagi, Y.; Matsui, S.; Ishii, S.; Nakano, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Chem. Commun.* **2002**, (12), 1298.
[120.] Yoshida, Y.; Saito, J.; Mitani, M.; Takagi, Y.; Matsui, S.; Ishii, S.; Nakano, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002,** 224, U726.
[121.] Li, X.; Dai, K.; Ye, W.; Pan, L.; Li, Y. *Organometallics* **2004,** 23, (6), 1223.
[122.] Forsyth, J.; Perena, J. M.; Benavente, R.; Perez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L.; Brintzinger, H. H. *Macromol. Chem. Phys.* **2001,** 5, (202), 614.
[123.] Arndt, M.; Beulich, I. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, (199), 1221.
[124.] Wendt, R.; Mynott, R.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002,** 203, (18), 2531.
[125.] Heuer, B.; Kaminsky, W. *Macromolecules* **2005,** 38, (8), 3054.
[126.] Kukral, J.; Lehmus, P.; Feifel, T.; Troll, C.; Rieger, B. *Organometallics* **2000,** 19, (19), 3767.
[127.] Fribolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH: Weinheim, **1992**.
[128.] Beulich, I. *Dissertation*, Universitaet Hamburg, **1999**.
[129.] Kaminsky, W.; Bark, A.; Däke, I., In *Catalytic Olefin Polymerization*, ed.; Keii, T.; Soga, K.,' Tokio, **1990**; 439.
[130.] Arndt-Rosenau, M.; Beulich, I. *Macromolecules* **1999**, (32), 7335.
[131.] Arndt, M. *Dissertation*, Universitaet Hamburg, **1993**.
[132.] Forsyth, J.; Perena, J.; Benavente, R.; Perez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L.; Brintzinger, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2001,** 202, (5), 614.
[133.] Thorshaug, K.; Mendichi, R.; Boggioni, L.; Tritto, I.; Trinkle, S.; Friedrich, C.; Mulhaupt, R. *Macromolecules* **2002,** 35, (8), 2903.
[134.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Ferro, D. *Macromolecules* **2004,** 37, (26), 9681.
[135.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Ferro, D. *Coord. Chem. Rev.* **2006,** 250, (1-2), 212.
[136.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Jansen, J.; Thorshaug, K.; Sacchi, M.; Ferro, D. *Macromolecules* **2002,** 35, (3), 616.
[137.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M.; Locatelli, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998,** 133, (1-2), 139.
[138.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M.; Locatelli, P.; Ferro, D. *Macromol. Symp.* **2004,** 213, 109.
[139.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M.; Locatelli, P.; Ferro, D.; Provasoli, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1999,** 20, (5), 279.
[140.] Tritto, I.; Boggioni, L.; Zampa, C.; Ferro, D. *Macromolecules* **2005,** 38, (24), 9910.
[141.] Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Sacchi, M.; Brintzinger, H.; Ferro, D. *Macromolecules* **2001,** 34, (17), 5770.
[142.] Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Zetta, L.; Provasoli, A.; Ferro, D. *Macromolecules* **2000,** 33, (24), 8931.
[143.] Wendt, R.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001,** 202, (18), 3490.
[144.] Wendt, R.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003,** 203, (1-2), 101.
[145.] Wendt, R.; Mynott, R.; Hauschild, K.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999,** 200, (6), 1340.
[146.] Bergstrom, C.; Sperlich, B.; Ruotoistenmaki, J.; Seppala, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998,** 36, (10), 1633.
[147.] Lasarov, H.; Pakkanen, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999,** 20, (6), 356.
[148.] Rische, T.; Waddon, A.; Dickinson, L.; MacKnight, W. *Macromolecules* **1998,** 31, (6), 1871.
[149.] Carman, C. J.; Wilkes, C. E. *Rubber Chem. Technol.* **1971,** 3, (44), 781.
[150.] Montag, P.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1996**, (49), 582.
[151.] Heuer, B.; Kaminsky, W. *Macromolecules* **2005**, (38), 3054.
[152.] Ruchartz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, (31), 4674.
[153.] Bergström, C. H.; Väänänen, T. J. L.; Seppälä, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, (63), 1063.
[154.] Kiesewetter, J. *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2005**.
[155.] Sperling, L. H., *Introduction to Polymer Science*. J. Wiley & Sons: New York, **1992**.

[156.] Razavi, A. In *Proceedings of the International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Hamburg, **1999**; Kaminsky, W.,' Hamburg, 1999.
[157.] Arndt, M.; Kaminsky, W.; Schauwienold, A.; Weingarten, U. *Macromol. Chem. Phys.* **1998,** 199, (6), 1135.
[158.] Leclerc, M.; Waymouth, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998,** 37, (7), 922.
[159.] vanderLeek, Y.; Angermund, K.; Reffke, M.; Kleinschmidt, R.; Goretzki, R.; Fink, G. *Chem. Eur. J.* **1997,** 3, (4), 585.
[160.] Brown, F.; Ham, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1964,** 2, (8PA), 3623.
[161.] Ham, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1964,** 2, (9PA), 4181.
[162.] Ham, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1964,** 2, (6PA), 2735.
[163.] Ham, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1964,** 2, (8PA), 3633.
[164.] Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, (66), 1594.
[165.] Merz, E.; Alfrey, T.; Goldfinger, G. *J. Polym. Sci.* **1946**, (1), 75.
[166.] Roempp, *Roempp Chemie Lexikon*. Thieme: **1996**.
[167.] Heuer, B. *Dissertation*, Universitaet Hamburg, **2004**.
[168.] Ni Bhriain, N.; Brintzinger, H.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **2005,** 38, (6), 2056.
[169.] Provasoli, A.; Ferro, D. R.; Tritto, I.; Boggioni, L. *Macromolecules* **1999**, (32), 6697.
[170.] Huang, W.-J.; Chang, F.-C.; Chu, P. P.-J. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* **2000**, (38), 2554.
[171.] Rische, T.; Waddon, A. J.; Dickinson, L. C.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1998**, (31), 1871.
[172.] Bergström, C.; Ruotoistenmäki, J.; Seppälä, J. *Polymer Testing* **1996**, (16), 43.
[173.] Madorsky, S. L.; Straus, S. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, (5), 848.
[174.] Wall, L. A. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1948**, (41), 315.
[175.] Bradt, P.; Dibeler, V. H.; Mohler, F. L. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1953**, (50), 201.
[176.] James, A. T.; Martin, A. J. P. *Analyst.* **1952**, (77), 915.
[177.] Golay, M. J. E., *Gas Chromatography*. Academic Press: New York, **1958**.
[178.] Dandenau, R.; Zerner, H. E. *J. High Res. Chromatogr. Commun.* **1979**, (2), 351.
[179.] Shimadzu. *Handbuch zum Pyrolysator Pyr-4A* **1997**.
[180.] Hübschmann, H. J., *Handbuch der GC/MS*. VCH-Verlag: **1996**.
[181.] Montaudo, G.; Lattimer, R. P., *Mass Spectrometry of Polymers.* CRC Press: Boca Raton, London, New York, Washington, **2002**; 113.
[182.] Blazso, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, (39), 1.
[183.] Moldoveanu, S. C. *J. Microcolumn Separations* **2001,** 3, (13), 102.
[184.] Tsuge, S.; Ohtani, H. *Polym. Degrad. Stab.* **1996,** 1-2, (58), 109.
[185.] Matheson, M. J.; Wampler, T. P.; Johnson, L.; Arherly, L.; Smucker, L. *Am. Lab.* **1997,** 29, (11), 24C.
[186.] Nonobe, T.; Usami, H.; Mori, T.; Fukumori, T.; Hirata, H.; Tsuge, S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995,** 33, (1), 121.
[187.] Tsuge, S.; Nonobe, T.; Ohtani, H.; Kitayama, T.; Hatada, K. *Macromolecules* **1997**, (30), 4891.
[188.] Cho, W.-J.; Choi, C.-H.; Ha, C.-S. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1994,** 32, (12), 2301.
[189.] Ohtani, H.; Tsuge, S.; Ogawa, T.; Elias, H.-G. *Macromolecules* **1984**, (17), 465.
[190.] Tsuge, S.; Sugimura, Y.; Nagaya, T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1980**, (1), 221.
[191.] Sugimura, Y.; Tsuge, S. *Macromolecules* **1978,** 12, (3), 512.
[192.] Ohtani, H.; Tsuge, S.; Usami, T. *Macromolecules* **1984,** 17, (12), 2557.
[193.] Seno, H.; Tsuge, S.; Takeuchi, T. *Makrom. Chem.* **1972**, (161), 195.
[194.] Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C.; Kawahara, Y. *Am. Labor.* **2003,** 1, (35), 32.
[195.] Ohtani, H.; Ishiguro, S.; Tanaka, M.; Tsuge, S. *Polym. J.* **1989**, (21), 41.
[196.] Ito, Y.; Ohtani, H.; Ueda, S.; Nakashima, Y.; Tsuge, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, (32), 383.
[197.] Blazso, M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, (5), 507.
[198.] Blazso, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, (74), 344.

[199.] Liu, C.; Yu, J.; Sun, X.; Zhamg, J.; He, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, (81), 197.
[200.] Hübschmann, H.-J., *Handbuch der GC/MS*. VCH: Weinheim, **1996**.
[201.] Timmann, H. *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **1979**.
[202.] Mertinkat, J. *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **1998**.
[203.] Hungenberg, K. D.; Kerth, J.; Langhauser, F.; Müller, H.-J.; Müller, P. *Die Angew. Makromol. Chem.* **1995**, (227), 159.
[204.] CAMPUS; WebView. *Online Datenbank* **2006**, http://www.m-base.de.
[205.] Schlesselmann, B. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1997**.
[206.] Jorgensen, A. D.; Picel, K. C.; Stamoudis, K. C. *Anal. Chem.* **1990**, (62), 683.
[207.] *BGBl. 1* **2005**, 2618.
[208.] *BGBl. 1* **2004**, 3758.
[209.] Merck; ChemDat. *Online Datenbank* **2006**, http://www.chemdat.de.
[210.] Arrowsmith, D.; Kaminsky, W.; Schauwienold, A.-M.; Weingarten, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000,** 160, (1), 97.

A Anhang

A.1 Detaillierte Zusammensetzung der Produkte der Wirbelschichtversuche

Tabelle A.1: Produktzusammensetzung der Pyrolyseversuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$.

			E_1	E_2	E_3
		Massenstrom / kg h^{-1}:	1,17	1,07	1,12
		Reaktortemperatur / °C	597	640	709
		Wirbelgas	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
		Reaktorverweilzeit / s	2,49	3,41	2,43
			wt%	wt%	wt%
Gas			**12,05**	**23,38**	**43,63**
		Wasserstoff	0,10	0,17	0,52
		Kohlenmonoxid	0,06	0,00	0,00
		Kohlendioxid	0,03	0,00	0,00
	C_1		**2,18**	**4,48**	**9,96**
		Methan	2,18	4,48	9,96
	C_2		**6,02**	**10,77**	**19,20**
		Ethan	2,62	3,75	5,40
		Ethen	3,40	7,02	13,80
	C_3		**2,05**	**3,53**	**6,63**
		Propan	0,36	0,18	0,25
		Propen	1,69	3,35	6,38
	C_4		**1,56**	**4,06**	**7,23**
		Isobutan	0,01	0,01	0,04
		n-Butan	0,06	0,07	0,09
		trans-2-Buten	0,38	0,34	0,53
		1-Buten	0,47	1,04	1,23
		Isobuten	0,23	0,29	0,49
		cis-2-Buten	0,20	0,22	0,39
		1,3-Butadien	0,21	2,07	4,46
		nicht identifiziert	0,05	0,37	0,08
Öl			**48,75**	**54,17**	**44,82**
	C_5		**6,64**	**7,35**	**9,12**
		Cyclopentan	0,44	0,26	0,14
		n-Pentan	0,01	0,03	0,06
		1,2-Dimethyl-Cyclopropan	1,41	0,00	0,04
		Cyclopenten	0,03	1,04	0,39
		trans-2-Penten	0,00	0,15	0,16
		2-Methyl-Butan	0,08	0,05	0,00
		2-Methyl-2-Buten	0,11	0,08	0,08
		1-Penten	0,30	0,48	0,17
		2-Methyl-1-Buten	0,10	0,11	0,09
		cis-2-Penten	0,02	0,09	0,10
		1,4-Pentadien	0,05	0,02	0,00
		Methyl-Cyclopentan	0,14	0,08	0,08
		cis-1,3-Pentadien	0,36	0,13	0,34
		trans-1,3-Pentadien	0,05	0,28	0,45
		Cyclopentadien	3,30	4,49	6,47
		Isopren	0,25	0,06	0,53

Tabelle A.2: Produktzusammensetzung der Pyrolyseversuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$ (Fortsetzung).

		E_1	E_2	E_3
	Massenstrom / kg h^{-1}:	1,17	1,07	1,12
	Reaktortemperatur / °C	597	640	709
	Wirbelgas	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
	Reaktorverweilzeit / s	2,49	3,41	2,43
C_6		**9,38**	**10,51**	**11,20**
Aliphaten		*5,27*	*4,55*	*1,40*
	3-Methyl-Cyclopenten	0,22	0,38	0,15
	3-Methyl-1-Penten	0,00	0,26	0,04
	Cyclohexen	0,52	0,33	0,03
	1-Hexen	0,24	0,20	0,02
	cis-3-Methyl-1,3-Pentadien	0,08	0,04	0,00
	trans-2-Hexen	0,15	0,40	0,00
	1-Methyl-Cyclopenten	0,19	0,10	0,00
	1,3-Cyclohexadien	0,55	1,12	0,16
	Methyl-Cyclopentan	0,00	0,08	0,00
	cis-2-Hexen	0,00	0,00	0,00
	1,3,5-Hexatrien	1,25	0,36	0,13
	1-Methyl-1,3-Cyclopentadien	1,12	0,91	0,82
	trans-2-Methyl-1,3-Pentadien	0,69	0,29	0,02
	2,4-Hexadien	0,15	0,03	0,01
	trans-3-Methyl-1,3-Pentadien	0,10	0,06	0,00
Aromaten		*4,11*	*5,95*	*9,79*
	Benzol	4,11	5,95	9,79
C_7		**9,13**	**9,35**	**4,67**
Aliphaten		*5,22*	*3,04*	*0,24*
	1-Hepten	0,14	0,10	0,00
	Ethyl-Cyclopentan	0,12	0,00	0,00
	2-Norbornen	0,11	0,06	0,00
	3-Ethylcyclopenten	0,41	0,41	0,00
	Ethenylcyclopentan	0,23	0,07	0,01
	3-Methylcyclohexen	0,13	0,00	0,00
	4-Methylcyclohexen	0,15	0,13	0,00
	cis-2-Methyl-1,3,5-Hexatrien	0,42	0,16	0,03
	all-trans-1,3,5-Heptatrien	0,60	0,17	0,02
	cis-3-Methyl-1,3,5-Hexatrien	0,13	0,00	0,01
	5,5-Dimethyl-1,3-Cyclopentadien	0,50	0,16	0,01
	trans-3-Methyl-1,3,5-Hexatrien	0,34	0,23	0,04
	4,4-Dimethylcyclopenten	0,10	0,00	0,00
	Ethylidencyclopentan	0,22	0,14	0,00
	trans-2-Methyl-1,3,5-Hexatrien	0,21	0,09	0,02
	1-Methyl-1,4-Hexadien	0,26	0,24	0,01
	1-Methylcyclohexen	0,29	0,30	0,02
	1,2-Dimethyl-1,3-Cyclopentadien	0,12	0,00	0,00
	1,3-Cycloheptadien	0,46	0,59	0,05
	1,3-bis(Methylen)cyclopentan	0,27	0,20	0,02
Aromaten		*3,91*	*6,31*	*4,43*
	Toluol	3,91	6,31	4,43

Tabelle A.3: Produktzusammensetzung der Pyrolyseversuche $\mathbf{E_1}$ bis $\mathbf{E_3}$ (Fortsetzung).

		$\mathbf{E_1}$	$\mathbf{E_2}$	$\mathbf{E_3}$
	Massenstrom / kg h^{-1}:	1,17	1,07	1,12
	Reaktortemperatur / °C	597	640	709
	Wirbelgas	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
	Reaktorverweilzeit / s	2,49	3,41	2,43
C_8		**5,92**	**7,39**	**4,53**
Aliphaten		*2,82*	*0,99*	*0,10*
	3-Ethyl-1,4-Hexadien	0,25	0,25	0,02
	1,2-Dimethylcyclohexen	0,22	0,00	0,00
	Ethyliden-Cyclohexan	0,11	0,00	0,00
	3-Propylcyclopenten	0,16	0,00	0,00
	2-Propenylcyclopenten	0,31	0,00	0,00
	1-Ethenyl-3-Methylencyclpenten	0,30	0,15	0,02
	4-Ethylidencyclohexen	0,21	0,42	0,01
	1-Methylethenylcyclopentan	0,33	0,16	0,01
	1-Ethylcyclohexen	0,12	0,00	0,00
	1,2,3a,4,6a-Hexahydropentalen	0,14	0,00	0,01
	3-Methylencyclohepten	0,17	0,00	0,00
	3-Ethyliden-1-Methylcyclopenten	0,15	0,00	0,00
	Octahydro-1,3-Methanopentalen	0,21	0,00	0,02
	3-Ethylidencyclohexen	0,14	0,00	0,00
Aromaten		*3,10*	*6,40*	*4,43*
	Styrol	0,62	1,92	2,07
	Ethylbenzol	1,14	2,06	0,98
	p-Xylol	0,82	1,41	0,87
	m-Xylol	0,52	1,02	0,51
C_9		**2,86**	**4,94**	**3,40**
Aliphaten		*0,19*	*0,00*	*0,00*
	Spiro[4.4]non-1-en	0,19	0,00	0,00
Aromaten		*2,68*	*4,94*	*3,40*
	Cumol	0,23	0,00	0,03
	Propylbenzol	0,31	0,47	0,16
	1-Ethyl-3-Methylbenzol	0,35	0,82	0,22
	1,3,5-Trimethylbenzol	0,21	0,29	0,12
	a-Methylstyrol	0,13	0,00	0,15
	1,2,3-Trimethylbenzol	0,32	0,79	0,38
	1-Ethenyl-2-Metylbenzol	0,59	0,74	0,22
	Inden	0,54	1,83	2,12
C_{10}		**2,53**	**4,85**	**4,17**
Aliphaten		*0,12*	*0,00*	*0,00*
	5-Propenyl-2-Norbornen	0,12	0,00	0,00
Aromaten		*2,41*	*4,85*	*4,17*
	1-Methyl-3-Propylbenzol	0,10	0,00	0,00
	Butylbenzol	0,12	0,16	0,05
	2,3-Dihydro-1-Methylinden	0,15	0,15	0,09
	2,3-Dihydro-5-Methyl-1H-Inden	0,22	0,33	0,05
	1-Methyl-1H-Inden	0,44	1,41	0,90
	5-Methylindan	0,18	0,00	0,00
	1,3-Diethylbenzol	0,11	0,00	0,00
	1-Methyl-2-Cyclopropen-Benzol	0,31	1,09	0,63
	1,2,3,4-Tetrahydronaphthlin	0,13	0,00	0,00
	1,2-Dihydro-Naphthalin	0,21	0,42	0,23
	Naphthalin	0,22	0,76	1,91
	3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-Methano-1H-Inden	0,21	0,53	0,31

Tabelle A.4: Produktzusammensetzung der Pyrolyseversuche **E_1** bis **E_3** (Fortsetzung).

			E_1	**E_2**	**E_3**
		Massenstrom / kg h^{-1}:	1,17	1,07	1,12
		Reaktortemperatur / °C	597	640	709
		Wirbelgas	Kreisgas	Stickstoff	Stickstoff
		Reaktorverweilzeit / s	2,49	3,41	2,43
C_{11}			**1,04**	**1,77**	**1,76**
	Aliphaten		*0,20*	*0,43*	*0,06*
		2-Butyliden-bicyclo[2.2.1]heptan	0,10	0,12	0,05
		2-Methyl-3-(-1-Methylethenyl)-bicyclo[2.2.1]heptan	0,10	0,31	0,01
	Aromaten		*0,84*	*1,34*	*1,70*
		1,2-Dihydro-6-Methylnaphthalin	0,23	0,55	0,12
		1,2-Dihydro-3-Methylnaphthalin	0,10	0,00	0,00
		1-Methylnaphthalin	0,15	0,33	0,72
		2-Methylnaphthalin	0,10	0,04	0,57
		1-Methylbutylbenzol	0,13	0,00	0,26
		1-Ethyl-2,3-dihydro-1H-Inden	0,12	0,42	0,03
C_{12}			**0,00**	**0,00**	**0,60**
	Aromaten		*0,00*	*0,00*	*0,60*
		2-Ethenyl-Naphthalin	0,00	0,00	0,19
		2,6-Dimethylnaphthalin	0,00	0,00	0,11
		Biphenylen	0,00	0,00	0,18
		Acenaphthen	0,00	0,00	0,11
C_{13}			**0,00**	**0,00**	**0,12**
	Aromaten		*0,00*	*0,00*	*0,12*
		Fluoren	0,00	0,00	0,12
		Wasser[a]	0,02	0,00	0,07
		nicht identifiziert	11,21	8,02	5,18
Destillationsrückstand (>C_{13})			**38,65**	**21,42**	**9,51**
Feststoff (Ruß)			**0,55**	**1,04**	**2,04**
Summe			**100,00**	**100,00**	**100,00**

[a] bestimmt durch Karl-Fischer-Titration

A.2 Versuchsbedingungen und –ergebnisse der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen unter Variation der Ansatzzusammensetzung x_N

Tabelle A.5: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**.

Versuch	x_N [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do018	0,000	4,00	0,469	0,094	0,0	7,270	0,000	0,469	1,0E-06	5,0E-06	0,20	4
Do036	0,200	4,00	0,469	0,094	3,7	6,321	0,023	0,575	2,5E-06	1,3E-05	0,20	50
Do039	0,400	5,00	0,590	0,118	12,5	6,321	0,079	0,984	7,5E-06	3,8E-05	0,20	60
Do019	0,600	3,00	0,351	0,070	14,5	7,270	0,105	0,893	1,0E-06	5,0E-06	0,20	60
Do108	0,800	1,50	0,175	0,035	19,5	7,173	0,140	0,874	1,0E-05	5,0E-05	0,20	120
Do070	0,950	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	0,20	120
Do042	0,990	0,13	0,015	0,003	47,5	6,321	0,300	1,534	1,5E-05	7,5E-05	0,20	180
Do113	0,999	0,02	0,002	0,001	70,0	6,662	0,466	2,333	2,5E-05	1,3E-04	0,20	180
Do114	1,000	0,00	0,000	0,000	50,0	6,663	0,333	6,663	1,8E-05	3,5E-04	0,05	9765

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.6: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**.

Versuch	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	mol·mol^{-1}	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do018	0,000	0,00	0,00	39.814,5	1.419.252	*l*	137,6	*m*	*m*	484.000	3,1	--
Do036	0,200	0,02	0,06	348,0	12.240	*l*	104,2	118,6	*m*	384.000	2,9	0,020
Do039	0,400	0,04	0,13	209,7	7.251	*l*	80,0	131,0	*m*	331.000	2,6	0,028
Do019	0,600	0,08	0,23	148,0	4.971	*l*	62,8	128,9	*m*	255.000	2,1	0,003
Do108	0,800	0,18	0,43	23,4	727	15,2	*m*	132,3	*m*	157.000	2,0	0,015
Do070	0,950	0,29	0,58	3,6	103	63,2	*m*	128,7	*m*	43.000	1,8	0,003
Do042	0,990	0,35	0,64	1,7	47	74,2	*m*	128,6	*m*	30.000	1,2	0,002
Do113	0,999	0,37	0,66	2,1	57	85,5	*m*	127,7	*m*	30.000	1,3	0,002
Do114	1,000	1,00	1,00	0,2	2	*n*	*m*	--	*n*	*o*	*o*	0,014

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über *^{13}C* NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.7: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**.

Versuch	x_N [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do109	0,000	4,00	0,469	0,094	0,0	7,173	0,000	0,469	1,0E-06	5,0E-06	0,20	60
Do028	0,200	4,00	0,469	0,094	3,7	6,321	0,023	0,587	2,5E-06	1,3E-05	0,20	60
Do030	0,400	3,50	0,410	0,082	8,6	6,321	0,055	0,683	2,5E-06	1,3E-05	0,20	60
Do032	0,600	3,00	0,351	0,140	33,3	6,321	0,210	0,876	5,0E-06	1,3E-05	0,20	60
Do033	0,800	1,50	0,175	0,035	22,1	6,321	0,140	0,874	5,0E-06	2,5E-05	0,20	60
Do111	0,950	0,50	0,058	0,012	30,9	7,173	0,221	1,165	5,0E-06	2,5E-05	0,20	60
Do073	0,990	0,13	0,015	0,003	44,5	6,743	0,300	1,516	1,0E-05	5,0E-05	0,20	60
Do112	0,999	0,02	0,002	0,001	65,0	7,173	0,466	2,336	2,0E-06	1,0E-05	0,20	367
Do115	1,000	0,00	0,000	0,000	50,0	6,663	0,333	6,663	1,8E-05	3,5E-04	0,05	9770

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.8: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**.

Versuch	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	mol·mol^{-1}	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do109	0,000	0,00	0,00	4.498,9	146.151	*l*	138,2	*m*	*m*	990.000	2,9	--
Do028	0,200	0,01	0,04	1.154,4	40.804	*l*	111,2	*m*	*m*	477.000	2,3	0,051
Do030	0,400	0,06	0,17	679,6	23.259	*l*	88,5	*m*	*m*	423.000	2,2	0,056
Do032	0,600	0,06	0,19	557,7	26.554	*l*	75,7	*m*	*m*	343.000	2,0	0,017
Do033	0,800	0,19	0,45	211,9	6.521	20,6	*m*	*m*	*m*	162.000	1,5	0,036
Do111	0,950	0,32	0,61	85,8	2.374	71,8	*m*	*m*	223,3	65.000	1,6	0,025
Do073	0,990	0,31	0,60	45,9	1.279	63,8	*m*	*m*	231,2	50.000	1,3	0,010
Do112	0,999	0,37	0,66	18,4	486	90,9	*m*	*m*	238,0	33.000	1,8	0,003
Do115	1,000	1,00	1,00	0,1	1	*n*	*m*	--	*n*	*o*	*o*	0,006

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.9: Versuchsbedingungen der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**.

Versuch	x_N [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do043	0,000	4,00	0,469	0,094	0,0	6,321	0,000	0,469	5,0E-07	2,5E-06	0,20	60
Do044	0,200	4,00	0,469	0,094	3,7	6,321	0,023	0,578	1,0E-06	5,0E-06	0,20	60
Do069	0,400	3,50	0,410	0,082	8,1	6,743	0,055	0,683	2,0E-06	1,0E-05	0,20	60
Do046	0,600	3,00	0,351	0,070	16,6	6,321	0,105	0,876	2,5E-06	1,3E-05	0,20	60
Do047	0,800	2,00	0,233	0,047	29,5	6,321	0,186	1,166	5,0E-06	2,5E-05	0,20	80
Do143	0,950	0,50	0,058	0,012	33,2	6,662	0,221	1,165	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do049	0,990	0,13	0,015	0,003	45,1	6,662	0,300	1,516	1,0E-05	5,0E-05	0,20	120
Do119	0,999	0,02	0,002	0,000	69,9	6,663	0,466	2,333	2,5E-05	1,3E-04	0,20	120
Do116	1,000	0,00	0,000	0,000	50,0	6,663	0,333	6,663	1,8E-05	3,5E-04	0,05	9775

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.10: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**.

Versuch	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	$mol \cdot mol^{-1}$	$mol \cdot mol^{-1}$	$g \cdot g^{-1}$	$kg_{Pol} \cdot (mol_{Zr} \cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	$g \cdot mol^{-1}$		
Do043	0,000	0,00	0,00	1.984,6	70.744	*l*	137,7	*m*	*m*	820.000	2,1	--
Do044	0,200	0,01	0,04	1.555,6	54.943	*l*	110,7	*m*	*m*	796.000	2,3	0,030
Do069	0,400	0,02	0,06	649,0	24.168	*l*	89,0	121,5	*m*	516.000	2,6	0,010
Do046	0,600	0,07	0,20	567,7	19.254	*l*	67,4	121,4	*m*	390.000	2,5	0,029
Do047	0,800	0,18	0,42	230,7	7.204	19,2	*m*	124,7	*m*	282.000	2,7	0,037
Do143	0,950	0,32	0,61	63,5	2.133	84,6	*m*	122,2	248,6	165.000	1,9	0,013
Do049	0,990	0,40	0,69	17,7	454	110,8	*m*	*m*	251,9	91.000	1,5	0,001
Do119	0,999	0,40	0,69	65,8	2.312	97,8	*m*	*m*	249,3	65.000	1,2	0,042
Do116	1,000	1,00	1,00	0,2	2	*n*	*m*	--	*n*	*o*	*o*	0,017

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N) \cdot [X_N \cdot M_N + (1-X_N) \cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol} \cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{Pol} \cdot (1-W_N) \cdot M_E^{-1}]\} \cdot (n_{Zr} \cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol} \cdot W_N \cdot x_N^{-1} \cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.11: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	x_N [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do051	0,000	4,00	0,469	0,094	0,0	6,321	0,000	0,469	5,0E-07	2,5E-06	0,20	60
Do052	0,200	4,00	0,469	0,094	3,7	6,321	0,023	0,587	1,5E-06	7,5E-06	0,20	90
Do053	0,400	3,50	0,410	0,082	8,6	6,321	0,055	0,683	2,0E-06	1,0E-05	0,20	120
Do054	0,600	3,00	0,351	0,070	16,6	6,321	0,105	0,876	2,5E-06	1,3E-05	0,20	120
Do055	0,800	2,00	0,233	0,047	29,5	6,321	0,186	1,166	3,8E-06	1,9E-05	0,20	120
Do067	0,950	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do057	0,990	0,13	0,015	0,003	44,5	6,743	0,300	1,516	1,0E-05	5,0E-05	0,20	120
Do120	0,999	0,02	0,002	0,000	69,9	6,663	0,466	2,333	2,5E-05	1,3E-04	0,20	290
Do117	1,000	0,00	0,000	0,000	50,0	6,663	0,333	6,663	1,8E-05	3,5E-04	0,05	10080

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.12: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF[d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	mol·mol^{-1}	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do051	0,000	0,00	0,00	5.002,0	178.304	*l*	135,9	*m*	*m*	555.000	1,7	--
Do052	0,200	0,02	0,07	64,1	2.253	*l*	111,1	*m*	*m*	521.000	2,3	0,004
Do053	0,400	0,06	0,17	44,5	1.520	*l*	92,5	*m*	*m*	382.000	2,1	0,006
Do054	0,600	0,09	0,24	49,3	1.651	*l*	71,1	*m*	*m*	242.000	1,7	0,006
Do055	0,800	0,13	0,33	32,0	1.038	1,2	*m*	*m*	*m*	182.000	1,5	0,005
Do067	0,950	0,31	0,60	19,1	532	67,2	*m*	128,5	*m*	66.000	1,4	0,005
Do057	0,990	0,32	0,61	11,7	324	69,2	*m*	*m*	220,6	50.000	1,5	0,005
Do120	0,999	0,34	0,63	19,8	536	75,1	*m*	*m*	221,9	48.000	1,6	0,035
Do117	1,000	1,00	1,00	<1	<1	*n*	*m*	--	*n*	*o*	*o*	0,001

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über *^{13}C* NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N)\cdot[X_N \cdot M_N + (1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N \cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.13: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Versuch	x_N [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do059	0,000	4,00	0,469	0,094	0,0	6,743	0,000	0,469	1,5E-07	7,5E-07	0,20	60
Do060	0,200	4,00	0,469	0,094	3,5	6,743	0,023	0,587	1,5E-06	7,5E-06	0,20	60
Do061	0,400	3,50	0,410	0,082	8,1	6,743	0,055	0,683	2,0E-06	1,0E-05	0,20	60
Do062	0,600	3,00	0,351	0,070	15,6	6,743	0,105	0,876	2,5E-06	1,3E-05	0,20	65
Do071	0,800	2,00	0,233	0,047	27,7	6,743	0,186	1,166	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do072	0,950	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	3,8E-06	1,9E-05	0,20	120
Do065	0,990	0,13	0,015	0,003	44,5	6,743	0,300	1,518	1,0E-05	5,0E-05	0,20	120
Do121	0,999	0,02	0,002	0,000	69,9	6,663	0,466	2,333	6,9E-06	3,5E-05	0,20	430
Do118	1,000	0,00	0,000	0,000	50,0	6,663	0,333	6,663	8,1E-06	1,6E-04	0,05	10075

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.14: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei 30 °C in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Versuch	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF[d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	$mol \cdot mol^{-1}$	$mol \cdot mol^{-1}$	$g \cdot g^{-1}$	$kg_{Pol} \cdot (mol_{Zr} \cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	$g \cdot mol^{-1}$		
Do059	0,000	0,00	0,00	4.148,7	147.886	*l*	137,2	*m*	*m*	360.000	2,0	--
Do060	0,200	0,02	0,07	326,3	11.453	*l*	111,5	134,4	*m*	357.000	2,2	0,016
Do061	0,400	0,05	0,16	210,3	7.211	*l*	91,5	119,7	*m*	329.000	2,3	0,013
Do062	0,600	0,09	0,24	190,0	6.366	*l*	68,1	117,1	*m*	320.000	2,3	0,012
Do071	0,800	0,16	0,38	98,1	3.111	7,5	*m*	124,0	*m*	275.000	1,6	0,021
Do072	0,950	0,30	0,59	24,3	684	66,9	*m*	129,3	*m*	95.000	1,2	0,005
Do121	0,990	0,34	0,64	37,2	1.005	76,5	*m*	*m*	*m*	85.000	2,0	0,027
Do065	0,999	0,41	0,70	5,1	130	94,8	*m*	*m*	246,4	41.000	1,5	0,003
Do118	1,000	1,00	1,00	0,1	1	*n*	*m*	--	*n*	*o*	*o*	0,006

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über *^{13}C* NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N) \cdot [X_N \cdot M_N + (1-X_N) \cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol} \cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{Pol} \cdot (1-W_N) \cdot M_E^{-1}]\} \cdot (n_{Zr} \cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol} \cdot W_N \cdot x_N^{-1} \cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

A.3 Versuchsbedingungen und –ergebnisse der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen unter Variation der Polymerisationstemperatur T_{Pol}

Tabelle A.15: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz *x* von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**.

Versuch	T_{pol} [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	°C	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do105	0	0,30	0,057	0,011	30,1	7,173	0,216	1,136	4,5E-05	2,3E-04	0,20	412
Do088	15	0,40	0,058	0,012	30,9	7,173	0,222	1,162	3,0E-05	1,5E-04	0,20	305
Do070	30	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	0,20	120
Do091	45	0,60	0,056	0,011	29,9	7,173	0,214	1,128	1,5E-05	7,5E-05	0,20	240
Do087	60	0,70	0,057	0,011	30,4	7,173	0,218	1,142	1,0E-05	5,0E-05	0,20	68
Do090	75	0,85	0,058	0,012	30,7	7,173	0,220	1,159	1,0E-05	5,0E-05	0,20	57
Do089	90	0,90	0,057	0,011	30,3	7,173	0,217	1,136	5,0E-06	2,5E-05	0,20	60

[a] Polymerisationstemperatur.

Tabelle A.16: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**.

Versuch	T_{pol} [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	°C	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do105	0	0,31	0,60	0,4	11	57,4	*m*	129,6	*m*	11.000	1,3	0,004
Do088	15	0,29	0,58	2,0	56	63,4	*m*	127,5	*m*	21.000	1,3	0,008
Do070	30	0,29	0,58	3,6	103	63,2	*m*	128,7	*m*	43.000	1,8	0,003
Do091	45	0,24	0,52	25,5	755	42,6	*m*	123,2	*m*	98.000	1,9	0,039
Do087	60	0,20	0,46	86,8	2.652	27,9	*m*	120,7	*m*	74.000	2,0	0,022
Do090	75	0,16	0,40	161,3	5.086	22,2	*m*	119,2	*m*	140.000	2,5	0,029
Do089	90	0,15	0,37	243,9	7.791	13,9	*m*	114,2	*m*	137.000	2,6	0,022

[a] Polymerisationstemperatur. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.17: Versuchsbedingungen der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**.

Versuch	T_{pol} [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	°C	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do084	0	0,30	0,057	0,011	30,1	7,173	0,216	1,136	1,9E-05	9,5E-05	0,20	510
Do083	15	0,40	0,058	0,012	30,9	7,173	0,222	1,168	2,0E-05	1,0E-04	0,20	290
Do111	30	0,50	0,058	0,012	35,0	6,321	0,221	1,170	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do080	45	0,60	0,056	0,011	29,9	7,173	0,214	1,128	1,5E-05	7,5E-05	0,20	125
Do085	60	0,70	0,057	0,011	30,4	7,173	0,218	1,148	7,5E-06	3,8E-05	0,20	60
Do082	75	0,85	0,058	0,012	30,7	7,173	0,220	1,159	3,8E-06	1,9E-05	0,20	55
Do086	90	0,90	0,057	0,011	30,3	7,173	0,217	1,143	1,0E-06	5,0E-06	0,20	60

[a] Polymerisationstemperatur.

Tabelle A.18: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**.

Versuch	T_{pol} [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	°C	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do084	0	0,36	0,65	1,4	36	82,8	*m*	126,4	232,2	52.000	1,3	0,007
Do083	15	0,34	0,63	9,0	244	79,1	*m*	125,4	228,4	66.000	1,5	0,026
Do111	30	0,32	0,61	48,0	1.262	71,8	*m*	*m*	223,3	71.000	1,6	0,025
Do080	45	0,30	0,58	33,0	932	52,5	*m*	122,4	*m*	72.000	2,3	0,030
Do085	60	0,23	0,50	134,7	4.019	40,9	*m*	127,4	*m*	99.000	2,1	0,025
Do082	75	0,09	0,25	453,9	15.134	*m*	*m*	131,3	*m*	120.000	2,7	0,019
Do086	90	0,01	0,05	1.042,3	36.788	*m*	*m*	131,4	*m*	171.000	2,3	0,002

[a] Polymerisationstemperatur. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.19: Versuchsbedingungen der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**.

Versuch	T_{pol} [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	°C	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do103	0	0,30	0,057	0,011	30,1	7,173	0,216	1,136	8,0E-06	4,0E-05	0,20	450
Do104	15	0,40	0,058	0,012	30,9	7,173	0,222	1,168	7,0E-06	3,5E-05	0,20	445
Do143	30	0,50	0,058	0,012	33,2	6,662	0,221	1,165	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do101	45	0,60	0,056	0,011	29,9	7,173	0,214	1,128	4,0E-06	2,0E-05	0,20	328
Do102	60	0,70	0,057	0,011	30,4	7,173	0,218	1,148	3,0E-06	1,5E-05	0,20	75
Do100	75	0,85	0,058	0,012	30,7	7,173	0,220	1,151	2,0E-06	1,0E-05	0,20	130
Do099	90	0,90	0,057	0,011	30,3	7,173	0,217	1,143	1,0E-06	5,0E-06	0,20	45

[a] Polymerisationstemperatur.

Tabelle A.20: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)**.

Versuch	T_{pol} [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF[d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	°C	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do103	0	0,27	0,55	7,4	213	61,6	*m*	124,7	*m*	117.000	2,0	0,012
Do104	15	0,28	0,57	8,4	239	82,2	*m*	122,8	*m*	102.000	2,2	0,012
Do143	30	0,32	0,61	44,0	1.215	84,6	*m*	122,2	248,6	143.000	1,9	0,013
Do101	45	0,31	0,60	33,3	929	84,4	*m*	125,0	*m*	138.000	2,1	0,022
Do102	60	0,28	0,56	212,6	6.113	68,8	*m*	124,2	*m*	121.000	1,8	0,022
Do100	75	0,12	0,32	667,5	20.270	*m*	*m*	123,5	*m*	155.000	2,1	0,021
Do099	90	0,06	0,19	1.741,6	59.290	*m*	*m*	123,1	*m*	190.000	2,1	0,012

[a] Polymerisationstemperatur. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1-X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1-W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.21: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	T_{pol} [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	°C	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do098	0	0,30	0,057	0,011	30,1	7,173	0,216	1,136	3,8E-05	1,9E-04	0,20	558
Do097	15	0,40	0,058	0,012	30,9	7,173	0,222	1,168	3,0E-05	1,5E-04	0,20	360
Do067	30	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	5,0E-06	2,5E-05	0,20	120
Do093	45	0,60	0,056	0,011	29,9	7,173	0,214	1,128	1,3E-05	6,3E-05	0,20	240
Do094	60	0,70	0,057	0,011	30,4	7,173	0,218	1,148	1,3E-05	6,3E-05	0,20	80
Do096	75	0,85	0,058	0,012	30,7	7,173	0,220	1,159	1,0E-05	5,0E-05	0,20	60
Do095	90	0,90	0,057	0,011	30,3	7,173	0,217	1,134	5,0E-06	2,5E-05	0,20	60

[a] Polymerisationstemperatur.

Tabelle A.22: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	T_{pol} [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	°C	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do098	0	0,30	0,59	0,3	7	32,2	*m*	128,8	*m*	22.000	1,2	0,003
Do097	15	0,27	0,55	2,4	68	44,5	*m*	129,4	*m*	46.000	1,6	0,011
Do067	30	0,31	0,60	19,1	532	67,2	*m*	128,5	*m*	56.000	1,4	0,005
Do093	45	0,20	0,46	33,4	1.018	27,6	*m*	125,6	*m*	67.000	1,5	0,038
Do094	60	0,21	0,47	118,4	3.611	17,2	*m*	128,1	*m*	77.000	1,9	0,045
Do096	75	0,15	0,38	208,4	6.631	11,9	*m*	130,7	*m*	110.000	2,3	0,038
Do095	90	0,17	0,41	321,5	10.065	18,2	*m*	129,2	*m*	89.000	1,9	0,032

[a] Polymerisationstemperatur. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1\text{-}X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1\text{-}W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.23: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Versuch	T_{pol} [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{pol}	t_{pol}
	°C	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	L	min
Do079	0	0,30	0,057	0,011	30,1	7,173	0,216	1,136	2,0E-06	1,0E-05	0,20	440
Do077	15	0,40	0,058	0,012	30,9	7,173	0,222	1,172	2,5E-06	1,3E-05	0,20	480
Do072	30	0,50	0,058	0,012	32,8	6,743	0,221	1,165	3,8E-06	1,9E-05	0,20	120
Do076	45	0,60	0,056	0,011	29,9	7,173	0,214	1,128	2,5E-06	1,3E-05	0,20	210
Do074	60	0,70	0,057	0,011	30,4	7,173	0,218	1,143	2,5E-06	1,3E-05	0,20	120
Do078	75	0,85	0,058	0,012	30,7	7,173	0,220	1,159	2,5E-06	1,3E-05	0,20	120
Do075	90	0,90	0,057	0,011	30,3	7,173	0,217	1,136	2,5E-06	1,3E-05	0,20	120

[a] Polymerisationstemperatur.

Tabelle A.24: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt bei einem Molanteil Norbornen im Ansatz x_N von 0,95 in Toluol mit dem Katalysator $[Me_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(5)**.

Versuch	T_{pol} [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF [d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	M_w [i]	D [j]	U_N [k]
	°C	mol·mol^{-1}	g·g^{-1}	$kg_{Pol}\cdot(mol_{Zr}\cdot h)^{-1}$	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	g·mol^{-1}		
Do079	0	0,28	0,56	2,2	63	43,3	*m*	126,9	*m*	95.000	1,4	0,001
Do077	15	0,24	0,52	17,1	504	30,3	*m*	131,8	*m*	102.000	1,5	0,008
Do072	30	0,30	0,59	24,3	684	66,9	*m*	129,3	*m*	95.000	1,2	0,005
Do076	45	0,31	0,60	35,2	984	58,9	*m*	122,5	*m*	56.000	2,0	0,009
Do074	60	0,29	0,58	126,4	3.585	36,5	*m*	116,1	*m*	75.000	2,1	0,018
Do078	75	0,20	0,46	288,6	8.829	27,6	*m*	121,6	*m*	129.000	1,5	0,032
Do075	90	0,22	0,48	290,9	9.051	33,5	*m*	120,9	*m*	123.000	1,7	0,032

[a] Polymerisationstemperatur. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N\cdot M_N)\cdot[X_N\cdot M_N+(1\text{-}X_N)\cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol}\cdot W_N\cdot M_N^{-1})+[m_{Pol}\cdot(1\text{-}W_N)\cdot M_E^{-1}]\}\cdot(n_{Zr}\cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol}\cdot W_N\cdot x_N^{-1}\cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

A.4 Versuchsergebnisse der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen unter Zusatz von TIBA

Tabelle A.25: Versuchsbedingungen der Ethen / Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt unter Zusatz von TIBA bei 30 °C in Toluol mit den Katalysatoren $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)** und $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	Katalysator	x [a]	P_{Ethen}	c_{Ethen}	n_{Ethen}	$V_{Norbornenlsg.}$	$c_{Norbornenlsg.}$	$n_{Norbornenlsg.}$	c_{gesamt}	$n_{Katalysator}$	$c_{Katalysator}$	V_{TIBA} (1M)	c_{TIBA}	t_{pol}
		mol·mol^{-1}	bar	mol·L^{-1}	mol	mL	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mol	mol·L^{-1}	mL	mol·L^{-1}	min
Do128	**1**	0,950	0,50	0,058	0,012	33,2	6,663	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	120,0
Do129	**2**	0,950	0,50	0,058	0,012	33,2	6,663	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	120,0
Do130	**3**	0,950	0,50	0,058	0,012	33,2	6,663	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	120,0
Do131	**4**	0,950	0,50	0,058	0,012	33,2	6,663	0,221	1,165	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	120,0
Do132	**1**	0,999	0,02	0,002	0,0005	69,9	6,663	0,466	2,333	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	240,0
Do133	**2**	0,999	0,02	0,002	0,0005	69,9	6,663	0,466	2,333	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	240,0
Do134	**3**	0,999	0,02	0,002	0,0005	70,0	6,662	0,466	2,333	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	240,0
Do135	**4**	0,999	0,02	0,002	0,0005	70,0	6,662	0,466	2,333	1,5E-05	7,5E-05	12,0	6,0E-02	240,0

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz.

Tabelle A.26: Versuchsergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt unter Zusatz von TIBA bei 30 °C in Toluol mit den Katalysatoren $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ **(1)**, $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(2)**, $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ **(3)** und $[Ph_2Si(OctHFlu)(2\text{-}MeInd)]ZrCl_2$ **(4)**.

Versuch	Katalysator	x_N [a]	X_N [b]	W_N [c]	Aktivität	TOF[d]	T_g [e]	T_{m1} [f]	T_{m2} [g]	T_{m3} [h]	U_N [k]
		mol·mol^{-1}	mol·mol^{-}	g·g^{-1}	$_{Pol}$·(mol$_{Zr}$·	h^{-1}	°C	°C	°C	°C	
Do128	**1**	0,950	0,26	0,539	15,3	446,2	45,5	*m*	129,2	*m*	0,012
Do129	**2**	0,950	0,30	0,594	7,0	196,1	55,0	*m*	125,5	*m*	0,006
Do130	**3**	0,950	0,21	0,473	35,7	1083,0	48,2	*m*	125,7	*m*	0,024
Do131	**4**	0,950	0,21	0,479	1,9	56,2	40,9	*m*	133,8	*m*	0,001
Do132	**1**	0,999	0,30	0,585	8,1	229,8	83,7	*m*	126,8	*m*	0,007
Do133	**2**	0,999	0,35	0,646	9,9	265,0	95,2	*m*	125,8	235,9	0,009
Do134	**3**	0,999	0,32	0,607	19,4	537,5	59,1	*m*	125,9	252,0	0,016
Do135	**4**	0,999	0,33	0,627	1,3	35,1	79,6	*m*	124,5	*m*	0,001

[a] Molanteil Norbornen im Ansatz. [b] Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ^{13}C NMR-Spektroskopie. [c] Massenanteil Norbornen im Polymer, berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N) \cdot [X_N \cdot M_N + (1-X_N) \cdot M_E]^{-1}$. [d] *Turnover*-Frequenz, berechnet über $TOF = \{(m_{Pol} \cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{Pol} \cdot (1-W_N) \cdot M_E^{-1}]\} \cdot (n_{Zr} \cdot t_{Pol})^{-1}$. [e] Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. [f] Schmelztemperatur des Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N < 0{,}2$. [g] Schmelztemperatur der ethen-ähnlichen Phase. [h] Schmelztemperatur des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N > 0{,}3$. [i] Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. [j] Polydispersität, bestimmt über GPC. [k] Umsatz des Norbornens, bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{Pol} \cdot W_N \cdot x_N^{-1} \cdot M_N^{-1}$. [l] Nicht detektierbar. [m] Nicht vorhanden. [n] Polymer zersetzt sich. [n] Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse selbstständig erarbeitet und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen verwendet zu haben.

Die Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg, im Mai 2006

Wissenschaftliche Publikationen

Zeitschriftenartikel

M. Donner, W. Kaminsky "Chemical Recycling of Cycloolefin Copolymers (COC) in a Fluidized-Bed Reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, 74 (1-2), 238-244.

P. Ward, M. Goff, M. Donner, W. Kaminsky, K. O'Connor "Biotechnological conversion of polystyrene to a biodegradable thermoplastic", *Environmental Science & Technology"* **2006**, 40 (7), 2433-2437.

M. Donner, M. Fernandes, W. Kaminsky „Synthesis of Copolymers with Sterically Hindered and Polar Monomers", *Macromolecular Symposia* **2006**, 236 (1), 193-202.

M. Donner, J. Kiesewetter, W. Kaminsky „Pyrolysis-GC/MS: An Alternative Approach to Characterize Cycloolefin Copolymers (COC)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006**, zur Veröffentlichung eingereicht.

Posterbeiträge

M. Donner, N. Núñez, W. Kaminsky "Chemical Recycling and Characterization of Cycloolefin-Copolymers (COC) by Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Polypropylene (PP)", *16 International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*, **Alicante, Spanien**, 23.-27. Mai 2004.

N. Núñez, M. Donner, W. Kaminsky „Pyrolysis of Polyolefins by Ziegler-Natta Catalysts", *3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics*, **Karlsruhe**, 25.-29. September 2005.

M. Donner, M. Fernandes, W. Kaminsky „Synthese von Copolymeren mit Sterisch Gehinderten und Polaren Monomeren", *Hamburger Makromolekulares Symposium 2005*, **Hamburg**, 10.-12. Oktober 2005.

N. Núñez, M. Donner, W. Kaminsky „Depolymerisation von Polypropylen durch Ziegler-Natta Katalyse", *Hamburger Makromolekulares Symposium 2005*, **Hamburg**, 10.-12. Oktober 2005.

M. Donner, N. Núñez, W. Kaminsky „Pyrolysis-GC/MS: An Alternative Approach to Characterize Cycloolefin Copolymers (COC)", *17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*, **Budapest, Ungarn**, 21.-26. Mai 2006, zur Veröffentlichung angenommen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Matthias Donner
Geburtsdatum:	08.02.1977
Geburtsort:	Oldenburg i. H.
Familienstand:	ledig

Schulausbildung

August 1983 - Juli 1987	Theodor-Storm-Gundschule, Heiligenhafen
August 1987 – Juni 1996	Freiherr-vom-Stein-Gymnasium, Oldenburg i. H.
Juni 1996	Abschluss: Abitur

Geleisteter Dienst

August 1996 – September 1997	Zivildienst im Altenpflegezentrum Meckmannshof, Münster

Hochschulausbildung

Oktober 1997 – September 2001	Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Münster
September 1999 – Februar 2000	Praxissemester bei der Bayer Corporation, Baytown, TX, USA
April 2001 – September 2001	Diplomarbeit bei der Beiersdorf AG, Hamburg
Oktober 2001	Zuerkennung der Diploms (Dipl.-Ing.)
Oktober 2001 – März 2003	Polymer Science an der University of Applied Science, Münster
Oktober 2002 – März 2003	Masterarbeit bei der Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG, Weissach
März 2003	Zuerkennung des Master of Science (MSc)
seit Mai 2003	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg