

”Darstellung und Charakterisierung von Kurz – und  
Langkettenverzweigten Polypropenen durch  
metallocenkatalysierte Copolymerisation  
mit höheren  $\alpha$  - Olefinen”

**Dissertation**

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

dargelegt von

**Sascha Rulhoff**

aus Vechta

Hamburg

2006



Gutachter:

Prof. Dr. W. Kaminsky  
Prof. Dr. Ing. W. M. Kulicke

Datum der Dissertation: November 2006



Gewidmet

Meiner Frau Claudia und meiner Tochter Phelina Emilie



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis August 2006 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater, Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die fördernde Unterstützung und die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des DFG-Projektes „Vom Molekül zum Material“, speziell Florian Stadler danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit. Gedankt sei auch den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Münstedt aus Erlangen für die Charakterisierung der Materialeigenschaften sowie der Deutschen Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung.

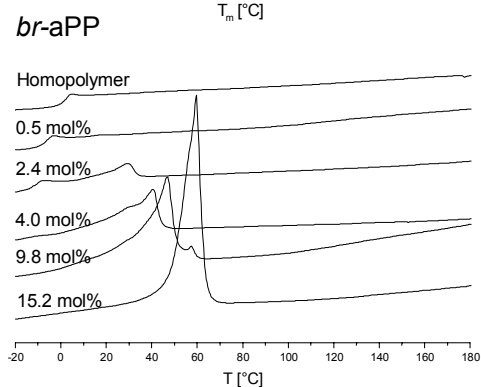
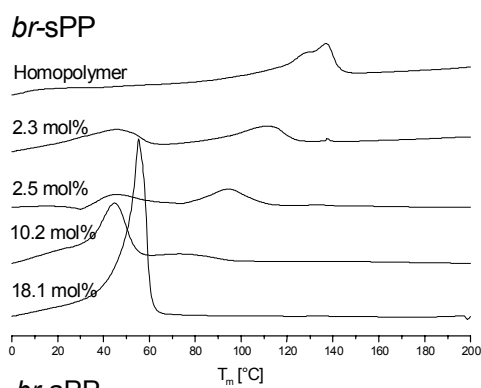
Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Diskussionen und das sehr angenehme Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt hierbei:

- Matthias Donner, Christian Piel, Ignazio Xavier Nunez für die gute Zusammenarbeit und Freundschaft innerhalb und außerhalb des Arbeitsfeldes
- Mercia Fernandes, Matthias Hoff und Kathrin Scharlach für die DSC-Messungen
- Burcak Arikan, Stephanie Derlin, Matthias Donner, Jens Kiesewetter und Katharina Wiemann für die NMR-Messungen
- Dr. Kaschta und Florian Stadler vom Materialforschungsinstitut für Polymerforschung in Erlangen für rheologische Charakterisierung und Bestimmung der Materialeigenschaften
- Stefan Bleck und A. Funck für die Viskosimetrie- und GPC-Messungen in Hamburg
- Klaus Horbaschk, Peter Harry und Holger Stockhusen für die hervorragenden handwerklichen Leistungen
- Meinen Schwerpunktpraktikantinnen Ece Koc und Nermeen Zein El Deen für eine angenehme, erfolgreiche Zusammenarbeit mit sehr guten Ergebnissen
- Kathleen Pruntsch und Herrn Fischer für die problemlose Handhabung des Bestellwesens

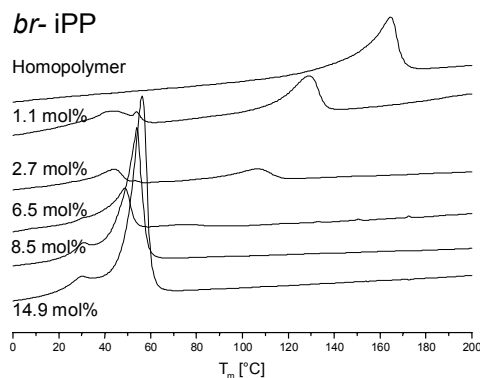
## Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich durch die Copolymerisation von Propen mit Hexacosen, das längste momentan kommerziell erhältliche  $\alpha$  – Olefin, äußerst potente Copolymere mit unterschiedlichen Backbone Mikrostrukturen darstellen lassen. Die hierzu verwendeten Katalysatoren  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (I) [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (F2) und [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(9-Flu)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (J) führen zu hochmolekularen, definiert verzweigten Produkten, die je nach Comonomergehalt kristallisierende Seitenketten enthalten. Hierbei kann durch die Variation der Symmetrie des Katalysatorsystems die Taktizität des Backbones von stereoregulären iso – und syndiotaktischen Mikrostrukturen bis hin zu statistischen ataktischen Polypropen Copolymeren eingestellt werden. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie und konnte analog zu den in Literatur bekannten Arbeiten für iso- und syndiotaktische Copolymere mit höheren  $\alpha$ -Olefinen bis zum Hexadecen bestätigt und um Copolymere mit ataktischen Strukturen erweitert werden<sup>1-5</sup>. Als Vorteilhaft erweist sich hierbei, dass die Signale von Haupt- und Seitenkette separiert auftreten und somit eine exakte Zuordnung der einzelnen Kohlenstoffe in den Produkten möglich war. Das Copolymerisationsverhalten der einzelnen Katalysatoren folgt einer Markov Statistik 1. Ordnung. Die einzelnen Copolymerisationsserien wurden bis zu einem Comonomergehalt von 40 - 46,6 mol% Hexacosene im Ansatz bei guten Aktivitäten im Vergleich zu den Homopolymerisationen durchgeführt, die zu Propen/Hexacosen Copolymeren mit Anteilen von bis zu 15 - 18 mol% Comonomer im Polymer führen. Dies entspricht einem Gewichtsanteil von maximal 66 % ethenbasierten Strukturen im Copolymer. Hierbei verlieren die Copolymere, die mit Katalysator I und F2 hergestellt wurden, mit steigendem Hexacosenanteil an Stereoregularität. Der Einfluß des Comonomers auf das thermische Verhalten wurde durch DSC Experimente analysiert. So zeigt sich für die iso – und syndiotaktischen Copolymere bei geringen Einbauten eine signifikante Erniedrigung des Schmelzpunktes der Hauptkette bis hin zu amorphen Strukturen bei hohen Comonomeranteilen im Polymer. Ab einem Comonomergehalt von ca. 2 mol% Hexacosen im Polymer ist eine Kristallisation der Seitenkette zu detektieren, deren Intensität mit steigendem Comonomergehalt zunimmt. Hierbei wurden erstmals ataktische, amorphe Mikrostrukturen im Backbone mit kristallisierenden Seitenkettendomenen nachgewiesen (Abbildung I).





**Abbildung I: Darstellung des thermischen Verhaltens a-, syndio- und isotaktischer Propen/Hexacosen Copolymeren bei unterschiedlichen Comonomergehalten.**



Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden langkettenverzweigte Polypropene mit definierten Seitenkettenlängen dargestellt. So wurden in einem ersten Schritt definierte, vinylterminierte Oligoethene synthetisiert und dieser Ansatz in einer zweiten Folgereaktion direkt ohne weitere Aufarbeitung nach wahlweiser Zugabe der Zirkonocene F2, I und J mit Propen zu langkettenverzweigten Polypropenen umgesetzt („Direkte Copolymerisation“). So konnten Copolymere mit syndio-, iso- und ataktischer Mikrostruktur in Analogie zum ersten Teil mit Seitenkettenlängen oberhalb der Verschlaufungsmolmasse  $M_e$  generiert werden. Die Comonomerlänge wurde definiert über die Oligomerisationsreaktion eingestellt und der Einfluß von Seitenkettenlänge und Einbau auf das Copolymerisat untersucht. Die Charakterisierung erfolgte sowohl durch  $^{13}\text{C}$  NMR- und DSC-Messungen als auch durch Rheologie und Lichtstreuung.

Die Oligomerisation von Ethen erfolgte mit den Katalysatorsystemen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (1) und  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (2), die lineare, makromere Strukturen mit einem vinylischen Endgruppenanteil zwischen 70 – 100 % lieferten. Durch die Variation der Monomerkonzentration und der Reaktionstemperatur ließen sich die Molmassen mit dem Katalysator 2 in einem Bereich von 3000 – 11600 g/mol und mit dem Katalysator 1 von 15000 – 130000 g/mol maßgeschneidert einstellen.

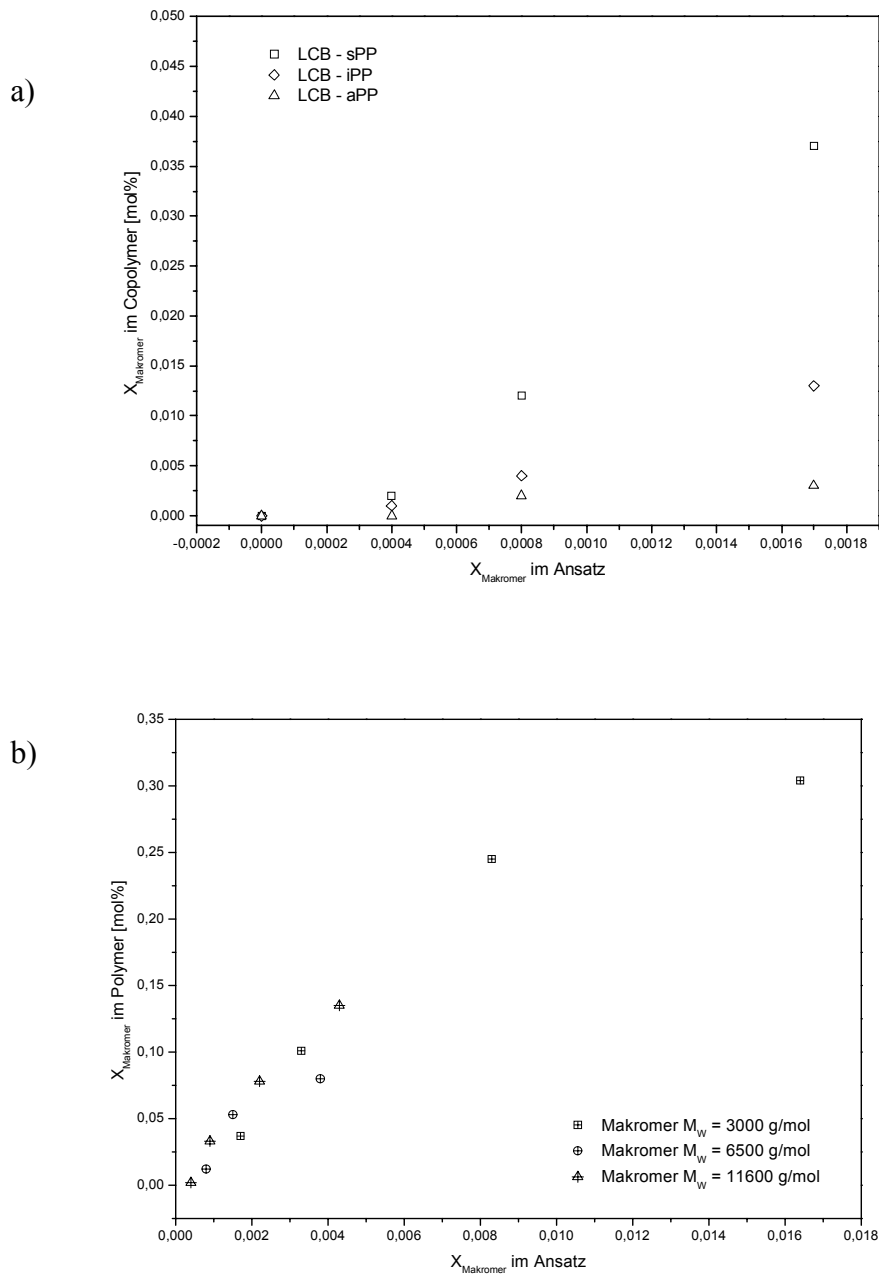
Im zweiten Reaktionsschritt wurden die Metallocene *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (I)  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (F2) und  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(9\text{-Flu})_2]\text{ZrCl}_2$  (J), die schon in

der Copolymerisation von Hexacosen und Propen eingesetzt wurden, für die Copolymerisation verwandt.

Die schwierige Extraktion der iso-, syndio- und ataktischen Copolymeren aus dem bimodalen Reaktionsprodukt konnte mit sehr guten Ausbeuten durch Lösungsfractionierung nach Kong realisiert werden<sup>6</sup>. Die Abtrennung des Makromeren war bis zu einer Molmasse des Comonomeren von 15000 g/mol gegeben. Danach erfolgte ohne weitere Trennleistung nur eine Anreicherung höhermolekularer Fraktionen.

Der Langkettenverzweigungsgehalt konnte über <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie bestimmt werden, da die Signale von Seitenkette und Backbone des isolierten Copolymerisats im Gegensatz zu bekannten LCB PE's separiert vorliegen. Im Vergleich zu dem aspezifischem-(J) und isospezifischem Katalysatorsystem (I) zeigte der Katalysator syndiospezifische Katalysator F2 das beste Copolymerisationsverhalten. Bei einem Makromeranteil ( $M_w = 3000$  g/mol) von 0,00167 mol/l im Ansatz konnten Copolymere mit einem maximalen Comonomergehalt von 0,037 mol% realisiert werden. Aus den zusätzlichen Untersuchungen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysator F2 konnte nachgewiesen werden, dass sich die Insertion der Makromere in dem verwendeten Molmassenbereich von 3000 – 11600 g/mol unabhängig von der Comonomerlänge sich verhält (Abbildung II). Es konnten massenbezogen ethenbasierte Anteile im Copolymer von bis zu 26 wt% mit dem Katalysator F2 synthetisiert werden. Für alle stereoregulären Copolymere ergibt sich mit steigendem Verzweigungsgrad eine Verringerung der Taktizität. Die Erniedrigung der Taktizität ist neben dem Verzweigungsgrad auch von der Comonomerlänge abhängig. Die Charakterisierung des thermischen Verhaltens ergab eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Verzweigungsgrad des Copolymeren, die jedoch unabhängig von der Seitenkettenlänge war.

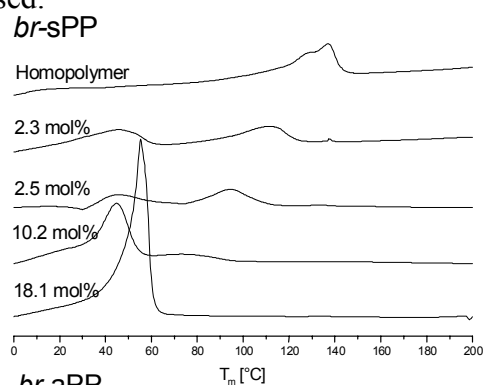
Die Trends aus der Bestimmung des Verzweigungsgrades durch die <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie konnten durch rheologische Untersuchungen und Lichtstreu Experimente bestätigt werden. So konnte in Frequenz Sweep Experimenten über die Korrelation des Betrages des Komplexen Moduls  $|G^*|$  und des Phasenwinkels  $\delta$  die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen nachgewiesen werden. Im Vergleich zu einem linearen Referenzsystem ergibt sich eine Erniedrigung von  $\delta$ , die vom Verzweigungsgrad abhängt. Über Lichtstreu Experimente konnte eine erhöhte Kontraktion des Polymerknäuels nachgewiesen werden, die ebenfalls die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen zeigen.



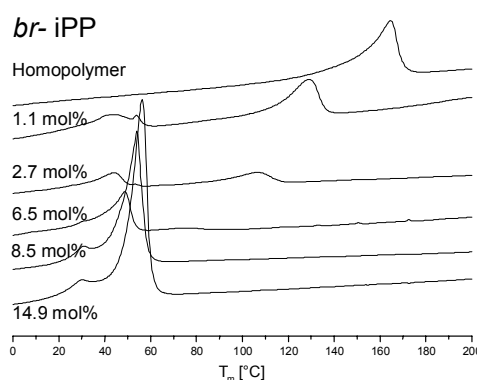
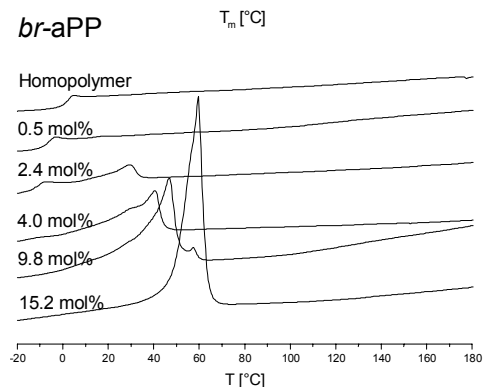
**Abbildung II: Copolymerisationsdiagramme für den Katalysatorvergleich a) (Katalysator I, F2, J;  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/l}$ ) und die Konzentrationsreihe b) (Katalysator F2,  $c_{\text{Propen}} = 0,1 - 1 \text{ mol/l}$ ) bei verschiedenen Makromerlängen ( $M_w = 3000, 6500, 11600 \text{ g/mol}$ ).**

## Summary

In the first part of this work a new class of thermoplastic elastomers was attained. Copolymers of propene and hexacosene ( $C_n = 26 - 28$ ) were synthesized in the presence of three different metallocene catalyst systems with altered symmetry such as *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (I), [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (F2) and [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(9-Flu)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (J) activated by methylaluminoxane. Therefore, the polypropene copolymers were obtained with iso-, syndio- and atactic backbone microstructures by varying the content of comonomer in the feed up to 46.6 mol%. The influence of the incorporated linear ethylene based side chains on the physical and chemical properties of the polypropene backbone were investigated by DSC, GPC and <sup>13</sup>C-NMR. In general, decreasing content of comonomer in the feed enhances the activity of metallocene based catalysts. Moreover, the determination of the branched microstructure of the copolymers by <sup>13</sup>C-NMR allows a precise identification of the inserted hexacosene amount because of the separated backbone and side chain signals. The copolymerization behaviour of all used metallocenes in this work shows only a slight range to the amount of incorporated hexacosene at the same monomer ratios in the feed. The maximum incorporation of hexacosene in the copolymer was between 15 – 18 mol% at the comonomer content of 46 mol% in the feed. Furthermore, the correlation between the population of the side chains and the melting behaviour of resulting copolymers were discussed.



**Figure I: The thermal behaviour of propene/hexacosene copolymers with an a-, syndio- and isotactic microstructure in dependence of the amount of branches.**



The melting point of the syndiotactic and isotactic polypropene backbone decreases with increasing hexacosene content. Independent from this, a second melting point can be observed when inserted comonomer content exceeds 2 mol%. As shown in figure I, this can be assigned as the melting point of the partially crystallized ethylene based side chains. This melting point increases with an increasing amount of hexacosene.

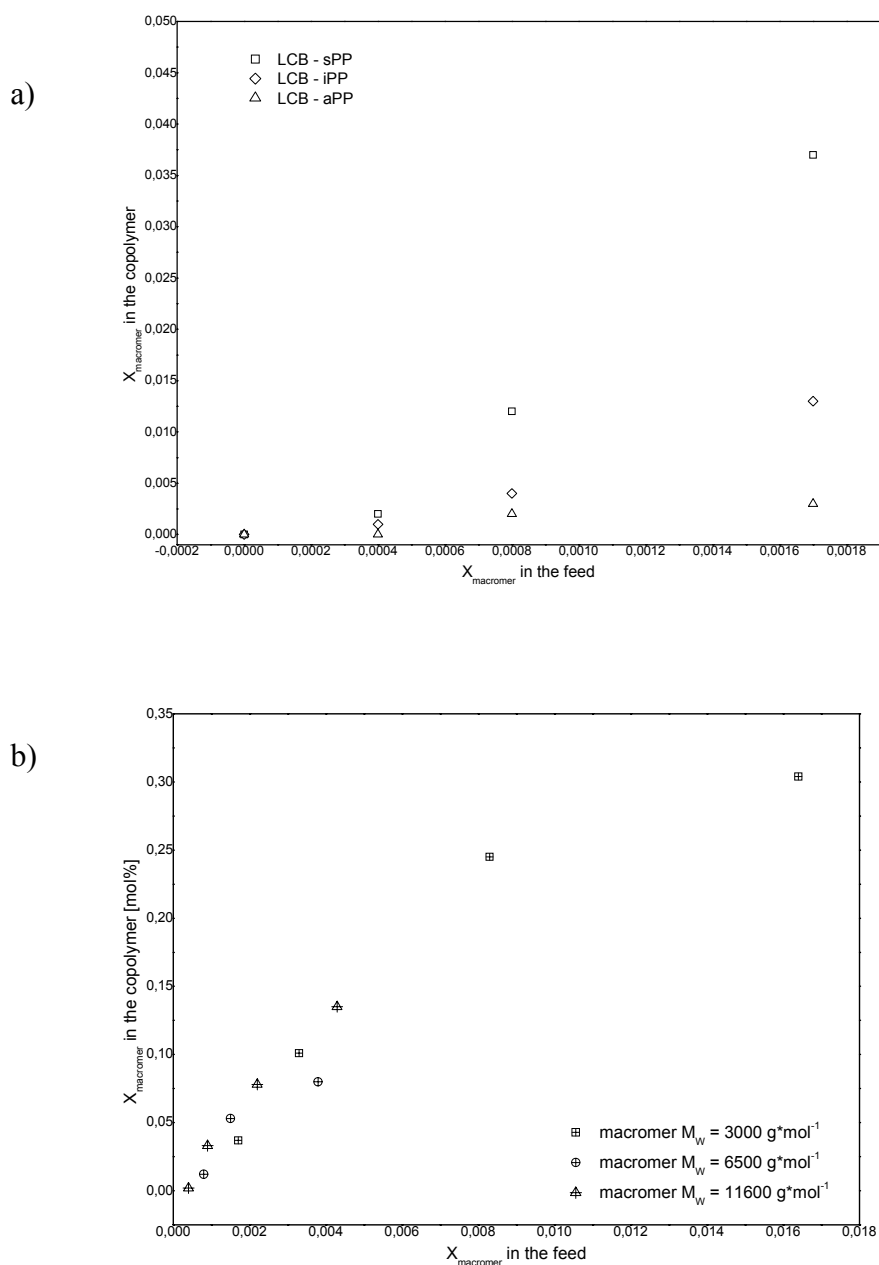
In the second part of this work was focused on the synthesis of long chain branched polypropenes by the direct copolymerization of propene and vinyl terminated macromers with defined properties by metallocene catalysis. In an analogous way to the first part also copolymers with syndio-, iso- and atactic microstructure was synthesized. The copolymers were analysed by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, DSC and GPC. In addition to that, branch detection was studied by melt rheology and SEC MALLS in this work.

Oligoethenes were carried out by using  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (1) und  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (2) with MAO as cocatalyst to obtain macromers with a well defined chain length. The molar masses of produced macromers were controlled by polymerization temperature and monomer concentration in the feed. However, depending on the polymerization parameters like the macromer concentration and polymerization temperature molar masses of the macromers were adjusted with catalyst 2 between 3000 and 11600 g/mol. By using catalyst 1 it was possible to generate macromers with molar masses from 15000 g/mol up to 130000 g/mol.

The most difficult part of this work represents the extraction of the copolymer from bimodal product. The process of solution fractionation for broad distributed polyethenes by Kong<sup>6</sup> was successfully used for isolation of the long chain branched copolymers after the copolymerization. This kind of extraction was limited by the molar mass of the macromer up to 15000 g/mol. At higher molar masses there is no selectivity detectable and only lower content of macromer and copolymer was washed out.

Three macromers with the molar masses of 3000, 6500 and 11600 g/mol were investigated in the copolymerization with propene. In the first part, copolymers with different backbone tacticities were synthesized. Besides that, in the second part syndiotactic copolymers were made at different ratios of comonomer in the feed with catalyst F2 to investigate the relationship of branch content and branch length to the material performances. The amount of branch was detected by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. In comparison of the three catalysts the  $\text{C}_s$  symmetric metallocene F2 shows the best performance. The lowest incorporation of macromer was observed with the catalyst J. The maximum comonomer content of 0.037 mol% in the polymer was reached in this part with the shortest macromer at

0.00167 mol in the feed. This complies about 2.57 wt% ethene based parts in the copolymer. The results of the concentration series depict the incorporation is independent of the comonomer length as shown in figure II. The copolymers from this series reach a maximum of 26 wt% macromere in the copolymer.



**Figure II: Macromer incorporation ( $M_w = 3000, 6500, 11600$  g/mol) for the three catalysts I, F2, J at  $c_{\text{Propene}} = 1$  mol/l (a) and the incorporation for varying comonomer ratios in the feed for catalyst F2 ( $c_{\text{Propene}} = 0,1 - 1$  mol/l) (b).**

Also a decreasing stereoregularity at increasing macromer content in the polymer can be observed. This effect is dependent on the population of branches but also on the side chain length. With increasing side chain length the tacticity decreases much more intensive. The investigation of the thermal behaviour shows a decrease of the melting point with an increasing population of branches, but variation of the side chain length has no effect.

The resulting trends of  $^{13}\text{C}$  NMR analysis can be qualitative confirmed by rheological and light scattering experiments. On the one hand side a detection of long chain branches was possible by the correlation of the complex modulus  $|G^*|$  and the phase angle  $\delta$ . In comparison to a linear reference the phase  $\delta$  decreases with an increasing comonomer content in the copolymer. The decrease depends on the population of branches and corresponds with the determined results by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. On the other hand side a detection long chain branches was done by size exclusion chromatography coupled with a light scattering instrument. By contraction of the copolymer a decrease of the gyration radius for higher molar masses in comparison to a linear reference could be detected.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>VERÖFFENTLICHUNGEN</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>28</b>
3.1	Polyolefine – „State of the Art“	28
3.2	Historische Entwicklung der katalytischen Polymerisation von $\alpha$ - Olefinen	30
3.2.1	Ziegler - Natta Katalyse	30
3.2.2	Metallocene	32
3.3	Mechanistische Grundlagen der Metallocen Katalyse	34
3.3.1	Cokatalysatoren – das Methylalumoxan (MAO)	34
3.3.2	Aktive Spezies	35
3.3.3	Mechanistische Betrachtung der Metallocenkatalyse von $\alpha$ - Olefinen	36
3.4	Polypropen – ein Kunststoff mit Potential	41
<b>4</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>HAUPTTEIL</b>	<b>46</b>
5.1	Copolymerisation von Propen mit $\alpha$ - olefinischen Wachsen (C <sub>26-28</sub> )	46
5.1.1	Allgemeines	46
5.1.2	Copolymerisation/Materialien	47
5.1.3	Aktivitäten	50
5.1.4	Molmassen	51
5.1.5	Mikrostruktur	52
5.1.6	Copolymerisationsparameter nach Markov	59
5.1.7	Thermisches Verhalten	62
5.1.8	Fazit und Ausblick	70



<b>5.2</b>	<b>Langkettenverzweigte Polypropene durch direkte Copolymerisation ethenbasierter Makromere</b>	<b>72</b>
5.2.1	Einleitung	72
5.2.2	Oligoethen Makromere	75
5.2.2.1	Materialien	75
5.2.2.2	Aktivitäten	77
5.2.2.3	Molmassen	79
5.2.2.4	Thermisches Verhalten	81
5.2.2.5	Endgruppenanalyse	83
5.2.3	Direkte Copolymerisation von Propen mit ethenbasierten Makromeren	85
5.2.3.1	Direkte Copolymerisation	85
5.2.3.2	Materialien	87
5.2.3.3	Extraktion	89
5.2.3.4	Variation der Mikrostruktur des Polypropenbackbones	94
5.2.3.4.1	Molmassen	94
5.2.3.4.2	Mikrostruktur	96
5.2.3.4.3	Thermisches Verhalten	103
5.2.3.5	Variation des Comonomergehaltes	105
5.2.3.5.1	Molmassen	106
5.2.3.5.2	Mikrostruktur	107
5.2.3.5.3	Thermisches Verhalten	115
5.2.3.6	Rheologie	118
5.2.3.7	SEC-MALLS	124
5.2.4	Fazit und Ausblick	128
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>130</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>130</b>
<b>6.2</b>	<b>Chemikalien</b>	<b>130</b>
6.2.1	Inertgas	130
6.2.2	Lösungsmittel	130
6.2.3	Katalysatoren	131
6.2.4	Cokatalysator	131
6.2.5	Monomere	131
6.2.5.1	Ethen / Propen	131
6.2.5.2	Hexacosen (Wachs)	132
6.2.5.3	Oligoethen Makromere	132

<b>6.3</b>	<b>Polymerisation</b>	<b>133</b>
6.3.1	Apparatur	133
6.3.2	Polymerisationsversuche	134
6.3.2.1	Copolymerisation von Propen / Hexacosene	135
6.3.2.2	Direkte Copolymerisation von Propen / Oligoethen Makromer	136
6.3.3	Polymeraufarbeitung	137
6.3.3.1	Allgemein	137
6.3.3.2	Extraktion der Copolymere aus bimodalen Reaktionsgemischen	137
<b>6.4</b>	<b>Analytik</b>	<b>138</b>
6.4.1	NMR	138
6.4.1.1	<sup>1</sup> H NMR Analytik	138
6.4.1.2	<sup>13</sup> C NMR Analytik	139
6.4.2	Gelpermeation Chromatographie ( GPC )	140
6.4.2.1	Waters Allinace GPCV	140
6.4.2.2	Waters GPC 150 mit gekoppelter Lichtstreuung ( SEC MALLS )	141
6.4.3	Differential Scanning Calorimetrie ( DSC )	141
6.4.4	Rheologie	142
<b>6.5</b>	<b>Entsorgung</b>	<b>142</b>
<b>6.6</b>	<b>Sicherheit</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>144</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>161</b>
<b>8.1</b>	<b>Polymerisationsbedingungen zu Synthese von Propen/Hexacosen Copolymeren</b>	<b>161</b>
<b>8.2</b>	<b>Polymerisationsbedingungen zur Synthese makromerer Strukturen</b>	<b>163</b>
<b>8.3</b>	<b>Polymerisationsbedingungen und -auswertung zur "Direkte Copolymerisation" von Makromer und Propen</b>	<b>165</b>
8.3.1	Polymerisationscyclus 1 zur Makromersynthese	165
8.3.2	Polymerisationscyclus 2 zur Copolymerisation von Makromeren mit Propen	166

# 1 Veröffentlichungen

## Artikel

F. J. Stadler; C. Piel; J. Kaschta; S. Rulhoff; W. Kaminsky; H. Münsted; *Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear highdensity polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity*; Acta Rheologica; **2005**, DOI 10.1007/s00397-005-0042-6.

F. J. Stadler; C. Piel; J. Kaschta; S. Rulhoff; W. Kaminsky; H. Münsted; *Structure-Property Relationships of Linear and Long-Chain Branched Metallocene High-Density Polyethylenes Characterized by Shear Rheology and SEC-MALLS*; Macromol. Chem. Phys.; **2006**; 207; 26 – 38.

S. Rulhoff; W. Kaminsky; *Direct Copolymerization of Propene and Ethene-based Macromers to Produce Long Chain Branched Syndiotactic Polypropene*; Macromol. Symp.; **2006**; 236, 161 – 167.

S. Rulhoff; W. Kaminsky, *Synthesis and Characterization of Defined Branched Polypropylenes with different Microstructures by Copolymerization of Propylene and Linear Ethylene Oligomers (C<sub>n</sub>=26-28) with Metallocenes/MAO Catalysts*; Macromol. Chem. Phys., 207, **2006**, 1420.

## Poster

S. Rulhoff; M. Hoff; W. Kaminsky; *Homo- und Copolymerisation von höheren  $\alpha$ -Olefinen mit Metallocen / MAO-Katalysatoren*; GDCH – Jahrestagung; Düsseldorf, Germany, **2004**.

S. Rulhoff; C. Piel; B. Arıkan; W. Kaminsky; *Short and Long Chain Branched Polyolefins of Defined Microstructure by Metallocene /MAO catalysts*; Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, Germany; **2005**.

S. Rulhoff; W. Kaminsky; *Darstellung verzweigter Polypropene definierter Mikrostruktur durch Copolymerisation von Propen und  $\alpha$  - olefinischen Wachsen mit Metallocen / MAO Katalysatoren*; Bayer Doktorandenkurs; Leverkusen, Germany; **2005**.

D. Küntzer; S. Rulhoff; J. Heck; W. Kaminsky; *Glycopyranosidato–Titan-Komplexe für die Olefin-polymerisation*, Hamburger Makromolekulares Symposium, Hamburg, Germany; **2005**.

C. Piel; S. Rulhoff; B. Arikan, W. Kaminsky; *Definiert langkettenverzweigte Polyolefine durch Copolymerisation mit Metallocen Katalysatoren*; Hamburger Makromolekulares Symposium, Hamburg, Germany; **2005**.

### **Vorträge**

W. Kaminsky, B. Arikan, S. Rulhoff; *Tailored long chain branched polyolefins by metallocene catalysis*, 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, **2006**.

## 2 Abkürzungsverzeichnis

atak.	ataktische Mikrostruktur
$\alpha$	Mark-Houwink-Konstante (Formfaktor)
br	„Branching point“, Verzweigungspunkt
c	Konzentration
c(E)	Ethenkonzentration
c(P)	Propenkonzentration
c(M)	Makrocomonomer-Konzentration
Copol	Copolymer bzw. Copolymerisation
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl
dest	destilliert
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
Et	Ethyl-Rest
Eth	2-Ethoxyethanol
Flu	$\eta^5$ -Fluorenyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HDPE	„High Density Polyethylene“, Polyethen hoher Dichte
Ind	$\eta^5$ -Indenyl
iso.	isotaktische Mikrostruktur
homo	Homopolymerisation
<i>iso</i> Bu	iso-Butyl-Rest
<i>iso</i> Pr	iso-Propyl-Rest
K	Mark-Houwink-Konstante
Kat	Katalysator
LCB	„Long chain Branching“, Langkettenverzweigung
LDPE	„Low Density Polyethylene“, Polyethen niedriger Dichte
LLDPE	„Linear Low Density Polyethylene“, lineares Polyethen niedriger Dichte
Ln	natürlicher Logarithmus

## Abkürzungsverzeichnis

---

lg	dekadischer Logarithmus
Lsgm.	Lösungsmittel
M	Metall
M1	Markov-Modell 1. Ordnung, ultimatives Modell
M2	Markov-Modell 2. Ordnung, penultimatives Modell
m	meso
MAO	Methylaluminoxan
ml	Milliliter
$M_n$	Zahlenmittel
$M_w$	Gewichtsmittel
$M_\eta$	Viskositätsmittel
Me	Methyl-Rest
Min	Minute
Mol%	Molprozent
NMR	„Nuclear Magnetic Resonance“, Kernmagnetische Resonanz
n	Stoffmenge
n.d.	nicht detektierbar
p	Druck
PCB	Perchlorbutadien
PE	Polyethen
Ph	Phenyl-Rest
Pol	Polymer
aPP	ataktisches Polypropen
iPP	isotaktisches Polypropen
sPP	syndiotaktisches Polypropen
$P_D$	Polydispersität
R	Alkylrest
rac	racemisch
SCB	„Short Chain branching“ Kurzkettenverzweigung
Sek	Sekunde
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TCE-d <sub>2</sub>	Tetrachlorethan-dideutero

## Abkürzungsverzeichnis

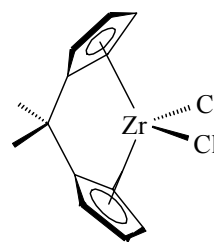
---

$tert$ Bu	tertiärer Butyl-Rest
$T_g$	Glasübergangspunkt
TMA	Trimethylaluminium
$T_M$	Schmelztemperatur
$T_{Pol}$	Polymerisationstemperatur
$t_{Pol}$	Polymerisationszeit
$t_{Copo}$	Copolymerisationszeit
$T_S$	Siedetemperatur
U	Umsatz
V	Volumen
wt%	Gewichtsprozent
$x_E$	Molenbruch Ethen im Polymerisationsansatz
$X_E$	Molenbruch Ethen im Polymer
$x_H$	Molenbruch Hexacosene im Polymerisationsansatz
$X_H$	Molenbruch Hexacosene im Polymer
$x_M$	Molenbruch Makromer im Polymerisationsansatz
$X_M$	Molenbruch Makromer im Polymer
$x_P$	Molenbruch Propen im Polymerisationsansatz
$X_P$	Molenbruch Propen im Polymer
RT	Raumtemperatur
Krist.	Kristallinität
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie in J/g
$\delta$	chemische Verschiebung
$\lambda$	Wellenlänge elektromagnetischer Wellen

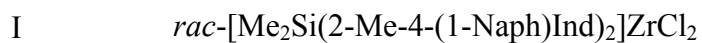
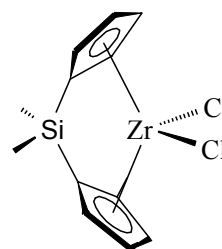
Verwendete Katalysatoren:



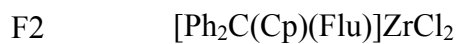
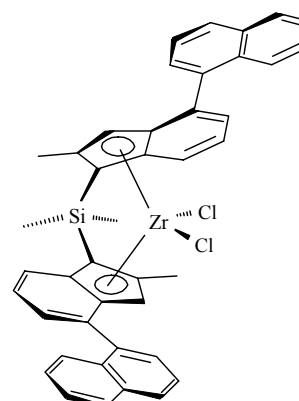
[Isopropyliden-bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]  
zirkoniumdichlorid



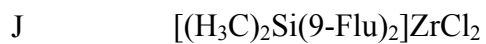
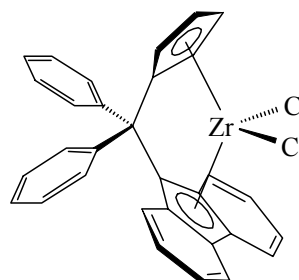
[Dimethylsilyl-bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]  
zirkoniumdichlorid



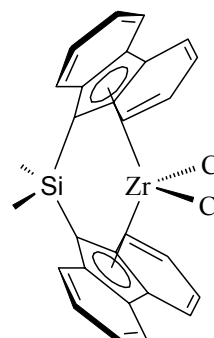
*rac*-[Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-  
1- $\eta^5$ -indenyl)] zirkoniumdichlorid



[Diphenylmethylen( $\eta^5$ -cylpentadienyl)(9- $\eta^5$ -  
fluorenyl)] zirkoniumdichlorid



[Dimethylsilyl-bis-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)]  
zirkoniumdichlorid





### 3 Einleitung

#### 3.1 Polyolefine – „State of the Art“

In der heutigen Zeit sind Kunststoffe aus dem Alltag der Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Durch stetige technische Innovation und Weiterentwicklung etablieren sich die Kunststoffe in immer neuen Anwendungsgebieten und überzeugen durch Materialeigenschaften, ökonomische und ökologische Aspekte.<sup>7, 8</sup> So haben sich insbesondere die Polyolefine, wie in Abbildung 3-1 gezeigt, als größte Massenkunststoffe mit einem Anteil von ca. 60 % (ca. 114 Mio t/a) an der Weltproduktion stark entwickelt. Entgegen den Prognosen der 70er und 80er Jahre weisen Materialien wie Polyethen (PE) und Polypropen (PP) aufgrund der enormen Weiterentwicklung ihrer Materialeigenschaften und des hervorragenden Preis/Leistungsverhältnisses seit zwei Jahrzehnten trotz konjunktureller Schwankungen eine durchschnittliche Steigerung von 5-8 % per anno am Markt auf.<sup>9</sup> Der Erfolg als „schnittfestes Erdöl“ ist zusätzlich durch die ubiquitäre Rohstoffverfügbarkeit des Erdöls, die Steigerung von Verfahrenseffizienz und Anlagengröße als auch durch die Verbesserung Energie- und Umweltbilanz bei der Entsorgung z. Beispiel durch Pyrolyse<sup>10-13</sup> oder Verbrennung begründet.

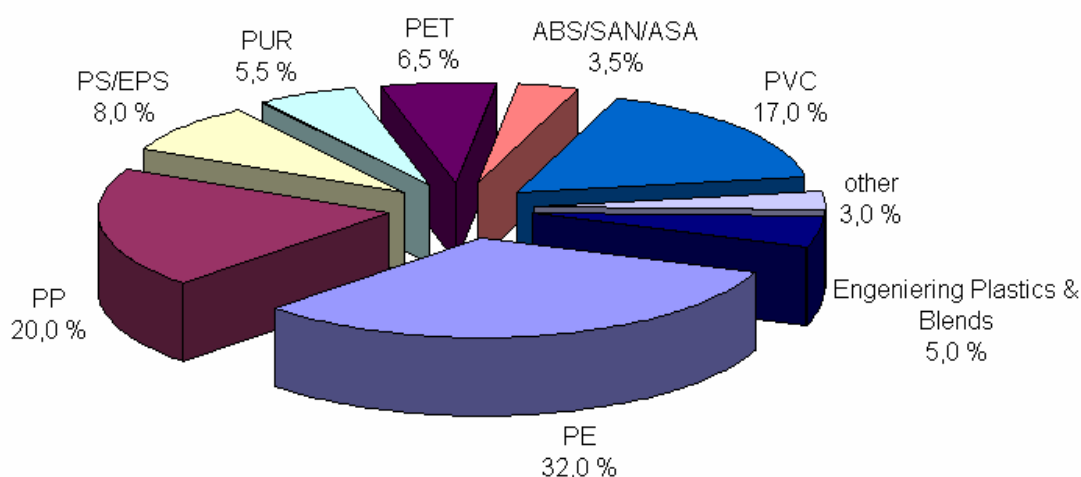


Abbildung 3-1: Anteil einzelner Kunststoffklassen an der Weltproduktion (Quelle: Plastics Europe Deutschland 2004, WG Statistics and Market Research).

Der größte Anteil an der großtechnischen Produktion von Polyolefinen weltweit nimmt die katalytische Polymerisation mit Ziegler-Natta<sup>14</sup> und Phillips<sup>15</sup> Katalysatorsystemen zur Herstellung von High Density Polyethen (HDPE), Polypropene (PP) und deren Copolymere mit höheren  $\alpha$ -Olefinen (LLDPE) ein. Im Gegensatz dazu ist der Anteil der durch Metallocen Katalyse hergestellte Polyolefine mit 7 % wesentlich geringer, gewinnt aber aufgrund der herausragenden Materialeigenschaft der Produkte in einem ständig wachsenden Markt immer mehr an Bedeutung. Der Vorteil dieser so maßgeschneiderten Kunststoffe zeigt sich in ihrem genau definierten Eigenschaftsprofil in Bezug auf Molmasse, Polydispersität und Mikrostruktur. Die Bedeutung des radikalischen ICI Verfahren<sup>16</sup> von 1937 zur Darstellung von Low Density Polyethen (LDPE) schwindet aufgrund des energetisch unvorteilhaften Verfahrens und der Unspezifität des Produktes. Polyolefine finden sich in unzähligen Anwendungen des Alltags wieder, angefangen von Verpackungen wie Folien oder Formstücke, Gebrauchsgegenständen im Haushalt wie Becher und Gerätegehäuse, in der Automobilindustrie in vielseitigen Bereichen als auch in Hightech Produkten wie Computer, Verbundmaterialien oder Elektronik.

Durch die Verbesserung des Eigenschaftsprofils in verschiedenste Richtungen konnten herkömmliche Materialien in vielen Bereichen ersetzt oder sogar in neue Anwendungsgebiete eingeführt werden. Hierzu gehören Eigenschaften aus dem mechanischen Anforderungsprofil wie Schlagzähigkeit, Härte oder Zugfestigkeit, aus der Optik wie Transparenz oder Farbigkeit aber auch Fließeigenschaften oder das Thermische Verhalten der Polymere. Exemplarisch ist in Abbildung 3-11 speziell für die Verpackungsindustrie in Bezug auf Polypropenfolien dargestellt und in Abschnitt 3.4 näher erläutert<sup>17</sup>.

Diese Weiterentwicklung der Materialeigenschaften beruhte einerseits auf der Zugänglichkeit durch neue Verfahrens – und Prozesstechnik als auch durch Neuentwicklung und Verbesserung der Katalysatorsysteme. Generell werden Polyolefine großtechnisch in Lösung -, Gasphase -, Masse - oder Suspensionspolymerisationen synthetisiert. Hierzu zählen Verfahren der Lösungspolymerisation wie der Loop Reaktor im Phillips – Particle Form Prozess sowie Polymerisationen in Suspensionen im Hoechst Prozess als auch Gasphasenprozesse wie der Unipol Prozess (Wirbelschicht) der Shell oder der Novolen Prozess der BASF. Die Katalysatoren betreffend wurde das System der heterogenen Ziegler Natta System bis hin zur 5. Generation (Abschnitt 3.2.1) in seiner Effizienz bis zur Perfektion ausgereizt und die Metallocene als homogene Systeme als 6. Katalysatorgeneration für

verschiedenste Aufbaureaktionen designed. (Abschnitt 3.2.2). So werden in Konkurrenz zu den klassischen Ziegler Natta Produkten mittlerweile auch im Bereich der HDPEs und LLDPEs nicht nur mit Dow Chemicals so genannter INSITE Technology Polymere wie Inspire®, Engage® und Affinity® hergestellt, sondern auch auf der Basis verschiedener Metallocene Produkte wie Metocene® (Basell), Achieve®, Exceed® (Exxon Mobil) und Finance® (Ato Fina). Darüber hinaus eröffnen diese neuen Katalysatoren aber auch Wege zur Herstellung von Polymeren, die den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Zu diesen Polymeren gehören syndiotaktisches Polystyrol (Xarec®, Idemitsu), syndiotaktisches Polypropen (Hostacen®, Ato Fina) ebenso wie Cycloolefincopolymere (Topas®, Ticona) und auch Ethen/Styrol-Copolymere (Dow).

### **3.2 Historische Entwicklung der katalytischen Polymerisation von $\alpha$ - Olefinen**

Vor der Entdeckung der katalytischen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts durch K. Ziegler und G. Natta wurde nur Ethen in einem radikalischen Hochdruck Prozess (ICI Verfahren) industriell zu LDPE umgesetzt. Innerhalb des energieintensiven Verfahrens, entwickelt 1935 bei ICI Chemicals<sup>16</sup>, wurde Ethen bei 500–1200 atm und einer Reaktortemperatur von 200–400 °C zu stark verzweigtem, wachsartigen PE verarbeitet. Copolymerisationen mit höhere  $\alpha$ -Olefinen waren jedoch nicht möglich.

#### **3.2.1 Ziegler - Natta Katalyse**

Revolutionär war daher die Entdeckung der katalytischen Synthese von Polyolefinen im Jahr 1954 von K. Ziegler bei moderaten Drücken (5–100 atm) und Reaktionstemperaturen. Die Aufbaureaktion wurde von Ziegler erstmals beim Überleiten von Ethen über Triethylaluminium, Titan-tetrachlorid und Spuren kolloidalen Nickels beobachtet und es wurde ein Polyethen als weißes, pulverartiges Produkt erhalten, das sich in den Eigenschaften von dem bekannten LDPE unterschied. K. Ziegler erkannte, dass durch die Insertionsreaktion



## Einleitung

erwähnen sind hierbei das von Phillips Petroleum<sup>15</sup> entwickelte System CrO<sub>3</sub> auf SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie das von der Standard Oil<sup>33</sup> verwendete, auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerte MoO<sub>3</sub>. Mit Phillips Katalysatoren wird heutzutage großtechnisch hochmolekulares PE höherer Dichte hergestellt.

Tabelle 3-1: Entwicklung der Ziegler Natta Katalysatoren bis zur 5. Generation<sup>34</sup>.

<i>Generation</i>	<i>Katalysatorsystem</i>	<i>Produktivität<sup>a</sup></i> <i>[kgPP/g Cat]</i>	<i>Isotaxie<sup>b</sup></i> <i>[wt%]</i>
1.	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + 0,33 AlCl <sub>3</sub> + Et <sub>2</sub> AlCl	0,8 – 1,2	90 – 94
2.	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + Et <sub>2</sub> AlCl	3 - 5	94 – 97
3.	TiCl <sub>4</sub> /Ester/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> /Ester	5 - 10	90 – 95
4.	TiCl <sub>4</sub> /Diester/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub> /Silan	10 - 25	95 – 99
5.	TiCl <sub>4</sub> /Diether/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub>	25 - 35	95 – 99

<sup>a</sup> Polymerisation in Hexan, 70 °C, 0,7 MPa, 4 h, H<sub>2</sub> zur Molekulargewichtskontrolle

### 3.2.2 Metallocene

Die in der Polyolefinsynthese als 6. Katalysatorgeneration bezeichneten Metallocene gerieten in den letzten Jahrzehnten erst vornehmlich in das Interesse der Wissenschaft, da diese als homogene Systeme beste Voraussetzungen für mechanistische Studien der katalytischen Olefinpolymerisation aufwiesen, verbreiteten sich aber aufgrund ihrer herausragenden Polymerisationseigenschaften auch immer mehr in industriellen Prozessen.

Die Aktivitäten von Metallocenen wie Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit bekannten Cokatalysatoren wie Aluminiumalkylen<sup>35, 36</sup> waren zu Beginn der Forschung Ende der 50er Jahre sehr niedrig und nicht annähernd vergleichbar mit den herkömmlichen heterogenen Ziegler Natta Katalysatoren. Der Durchbruch gelang Sinn und Kaminsky<sup>37, 38</sup> im Jahre 1976 durch die Entdeckung des Methylalumoxan (MAO) durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium.

Mit MAO als Cokatalysator konnten die Aktivitäten der homogenen Systeme in der Polymerisation von Ethen und höheren  $\alpha$  – Olefinen im Vergleich zu den geträgerten Ziegler Natta Katalysatoren weit übertroffen werden<sup>39</sup>.

Eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten der katalytischen homogenen Systeme ergaben sich nun aus der Synthese neuer Metallocene durch unterschiedliche Ligandstrukturen, Zentralatome oder Cokatalysatoren, die dann innerhalb der Aufbaureaktion die Koordination der prochiralen Monomere wie Propen durch ihre Ligandensphäre beeinflussten. Schon 1957 erklärte G. Natta, dass das Katalysatorzentrum eine chirale Umgebung aufweisen müsse, um eine reguläre Stereostruktur des Polymers zu generieren<sup>26</sup>. Eine entscheidende Weiterentwicklung gelang im Jahre 1982 Brintzinger durch die Synthese sterorigider, ansa Metallocene<sup>40, 41</sup>. Ewen konnte in seinen Arbeiten mit dem diastereomeren Gemisch eines von Brintzinger beschriebenen ansa Metallocens *rac/meso*-[En(4,5,6,7)-H<sub>4</sub>Ind<sub>2</sub>)TiCl<sub>2</sub>] in der Polymerisation von Propen nachweisen, dass die chirale *rac* Form des Katalysators isotaktisches und die achirale *meso* Form ataktisches Polypropen erzeugte<sup>42, 43</sup>. Kaminsky konnte in der Folge dann unter Verwendung der reinen *rac*-[En(4,5,6,7)-H<sub>4</sub>Ind<sub>2</sub>)TiCl<sub>2</sub>] hochmolekulares, isotaktisches Polypropen mit einer engen Polydispersität herstellen<sup>44, 45</sup>. Im Jahre 1988 gelang es dann Ewen und Razavi mit einem C<sub>s</sub>-symmetrischen Katalysator [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> Propen und höhere  $\alpha$ -Olefine syndiospezifisch zu polymerisieren<sup>46, 47</sup>. Basierend auf den oben erläuterten Erkenntnissen wurden zahlreiche weiterführende Katalysatorstrukturen untersucht und zusammenfassend in der Literatur beschrieben<sup>48-56</sup>.

Neben den reinen Metallocen Strukturen fanden auch abgewandelte Übergangsmetallkatalysatoren Anwendung in der Olefinpolymerisation. So entwickelten Dow Chemicals und Exxon<sup>57-59</sup> Anfang der neunziger Jahre die Klasse der Constrained Geometry Katalysatoren zur Homopolymerisation von Ethen, die auf Arbeiten von Bercaw in den Achtzigern beschriebenen Organoscandium Strukturen<sup>60</sup> basierten. Der Vorteil dieser Katalysatorklasse liegt in der offenen Struktur der aktivierten Spezies, die es zulässt sowohl sterisch anspruchsvolle Comonomere wie z. B. höhere  $\alpha$ -Olefine<sup>61, 62</sup>, Styrol<sup>63, 64</sup> oder Norbornen<sup>65</sup> als auch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung entstandene vinylische Endgruppen des eigenen Polymers zu verzweigten PE zu insertieren.

Jedoch nicht nur Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle wie Ti, Zr oder Hf brachten die Möglichkeit  $\alpha$  – Olefine zu polymerisieren, sondern auch Elemente der späten

Übergangsmetalle wie Pd, Ni oder Pt. So veröffentlichte M. Brookhart mitte der 90er Jahre Arbeiten über äußerst potente Nickel (II) und Palladium (II) Komplexen, die innerhalb eines Diiminokomplexes koordiniert waren. Diese Katalysatoren der späteren Übergangsmetalle weisen eine erheblich geringere Oxophilie auf und sind in der Lage funktionalisierte, vinylterminierte Comonomere mit reinen  $\alpha$ -Olefinen<sup>66, 67</sup> in einer Aufbaureaktion umzusetzen. Des Weiteren konnten auch katalytische Aktivitäten in der Ethen Polymerisation mit Nickel (0) - Komplexen nachweisen. Dies zeigte sowohl R. H. Grubbs in Arbeiten mit Nickel (0) – Salicylaldimin Komplexen<sup>68, 69</sup> als auch R. Soula in Nickel (0) Komplexen mit P,O-Chelatliganden<sup>70-72</sup>, die sogar in wässrigen Emulsionen noch aktiv waren. Innerhalb dieser Klasse seien auch noch die FI Katalysatoren<sup>73-76</sup> erwähnt, die späte Übergangsmetalle in Phenoxy-Imin Ligandensystemen einschließen. Mit diesen von Fujita et al bei der Mitsui entwickelten Katalysatoren können zahlreiche Copolymere als auch hochsyndiotaktische Polypropene mit extrem hohen Schmelzpunkten hergestellt werden.

### 3.3 Mechanistische Grundlagen der Metallocen Katalyse

#### 3.3.1 Cokatalysatoren – das Methylalumoxan (MAO)

Die Aluminiumalkyle fungieren in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation als Cokatalysatoren, die die Übergangsmetallspezies aktivieren. Voraussetzung hierfür sind neben einer schwachen Nucleophilie und einer hohen Lewisacidität auch eine sehr gute thermische und chemische Stabilität. Das Methylalumoxan, das durch partielle Hydrolyse vom Trimethylaluminium hergestellt wird, setzt sich im Allgemeinen aus den in Abbildung 3-3 gezeigten Struktureinheiten 1a-e zusammen. Man geht davon aus, dass daraus oligomere, lineare, cyclische oder käfigartige Überstrukturen gebildet werden, die sich je nach Herstellungsbedingungen in einem Molekulargewichtsbereich von 1000 – 1500 g/mol bewegen. Die exakte Struktur des MAO lässt sich bis heute jedoch noch nicht korrekt ermitteln, da durch das Vorhandensein von assoziativen und dissoziativen Gleichgewichten keine Untersuchung durch Röntgenstrukturanalyse möglich ist. Barron<sup>77</sup> konnte das Struktur analogon des <sup>tert</sup>Butylalumoxans isolieren und röntgenkristallographisch charakterisieren. Theoretische Berechnungen von Eilertsen<sup>78</sup> ergaben für MAO eine C<sub>3h</sub>

Symmetrie der Zusammensetzung  $\text{Me}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9$ , in der 17 % der Methengruppen verbrückt sind und sich durch Chlor austauschen lassen.

Außer den Alumoxanen werden auch borhaltige Verbindungen eingesetzt. Bei Reaktionen mit alkylierten Metallocenen können besonders Borate oder Borane der Form  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bzw.  $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  schwach koordinierende Anionen bilden und gleichzeitig die aktive Spezies stabilisieren<sup>79</sup>.

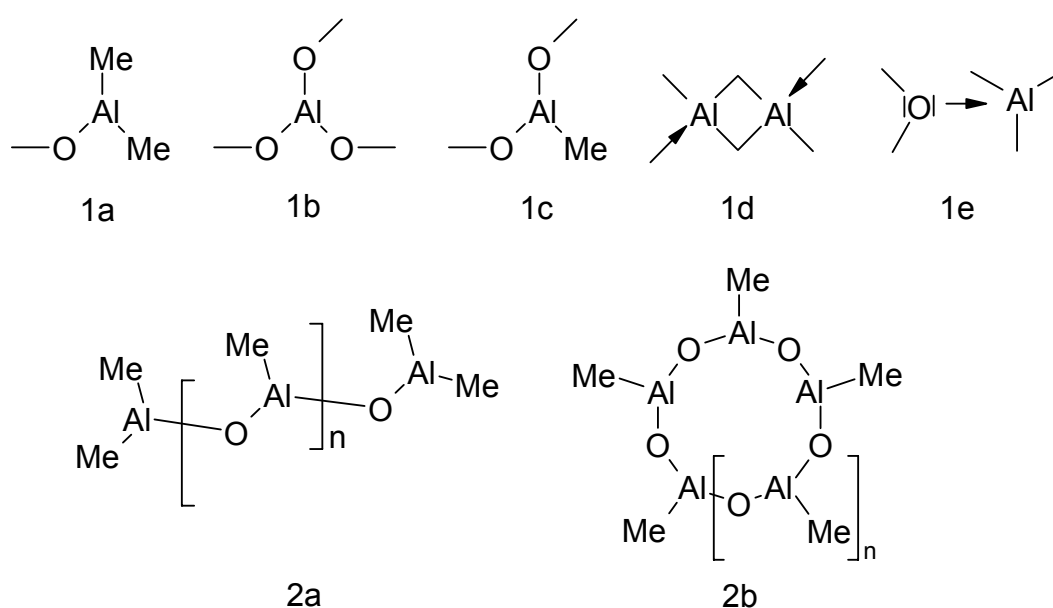


Abbildung 3-3: Abbildung 1a-e zeigen mögliche Strukturelemente des Methylalumoxans; 2a/b Lineare und Cyclische MAO-Oligomere

### 3.3.2 Aktive Spezies

Die Bildung der aktiven Spezies bleibt bis in die heutige Zeit ein nicht vollständig aufgeklärtes Phänomen. So begründeten Breslow und Dyachkowskii schon in den frühen Sechzigern aus Leitfähigkeitsmessungen der homogenen Spezies  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$  eine kationische Form  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}^+]$  als aktivierte Form des Katalysators<sup>80</sup>. Nach heutigem Verständnis erfolgt die Aktivierung über eine vollständige Substitution des Chlors aus dem Metallocen durch Methylgruppen des Cokatalysators und anschließender Abstraktion einer Methylgruppe zur aktiven, kationischen Spezies (Abbildung 3-4). Hierbei kann eine



hinreichende Stabilisierung durch das MAO sowohl als Kontaktionenpaar, als auch als getrenntes Ionenpaar vorliegen, wobei die zweite ausschließlich als polymerisationsaktive Spezies gilt<sup>81-83</sup>.

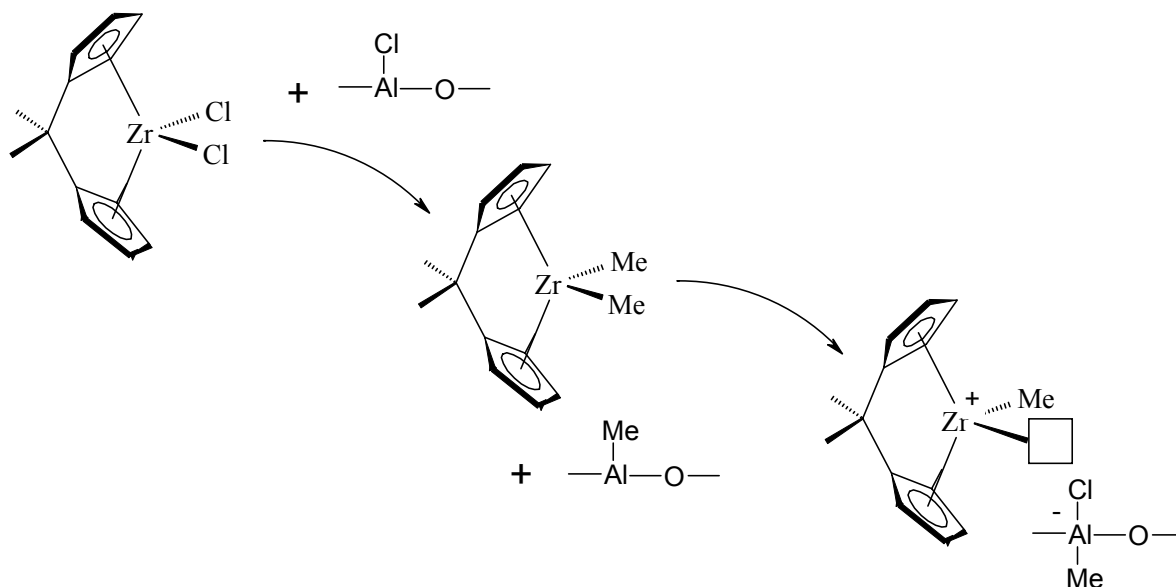


Abbildung 3-4: Aktivierungsmechanismus des Katalysators durch MAO.

Diese Stabilisierung des Metallocenkations kann ebenfalls über voluminöse Borane oder Borate erfolgen, wobei die Bildung der aktiven Spezies durch Methylierung zuerst über die klassischen Aluminiumalkyle erfolgt. Im Jahre 1985 gelang es Jordan, die für die Ethen-Polymerisation aktiven Spezies  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{THF})]^+$  und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Bn})(\text{MeCN})]^+$  zu isolieren und mittels des schwach koordinierenden Gegenion Tetraphenylborat NMR spektroskopische nachweisen<sup>84</sup>.

### 3.3.3 Mechanistische Betrachtung der Metallocenkatalyse von $\alpha$ - Olefinen

Frühe Betrachtungen wie die von Patat und Sinn aus den 60er Jahren gingen in der Übergangsmetallkatalysierten Metallocenkatalyse von einer Aufbaureaktion durch Insertionsreaktion über bimetallische Elektronenmangelverbindung aus<sup>85, 86</sup>. In der heutigen Zeit hat sich jedoch der durch theoretische Arbeiten postulierte monometallische Mechanismus von Cossee und Arlmann durchgesetzt<sup>87, 88</sup>. Die Theorie geht von einem

oktaedrisch koordinierten Metallzentrum aus, das nach der Umsetzung mit dem Cokatalysator als 14-Elektronen-Alkylkation vorliegt und vom MAO als Gegenion stabilisiert wird. Über die freie Koordinationsstelle des als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegendes Co-/Katalysatorsystem, die in cis-Stellung zur Alkylgruppe bzw. Polymerkette steht (1), koordiniert das  $\alpha$ -olefinische Monomer über eine koordinative  $\pi$ -Bindung (2). Hierbei wird im Folgenden die  $\sigma$ -Alkylbindung zum Metallzentrum soweit destabilisiert, dass die Insertion des koordinierten Monomers über einen viergliedrigen Übergangszustand (3) in die Bindung erfolgt (4). Nach erneuter Insertion eines Monomers wird der Ausgangszustand (1) wieder erreicht. Diese Theorie wird durch Arbeiten unter aluminiumorganylfreien Bedingungen von Jordan gestützt, in der der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  mit  $\text{AgBPh}_4$  zu der polymerisationsaktiven Spezies  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$  umgesetzt wurde<sup>84</sup>.

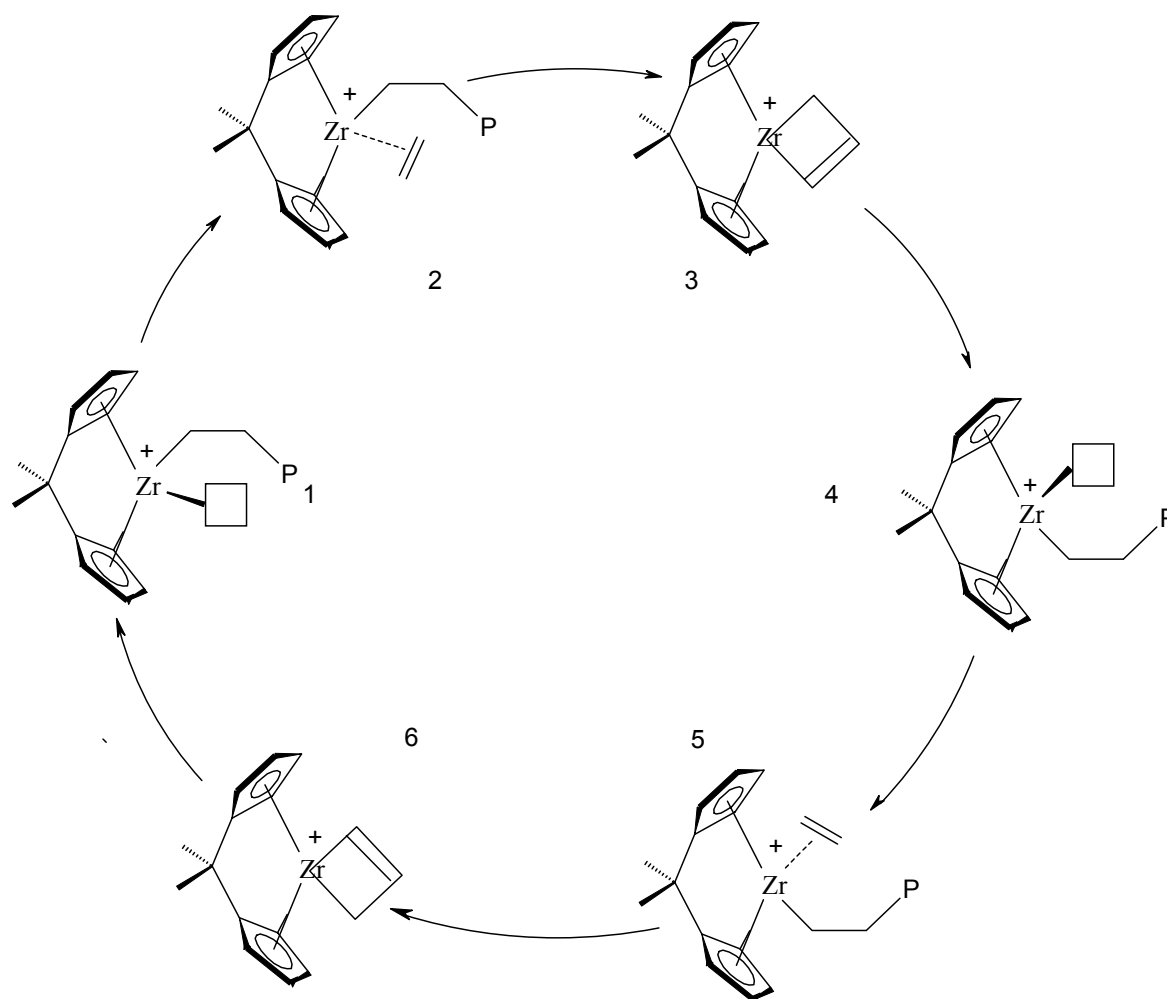


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung des Insertionsmechanismus der katalytischen Olefinpolymerisation.

Daneben veröffentlichten Green und Rooney Arbeiten über mechanistische Studien, die von einem metathetischen Insertionsmechanismus ausgehen<sup>89</sup>. Brookhart und Green<sup>90, 91</sup> vereinigten beide Theorien und postulierten, dass keine komplette Übertragung des  $\alpha$ -Wasserstoffs bis zur Bildung eines Metall-Carben-Komplexes, wie von Rooney vorerst angenommen, erfolgt, sondern dieser nur über agostische Wechselwirkungen das aktive Zentrum beeinflusst. In diesem Zusammenhang zeigte Brinzinger, dass das aktive Zentrum aufgrund von  $\beta$  – oder  $\gamma$  – agostischen Wechselwirkungen mit der Alkylkette stabilisiert wird. Weiterführende Arbeiten von Ziegler zeigten, dass eine „backside attack“ des Monomers zwar möglich, jedoch gegenüber dem „frontside attack“ energetisch stark benachteiligt ist. Aufgrund der Homogenität der Polymere in Bezug auf deren Polydispersität ( $P_D \sim 2$ ) innerhalb einer Schulz Flory Verteilung lässt jedoch auf ein einheitliches Polymerisationszentrum schließen.

In Abbildung 3-6 sind mögliche Abbruchreaktionen der Metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation aufgeführt, wobei der Abbruch über die  $\beta$ -Hydrideliminierung in der Ethenpolymerisation die wahrscheinlichste ist. Bei Homo- und Copolymerisationen höherer  $\alpha$ -Olefine finden häufig ebenso Abbruchreaktionen unter Alkylübertragungen statt, die dann als vinylidenische oder vinylenische Endgruppen zu finden sind<sup>32</sup>.

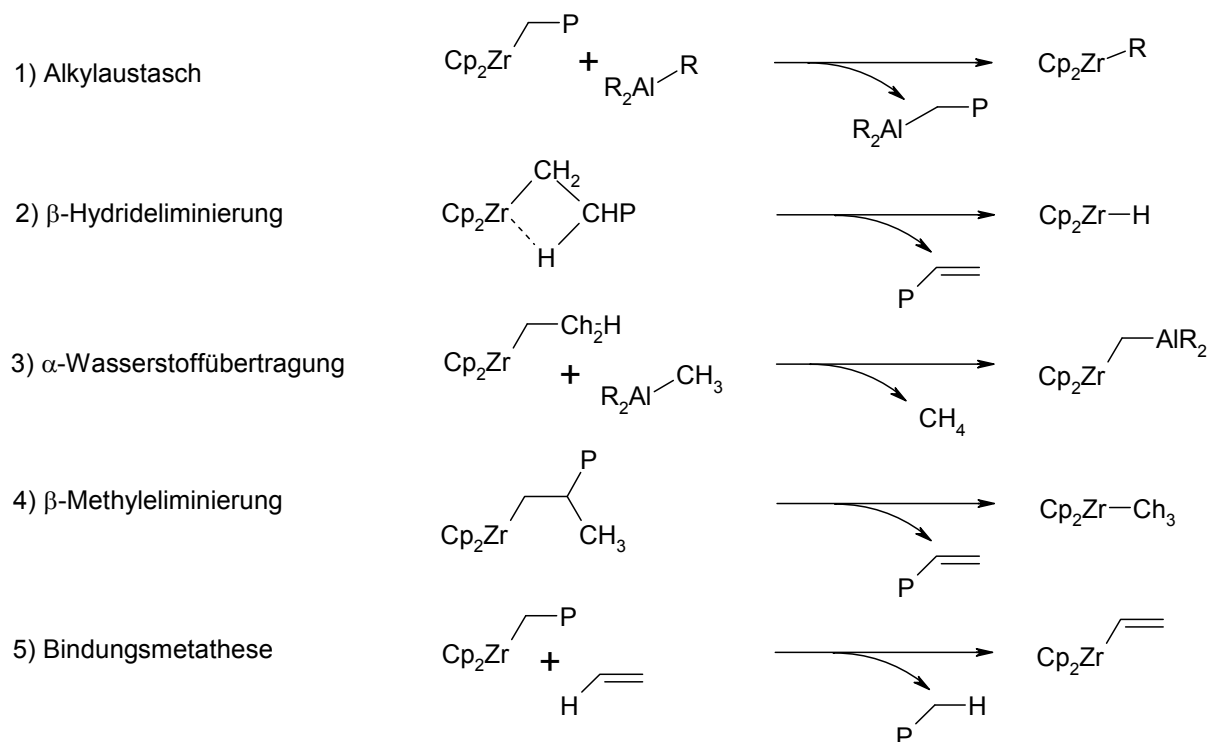
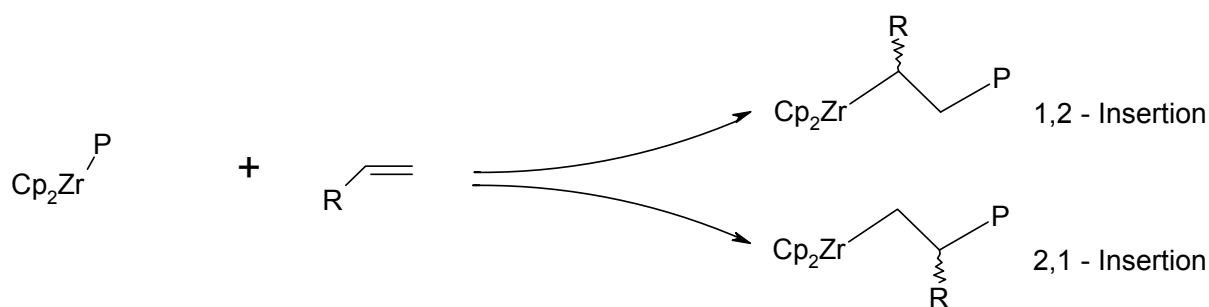


Abbildung 3-6: Abbruch – und Übertragungsreaktion in Metallocenkatalyse.

Die Mikrostruktur der Polyolefine wird während der Reaktion sowohl von der Regiospezifität der Insertion als auch von Stereokontrolle der wachsenden Polymerkette beeinflusst.

Die Regiospezifität bei der Insertion prochiraler Monomere in der Metallocenkatalyse ergibt sich aus den Möglichkeiten der Insertion (Abbildung 3-7). Als energetisch begünstigt und unter moderaten Polymerisationsbedingungen als bevorzugt gilt die 1,2 – Insertion (Primäre Insertion). Der Anteil der sekundären 2,1 - Insertion, als energetisch benachteiligte Variante, steigt bei höheren Polymerisationstemperaturen an. Da die weitere Insertion eines Monomers im folgenden jedoch kinetisch stark gehemmt ist, führt diese vermehrt zum Kettenabbruch über  $\beta$ -Hydrid- oder  $\beta$ -Methyl-Eliminierung<sup>32</sup>. Aus diesem Zusammenhang lässt sich die häufige Abhängigkeit sinkender Molmassen bei hohen Polymerisationstemperaturen begründen.

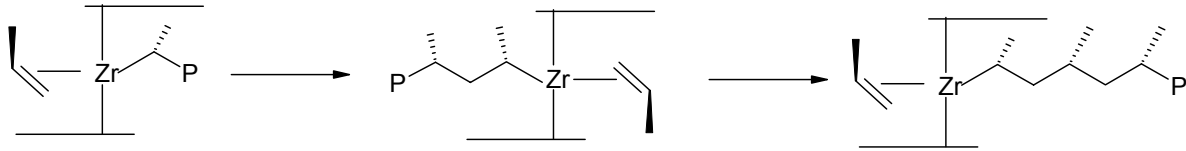


**Abbildung 3-7: Regiospezifität der 1,2 – Insertion bzw. 2,1 – Insertion.**

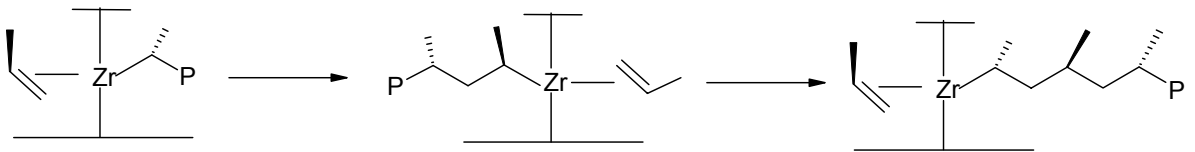
Man geht in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation von zwei möglichen Mechanismen aus, wie die stereospezifische Information eines prochiralen Monomers wie Propen auf das Polymer übertragen werden kann. Zum einen kann die Übertragung der stereospezifischen Information des prochiralen Monomers ausschließlich über die Ligandensphäre der katalytischen Spezies erfolgen. Je nach Komplexsymmetrie können unterschiedliche Koordinationen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien gebildet werden, so dass folglich bevorzugt diastereomere Übergangszustände mit niedrigster Energie gebildet werden. So ergeben sich aus diesen Betrachtungen des „enantiomorphic site control“ Mechanismus für  $C_2$  - Symmetrien des aktiven Zentrums isospezifische-, für  $C_s$  symmetrische Katalysatoren syndiospezifische- und für  $C_{2v}$  bzw.  $C_1$  - Punktgruppenzugehörige Metallocene

aspezifische Polymere (Abbildung 3-8)<sup>92</sup>. Dies zeigt sich in der <sup>13</sup>C NMR Analyse wie in Abbildung 3-9 Pentadensequenzen „mrrmm + mmrrm“<sup>42</sup>.

C<sub>2</sub> - Symmetrie



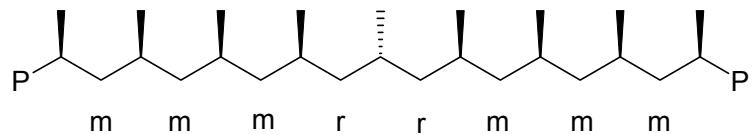
C<sub>s</sub> - Symmetrie



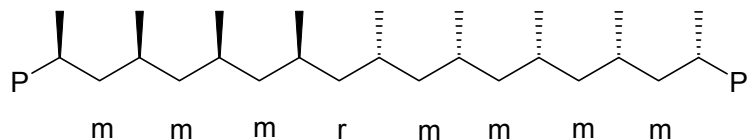
**Abbildung 3-8: Schematische Darstellung zum Aufbau von syndiotaktischem PP mit C<sub>s</sub> - bzw. isotaktischem PP mit C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocenen**

Betrachtet man im Gegensatz dazu die Insertion eines prochiralen 1-Alkens über den „chain end control“ Mechanismus, so bildet die zuletzt insertierte Monomereinheit den bestimmenden Faktor für die stereochemische Insertion des nachfolgenden Monomers. Hieraus folgt, dass ebenfalls bei achiralen Katalysatoren geordnete Mikrostrukturen bei der Polymerisation höherer  $\alpha$ -Olefine erhalten werden können. Aus der Betrachtung der Sequenzanalyse ergibt sich dann nach einer Fehlinsertion einer prochiralen Monomereinheit eine Umkehr der Konfiguration der Polymerkette, das sich über <sup>13</sup>C NMR Experimente als „mmrrm“ Pentade bestimmen lässt ( Abbildung 3-9 )<sup>93</sup>.

Enantiomorphic Site Control



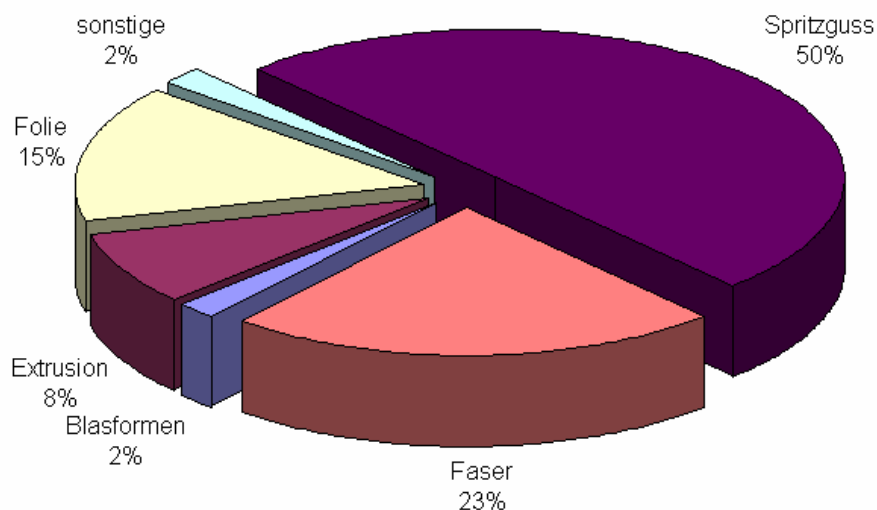
Chain End Control



**Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Diadensequenzen des Enantiomorphic Site Control und Chain End Mechanismus**

### 3.4 Polypropylen – ein Kunststoff mit Potential

Trotz immer größer werdenden Produktionsanlagen und einer abnehmenden Anzahl von Produzenten bewahrt Polypropylen weiterhin seine Vielseitigkeit und ist mit einer Produktion von etwa 38 Millionen Tonnen im Jahr 2000 weltweit ein Massenkunststoff mit großem Potential. Etwa die Hälfte wird in Spritzgussanwendungen umgesetzt, die andere Hälfte Extrusions- oder Blasformanwendungen, Fasern und Folien verarbeitet<sup>34</sup>. Die Anwendungen liegen bevorzugt in der Automobil-, Elektro- und Haushaltsgeräteindustrie sowie in Verpackungen aller Art. Der Gesamtverbrauch an Polypropylen im Jahr 2003 in Westeuropa liegt bei 7,8 mio t/a mit einem Zuwachs von 12 % seit dem Jahr 2000, das über dem durchschnittlichen Wachstum von 8 % der allgemeinen Thermoplasten liegt. Der Pro Kopf Verbrauch von PP für Europa und Nordamerika liegt bei 20 kg und wird in Prognosen im Jahr 2010 auf 25 kg anwachsen<sup>94, 95</sup>. Vier der fünf wichtigsten Hersteller von PP in Europa – Basell (2,7 mio t/a), Borealis (1,65 mio t/a), Innovene (1,3 mio t/a, früher BP/Solvay), Total Petrochemicals (1,1 mio t/a, früher Atofina) und Sabic (0,85 mio t/a, früher DSM) – finden sich auch unter den größten Produzenten weltweit.



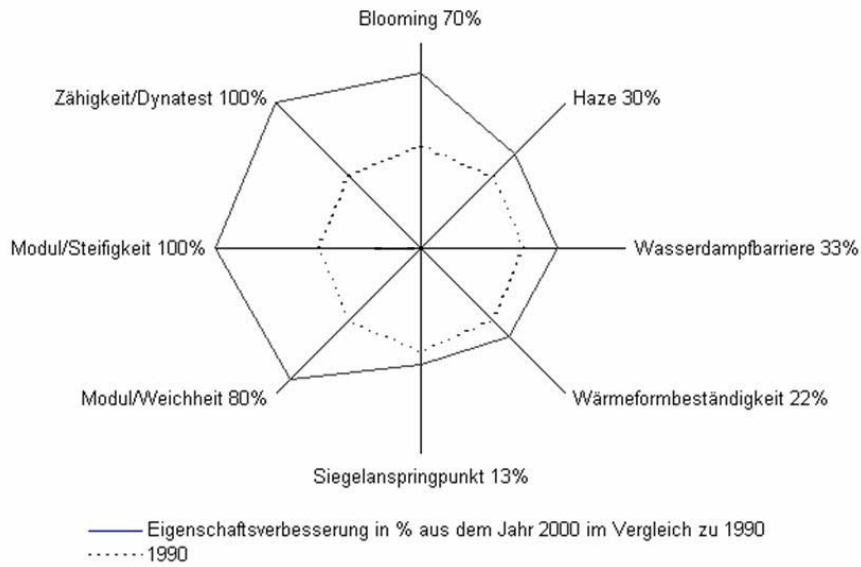
**Abbildung 3-10: Polypropylenverarbeitungs – und Anwendungsschwerpunkte in der EU, Nordamerika und Japan aus dem Jahr 2004.**

Gründe für den fortschreitenden Erfolg des Polypropylen finden sich im Polymerdesign und Modifizierung, so dass in immer mehr Anwendungen Werkstoffe wie Glas, Papier und Stahl durch Polypropylene substituiert werden<sup>34</sup>. In der momentanen großtechnischen Produktion von Polypropylenen werden hauptsächlich heterogene Ziegler Natta Systeme mit unterschiedlichen internen und externen Donatoren (Tabelle 3-1) verwendet, wobei der untergeordnete Anteil der Single Site Systeme aufgrund ihrer hervorragenden Polymerisationseigenschaften stetig steigt. So zeigt sich ebenso eine Weiterentwicklung der Produktions- und Prozessführung zu größeren und vielseitigeren Anlagen. Neueste Technologieentwicklungen finden Anwendung im Borstar PP (Borealis), das als multimodales Herstellungsverfahren in Verbindung mit einem neuen Katalysatorensystem eine flexible Verfahrenstechnik bietet, die breite Eigenschaftsprofile des Produkte innerhalb einer Anlage exakt auf Kundenwünsche variieren lässt, oder beim kostengünstigen Spherizone-Prozess der Basell.

Im Polymerdesign setzt sich der Trend in der Erweiterung der mechanischen, thermischen, haptischen und optischen Materialeigenschaften fort. Dazu gehören beispielsweise verbesserte Schlag-/Steifigkeits-Balance auch bei tiefen Temperaturen wie die Softell-Produktfamilie der Basell, die sich durch Flexibilität, Weichheit und Belastbarkeit vergleichbar mit Weich PVC auszeichnen. Ihren Einsatz finden sie beim Automobil-Interieur bis hin zu Hygienefolien. Neben ihren mechanischen Eigenschaften wie Schlagzähigkeit weisen Produkte wie Borclear RB707CF (Borealis), Borpact SG930MO (Borealis) oder Clyrell EC140R höchsten Glanz und Transparenz auf und finden vielseitige Anwendung in der Folien- und Verpackungsindustrie. So zeigt Abbildung 3-11 die Verbesserung des Eigenschaftsprofils von CAST Folien im Vergleich der Jahre 1990 und 2000<sup>17</sup>. Aber auch in Modifikation durch neue Synthesen sind Fortschritte gemacht worden. So sind seit einigen Jahren schäumbare langkettenverzweigte Polypropylene bekannt, die in kürzester Zeit in die Verpackungs- und Automobilindustrie Einzug gehalten haben. Polypropylene sind in der Lage ein breites Spektrum an Additiven aufzunehmen, das von Farbpigmenten bis zu Flammschutzmitteln und Füllstoffen reicht. Hierbei werden große Erwartungen in die Erhöhung von Steifigkeit und Wärmformbeständigkeit bei Nanocomposites auf PP Basis gesetzt. Da diese Materialien relativ preisintensiv sind, sind auf dem Markt momentan hauptsächlich Microcomposites mit Füllstoffen mittlerer Korngröße  $< 5 \mu\text{m}$  wie Borcom (Borealis) verfügbar. Mit PP Composites dieser Art lassen sich zum Beispiel bei Stoßfängern

## Einleitung

im Automobilbereich Gewichtseinsparungen von bis zu 24 % bei gleichbleibender Steifigkeit und Schlagzähigkeit erzielen<sup>96-98</sup>.



**Abbildung 3-11: Erzielte Verbesserung von PP-Castfolien: Vergleich 1990 zu 2000 ( gemessen an einer 50  $\mu\text{m}$  – Folie ).<sup>17</sup>**



### 4 Aufgabenstellung

In der alltäglichen Anwendung von Polyolefinen sind Copolymere aus Ethen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen nicht mehr wegzudenken. Sie repräsentieren einen stetig wachsenden Markt, deren Anwendungsprofil als Thermoplasten zwischen streng linearem HDPE und dem stark verzweigtem radikalisch hergestelltem LDPE einzuordnen ist und leicht durch Comonomergehalt und -art im Polymer variiert werden kann. So werden heutzutage standardmäßig enorme Mengen an LLDPE's aus Ethen mit höheren Alkenen wie 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Okten katalytisch hergestellt, deren Monomere aus dem Erdöl gewonnen werden.

Trotz immer größer werdendem Marktanteil des Polypropens mit einer Weltjahresproduktion von mehr als 38 Millionen Tonnen im Jahr 2000 finden die Copolymere von Propen und höheren  $\alpha$ -Olefinen in der Forschung und Anwendung nur wenig Beachtung. Dabei ergibt sich für diesen Massenkunststoff durch die katalytische Synthese unter Berücksichtigung der Mikrostruktur des Copolymeren in Bezug Stereoregularität ein riesiges Potential. So können teilkristalline Materialien wie isotaktisches Polypropen, das zum Großteil durch Ziegler - Natta Katalysatoren hergestellt wird und sich durch hohe Steifigkeit und Härte als herausragender Konstruktionswerkstoff auszeichnet, schon durch geringe Comonomergehalte sowohl im thermischen als auch im mechanischen Verhalten stark beeinflusst werden. Dadurch könnten Härte und Steifigkeit variabel erniedrigt, aber im Gegenzug Elastizität, Transparenz und Schlagzähigkeit durch amorphe Bereiche erhöht werden. Dies gilt auch für das syndiotaktische Polypropen, das ausschließlich durch Metallocenkatalyse zugänglich ist. Im Umkehrschluss lässt sich vermuten, dass durch die Insertion kristallisierender Seitenketten in ausreichender Anzahl in einen ataktischen, amorphen Polypropenbackbone eine neue Art von thermoplastischen Elastomeren hervorbringen lässt, die Hart- und Soft-Domains besitzen und momentan nur durch Blockcopolymere zugänglich sind.

Neben den Kurzkettenverzweigungen durch die Copolymerisation mit den genannten höheren 1-Alkenen sind ebenfalls Langkettenverzweigungen von großem Interesse. In hochmolekularen, linearen Polyethenen haben schon geringste Anteile an Langkettenverzweigungen, das eine Seitenkettenlänge oberhalb der Verschlaufungsmolmasse

impliziert, einen großen Einfluß auf die Prozessierbarkeit der Polymere. So kann die Schmelzviskosität durch einen minimalen Verzweigungsgrad der hochmolekularen Produkte signifikant erniedrigt werden, ohne die Produkteigenschaften wie hohe Schmelzpunkte und Kristallinitäten als auch sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen und Chemikalien zu beeinflussen.

So sollen im Rahmen dieser Arbeit verzweigte Polypropene durch Copolymerisation mit höheren  $\alpha$ -Olefinen hergestellt werden, die die vorangehend beschriebene Lücke schließen. Für diese Synthese so gearteter Copolymere besitzt die Metallocen Katalyse optimale Voraussetzungen, da durch die Wahl des Katalysators sowohl iso- und syndiotaktische als auch ataktische Mikrostrukturen des Polypropens zugänglich sind und bei hohen Aktivitäten maßgeschneiderte Produkte mit hohem Comonomergehalten synthetisiert werden können. Um den Effekt der Seitenketten abschätzen zu können und die Möglichkeit kristalliner Domänen bei ausreichendem Einbau zu wahren, soll das höchste kommerziell erhältliche  $\alpha$ -olefinische Comonomer ( $C_{26-28}$ ) von CP Chem, USA, das als eine aus einem Erdölschnitt gewonnene Wachsfraction eingesetzt wird, mit den Zirkonocenen *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (I), [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (F2) und [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(9-Flu)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (J) und Propen copolymerisiert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen dann längerkettige ethenbasierte Oligoethene mit den Katalysatoren [Me<sub>2</sub>Si(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> und [Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> über einen breiten Molmassenbereich variierend synthetisiert werden, die aufgrund der  $\beta$ -Hydrideliminierung als bevorzugten Abbruchmechanismus vinylterminierte Endgruppen besitzen und so als Comonomere in der Copolymerisation mit Metallocenen wieder zugänglich sind. Ausgehend von den Erkenntnissen aus dem ersten Teil, sollen nun im Folgenden die katalytischen Modellsysteme mit Propen und makromeren Strukturen in einer Copolymerisation umgesetzt werden. Das Copolymer muss aus dem bimodalen Produkt isoliert und der Verzweigungseinfluss durch NMR Spektroskopie, GPC, DSC, SEC MALLS und Rheologie charakterisiert werden.

## 5 Hauptteil

### 5.1 Copolymerisation von Propen mit $\alpha$ - olefinischen Wachsen ( $C_{26-28}$ )

#### 5.1.1 Allgemeines

Wie einleitend schon dargestellt, ist die Copolymerisation mit höheren  $\alpha$ -Olefinen ein effizientes Mittel zur Synthese neuer maßgeschneiderter Polymere. So können schon wenige kurze Ketten die Materialeigenschaften im Vergleich zu den Homopolymeren stark beeinflussen. Die Möglichkeit der Modifikation von Polyethenen durch Copolymerisation mit höheren  $\alpha$ -Olefinen bis hin zum Hexacosene ist in der Literatur in Bezug auf lineare<sup>99-108</sup>, cyclische<sup>109-112</sup> und andere Comonomere<sup>113-117</sup> hinreichend beschrieben. Großtechnisch wird dies bei der Herstellung diverser LLDPE's schon weitgehend sowohl durch Ziegler-Natta als auch mittels Metallocen - Katalyse technisch angewandt und vermarktet<sup>118, 119</sup>.

Im Gegensatz dazu fanden die Copolymere von Propen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen nur wenig Beachtung in der Forschung der letzten Jahrzehnte. Henschke et al. untersuchten die unter Verwendung des  $C_2$  – symmetrischen Katalysators  $[Et(Ind)_2]HfCl_2/MAO$  hergestellten Copolymere von Propen mit 1-Buten bis zum 1-Dodecen. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität nur gering von der Variation des Comonomers beeinflusst wird, das thermische Verhalten jedoch stark vom Einbau des Comonomers in den isotaktischen Backbone abhängt, wobei hier ein Einfluss der Seitenkettenlänge nicht beobachtet werden kann<sup>2</sup>. Eine intensive <sup>13</sup>C NMR Analyse isotaktischer Propen Copolymere (1-Buten-, 1-Okten, 3-Methyl-Buten) wurde von Sacchi und Tritto 2003 dargestellt, in der eine Störung der Stereoregularität nach einer Comonomerinsertion gezeigt werden konnte, die aber ebenfalls nicht von der Seitenkettenlänge abhängt. Mit ansteigendem Verzweigungsgehalt wächst auch der Anteil von ataktischen Blöcken, wobei aber nur geringe Comonomerblockstrukturen detektiert wurden. Das Einbauverhalten ist im untersuchten Bereich ebenfalls unabhängig von der Comonomerlänge. Das Einbauverhalten zeigt auch hier wie von Henschke schon beschrieben keine Abhängigkeit von der Comonomerlänge<sup>120, 121</sup>. B. Poon et al. zeigten an Propen/Hexen

Copolymeren, das analog zu Ethen/ $\alpha$ -Olefin Copolymeren<sup>122</sup> bei geringen Comonomerinsertionen das Kristallisationsverhalten gestört und der Schmelzpunkt stark erniedrigt wird. Bei den Untersuchungen wurden mit Single Site Katalysatoren synthetisierte Propen/Hexen Copolymeren von Dow Chemical mit einem Einbau von bis zu 30 mol% Hexen beschrieben, die bei hohen Comonomergehalten im PP Backbone einen zweiten Schmelzpeak zeigten, der mit steigenden Hexenanteil an Intensität zunimmt. Dies ist auf eine fransenartige Kristallisation der ethenbasierten Seitenketten zurückzuführen und konnte mittels zeitabhängigen SAXS, WAXS und AFM Experimenten dargestellt werden<sup>4</sup>. In aktuellen Arbeiten von Piel und Kaminsky aus dem Jahre 2005 konnten diese Erkenntnisse bestätigt werden und zusätzlich mittels DSC und mechanischen Analysen eine Abhängigkeit der Kristallisation und der Dicke der lamellaren Schichten der Seitenketten von Länge und Anzahl in Copolymeren aus Ethen mit 1-Octen, 1-Dodecen, 1-Octadecen und 1-Hexacosene nachgewiesen werden<sup>123</sup>. Quijada et al. zeigten neben der Synthese von isotaktischen Propen/1-Hexen und Propen/1-Octadecen Copolymeren mit  $C_2$  symmetrischen Systemen  $[R^1(R^2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ( $R^1 = \text{Et}, \text{SiMe}_2; R^2 = \text{H}, 2\text{-Me}$ ) auch die Erzeugung verzweigter PP's mit syndiotaktischer Mikrostruktur unter Verwendung  $C_s$  symmetrischer Metallocene  $[\text{R}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  ( $R = \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>3</sup>.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, das längste verfügbare  $\alpha$  – olefinische Comonomer (Tabelle 6-1), das momentan kommerziell erhältlich ist, mit Propen innerhalb einer Copolymerisation umzusetzen und hierbei durch die Wahl der Symmetrie des Katalysators iso-, syndio- und ataktische Mikrostrukturen im Polypropenbackbone zu erzeugen. Die synthetisierten Copolymere wurden mittels GPC, DSC und NMR analysiert und sollen im Folgenden auch als Modellsysteme für die katalytische Copolymerisation von makromeren Strukturen mit Propen zu langkettenverzweigten Produkten dienen.

### 5.1.2 Copolymerisation/Materialien

Für die Variation der Backbonemikrostruktur wurden für die Copolymerisationen die Katalysatoren F2, I und J, die in Abbildung 5-1 dargestellt sind, gewählt. Der  $C_2$  symmetrische Katalysator *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (1) erzeugt isotaktische-

der  $C_s$  symmetrische  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (2) syndiotaktische- und der  $C_1$  symmetrische  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(9\text{-Flu})_2]\text{ZrCl}_2$  (3) hochmolekulare ataktische Mikrostrukturen des Polypropens.

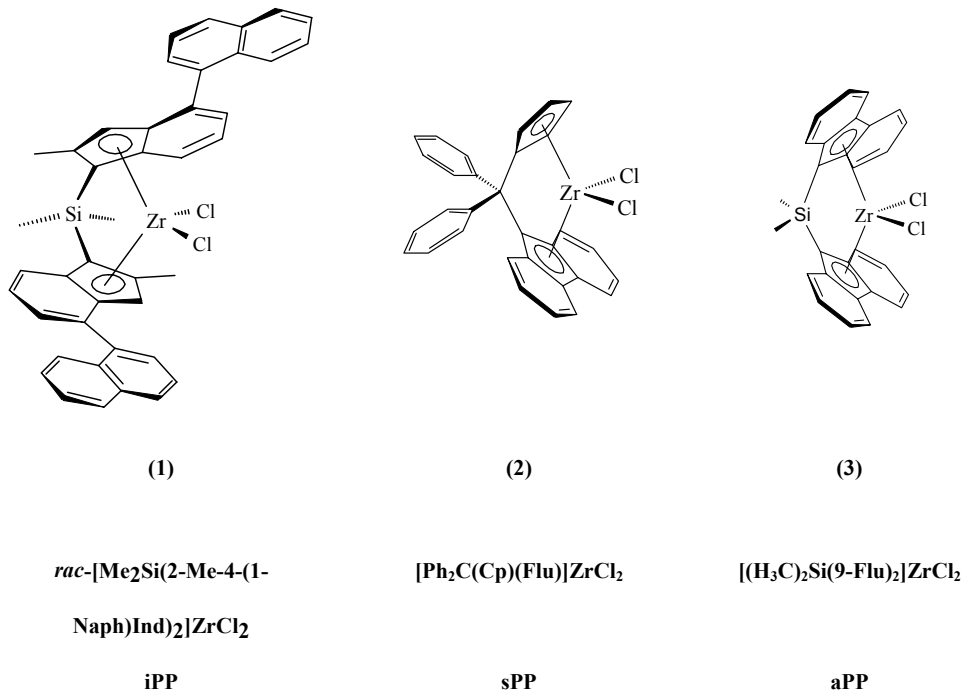


Abbildung 5-1: Verwendete Metallocene I, F2 und J zur Generierung unterschiedlicher Backbone Mikrostrukturen.

Alle Polymerisationen wurden bei einer Polymerisationstemperatur von 45 °C und einer Gesamtmonomerkonzentration von 1 mol/l in 400 ml Toluol durchgeführt. Alle Katalysatoren wurden mit MAO als Cokatalysator aktiviert. Die Hexacosenanteil wurde auf jeweils 0 – 40 mol% im Ansatz eingestellt und die Polymerisationszeit wurde zwischen 30 – 180 min variiert. Der Umsatz des Comonomers unter 5% gehalten, um quasistationäre Bedingungen garantieren zu können. Auf einen höheren Anteil als 46,6 mol% Hexacosene im Ansatz wurde verzichtet, da schon eine beträchtliche Viskositätssteigerung des Reaktionsansatzes zu erkennen war und daher die Reaktionslösung nicht mehr als ideal angesehen werden kann. Die Monomerkonzentration im Reaktionsansatz würde dann nicht mehr von der Löslichkeit in Toluol, sondern von der Diffusion durch das Polymer abhängen und bei sich ändernder Viskosität zu Konzentrationsschwankungen führen. Die Copolymerisationsbedingungen und –ergebnisse sind in Tabelle 5-1 und im Anhang

## Hauptteil - Copolymerisation von Propen mit $\alpha$ – olefinischen Wachsen

zusammenfassend dargestellt. Eingehende Polymerisationsabläufe sind im Abschnitt 6.3.2.1 Polymerisationsversuche näher erläutert.

**Tabelle 5-1: Allgemeine Ergebnissübersicht der der Copolymerisationsversuche von Propen mit  $\alpha$ -olefinischen Wachsen (C<sub>26-28</sub>).**

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>Feed</i> <sub>wax</sub> <sup>2)</sup> [mol%]	<i>Zeit</i> <sup>3)</sup>	<i>Aktivität</i> <sup>4)</sup>	<i>X</i> <sub>wax</sub> [mol%]	<i>X</i> <sub>wax</sub> [wt%]	<i>M</i> <sub>w</sub> [g/mol]	<i>P</i> <sub>D</sub>
1	1	0	30	300 000	0	0	640 000	1,75
2	1	4,7	30	279 000	1,07	8,79	548 000	1,96
3	1	9,3	30	252 000	2,63	19,39	245 000	1,86
4	1	18,6	45	225 000	6,49	38,20	287 000	1,97
5	1	28,0	45	196 900	8,49	45,24	328 000	2,01
6	1	37,3	45	195 600	14,92	60,96	390 000	2,19
7	2	0	45	11 160	0	0	342 000	1,72
8	2	4,7	45	12 840	0,92	7,64	415 000	1,73
9	2	9,3	45	12 000	2,34	17,58	384 000	1,64
10	2	14,0	45	11 100	2,56	18,96	459 000	1,67
11	2	28,0	120	5 333	10,21	50,31	435 000	1,68
12	2	46,6	120	2 373	18,08	66,28	488 000	1,72
13	3	0	150	6 918	0	0	35 200	2,1
14	3	5	150	7 277	0,52	4,45	159 000	2,4
15	3	10	150	6 060	2,36	17,71	146 000	2,4
16	3	20	180	4 669	4,02	27,16	156 000	2,4
17	3	30	180	3 400	9,78	49,12	214 000	2,3
18	3	40	180	1 715	15,3	61,66	210 000	2,2

<sup>1)</sup> Katalysatorkonzentration:  $c(\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2 (1)) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ,

$c([\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2 (2)) = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $c([\text{(H}_3\text{C)}_2\text{Si}(9\text{-Flu)}_2]\text{ZrCl}_2 (3)) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

<sup>2)</sup> Gesamtmonomerkonzentration 1 mol/l bei T<sub>p</sub> = 45 °C

<sup>3)</sup> Polymerisationszeit t<sub>p</sub> [min]

<sup>4)</sup>  $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{C}_{\text{monomer}}^{-1}$

### 5.1.3 Aktivitäten

In Abbildung 5-2 ist die Aktivität als Funktion des Comonomeranteils an Hexacosen im Ansatz für die jeweiligen Katalysatoren F2, I, und J dargestellt. Im Allgemeinen ist ein Absinken der Aktivität bei steigendem Comonomeranteil im Ansatz im Vergleich zu den Homopolymerisationen für alle drei Katalysatorsysteme zu beobachten. Die Aktivität des Katalysator I sinkt von 300000  $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{c}_{\text{monomer}}^{-1}$  auf 195600  $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{c}_{\text{monomer}}^{-1}$  bei einem Comonomeranteil von 37,3 mol%, Dies ist durch die verringerte Insertionsgeschwindigkeit einer Propen- oder Comonomereinheit nach der Insertion eines Comonomers zu erklären und beruht auf der sterischen Hinderung der Hexacosenseitenkette im Gegensatz zum Propen. Die absoluten Aktivitäten der Katalysatoren F2 und J liegen im Vergleich zum Katalysator I wesentlich niedriger, zeigen aber bei geringen Anteilen Hexacosene im Ansatz (<5 mol%) einen Comonomereffekt. Bei diesem synergistischen Effekt ist ein Ansteigen der Aktivität bei kleinen Anteilen von Hexacosene im Ansatz zu erkennen und sind in der Literatur für Metallocene schon beschrieben<sup>1, 124, 125</sup>. Die absoluten Werte sind ebenfalls noch in Tabelle 5-1 aufgeführt.

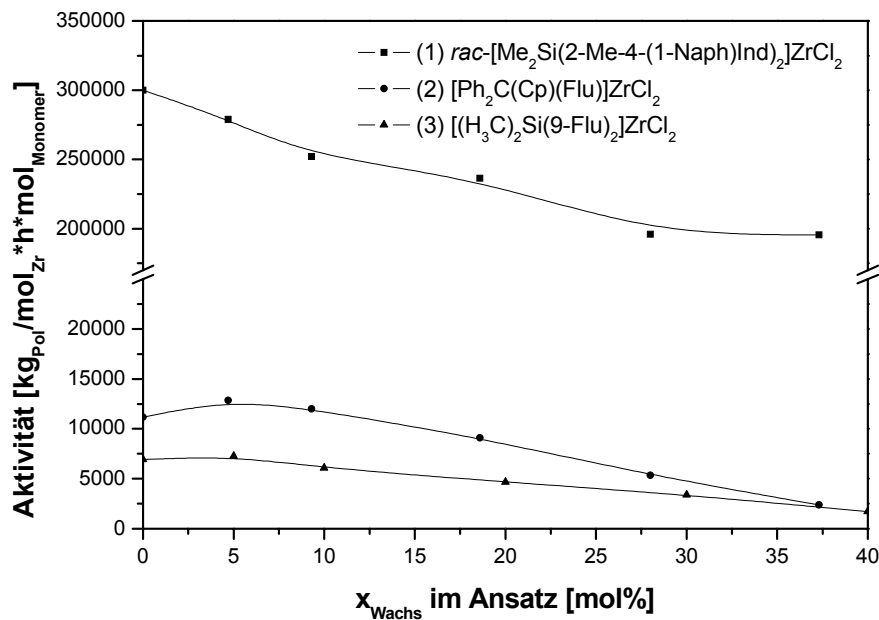


Abbildung 5-2: Darstellung der Aktivität in Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration im Ansatz.

### 5.1.4 Molmassen

Die Molmassen für die drei Copolymerisationsserien sind Abbildung 5-3 in Abhängigkeit vom Einbau im Copolymer dargestellt. Für den Katalysator I ist eine Erniedrigung des Molekulargewichtes von 640000 g/mol auf 245000 g/mol bis zu einem Comonomeranteil von 6,5 mol% im Copolymer zu beobachten. Dies lässt sich über den sterischen Anspruch des Katalysators durch die hohe Substitution mit Methyl- und Naphtyl-Reste am Ligandensystem begründen, so dass die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruches nach einer Comonomerinsertion wesentlich ansteigt, da der Bereich um das aktive Zentrum räumlich stark eingeschränkt wird<sup>53, 126</sup>. Im Folgenden steigt das Molekulargewicht wieder leicht bis auf 390000 g/mol bei einem Einbau von 14,9 mol% an. Im Gegensatz dazu zeigen die geringer substituierten Katalysatorsystem mit einer  $C_s$  - und  $C_1$  - Symmetrie im Vergleich zu den Homopolymeren zu Beginn einen starken Anstieg der Molmassen und bei höheren Comonomeranteilen im Copolymer ein Annähern an einen konstanten Wert für den untersuchten Bereich.

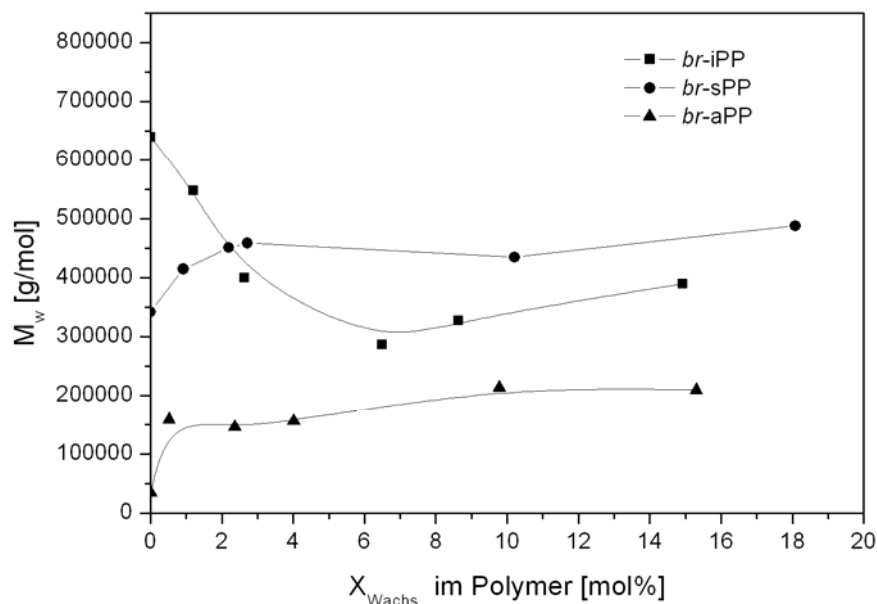


Abbildung 5-3: Darstellung der Molmasse in Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration im Polymer.



Der Katalysator F2 erreicht dieses Plateau nach einem Einbau von 3 mol% Hexacosene im Copolymer mit einer Molmasse von 459000 g/mol. Die Serie der hochmolekularen ataktischen Proben hat dieses schon nach einem Einbau von 0,5 mol% erreicht und steigt nur noch leicht von 150000 – 210000 g/mol. Dies ist jedoch im Vergleich zum Homopolymer mit 35000 g/mol eine Versechsfachung des Molekulargewichtes. Die Polydispersitäten liegen wie erwartet im Bereich  $P_D \sim 2$ , wobei die iso- und syndiotaktischen Copolymer tendenziell niedriger ( $P_D = 1,7-2$ ) und die der ataktischen Serie mit  $P_D \sim 2,4$  eher geringfügig höher liegt (Tabelle 5-1).

### 5.1.5 Mikrostruktur

Die Analyse der Mikrostruktur der dargestellten Copolymere erfolgte über  $^{13}\text{C}$  NMR Experimente, sowohl als  $^1\text{H}$  Breitband entkoppelte, DEPT135 als auch IGATED Messung. Die einzelnen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffe zeigen sich extrem sensitiv gegenüber den jeweiligen stereogenen Zentren im Polymer, so dass durch Kombination eine sehr detaillierte qualitative Zuordnung und quantitative Auswertung zur Bestimmung des Comonomergehaltes im Produkt möglich wird. Ein weiterer Vorteil dieser Produktklasse ist die Möglichkeit der getrennten Betrachtung des Polypropenbackbons und der Seitenkettensignale, da diese im Gegensatz zu länger verzweigten Polyethenen separiert vorliegen.

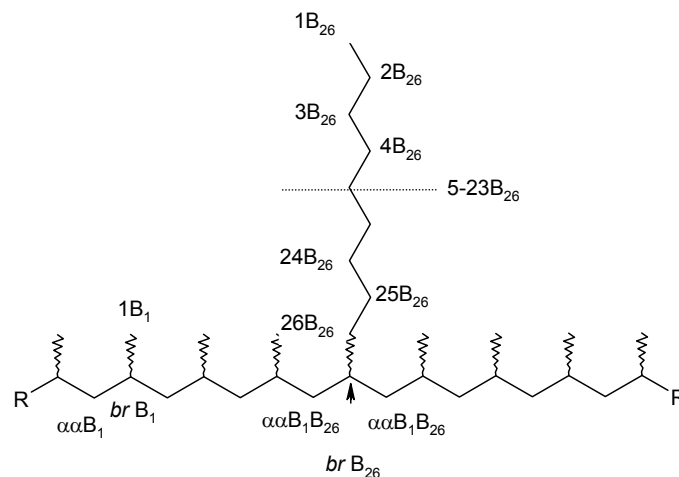


Abbildung 5-4: Generelle Nomenklatur verzweigter Polypropene nach Galland, Usami and Takayama<sup>127-</sup>

Die Nomenklatur erfolgte nach den Arbeiten von Galland, Usami und Takayama für verzweigte Polyolefine<sup>127-129</sup>. Die Kohlenstoffe werden im Allgemeinen mit  $xyB_n$  deklariert. Die Kohlenstoffe im Polypropenbackbone werden mit griechischen Buchstaben (x,y) gekennzeichnet, die die Entfernung zum nächsten Verzweigungspunkt darstellen. Der Indize n beschreibt die Seitenkettenlänge. Die Seitenkettensignale werden mit arabischen Lettern gekennzeichnet, welche mit der Methylgruppen am Kettenende als 1 beginnen. Eine Allgemeine Übersicht der Signalzuordnung ist in Abbildung 5-4 und Tabelle 5-2 gegeben.

Tabelle 5-2: Signalzuordnung aus <sup>13</sup>C NMR Experimenten für Propen/Wachs Copolymere

<b>Signal (Nr.)</b>	<b>Carbon</b>	<b>br-iPP [ppm]</b>	<b>br-sPP [ppm]</b>	<b>br-aPP [ppm]</b>
<b>Hauptkette</b>				
1	$\alpha\alpha B_1$	46,45	47,19	46,25 – 47,83
2	br B <sub>1</sub>	28,80	28,39	28,40
3	1B <sub>1</sub>	21,91	20,36	20,04 – 21,87
4	br B <sub>26</sub>	33,76	33,26	33,33
5	$\alpha\alpha B_1 B_{26}$	43,87	44,42	43,93 – 44,63
<b>Seitenkette</b>				
6	26B <sub>26</sub>	33,93	34,66	33,93
7	25B <sub>26</sub>	27,07	26,62	26,78
8	24B <sub>26</sub>	30,44	30,51	30,47
9	5-23B <sub>26</sub>	29,92	29,92	29,92
10	4B <sub>26</sub>	29,54	29,54	29,54
11	3B <sub>26</sub>	32,17	32,17	32,17
12	2B <sub>26</sub>	22,88	22,88	22,88
13	1B <sub>26</sub>	14,20	14,20	14,20

Die in Tabelle 5-2 gezeigten Verschiebungen einzelnen Kohlenstoffe sind in Abbildung 5-5 in spektriform ergänzend für die verschiedenen Mikrostrukturen der Copolymere mit vergleichbaren Comonomergehalten dargestellt (Abbildung 5-5: Copolymere 3 (I,  $c_{\text{Hexacosene}} = 2,63 \text{ mol\%}$ ) , 9 (F2,  $c_{\text{Hexacosene}} = 2,36 \text{ mol\%}$ ) und 15 (J,  $c_{\text{Hexacosene}} = 2,34 \text{ mol\%}$ )).

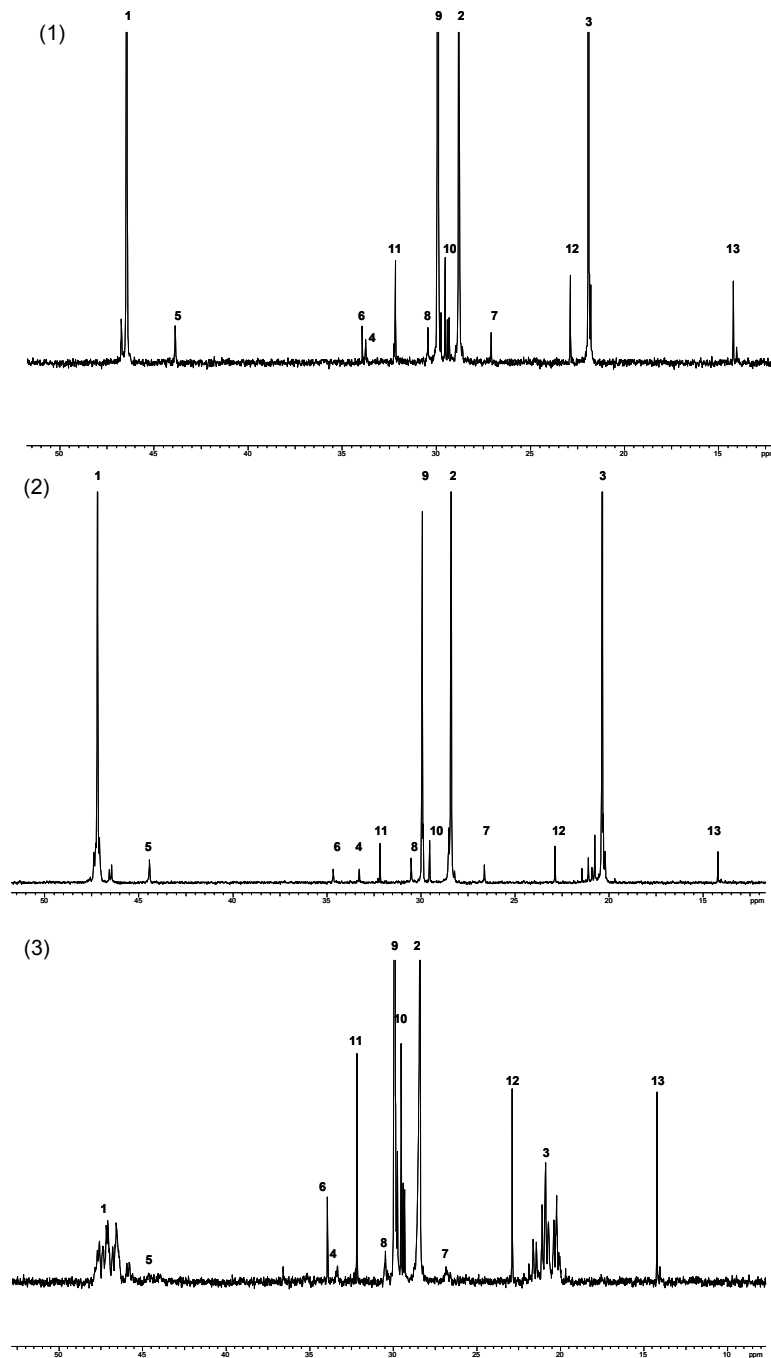


Abbildung 5-5: Darstellung von  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren der Propen/Wachs Copolymere unterschiedlicher Backbone Taktizität ((1) syndiotaktisch, (2) isotaktisch, (3) ataktisch).

Die Signale des Polypropen Backbones sind als Signale 1 ( $-\text{CH}_2-$ ), 2 ( $-\text{CH}-$ ) und 3 ( $-\text{CH}_3$ ) zugeordnet. Aus den  $^{13}\text{C}$ -DEPT135-Experimenten lassen sich die Verzweigungskohlenstoffe (4) als Methingruppen bei 33,76 ppm (br-iPP), 33,26 ppm (br-

sPP) und 33,33 (br-aPP) ppm eindeutig identifizieren. Die Signale der ethenbasierten Seitenketten lassen sich in drei Bereiche aufteilen. So ist bei einer chemischen Verschiebung bei 29,92 ppm der Hauptteil der Seitenkettenkohlenstoffe (5-23B<sub>26</sub>) enthalten und kann bei den vorhandenen gerätetechnischen Voraussetzungen auch nicht weiter aufgelöst werden. Allerdings können die Kohlenstoffe am Verzweigungsende 1B<sub>26</sub> – 4B<sub>26</sub> und die Kohlenstoffe in Nachbarschaft zum Verzweigungspunkt analog zu Literatur bekannten Arbeiten ebenfalls zugeordnet werden<sup>3, 4, 120, 127</sup>. In den dargestellten Produkten ist keine Blockbildung des Comonomers zu erkennen, die wie Poon in Zusammenarbeit mit der DOW für die Copolymerisation von Propen beschrieben hat<sup>4</sup>.

Der Comonomeranteil im Polymer wurde über die Intensität der Verzweigungskohlenstoffe *br* B<sub>26</sub> (4) oder über die Signale der dazu benachbarten Methylengruppen  $\alpha\alpha$ B<sub>26</sub> (1) bestimmt, da hier jeweils zwei Kohlenstoffe in der Auswertung berücksichtigt werden und bei niedrigen Einbauten zu besseren Ergebnissen führen. Die Auswertung erfolgte über <sup>1</sup>H Breitbandentkoppelte Experimente. Der Einfluß des NOE Effektes wurde stichpunktartig überprüft, zeigte sich jedoch mit Intensitätsunterschieden von  $\Delta I < 5\%$  als vernachlässigbar. Der Anteil des Comonomers im Polymer wurde nur auf den Backbone bezogen ausgewertet ohne die Methylseitenketten mit einzubeziehen, wodurch sich die Einbauraten auch mit LLDPE vergleichen lassen.

**Formel 5-1: Berechnung des Comonomergehaltes an Hexacosen im Copolymer (  $M_{\text{Propen}} = 42$  /gmol;  $M_{\text{Hexacosen}} = 378$  g/mol).**

$$n_{\text{Hexacosen}} = \frac{I(\text{br}B_{26})}{I(\text{aa}B_1) + I(\text{br}B_1) + I(\text{br}B_{26}) + I(\text{aa}B_{26})} \cdot 1000 \cdot 0,2 \quad [\text{mol}\%]$$

$$W_{\text{Hexacosen}} = \frac{n_{\text{Hexacosen}} \cdot m_{\text{Hexacosen}}}{n_{\text{Hexacosen}} \cdot m_{\text{Hexacosen}} + (100 - n_{\text{Hexacosen}}) \cdot m_{\text{Propen}}} \cdot 100 \quad [\text{wt}\%]$$

Die Bestimmung des Comonomereinbaus im Polymer erfolgte nach Formel 5-1 und ist in Abbildung 5-6 als Funktion des Hexacosengehaltes im Ansatz sowohl als Mol- als auch als Gewichtsanteil in Prozent für alle drei Serien dargestellt. Generell steigt wie erwartet der Anteil an Hexacosene im Copolymer mit steigendem Comonomergehalt im Ansatz an. Das Einbauverhalten der drei Katalysatoren variiert nur in geringem Maße. Weder die Änderung

der Symmetrie des Katalysator noch die Substitution des Ligandensystems zeigen hier einen signifikanten Einfluß auf das Insertionsverhalten. Dieses Verhalten ist in der Literatur auch für andere Katalysatorsysteme und kürzerkettigen Comonomeren bei analogen Polymerisationsbedingungen schon beschrieben.<sup>3, 100, 120, 121</sup> Die verwandten Katalysatorsysteme zeigen bei einem Comonomeranteil von 9,3 - 10 mol% im Ansatz schon einen Einbau von 2,36 – 2,64 mol% Hexacosen im Copolymer. Es wurden maximale Insertionsraten von 14,9 – 18,1 mol% Hexacosene erreicht, das aber 61 – 66 wt% ethenbasierter Anteile im Copolymer entspricht.

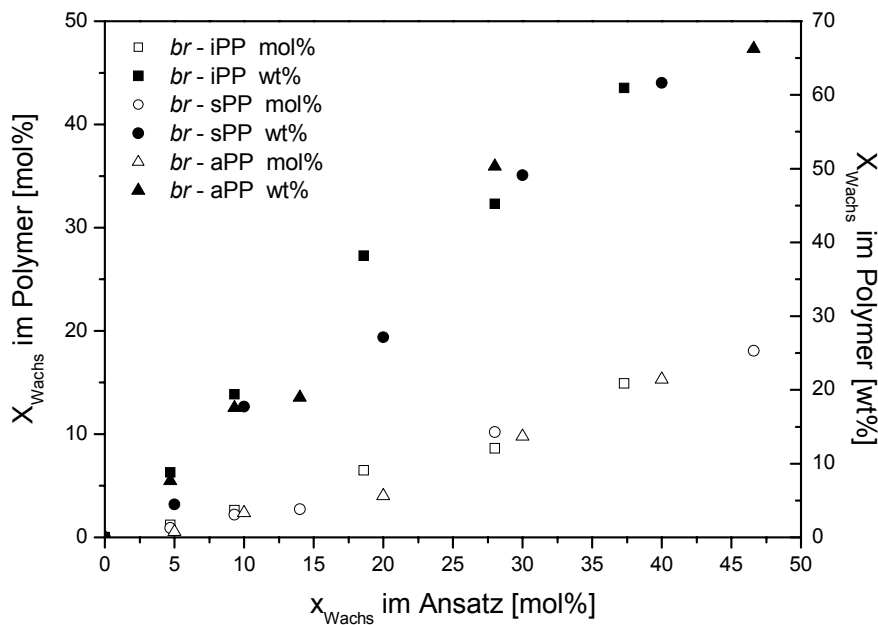


Abbildung 5-6: Darstellung des Comonomereinbaus in Abhängigkeit von der Stoffmenge Wachs im Ansatz.

Die Mikrostruktur des Polypropenbackbones wurde auf Pentaden Niveau ausgewertet, um den Einfluss des insertierten Comonomers auf die Taktizität des Copolymers quantifizieren zu können. Die absoluten Daten sind in

Tabelle 5-3 dargestellt. Wie erwartet sinkt die Stereoregularität für die isotaktischen und syndiotaktischen Copolymere mit steigendem Hexacosenanteil im Polymer. Dieses Phänomen ist schon in arbeiten von Sacchi et al. für die Propen Copolymere mit 1-Penten bis

1-Octen beschrieben worden<sup>120</sup>. So führt die Störung des folgenden Monomers durch das zuletzt ein zuletzt insertiertes Comonomer zu ataktischen Sequenzen die mit steigendem Comonomergehalt drastisch zunehmen. Dieser Effekt wird noch durch den Einbau nichtlinearer Comonomere wie 4-Methyl-Penten im Vergleich zum linearen 1-Penten verstärkt.

Tabelle 5-3: Bestimmung der Mikrostruktur auf Pentadenniveau.

Kat.	$X_{Pol}$	Pentaden [%]								
		<i>mmmm</i>	<i>mmmr</i>	<i>rmmr</i>	<i>mrmr+rrmr</i>	<i>mmrr</i>	<i>rmrr</i>	<i>mrrm</i>	<i>rrrm</i>	<i>rrrr</i>
		21,91 <sup>a)</sup>	21,79 <sup>a)</sup>	21,43 <sup>a)</sup>	20,89 <sup>a)</sup>	21,09 <sup>a)</sup>	20,76 <sup>a)</sup>	20,19 <sup>a)</sup>	20,24 <sup>a)</sup>	20,36 <sup>a)</sup>
1	0	>99,99	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1,07	96,03	3,97	0	0	0	0	0	0	0
1	2,63	92,62	7,27	0	0,11	0	0	0	0	0
1	6,49	83,31	15,11	0	1,58	0	0	0	0	0
1	8,49	77,71	19,64	0	2,65	0	0	0	0	0
1	14,92	59,52	36,94	0	3,54	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	2,03	2,52	0	3,32	2,19	89,93
2	0,92	0	0	0	2,01	3,57	1,79	3,85	4,08	84,7
2	2,34	0	0	0	2,89	3,81	5,74	3,26	2,43	82,16
2	2,56	0	0	0	1,23	2,98	8,04	4,41	2,57	80,77
2	10,21	0	0	0	3,89	4,77	17,65	2,81	1,85	69,03
2	18,08	0	0	0	5,07	4,41	11,35	3,46	15,21	60,5
3	0	2,22	7,71	6,16	24,61	11,98	11,86	5,79	16,78	12,89
3	0,52	2,03	7,17	6,23	16,09	21,09	12,62	5,95	16,3	12,52
3	2,36	2,18	7,74	6,42	12,52	24,15	12,65	5,75	16,57	12,02
3	4,02	1,67	7,63	5,53	12,11	22,71	15,26	6,38	16,14	12,57

Die stereoregulären rrrr-Pentaden der syndiotaktischen als auch die mmmm-Pentaden der isotaktischen Copolymers nehmen mit wachsendem Anteil an Wachs im Polymer drastisch ab. Wie zu erwarten war, hat der Comonomergehalt in den mit Katalysator 3 synthetisierten hochmolekularen ataktischen Produkten keinen weiteren Einfluss auf die Mikrostruktur, da diese auf statistischen Insertionswahrscheinlichkeiten beruht.

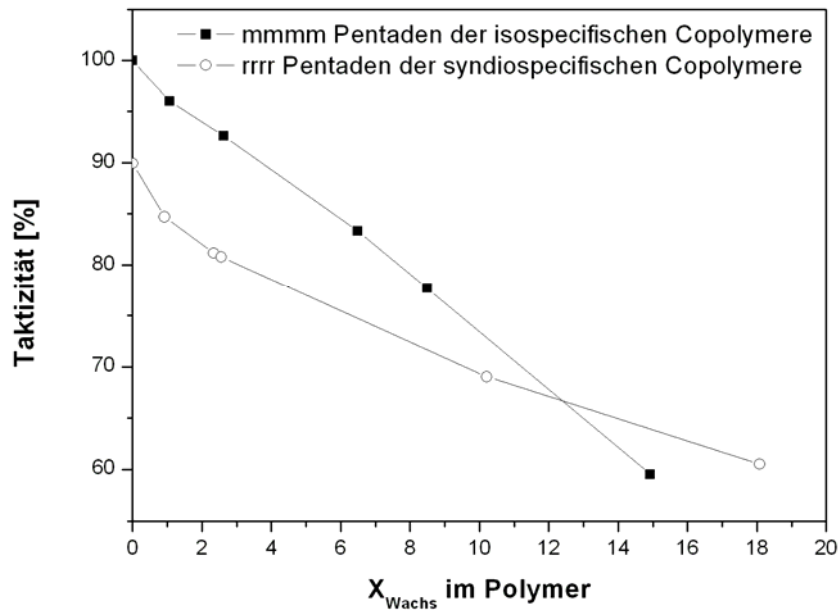
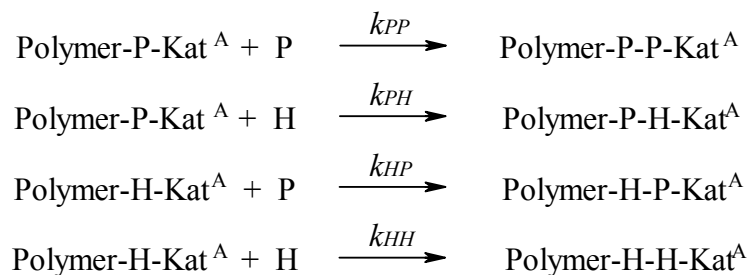


Abbildung 5-7: Darstellung der mmmm – und rrrr – Pentaden in Abhängigkeit vom Comonomereinbau.

In Abbildung 5-7 ist der Comonomergehalt in Abhängigkeit von der Taktizität für die Serien mit dem Katalysator I und F2 dargestellt. Die Isotaxie des mit Katalysator I dargestellten Copolymers sinkt schon bei geringen Anteilen Hexacosens sehr stark. So zeigt sich bei einem Comonomergehalt von 6,49 mol% im Polymer im Vergleich zum Homopolymer (mmmm- Pentade > 99,99 %) ein Absinken auf 83,31 % bis hin zu einem Verlust von ca. 40% Isotaxie bei 14,91 mol% Comonomergehalt im Polymer. Durch die Auswertung nach Pentaden ist eine Störung der stereoregulären Propeninsertionen durch das zuletzt insertierte Hexacosen, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, zu erkennen. In Analogie dazu verhält sich die Copolymerisationsreihe, die mit dem Katalysator F2 zu syndiotaktischen Produkten führte. Ebenso ist eine Verringerung der Stereoregularität mit dem steigendem Anteil an Hexacosen im Polymer verknüpft. Bei einem Comonomergehalt von 10,21 mol% im Polymer sinkt die Taktizität im Vergleich zum Homopolymer von 89,93 % auf 69,03 mol%. Generell ist der Einfluss im Vergleich zum Katalysator I jedoch geringer bei höheren Einbauraten.

### 5.1.6 Copolymerisationsparameter nach Markov

Das von Markov entwickelte Copolymerisationsmodell ist das zur Zeit am häufigsten genutzte. Dieses Modell geht von einem reinen Retentionsmechanismus aus, das sowohl die Insertion unter Änderung der Seite als auch die Isomerisierung ohne Insertion vernachlässigt. Bekannt sind Markov-Modelle nullter, erster und zweiter Ordnung, die sich in der Annahme unterscheiden, wie viele zuvor insertierte Monomereinheiten Einfluss auf die Insertion des nächsten Monomers haben. Das Markov-Modell 0. Ordnung beinhaltet keinen Einfluß der zuvor insertierten Monomereinheit, so dass die Struktur der wachsenden Polymerkette keinen Einfluss auf die Insertion des folgenden Monomers hat. Die Mikrostruktur des Copolymers ist demnach nur von den Monomerverhältnissen im Ansatz abhängig und führt zu einer statistischen Verteilung des Comonomeren im Produkt. Das Markov-Modell 1. Ordnung setzt einen Einfluß der zuletzt insertierten Monomereinheit auf die folgende Insertion voraus. Daraus ergeben sich für das Kettenwachstum die in dargestellten zu betrachtenden Teilreaktionen:



**Formel 5-2: Reaktionsmechanismen nach Markov 1 ( mit H = Hexacosen; P = Propen).**

So lassen sich unter Vernachlässigung von Start- und Abbruchreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Insertion von Propen und Hexacosen bestimmen:

$$\begin{array}{l}
 - \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [\text{P}] + k_{HP} \cdot [\text{Polymer-H-Kat}^A] \cdot [\text{P}] \\
 - \frac{d[\text{H}]}{dt} = k_{PH} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [\text{H}] + k_{HH} \cdot [\text{Polymer-H-Kat}^A] \cdot [\text{H}]
 \end{array}$$

**Formel 5-3: Reaktionsgeschwindigkeiten des Polymerwachstums durch die Insertion von Propen oder Hexacosen ( mit H = Hexacosen; P = Propen).**



Die Konzentration der aktiven propen- bzw. hexacosenterminierten Zentren wird als stationär konstant angenommen:

$$\frac{d[\text{Polymer-P-Kat}^A]}{dt} = \frac{d[\text{Polymer-H-Kat}^A]}{dt} = 0$$

$$\text{daraus folgt: } k_{HP} \cdot [\text{Polymer-H-Kat}^A] \cdot [P] = k_{PH} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [H]$$

**Formel 5-4: Bestimmung der polymerisationsaktiven Zentren nach dem Bodensteinschen Stationaritätsprinzip.**

Aus Formel 5-4 kann die Gleichung der Copolymerisation von Propen und Hexacosen für das Markov-Modell 1. Ordnung abgeleitet werden:

$$\frac{d[H]}{d[P]} = \frac{[H]}{[P]} \cdot \frac{\frac{k_{HH} \cdot [H]}{k_{HP} \cdot [P]} + 1}{\frac{[H]}{[P]} + \frac{k_{PP}}{k_{HP}}}$$

**Formel 5-5: Copolymerisationsgleichung für Propen und Hexacosen (mit H = Hexacosen, P = Propen).**

Aus Formel 5-6 kann nun unter Berücksichtigung der bestimmten Copolymerisationsparameter  $r_H$  und  $r_P$  in Abhängigkeit von der Monomierzusammensetzung im Reaktionsansatz bestimmt werden.

$$x_H = \frac{r_H \cdot \frac{x_H}{1 - x_H} + 1}{r_H \cdot \frac{x_H}{1 - x_H} + r_P \cdot \frac{1 - x_H}{x_H} + 2}$$

**Formel 5-6: Bestimmung des Einbaus von Hexacosen in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses im Ansatz unter Verwendung der Copolymerisationsparameter  $r_H$  und  $r_P$ .**

Bei der Auswertung nach dem Markov-Modell 2. Ordnung würden man von einer Beeinflussung der folgenden Insertion von den zwei zuvor insertierten Monomereinheiten ausgehen, so dass sich hier acht Teilreaktionen ergeben würden.

In Abbildung 5-8 ist die Abhängigkeit des Comonomergehaltes im Polymer von der Monomerzusammensetzung des Reaktionsansatzes, die aus Formel 5-6 nach dem Modell Markov 1. Ordnung abgeleitet ist, aufgezeigt.

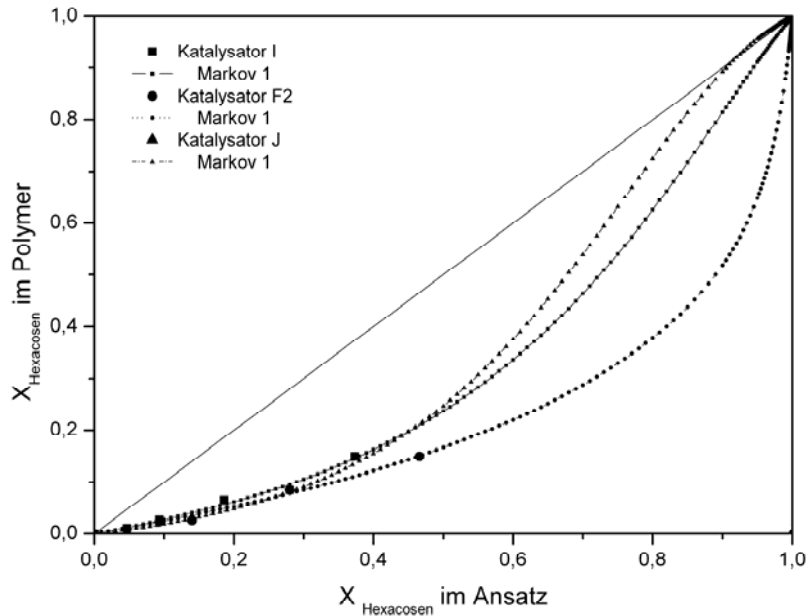


Abbildung 5-8: Copolymerisationsdiagramm nach dem Markov-Modell 1. Ordnung.

Die Copolymerisationsparameter wurden bis zum Markov-Modell 2. Ordnung bestimmt. Die Auswertung zeigte eine Abhängigkeit des Comonomergehaltes für die Copolymerisation von Propen und Hexacosen nach dem Modell 1. Ordnung. Die Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens unter Berücksichtigung der letzten zwei insertierten Monomereinheiten im Vergleich zu dem Modell 1. Ordnung zeigte eine deutlich schlechtere Anpassung.

Die ermittelten Copolymerisationsparameter sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

Tabelle 5-4: Darstellung der Copolymerisationsparameter für die Propen/Hexacosen Copolymerisation.

<i>Katalysator</i>	$r_P$	$r_H$
I	4,14	$6,00 \cdot 10^{-1}$
F2	4,34	$6,62 \cdot 10^{-2}$
J	6,57	$1,48 \cdot 10^{-2}$

### 5.1.7 Thermisches Verhalten

Ein großer Vorteil der Metallocen katalysierten Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen ist die Darstellung maßgeschneiderter Copolymere mit hohen Comonomergehalten in den Produkten. Ist der Comonomeranteil groß genug im Copolymer, so dass der Sequenzen der Hauptkette zu kurz werden für lamellare Strukturen, so ergeben sich „fransenartige“ Kristallite. Dies ist in Arbeiten von J. Minnik et al. für Ethen/Okten Copolymere eindeutig herausgearbeitet worden<sup>122</sup>. In Arbeiten von Piel und Kaminsky wird des Weiteren gezeigt, dass bei Ethen/ $\alpha$ -Olefin Copolymeren ab einem bestimmten Comonomergehalt und Seitenkettenlänge nicht nur lamellare Kristallisation der Seitenketten parallel zur Hauptkette erfolgen, sondern auch eine Kristallisation der Seitenketten untereinander in DSC Experimenten als endothermen Schmelzpeak zu beobachten ist. Das Phänomen kristallisierender Seitenketten in LLDPE's zeigt enorme Auswirkungen auf Materialeigenschaften wie Härte, Steifigkeit und Dichte im Vergleich zu den bekannten elastomeren Ethen/ $\alpha$ -Olefin Copolymeren. Diese Tendenzen wurden auch in Arbeiten von Poon et al. ebenfalls schon beschrieben, wo isotaktische Propen/Okten Copolymere mit einem Comonomeranteil von bis zu 30 mol% synthetisiert wurden und einen signifikanten Wechsel von elastomeren zu thermoplastischen Materialeigenschaften beobachtet werden konnte<sup>4,5</sup>.

Die Proben der drei Copolymerisationsreihen wurden mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 20 K/min isotherm in der DSC vermessen und die Thermogramme in Abhängigkeit von Comonomergehalt und Katalysator in Abbildung 5-9 dargestellt. Zur Auswertung wurde ausschließlich der zweite Aufheizzyklus genutzt.

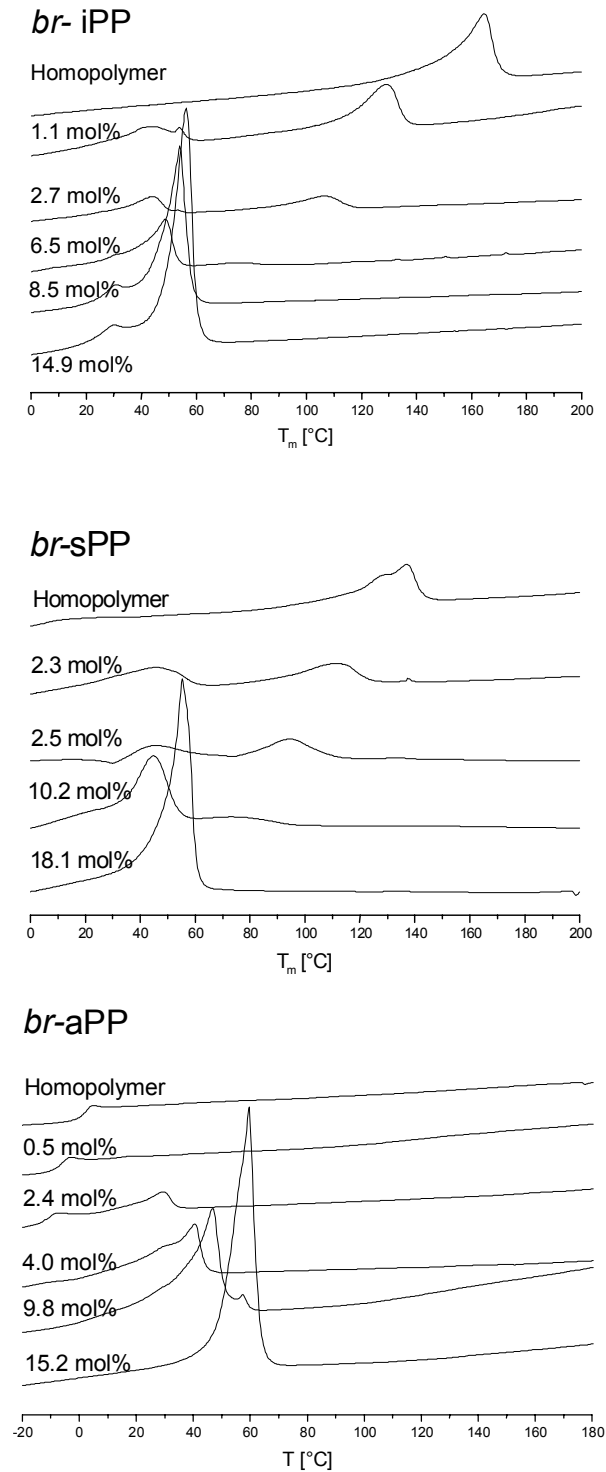


Abbildung 5-9: Darstellung der aus DSC Experimenten bestimmten Schmelzkurven in Abhängigkeit vom Katalysatorsystem und Comonomereinbau.

Generell sinkt mit steigendem Einbau die Schmelztemperatur der kristallinen Polypropenhauptketten. Dies gilt sowohl für die syndiotaktischen als auch für die

isotaktischen Copolymere. Im Vergleich zu den Homopolymer sinkt die Schmelztemperatur der isotaktischen Copolymere mit wachsendem Comonomergehalt von 162,6 °C auf 127,6 °C (1,07 mol%), 106 °C (2,63 mol%), 72 °C (6,49 mol%). Im Folgenden ist eine Detektion des Schmelzpunktes nicht mehr möglich. Analog ist das Verhalten der syndiotaktischen Propen/Hexacosene Proben. Hier wird der Schmelzpunkt des Backbone im Vergleich zum Homopolymer von 136,4 °C auf 110,5°C (0,92 mol%), 91,72 °C (2,19 mol%), 76,79°C (2,76 mol%) erniedrigt, bis ebenfalls kein Signal mehr auswertbar war. Diese Daten korrelieren mit den Auswertungen der NMR Untersuchungen, so dass die Aussage des Verlustes der Stereoregularität mit steigendem Comonomeranteil im Polymer und daraus resultierend zunehmenden ataktischen bzw. amorphen Breichen im Polypropenbackbone untermauert wird. Gleichzeitig ist ab einem Comonomeranteil von ca. 2 - 3 mol% im Polymer ein zweiter Schmelzpeak zu erkennen, der mit wachsendem Anteil an Hexacosen an Intensität zunimmt. Vergleichend ist dieses in Abbildung 5-10 gezeigt. Dieser Schmelzpeak nähert sich dem Schmelzpunkt  $T_m = 56,8$  °C des reinen Hexacosens an. So ist festzustellen, dass ein Kristallisieren der Seitenketten nicht parallel zum Backbone wie bei bekannten LLDPE's mit niedrigen Einbauraten erfolgt, sondern in gesonderten Kristalliten der Seitenketten. Dieses Phänomen wurde von Piel und Kaminsky im Jahr 2005 für LLDPE's unterschiedlicher Seitenkettenlängen schon beobachtet und beschrieben<sup>123</sup>. Diese Betrachtungen zeigen eine Abhängigkeit der Kristallisation der Seitenketten von Einbau und Länge. Poon zeigte eine Kristallisation von Propen/Hexen und Propen/Okten Copolymeren ab einen Comonomergehalt von 10 mol%<sup>4, 5</sup>. Betrachtet man nun die Reihe der ataktischen Propen/Hexacosen Copolymere, die mit dem Katalysator J hergestellt wurden, so kann nur eine Schulter im Chromatogramm bei 4,5 °C und kein regulärer Schmelzpunkt detektiert werden, der ebenfalls mit steigendem Comonomergehalt auf -3,5 °C (0,52 mol%), -7,5 °C (2,36 mol%) abgesenkt wird. Auch hier ist mit steigendem Comonomeranteil ein zweiter Schmelzpunkt zu detektieren, der nun ausschließlich auf die Kristallisation der Seitenketten untereinander zurückzuführen ist. Damit ist erstmals ein hochmolekulares amorphes Polypropen mit kristallinen Seitenketten dargestellt worden. Die Kristallisationstemperaturen werden in isotaktischen Copolymeren ebenfalls erniedrigt (109.9 °C (Homopolymer), 84,9 °C (1,07 mol%), 55,9 °C (2,63 mol%)), Daneben lässt sich der Kristallisationspeak der Seitenketten mit wachsendem Einbau zwischen 29,5 – 44,1 °C detektieren. Bei höheren Einbauraten und den syndiotaktischen Copolymeren reichte die gegebene Kristallisationszeit

bei einer Abkühlrate von 20 K/min nicht aus um ein Kristallisieren des Backbones zu erreichen. Hierzu wären Experimente mit geringeren Heiz oder Abkühlraten nötig. Eine weitere Schwierigkeit der Auswertung ist die Überlagerung der Signale von Hauptkette (sehr schwach bei hohen Comonomeranteilen) und denen der Seitenkette (stark), so dass eine getrennte Auswertung für höhere Hexacosenanteile nicht möglich ist. Dies wäre noch durch Experimente mit variabler Kristallisationszeit und –temperatur eingehender zu untersuchen.

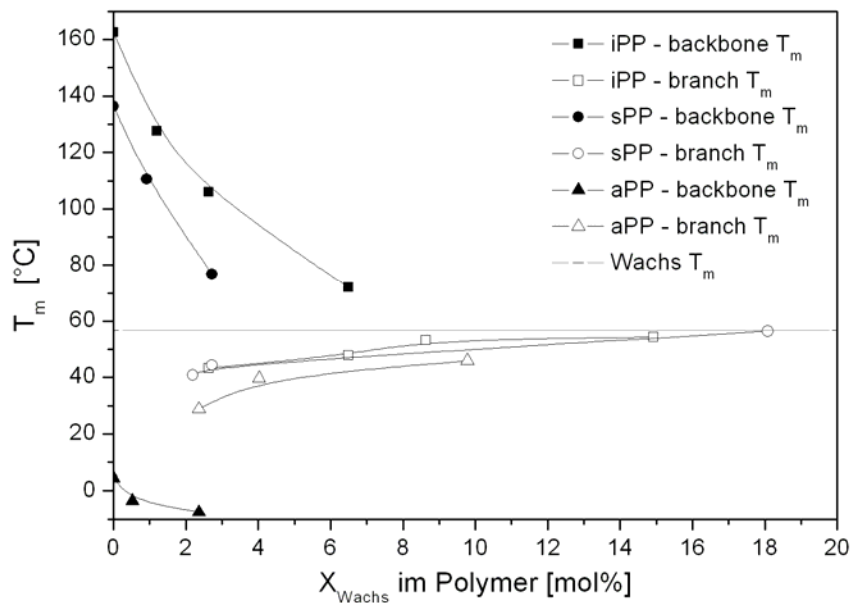


Abbildung 5-10: Darstellung des Thermischen Verhaltens der Propen/Wachs Copolymere in Abhängigkeit des eingebauten Wachsanteils.

In Tabelle 5-5 sind die Schmelzenthalpien und die Kristallinitäten der einzelnen Produkte zusammengefasst. Für die Berechnung der Kristallinität wurden in der Literatur bekannte Standardenthalpien für syndiotaktisches ( $\Delta H^0 = 164 \text{ J/mol}$ )<sup>131</sup>, isotaktisches Polypropen ( $\Delta H^0 = 209 \text{ J/mol}$ )<sup>132</sup> und Polyethen ( $\Delta H^0 = 290 \text{ J/mol}$ )<sup>132</sup> verwandt. Die Auswertung erfolgte ausschließlich aus dem zweiten Aufheizzyklus bei einer Aufheizrate von 20 K/min. Die Kristallinität zeigt eine exponentielle Abhängigkeit vom Comonomergehalt, die graphisch in Abbildung 5-11 dargestellt ist. So findet sich für die Homopolymere des Katalysators I mit einem Wert von 49,3 % Kristallinität ein in der Literatur bekannter Wert, der jedoch schon mit einem Comonomeranteil von 1,07 mol% Hexacosene auf 17,3 % stark

## Hauptteil - Copolymerisation von Propen mit $\alpha$ – olefinischen Wachsen

absinkt und sich dann im Folgenden mit einer wesentlich geringeren Tendenz gegen Null zu rein ataktischen Strukturen des Polypropenbackbones bewegt. Ist der Anteil des Hexacosen im Polymer größer als 6,5 mol% so ist eine Auswertung nur noch bedingt durchzuführen, da die wachsenden Schmelzpeaks der Seitenketten sich mit den schwächer werdenden Signalen der Hauptkette überlagern.

**Tabelle 5-5: Schmelzenthalpie und Kristallinität**

<i>Katalysator</i>	<i>X<sub>Hexacosen</sub></i>	<i>Hauptkette</i>	<i>Kristallinität</i>	<i>Seitenkette</i>	<i>Kristallinität</i>
	[mol%]	$\Delta H_{m1}$	[%]	$\Delta H_{m2}$	[%]
		[J/g]		[J/g]	
I	0	102,05	49,3	n.d.	n.d.
I	1,07	35,81	17,3	14,84	n.d.
I	2,63	29,81	14,4	23,57	n.d.
I	6,49	n.d.	n.d.	59,24	28,6
I	8,49	3,23	1,56	76,34	26,3
I	14,92	1,68	0,81	99,15	34,2
F2	0	37,45	22,9	0	0
F2	2,34	21,93	13,4	14,11	4,9
F2	2,56	3,07	1,9	39,37	13,6
F2	10,21	n.d.	n.d.	90,55	31,2
F2	18,08	n.d.	n.d.	97,48	33,6
J	0	-	-	n.d.	n.d.
J	0,52	-	-	n.d.	n.d.
J	2,36	-	-	28,78	2,6
J	4,02	-	-	58,55	20,2
J	9,78	-	-	85,85	29,6
J	15,3	-	-	110,21	38,0

Die Störung der Kristallinität durch das insertierte Hexacosene erfolgt in wesentlich stärkerem Maße im Vergleich zu Untersuchungen mit Propen/Hexen und Propen/Okten Copolymeren. Hier ist der Einfluß des Comonomers auf die Kristallinität des Polypropenbackbones bis zu einem Comonomergehalt von ca 10 mol% nahezu identisch, zeigt im absoluten Wert aber im Vergleich zu den Propen/Hexacosen Copolymeren einen

schwächeren Einfluß des Comonomeren auf die Kristallinität (iPP Homopolymer ~50 %; Propen/Hexen, Propen/Okten ~16 %). Diese Erniedrigung der Kristallinität ist bei den Proben der isotaktischen Propen/Hexacosen Serie schon bei einem Comonomergehalt von 1 – 2 mol% erreicht. Bei Einbauten größer 10 mol% Hexen bzw. Okten in den Polypropylenbackbone ist ein Einfluß der Comonomerlänge zu erkennen, so dass das eingebaute Okten mit einer größeren Seitenkettenlänge einen stärkeren Einfluß im Vergleich zum Hexen als Comonomer aufweist<sup>4, 5</sup>. Das Verhalten ist bei der Serie der syndiotaktischen Copolymere ebenfalls zu beobachten. Hier ist der Einfluß des Comonomers jedoch im Vergleich zur isotaktischen Serie stärker. Schon bei einem Einbau von 2,56 mol% Hexacosene ist die Kristallinität von 22,9 % auf 1,9 % zu fast komplett amorphen Strukturen im Vergleich zum Homopolymer abgesunken.

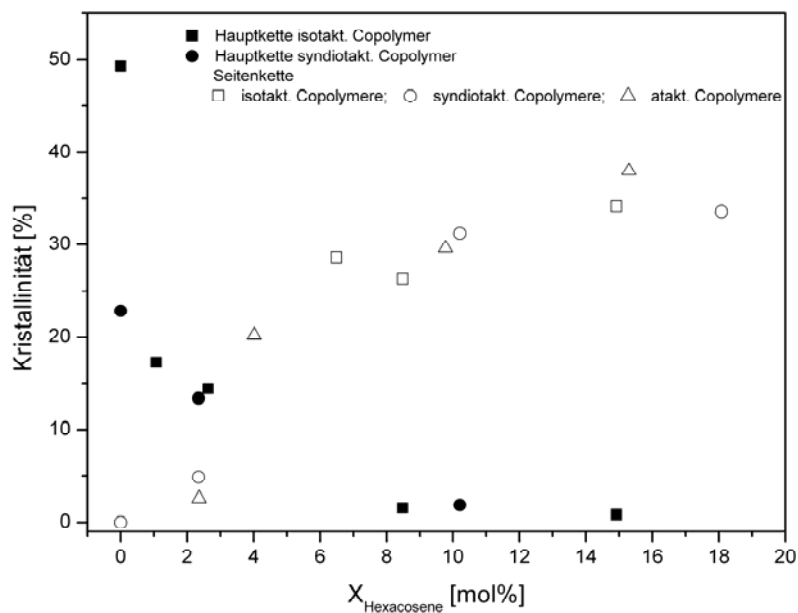


Abbildung 5-11: Darstellung der Kristallinität von iso- und syndiotaktischen Hauptketten- und Nebenkettensequenzen in Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration (sPP:  $\Delta H^0 = 164$  J/mol; iPP:  $\Delta H^0 = 209$  J/mol; PE:  $\Delta H^0 = 290$  J/mol)<sup>131, 132</sup>.

In Abbildung 5-11 sind zusätzlich die Kristallinitäten der Seitenketten dargestellt. Diese steigen mit größer werdendem Comonomeranteil stark an und nimmt ab einem Comonomergehalt von 8 – 10 mol% nur noch langsam zu. Die Kristallinität ist hierbei unabhängig von der Mikrostruktur und somit nur vom Verzweigungsgrad des Copolymeren



abhängig. Aus diesem Grund sind ebenfalls die ataktischen Copolymere in diese Darstellung mit eingeschlossen worden.

Die Beziehung zwischen der Schmelzenthalpie und dem Comonomergehalt von Copolymeren folgt der in Formel 5-7 dargestellten Abhängigkeit, wobei X der Comonomergehalt in Molprozent, k einer Materialkonstante bezogen auf das Homopolymer und n die minimal kristallisierende Sequenzlänge der Hauptkette entspricht. Die Materialkonstante k wird durch die Polydispersität, das Molekulargewicht und die thermische Behandlung der Proben beeinflusst.

$$\Delta H = kX_{\text{Propen}}^n$$

**Formel 5-7: Berechnung der minimal kristallinen Sequenzlänge n als Funktion der Schmelzenthalpie  $\Delta H$  und des Comonomeranteils (k = Spezifische Materialkonstante).**

Diese Beziehung wurde für mehrere LLDPE's verschiedener Comonomere (Propen – Okten, 4-Methylpenten) nachgewiesen, wobei n zwischen 8 – 18 variierte<sup>133-136</sup>. Poon bestätigte dies in seinen Arbeiten für Propen/Hexen und Propen/Okten Copolymere<sup>4, 5</sup>. So können durch die lineare Abhängigkeit aus einer doppelt logarithmischen Auftragung der Schmelzenthalpie gegen den Anteil an Propen im Copolymer n als Steigung der Geraden und K als Ordinatenabschnitt bestimmt werden. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 5-12 dargestellt und die Auswertung der Geradengleichung für n und k in Tabelle 5-6 beschrieben. Die Werte für n und k liegen wesentlich höher als die oben genannten in der Literatur beschriebenen Ergebnisse, spiegeln jedoch die zuvor erlangten Erkenntnisse aus den NMR Experimenten wieder. So ergeben sich für die isotaktischen Copolymere mit n = 37 als minimal kristallisierbare Sequenzlänge eine geringerer Einfluß des Comonomers auf die Kristallisation des Polypropenbackbones als bei den syndiotaktischen Copolymeren mit n = 55. Durch die Monomerinsertion bei geringen Einbauten an Hexacosene ist der Einfluss größer und lässt dann nach einer Einbaurate von 2 – 3 mol% Comonomer die Kristallinität langsamer absinken, da dann statistisch nur noch genügend große Kettensequenzen und Kettenenden für die Kristallisation zur Verfügung stehen.

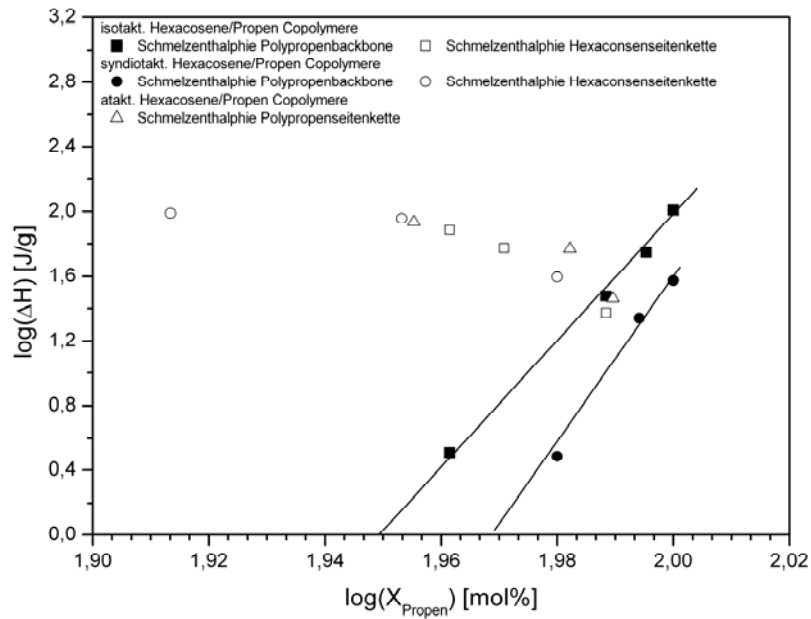


Abbildung 5-12: Bestimmung der minimalen kristallisierenden Sequenzlängen  $n$  der iso- und syndiotaktischen Propenhauptkette aus Formel 5-7 aus der doppeltlogarithmischen Auftragung.

Tabelle 5-6: Berechnung von  $k$  und  $n$  aus Abbildung 5-12 nach Formel 5-7.

<i>Polymer</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
sPP Hauptkette	109,26	55,436
iPP Hauptkette	72,69	37,325
Hexacosen Seitenkette	13,80	6,11

### 5.1.8 Fazit und Ausblick

Durch die Copolymerisation von Hexacosen mit Propen mit Metallocenen I, F2 und J sind neue Copolymerstrukturen erreicht worden, die abhängig vom Comonomergehalt Eigenschaftsprofile von thermoplastischen Elastomeren aufweisen. Hierbei war es möglich durch Wahl der Katalysatoren F2, I und J die Mikrostruktur des Polypropenbackbones zu variieren und sowohl teilkristalline iso – und syndiotaktische Copolymere, als auch amorphe Backbonestrukturen zu synthetisieren. Die hierbei verwendeten Systeme weisen gute Aktivitäten und Molmassen auf. Die Mikrostrukturaufklärung ist aufgrund der separierten Signale über  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie leicht zugänglich.

Die Weiterentwicklung und Anwendung der dargestellten Propen/Hexacosene Copolymere könnte darin liegen, dass die iso – und syndiotaktischen Produkte bei geringen Einbauten als eine signifikante Erniedrigung des Schmelzpunktes der Hauptkette bis hin zu amorphen Strukturen bei hohen Comonomeranteilen im Polymer zeigen. Ab einem Comonomergehalt von ca. 2 mol% Hexacosene im Polymer ist eine Kristallisation der Seitenkette zu detektieren, deren Intensität mit steigendem Comonomergehalt zunimmt. Hierbei wurden erstmals hochmolekulare ataktische Polypropenstrukturen mit kristallinen Seitenkettensequenzen nachgewiesen.

Die große Polymerklasse der LLDPE's hat längst große Marktanteile in der heutigen verarbeitenden Kunststoffindustrie für zahlreiche Applikationen. Im Vergleich dazu finden heutzutage die analogen Copolymere des Propens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen nur wenig Anwendung, außer in der Verpackungsindustrie oder Spezialbereichen. Zugänglich durch die Metallocenkatalyse zeigen diese Kunststoffe doch ein großes Potential aufgrund der Breite der leicht einstellbaren makroskopischen Eigenschaften durch Copolymerisation, die von reinen Thermoplasten hin zu elastomeren Materialien reichen. So können durch die Wahl des Katalysators und des Comonomers sowohl die Mikrostruktur der Hauptkette als auch die Eigenschaften der Seitenketten in einfachster Weise variiert und eingestellt werden. In Zukunft wird es möglich Copolymere mit amorphen Hauptketten und kristallinen Seitenketten zu synthetisieren, die dann eine sehr flexible Matrix durch den Polypropenbackbone besitzen und zusätzlich harte, feste kristalline Bereiche durch den Anteil an Seitenketten. Solche Materialien sollten auch bei tiefen Temperaturen noch flexibel und tieftemperaturschlägzig sein, wo bereits bekannte Polyolefine versagen und spröde werden. So ist hier auch

weiterführend der Einfluß von Kristallitgröße und Seitenkettenlänge eingehender zu untersuchen. Ebenso sind noch eingehende Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit oder Blas- und Schäumverhalten zu ergänzen.

Wahlweise sind auch Copolymerisationen mit langkettigen Ethern vorstellbar, die die Einführung polarer Gruppen in das Polymer ermöglichen. Diese Materialien würden z. B. ohne weitere Behandlung lackiert werden können oder sich auch über die eingeführten Sauerstofffunktionalitäten weiter chemisch veredeln lassen.

## 5.2 Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

### 5.2.1 Einleitung

Neben den kurzkettenverzweigten Copolymeren mit den bekannten Materialeigenschaften wie hohe Festigkeit, Transparenz und Siegelfähigkeit, die durch die Insertion von wenigen Comonomeren durch Metallocen- oder Ziegler-Natta-Katalyse zu maßgeschneiderten Produkten führen, entwickelte sich in den letzten Jahren vermehrt ein Interesse zur Synthese von langkettenverzweigten Polyolefinen. Im Allgemeinen liegen die Vorteile dieser Polymerklasse des langkettenverzweigten Polyethens zum einen in ihrer sehr guten Prozessierbarkeit und zum anderen in dem Verhalten in der Schmelze, die sich durch eine hohe Schmelzfestigkeit auszeichnet und essentiell für Blasfolien- und Beschichtungsanwendungen ist<sup>137-140</sup>. Dies beinhaltet einen starken Einfluß der Verzweigungen oberhalb der Verschlaufungsmolmasse auf die Schmelz- und Strukturviskosität sowie auf die Dehnverfestigung<sup>141-143</sup>. In diesem Falle sind metallocen-katalysierte Prozesse prädestiniert zur Generierung von Langkettenverzweigungen in Polyolefinen. Dies beruht auf mechanistischen Grundlagen, im Besonderen durch Erzeugung von vinylterminierten makromeren Endgruppenstrukturen, die durch  $\beta$ -Hydrid- oder  $\beta$ -Methyleliminierung als bevorzugte Abbruchreaktion entstehen. Diese so gebildeten Makromere können vom Katalysator wiederum als Comonomer in die wachsende Polymerkette insertiert werden und führen bei einem Comonomergehalt von 0,1 – 1 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffe zu engverteilten, maßgeschneiderten, langkettenverzweigten Produkten.

Dieses Phänomens wurde schon durch die Entdeckung bei der Ethenpolymerisation mit den Constrained Geometry Katalysatoren (CGC) wie  $[\text{CpMe}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  erkannt<sup>144-146</sup>. Neben den CGC's zeigen auch Metallocene die Eigenschaften langkettenverzweigtes Polyethen darzustellen. So konnte in mehreren Arbeiten durch den Einsatz von  $(\text{Cp})_2\text{ZrR}_2$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) aktiviert durch MAO oder Aluminiumoraganylen in Verbindung mit Borverbindungen der Nachweis von Langkettenverzweigungen erbracht werden<sup>147-150</sup>. Des Weiteren zeigte Kokko et al. durch den Einsatz von *ansa* Metallocenen wie

[Et(ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO die Darstellung von LCB PE und Charakterisierung durch rheologische Experimente<sup>149, 151-157</sup>. Ergänzend konnten Piel und Stadler die  $\eta_0/M_w$ -Beziehung für lineare Polyethene über einen sehr breiten Molmassenbereich als Referenz aufstellen und gleichzeitig für mehrere Metallocene Langkettenverzweigungen nachweisen<sup>158, 159</sup>. Ebenso wurde der Einfluß von Comonomeren von 1-Hexen bis hin zum 1-Hexacosen auf die Bildung von Langketten in Polyethen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass mit steigendem Comonomeranteil der Grad der Langkettenverzweigungen zurückgedrängt wird<sup>160</sup>.

Die Erkenntnisse aus der Synthese von langkettenverzweigten Polyethen lassen sich nicht direkt auf die Polymerklasse der Polypropene übertragen. Grund hierfür ist die durch den Abbruchmechanismus bedingte Erzeugung von propylterminierten Endgruppen die aufgrund der sterischen Hinderung der Methylgruppe an der endständigen Doppelbindung ganz im Gegensatz zu vinylterminierten Polymeren der Ethenpolymerisation keine Insertion in die wachsende Polymerkette möglich macht<sup>126, 161-163</sup>. Daher sind alle bekannten katalytisch synthetisierten Homopolymere des Propens linear. Um Polypropen weiteren Anwendungen in Folien, Beschichtungen und Schäumen zugänglich zu machen, ist es erforderlich die geringe Schmelzfestigkeit zu erhöhen.

Um gezielt Langkettenverzweigungen in Polyolefinen zu generieren sind verschiedene Lösungsansätze verfolgt worden. Eine der ersten Varianten bestand in einer postpolymerisationären radikalischen Prozessen ionisierende Bestrahlung oder mit peroxidischen Behandlungen Verzweigungen von Polyolefinen herbeizuführen<sup>164-166</sup>. In anderen Arbeiten wurde versucht über die Copolymerisation von Ethen oder Propen mit  $\alpha,\omega$ -Dienen wie den aliphatischen Varianten 1,7-Octadien bis hinzu 1,13-Tetradecadien oder aromatischen Vertretern wie *p*-3-Butyl-styrol vinylterminierte Spacer in die Polyolefinhauptkette einzufügen, von wo aus dann durch Folgepolymerisationen wiederum Seitenketten aufgebaut werden können<sup>167-170</sup>. Der Nachteil der langkettigen, aliphatischen Diene gegenüber dem *p*-3-Butyl-styrol zeigt sich in Cyclisierungsreaktionen in der Hauptkette. Insgesamt ist diese Methode der Generierung von Verzweigungen sehr unspezifisch, da ebenfalls Verzweigungen innerhalb der Seitenkette auftreten, die bis hin zu Vernetzungsreaktionen reichen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Copolymerisation von Ethen oder Propen mit  $\alpha$ -olefinischen Makromeren. Wie in Abschnitt 5.1 schon dargelegt wurde, hat das längste kommerziell verfügbare  $\alpha$ -Olefin eine Kettenlänge von 30

Kohlenstoffen. Dies reicht bei weitem aber noch nicht aus, um Effekte von Langketten zu erzeugen, da sich diese erst oberhalb der Entanglement Molar Mass ( $M_E$ ) einstellen. So nutzten Sperber und Kaminsky bei der Synthese von vinylterminierten Oligoethen den Abbruchmechanismus der  $\beta$ -Hydrideliminierung in der Polymerisation von Ethen bei hohen Temperaturen mit Metallocenen und konnten Makromere mit Molmassen von 800 – 4500 g/mol darstellen, die einen Anteil an vinylischen Endgruppen von über 90 % enthielten. Diese wurden mit Ethen durch CGC-System  $[\text{CpMe}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  in drei verschiedenen Varianten (Tandem-, Co-, Simultanpolymerisation) umgesetzt. Neben dem Vorteil der aus exakt definierten Seitenkettenlängen entstehenden kammartigen LCB PE zeigen sich Schwierigkeiten im Folgenden bei der Extraktion des Makromers vom LCB PE. Dies wurde unter enormem Zeit- und Lösungsmittelaufwand durch eine besondere Art der Soxleth Extraktion nach Kumagawa realisiert<sup>171, 172</sup>.

Eine der wesentlichen Schwierigkeiten zur Detektion und Charakterisierung von Langkettenverzweigungen in Polyolefinen liegt in der Analytik. Durch herkömmliche NMR Experimente ist der Nachweis der Verzweigungspunkte in Homopolymeren nur bedingt und unter großem Messaufwand zu führen, da selbst bei extrem hohen Scanzahlen 0,1 – 1 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffe kaum aus dem Rauschen auflösen lassen und die Verschiebung der Methylensignale von Haupt- und Seitenkette identisch sind. Im letzten Jahrzehnt hat sich die Rheologie als höchst sensitive Methode zur Detektion von Langkettenverzweigungen etabliert. Die Änderung der Polymereigenschaften in der Schmelze können als Funktion der Nullviskosität  $\eta_0$ , des Speichermoduls oder des Phasenwinkels  $\delta$  durch Frequenz-Sweep- oder Kriechexperimente nachgewiesen werden<sup>173-181</sup>. Als Referenzsystem für lineares Polyethen wurde die Abhängigkeit der  $\eta_0/M_w$  Beziehung mit einer Geradensteigung von 3,6 gezeigt<sup>158</sup>. Ergänzend hierzu kann die Verzweigung relativ zum linearen Referenzsystem mittels Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie gekoppelt mit einem Lichtdetektor über die Änderung des Gyrationradiuses bestimmt werden<sup>182</sup>.

In diesem Teil der Arbeit sollen nun ethenbasierte, lineare Makromere über einen breiten Molmassenbereich synthetisiert werden, die dann analog zu den in Abschnitt 5.1 dargestellten Propen/Hexacosen Copolymeren in Polypropenhauptketten unterschiedlicher Mikrostruktur inseriert werden. Die Charakterisierung der langkettenverzweigten Proben

erfolgt sowohl über  $^{13}\text{C}$  NMR, DSC und HT GPC als auch durch Rheologie und Lichtstreuexperimente.

## 5.2.2 Oligoethen Makromere

Zur Synthese der Makromere wurde primär das Ziel verfolgt, die Molekulargewichte der Oligoethene über einen breiten Bereich zu variieren, um in den folgenden LCB Polypropenen das Einbauverhalten und den Einfluß der Seitenkettenlänge untersuchen zu können. So sind hier Makromere in einem Bereich von 3000 – 15000 g/mol von Interesse, da die gewünschten Effekte in rheologischen Experimenten erst oberhalb der Verschlaufungsmolmasse  $M_e$  auftreten. Im Weiteren wurden dann die Makromere auf Linearität und Endgruppenverteilung analysiert.

### 5.2.2.1 Materialien

Im Rahmen dieser Experimente wurden die in Abbildung 5-13 dargestellten Katalysatoren (1) und (2) eingesetzt und mit MAO als Cokatalysator aktiviert. Die leicht einzustellenden Parameter wie Polymerisationstemperatur  $T_P$  und Monomerkonzentration  $c_E$  wurden variiert. So wurden die Polymerisationstemperatur von 30 - 90 °C und die Ethenkonzentration zwischen 0,025 – 0,2 mol/l eingestellt.

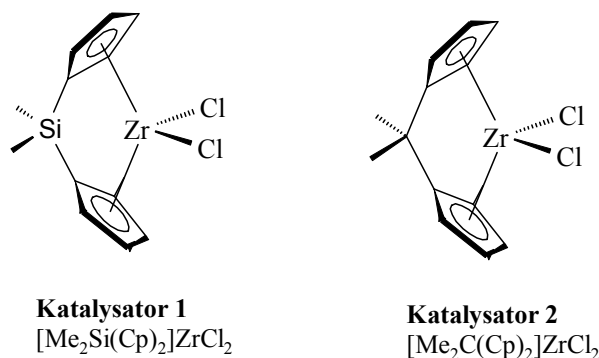


Abbildung 5-13: Verwendete Metallocene 1 und 2 zur Synthese der Oligoethenen.



**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

Die exakten Polymerisationsbedingungen sind im Anhang tabellarisch dargestellt. Die einzelnen Polymercharakteristika sind in Tabelle 5-7 zur Übersicht aufgezeigt.

**Tabelle 5-7: Makromercharakteristika**

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i>	$C_{Ethen}$ [mol/l]	$T_P$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_c$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$P_D$	<i>Vinylische Endgruppen<sup>1)</sup></i> [%]
1	1	0,2	30	129,35	107,75	120000	1,89	n.d.
2	1	0,1	30	134,7	107,93	131000	1,9	n.d.
3	1	0,05	30	132,45	107,81	118000	2,2	n.d.
4	1	0,025	45	127,6	111,75	60606	2,2	n.d.
5	1	0,05	45	130,7	110,74	72375	2,6	n.d.
6	1	0,075	45	132,99	108,05	83100	2,3	n.d.
7	1	0,1	45	131,4	112,65	95000	2,4	n.d.
8	1	0,2	45	131,26	115,29	116000	2,1	n.d.
9	1	0,05	60	127,5	112,76	27300	2,9	n.d.
10	1	0,05	75	127,5	113,3	12000	3,1	60
11	1	0,025	90	123,7	112,41	11744	2,6	84
12	1	0,05	90	127,7	114,9	14730	2,4	87
13	1	0,075	90	129,3	115,34	15212	2,6	90
14	1	0,1	90	130,3	115,01	15945	3,3	99
15	1	0,2	90	130,5	115,35	18579	2,5	95
16	2	0,1	30	119,52	108,24	7789	2,2	74
17	2	0,2	30	120,02	107,86	11846	2,2	88
18	2	0,1	45	120,73	107,02	5000	2,4	90
19	2	0,2	45	118,75	105,91	9000	1,6	91
20	2	0,1	60	118,36	105,6	4500	1,9	65
21	2	0,2	60	120,83	107,22	6380	2,6	98
22	2	0,1	75	118,62	106,21	4815	2,3	91
23	2	0,2	75	118,88	105,91	4950	2,5	67
24	2	0,05	90	112,5	100,41	3175	2,4	82
25	2	0,1	90	119,93	104,91	3250	2,4	98
26	2	0,2	90	120,55	107,16	4501	1,5	98

<sup>1)</sup> Detektion nach saurer Aufarbeitung und Alterung von 3-5 Tagen.

### 5.2.2.2 Aktivitäten

In Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 sind die Aktivitätsverläufe der Katalysatoren 1 und 2 in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Monomerkonzentration im Ansatz dargestellt.

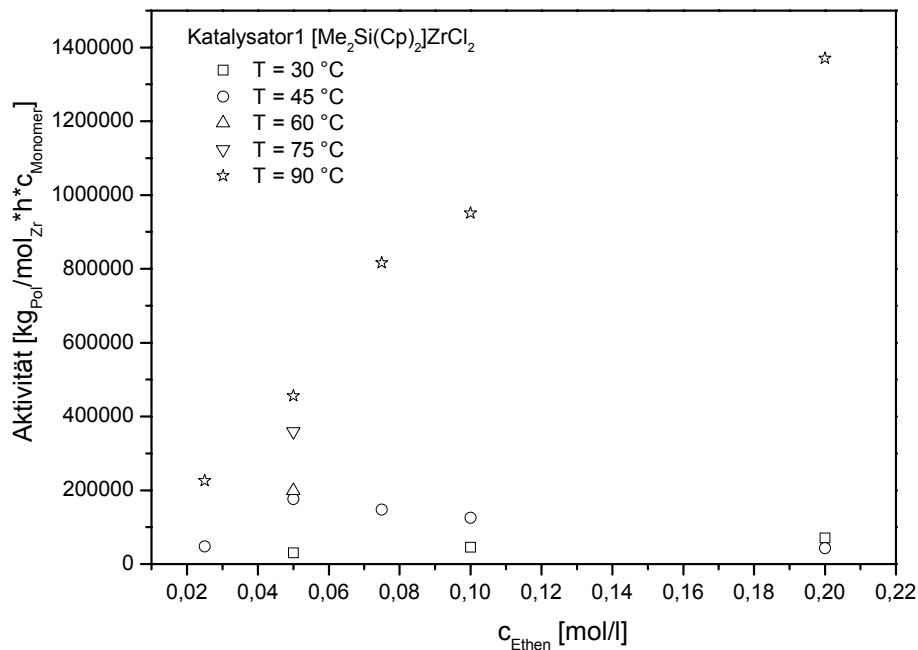


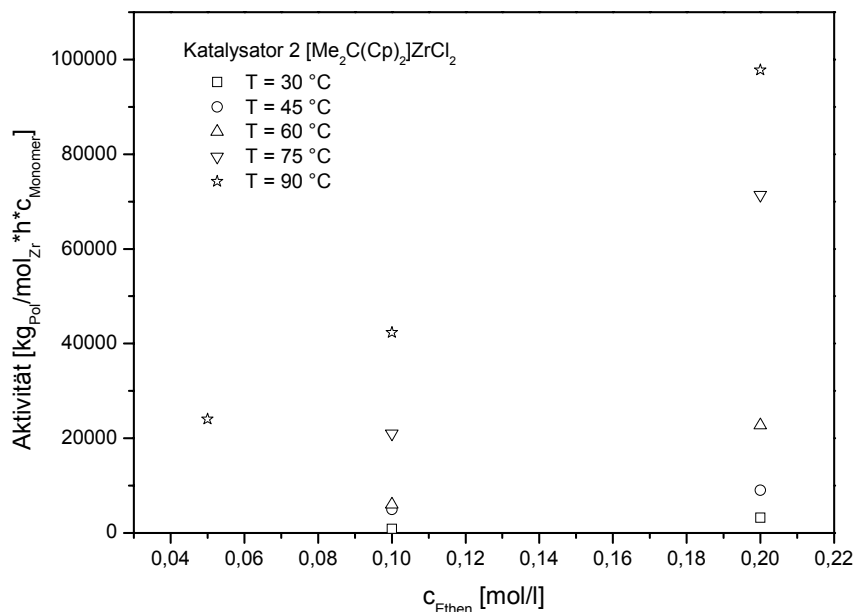
Abbildung 5-14: Darstellung der Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration mit Katalysator 1.

Die Monomerkonzentration wurde für Katalysator 1 von 0,05 – 0,2 mol/l variiert und für die Temperaturen 30, 45, 60, 75 und 90 °C untersucht. Bei niedrigen Temperaturen von 30 °C steigt die Aktivität nur leicht bis auf 70000  $\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}}$  und erreicht bei 45 °C durch einen geringen Comonomereffekt bei 0,05 mol/l ein Maximum, um dann im Weiteren wieder abzufallen. Bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C ist der Anstieg wesentlich stärker und stetig, und erreicht den Höchstwert von 1400000  $\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}}$  bei der größten Monomerkonzentration. Bei einer vorgegebenen Ethenkonzentration von 0,05 mol/l

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

ist eine klare Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Polymerisationstemperatur bestimmt worden.

Der Katalysator 2 zeigt im Allgemeinen eine stetig wachsende Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Monomerkonzentration. Die Serien bei 0,1 und 0,2 mol/l erreichen jeweils bei der Höchsttemperatur von 90 °C ein Maximum in dem untersuchten Bereich von 42300 bzw. 97800  $\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Monomer}}$ .



**Abbildung 5-15: Darstellung der Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration mit Katalysator 2.**

Im Vergleich zum isopropylidenverbückten Katalysator 2 zeigt die silylverbrückte Variante 1 eine um den Faktor 10 höhere Aktivität bei vergleichbaren Bedingungen, wobei aber beide Systeme ausreichende Polymerisationsaktivitäten für weitere Studien aufweisen.

### 5.2.2.3 Molmassen

Eine der essentiellen Charakteristika bei der Darstellung von Makromeren Strukturen ist die Einstellung des Molekulargewichtes, um in den späteren Copolymeren definierte Seitenkettenlängen variabel einstellen zu können. So sind in Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 die Molmassen der dargestellten Oligoethene wiederum in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration und Polymerisationstemperatur für die Katalysatorsysteme 1 und 2 aufgezeigt.

So können mit den gewählten Polymerisationsparametern die Molekulargewichte der Makromere mit dem Katalysator 1 in einem Temperaturfenster von 30 – 90 °C von 15000 – 120000 g/mol eingestellt werden. Es kann der komplette Molmassenbereich bei variabler Polymerisationstemperatur bei einer Monomerkonzentration von 0,05 mol/l abgedeckt werden.

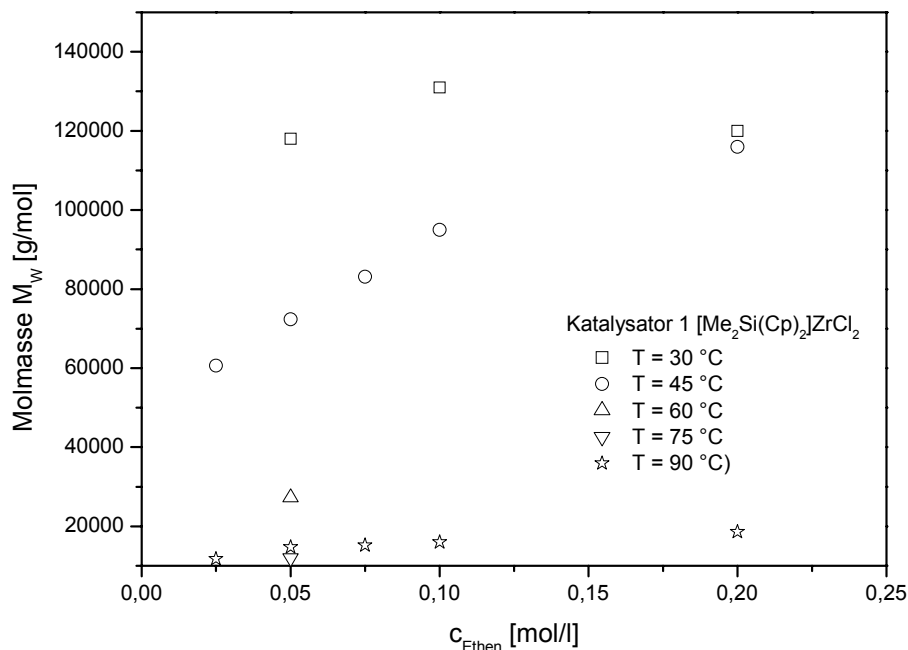


Abbildung 5-16: Darstellung der Molmassen in Abhängigkeit von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration mit Katalysator 1.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dike Copolymerisation ethenbasierter Makromere

Betrachtet man im Vergleich zu den mit Katalysator 1 dargestellten Oligoethene die des Isopropylidenverbrückten Systems so zeigt sich, dass die Molekulargewichte wesentlich niedriger liegen. So lassen sich unter den gewählten Versuchsbedingungen Molekulargewichte im Bereich von 3000 bis 11600 g/mol herstellen. Hierbei ist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen, die sich in einer Erniedrigung der Molmassen bei steigender Polymerisationstemperatur niederschlägt. So ist in Abbildung 5-17 bei einer Monomerkonzentration von 0,2 mol/l bei variabler Polymerisationstemperatur ein Molmassenbereich von 4000 – 11600 g/mol direkt einstellbar. Die Variationsbreite innerhalb der einzelnen Temperaturen ist bei veränderlicher Ethenkonzentration geringer.

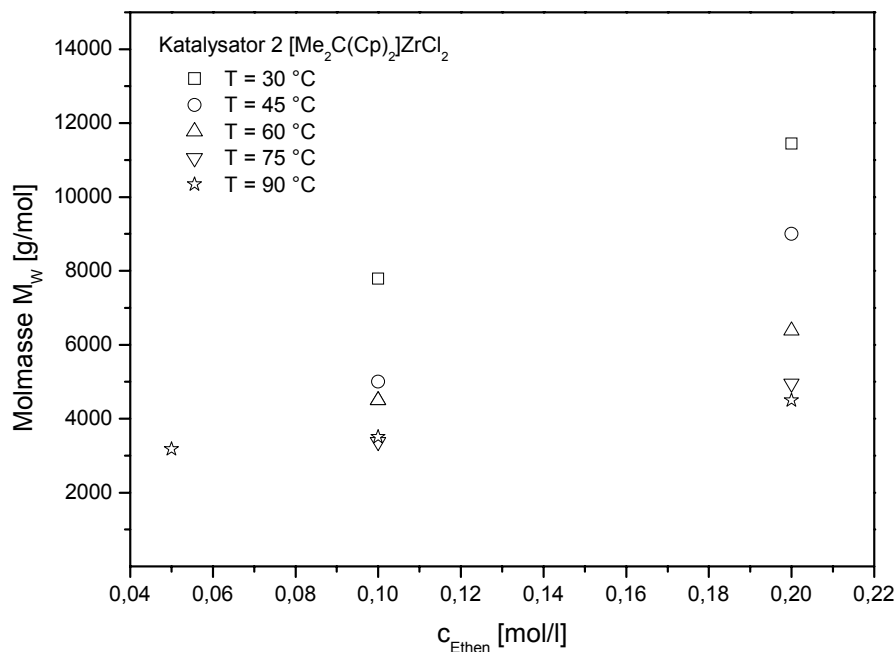


Abbildung 5-17: Darstellung der Molmasse in Abhängigkeit von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration mit Katalysator 2.

Die Polydispersitäten liegen, wie bei Metallocenen üblich um 2. Es zeigt sich aber, dass bei steigender Polymerisationstemperatur eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt, was wie einleitend dargestellt auf eine erhöhte

Wahrscheinlichkeit eines Backside Angriff hinweist, der energetisch ungünstiger ist und vermehrt zu Kettenabbruchreaktionen führt.

So ist es gelungen durch den Einsatz von den Katalysatoren 1 und 2 aktiviert mit MAO einen geschlossenen Molmassenbereich von 3000 bis 120000 g/mol abzudecken und somit nur durch Wahl der Reaktionsbedingungen die Länge der Makromere für die Copolymerisation mit Propen zu definieren. Die Systeme ergänzen sich in optimaler Weise, da die Molekulargewichte im unteren Molmassenbereich bis 12 000 g/mol mit dem isopropylidenverbrücktem Zirkonocen und oberhalb dieses Wertes mit dem silylverbrückten Katalysator dargestellt werden können.

#### **5.2.2.4 Thermisches Verhalten**

Ein wichtiges Kriterium zur Synthese von langkettenverzweigtem Polypropen durch die Copolymerisation von Propen mit ethenbasierten Makromeren liegt im thermischen Verhalten der Makromere, da eine Trennung meist nur vollständig zum Beispiel durch fraktionierte Kristallisation erfolgen kann, wenn Schmelz- und Kristallisationsverhalten des Copolymers in Lösung sich von dem des Comonomeren ausreichend unterscheiden. Im Allgemeinen ist dieser Unterschied bei den Homopolymeren wie LCB PE's sehr gering, so dass eine Abtrennung nur unter großem Aufwand möglich ist.

In Abbildung 5-18 ist die Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Molmasse der Oligoethene dargestellt. Es zeigt sich, dass im unteren Molmassenbereich bis zu 20 000 g/mol die Schmelztemperatur von 112 °C auf 130 °C ansteigt. Im weiteren Verlauf wurde eine wesentlich geringere Zunahme gemessen, die nahezu einem Plateau um 130 – 134 °C entspricht.

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere

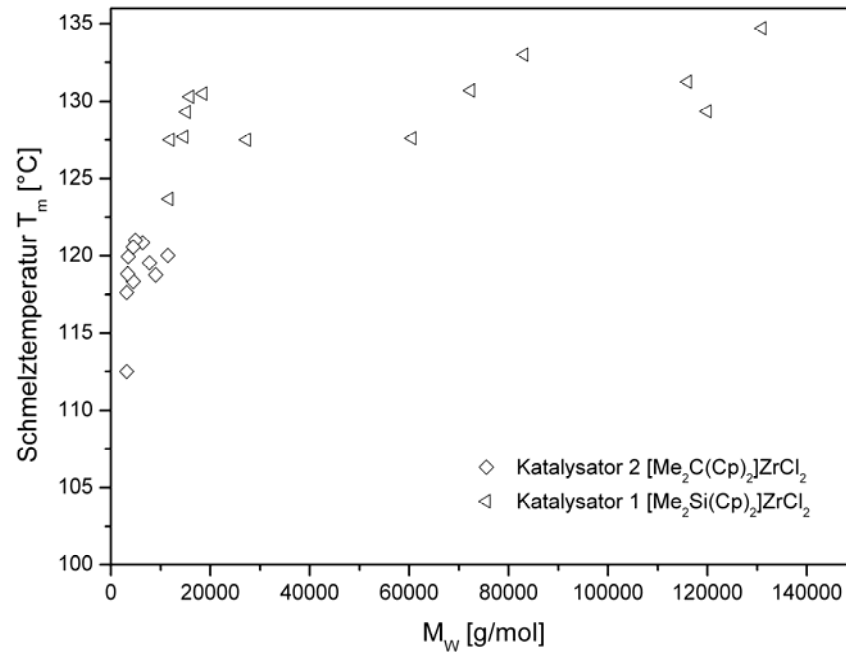


Abbildung 5-18: Darstellung der Schmelztemperatur in Abhängigkeit der Molmasse für die mit Katalysator 1 und 2 dargestellten Makromere.

Von noch größerer Bedeutung ist die Kristallisationstemperatur. Hier ist eine Differenz im Kristallisationsverhalten eine Grundvoraussetzung zur späteren Trennung des bimodalen Gemisches durch fraktionierte Kristallisation. Der Verlauf der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit des Molekulargewichtes ist analog zu dem der Schmelztemperatur nur zu tieferen Werten verschoben. So ist ebenfalls im unteren Molmassenbereich eine starke Abhängigkeit zu beobachten, die dann ab einer Molmasse von 15000 g/mol bei 112 – 114 °C stagniert. Dies ist in Abbildung 5-19 detailliert dargestellt.

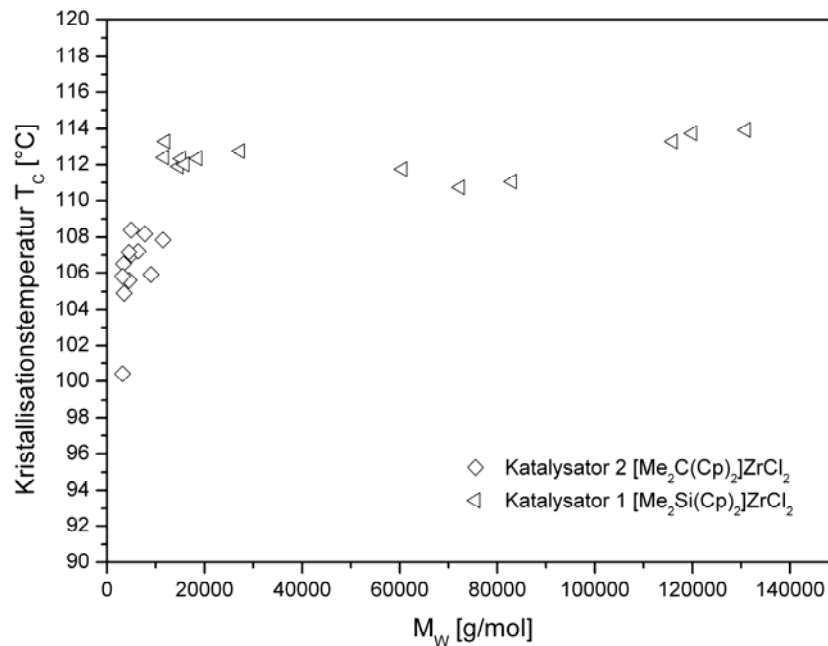


Abbildung 5-19: Darstellung der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit der Molmasse für die mit Katalysator 1 und 2 dargestellten Makromere.

Es wird daher Ziel sein, makromere Strukturen zu nutzen, die sich oberhalb der Verschlaufungsmolmasse befinden, aber eine möglichst geringe Molmasse besitzen, um eine gute Abtrennung zu ermöglichen.

### 5.2.2.5 Endgruppenanalyse

Wie schon einleitend dargelegt, ist die wahrscheinlichste Abbruchreaktion bei der metallocenkatalysierten Polymerisation von Ethen die  $\beta$ -Hydridelimierung, die dann zu vinylterminierten Polyolefinen führt. Die Endgruppenanalyse erfolgte über die Bestimmung aus  $^{13}\text{C}$  Experimenten. Stellvertretend dazu ist das Spektrum eines Makromers mit einer Molmasse von 4500 g/mol in Abbildung 5-20 dargestellt. Unter der Prämisse von linearen Strukturen der Makromere werden zur Analyse die Signale der vinylischen zu denen der aliphatischen Endgruppen in Verhältnis gesetzt. Der Anteil der Vinylgruppen errechnet sich



## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

aus dem Mittelwert der Signale bei einer Verschiebung von 114,1 ppm und 139 ppm. Die aliphatischen Methylendgruppen wurden bei 14,2 ppm detektiert.

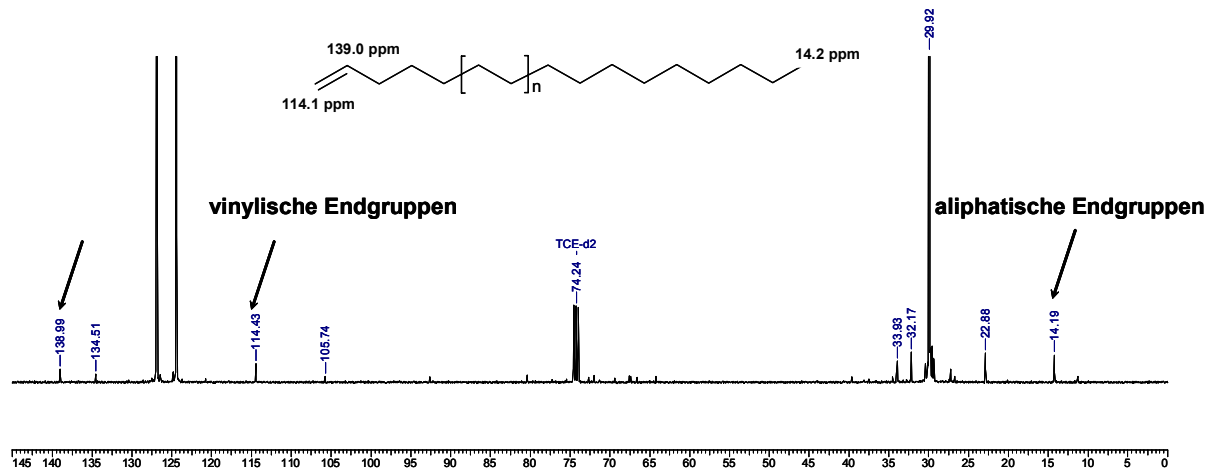


Abbildung 5-20: Endgruppenbestimmung aus einem <sup>13</sup>C NMR Spektrum eines Oligoethens ( $M_w = 4500$  g/mol).

Wie in Tabelle 5-7 abzulesen ist, sind bei höheren Molekulargewichten keine Endgruppen mehr zu detektieren, da aufgrund der geringen Intensität der Signale das Auflösungsvermögen der Experimente nicht ausreichte. Die Endgruppenanalyse bei niedrigeren Molekulargewichten schwankt in den Werten sehr stark. So sind Werte ohne erkennbaren Trend zwischen 65 % bis nahezu 100 % bestimmt worden. Die Begründungen liegen hier sowohl in oxidativen Vorgängen bei der Polymeraufarbeitung durch salzsaure Waschlösung als auch durch Alterungsprozesse bei der Reaktion mit der Atmosphäre während der Lagerung, die zu einem erheblichen Verlust an vinylichen Endgruppen führte.

## 5.2.3 Direkte Copolymerisation von Propen mit ethenbasierten Makromeren

### 5.2.3.1 Direkte Copolymerisation

Zusammenfassend aus den Ergebnissen der Makromer Synthese lassen sich nun einige Vorbedingungen ableiten, die dann eine optimale Auswahl des Comonomers für die Copolymerisation von Propen zulassen. So konnten durch die Polymerisation von Ethen mit Katalysator 2 Oligoethene durch Wahl von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration in einem Molmassenbereich von 3000 – 11600 g/mol dargestellt werden, die oberhalb der Verschlaufungsmolmasse von syndiotaktischem Polypropen ( $M_e = 2800$  g/mol) oder iso- bzw. ataktischem Polypropen ( $M_e = 6000$  g/mol) liegen. Dies ist Voraussetzung für den Effekt von Langkettenverzweigungen, der dann durch rheologische Experimente auch nachgewiesen werden kann. Im Vergleich zu höhermolekularen Polyethenen, die mit Katalysator 1 dargestellt wurden, ist im Anschluß eine erheblich leichtere Abtrennung des Copolymers aus dem bimodalen Reaktionsgemisch durch die Abhängigkeit der Kristallisations- und Schmelztemperatur möglich (Abschnitt 5.2.3.3). Deshalb wurden im Folgenden die dargestellten ethenbasierten Makromere 17, 21 und 25 mit gemittelten Molmassen von 3000, 6500 und 11600 g/mol verwandt.

Tabelle 5-8: Ausgewählte Makromere für die weitere Copolymerisation mit Propen.

<i>Run</i>	<i>Anzahl der Kohlen- stoffe</i>	<i>T<sub>p</sub> [°C]</i>	<i>T<sub>m</sub> [°C]</i>	<i>T<sub>c</sub> [°C]</i>	<i>M<sub>w</sub> [g/mol]</i>	<i>P<sub>D</sub></i>	<i>Vinylische Endgruppen [%]</i>
17	214	30	120,02	107,86	11846	2,2	88
21	424	60	120,83	107,22	6380	2,6	98
25	828	90	119,93	104,91	3250	2,4	98

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch direkte Copolymerisation ethenbasierter Makromere**

In Abbildung 5-21 ist der Polymerisationszyklus der direkten Copolymerisation schematisch dargestellt. Die Umsetzung des Makromeren innerhalb einer direkten Copolymerisation wurde gewählt, um den maximalen Erhalt an vinylterminierten Endgruppen zu garantieren. Hierfür wurde mittels eines Press Flow Controllers das verbrauchte Volumen an Ethen konstant gehalten, so dass unter gleich bleibenden Polymerisationsparametern unabhängig von der Katalysatoraktivität der Makromergehalt im Reaktor konstant war. Nach Erreichen eines Verbrauches von 4,5 l Ethen ( $m_{\text{Makromer}} \sim 5\text{g}$ ) wurde die Reaktionslösung nicht durch Zugabe von Ethanol abgebrochen, sondern das Monomergas durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Argon schnellstmöglich aus dem Reaktionsansatz entfernt. Im Anschluß wurde dann die Reaktionslösung mit Propen gesättigt. Randbedingung hier ist eine Inaktivität des immer noch aktivierten Katalysators 2 in der Lösung gegenüber Propen. Nach dem Erreichen einer konstanten Propenkonzentration im Ansatz wurde die Copolymerisation mit dem jeweiligen Katalysator gestartet. Vorteil dieser Methode ist neben dem maximalen Erhalt der ungesättigten Endgruppen, da keine oxidativen - oder Alterungsprozesse auftreten können, auch das Wegfallen des kompletten Aufarbeitungsschrittes nach der Synthese des Oligoethens.

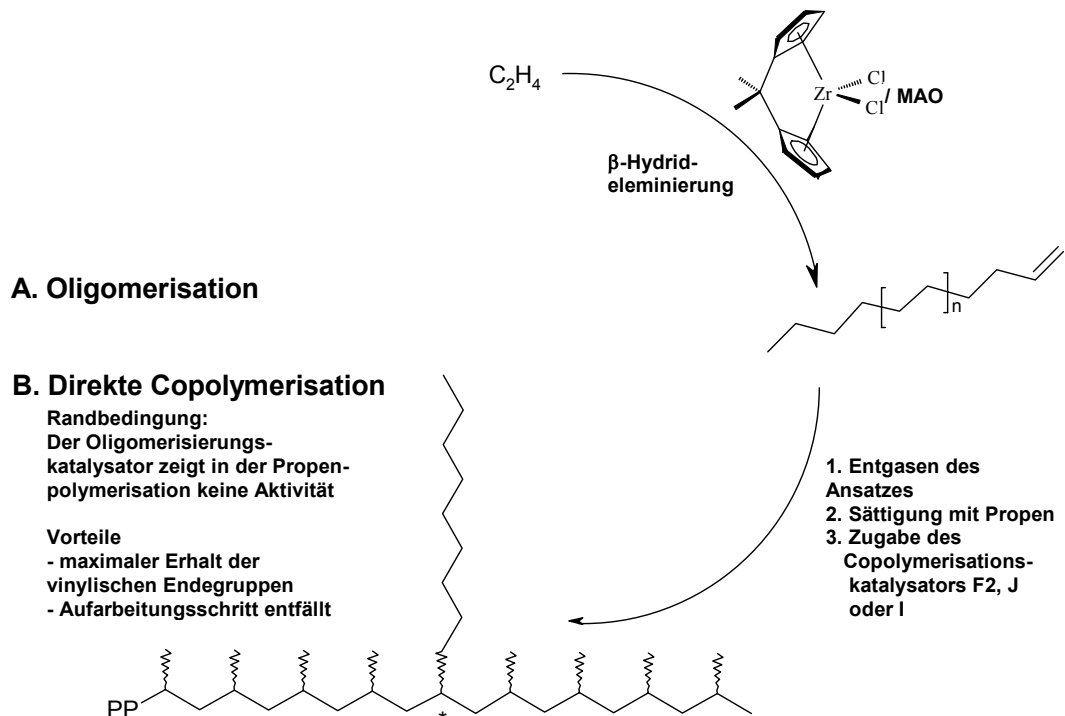


Abbildung 5-21: Schema des Polymerisationszyklus der direkten Copolymerisation.

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch die Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

**5.2.3.2 Materialien**

Im Folgenden wurden zwei Strategien zur Generierung langkettenverzweigter Polypropene mit ethenbasierten Seitenketten verfolgt. In einer ersten Versuchserie wurde durch die Variation der Katalysatorsymmetrie die Mikrostruktur eingestellt. Daraus ergaben sich durch die Copolymerisation von Makromeren mit Molekulargewichten von 3000, 6500, und 11600 g/mol a-, syndio- und isotaktischen Materialien. Hieraus sollen Schlüsse über das Copolymerisationsverhalten und den Einfluß der Seitenkettenlänge herausgearbeitet werden. Die Versuchsbedingungen der Copolymersynthese sind detailliert in Tabelle 5-9 und im Anhang aufgezeigt.

**Tabelle 5-9: Synthetisierte iso-, syndio- und ataktische Copolymere unter Variation der Seitenkettenlänge**

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>p</i> <sub>Propen</sub> <sup>2)</sup> [bar]	<i>c</i> <sub>Propen</sub> <sup>2)</sup> [mol/l]	<i>Makrom.</i>	<i>n</i> <sub>Ex</sub> / <i>m</i> <sub>Roh</sub> <sup>3)</sup>	<i>Ausbeute</i> <sup>4)</sup> [%]
1	F2	2,24	1	-	-	-
2	F2	2,24	1	C3000	2 / 8	95
3	F2	2,24	1	C6500	3 / 8	84
4	F2	2,24	1	C11600	3 / 8	74
5	J	2,24	1	-	-	-
6	J	2,24	1	C3000	3 / 6	54
7	J	2,24	1	C6500	3 / 5	40
8	J	2,24	1	C11600	4 / 6	22
9	I	2,24	1	-	-	-
10	I	2,24	1	C3000	3 / 8	65
11	I	2,24	1	C6500	4 / 8	20
12	I	2,24	1	C11600	4 / 8	26

<sup>1)</sup> Katalysatorkonzentration:  $c(\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2 (1)) = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $c([\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2 (2)) = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c([\text{(H}_3\text{C)}_2\text{Si}(9\text{-Flu)}_2]\text{ZrCl}_2 (3)) = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

<sup>2)</sup>  $T_p = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; <sup>3)</sup>  $\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}}$ ,  $c_{\text{MAO}} = 1 \text{ mg/ml}_{\text{Lösungsmittel}}$

<sup>3)</sup> Anzahl der Extrationsdurchläufe / Eingesetztes bimodales Rohprodukt [g]

<sup>4)</sup> Ausbeute des reinen Comonomeren im Vergleich zum Einsatzmaterial

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch die Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

In einer weiteren Serie soll durch die Variation des Monomerverhältnisses im Ansatz der Seitenkettenanteil eingestellt bzw. erhöht werden. In diesem Zusammenhang wurde aufgrund der besten katalytischen Performance aus Erkenntnissen der ersten Serie der Katalysator F2 ausgewählt, der syndiotaktische Mikrostrukturen erzeugt.

**Tabelle 5-10: Synthetisierte syndiotaktische Copolymere unter Variation der Seitenkettenlänge und Propenkonzentration.**

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>p</i> <sub>Propen</sub> <sup>2)</sup> [bar]	<i>c</i> <sub>Propen</sub> <sup>2)</sup> [mol/l]	<i>Makromer</i>	<i>n</i> <sub>Ex</sub> / <i>m</i> <sub>Roh</sub> <sup>3)</sup>	<i>Ausbeute</i> [%]
1	F2	2,24	1	-	-	-
2	F2	1,18	0,5	-	-	-
3	F2	0,5	0,2	-	-	-
4	F2	0,25	0,1	-	-	-
5	F2	2,24	1	C3000	2 / 8	95
6	F2	1,18	0,5	C3000	3 / 8	81
7	F2	0,5	0,2	C3000	3 / 8	91
8	F2	0,25	0,1	C3000	3 / 8	77
9	F2	2,24	1	C6500	3 / 8	84
10	F2	1,18	0,5	C6500	3 / 8	85
11	F2	0,5	0,2	C6500	2 / 6	59
12	F2	0,25	0,1	C6500	3 / 6	32
13	F2	2,24	1	C11600	3 / 8	74
14	F2	1,18	0,5	C11600	3 / 8	60
15	F2	0,5	0,2	C11600	4 / 7	20
16	F2	0,25	0,1	C11600	4 / 7	25

<sup>1)</sup> Katalysatorkonzentration:  $c([\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2(2)] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

<sup>2)</sup>  $T_p = 45 \text{ °C}$

<sup>3)</sup> Anzahl der Extrationsdurchläufe / Eingesetztes bimodales Rohprodukt [g]

<sup>4)</sup> Ausbeute des reinen Comonomeren im Vergleich zum Einsatzmaterial

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass durch eine Verdreifachung der Makromerkonzentration, das den Begrenzungen der apparativen Voraussetzungen entsprach, keine signifikante Erhöhung der Seitenkettenanteile im Copolymer erreicht werden konnte. Aus diesem Grunde wurde die Propenkonzentration im Ansatz bei gleichbleibender Makromerkonzentration erniedrigt, obwohl dies eine Veränderung der Gesamtkonzentration entspricht und einen Einfluss auf Molmasse, Aktivität und Thermisches Verhalten beinhaltet. Um eindeutige Vergleiche anstellen zu können, wurden im auch die jeweiligen Homopolymere bei den verwandten Propenkonzentrationen synthetisiert, um im weiteren den Einfluß einer sinkenden Gesamtmonomerkonzentration mit einbeziehen zu können. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-10 und im Anhang dargestellt.

### **5.2.3.3 Extraktion**

Ein wesentlicher Teil in der Copolymerisation von mit Ethen oder Propen und Makromeren zu langkettenverzweigten Polyolefinen liegt in der anschließenden Trennung des bimodalen Reaktionsproduktes. Aufgrund der sehr ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Comonomer und Copolymer gibt es erhebliche Schwierigkeiten bei der Isolierung des gewünschten Copolymers. Eine Möglichkeit dieses zu umgehen zeigten Arikan und Kaminsky durch die Synthese amorpher E/P-Oligomere zur Darstellung langkettenverzweigter Polyethylene.<sup>183</sup> Hier war eine sehr gute Löslichkeit der Makromere Voraussetzung für eine erfolgreiche Abtrennung mit Toluol in der Wärme in einem Soxleth Verfahren. Im Weiteren konnte Sperber und Kaminsky bei der Copolymerisation von Ethen mit Oligoethen in einem Molmassenbereich von 900 – 4000 g/mol zu LCB PE's durch eine Kumagawa Extraktion erfolgreich das ethenbasierte Makromer aus dem bimodalen Reaktionsprodukt herauswaschen.<sup>172</sup> Als nachteilig stellte sich der enorme Zeitaufwand und eine sehr schlechte Produktausbeute heraus. Auch dieses Verfahren basiert auf einer Soxleth Extraktion in dem über einen Zeitraum von jeweils einer Woche durch sieben Lösungsmitteln die Polarität verändert wird (Diethylether, Hexan, Hexan/Cyclohexan 50:50, Cyclohexan, Cyclohexan/Heptan 50:50, Heptan, Heptan/Toluol 50:50, Toluol) bei gleichzeitiger Nutzung eines Temperaturgradienten von 35 – 111 °C. Die Ausbeuten aus dem bimodalen Reaktionsprodukt lagen jedoch nur bei 2 – 5 wt%.

Um eine effizientere Extraktion der dargestellten LCB-PP's zu erreichen wurden andere Möglichkeiten als eine Soxleth Extraktion gesucht. Hier wurde auf Arbeiten von Kong, Fan und Xia aus Xi'an, China, zurückgegriffen, die eine Auftrennung verschiedener Polyethylene mit breiten Molmassenverteilungen und unterschiedlicher Dichte durch eine Lösungsfractionierung aufgrund des unterschiedlichen Kristallisationsverhalten der einzelner Fraktionen erreichten.<sup>6</sup> Hierzu wurden jeweils kommerzielle Polyethylene (HDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE) mit einer Ausbeute von > 72% in eine hochmolekulare Fraktion (>112000 g/mol) und zwei niedermolekulare Fraktionen (>32000 g/mol) aufgetrennt. Dies entspricht im Wesentlichen auch dem Molmassenbereichen der erzeugten LCB-PP's und den jeweils eingesetzten Makromeren. Hierzu wurden von Kong et al. die aufzutrennenden Proben in 400 ml p-Xylol bei 130 °C gelöst, mit 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol als Antioxidantie versetzt und im Anschluss langsam mit 400 ml Ethylenglycolmonoethylether als Fällungsagens versetzt. Nach der Equilibrierung des Systems von 120 min konnte die hochmolekulare Fraktion als „aufschwimmende Schmelze“ aus dem Reaktionsansatz abgenommen werden. Die niedermolekulare Fraktion bleibt in Lösung und wurde im Folgenden erneut aufgetrennt, was aber für die Extraktion der LCB-PP's unerheblich ist, da die Makromerfraktionen nach der Abtrennung verworfen werden. Der erste Extraktionsschritt wurde mit kleinen Abwandlungen übernommen. So erwies es sich aus den Experimenten als vorteilhaft anstatt eine Extraktion mit 400 ml mehrmalige Durchläufe mit jeweils 250 ml Ansätzen durchzuführen. Ebenso wurde für die Trennung der einzelnen syndiotaktischen Proben analog ein Verhältnis des Lösungsmittels p- Xylol und des Fraktionierungsagens von 1:1 beibehalten, während sich bei den isotaktischen und ataktischen Proben ein Überschuss Ethylenglycolmonoethylether bei Verhältnissen bis zu 1: 1,5 als erfolgreich zeigten.

Die einzelnen Fraktionierungsdurchläufe wurden mittels Hochtemperatur Gelpermationschromatographie überprüft und die erhaltenen Produkte auf Reinheit und Monomodalität untersucht. So sind aus der ersten Serie in der die Mikrostruktur des Backbones und die Makromerlänge variiert wurde, exemplarisch die Proben 2, 6 und 10 in Abbildung 5-22 der Copolymerisate mit den Makromeren  $M_w = 3000$  g/mol dargestellt. Sie zeigen die jeweiligen Copolymere mit a-, syndio- und isotaktischen Mikrostrukturen. Generell wurden bei einer Makromerlänge von 214 Kohlenstoffen 3 Extraktionsdurchläufe gemacht.

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

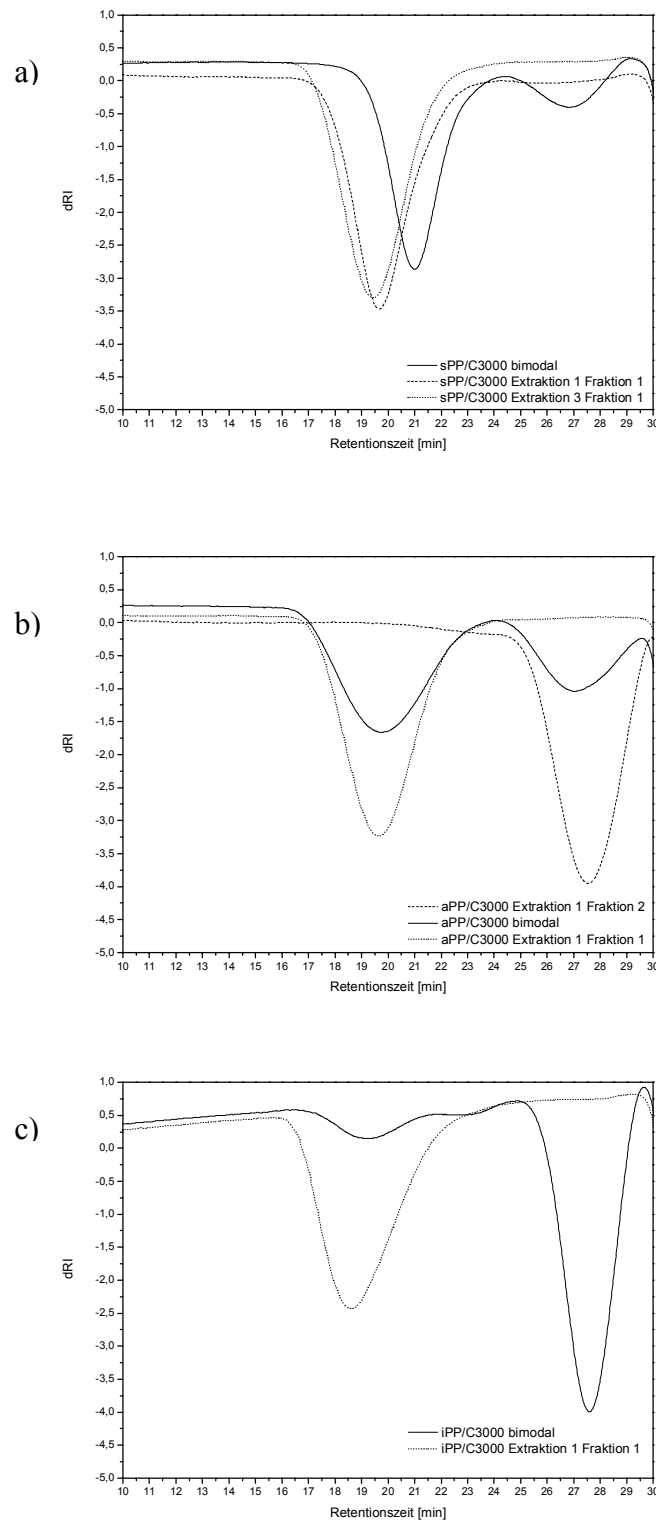


Abbildung 5-22: Extraktion der Materialien 2, 6 und 10 (Tabelle 5-9) unterschiedlicher Backbone Mikrostruktur mit einer Seitenkettenlänge von 3000 g/mol ((a) syndiotaktisch, (b) ataktisch, (c) isotaktisch).



## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

---

Im ersten Teil der Abbildung 5-22 ist die Extraktion vom bimodalen Produkt bis zum 3. Durchlauf des syndiotaktischen Copolymers dargestellt. Es ist eine komplette Abtrennung des Makromeren aus dem bimodalen Produkt zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich allerdings eine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung des Copolymers hin zu höheren Molekulargewichten. Dies ist dadurch zu erklären, dass mit jedem Extraktionsdurchgang niedermolekulare Anteile an Copolymeren und Makromeren stärker herausgewaschen werden, was zu einer Anreicherung der höhermolekularen Anteile führt. So spielt also der Extraktionsdurchlauf eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der Molmasse und es sollten möglichst nur Proben mit der gleichen Anzahl an Extraktionen verglichen werden. Wie im Weiteren zu erkennen ist, ist eine Abtrennung der isotaktischen und ataktischen Copolymere schon nach einem Durchgang vollständig. Hier wurde allerdings im Vergleich zum LCB sPP bei einem Verhältnis von Lösungsmittel zu Fraktionierungsmittel von 1,3 bzw. 1,5 gearbeitet. Die hochmolekulare Fraktion war als Schmelze am Boden der Extraktionsapparatur zu entnehmen.

In Abbildung 5-23 sind Chromatogramme der HT-GPC Extraktion syndiotaktischer Copolymere mit Seitenkettenlängen von 214, 464 und 828 Kohlenstoffatomen, was Molekulargewichten der Makromere von 3000, 6500 und 11600 g/mol entspricht, bei einer Propenkonzentration von 1 mol/l aus der zweiten Serie dargestellt. Auch die Abtrennung größerer Makromere ist hierbei möglich. In Probeversuchen ergab sich eine Limitierung der Extraktionsmethode bei einer Makromermolmasse von 15000 g/mol. Bei höheren Molekulargewichten der Comonomere erfolgte, wie vorher schon beobachtet nur eine Anreicherung der höhermolekularen Anteile sowohl vom Copolymer und als auch von der Makromerfraktion, so dass nach 3 Extraktionsdurchläufen die Molekulargewichte des Makromers sich von 15000 g/mol hin zu 35000 g/mol verschieben und die folgenden Durchgängen zu keiner weiteren Abtrennung führten. Desweiteren ist gerade bezüglich der zweiten Serie, in der durch eine Erniedrigung der Propenkonzentration zugunsten steigender Anzahl an Verzweigungen im Produkt, eine Extraktion des Copolymers erschwert. Dies lässt sich auf die sich ändernden thermischen Eigenschaften wie Schmelz- und Kristallisationstemperatur zurückführen, die sich immer mehr denen der Makromere angleichen und andererseits einer sinkenden Kristallinität.

# Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

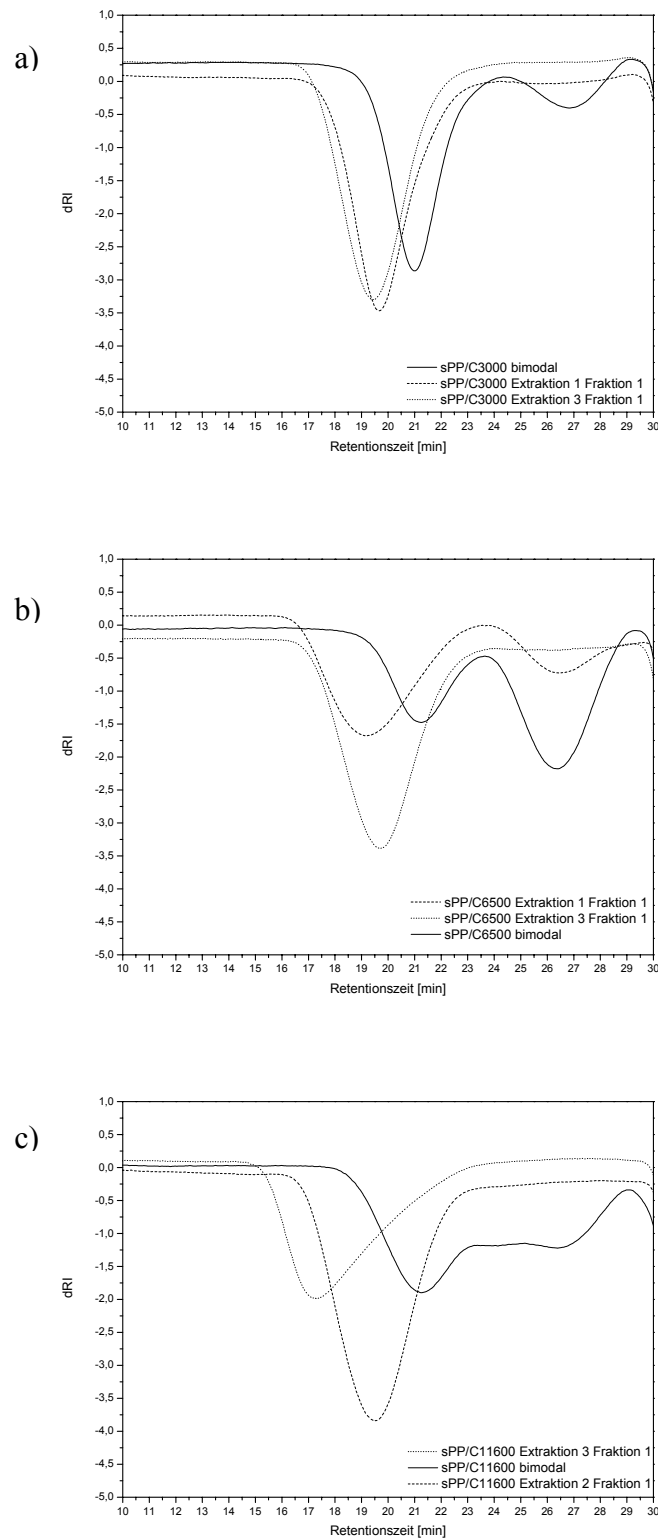


Abbildung 5-23: Extraktion der syndiotaktischen Materialien 2, 3 und 4 (Tabelle 5-9) mit Seitenkettenlängen von 3000 (a), 6500 (b) und 11600 g/mol (c).

Abschließend lässt sich jedoch feststellen, dass diese Art der Extraktion durch Lösungsfraktionierung eine erfolgreiche Variante zur Abtrennung der im verwendeten ethenbasierten Comonomere in einem Molekulargewichtsbereich bis zu 11600 g/mol aus dem bimodalen Reaktionsprodukt mit verzweigten Polypropenen unterschiedlicher Mikrostruktur darstellt.

Auch im Vergleich zu den vorher beschriebenen alternativen Extraktionsansätzen sind die Produktausbeuten gut. So lassen sich mit niedermolekularen Comonomeren ( $M_w = 3000$  g/mol) und niedrigen Verzweigungsgraden der synthetisierten Copolymere bei Einsatzmengen von 8 g bimodalem Rohprodukt Ausbeuten bis zu 90 % erzielen. Dieser Wert sinkt mit steigendem Verzweigungsanteil im Copolymer und steigender Makromerlänge auf 20 % nach dem 3. Extraktionsdurchlauf ab (siehe Tabelle 5-9 und Tabelle 5-10).

#### **5.2.3.4 Variation der Mikrostruktur des Polypropenbackbones**

Im Folgenden wurde durch die Variation der Katalysatorsymmetrie die Mikrostruktur eingestellt. Daraus ergaben sich durch die Copolymerisation von Propen mit Makromeren mit Molekulargewichten von 3000, 6500, und 11600 g/mol a-, syndio- und isotaktischen Materialien. Eine detaillierte Übersicht der Copolymerisationsergebnisse und- bedingungen sind im Anhang gegeben.

##### **5.2.3.4.1 Molmassen**

In Abbildung 5-24 sind die Molmassen der extrahierten Copolymere aufgetragen gegen den Anteil an Makromer als Molenbruch im Ansatz unter Verwendung der Katalysatoren F2, I, und J. Hier ist berücksichtigt worden, dass in der Makromersynthese jeweils bis zu einem Monomerverbrauch von Ethen bis 4,5 l polymerisiert wurde, was im Mittel 5 g Makromer im Ansatz entspricht. Geht man von dieser gemittelten Masse aus so ergeben sich auch für die unterschiedlichen Makromerlängen unterschiedliche Molanteile im Ansatz. Diese sind bei den Makromerlängen 3000 g/mol mit 0,00167 mol am höchsten und bei 11600 g/mol mit 0,00043 mol am niedrigsten. Aus diesem Grunde ist hier keine nähere

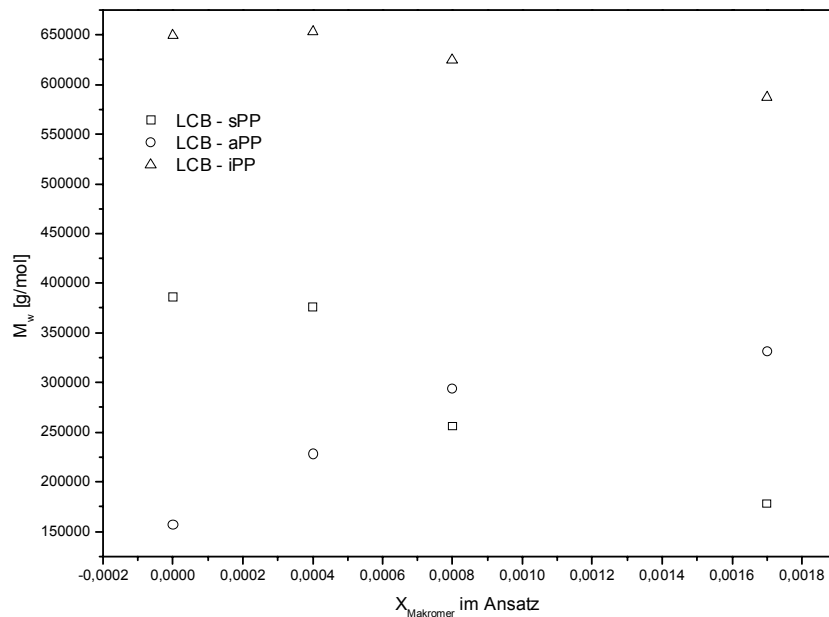
**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch die Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

---

Aussage darüber zu treffen, wie der Einfluß der Seitenkettenlänge und des Ansatzverhältnisses auf das Molekulargewicht der einzelnen Copolymere ist. Die Propenkonzentration entspricht konstant 1 mol/l.

Betrachtet man die einzelnen Verläufe näher, so zeigt sich bei allen Produkten unter Vernachlässigung der Makromerlänge eine Abhängigkeit der Molmasse von der Makromerkonzentration im Ansatz. Im Gegensatz zu der Serie der ataktischen Produkte sinkt die Molmasse der iso- und syndiotaktischen Serien mit steigendem Anteil an Comonomer im Ansatz im Vergleich zum Homopolymer. So ergibt sich für die isotaktischen Proben eine maximale Absenkung der Molmasse von 650000 g/mol des Homopolymers auf 586000 g/mol für die Copolymerisation mit dem kürzesten Makromer, das gleichzeitig der höchsten Konzentration im Ansatz entspricht. Die mit dem Katalysator F2 synthetisierten Copolymere zeigen einen analogen Verlauf, der jedoch wesentlich stärker ausgeprägt ist. Hier sinkt die Molmasse im Vergleich zur Homopolymerisation von 386000 g/mol auf die Hälfte bei 178000 g/mol. Wie schon vorab erwähnt ist der Verlauf der Serie, die mit Katalysatorsystem J dargestellt wurden, entgegengesetzt. Hier ist ein Anstieg des Molekulargewichtes mit steigendem Anteil an Comonomer im Ansatz zu erkennen. Ausgehend von einer Molmasse des Homopolymers von 157000 g/mol steigt diese auf 328000 g/mol stetig an.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere



**Abbildung 5-24** :Darstellung der Molmasse in Abhängigkeit von der Makromerkonzentration im Ansatz für die Copolymere synthetisiert mit den Metallocenen F2 (LCB-sPP), J (LCB-aPP) und I (LCB-iPP) bei einer Propenkonzentration von 1 mol/l.

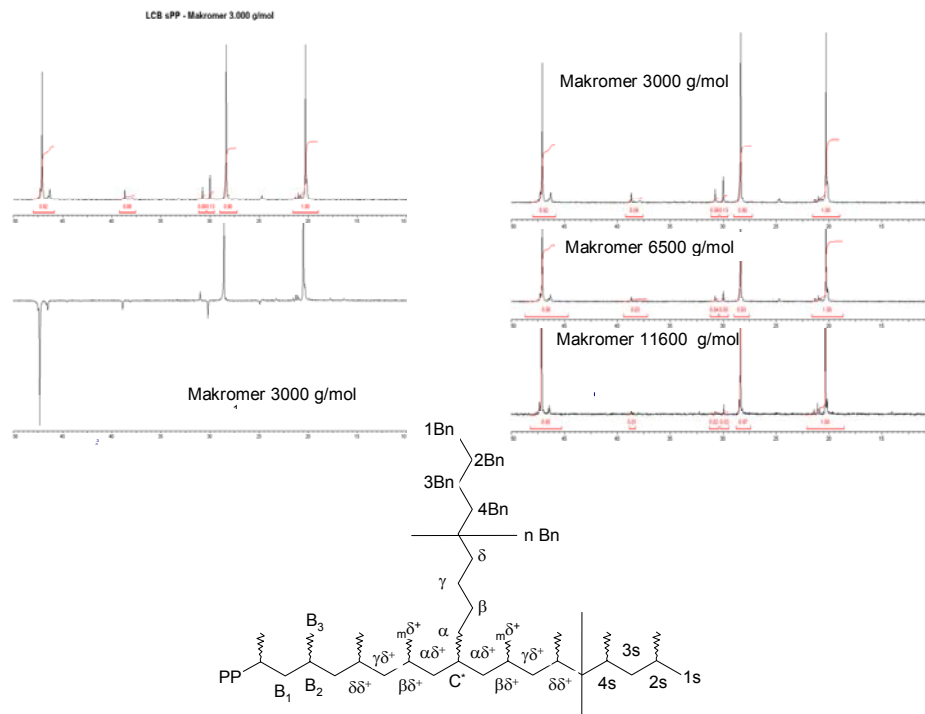
Zusammenfassend ist festzustellen, dass unter Vernachlässigung der Makromerlänge ein Einfluss auf das Molekulargewicht zu erkennen ist, bei dem mit steigendem Comonomeranteil im Ansatz für die iso- und syndiotaktischen Copolymere ein Absinken der Molmasse und für die mit Katalysator J dargestellten Proben ein Ansteigen zu erkennen ist.

### 5.2.3.4.2 Mikrostruktur

Zur Aufklärung der Mikrostruktur der dargestellten Copolymere wurden im Allgemeinen breitbandentkoppelte  $^{13}\text{C}$  NMR und DEPT135 Experimente verwandt. Hieraus wurden Zuordnung, Einbau und Stereoregularität der einzelnen Copolymere bestimmt. Dies geschieht unter Vernachlässigung des NOE Effektes, der im Vergleich zu IGATED Messungen eine Ungenauigkeit von  $< 5\%$  aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten der verschiedenen Kohlestoffeinheiten einbringt.

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

---



**Abbildung 5-25: Darstellung von Dept135 - und BB – <sup>13</sup>C NMR Spektren für das syndiotaktische Copolymer (2 , M<sub>w</sub> = 3000 g/mol) und BB – <sup>13</sup>C NMR Experiment für verschiedene Makromerlängen (2-4) .**

Es wurden aus diesem Grund zum näheren Vergleich IGATED Messungen erstellt, die sich aber aufgrund des geringen Fehlers im Vergleich zu breitbandenkoppelten Messungen und der enormen Messzeit von 12 – 36 h als nicht praktikabel erwiesen.

In Abbildung 5-25 sind sowohl DEPT135 als auch BB - <sup>13</sup>C NMR Experimente für die Copolymer 2, 3 und 4 dargestellt. Die Signale des Polypropen Backbones sind eindeutig als Signale Methylen- (-CH<sub>2</sub>-), Methin - (-CH-) und Methylgruppen (-CH<sub>3</sub>) wie bei den Hexacosen/Propen Copolymeren zu identifizieren (Tabelle 5-2). So ist bei einer chemischen Verschiebung bei 29,92 ppm der Hauptteil der Seitenkettenkohlenstoffe wobei aber kein Verzweigungskohlenstoff aufgrund der geringen Anzahl detektierbar ist. Die Zuordnung der einzelnen Kohlenstoffe benachbart zum Verzweigungspunkt und den Endgruppensignalen neben den Hauptkettensignalen ist nicht möglich. Hier ergibt sich jedoch wiederum der Vorteil der separierten Signale von Haupt – und Seitekette, so dass über die bekannte

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch diekte Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

Kohlenstoffanzahl der Makromere der Einbau über das Methylensignal bei 29,92 ppm erfolgen kann. Die Berechnung erfolgte über Formel 5-8:

**Formel 5-8: Berechnung des Comonomergehaltes an Makromer im Copolymer ( 17:  $M_{\text{Propen}} = 42$  /gmol;  $M_{\text{Makromer}} = 3000$  g/mol,  $n_{\text{Kohlenstoffe}} = 214$ ; ; 21:  $M_{\text{Makromer}} = 6500$  g/mol,  $n_{\text{Kohlenstoffe}} = 464$ ; 25:  $M_{\text{Makromer}} = 11600$  g/mol,  $n_{\text{Kohlenstoffe}} = 828$ ).**

$$n_{\text{Makromer}} = \frac{I(B_{\text{Seitenkette}}) / n_{\text{Kohlenstoffe}}}{I(brB_1) + I(aaB_1)} \cdot 1000 \cdot 0,2 \quad [\text{mol}\%]$$

$$w_{\text{Makromer}} = \frac{n_{\text{Makromer}} \cdot m_{\text{Makromer}}}{n_{\text{Makromer}} \cdot m_{\text{Makromer}} + (100 - n_{\text{Makromer}}) \cdot m_{\text{Propen}}} \cdot 100 \quad [\text{wt}\%]$$

Die Insertion des Makromers als Funktion des Comonomergehaltes im Ansatz ist in Abbildung 5-26 als Copolymerisationsdiagramm sowohl für die Stoffmengenanteile als auch für den Gewichtsanteil dargestellt. Es zeigt sich wiederum wie bei den Molmassen unter Vernachlässigung der Makromerlänge eine Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration im Ansatz. Für alle drei Katalysatorsysteme gilt, dass mit steigendem Makromergehalt in der Reaktionslösung der Verzweigungsgrad im Copolymer zunimmt. So ergibt sich für den  $C_s$  symmetrischen Katalysator F2 das beste Copolymerisationsverhalten. Bei einem Makromeranteil ( $M_w = 3000$  g/mol) von 0,00167 mol im Ansatz ergibt sich eine Insertion von 0,037 mol% im Copolymer. Dies entspricht einem Verzweigungsgrad von 0,120 pro 1000 Kohlenstoffe. Rechnet man die Methylgruppen des Polypropen heraus und geht ausschließlich von dem linearen Backbone aus so entspricht dies  $0,186 C_{\text{Backbone}}^*/1000$ .

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

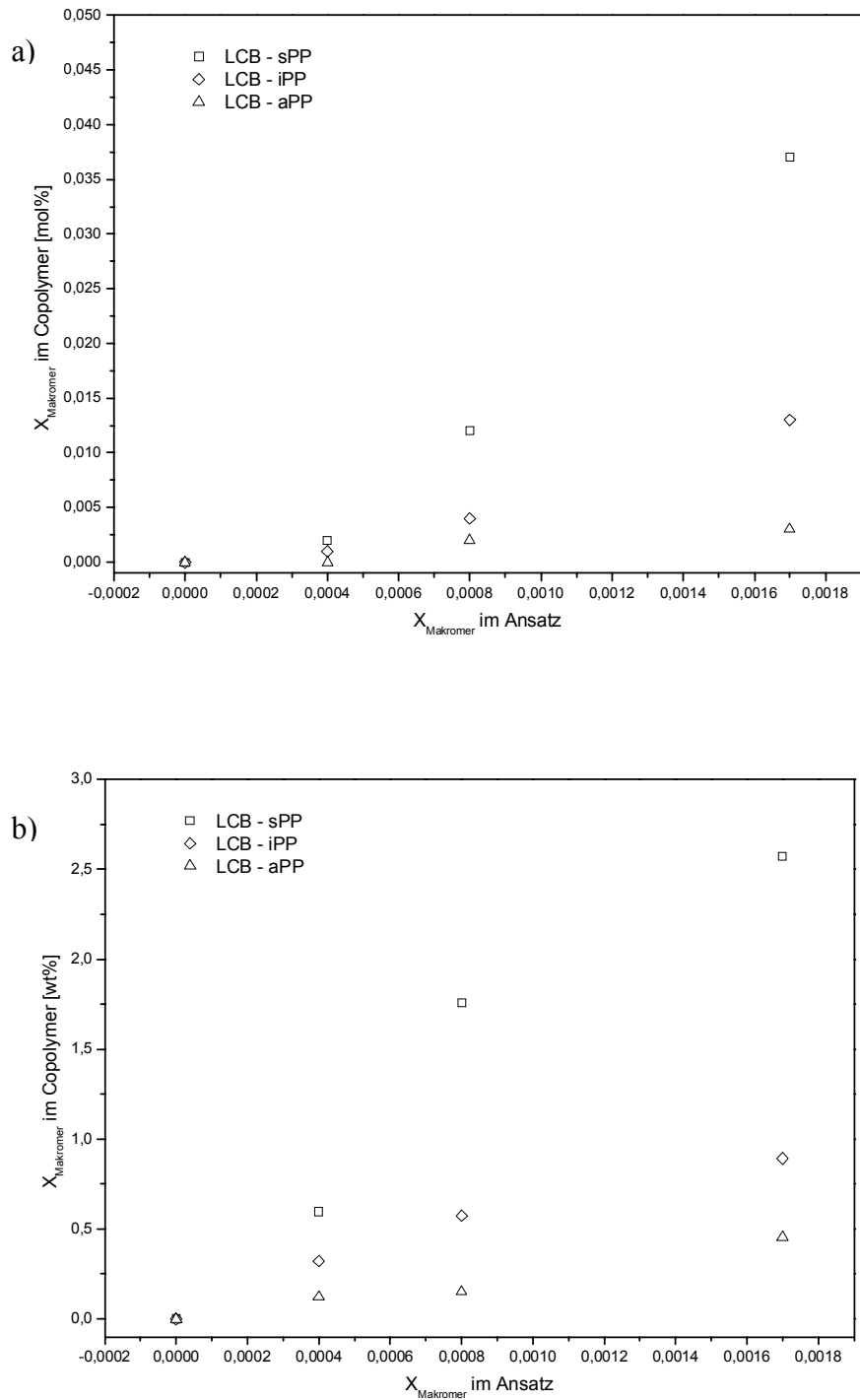


Abbildung 5-26: Darstellung der Abhängigkeit Makromeranteils von 17, 21 und im Copolymer von der Makromerkonzentration im Ansatz als Copolymerisationsdiagramme in mol% (a) und wt% (b).



## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

---

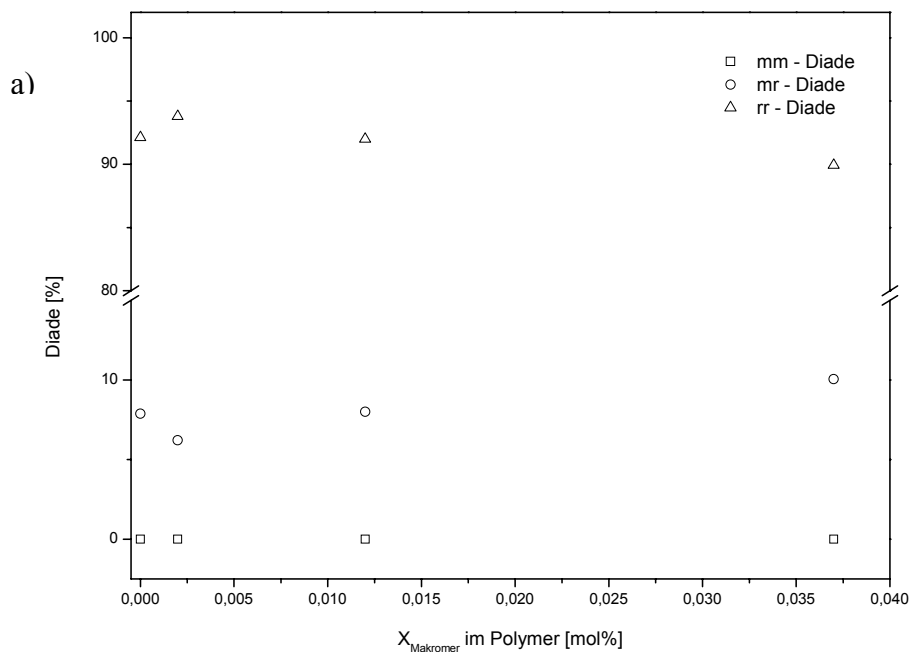
Der Anteil der Seitenketten steigt wie in Abbildung 5-26 dargestellt mit steigendem Comonomeranteil ( $M_W = 3000 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Makromer}} = 0,0017$ ;  $M_W = 6500 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Makromer}} = 0,0008$ ;  $M_W = 11600 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Makromer}} = 0,0004$ ) im Ansatz stetig an. Es lässt sich der Einfluss der Makromerlänge nicht vollständig ausschließen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass der größte Einfluss aus der Konzentrationssteigerung des Comonomeren im Ansatz resultiert. So entspricht der Einbau von 0,037 mol% einem Anteil von 2,573 wt% ethenbasierter Seitenketten. Das Einbauverhalten des Katalysators I ist im Vergleich zu Katalysator F2 schlechter. Bei vergleichbaren Polymerisationsparametern des Makromers  $M_W=3000 \text{ g/mol}$  sinkt der Comonomeranteil im Copolymer auf 0,013 mol%, was 0,891 wt% entspricht. Das schlechteste Einbauverhalten ergab sich bei der Synthese ataktischer Copolymere mit einem maximalen Einbau von 0,003 mol% für das kürzeste Makromer. Dies unterscheidet sich um den Faktor 12 zum  $C_S$ - und um den Faktor 4 zum  $C_2$  symmetrischen Katalysatorsystem. Analog zum Copolymerisationsverhalten von Katalysator F2 sinken die Einbauten mit sinkender Makromerkonzentration im Ansatz ab. Dies ist gegensätzlich zu dem Verhalten der Propen/Hexacosen Copolymere, bei denen für alle drei Katalysatorsysteme ein ähnliches Copolymerisationsverhalten bei identischen Monomerverhältnissen im Ansatz resultierte.

Es lässt sich allgemein betrachtet aussagen, dass die Ligandensysteme aufgrund ihrer sterischen Hinderung das Insertionsverhalten der verwendeten Metallocene unterschiedlich beeinflussen. Das unsubstituierte  $C_S$  symmetrische System F2 besitzt die „offenste“ Struktur und zeigt daher auch das beste Einbauverhalten. Der Katalysator I besitzt zwar durch die Indenylliganden auch eine geeignete Ligandenstruktur, ist aber durch die Naphtyl- und Mehtylsubstitution des  $\pi$ -Liganden auch sterisch gehindert, und zeigt daher im Vergleich auch ein schlechteres Einbauverhalten. Der größte Einfluß auf die Koordinationsphäre des sterisch anspruchsvollen Makromers zeigt Katalysator J durch die Bisfluorenylsubstitution des aktiven Zentrums. Hier scheint die sterische Hinderung bei der Koordination des Comonomers am größten zu sein, so dass der Einbau auf ein Minimum bei vergleichbaren Bedingungen sinkt.

In Abbildung 5-27 sind die Diadenverteilungen der Copolymere unterteilt nach ihrer Mikrostruktur des Backbones als Funktion der Comonomerkonzentration im Copolymer dargestellt. Für alle drei Katalysatorsysteme zeigt sich bei den synthetisierten Copolymeren

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

nur ein geringer Einfluß der Seitenkette auf die Taktizität. So sinkt die Syndiotaxie der mit Katalysator F2 hergestellten Proben im Vergleich zum Homopolymer nur um 3 % von einem rr-Diadenanteil von 92,12% auf 89,94% (17) leicht ab. Auch für die isotaktischen Copolymere ergibt sich bei diesen geringen Einbauten des Makromeren nur ein minimaler Einfluss auf die Stereoregularität. Die mm-Diade der mit Katalysator I synthetisierten Proben wird von nahezu 100 % auf 97,02 % verringert. Bei den ataktischen Copolymeren ist keine Veränderung der Mikrostruktur des Backbones aufgrund der Insertion ethenbasierter Seitenketten nachzuweisen.



Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere

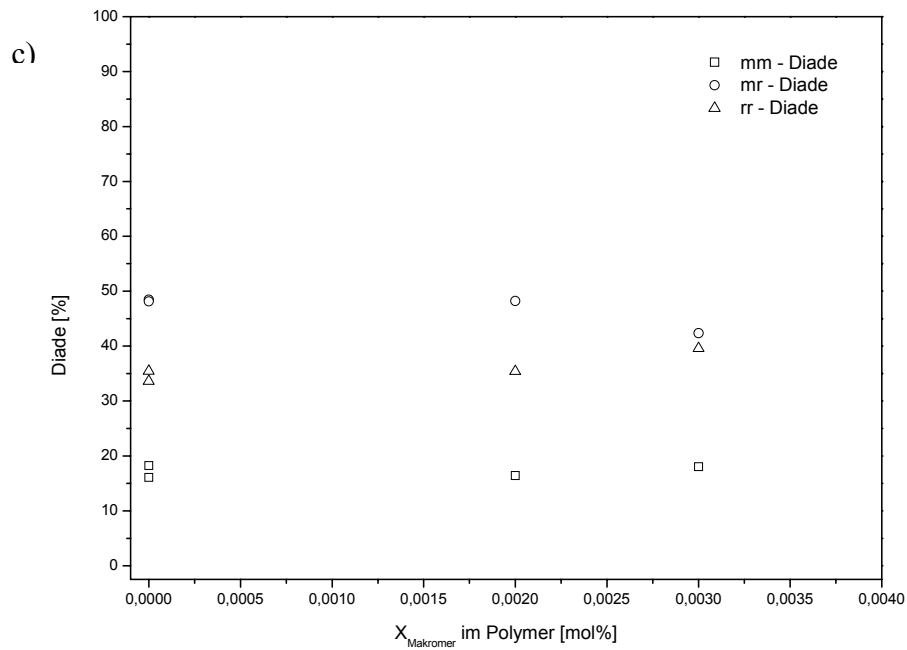
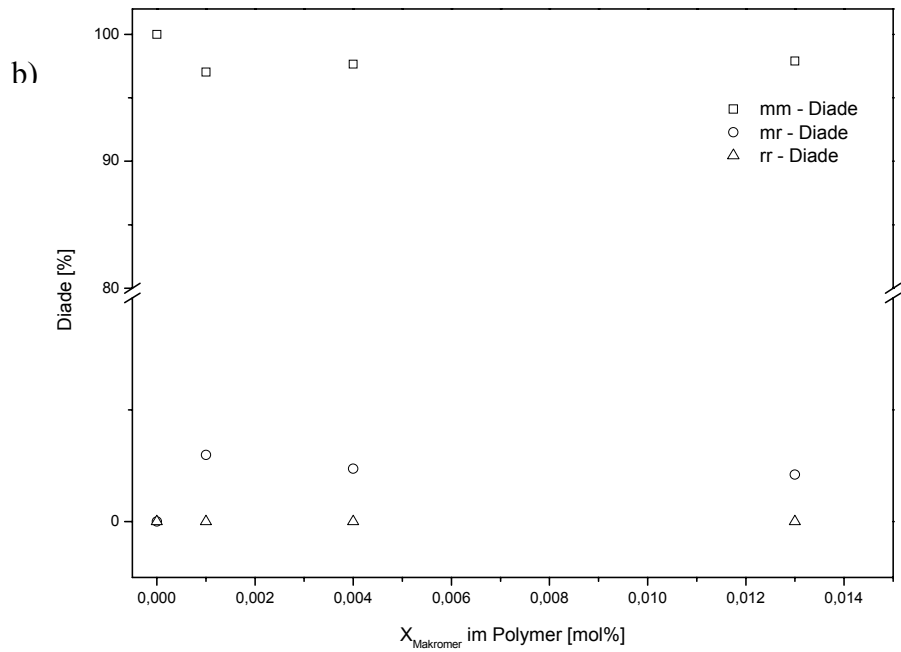


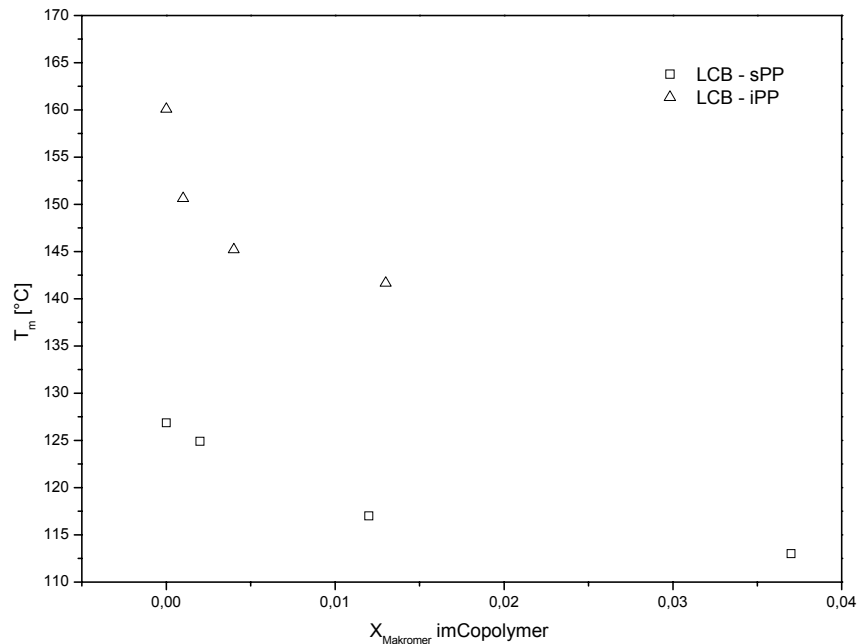
Abbildung 5-27: Abhängigkeit der Diadenverteilung von der Makromerkonzentration im Ansatz für die Katalysatoren F2 (a), I (b) und J (c).

### 5.2.3.4.3 Thermisches Verhalten

Zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens der synthetisierten verzweigten Copolymere wurde der Einfluß der insertierten Seitenketten auf den Schmelz- und Kristallisationspunkt untersucht. So ist in Abbildung 5-28 der Zusammenhang des Einbaus an Makromer mit dem Schmelzpunkt und analog in Abbildung 5-29 mit der Kristallisationstemperatur aufgezeigt.

Bei der Betrachtung des Schmelzpunktes zeigt sich eine Abhängigkeit mit steigendem Einbau sowohl für die iso- als auch für die syndiotaktischen Produkte. Wie erwartet führen die insertierten Seitenketten zu einer gestörten Kristallitstruktur der Polypropenanteile im Copolymer. Für die syndiotaktische Produktserie zeigt sich mit steigendem Einbau von 0,002 bis 0,037 mol% Makromer eine Absenkung des Schmelzpunktes von 126,9 °C für das Homopolymer auf 124,9 °C (2), 117°C (3) und 113 °C (4) (siehe Anhang Tabelle ). Die Erniedrigung des Schmelzpunktes für die isotaktisch verzweigten Produkte ist im Vergleich zur syndiotaktischen Serie stärker. So ist schon bei geringen Insertionen von 0,002 mol% (12) eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 10 °C im Vergleich zum Homopolymer zu beobachten. Der Einfluss der Seitenkette bei höheren Einbauten (10, 11) ist abgeschwächt. Die ataktischen Materialien (6, 7, 8) zeigen nach wie vor keinen ausgeprägten Schmelzpunkt.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch die Copolymerisation ethenbasierter Makromere



**Abbildung 5-28:** Einfluss der ethenbasierten Seitenketten auf das Schmelzverhalten der iso- und syndiotaktischen Copolymere.

In Analogie dazu ist der Einfluss der Seitenketten auf den Kristallisationspunkt zu betrachten (Abbildung 5-29). So führen auch hier die insertierten Seitenketten zu einer Störung und Verzögerung der Kristallisation der Polypropenanteile im Copolymer. Auch hier zeigt sich in Analogie zu dem Schmelzverhalten der Einfluss der insertierten Seitenketten bei den isotaktischen Materialien größer erscheint als bei der syndiotaktischen Serie. So ist eine Kristallisationspunktsenkung bei den isotaktischen Proben (10, 11, 12) von 110,1 °C auf 95,6 °C bei einem Makromergehalt bei 0,013 mol% im Copolymer zu detektieren. Vergleichbar dazu ist bei einem maximalem Einbau von 0,012 mol% (3) in einen syndiotaktischen Backbone nur 11,18 °C von 78,2 °C auf 67,02 °C zu beobachten. Aber im Allgemeinen ist auch hier eine Absenkung der Kristallisationstemperatur mit steigendem Comonomergehalt im Produkt zu erkennen.

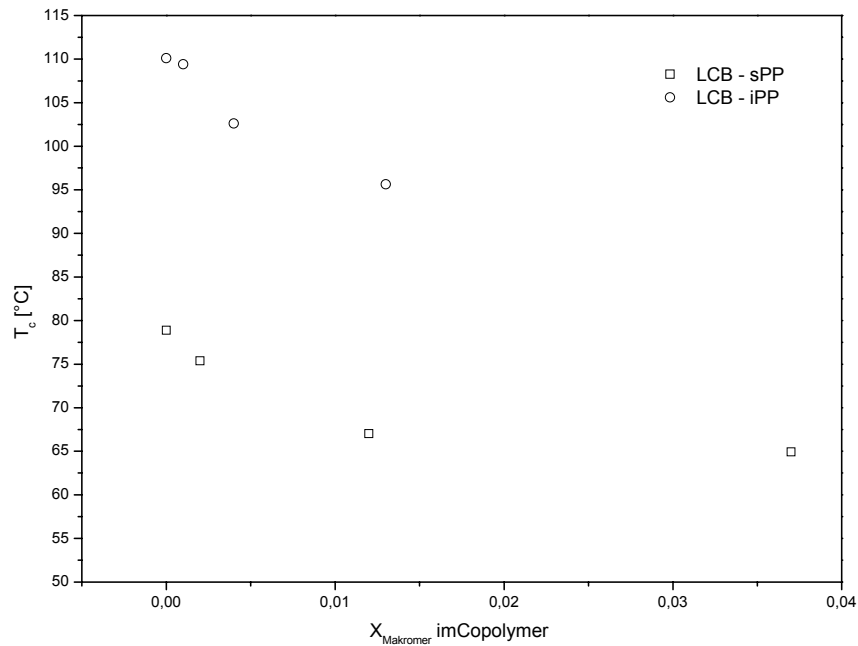


Abbildung 5-29: Einfluss der ethenbasierten Seitenketten auf das Kristallisationsverhalten der iso- und syndiotaktischen Copolymere.

### 5.2.3.5 Variation des Comonomergehaltes

Im zweiten Teil wurde durch die Variation des Verhältnisses der Monomerkonzentration im Ansatz versucht, den Anteil der Verzweigungen im Copolymer zu erhöhen. Aus den Ergebnissen des ersten Teiles stellte sich der Katalysator F2 als das beste System beziehend auf Aktivität, Einbauverhalten und Molmasse heraus. So ergaben sich durch die Copolymerisation von Makromeren mit Molekulargewichten von 3000, 6500, und 11600 g/mol syndiotaktische Materialien vornehmlich Abhängigkeiten, die gekennzeichnet waren durch das Verhältnis der Monomerkonzentrationen im Ansatz. Diese Ergebnisse sollen im Folgenden erweitert und der Einfluss der Seitenkettenlänge eingehender untersucht werden. Eine detaillierte Übersicht der Copolymerisationsbedingungen und – charakteristika ist im Anhang gegeben.

### 5.2.3.5.1 Molmassen

Die Propenkonzentration im Ansatz wurde auf 0,1 mol/l, 0,2 mol/l, 0,5 mol/l und 1 mol/l eingestellt. Dies entspricht bei der bekannten Masse des eingesetzten Makromers einem molaren Monomeranteil von  $X_{\text{Propen}} = 0,9983$  bis  $0,9996$  ( $M_W = 3000 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Propen}} = 0,9836 - 0,9983$ ;  $M_W = 6500 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Propen}} = 0,9924 - 0,9992$ ;  $M_W = 11600 \text{ g/mol} \sim X_{\text{Propen}} = 0,9957 - 0,9996$ ), so dass näherungsweise die Gesamtmonomerkonzentration gleich der Propenkonzentration im Ansatz ist. In Abbildung 5-30 ist die Molmasse als Funktion der Propenkonzentration im Ansatz dargestellt. Im Vergleich zu den bei der jeweiligen Propenkonzentration hergestellten Homopolymeren liegen die Molmassen für die Copolymere deutlich höher. Ein Maximum ist hier bei einer Propenkonzentration im Ansatz von 0,5 mol/l erreicht. Durch die Insertion des Comonomers ist ein Anstieg des Molekulargewichtes bei niedrigen Propenkonzentrationen eindeutig. Durch die Verringerung der Propenkonzentration wird auch die Insertionswahrscheinlichkeit des Propens verringert und daher eine Insertion des langsamer insertierenden Makromeren wahrscheinlicher. Dies führt zu einem Anstieg des Molekulargewichtes da im Gegensatz zum Propen die Molmasse des Makromeren um den Faktor 71 – 276 höher liegt. Im Vergleich von Materialien verschiedener Seitenkettenlänge untereinander ist unter Vernachlässigung des Monomerverhältnisses, da  $c_{\text{Propen}}$  näherungsweise  $c_{\text{gesamt}}$  entspricht, der Unterschied nur marginal und kann auch durch den Fehler des Extraktionsverfahrens begründet werden, so dass daraus geschlossen werden kann, dass eine Steigerung des Molekulargewichtes der Makromere in diesem Bereich nur wenig Einfluss auf das Molekulargewicht haben wird. So muß im Folgenden durch  $^{13}\text{C}$  NMR Untersuchungen die Abhängigkeit des Einbaus mit dem Molekulargewicht korreliert werden. Im weiteren Verlauf zeigt sich bei einer Propenkonzentration von 1 mol/l ein großer Unterschied im Molekulargewicht zwischen den einzelnen Copolymeren. So entspricht das Molekulargewicht des Copolymers mit einer Seitenkette von 11600 g/mol nahezu dem Homopolymer. Bei den kürzeren Makromeren weisen die Copolymere eine deutlich niedrigere Molmasse im Vergleich zum Homopolymer auf. Dies deutet auf eine höhere Abbruchwahrscheinlichkeit nach einer Makromerinsertion hin bei einer wesentlich höheren Insertionsgeschwindigkeit von Propen.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

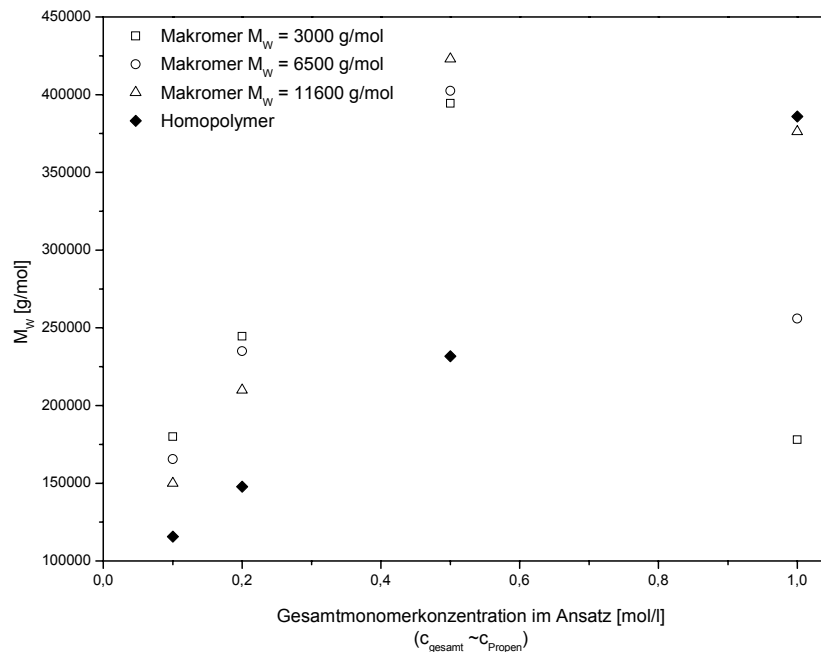


Abbildung 5-30: Darstellung der Molmasse als Funktion der Propenkonzentration im Ansatz im Vergleich zum Homopolymer.

### 5.2.3.5.2 Mikrostruktur

Die Bestimmung der Mikrostruktur der Produkte aus der Konzentrationsreihe bei variierenden Makromerlängen mit dem Katalysator F2 erfolgt in Analogie zu Abschnitt 5.2.3.4.2.. So ist in Abbildung 5-31 das Copolymerisationsverhalten bei unterschiedlichen Comonomerlängen als Funktion der Gesamtmonomerkonzentration dargestellt. Generell lässt sich zeigen, dass die Erniedrigung der Propenkonzentration bei gleichbleibender Makromerkonzentration im Ansatz zu einer Erhöhung der Comonomerinsertion führt und somit die Produkte stärker verzweigt sind. Dies ist leicht verständlich, da bei einer Verringerung der Konzentration des schneller insertierenden Monomers die Wahrscheinlichkeit der Insertion des Makromers ansteigt.



# Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

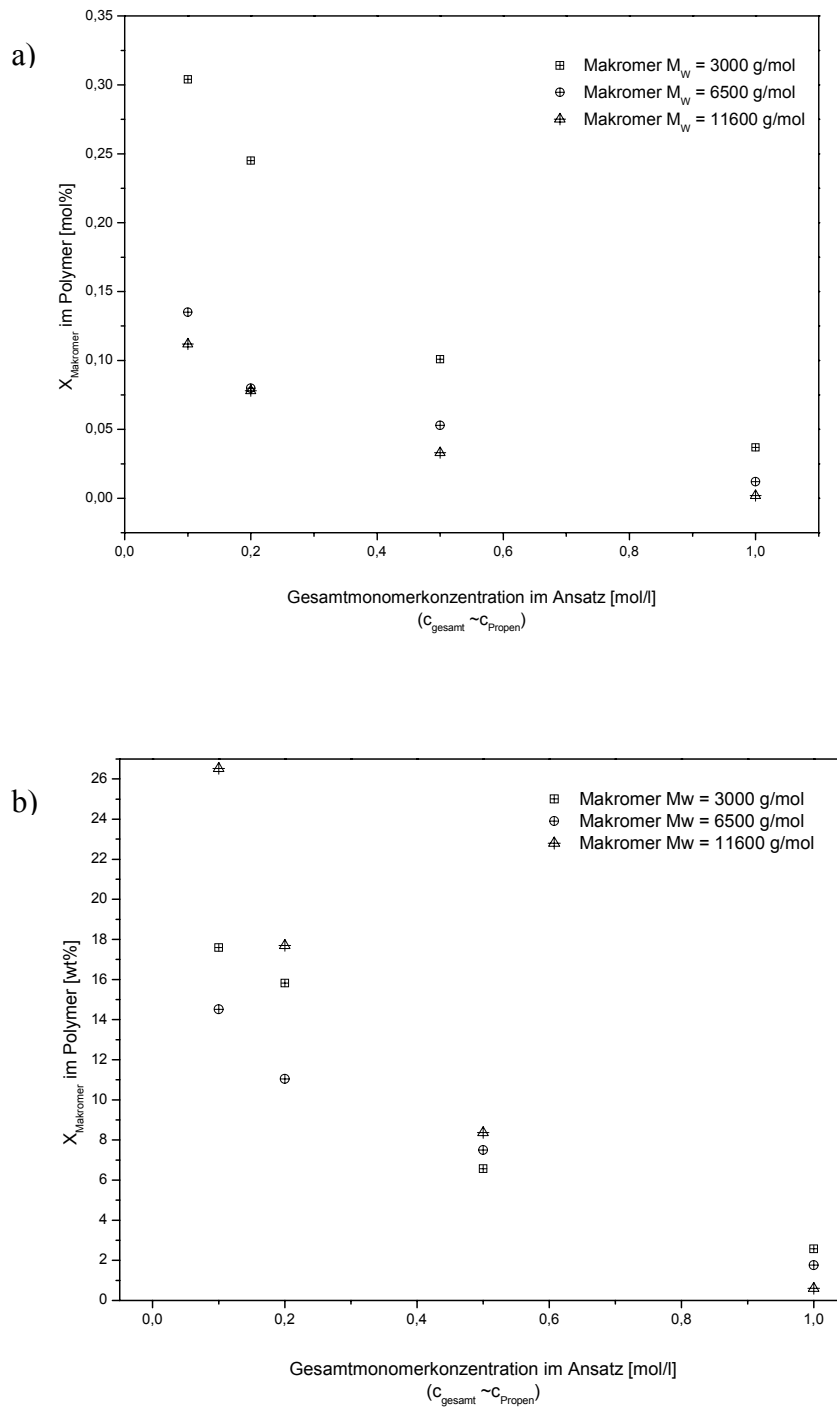


Abbildung 5-31: Darstellung der Abhängigkeit der Makromerinsertion in mol% (a) bzw. wt% (b) als Funktion der Gesamtkonzentration, die näherungsweise der eingesetzten Propenkonzentration entspricht.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

---

Wie in Abbildung 5-31 dargestellt ergibt sich hieraus für das Makromer mit der geringsten Molmasse von 3000 g/mol der größte Anstieg der Verzweigungen im Copolymer. Die Erniedrigung der Propenkonzentration von 1 mol/l auf 0,1 mol/l im Ansatz führt zu einer Erhöhung ethenbasierter Seitenketten von 0,037 mol% auf 0,304 mol%. Im Vergleich zu den beiden Makromeren mit höheren Molmassen ist der Seitenkettenanteil bei gleichen Ansatzverhältnissen wesentlich geringer. So ergibt sich bei einem Makromer mit einem Molekulargewicht von 6500 g/mol nur noch ein Einbau des Comonomeren von 0,135 mol% und für die Serie mit einer Molmasse von 11600 g/mol gar nur von 0,112 mol%.

In Abbildung 5-31 ist ebenfalls die Abhängigkeit ethenbasierter Anteile in Gewichtsprozent im Copolymer als Funktion der Propenkonzentration im Ansatz dargestellt. Generell ist analog zu den vorangegangenen Beobachtungen zu erkennen, dass der Anteil Makromer in Gewichtsprozent mit sinkender Propenkonzentration ansteigt. Bei der Serie mit dem kürzesten Makromer sind Gewichtsanteile von bis zu 18 wt% erreicht worden. Bei den Copolymeren die mit ethenbasierten Seitenkettelängen von 820 Kohlenstoffen synthetisiert wurden, konnte der maximale Wert von 26,5 wt% erreicht werden. Je niedriger die Propenkonzentration im Ansatz eingestellt wird und damit sich das Verhältnis zugunsten des Makromeren im Ansatz verschiebt, desto größer wird auch der Unterschied zwischen den drei Makromerfraktionen unter den gewählten Versuchsbedingungen. Jedoch ist auch hier die unterschiedliche Makromerkonzentration im Ansatz zu bedenken, so dass an dieser Stelle eine exakte Aussage zum Einbauverhalten bezüglich der Makromerlänge nicht möglich ist.

Ausgehend von der konstanten eingesetzten Masse an Makromeren in den Ansätzen ergibt sich, wie schon vorangehend erwähnt, zwischen den drei Makromeren ausgehend von dem kleinsten Makromer ein Faktor für die Konzentrationsänderung des Comonomeren im Ansatz von 2,16 und 3,86 und es kann daher kein Rückschluss des Einflusses der Makromerlänge auf das Copolymerisationsverhalten gegeben werden, da einer Vernachlässigung der Makromerkonzentration im Ansatz nicht begründbar ist. So ist im folgenden, um die Abhängigkeit der Makromerlänge auf das Insertionsverhalten bestimmen zu können, das Copolymerisationsdiagramm als Funktion der Makromerkonzentration im Ansatz zum insertierten Comonomer im Polymer dargestellt (Abbildung 5-32). Hier ist bezogen auf den Molenbruch des Comonomers im Ansatz zu erkennen, dass der Einfluß der Makromerlänge vernachlässigbar ist und die Konzentrationsverhältnisse im Ansatz den signifikanten Faktor darstellen. Der Kurvenverlauf zeigt ein stetiges Ansteigen der

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

Verzweigungen mit steigendem Comonomergehalt im Ansatz unabhängig von der gewählten Makromerlänge.

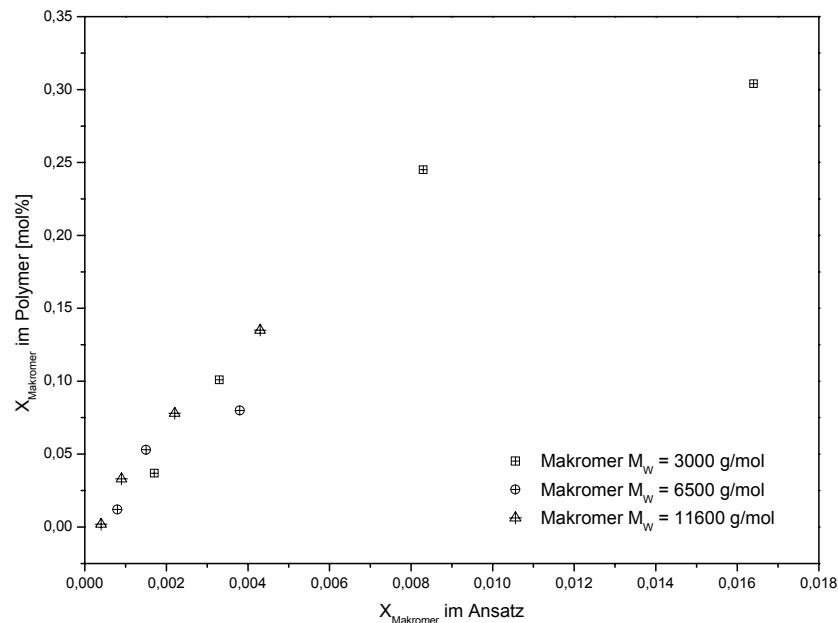
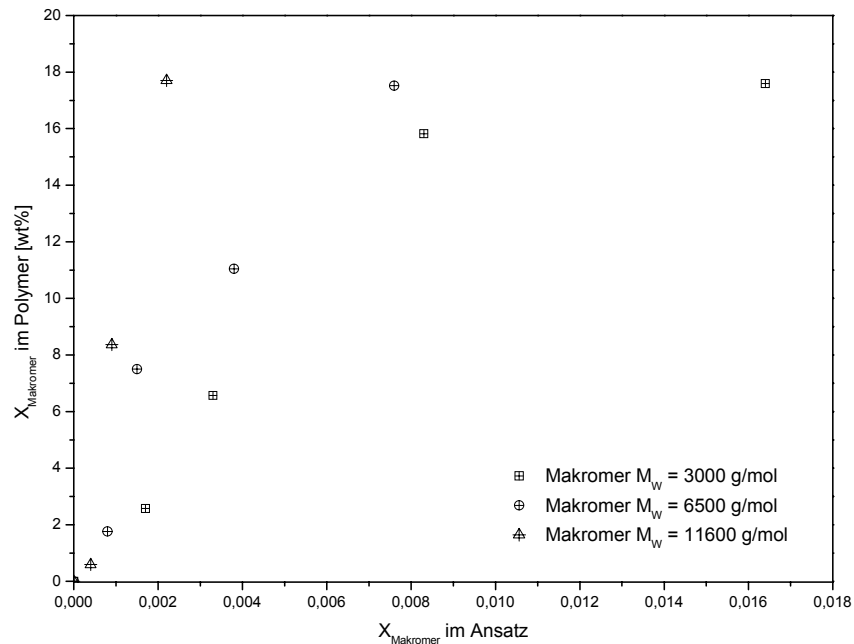


Abbildung 5-32: Darstellung des Comonomerkonzentration im Copolymer in Abhängigkeit von des Makromeranteils im Ansatz.

Wird die Abhängigkeit der ethenbasierten Copolymeranteile in Gewichtsprozent betrachtet, so ergibt aus der Wahl des Ansatzverhältnisses der verschiedenen Makromerlängen unter Berücksichtigung des gleichbleibendem Einbauverhalten folgende in Abbildung 5-33 dargestellten Abhängigkeiten für die synthetisierten Copolymere. Es konnten bei der Synthese mit dem Makromer mit einer Molmasse von 3000 g/mol maximal 17,6 wt% Comonomer insertiert werden. Im Vergleich dazu konnten bei einer Molmasse des Makromeren von 11600 g/mol bis 26,5 wt% detektiert werden. Im Vergleich ist zu beobachten, dass die Kurvenverläufe bei höheren Makromerverhältnissen im Ansatz geringer steigen als bei niedrigen Ansatzverhältnissen. So zeigt sich bei einem Comonomer von 3000 g/mol bei einem Molenbruch von 0,018 im Ansatz der maximale Einbau. Dieser Einbau wird mit dem Comonomer 11600 g/mol aufgrund des höheren Molekulargewichtes der Seitenketten schon bei einem Molenbruch von 0,0022 erreicht.

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

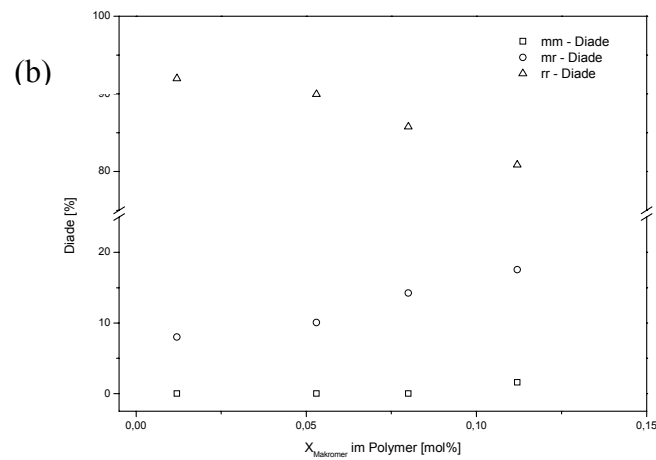
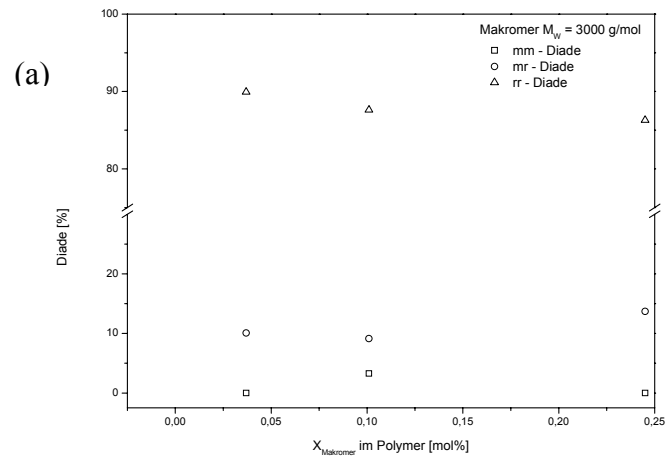


**Abbildung 5-33: Darstellung des in Gewichtsprozent ausgedrückten Anteils ethenbasierter Seitenketten Copolymer in Abhängigkeit von der Makromerkonzentration im Ansatz.**

In Abbildung 5-34 wird der Einfluß der Comonomerinsertion auf die Stereoregularität des Polypropenbackbones dargestellt. Hierzu wurden mittels  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie die Experimente auf Diaden Niveau ausgewertet. In Abbildung 5-34 sind die Abhängigkeiten der Diaden als Funktion der Comonomerinsertion unterteilt nach Makromerlänge dargestellt. Die rr-Diade nimmt mit steigendem Verzweigungsgrad ab, was sich durch den sterischen Einfluß eines insertierten Makromers auf die nachfolgenden Insertionen der Propeneinheiten begründen lässt. Im Gegenzug dazu nehmen die rm-Diaden mit höheren Comonomergehalten an Intensität zu, so dass die Stereoregularität des Backbones sinkt. Zur Bestimmung des Einflusses der Makromerlänge auf die Syndiotaxie wurde in Abbildung 5-35 die rr-Diade in Abhängigkeit von dem Verzweigungsgrad und –länge aufgetragen. Hier ist ein deutlicher Einfluß der Seitenkettenlänge auf die Syndiotaxie des Polypropenbackbones zu erkennen. Bei einer Molmasse des Makromers von 3000 g/mol ist der Einfluß am geringsten. Hier ergab sich eine Erniedrigung der Syndiotaxie von 92,25 des Homopolymers auf 85 % bei einem Comonomergehalt von 0,304 mol%. Im Vergleich zu den dargestellten Homopolymeren, bei denen ein Absinken der Syndiotaxie mit einer Erniedrigung der Gesamtkonzentration

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch die Copolymerisation ethenbasierter Makromere

einhergeht, ist ein signifikanter Einfluß durch die insertierten Comonomere zu erkennen. Mit wachsender Makromerlänge wird der Einfluß stärker. Bei einer Makromermolmasse von 11600 g/mol ergibt sich schon mit einem Einbau von 0,112 mol% eine Verringerung der Stereoregularität ebenfalls auf 85 %.



Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere

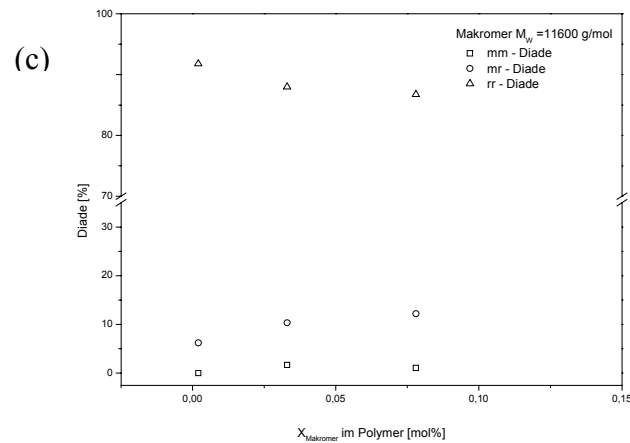


Abbildung 5-34: Darstellung der Diadenverteilung: (a) 3000 g/mol; (b) 6500 g/mol; (c) 11600 g/mol.

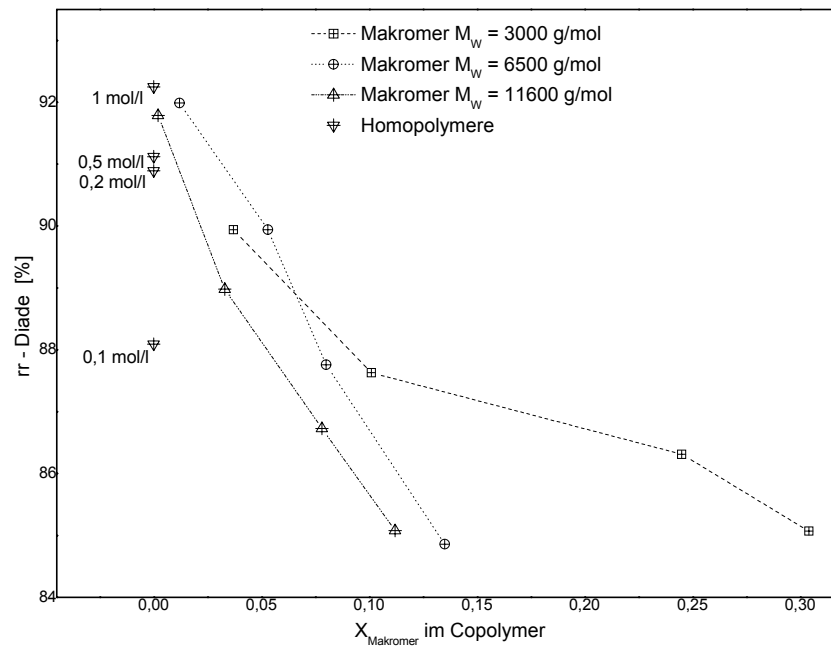


Abbildung 5-35: Darstellung der Syndiotaxie als Funktion des Verzweigungsgrades im Copolymer.

Neben der Betrachtung des Molekulargewichtes in Abhängigkeit von der Propenkonzentration soll jetzt das Verhalten bezüglich des Verzweigungsgrades analysiert werden. Der Einfluss der Molmasse der synthetisierten Propen/Makromer Copolymere von Makromerlänge und Verzweigungsgrad ist um die Erniedrigung Molmasse aufgrund der variierenden Gesamtkonzentration bereinigt und als Quotient der Molasse des Copolymers

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

und der des analogen Homopolymers bei der jeweiligen Propenkonzentration aufgeführt. Abbildung 5-36 zeigt, dass zu Beginn bei niedrigen Comonomergehalten sich im Vergleich zum Homopolymer die Molmasse verringert. Mit steigendem Comonomergehalt steigen dann die Molekulargewichte wiederum an, durchlaufen ein Maximum und sinken bei hohen Comonomergehalten wiederum ab. Je größer das Makromer ist, desto stärker erweist sich auch der Einfluß auf das Molekulargewicht des Copolymeren. So zeigt sich ein wesentlich stärkeres Absinken der Molmasse bei hohen Verzweigungsgraden bei den Copolymeren mit der  $\sim 820$  Kohlenstoffen ( $M_W = 11600$  g/mol) in der Seitenkette als bei den kürzeren Makromeren. Durch die erhöhte Abbruchwahrscheinlichkeit während der Polymerisation nach der Insertion des Makromeren sinkt dann erneut das Molekulargewicht. Diese ist ebenfalls abhängig von der Makromerlänge, liegt aber bei den absoluten Werten noch oberhalb der linearen Homopolymeren als Referenz.

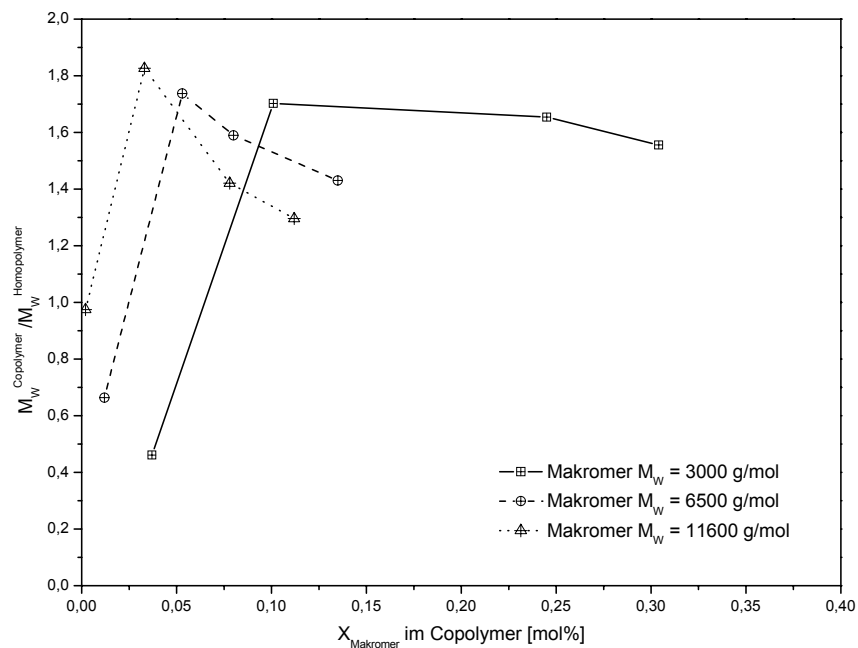


Abbildung 5-36: Einfluß der Molmasse der synthetisierten Propen/Makromer Copolymeren von Makromerlänge und Verzweigungsgrad.

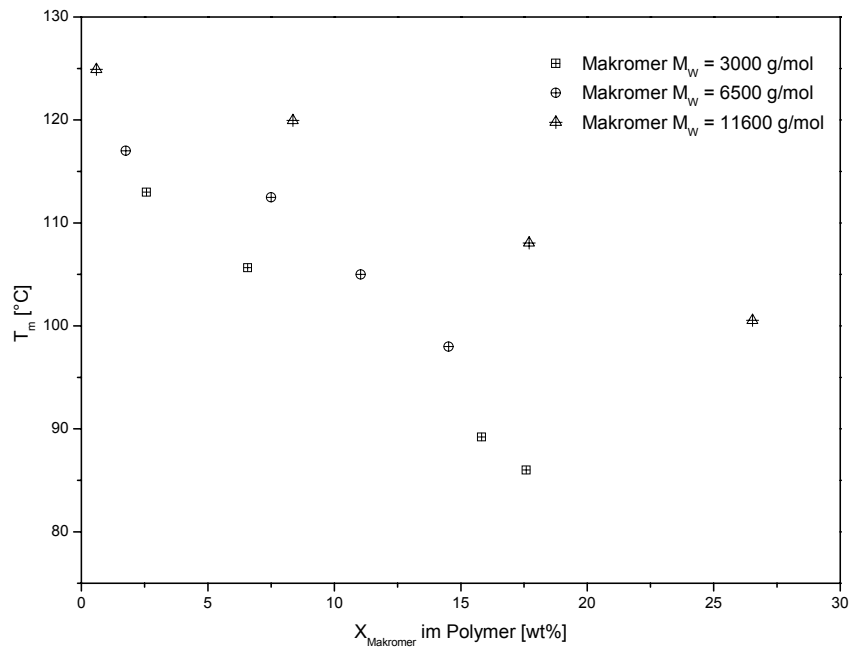
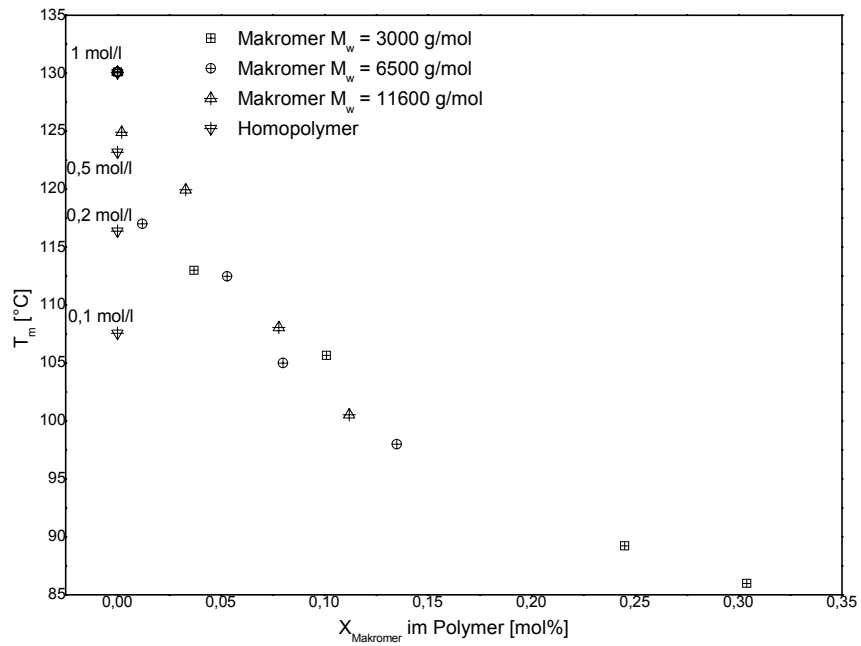
### 5.2.3.5.3 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten soll im Folgenden durch die Betrachtung des Schmelz- und Kristallisationsverhalten in Bezug auf den Einfluß der Seitenkette analysiert werden. Hierzu wird der Schmelzpunkt abhängig vom Comonomergehalt im Polymer stoffmengen- und massenanteilig bezogen in Abbildung 5-37 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Schmelzpunkt des Polypropenbackbones ausschließlich von dem Verzweigungsgrad, jedoch nicht von der Seitenkettenlänge bei den verwandten Comonomeren abhängt. Mit steigendem Comonomergehalt im Polymer ist eine signifikante Erniedrigung des Schmelzpunktes zu erkennen. So ist eine Absenkung des Schmelzpunktes um ca. 10° C schon bei einem Makromergehalt von 0,025 mol% erreicht. Im weiteren lässt sich der Schmelzpunkt bis auf 86 °C bei einem Einbau von 0,304 mol% realisieren. Im Vergleich zum Homopolymer ist die Ausprägung der Schmelzpunktserniedrigung wesentlich größer als durch die Verringerung der Gesamtmonomerkonzentration. Hier lässt sich eine maximale Erniedrigung von  $T_m$  auf 107,6 °C detektieren. Der Einfluß darüber kann auf die eingebauten ethenbasierten Seitenketten zurückgeführt werden.

Betrachtet man jetzt die ethenbasierten Anteile, die durch die Copolymerisation als Seitenketten in den Polypropenbackbone eingebracht werden konnten, so ist zu erkennen, dass bei den Insertionen des längsten Makromers zwar mengenmäßig die größten Anteile mit 26,5 wt% im Copolymer enthalten sind, jedoch der Einfluss auf den Schmelzpunkt aufgrund des geringen Verzweigungsgehalten am geringsten ist. Bei einem Molekulargewicht des Makromers von 3000 g/mol können zwar nur bis zu 17,6 wt% ethenbasierte Anteile in das Copolymer eingebracht werden, die Erniedrigung des Schmelzpunkts zeigt sich aber im Vergleich als wesentlich stärker. Dieser Sachverhalt kann jetzt wiederum bei dem Versuch maßgeschneiderte Copolymere darzustellen genutzt werden, um Einfluß auf Phasenseparation und bei höheren Einbauten bis hin zu kristallinen Domänen genutzt werden. Das Verhältnis aus Hart- und Soft-Domänen bei hohen Ethengehalten kann dann vielleicht in Zukunft gezielt eingestellt werden.



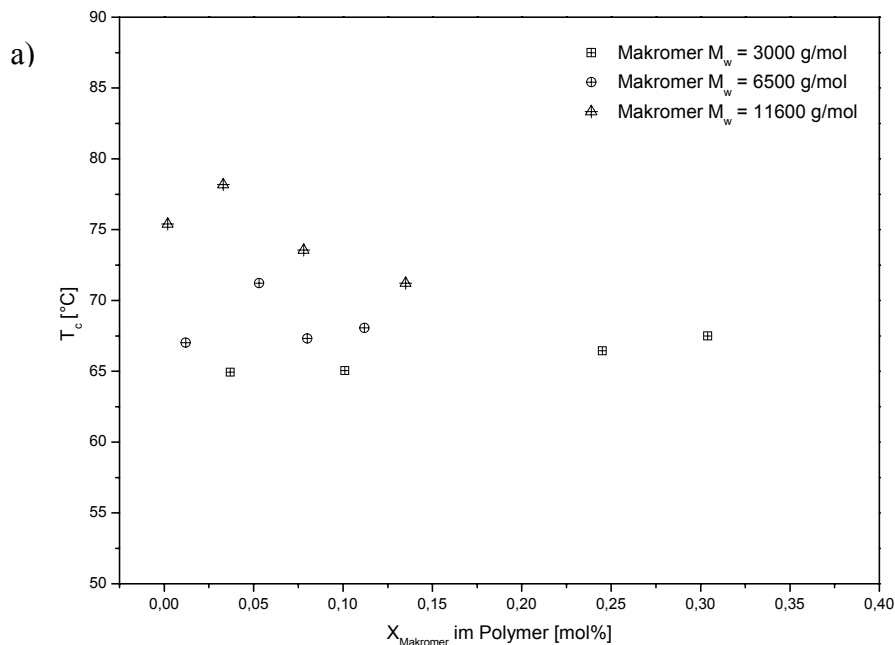
**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**



**Abbildung 5-37: Darstellung des Schmelzpunktes als stoffmengen- und massenanteilige Funktion des Comonomergehaltes.**

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dieke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

Die Kristallisationstemperaturen der untersuchten Copolymere streuen wesentlich breiter als die Schmelztemperaturen. In Abbildung 5-38 sind die Kristallisationspunkte als stoffmengen- und massenanteilige Funktion des Comonomergehaltes aufgetragen. Es lässt sich jedoch erkennen, dass das Makromer mit einer Molmasse von 11600 g/mol bei der Kristallisation des Polypropenbackbones eine stärkere Störung hervorruft und die Kristallisation des Copolymeren erst bei höheren Temperaturen beginnt, obwohl der Verzweigungsgrad erheblich niedriger liegt als bei denen der Copolymere mit kürzeren Seitenketten. So ergeben sich für die Copolymere mit den längsten Seitenketten Kristallisationstemperaturen des Polypropenbackbones zwischen 71,2 - 78,2 °C während die Copolymere mit Seitenketten von 214 Kohlenstoffen schon bei 64,9 – 67,5 °C kristallisieren. Deutlicher wird dieses noch durch die Darstellung gewichtsprozentualen Anteils ethenbasierter Seitenketten auf die Kristallisationstemperatur. Der Einfluss der längeren Seitenketten auf das Kristallisationsverhalten wird hier bestätigt. Die Seitenkettenlänge ist der signifikantere Faktor im Vergleich zum Verzweigungsgrad. So liegen die Kristallisationstemperaturen der Copolymere mit kürzeren Seitenketten erkennbar niedriger. Für die Seitenketten selber sind bei den niedrigen Verzweigungsgraden selbst bei Gewichtsanteilen von 27 wt% noch keine separaten Schmelzpunkte detektierbar.



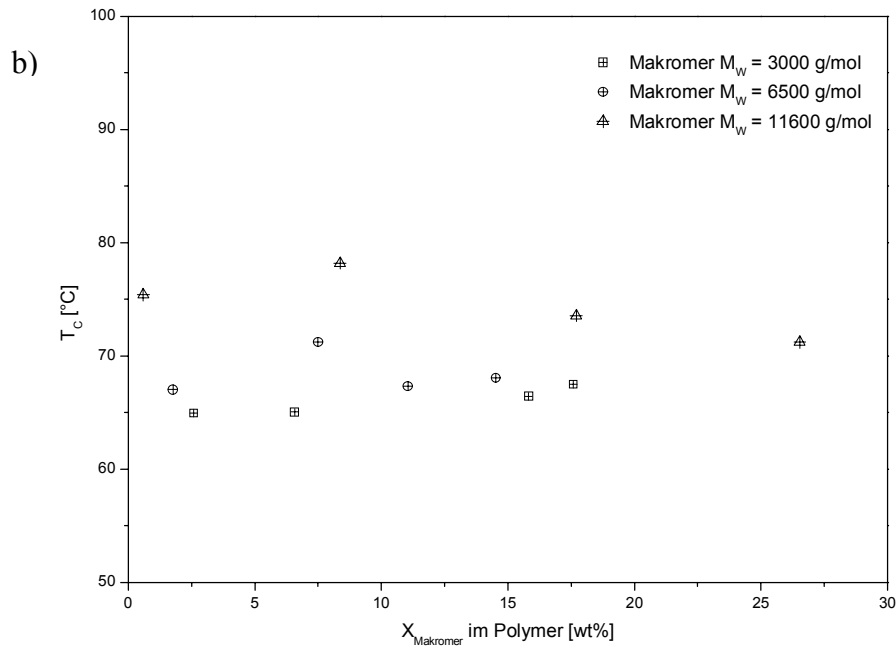


Abbildung 5-38: Darstellung des Kristallisationspunktes als stoffmengen- (a) und massenanteilige Funktion (b) des Comonomergehaltes.

### 5.2.3.6 Rheologie

In den vergangenen Jahren hat sich die Rheologie an Polymeren in der Schmelze als eine der sensitivsten Methoden zur Untersuchung von Langkettenverzweigungen in Polyolefinen etabliert. So sind hauptsächlich Arbeiten an langkettenverzweigten Polyethenen beschrieben, da diese aufgrund des Polymerisationsmechanismus leichter zugänglich sind<sup>139, 142-145, 147-157, 159, 160</sup>. Dabei werden die durch  $\beta$ -Hydridelimierung als bevorzugte Abbruchreaktion entstandenen  $\alpha$ -olefinische Produkte von einigen Katalysatorsystemen wiederum insertiert werden und führen im folgenden zu den bekannten langkettenverzweigten Produkten. Die bekannteste Katalysatorklasse in diesem Bereich stellen wohl die Constrained Geometry Catalysts dar, die in den 90er Jahren von der DOW entwickelt und auch industriell eingesetzt werden<sup>61, 144-146</sup>. Aber auch Metallocene führen in vielen Fällen zu Produkten, deren Langkettenverzweigungen dann rheologisch nachgewiesen werden konnten<sup>149, 151-160</sup>.

**Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere**

---

Mit modernen Rheometern können heutzutage problemlos Langkettenverzweigungsgrade von 0,1–2 Verzweigungen pro 10000 Kohlenstoff, das den in der Literatur beschriebenen Produkten in der katalytischen Polymerisation entspricht, nachgewiesen werden. Das Auflösungsvermögen standardisierter Analysemethoden wie NMR Spektroskopie in Lösung reicht oftmals zur Detektion von Langkettenverzweigungen in Homopolymeren aufgrund der geringen Anzahl an Verzweigungspunkten nicht aus. Allerdings ist die Mikrostrukturaufklärung von Langkettenverzweigungen auch via Festkörper NMR bedingt zugänglich<sup>171, 184, 185</sup>.

Der Einfluss kurzer Seitenketten unterhalb der Verschlaufungsmolmasse ist nicht messbar<sup>160, 185, 186</sup>. So können zum einen aus der Polymerschmelze Einflüsse von Verzweigungen oberhalb der Verschlaufungsmolmasse  $M_e$  durch Kriech- (nach Aufgabe einer Kraft wird die resultierende Deformation als Funktion von Zeit und Temperatur betrachtet) und andererseits durch Frequenz Sweep Experimente (nach Aufgabe einer Kraft als Oszillationsversuche bei variabler Frequenz wird die resultierende Deformation betrachtet) nachgewiesen werden. Im Folgenden wurden Frequenz Sweep Experimente durchgeführt, um die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen der schon in den vorangegangenen Kapitel beschriebenen <sup>13</sup>C NMR Messungen zu bestätigen.

Der Zusammenhang der Änderung des Phasenwinkels  $\delta$  als Funktion des Komplexen Moduls  $|G^*|$  werden in

Formel 5-10 gegeben. Ein viskoelastisches Fluid hat eine Phasenverschiebung  $\delta$ , die zwischen 0 und 90° liegt und sich aus  $\tan \delta = G''/G'$  ergibt. Die Komplexe Viskosität  $|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + i\eta''^2} = |G^*|/\omega$  wird gebildet aus  $\eta' = G'/\omega$  und  $\eta'' = G''/\omega$ . Bei kleinen Frequenzen dominiert der viskose Widerstand entsprechend einem hohen Verlustmodul. Der Anstieg des Verlustmoduls für  $\omega \rightarrow 0$  definiert die so genannte Nullviskosität  $\eta_0$ , da  $G''f(\omega) \gg G'f(\omega)$ :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega = \lim_{\omega \rightarrow 0} |\eta^*| = \eta_0$$

**Formel 5-9: Abhängigkeit der Nullviskosität vom Verlustmodul.**

Die Nullviskosität selber steht in Abhängigkeit zu den Langkettenverzweigungen, der Molmasse  $M_w$  und der Polydispersität  $M_w/M_n$  des Materials, die bei mit den untersuchten Materialien wie bei mit Metallocenen synthetisierten Polyolefinen bekannt näherungsweise um 2 liegt.

$$\begin{aligned}\tau(t) &= |G^*| \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t + \delta) \\ |G^*| &= \sqrt{G'^2 + G''^2} \\ |\eta^*| &= |G^*| / \omega\end{aligned}$$

**Formel 5-10: Zusammenhang zwischen dem Komplexen Modul und der Änderung des Phasenwinkels  $\delta$  in Frequenz Sweep Experimenten ( $G^*$  - Komplexes Modul,  $G'$  - Speichermodul,  $G''$  - Verlustmodul,  $\omega$  - Frequenz,  $\delta$  - Phasenwinkel,  $\tau$  - Scherung,  $\gamma$  - Deformation)**

Über die Korrelation des Betrages des Komplexen Moduls  $|G^*|$  und des Phasenwinkels  $\delta$  kann die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen in Polyolefinen im Vergleich zu einem linearen Referenzsystem als eine Erniedrigung von  $\delta$  nachgewiesen werden. Die rheologischen Untersuchungen wurden von F. Stadler am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe in der Arbeitsgruppe von Prof. Münstedt, Erlangen, durchgeführt.

In Abbildung 5-39 ist exemplarisch eine Probe mit einem Comonomergehalt von  $X_{\text{Makromer}} = 0,002$  mol% und einer Makromerlänge von ca. 820 Kohlenstoffen dargestellt. Der Phasenwinkel  $\delta$  ist von  $90^\circ$  auf  $81,1^\circ$  im Vergleich zur linearen sPP Referenz erniedrigt, was auf die Anwesenheit von geringen Anteilen an Langkettenverzweigungen hinweist.

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter  
Makromere

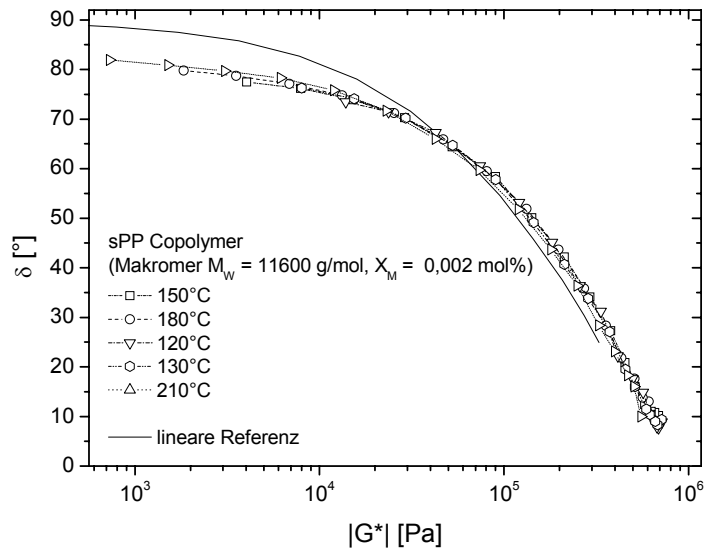
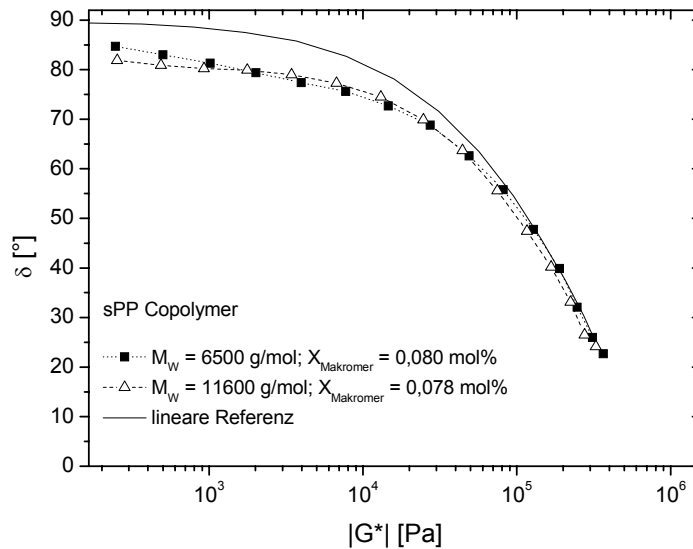


Abbildung 5-39: Exemplarischer  $\delta(|G^*|)$  Plot eines sPP Copolymeren (Makromer  $M_w = 11600$ g/mol;  $X_{\text{Makromer}} = 0,002$  mol%)

In Abbildung 5-40 sind vergleichend zwei Proben mit gleichem Comonomergehalt, aber unterschiedlichen Seitenkettenlängen dargestellt. Die Erniedrigung des Phasenwinkels  $\delta$  ist von  $90^\circ$  auf  $79^\circ$  bzw.  $79,4^\circ$  absinkt und der Beginn der Abweichungen ist bei dem Copolymer mit einer Seitenkettenlänge von 420 Kohlenstoffen vergleichbar, besitzt aber ein wesentlich kürzeres Plateau aufgrund der Relaxationszeiten als bei dem Copolymer mit den längeren Seitenketten. Dies resultiert aus der verringerten Behinderung der Verschlaufungsbewegung bei kürzeren Seitenketten.



**Abbildung 5-40:** Vergleich im  $\delta(|G^*|)$  Plot zweier sPP Copolymeren mit unterschiedlichen Makromerlängen  $M_w = 6500 \text{ g/mol} / M_w = 11600 \text{ g/mol}$  jedoch gleichen Comonomergehalten ( $X_{\text{Makromer}} \sim 0,08 \text{ mol\%}$ ).

Der Effekt der Absenkung der Nullviskosität durch die Verringerung der Taktizität wirkt dem Einbringen von Langkettenverzweigungen zur Erhöhung der Nullviskosität entgegen und führt ebenfalls zu einer Absenkung des Plateaumoduls der verzweigten Polypropene. So ergibt sich in Abbildung 5-41 eine Verschiebung der Kurve zu niedrigeren Werten des Komplexen Moduls ( $X_{\text{Makromer}}=0$ ,  $\delta = 24^\circ$ ,  $|G^*|=406060$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,037 \text{ mol\%}$ ,  $\delta = 22,1^\circ$ ,  $|G^*|=371630$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,101 \text{ mol\%}$ ,  $\delta = 23,2^\circ$ ,  $|G^*|=308810$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,245 \text{ mol\%}$ ,  $\delta = 22,7^\circ$ ,  $|G^*|=272050$ ). Dieser Effekt korreliert mit den in Abschnitt 5.2.3.5.2 bestimmten Syndiotaxien.

Neben den materialbedingten Faktoren die den Phasenwinkel beeinflussen können, zeigen sich gerade bei der Copolymerisation mit Makromeren noch andere, erhebliche Schwierigkeiten. Reste an Makromeren, die durch die Extraktion nicht vollständig abgetrennt werden konnten, ergeben bei den zu messenden Proben eine Absenkung des Phasenwinkels  $\delta$  und eine Verschiebung des Plateaumoduls. So wurde Abbildung 5-42 für die Probe mit einem Verzweigungsgehalt laut  $^{13}\text{C}$  NMR Analyse von  $0,033 \text{ mol\%}$  Makromer ( $M_w = 11600 \text{ g/mol}$ ) eine stärker Erniedrigung von  $\delta$  gefunden, als bei dem vergleichbaren Polymer mit  $0,078$

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

mol% Comonomergehalt ( $X_{\text{Makromer}}=0$ ,  $\delta = 90^\circ$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,033$  mol%,  $\delta = 72,3^\circ$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,078$  mol%,  $\delta = 79,9^\circ$ ). Der Restmakromergehalt wurde mittels SEC-MALLS Messungen auf 14% bestimmt. Dieser Effekt basiert auf der Phasenseparation des Makromeren vom Polypropen Copolymer, der dem Verhalten von Langkettenverzweigungen gleicht und additiv verstärkt.

Trotz der vielen Faktoren, die einen Einfluß auf die Messungen der syndiotaktischen Copolymere haben, kann wie in Abbildung 5-41 und Abbildung 5-42 dargestellt der Trend, der über  $^{13}\text{C}$  NMR Untersuchungen bestimmten Verzweigungsgehalte bestätigt werden. So zeigen die analysierten Copolymere eine Abhängigkeit des Phasenwinkels vom Comonomergehalt, der mit steigendem Comonomergehalt zu einem stärkeren Absinken von  $\delta$  führt. So wird der Phasenwinkel bei einem Makromergehalt von  $X_{\text{Makromer}} = 0,245$  mol% auf  $80,3^\circ$  ( $X_{\text{Makromer}}=0$ ,  $\delta = 90^\circ$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,037$  mol%,  $\delta = 85,9^\circ$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,101$  mol%,  $\delta = 81^\circ$ ;  $X_{\text{Makromer}}=0,245$  mol%,  $\delta = 80,3^\circ$ ) abgesenkt.

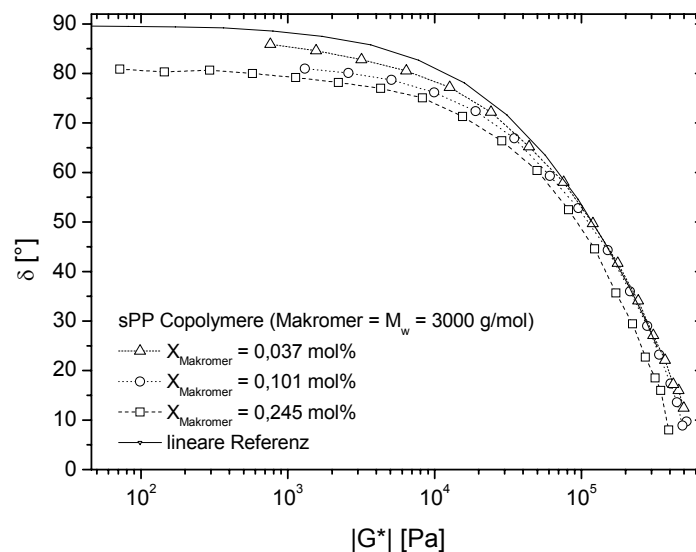


Abbildung 5-41: Vergleich von sPP Copolymeren (Makromer  $M_w = 3000$ g/mol) mittels  $^{13}\text{C}$  NMR bestimmten verschiedenen Verzweigungsgraden.

Bei der Copolymer Serie mit den länger-kettigen Makromeren mit einer Molmasse von 11600 g/mol ist der Effekt ebenfalls als signifikant zu erkennen und es folgt eine Erniedrigung des Phasenwinkels im Vergleich zur linearen Referenz ( $X_{\text{Makromer}}=0$ ,  $\delta = 90^\circ$ ;



## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

$X_{\text{Makormer}}=0,002 \text{ mol\%}$ ,  $\delta = 81,9^\circ$ ;  $X_{\text{Makormer}}=0,078 \text{ mol\%}$ ,  $\delta = 79,9^\circ$ ). Hier ist der Effekt wesentlich stärker als bei den kürzeren Seitenketten.

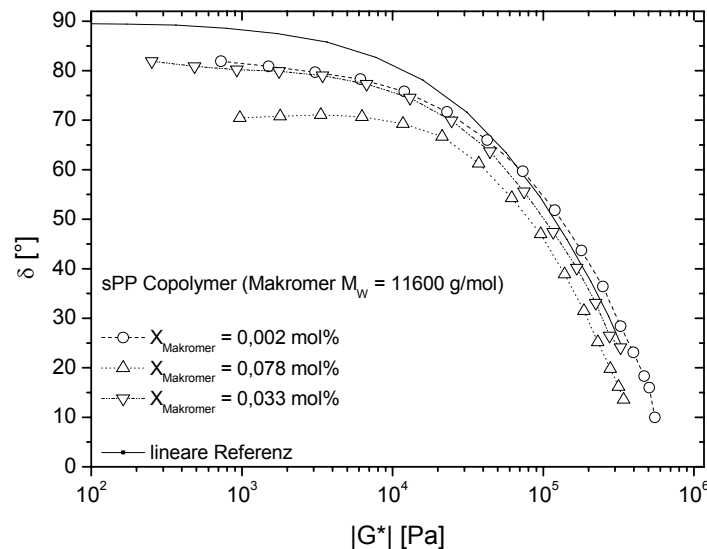


Abbildung 5-42: Vergleich von sPP Copolymeren (Makromer  $M_w = 11600 \text{ g/mol}$ ) mittels  $^{13}\text{C}$  NMR bestimmten verschiedenen Verzweigungsgraden.

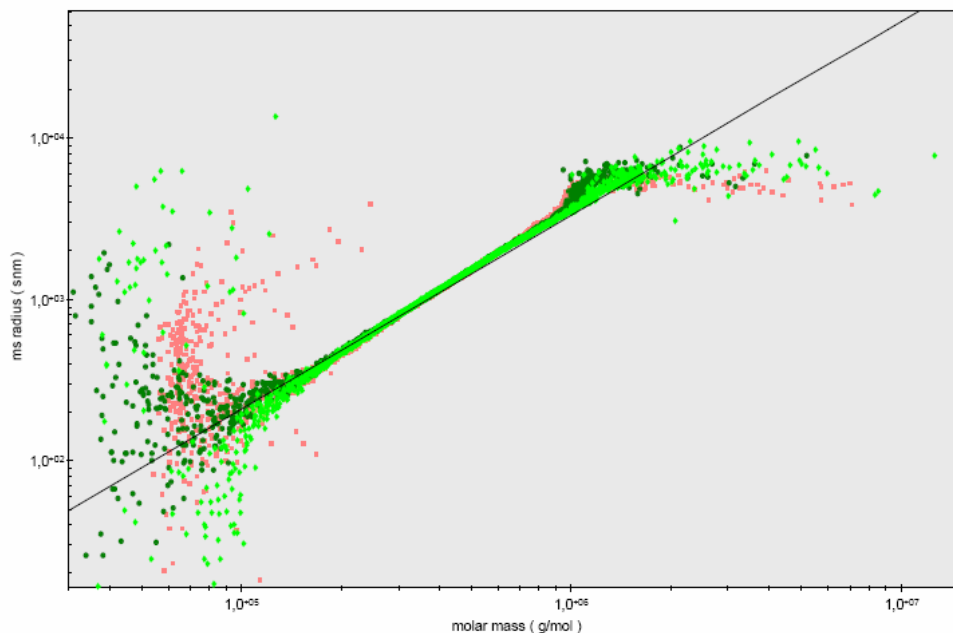
Die Anwesenheit von insertierten Makromeren in den Copolymeren konnte durch die rheologischen Experimente bestätigt und die Trends, die aus den  $^{13}\text{C}$  NMR Untersuchungen abgeleitet wurden, untermauert werden. Aufgrund der Komplexität der Parameter und dem großen Einfluß von Restmakromeren auf die Untersuchungen, ist jedoch nur eine qualitative Aussage möglich.

### 5.2.3.7 SEC-MALLS

Zum Nachweis von Langkettenverzweigungen in Polymeren hat sich die Size Exclusion Chromatography (SEC) in Verbindung mit einem Lichtstredetektor (multi angle laser light scattering (MALLS)) neben der Rheologie als probate Nachweismethode etabliert. Durch die Kopplung eines Lichtstredetektors mit einem Größenausschlußchromatograph können die Gyrationradien  $\langle r^2 \rangle^{0,5}$  der zu untersuchenden Polymere als Funktion der absoluten Molmasse dargestellt werden. Wie in Abbildung 5-43 zu sehen, ergibt sich in dieser

## Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropylene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

Art der Auftragung für lineare Produkte eine Gerade, die im Folgenden als lineares Referenzsystem herangezogen werden kann.



**Abbildung 5-43: Darstellung des Gyrationradius  $\langle r^2 \rangle^{0,5}$  eines linearen sPP als Funktion der Molmasse zur Bestimmung eines Referenzsystems.**

Durch die Insertion von Langkettenverzweigungen kontrahiert das Polymerknäuel im Vergleich zu linearen Produkten, das in der Auftragung als Abweichung zur Referenz bei hohen Molekulargewichten zu detektieren ist. Exemplarisch sind hier die Proben bei einer Ansatzzusammensetzung von Propenkonzentration von 0,1 mol/l mit den jeweiligen Makromeren  $M_w = 3000$  g/mol und  $M_w = 11600$  g/mol dargestellt. Hierbei zeigt sich eine stärkere Abweichung bei den längeren Seitenketten, obwohl der Verzweigungsgehalt aus der  $^{13}\text{C}$  NMR Analyse (0,82 C\*/1000 ( $M_w = 3000$  g/mol); 0,32 C\*/1000 ( $M_w = 11600$  g/mol)) wesentlich geringer ist. Im Weiteren ist zu sehen, dass durch die Erniedrigung der Syndiotaxie, die aus der Variation der Propenkonzentration und der Makromerinsertion resultiert und bei dem kürzeren Makromer signifikant stärker ist. Die Messkurve ist abweichend von der linearen Referenz nach unten verschoben.

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

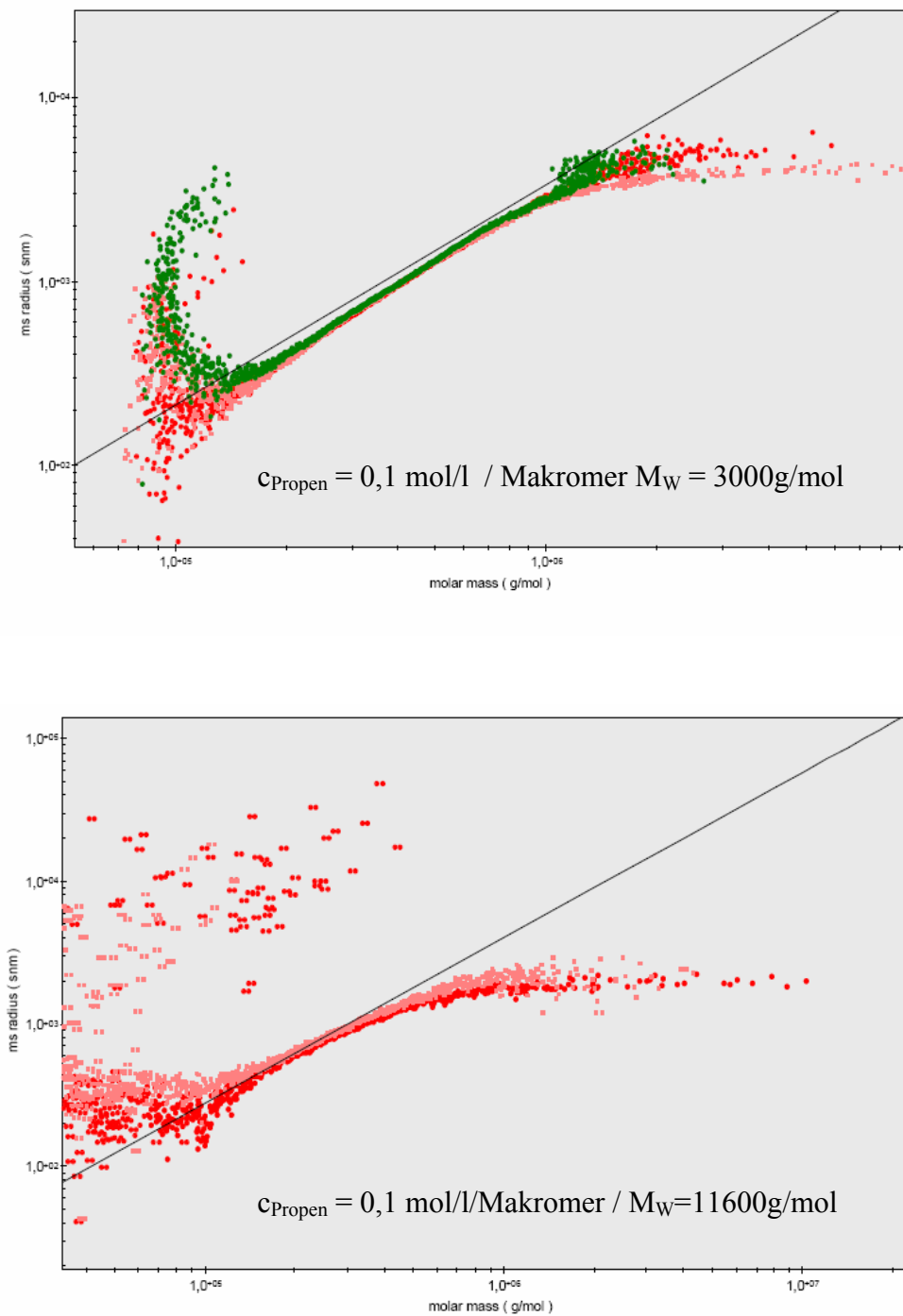


Abbildung 5-44: Darstellung des Gyrationradius  $\langle r^2 \rangle^{0,5}$  eines verzweigter sPP's unterschiedlicher Seitenkettenlänge als Funktion der Molmasse bezogen auf das lineare Referenzsystem.

Hauptteil – Langkettenverzweigte Polypropene durch dicke Copolymerisation ethenbasierter Makromere

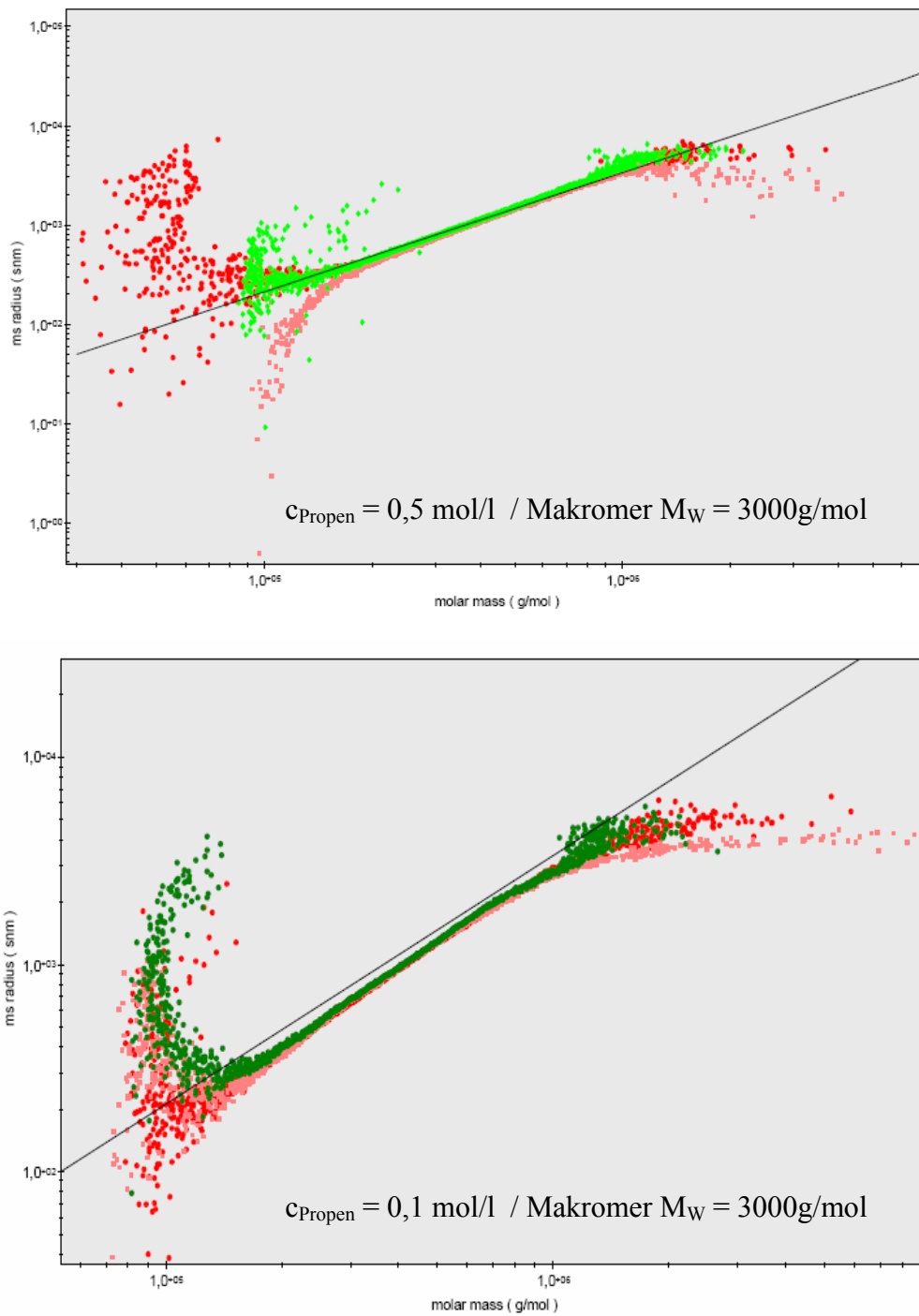


Abbildung 5-45: Darstellung des Gyrationradius  $\langle r^2 \rangle^{0,5}$  eines verzweigten sPP's als Funktion der Molmasse bezogen auf das lineare Referenzsystem.

Bei Proben mit einer Seitenkettenlänge  $M_W = 3000$  g/mol und geringem Comonomergehalt, wie in Abbildung 5-45 gezeigt, ist die Nachweisgrenze der Lichtstreuung

erreicht. So verhält sich die in der Abbildung 6-45 oben dargestellte Probe eines verzweigten sPP's mit einem Verzweigungsgrad von 0,3 C\*/1000 wie die lineare Referenz.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Nachweis der Verzweigung über die Änderung des Gyrationradius bei den Copolymeren mit längeren Seitenketten eindeutig ist, während sie bei den Copolymeren aus der Copolymerisation mit den Makromeren von 3000 g/mol nicht signifikant ist. Hier reicht die Kontraktion des Knäuels nicht aus, um durch Lichtstreuexperimente auf den Comonomereinbau schließen zu können.

#### **5.2.4 Fazit und Ausblick**

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass eine maßgeschneiderte Synthese von langkettenverzweigten Polypropenen durch „direkte Copolymerisation“ von vinylterminierten, makromeren Strukturen mit Propen via Metallocenkatalyse möglich ist.

Durch die Oligomerisation von Ethen konnten mit den Katalysatorsystemen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (1) und  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  (2) makromere Strukturen mit einem vinylischen Endgruppenanteil zwischen 70 – 100 % synthetisiert werden. Durch die Variation von Druck und Temperatur konnten in der Oligomerisation die Molmassen mit dem Katalysator 2 in einem Bereich von 3000 – 15000 g/mol und mit dem Katalysator 1 von 15000 – 130000 g/mol maßgeschneidert eingestellt werden. So besitzt man hier ein Werkzeug, um Comomere zu erzeugen, die eine definierte Länge und Mikrostruktur besitzen. Dies sollte im Weiteren auf Oligopropene übertragen werden, um verzweigte Homopolymerstrukturen nachzubilden. Die Schwierigkeit liegt hier in der Erzeugung vinylischer, reinsertierbarer Endgruppen, die aufgrund mechanistischer Gegebenheiten in der normalen metallocenkatalysierten Propenpolymerisation nicht zugänglich sind. Aus dieser Überlegung heraus scheinen Arbeiten von Jordan et al. von Interesse, in denen gezeigt werden konnte, dass durch die Zugabe von geringen Mengen an Vinylchlorid in der Propenpolymerisation vinylische Endgruppen erzeugt werden<sup>187-194</sup>. Dies beruht auf der mechanistischen Grundlage, dass nach der Insertion des Vinylchlorides eine  $\beta$ -Chlorideliminierung auf den Cocatalysator MAO erfolgt und zu einem „ $\alpha$ -olefinischen Spacer“ führt, der wiederum aufgrund der vinylischen Endgruppe reinsertierbar ist.

Es konnte ferner durch die Übertragung Lösungsfraktionierung für breitverteilte PEs nach Kong die Abtrennung des Makromeren aus dem bimodalen Reaktionsprodukt erfolgreich gezeigt werden.<sup>6</sup> Es ist zwar erstmals gelungen ausreichende Mengen an reinem langkettenverzweigtem Copolymer zu isolieren, um rheologische Messungen durchführen zu können, jedoch ist die Methode auf eine maximale Makromerlänge von 15000 g/mol limitiert und führt bei jedem Extraktionsdurchgang durch Herauswaschen niederer Molmassen des Copolymeren zu einer Verschiebung der Molmassen zu höheren Werten. So kann hier die Überlegung der Synthese von amorphen und löslichen Makromeren die Extraktion des Comonomeren z. B. durch Soxhlet Extraktion aus dem bimodalen Reaktionsprodukt zum Erfolg führen. Dies ist in Arbeiten von Kaminsky und Arikian schon begonnen worden und zeigt Erfolg versprechende Ansätze.<sup>183</sup>

Andererseits scheint aus einigen Probeversuchen analog zu den Arbeiten von Sperber und Kaminsky auch die Synthese langkettenverzweigter Polyethene zugänglich und führt ebenfalls zu ausreichenden Mengen um rheologische Experimente durchführen zu können.<sup>172</sup> So können auch die beschriebenen kammartigen Strukturen mit den in dieser Arbeit verwandten Metallocensystemen generiert werden.

Ausgehend von diesen oligomeren Strukturen können nun durch Copolymerisation mit anderen Monomeren maßgeschneiderte Modellsysteme hergestellt werden, um eine Struktur Wirkungsbeziehung von Langkettenverzweigungen bezüglich ihrer Länge, Struktur und Population im Copolymeren auf die Charakteristika des Copolymers wie Verarbeitbarkeit, Fließverhalten, thermische - und mechanische Eigenschaften aufstellen zu können. Im Umkehrschluss könnten dann langkettenverzweigte Polyolefine bei bekannter Molmasse durch einfache rheologische Experimente analysiert und nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beurteilt werden.

Auch weiterführende Untersuchungen zur Morphologie durch Röntgenstreuung (WAXS) oder elektronenmikroskopische Aufnahmen könnten weiterführende Erkenntnisse über die molekulare Beschaffenheit der Copolymeren aufzeigen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der katalytischen Systeme gegenüber Lewis Basen, Sauerstoff und Wasser sowohl die Metallocene als auch den Cokatalysator betreffend, unter Standard Schlenkbedingungen in einer Argon Schutzatmosphäre durchgeführt. Lagerung und Einwaage der Katalysatoren erfolgte unter Verwendung einer Glove Box. Die verwendeten Lösungen wurden ausschließlich mit getrockneten Lösungsmitteln angesetzt.

### 6.2 Chemikalien

#### 6.2.1 Inertgas

Die gesamten Arbeiten wurden unter Argon der Firma Linde mit einer Reinheit von  $\geq 99,99\%$  durchgeführt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Inertgas durch Oxisorb – Patronen der Firma Messer Griesheim geleitet.

#### 6.2.2 Lösungsmittel

Für die gesamten Arbeiten wurde Toluol der Firma Merck verwendet, das vor Gebrauch mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, entgast und unter Argon Atmosphäre gelagert wurde. Bei dem Einsatz für Polymerisationen oder Stammlösungen wurde das Toluol zusätzlich über zwei Säulen geführt, die im ersten Teil ein Molsieb der Porengröße  $4 \text{ \AA}$  und im Folgenden den BASF Kupferoxidkatalysator R3 – 11 enthielten.

### 6.2.3 Katalysatoren

Die Katalysatoren *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, [Me<sub>2</sub>Si(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> und [Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> wurden als kommerziell erhältliche Produkte mit einer Reinheit > 99 % von der Firma Boulder Scientific USA erworben. Die ansonsten verwendeten Metallocene [(Ind)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(9-Flu)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> und [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> wurden innerhalb der Arbeitsgruppe Prof. Kaminsky, Hamburg, in Analogie zur Literatur synthetisiert.

### 6.2.4 Cokatalysator

In den Polymerisationsreaktionen wurde Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator verwendet, das in einer 10 %igen toluolischen Lösung von der Firma Crompton, USA, in 1 l Gebinden bezogen wurde.

Die Lösung wurde vorerst mittels einer D4 Fritte unter Inertgasatmosphäre filtriert, bei 40 °C im Vakuum das Trimethylaluminium (TMA) und Toloul entfernt und im Anschluß zwei Tage im Ölpumpenvakuum nachgetrocknet. Die Lagerung erfolgte unter Argon.

Für die Polymerisationen wurden toluolische Lösungen mit einer Konzentration von 100 mg/ml eingesetzt, die zeitnah innerhalb von wenigen Tagen verbraucht wurden, um Konzentrationsänderungen zu vermeiden, die durch Selbstkondensation von MAO bei Lagerung in Lösung über einen längeren Zeitraum auftreten können.

### 6.2.5 Monomere

#### 6.2.5.1 Ethen / Propen

Das in den Aufbaureaktionen eingesetzten Monomergase Ethen (Firma Linde, Deutschland) und Propen (Firma Messer, Deutschland) wurden mit Reinheitsgraden > 99,8 % bezogen. Die weitere Aufreinigung zur Entfernung von schwefel- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen erfolgte innerhalb zweier Reinigungsäulen gefüllt mit einem Molsieb der Porengröße 4 Å und dem BASF Kupferoxidkatalysator R3 – 11.



### 6.2.5.2 Hexacosen (Wachs)

Die innerhalb der Arbeit als Hexacosen deklarierte  $\alpha$ -olefinische Wachsfraktion C<sub>26-28</sub> wurde freundlicherweise von der Firma Chevron Phillips Chemical Company LP, USA, zur Verfügung gestellt. Das Produkt ist das zum jetzigen Zeitpunkt längste kommerziell erhältliche  $\alpha$ -Olefin, das durch destillative Trennung gewonnen wird. Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 6-1 dargelegt. Sonstige physikalische und chemische Daten können unter [www.cpchem.com](http://www.cpchem.com) eingesehen werden.

**Tabelle 6-1: Zusammensetzung der  $\alpha$ -olefinische Wachsfraktion C<sub>26-28</sub> laut Herstellerangaben von Chevron Phillips Chemical Company LP, USA.**

<i><b><math>\alpha</math>-olefinischer Anteil 83 %</b></i>	
<i><b>( Rest:15 % Vinylidene, 2 % cis-/trans-2-Olefine)</b></i>	
C <sub>24</sub> , max.	3 %
C <sub>26</sub> , min. – max.	50 – 62 %
C <sub>28</sub> , min. – max.	30 – 42 %
C <sub>30</sub> , max.	6 %

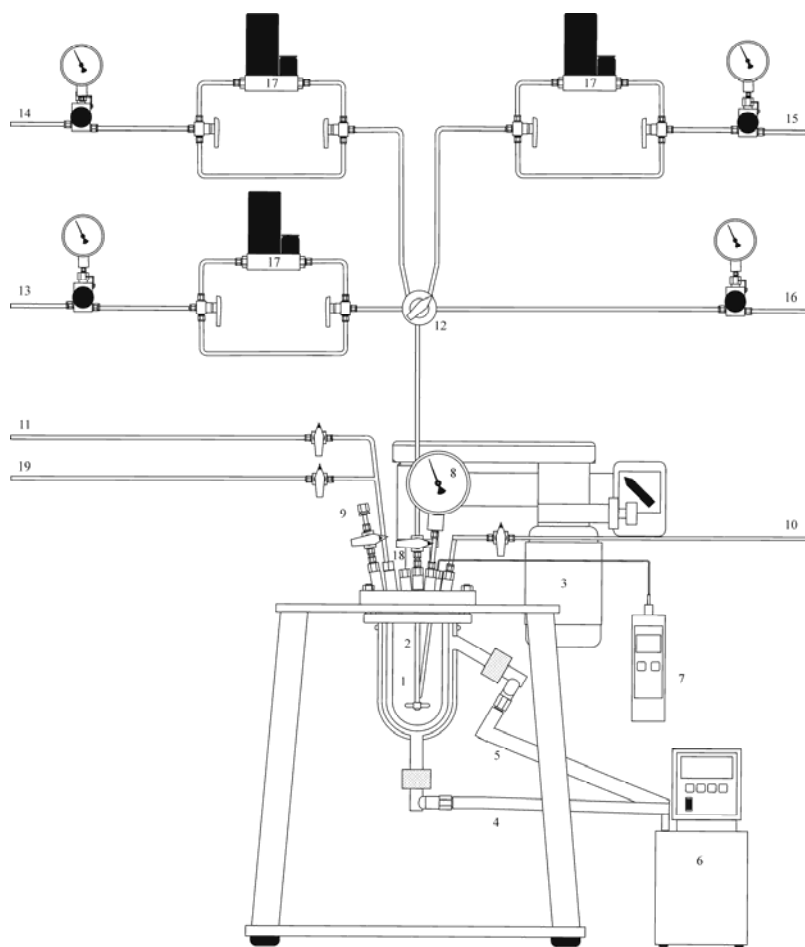
### 6.2.5.3 Oligoethen Makromere

Die ethenbasierten Makromere wurden mit den Katalysatorsystemen [Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (2) und [Me<sub>2</sub>Si(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (1) unter Verwendung von MAO als Cokatalysator hergestellt. Die Polymerisationsbedingungen der Oligoethen Makromer Darstellung wurden hierbei so variiert, um engverteilte Produkte mit Polydispersitäten  $\sim 2$  in einem breiten Molmassenbereich (3000-130000 g/mol) zu generieren. Die Variation erfolgte über die Polymerisationstemperatur ( $T_P = 30 - 90$  °C) und die Monomerkonzentration ( $C_{\text{Ethen}} = 0,05 - 0,2$  mol/l). Der Anteil der vinylischen Endgruppen wurde durch <sup>13</sup>C NMR Experimente bestimmt und schwankte bei den sauer aufgearbeiteten Produkten zwischen 60 – 100 %. Die exakten Charakterisierungen der Oligoethen Makromere werden in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

## 6.3 Polymerisation

### 6.3.1 Apparatur

Sowohl die Homo- als auch die Copolymerisationen wurden in einem Büchi Autoklaven wie in Abbildung 6-1 gezeigt in einem halbkontinuierlichen Prozeß durchgeführt. Der Reaktorsystem BEP 280 ist mit einem Magnetrührer (Drehzahl<sub>Standard</sub> ~ 400 rpm) ausgestattet und kann mit verschiedenen Druckgefäßen betrieben werden. Bei Polymerisationsversuchen mit einem maximalen Gasdruck von 6 bar wurden Glasautoklaven mit einem Volumen von 1 l bzw. 3 l verwendet. Versuche oberhalb von 6 bar Gasdruck wurden in Stahlautoklaven durchgeführt, die eine Zulassung bis maximal 60 bar besitzen. Die Temperierung erfolgte über einen LAUDA Thermostaten mit demineralisiertem Wasser als Fluid in einen Bereich von Raumtemperatur bis 90 °C. Das Reaktorsystem verfügt über direkte Einlässe über Kugelventile für Inert – und Reaktionsgase wie Ethen, Propen, H<sub>2</sub> und Argon, einen Zugang mit Spritzen über ein gasdichtes Septum und einen Zulauf für Toluol als Lösungsmittel. Zur Reaktionsverfolgung sind zusätzlich ein Manometer und ein Thermometer mit Verbindung zum Reaktorinnenraum eingelassen. Die Konzentrationen der Monomergase Ethen und Propen in Toluol wurden in Anlehnung an die Literatur berechnet.<sup>195</sup> Der Monomerzufluß während des halbkontinuierlichen Verfahrens wurde online über Brooks Mass Flow Controller aufgezeichnet.



**Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Polymerisationsapparatur: (1) Autoklav, (2) Magnetrührer, (3) Rührmotor, (4) Zulauf Heizkreislauf, (5) Ablauf Heizkreislauf, (6) Thermostat, (7) Thermometer Reaktorinnenraum, (8) Manometer Reaktorinnenraum, (9) Septum, (10) Lösungsmittelzulauf Toluol, (11) Vakuum/Argon über Schlenkline, (12) 5 – Wege Verteiler Gaszulauf, (13) Monomerzulauf Propen, (14) Monomerzulauf Ethen, (15) Reaktionsgaszulauf Vinylchlorid bzw. H<sub>2</sub>, (16) Argon Direkt ( 4,5 bar), (17) Brooks Mass Flow Controller, (18) Blindstopfen, (19) Abgas.**

### 6.3.2 Polymerisationsversuche

Die verwendeten Chemikalien und Monomer wurde wie in Abschnitt 6.2 aufgezeigt gereinigt und aufgearbeitet.

Für das standartisierte Polymerisationsverfahren mit gasförmigen Monomeren wurde der Reaktor im Ölpumpenvakuum bei einer Temperatur von 90 °C für 1 h ausgeheizt und im Anschluß mehrmals mit Argon gespült. Nach dem Einstellen der gewünschten

Polymerisationstemperatur wurde der Autoklav bei einem Argonüberdruck von 4,5 bar für einen Zeitraum mehr als 1 h auf Dichtigkeit geprüft. Bei gegebener Druckkonstanz wurde der Überdruck über das Abgasventil der Schlenkline abgelassen und im Weiteren der Reaktor mit dem Lösungsmittel Toluol bestückt. Wahlweise über das Septum oder den Blindstopfen konnte MAO mittels einer Perfectum Spritze als toluolische Lösung (1 ml pro 100 ml Lösungsmittelvolumen bei einer Konzentration von 100 mg/ml) eingebracht werden. Nach der Temperierung wurde der Polymerisationslösung mit dem Monomergas Ethen bzw. Propen unter Rühren bei 400 rpm bei dem gewünschten Monomerdruck gesättigt. Die Monomerkonzentration der Lösung wurde über die temperaturabhängigen Lösungsgleichgewichte<sup>195</sup> bestimmt. Der Abschluss der Sättigung konnte mit dem Brook Mass Flow Controller nachvollzogen werden und im Anschluß die Polymerisation durch Injektion des Katalysators als toluolische Lösung über das gasdichte Septum gestartet werden. Während der Polymerisation wurde auf eine Temperaturkonstanz von  $\pm 2$  °C eingehalten. Der Monomerverbrauch wurde über auf das jeweilige Reaktionsgas kalibrierte Mass Flow Controller konstant gehalten und online als ASCII Datensatz aufgezeichnet. Die Reaktion wurde im Weiteren durch Einspritzen von 1 ml Ethanol abgebrochen und die Polymere wie in Abschnitt 6.3.3 aufgearbeitet.

### **6.3.2.1 Copolymerisation von Propen / Hexacosen**

In den Copolymerisationsversuchen von Propen/Hexacosen wurden die Vorbereitungen analog zu dem standardisierten Verfahren durchgeführt. Jedoch wurde nach der Dichtigkeitsprüfung des Reaktor eine bestimmte abgewogene Menge des Comonomers im Argongegenstrom über den Blindstopfen mittels eines Glastrichters in den Autoklaven überführt und im Anschluß der Reaktor bei 60 °C 1 h im Ölpumpenvakuum ausgeheizt, um auch ebenfalls das Comonomer von Sauerstoff- und Wasserresten zu befreien. Nach dem Bestücken des Reaktors mit Lösungsmittel, Cokatalysator und der Sättigung mit Propen bei der Gewünschten Polymerisationstemperatur wurde ebenfalls die Reaktion durch Injektion der Katalysatorlösung gestartet. Die exakten Polymerisationsparameter werden in Abschnitt 5.1 eingehend diskutiert. Bei der weiteren Reaktionsführung wird der Umsatz unter 5 % gehalten, um in dem halbkontinuierlichen Verfahren neben dem nachdosierten Monomer auch eine Konstanz der Comonomerkonzentration über den gesamten Reaktionszeitraum zu

erreichen und statistisch einheitliche Produkte erhalten werden. Der Reaktionsabbruch erfolgte wiederum über die Injektion von 1 ml Ethanol. Die Aufarbeitung und Extraktion der Copolymere wird in Abschnitt 6.3.3 und 6.3.3.2 dargelegt.

### ***6.3.2.2 Direkte Copolymerisation von Propen / Oligoethen Makromer***

Bei der Umsetzung von Propen mit Oligoethen Makromeren innerhalb der direkten Copolymerisation wurden im ersten Polymerisationscyclus die Makromere dargestellt. Die Polymerisationsführung erfolgte in direkter Anlehnung an das standartisierte Verfahren der Homopolymerisationen. Die Oligoethene wurden mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  bei Polymerisationstemperaturen von 30, 60, 90 °C und einer Monomerkonzentration von 0,1 – 0,2 mol/l dargestellt. Um einen konstanten Umsatz zu garantieren wurde die Reaktion nach einem Verbrauch von 4,5 l Ethen gestoppt, indem das Monomergas Ethen aus dem Reaktionsraum entfernt und die Lösung mehrmals mit Argon gespült wurde. Nach dem Einstellen der Polymerisationstemperatur für den zweiten Polymerisationscyclus, erfolgte die Sättigung mit dem neuen Monomergas Propen. Die immer noch aktivierte Spezies des Katalysators G ist unter den gewählten Polymerisationsbedingungen gegenüber Propen nicht aktiv und kann in der Folgereaktion vernachlässigt werden. Die Copolymerisation wurde dann wiederum durch Injektion des Copolymerisationskatalysators gestartet nach gewünschter Polymerisationszeit zum Abbruch dann durch die Zugabe von 1 ml Ethanol deaktiviert. Die Aufarbeitung wurde analog zu Abschnitt 6.3.3 durchgeführt. Im Anschluß wurde zur Abtrennung des überschüssigen Makromers Copolymer aus dem bimodalen Produkt wie in Abschnitt 6.3.3.2 diskutiert extrahiert.

### 6.3.3 Polymeraufarbeitung

#### 6.3.3.1 Allgemein

In Toluol unlösliche Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in einer wässrigen, sauren, ethanolischen Waschlösung (H<sub>2</sub>O/Ethanol/HCl 7:2:1) gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte bis zur Gewichtskonstanz bei 40 bzw. 60 °C im Ölpumpenvakuum. Toluollösliche Polymere wurden ebenfalls mit der oben angegebenen Waschlösung über Nacht umgesetzt und nach der Abtrennung die organische Phasen mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C entfernt und das Polymer im Vakuumtrockenschrank für min. 12 h getrocknet.

#### 6.3.3.2 Extraktion der Copolymere aus bimodalen Reaktionsgemischen

##### *Propen / Hexacosen Copolymere*

Nach der allgemeinen Aufarbeitung des Produktgemisches zur Entfernung von Katalysator- und Cokatalysatorresten wurde das überschüssige Hexacosene durch fraktionierte Kristallisation aus einer Toluol / Aceton Mischung (50:50) herausgewaschen. Nach dem Lösen des bimodalen Gemisches in der Hitze bei 80 °C in Toluol, wurde das Copolymer durch Zugabe des Acetons ausgefällt und das in der Lösung verbliebene Comonomer konnte abfiltriert werden.

##### *Propen / Oligoethen Copolymere*

Die Extraktion der ethenbasierten Makromere basiert auf einer Arbeit von J. Kong et al. zur fraktionierten Kristallisation von breitverteilten Polyethenen aus der Lösung<sup>6</sup>. Hierzu wurden 5 -10 g des bimodalen Gemisches in einer speziellen Apparatur bestehend aus einem

beheizten Reaktionsraum, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter in p-Xylol bei 120-130 °C gelöst. Die Stabilisierung des Polymers gegen thermische Zersetzung erfolgte durch Zugabe von 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol. Die Lösung wurde in der Extraktionsapparatur über einen mit Öl gefüllten Heizmantel auf  $\pm 1$  °C temperiert und anschließend über den Tropftrichter das equilibrierte System langsam mit Ethenglycolmonoethylether versetzt. Unter stetigem, langsamen Rühren erfolgte die erneute Equilibrierung des Systems, so dass das hochmolekulare Produkt als Schmelze oben aufschwimmt. Dieser Trennvorgang wird mehrmals wiederholt, bis das Produkt in der GPC Analyse eine monomodale Verteilung aufweist. Die Leistungsgrenze des Verfahrens liegt bei einem Molmasse des Makromers von 15.000 g/mol. Oberhalb dieser Molmasse werden die höhermolekularen Fraktionen des Makromers nur noch angereichert, wie in Abschnitt 5.2.3.3 beschrieben.

## 6.4 Analytik

### 6.4.1 NMR

Als Standard NMR Messgerät wurde das Avance 400 Ultrashield der Firma Bruker verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte über WIN NMR Software der Firma Bruker und Specview der Firma ACD.

#### 6.4.1.1 <sup>1</sup>H NMR Analytik

Die <sup>1</sup>H NMR Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 400,15 MHz aufgenommen. In einem 10 mm NMR Röhrchen wurden hierzu 150 – 250 mg Probe eingewogen und in 2,5 ml Hexachlor-1,3-butadien gelöst.

## Experimenteller Teil

---

Sweep Frequenz:	400,15 MHz
Sweep Weite:	8278 Hz
Pulswinkel:	20°
Relaxationszeit:	2 s
Scans :	1024

### 6.4.1.2 <sup>13</sup>C NMR Analytik

Die <sup>13</sup>C NMR Spektren der Produkte wurde bei einer Messfrequenz von 100,62 MHz aufgenommen. In einem 10 mm NMR Röhrchen wurden hierzu 150 – 250 mg Probe eingewogen, in 2,5 ml Hexachlor-1,3-butadien gelöst und mit 0,5 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethand<sub>2</sub> als Lockmittel ( $\delta = 7,24$  ppm) versetzt. Die Messtemperatur betrug für alle Experimente 100 °C und die jeweiligen Experimente bei standartisierten Parametern durchgeführt:

#### *Waltz 16*

Entkopplung:	<sup>1</sup> H-Breitband
Sweep Frequenz:	100,62 MHz
Sweep Weite:	25125 Hz
Pulswinkel:	60°
Relaxationszeit:	5 s
Scans:	1024 - 4096

#### *IGATED(Inversed Gated Decoupling)*

Sweep Frequenz:	100,62 MHz
Sweep Weite:	25125 Hz
Pulswinkel:	60°
Relaxationszeit:	5 s
Scans:	4096



DEPT135

Sweep Frequenz:	100,62 MHz
Sweep Weite:	23980
Pulswinkel:	135
Relaxationszeit:	5 s
Scans :	1024

## 6.4.2 Gelpermeation Chromatographie ( GPC )

### 6.4.2.1 Waters Alliance GPCV

Die Molmassen der oligomeren und polymeren Produkte wurde an einer Hochtemperatur GPC Alliance GPCV 2000 der Firma Waters ermittelt. Das Gerät verfügt über eine Vorsäule zur Reinigung und 4 Trennsäulen ( 30cm Länge, 0,8 cm Durchmesser ) der Firma PSS. Die Auftrennung der Proben erfolgte aus einer 2 gew%igen Lösung über 4 Styroldivinylbenzol Säulen HT 3, HT 4, HT 5 und HT 6 mit einem Porendurchmesser von 100 µm, 10 µm, 1 µm und 100 nm. Als mobile Phase wurde 1,2,4-Trichlorbenzol bei 140 °C mit einer Durchflußrate von 1 ml/min verwandt. Die Proben wurden in der Lösung während der Messung mit 2,6-Di<sup>tert</sup>-butyl-4-methylphenol stabilisiert. Die Detektion erfolgte über einen Brechungsindexdetektor (RI) und einen gekoppelten internen Viskosimetriedetektor. Die Messeinheit wurde mit Engverteilten Polystyrolstandards der Firma PSS kalibriert und die Retentionszeiten mit den jeweiligen K- und α-Werte einem Polynom fünfter Grades zugeordnet unter Verwendung der universellen Kalibrierung über das Volumen. Der mathematische Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen und der Molmasse ergibt sich nach Formel 6-1:

$$\lg M_P = \frac{1}{a_{PS}} * \lg \left( \frac{K_{PS}}{K_P} \right) + \frac{a_{PS} + 1}{a_P + 1} * \lg M_{PS}$$

**Formel 6-1: Mathematischer Zusammenhang der Polymermasse zur Masse des Kalibrierstandards. ( P = Polymer, PS = Polystyrolstandard, K u. α = Mark-Houwink-Konstanten )<sup>196-198</sup>.**

Die Auswertung erfolgte über die Software Millennium der Firma Waters.

### 6.4.2.2 Waters GPC 150 mit gekoppelter Lichtstreuung (SEC MALLS)

Die Charakterisierung der Proben wurde ebenfalls mit einer GPC Waters 150C durchgeführt, die sowohl über einen RI Detektor als auch mit einem IR Detektor ( PolyChar, IR4 ) verfügt, bei 140 °C in 1,2,4 – Trichlorbenzol vermessen. Zusätzlich ist das Gerät mit einem Lichtstredetektor (Wyatt, DAWN EOS) gekoppelt, welcher ebenfalls bei 140 °C arbeitet. Die mit Irganox 1035 stabilisierten gelösten Proben wurden über ein vier Säulensystem der Firma Shodex (3 Shodex UT 806, 1 Shodex UT807) aufgetrennt und detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards im Bereich von 1 – 11 kg/mol. Die für die Universalkalibrierung benutzten Mark Houwink Konstanten lauten für PS  $K = 0,000121 / \alpha = 0,707$  und für PE  $K = 0,000406 / \alpha = 0,725$ <sup>198</sup>.

### 6.4.3 Differential Scanning Calorimetrie ( DSC )

Das thermische Verhalten der synthetisierten Polymere wurde mittels einer DSC Modell 821e der Firma Mettler Toledo bestimmt. Das Gerät wurde in verschiedenen Temperaturbereichen bezüglich Schmelztemperatur  $T_m$  und – enthalpie  $\Delta H$  mittels n-Heptan (  $T_m = -90.6$  °C,  $138.6$  J/g<sup>-1</sup> ), Quecksilber (  $T_m = -38.8$  °C,  $11.5$  J/g<sup>-1</sup> ), Gallium (  $T_m = 29.8$  °C,  $80.2$  J/g<sup>-1</sup> ), Indium (  $T_m = 156.6$  °C,  $28.5$  J/g<sup>-1</sup> ) und Zink (  $T_m = 419.5$  °C,  $107.5$  J/g<sup>-1</sup> ). kalibriert. Zur Messung wurden 5 – 10 mg der Probe in einem Aluminiumtigel eingewogen und anschließend mit einer Aufheizrate von 20 K/min in einem Temperaturbereich von -100 bis 200 °C vermessen.

Zur Auswertung von der Schmelzpunkte  $T_m$ , Glasübergangstemperaturen  $T_g$ , und Schmelzenthalpien  $\Delta H$  wurde der zweite Aufheizzyklus analysiert.

### 6.4.4 Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen wurden am Materialforschungsinstitut der Universität Erlangen in der Arbeitsgruppe von Prof. Münstedt durchgeführt. Für die Messungen wurden die Geräte Malvern/Bohlin CVOR "Gemini". Für die Messungen wurde die Geometrie Kegel – Platte 25 mm; 2,5° verwendet. Alle Probenkörper wurden mit 0,5 wt.-% Irganox 1010 und 0,5 wt.-% Irgafos 38 oder Irgafos 168 (Ciba SC) stabilisiert und unter Stickstoff als Inertgasatmosphäre vermessen.

### 6.5 Entsorgung

Alle verwendeten Chemikalien wurden gemäß der gesetzlichen Bestimmungen des Chemikaliengesetzes<sup>199</sup> und der Gefahrstoffverordnung<sup>200</sup> entsorgt.

Organische Lösungsmittel wurden nach halogenhaltigen und halogenfreien Lösungsmitteln getrennt. Wässrige Lösungsmittel wurden je nach pH Wert bei Schwermetallkontamination in vorgesehene Sammelbehälter überführt.

Organometallverbindungen wie zum Beispiel alle verwendeten Aluminiumalkyle wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Toluol verdünnt und langsam mit *iso*-Propanol versetzt. Nach weiterer Umsetzung mit Ethanol wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäurelösung neutralisiert, die toluolische Phase abgetrennt und wie oben beschrieben entsorgt.

Feststoffe wurden getrocknet und analog zu den kontaminierten Betriebsmitteln wurden in dafür jeweils vorgesehenen Behältern gesammelt.

### 6.6 Sicherheit

Die Sicherheitsdaten der während der Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

## Experimenteller Teil

**Tabelle 6-2: Sicherheitsdaten und Gefahrenhinweise der verwendeten Chemikalien**

<i>Chemikalien</i>	<i>Gefahren-symbol</i>	<i>R-Satz</i>	<i>S-Satz</i>
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d <sub>2</sub>	T	26/27	2-38-45
5% HCl-Lösung	Xi	36/37/38	26
5% NaOH-Lösung	Xi	36/38	26
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Benzol-d <sub>6</sub>	F, T	45-11-48/23/24/25	53-45
Decahydronaphthalin	Xn, C	22-34	26-36/37/39-45
Ethanol	F	11	(2)-7-16
Ethen	F <sup>+</sup>	12	(2)-9-16-23
Ethenglycolmonethylether	T	60-61-10- E20/21/22	53-45
Hexachlorbutadien	T	21-25-40	36/37/39-45
Hexacosene ( Wachs )	Xn	53-65	62
Iso-Propanol	F	11	7-16
Methanol	F, T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-
Propen	F <sup>+</sup>	12	(2)-9-16-23
p-Xylol	Xn	10-20/21-38	25
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	22	24/25

---

## 7 Literatur

1. Fan, Z. Q.; Yasin, T.; Feng, L. X., Copolymerization of propylene with 1-octene catalyzed by rac-Me<sub>2</sub>Si(2,4,6-Me-3-Ind)(2)ZrCl<sub>2</sub>/methyl aluminoxane. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, 38, (23), 4299-4307.
2. Van Reenen, A. J.; Pasch, H.; Brull, R.; Wahner, U., Polymerization of propylene with 1-alkenes using metallocene catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219, U440-U440.
3. Quijada, R.; Guevara, J. L.; Galland, G. B.; Rabagliati, F. M.; Lopez-Majada, J. M., Synthesis and properties coming from the copolymerization of propene with alpha-olefins using different metallocene catalysts. *Polymer* **2005**, 46, (5), 1567-1574.
4. Poon, B.; Rogunova, M.; Hiltner, A.; Baer, E.; Chum, S. P.; Galeski, A.; Piorkowska, E., Structure and properties of homogeneous copolymers of propylene and 1-hexene. *Macromolecules* **2005**, 38, (4), 1232-1243.
5. Poon, B.; Rogunova, M.; Chum, S. P.; Hiltner, A.; Baer, E., Classification of homogeneous copolymers of propylene and 1-octene based on comonomer content. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, 42, (23), 4357-4370.
6. Kong, J.; Fan, X.; Jia, M., Study of polyethylene solution fractionation and resulting fractional crystallization behavior. *J. Appl. Polym. Sci* **2004**, 93, 2542 - 2549.
7. Hilken, G., Stetige Innovation ist wesentliche Voraussetzung. *Kunststoffe* **2005**, 10, 34 - 37.
8. Beer, G.; Vogt, M.; Wiesecke, J.; Auffermann, J.; Föttinger, K.; Stadlbauer, M.; Gahleitner, M.; Wachholder, M.; Wölfer, R.; Schwaben, H.-D.; Riethues, M.; Klement, E.; Gottschalk, A.; Bonten, C.; Hohenadel, R.; Rehm, T.; Mieden, O., Trendberichte. *Kunststoffe* **2005**, 10, 33 - 78.
9. Freedonia Group, T. Metallocene & Single Site Polymers to 2009. <http://www.the-infoshop.com/> Distributed by : Global Information, I., 2005.
10. Kaminsky, W.; Hartmann, F., New pathways in plastics recycling. *Angewandte Chemie - International Edition* **2000**, 39, (2), 331-+.
11. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A., Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, (3), 1045-1050.
12. Kaminsky, W.; Schlesselmann, B.; Simon, C., Olefins from Polyolefins and mixed Plastics by Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, 32, 19-27.

13. Mertinkat, J.; Kirsten, A.; Predel, M.; Kaminsky, W., Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1999**, 49, (1-2), 87-95.
14. Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen. DE 973626, 1953.
15. Hogan, J. P.; Banks, R. L. Phillips Petroleum. US Pat. 2825721, 1958.
16. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; Perrin, M. W.; Paton, J. G.; Williams, E. G. Ethylene polymers. GB 471590, 1937.
17. Wolfsberger, A.; Gahleitner, M., Polypropylen für flexible Verpackung. *Kunststoffe* **2004**, 6, 62 - 65.
18. Boor, J., Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations. *Academic Press* **1979**, New York.
19. Ziegler, K., Alumino-organic syntheses in the field of olefinic hydrocarbons. *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323-329.
20. Ziegler, K., Results and development of a discovery. *Angew. Chem.* **1964**, 76, (13), 545-553.
21. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., The Mühlheim low-pressure polyethylene process. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
22. Natta, G., Stereospecific catalysis of isotactic polymers. *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403.
23. Natta, G., From stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules. *Angew. Chem.* **1964**, 76, (13), 553-566.
24. Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U., A crystalline organometallic complex containing titanium and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975-2976.
25. Natta, G.; Corradini, P., Vorläufige Mitteilung - Kristallstruktur Des Isotaktischen Polystyrols. *Makromolekulare Chemie* **1955**, 16, (1), 77-80.
26. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., Crystalline High Polymers of Alpha-Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, (6), 1708-1710.
27. Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G., Synthese Und Struktur Einiger Kristalliner Polymerer Kohlenwasserstoffe, Die Asymmetrische Kohlenstoffatome in Der Hauptkette Enthalten. *Angewandte Chemie-International Edition* **1955**, 67, (23), 759-759.

- 
28. Natta, G.; Crespi, G., Properties of ethylene-propylene copolymers and of terpolymers containing unsaturation. *J. Polym. Sci.* **1962**, 61, (171), 83-95.
  29. Böhm, L. L., The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, (41), 5010-5030.
  30. Dusseault, J. J. A.; Hsu, C. C., MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization - Basic Structure, Mechanism, and Kinetic-Behavior. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1993**, C33, (2), 103-145.
  31. Farina, M., *Trends in Polymer Science* **1994**, 2, 80.
  32. Kaminsky, W., *Handbook of Polymer Synthesis Part A*. Kricheldorf, H. R. ed.; Marcel Dekker Inc.: New York Basel Hong Kong, 1992.
  33. Zletz, A. Standard Oil. US Pat. 2692275, 1955.
  34. Moore, E. P. J., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Applications*. 1. ed.; Carl Hanser Verlag: München Wien New York, 1996.
  35. Breslow, D. S.; Newburg, N. R., Bis(cyclopentadienyl)titanium chloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.
  36. Breslow, D. S.; Newburg, N. R., Dicyclopentadienyltitanium dichloride-alkylaluminum complexes as soluble catalysts for the polymerization of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81-86.
  37. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., "Living polymers" with Ziegler catalysts of high productivity. *Angew. Chem.* **1980**, 92, (5), 396-402.
  38. Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J., Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for Polymerization of Ethylene - Control of Molecular-Weight by Choice of Temperature. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1976**, 15, (10), 630-632.
  39. Sinn, H.; Kaminsky, W., Ziegler-Natta catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99-149.
  40. Wild, F.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H.-H., ansa-Metallocene derivatives. VII. Synthesis and crystal structure of a chiral ansa-zirconocene derivative with ethylene-bridged tetrahydroindenyl ligands. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, (1), 63-67.
  41. Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.-H., ansa-Metallocene derivatives. IV. Synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, (3), 233-247.

42. Ewen, J. A., Mechanisms of Stereochemical Control in Propylene Polymerizations with Soluble Group-4B Metallocene Methylalumoxane Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, (21), 6355-6364.
43. Ewen, J. A., *Ligand effects on metallocene catalyzed Ziegler-Natta polymerizations*. ed.; Elsevier: New York, 1986.
44. Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P., Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1985**, 24, (6), 507-508.
45. Soga, K.; Shiono, T.; Takemura, S.; Kaminsky, W., Isotactic Polymerization of Propene with (Eta-1,1'-Ethylendi-4,5,6,7-Tetrahydroindenyl)Zirconium Dichloride Combined with Methylaluminoxane. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1987**, 8, (6), 305-310.
46. Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D., Syndiospecific Propylene Polymerizations with Group-4 Metallocenes. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, (18), 6255-6256.
47. Spaleck, W.; Antberg, M.; Dolle, V.; Klein, R.; Rohrmann, J.; Winter, A., Stereorigid Metallocenes - Correlations between Structure and Behavior in Homopolymerizations of Propylene. *New Journal of Chemistry* **1990**, 14, (6-7), 499-503.
48. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34, (11), 1143-1170.
49. Coates, G. W., Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (4), 1223-1252.
50. Alt, H. G., Preface - Metallocene complexes as catalysts for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 1-1.
51. Alt, H. G.; Licht, E. H.; Licht, A. I.; Schneider, K. J., Metallacyclic metallocene complexes as catalysts for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 2-17.
52. Kaminsky, W.; Sperber, O.; Werner, R., Pentalene substituted metallocene complexes for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 110-117.
53. Mohring, P. C.; Coville, N. J., Group 4 metallocene polymerisation catalysts: quantification of ring substituent steric effects. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 18-35.



54. Prashar, S.; Antinolo, A.; Otero, A., Insights into group 4 and 5 ansa-bis(cyclopentadienyl) complexes with a single-atom bridge. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 133-154.
55. Razavi, A.; Thewalt, U., Site selective ligand modification and tactic variation in polypropylene chains produced with metallocene catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 155-169.
56. Wang, B. Q., Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (1-2), 242-258.
57. Canich, J. A. M. Olefin polymerization catalysts. Eur. Pat. Appl. 420436 A1, 1991.
58. Canich, J. A. Process for producing crystalline poly- $\alpha$ -olefins with a monocyclopentadienyl transition metal catalyst system. US Pat. 5026798, 1991.
59. Canich, J. A. M.; Licciardi, G. F. Supported catalyst system containing monocyclopentadienyl Group IVB transition metal compound and aluminoxane for olefin polymerization. U.S. Pat. 5057475, 1991.
60. Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E.,  $[(\eta\text{-}5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta\text{-}1\text{-Ncme}_3)](\text{Pme}_3)\text{Sch}]_2$  - a Unique Example of a Single-Component Alpha-Olefin Polymerization Catalyst. *Organometallics* **1990**, 9, (3), 867-869.
61. a) Canich J. A., E. P. A., 420,436 A1 Exxon (1991); b) Stevens J. C., Timmers F. J., Wilson D. R., Schmidt G. F., Nickias P. N., Rosen R.K., Knight G. W., Lai S. Y., Eur. Pat. Appl. 0,416,815 A2 Dow (1991); c) Pannell R. B., Canich J. A., Hlatky G. G., PCT Int. Appl. WO 94/00500 der Exxon (1994); d) Canich J. A., US Pat. 5,096,867 Exxon (1992); V) Brandt P., Canich J. A., PCT Int Appl. WO 93/12151 der Exxon (1993); e) Brandt P., Canich J. A., Merrill N, A., PCT Int Appl. WO 93/21242 Exxon (1993); f) Brandt P., Canich J. A., Dias A. J., Bamberger R. L., Licciardi G. F., Henrichs P. M., PCT Int Appl. WO 94/07930 Exxon (1994); g) Canich J. A., PCT Int Appl. WO 96/00244 der Exxon (1996); h) Lapointe R. E., Stevens J. C., Nickias P. N., Mc Adon M. H., Eur. Pat. Appl. 0,495,375 A2 der Dow (1992); i) Lapointe R. A., Stevens J. C., Nickias P. N., Mc Adon M. H., Eur. Pat. Appl. 0,520,732 A1 Dow (1992); j) Lai S. Y., Wilson J. R., Knight G. W., Stevens J. C., PCT Int. Appl. WO 93/08221 Dow (1993); k) Rosen R. K., Nickias P. N., Devore D. D., Stevens J. C., Timmers F. J., US Pat. 5,374,696 Dow (1994); l) Devore D. D., Crawford L. H., Stevens J. C., Timmers F. J., Mussel R. D., Wilson D., R., Rosen R. K., PCT Int. Appl. WO 95/00526 Dow (1995); m) Nickias P. N., Mc Adon M. H., Patton J. T., PCT Int. Appl. WO 97/15583 Dow (1997) Eur. Pat. Appl. 0,420,436 A1
62. McKnight, A. L.; Waymouth, R. M., Group 4 ansa-cyclopentadienyl-amido catalysts for olefin polymerization. *Chemical Reviews* **1998**, 98, (7), 2587-2598.
63. Devore D. D., E. P. A., 514,828 A1 Dow 1992.

- 
64. Sernetz, F. G.; Mulhaupt, R.; Waymouth, R. M., Influence of polymerization conditions on the copolymerization of styrene with ethylene using Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N-tert-butyl)TiCl<sub>2</sub> methylaluminumoxane Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, (3), 1071-1083.
65. a) Harrington B. A., P. I. A. W. E. b. H. B. A., Hlatky G. G., Canich J. A., Merrill N. A., US Pat. 5,635,573 Exxon (1997), ed.
66. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M., Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (1), 267-268.
67. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M., New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (23), 6414-6415.
68. Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A., Neutral, single-component nickel(II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms. *Science* **2000**, 287, (5452), 460-462.
69. Wang, C.; Friedrich, S. K.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W., Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization. *Organometallics* **1998**, 17, (15), 3149-3151.
70. Soula, R.; Saillard, B.; Spitz, R.; Claverie, J.; Llauro, M. F.; Monnet, C., Catalytic Copolymerization of Ethylene and Polar and Nonpolar  $\alpha$ -Olefins in Emulsion. *Macromolecules* **2002**, 35, (5), 1513-1523.
71. Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T., Catalytic Polymerization of Ethylene in Emulsion. *Macromolecules* **2001**, 34, (7), 2022-2026.
72. Soula, R.; Broyer, J. P.; Llauro, M. F.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T., Very Active Neutral P,O-Chelated Nickel Catalysts for Ethylene Polymerization. *Macromolecules* **2001**, 34, (8), 2438-2442.
73. Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T., A family of zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (28), 6847-6856.
74. Matsui, S.; Inoue, Y.; Fujita, T., Development of super active new olefin polymerization catalysts "FI catalysts". *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan* **2001**, 59, (3), 232-240.
75. Matsui, S.; Fujita, T., FI Catalysts: super active new ethylene polymerization catalysts. *Catalysis Today* **2001**, 66, (1), 63-73.

76. Fujita, T.; Mitani, M.; Matsui, S.; Saito, J.; Yoshida, Y.; Matsukawa, N.; Kashiwa, N., FI Catalyst: High performance new olefin polymerization catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, 222, U583-U583.
77. Koide, Y.; Bott, S. G.; Barron, A. R., Reaction of amines with  $[\text{((t)Bu)Al}(\mu(3)\text{-O})]_6$ : Determination of the steric limitation of a latent Lewis acid. *Organometallics* **1996**, 15, (26), 5514-5518.
78. Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J. K.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovneng, J. A., Experimental and theoretical investigations of the structure of methylaluminumoxane (MAO) cocatalysts for olefin polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2000**, 38, (17), 3106-3127.
79. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J., Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships. *Chem. Rev.* **2000**, 100, (4), 1391-1434.
80. Dyachkov, F.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E., Role of Free Ions in Reactions of Olefins with Soluble Complex Catalysts. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1967**, (16PC), 2333-&.
81. Watson, P. L.; Parshall, G. W., Organolanthanides in Catalysis. *Accounts of Chemical Research* **1985**, 18, (2), 51-56.
82. Sishta, C.; Marks, T. J., Characterization of the Active Components in Kaminsky-Type Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1992**, 203, 673-INOR.
83. Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J., Group-4 Metallocene Alumoxane Olefin Polymerization Catalysts - Cpmas Nmr Spectroscopic Observation of Cation-Like Zirconocene Alkyls. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (3), 1112-1114.
84. Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, R.; Scott, B., Ethylene Polymerization by a Cationic Dicyclopentadienylzirconium(IV) Alkyl Complex. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, (23), 7410-7411.
85. Patat, F.; Sinn, H., Preparative Methoden Der Polymeren-Chemie. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* **1965**, B 20, (10), 1014-&.
86. Patat, F.; Sinn, H., Course of Low Pressure Polymerization of Alpha-Olefins - Complex Polymerization. *Angewandte Chemie-International Edition* **1958**, 70, (16), 496-500.
87. Cossee, P., Ziegler-Natta Catalysis .1. Mechanism of Polymerization of Alpha-Olefins with Ziegler-Natta Catalysts. *Journal of Catalysis* **1964**, 3, (1), 80-88.

88. Arlman, E. J.; Cossee, P., Ziegler-Natta Catalysis .3. Stereospecific Polymerization of Propene with the Catalyst System  $TiCl_3-AlEt_3$ . *Journal of Catalysis* **1964**, 3, (1), 99-104.
89. Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, R., Mechanism for Stereospecific Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1978**, (14), 604-606.
90. Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. L., Carbon Hydrogen Transition-Metal Bonds. *Progress in Inorganic Chemistry* **1988**, 36, 1-124.
91. Brookhart, M.; Green, M. L. H., Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, 250, (1), 395-408.
92. Aulbach, M.; Kuber, F., Metallocenes - Customized Tools for Preparation of Olefins. *Chemie in Unserer Zeit* **1994**, 28, (4), 197-208.
93. Venditto, V.; Guerra, G.; Corradini, P.; Fusco, R., Possible Model for Chain End Control of Stereoregularity in the Isospecific Homogeneous Ziegler-Natta Polymerization. *Polymer* **1990**, 31, (3), 530-537.
94. PlasticsEurope/APME Plastics in Europe 2004 - An Analysis of Plastics Consumption and Recovery. [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org) 2004.
95. Stadlbauer, M.; Gahleitner, M.; Wachholder, M.; Wölfer, R., Polymerdesign und Modifizierung: Polypropylen (PP). *Kunststoffe* **2005**, 10, 60-67.
96. Hohenberger, W., Funktionale Füllstoffe. *Kunststoffe* **2005**, 10, 187 - 193.
97. Sherman, L. M., Chasing Nanocomposites. *Plastics Technology* **2004**, 11, 56 -61.
98. Wiemann, K.; Kaminsky, W.; Gojny, F. H.; Schulte, K., Synthesis and properties of syndiotactic poly (propylene)/carbon nanofiber and nanotube composites prepared by in situ polymerization with metallocene/MAO catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (15), 1472-1478.
99. Schulze, U.; Arndt, M.; Freidanck, F.; Beulich, I.; Pompe, G.; Meyer, E.; Jehnichen, D.; Pionteck, J.; Kaminsky, W., Structure and properties of ethene copolymers synthesized by metallocene catalysts. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1998**, A35, (7-8), 1037-1044.
100. Quijada, R.; Scipioni, R. B.; Mauler, R. S.; Galland, G. B.; Miranda, M. S. L., Synthesis and Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Using Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts. *Polymer Bulletin* **1995**, 35, (3), 299-306.
101. Quijada, R.; Dupont, J.; Miranda, M. S. L.; Scipioni, R. B.; Galland, G. B., Copolymerization of Ethylene with 1-Hexene and 1-Octene - Correlation between

- Type of Catalyst and Comonomer Incorporated. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, (12), 3991-4000.
102. Lehmus, P.; Harkki, O.; Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Nasman, J. H.; Seppala, J. V., Copolymerization of ethene with 1-hexene or 1-hexadecene over ethylene, dimethylsilylene and 1,4-butanediylsilylene bridged bis(indenyl) and bis(tetrahydroindenyl)zirconium dichlorides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, (9), 1965-1972.
103. Koivumaki, J.; Lahti, M.; Seppala, J. V., Polymerization of Ethylene and 1-Hexene with Cp(2)ZrCl(2)-Methylaluminumoxane Catalyst in a Heat-Balance Reaction Calorimeter. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, 221, 117-125.
104. Koivumaki, J., Copolymerization of Ethylene and 1-Octadecene with the Cp(2)ZrCl(2)/Mao and Cp(2)HfCl(2)/Mao Catalyst Systems. *Polymer Bulletin* **1995**, 34, (4), 413-418.
105. Kaminsky, W.; Piel, C.; Scharlach, K., Polymerization of ethene and longer chained olefins by metallocene catalysis. *Macromolecular Symposia* **2005**, 226, 25-34.
106. Kaminsky, W., New polyolefins by metallocene catalysts. *Pure and Applied Chemistry* **1998**, 70, (6), 1229-1233.
107. Arndt, M.; Kaminsky, W.; Schauwienold, A. M.; Weingarten, U., Ethene/propene copolymerisation by [Me<sub>2</sub>C(3-RCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO (R = H, Me, Pr-iso, Bu-tert). *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, (6), 1135-1152.
108. Seppälä, J. V.; Koivumäki, J.; Liu, X., Co- and terpolymerization of ethylene with 1-butene and 1-decene by using Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-methylaluminumoxane catalyst. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, (13), 3447-3452.
109. Kiesewetter, J.; Kaminsky, W., Ethene/norbornene copolymerization with palladium(II) alpha-diimine catalysts: From ligand screening to discrete catalyst species. *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9, (8), 1750-1758.
110. Kaminsky, W.; Tran, P. D.; Werner, R., New polymers by copolymerization of ethylene and norbornene with metallocene catalysts. *Macromolecular Symposia* **2004**, 213, 101-108.
111. Kaminsky, W.; Noll, A., Copolymerization of Norbornene and Ethene with Homogeneous Zirconocenes Methylaluminumoxane Catalysts. *Polymer Bulletin* **1993**, 31, (2), 175-182.
112. Albers, I.; Kaminsky, W.; Weingarten, U.; Werner, R., Ethene/styrene-copolymerizations with [Me<sub>2</sub>C(3-RCp)(Flu)] ZrCl<sub>2</sub>/MAO (R = H, Me, Bu-tert, cHex, Ph). *Catalysis Communications* **2002**, 3, (3), 105-112.

- 
113. Kaminsky, W.; Hinrichs, B., Ethene-butadiene copolymers by single-site catalysts. *Macromolecular Symposia* **2003**, 195, 39-44.
114. Pragliola, S.; Costabile, C.; Magrino, M.; Napoli, M.; Longo, P., Ethene/1,3-butadiene copolymerization in the presence of rac-(CH<sub>2</sub>-(3-tert-butyl-1-indenyl)(2))ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalytic system: Study of the polymerization mechanism by using C-13-Labeled 1,3-butadiene. *Macromolecules* **2004**, 37, (1), 238-240.
115. Napoli, M.; Pragliola, S.; Costabile, C.; Longo, P., New group IV metallocene systems active in the copolymerization of alpha-olefins and conjugated dienes. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (3), 304-309.
116. Imuta, J.; Toda, Y.; Kashiwa, N., New metallocene catalyst having an indenyl group and a fluorenyl group for ethylene-polar monomer copolymerization. *Chemistry Letters* **2001**, (7), 710-711.
117. Wendt, R. A.; Fink, G., Homogeneous metallocene/MAO-catalyzed polymerizations of polar norbornene derivatives: copolymerizations using ethene, and terpolymerizations using ethene and norbornene. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, (12), 1365-1373.
118. Imuta, J.; Todo, A.; Tsutsui, T.; Hachimoei, T.; Kashiwa, N., Development of polyethylene copolymers manufacturing technologies and synthesis of new functionalized polyolefins with designed catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, (4), 607-615.
119. Imanishi, Y.; Naga, N., Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, (8), 1147-1198.
120. Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Losio, S.; Tritto, I.; Wahner, U. M.; Tincul, I.; Joubert, D. J.; Sadiku, E. R., Microstructure of metallocene-catalyzed propene/1-pentene copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (13), 1643-1652.
121. Wahner, U. M.; Tincul, I.; Joubert, D. J.; Sadiku, E. R.; Forlini, F.; Losio, S.; Tritto, I.; Sacchi, M. C., <sup>13</sup>CNMR study of copolymers of propene with higher 1-olefins with new microstructures by ansa-zirconocene catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (14), 1738-1746.
122. Minick, J.; Moet, A.; Hiltner, A.; Baer, E.; Chum, S. P., Crystallization of Very-Low-Density Copolymers of Ethylene with Alpha-Olefins. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 58, (8), 1371-1384.
123. Piel, C.; Starck, P.; Seppala, J. V.; Kaminsky, W., Thermal and mechanical analysis of metallocene-catalyzed ethene-alpha-olefin copolymers: The influence of the length and number of the crystallizing side chains. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (5), 1600-1612.

124. Forlini, F.; Fan, Z. Q.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C., Metallocene-catalyzed propene/1-hexene copolymerization: influence of amount and bulkiness of cocatalyst and of solvent polarity. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, (8), 2397-2408.
125. Koivumaki, J.; Fink, G.; Seppala, J. V., Copolymerization of Ethene 1-Dodecene and Ethene 1-Octadecene with the Stereorigid Zirconium Catalyst Systems Ipr[Flucp]Zrcl<sub>2</sub> Mao and Me(2)Si[Ind]<sub>2</sub>Zrcl<sub>2</sub> Mao - Influence of the Comonomer Chain-Length. *Macromolecules* **1994**, 27, (22), 6254-6258.
126. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F., Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (4), 1253-1345.
127. Galland, G. B.; Mauler, R. S.; Demenezes, S. C.; Quijada, R., C-13-Nmr Study of Ethylene/1-Hexene and Ethylene/1-Octene Copolymers Obtained Using Homogeneous Catalysts. *Polymer Bulletin* **1995**, 34, (5-6), 599-604.
128. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F., C-13 NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with [eta(3)-methallyl-nickel-diimine]PF<sub>6</sub> complex. *Macromolecules* **1999**, 32, (5), 1620-1625.
129. Galland, G. B.; Da Silva, L. P.; Dias, M. L.; Crossetti, G. L.; Ziglio, C. M.; Filgueiras, C. A. L., C-13 NMR determination of the microstructure of polypropylene obtained with the DADNi(NCS)<sub>2</sub>/methylaluminumoxane catalyst system. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, 42, (9), 2171-2178.
130. Usami, T.; Takayama, S., Fine-Branching Structure in High-Pressure, Low-Density Polyethylenes by 50.10-Mhz C-13 Nmr Analysis. *Macromolecules* **1984**, 17, (9), 1756-1761.
131. Wang, Z. G.; Wang, X. H.; Hsiao, B. S.; Phillips, R. A.; Medellin-Rodriguez, F. J.; Srinivas, S.; Wang, H.; Han, C. C., Structure and morphology development in syndiotactic polypropylene during isothermal crystallization and subsequent melting. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, (23), 2982-2995.
132. Brandrup, J.; Immergut, E. H., *Polymer Handbook*. 4 th ed. ed.; Wiley: New York, 1998.
133. Seppala, J. V., Copolymers of Ethylene with Butene-1 and Long-Chain Alpha-Olefins .1. Decene-1 as Long-Chain Alpha-Olefin. *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30, (9), 3545-3556.
134. Kimura, K.; Shigemura, T.; Yuasa, S., Characterization of Ethylene-1-Butene Copolymer by Differential Scanning Calorimetry and C-13-Nmr Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, (10), 3161-3170.

135. Burfield, D. R., Correlation between Crystallinity and Ethylene Content in Lldpe and Related Ethylene Copolymers - Demonstration of the Applicability of a Simple Empirical Relationship. *Macromolecules* **1987**, 20, (12), 3020-3023.
136. Burfield, D. R., Comparative Dsc Studies of the Crystallization of Natural-Rubber and Its Synthetic Analogs. *Polymer* **1984**, 25, (12), 1823-1826.
137. Yan, D.; Wang, W. J.; Zhu, S., Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. *Polymer* **1999**, 40, (7), 1737-1744.
138. Weng, W. Q.; Hu, W. G.; Dekmezian, A. H.; Ruff, C. J., Long chain branched isotactic polypropylene. *Macromolecules* **2002**, 35, (10), 3838-3843.
139. Vega, J. F.; Santamaria, A.; Munoz-Escalona, A.; Lafuente, P., Small-amplitude oscillatory shear flow measurements as a tool to detect very low amounts of long chain branching in polyethylenes. *Macromolecules* **1998**, 31, (11), 3639-3647.
140. Markel, E. J.; Weng, W. Q.; Peacock, A. J.; Dekmezian, A. H., Metallocene-based branch-block thermoplastic elastomers. *Macromolecules* **2000**, 33, (23), 8541-8548.
141. Woo, T. K.; Margl, P. M.; Ziegler, T.; Blochl, P. E., A Static and ab Initio Molecular Dynamics Study of the Titanium(IV)-Constrained Geometry Catalyst (CpSiH<sub>2</sub>NH)Ti-R+. 2. Chain Termination and Long Chain Branching. *Organometallics* **1997**, 16, (15), 3454-3468.
142. Malmberg, A.; Kokko, E.; Lehmus, P.; Löfgren, B.; Seppälä, J. V., Long-chain branched polyethene polymerized by metallocene catalysts Et[Ind](2)ZrCl<sub>2</sub>/MAO and Et[IndH(4)](2)ZrCl<sub>2</sub>/MAO. *Macromolecules* **1998**, 31, (24), 8448-8454.
143. Harrison, D.; Coulter, I. M.; Wang, S. T.; Nistala, S.; Kuntz, B. A.; Pigeon, M.; Tian, J.; Collins, S., Olefin polymerization using supported metallocene catalysts: development of high activity catalysts for use in slurry and gas phase ethylene polymerizations. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1998**, 128, (1-3), 65-77.
144. Wang, W. J.; Yan, D. J.; Zhu, S. P.; Hamielec, A. E., Kinetics of long chain branching in continuous solution polymerization of ethylene using constrained geometry metallocene. *Macromolecules* **1998**, 31, (25), 8677-8683.
145. Lai, S.-Y.; Wilson, J. R.; Knight, G. W.; Stevens, J. C.; Chum, P.-W. S. Elastic substantially linear olefin polymers. U.S. Patent 5272236, WO 9308221, 1993.
146. Gibson, V. C.; Bercaw, J. E.; Bruton, W. J.; Sanner, R. D., Bent-Sandwich Derivatives of Tantalum Bearing One or 2 Pentamethylcyclopentadienyl Ligands. *Organometallics* **1986**, 5, (5), 976-979.
147. Vega, J. F.; Muñoz-Escalona, A.; Santamaría, A.; Muñoz, M. E.; Lafuente, P., Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes. *Macromolecules* **1996**, 29, (3), 960-965.



148. Kolodka, E.; Wang, W.-J.; Charpentier, P. A.; Zhu, S.; Hamielec, A. E., Long-chain branching in slurry polymerization of ethylene with zirconocene dichloride/modified methylaluminoxane. *Polymer* **2000**, 41, (11), 3985-3991.
149. Kokko, E.; Malmberg, A.; Lehmus, P.; Löfgren, B.; Seppälä, J. V., Influence of the catalyst and polymerization conditions on the long-chain branching of metallocene-catalyzed polyethenes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, (2), 376-388.
150. Brant, P.; Canich, J. A. M.; Dias, A. J.; Bamberger, R. L.; Licciardi, G. F.; Henrichs, P. M. Long chain branched polymers and a process to make long chain branched polymers. WO 94/07930, 24 April 1994, 1994.
151. Kokko, E.; Wang, W.-J.; Zhu, S.; Seppälä, J. V., Structural analysis of polyethene prepared with rac-dimethylsilylbis(indenyl)zirconium dichloride/methylaluminoxane in a high-temperature, continuously stirred tank reactor. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, (19), 3292-3301.
152. Kokko, E.; Pietikainen, P.; Koivunen, J.; Seppälä, J. V., Long-chain-branched polyethene by the copolymerization of ethene and nonconjugated  $\alpha,\omega$ -dienes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, (21), 3805-3817.
153. Kokko, E.; Lehmus, P.; Malmberg, A.; Löfgren, B.; Seppälä, J. V., *Long-Chain Branched Polyethene via Metallocene-Catalysis: Comparison of Catalysts*. ed.; Springer: 2001; 'Vol.' p 335-345.
154. Gabriel, C.; Münstedt, H., Influence of long-chain branches in polyethylenes on linear viscoelastic flow properties in shear. *Rheol. Acta* **2002**, 41, (3), 232-244.
155. Gabriel, C.; Münstedt, H., Creep recovery behavior of metallocene linear low-density polyethylenes. *Rheol. Acta* **1999**, 38, (5), 393-403.
156. Gabriel, C.; Kokko, E.; Löfgren, B.; Seppälä, J. V.; Münstedt, H., Analytical and rheological characterization of long-chain branched metallocene-catalyzed ethylene homopolymers. *Polymer* **2002**, 43, (24), 6383-6390.
157. Gabriel, C. PhD Thesis, Shaker Verlag, Aachen. University of Nürnberg-Erlangen, 2001.
158. Stadler, F.; Piel, C.; Kaschta, J.; Rulhoff, S.; Kaminsky, W.; Münstedt, H., Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high density polyethylenes on the mass average molar mass and polydispersity. *Rheol Acta* **2005**, in press.
159. Piel, C.; Stadler, F. J.; Kaschta, J.; Rulhoff, S.; Munstedt, H.; Kaminsky, W., Structure-property relationships of linear and long-chain branched metallocene high-density polyethylenes and SEC-MALLS. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (1), 26-38.

160. Stadler, F.; Piel, C.; Klimke, K.; Kaschta, J.; Parkinson, M.; Kaminsky, W.; Wilhelm, M.; Münstedt, H., Influence of comonomer type and content on long-chain branching of ethene-/α-olefin copolymers. *submitted* **2005**.
161. Hajela, S.; Bercaw, J. E., Competitive Chain Transfer by Beta-Hydrogen and Beta-Methyl Elimination for the Model Ziegler-Natta Olefin Polymerization System [Me<sub>2</sub>Si(Eta(5)-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Sc(Ch<sub>2</sub>Ch(Ch<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(Pme<sub>3</sub>). *Organometallics* **1994**, 13, (4), 1147-1154.
162. Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E., Ethylene Insertion and Beta-Hydrogen Elimination for Permethylscandocene Alkyl Complexes - a Study of the Chain Propagation and Termination Steps in Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (4), 1566-1577.
163. Alelyunas, Y. W.; Guo, Z. Y.; Lapointe, R. E.; Jordan, R. F., Structures and Reactivity of (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>Zr(Ch<sub>2</sub>Ch<sub>2</sub>R)(Ch<sub>3</sub>Cn)<sup>+</sup>N<sup>+</sup> Complexes - Competition between Insertion and Beta-H Elimination. *Organometallics* **1993**, 12, (2), 544-553.
164. Gahleitner, M., Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, (6), 895-944.
165. Auhl, D.; Stange, J.; Munstedt, H.; Krause, B.; Voigt, D.; Lederer, A.; Lappan, U.; Lunkwitz, K., Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties. *Macromolecules* **2004**, 37, (25), 9465-9472.
166. a) De Nicola, A. J., Jr.; Smith, J. A.; Felloni, M.; U.S. Pat. 5,541,236 (1996); b) De Nicola, A. J., Jr.; U.S. Pat. 5,047,485 (1991); c) Raetzsch, M.; Hesse, A.; Reichelt, N.; Panzer, U.; Gahleitner, M.; Wachholder, M.; Klomstein, K.; U.S. Pat. 6,077,907 (2000).
167. Walter, P.; Trinkle, S.; Lilge, D.; Friedrich, C.; Mulhaupt, R., Long chain branched polypropene prepared by means of propene copolymerization with 1,7-octadiene using MAO-activated rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-phenyl-Ind)(2)ZrCl<sub>2</sub>. *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, 286, (5), 309-315.
168. Pietikäinen, P.; Malmberg, A.; Löfgren, B.; Seppälä, J., *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Studies and Properties of Metallocen Catalyzed Copolymers of Ethylene and Linear, Non - Conjugated Dienes*. Kaminsky, W. ed.; Springer Verlag: Berlin, 1999.
169. Langston, J.; Dong, J. Y.; Chung, T. C., One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using C-2-symmetric metallocene complex and a "T" reagent. *Macromolecules* **2005**, 38, (14), 5849-5853.
170. a) Lal, J. S., M. L.; U.S. Pat. 4,551,503 (1985); b) Etherton, B. P.; McAlpin, J. J.; Huff, T.; Kresge, E. N.; U.S. Pat. 5,504,171 (1996); c) Meka, P.; Kunihiro, I.;

- Licciardi, G. F.; Gadkari, A. C.; U.S. Pat. 5,670,595 (1997); Rosch, J.; Mach, H.; Gruber, F.; U.S. Pat. 5,929,185 (1999). .
171. Pollard, M.; Klimke, K.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Wilhelm, M.; Sperber, O.; Piel, C.; Kaminsky, W., Observation of chain branching in polyethylene in the solid state and melt via C-13 NMR spectroscopy and melt NMR relaxation time measurements. *Macromolecules* **2004**, 37, (3), 813-825.
172. Sperber, O.; Kaminsky, W., Synthesis of long-chain branched comp-structured polyethylene from ethylene by tandem action of two single-site catalysts (vol 36, pg 9014, 2003). *Macromolecules* **2004**, 37, (24), 9298-9298.
173. Wood-Adams, P. M.; Dealy, J. M.; deGroot, A. W.; Redwine, O. D., Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene. *Macromolecules* **2000**, 33, (20), 7489-7499.
174. Wood-Adams, P. M., The effect of long chain branches on the shear flow behavior of polyethylene. *J. Rheol.* **2001**, 45, (1), 203-210.
175. Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C., Van Gulp-Palmen Plot II - Classification of long chain branched polymers by their topology. *Rheologica Acta* **2002**, 41, (1-2), 103-113.
176. Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C., Rheological properties and long-chain branching of poly(ethene-co-propene)s prepared using different mao-activated metallocene catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219, U469-U469.
177. Trinkle, S., Einfluß der Topologie auf die rheologischen Eigenschaften von Polymeren. *Dissertation* **2001**, Freiburg i.Br.
178. Shroff, R. N.; Mavridis, H., Assessment of NMR and rheology for the characterization of LCB in essentially linear polyethylenes. *Macromolecules* **2001**, 34, (21), 7362-7367.
179. Shroff, R. N.; Mavridis, H., Long-chain-branching index for essentially linear polyethylenes. *Macromolecules* **1999**, 32, (25), 8454-8464.
180. Nam, G. J.; Yoo, J. H.; Lee, J. W., Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, (5), 1793-1800.
181. McLeish, T. C. B.; Allgaier, J.; Bick, D. K.; Bishko, G.; Biswas, P.; Blackwell, R.; Blottiere, B.; Clarke, N.; Gibbs, B.; Groves, D. J.; Hakiki, A.; Heenan, R. K.; Johnson, J. M.; Kant, R.; Read, D. J.; Young, R. N., Dynamics of entangled H-polymers: Theory, rheology, and neutron-scattering. *Macromolecules* **1999**, 32, (20), 6734-6758.

- 
182. Yu, Y. L.; DesLauriers, P. J.; Rohlffing, D. C., SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene. *Polymer* **2005**, 46, (14), 5165-5182.
183. Arikan, B.; Kaminsky, W., Synthesis of long-chain branched polyethylene with ethylene/propylene co-monomer side chains. *Designed Monomers and Polymers* **2005**, 8, (6), 589-600.
184. Wilhelm, M.; Pollard, M. A.; Graf, R.; Klimke, K.; Spiess, H. W.; Sperber, O.; Piel, C.; Kaminsky, W., Topology in polyolefines as seen by solid-state NMR and FT-Rheology. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003**, 226, U388-U388.
185. Klimke, K.; Parkinson, M.; Piel, C.; Kaminsky, W.; Spiess, H. W.; Wilhelm, M., Optimisation and application of polyolefin branch quantification by melt-state C-13 NMR spectroscopy. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (4), 382-395.
186. Stadler, F. J.; Piel, C.; Klimke, K.; Kaschta, J.; Parkinson, M.; Wilhelmt, M.; Kaminsky, W.; Munstedt, H., Influence of type and content of various comonomers on long-chain branching of ethene/alpha-olefin copolymers. *Macromolecules* **2006**, 39, (4), 1474-1482.
187. Foley, S. R.; Stockland, R. A.; Shen, H.; Jordan, R. F., Reaction of vinyl chloride with late transition metal olefin polymerization catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (14), 4350-4361.
188. Stockland, R. A.; Foley, S. R.; Jordan, R. F., Reaction of vinyl chloride with group 4 metal olefin polymerization catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (3), 796-809.
189. Jordan, R. F.; Stockland, R. A.; Shen, H.; Foley, S., Reaction of vinyl chloride with olefin polymerization catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 224, U498-U498.
190. Foley, S. R.; Jordan, R. F., Reactivity of vinyl chloride with single-site olefin polymerization catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 223, A66-a66.
191. Foley, S. R.; Jordan, R. F., Reactions of vinyl chloride with single-site ethylene polymerization catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, 222, U612-U612.
192. Shen, H.; Jordan, R. F., Reaction of Pd acyl complexes with vinyl chloride. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, 222, U617-U617.
193. Jordan, R. F., Reaction of single site olefin polymerization catalysts with vinyl chloride. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, 222, U324-U324.

194. Stockland, R. A.; Jordan, R. F., Reaction of vinyl chloride with a prototypical metallocene catalyst: Stoichiometric insertion and beta-Cl elimination reactions with rac-(EBI)ZrMe<sup>+</sup> and catalytic dechlorination/oligomerization to oligopropylene by rac-(EBI)ZrMe<sub>2</sub>/MAO. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (26), 6315-6316.
195. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen, Band IV, Technik, 4. Teil, Band C: Wäremetechnik*. 6th edition ed.; Springer: Berlin, 1976.
196. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6th ed.; Wiley-VCH: 2001.
197. Barth, H. G., Comments on "Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography", by Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, 5, 753 (1967). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 1705-1706.
198. Scholte, T. G.; Meijerink, N. L. J.; Schoffeleers, H. M.; Brands, A. M. G., Mark-Houwink Equation and GPC Calibration for Linear Short-Chain Branched Polyolefins, Including Polypropylene and Ethylene-Propylene Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763-3782.
199. Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen ChemG - Chemikaliengesetz. **Fassung vom 20. Juni 2002.**
200. Gefahrstoffverordnung (GefStoffV). **letzte Aktualisierung 23.12.2004.**

## 8 Anhang

### 8.1 Polymerisationsbedingungen zu Synthese von Propen/Hexacosen Copolymeren

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>FeedWachs</i> <sup>2)</sup>	<i>c<sub>Katalysator</sub></i>	<i>V<sub>Katalysator</sub></i>	<i>m<sub>MAO</sub></i>	<i>V<sub>Toluol</sub></i>	<i>Al:Zr</i>	<i>Zeit</i>	<i>Ausbeute</i>	<i>Aktivität</i>
		[mol%]	[mol/l]	[ml]	[mg]	[ml]		[min]	[g]	
1	I	0	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	30	3,75	300000
2	I	4,7	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	30	3,49	279000
3	I	9,3	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	30	3,15	252000
4	I	18,6	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	45	4,22	225000
5	I	28	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	45	3,69	196900
6	I	37,3	2,50E-07	0,1	400	400	2,76E+05	45	3,67	195600

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>FeedWachs</i> <sup>2)</sup>	<i>c<sub>Katalysator</sub></i>	<i>V<sub>Katalysator</sub></i>	<i>m<sub>MAO</sub></i>	<i>V<sub>Toluol</sub></i>	<i>Al:Zr</i>	<i>Zeit</i>	<i>Ausbeute</i>	<i>Aktivität</i>
		[mol%]	[mol/l]	[ml]	[mg]	[ml]		[min]	[g]	
7	F2	0	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	45	5,23	11160
8	F2	4,7	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	45	6,02	12840
9	F2	9,3	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	45	5,63	12000
10	F2	14	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	45	5,20	11100
11	F2	28	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	120	6,67	5333
12	F2	46,6	1,25E-06	0,5	400	400	1,10E+04	120	2,97	2373

Anhang

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>FeedWachs</i> <sup>2)</sup>	<i>c<sub>Katalysator</sub></i>	<i>V<sub>Katalysator</sub></i>	<i>m<sub>MAO</sub></i>	<i>V<sub>Toluol</sub></i>	<i>Al:Zr</i>	<i>Zeit</i>	<i>Ausbeute</i>	<i>Aktivität</i>
		[mol%]	[mol/l]	[ml]	[mg]	[ml]		[min]	[g]	
13	J	0	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	150	4,32	6918
14	J	5	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	150	4,55	7277
15	J	10	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	150	3,79	6060
16	J	20	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	180	3,50	4669
17	J	30	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	180	2,55	3400
18	J	40	2,50E-06	0,1	400	400	2,76E+04	180	1,29	1715

<sup>1)</sup> I = *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, F2 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, J = [(H3C)<sub>2</sub>Si(9-Flu)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>

<sup>2)</sup> Gesamtmonomerkonzentration  $c_{\text{gesamt}} = 1 \text{ mol/l}$

## 8.2 Polymerisationsbedingungen zur Synthese makromerer Strukturen

<i>Run</i>	<i>Katalysator</i> <sup>1)</sup>	<i>p</i> <sub>Ethen</sub> [bar]	<i>c</i> <sub>Ethen</sub> [mol/l]	<i>T</i> <sub>P</sub> [°C]	<i>c</i> <sub>Katalysator</sub> [mol/l]	<i>V</i> <sub>Katalysator</sub> [ml]	<i>m</i> <sub>MAO</sub> [mg]	<i>V</i> <sub>Toluol</sub> [ml]	<i>Al:Zr</i>	<i>Zeit</i> [min]	<i>Ausbeute</i> [g]	<i>Aktivität</i>
1	1	1,72	0,2	30	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	60	2,83	70656
2	1	0,86	0,1	30	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	60	4,54	45382
3	1	0,429	0,05	30	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	58	2,90	30000
4	1	0,27	0,025	45	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	45	3,60	48000
5	1	0,54	0,05	45	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	8,78	175648
6	1	0,8	0,075	45	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	7,36	147200
7	1	1,07	0,1	45	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	6,28	125600
8	1	2,12	0,2	45	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	2,14	42895
9	1	0,6	0,05	60	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	9,92	198400
10	1	0,7	0,05	75	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	20	12,00	360000
11	1	0,39	0,025	90	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	30	11,30	225969
12	1	0,79	0,05	90	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	12	9,11	455385
13	1	1,18	0,075	90	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	15	20,40	816000
14	1	1,58	0,1	90	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	11	17,44	951000
15	1	3,16	0,2	90	1,00E-06	0,1	400	400	1,72E+05	10	22,83	1,37E+06

<sup>1)</sup> 1 = [Me<sub>2</sub>Si(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>



Anhang

<i>Run</i>	<i>Katalysator<sup>1)</sup></i>	<i>p<sub>Ethen</sub></i> [bar]	<i>c<sub>Ethen</sub></i> [mol/l]	<i>T<sub>P</sub></i> [°C]	<i>c<sub>Katalysator</sub></i> [mol/l]	<i>V<sub>Katalysator</sub></i> [ml]	<i>m<sub>MAO</sub></i> [mg]	<i>V<sub>Toluol</sub></i> [ml]	<i>Al:Zr</i>	<i>Zeit</i> [min]	<i>Ausbeute</i> [g]	<i>Aktivität</i>
16	2	0,86	0,1	30	5,00E-06	0,2	400	400	1,72E+04	60	0,35	867
17	2	1,72	0,2	30	5,00E-06	0,2	400	400	1,72E+04	60	1,28	3200
18	2	1,07	0,1	45	5,00E-06	0,2	400	400	1,72E+04	60	1,98	4960
19	2	2,13	0,2	45	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	0,90	9000
20	2	1,19	0,1	60	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	3,85	38520
21	2	2,4	0,2	60	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	2,27	22700
22	2	1,39	0,1	75	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	2,24	22423
23	2	2,78	0,2	75	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	7,14	71400
24	2	0,79	0,05	90	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	2,40	24000
25	2	1,58	0,1	90	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	4,23	42320
26	2	3,16	0,2	90	5,00E-06	0,1	400	400	3,45E+04	30	9,78	97800

1) 2 = [Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>

### 8.3 Polymerisationsbedingungen und -auswertung zur "Direkte Copolymerisation" von Makromer und Propen

#### 8.3.1 Polymerisationscyclus 1 zur Makromersynthese

*Oligomerisationsbedingungen und -charakteristika*

<i>Comonomer</i>	<i>Katalysator<sup>1)</sup></i>	<i>p<sub>Ethen</sub></i>	<i>c<sub>Ethen</sub></i>	<i>T<sub>P</sub></i>	<i>c<sub>Katalysator</sub></i>	<i>V<sub>Katalysator</sub></i>	<i>Al:Zr</i>	<i>V<sub>Ethen</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i>	<i>P<sub>D</sub></i>	<i>T<sub>m</sub></i>	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>Vinyl.</i>
		<i>[bar]</i>	<i>[mol/l]</i>	<i>[°C]</i>	<i>[mol/l]</i>	<i>[ml]</i>		<i>[l]</i>			<i>[°C]</i>	<i>[°C]</i>	<i>Endgruppen [%]</i>
								<i>(~ 5g)</i>	<i>[g/mol]</i>				
3000	2	1,58	0,1	90	5,00E-06	0,1	3,45E+04	4,5	11846	2,2	120,02	107,86	88
6500	2	1,19	0,1	60	5,00E-06	0,1	3,45E+04	4,5	6380	2,6	120,83	107,22	98
11600	2	2,13	0,25	30	5,00E-06	0,2	1,72E+04	4,5	3250	2,4	119,93	104,91	98

<sup>1)</sup> 2 = [Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>; c<sub>MAO</sub> = 1mg/mlToluol

### 8.3.2 Polymerisationszyklus 2 zur Copolymerisation von Makromeren mit Propen

Teil 1:

Polymerisationsbedingungen – Variation der Backbone Mikrostruktur

<i>Polymer</i>	<i>Katalysator</i>	<i>Makromer</i>	<i>T<sub>P</sub></i> [°C]	<i>p<sub>Propen</sub></i> [bar]	<i>c<sub>Propen</sub></i> [mol/l]	<i>c<sub>Makromer</sub></i> [mol/l]	<i>x<sub>Makromer</sub></i>	<i>c<sub>Katalysator</sub></i> [mol/l]	<i>V<sub>Katalysator</sub></i> [ml]	<i>Zeit</i> [min]	<i>Ausbeute</i> [g] <sup>1)</sup>
1	F2	0	45	2,24	1	0,00000	0,0000	1,00E-06	0,5	4,50E+01	0,5
2	F2	3000	45	2,24	1	0,00167	0,0017	1,00E-06	0,5	45	27,74
3	F2	6500	45	2,24	1	0,00077	0,0008	1,00E-06	0,5	45	25,9
4	F2	11600	45	2,24	1	0,00043	0,0004	1,00E-06	0,5	45	30,5
5	I	0	45	2,24	1	0,00000	0,0000	1,00E-07	0,10	30	3,75
6	I	3000	45	2,24	1	0,00167	0,0017	1,00E-07	1	120	9,83
7	I	6500	45	2,24	1	0,00077	0,0008	1,00E-07	1	120	8,8
8	I	11600	45	2,24	1	0,00043	0,0004	1,00E-07	1	60	9,73
9	J	0	45	2,24	1	0,00000	0,0000	2,50E-06	0,1	150	4,32
10	J	6500	45	2,24	1	0,00167	0,0017	1,00E-06	1	90	8,48
11	J	3000	45	2,24	1	0,00077	0,0008	1,00E-06	1	60	8,64
12	J	11600	45	2,24	1	0,00043	0,0004	1,00E-06	1	120	3,933

<sup>1)</sup> Ausbeute inkl. Makromer (~ 5g)

Anhang

*Polymercharakteristika - Variation der Backbone Mikrostruktur*

<i>Polym.</i>	<i>Kat.</i>	<i>Makrom.</i>	$c_{\text{Makromer}}$ [mol/l]	$C^*/1000$	$C^*/1000$ im Backbone	$X_{\text{Makromer}}$ mol%	$X_{\text{Makromer}}$ wt%	<i>mm</i> 21,91-21,43	<i>rm</i> 20,76-21,09	<i>rr</i> 20,19-20,36	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$P_D$	$T_m$ [°C]	$T_c$ [°C]
1	F2	0	0,00000	0	0	0,0000	0,0000	0,00	7,88	92,12	386000	189000	2,04	126,86	72,9
2	F2	3000	0,00167	0,120	0,186	0,0372	2,5730	0,00	10,06	89,94	178000	111229	1,60	113	64,94
3	F2	6500	0,00077	0,038	0,059	0,0118	1,7590	0,00	8,01	91,99	256000	167000	1,53	117,01	67,02
4	F2	11600	0,00043	0,007	0,011	0,0022	0,5960	0,00	6,21	93,79	376200	223765	1,68	124,91	75,39
5	I	0	0,00000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	99,99	0,00	0,00	650000	300000	1,80	160,1	110,1
6	I	3000	0,00167	0,042	0,063	0,0126	0,8910	97,90	2,10	0,00	586782	322814	1,82	141,67	95,62
7	I	6500	0,00077	0,012	0,019	0,0038	0,5740	97,64	2,36	0,00	625000	424000	1,47	145,22	102,63
8	I	11600	0,00043	0,004	0,006	0,0012	0,3210	97,02	2,98	0,00	653000	436000	1,50	150,64	109,41
9	J	0	0,00000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	16,09	48,45	35,46	157000	78000	2,01	3,86	2,54
10	J	6500	0,00167	0,010	0,015	0,0030	0,4540	18,04	42,36	39,60	231074	133506	1,73	0	0
11	J	3000	0,00077	0,007	0,011	0,0021	0,1510	16,40	48,21	35,39	294000	239000	1,23	0	0
12	J	11600	0,00043	0,001	0,002	0,0004	0,1210	18,23	48,14	33,63	328000	207679	1,10	0	0

## Anhang

Teil 2:

Polymerisationsbedingungen – Variation der Konzentrationsverhältnisse

<b>Polymer</b>	<b>Katalysator.</b>	<b>Makromer</b>	<b><math>T_P</math></b>	<b><math>p_{\text{Propen}}</math></b>	<b><math>c_{\text{Propen}}</math></b>	<b><math>c_{\text{Makromer}}</math></b>	<b><math>x_{\text{Makromer}}</math></b>	<b><math>c_{\text{Katalysator}}</math></b>	<b><math>V_{\text{Katalysator}}</math></b>	<b>Zeit</b>	<b>Ausbeute</b>
			<b>[°C]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[mol/l]</b>	<b>[mol/l]</b>		<b>[mol/l]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[min]</b>	<b>[g]<sup>1)</sup></b>
13	F2	0	45	2,24	1	0,00000	0,0000	1,00E-06	1	30	8,21
14	F2	0	45	1,18	0,5	0,00000	0,0000	1,00E-06	1	30	3,85
15	F2	0	45	0,58	0,2	0,00000	0,0000	1,00E-06	1	60	2,58
16	F2	0	45	0,25	0,1	0,00000	0,0000	1,00E-06	1	90	1,8
17	F2	3000	45	2,24	1	0,00167	0,0017	1,00E-06	1	60	27,74
18	F2	3000	45	1,18	0,5	0,00167	0,0033	1,00E-06	1	60	12,6
19	F2	3000	45	0,58	0,2	0,00167	0,0083	1,00E-06	1	210	13,4
20	F2	3000	45	0,25	0,1	0,00167	0,0164	1,00E-06	1	275	8,3
21	F2	6500	45	2,24	1	0,00077	0,0008	1,00E-06	1	60	25,9
22	F2	6500	45	1,18	0,5	0,00077	0,0015	1,00E-06	1	120	21,2
23	F2	6500	45	0,58	0,2	0,00077	0,0038	1,00E-06	1	205	15,54
24	F2	6500	45	0,25	0,1	0,00077	0,0076	1,00E-06	1	185	8,2
25	F2	11600	45	2,24	1	0,00043	0,0004	1,00E-06	0,5	60	19,13
26	F2	11600	45	1,18	0,5	0,00043	0,0009	1,00E-06	0,5	120	16,67
27	F2	11600	45	0,58	0,2	0,00043	0,0022	1,00E-06	1	150	16,94
28	F2	11600	45	0,25	0,1	0,00043	0,0043	1,00E-06	1	170	8,45

<sup>1)</sup> Ausbeute inkl. Makromer (~ 5g)

Anhang

Polymercharakteristika – Variation der Konzentrationsverhältnisse

<i>Pol.</i>	<i>Kat.</i>	<i>Makr.</i>	<i>c<sub>Makromer</sub></i> [mol/l]	<i>c<sub>Propen</sub></i> [mol/l]	<i>c<sub>Makro</sub></i> [mol/l]	<i>x<sub>Makromer</sub></i>	<i>C*/1000</i>	<i>C*/1000</i> im Backbone	<i>X<sub>Makromer</sub></i> mol%	<i>X<sub>Makromer</sub></i> wt%	<i>rr</i> 20,19- 20,36	<i>M<sub>w</sub></i> [g/mol]	<i>P<sub>D</sub></i>	<i>T<sub>m</sub></i> [°C]	<i>T<sub>c</sub></i> [°C]
13	F2	0	0,00000	1	0,00000	0,0000	0	0	0	0	92,12	386000	2,04	130,01	72,91
14	F2	0	0,00000	0,5	0,00000	0,0000	0	0	0	0	90,89	231670	2,15	123,17	76,54
15	F2	0	0,00000	0,2	0,00000	0,0000	0	0	0	0	87,09	147839	1,81	116,37	77,51
16	F2	0	0,00000	0,1	0,00000	0,0000	0	0	0	0	85,12	115720	2,26	107,56	77,51
17	F2	3000	0,00167	1	0,00167	0,0017	0,120	0,186	0,037	2,573	89,94	178000	1,60	113,00	64,94
18	F2	3000	0,00167	0,5	0,00167	0,0033	0,307	0,504	0,101	6,568	87,63	394377	1,78	105,65	65,04
19	F2	3000	0,00167	0,2	0,00167	0,0083	0,739	1,223	0,245	15,820	86,31	244558	1,51	89,22	66,44
20	F2	3000	0,00167	0,1	0,00167	0,0164	0,822	1,522	0,304	17,589	85,07	179992	1,54	86,00	67,5
21	F2	6500	0,00077	1	0,00077	0,0008	0,038	0,059	0,012	1,759	91,99	256000	1,53	117,01	67,02
22	F2	6500	0,00077	0,5	0,00077	0,0015	0,162	0,264	0,053	7,500	89,94	402525	1,87	112,48	71,23
23	F2	6500	0,00077	0,2	0,00077	0,0038	0,238	0,401	0,080	11,043	85,76	235000	2,09	105,00	67,32
24	F2	6500	0,00077	0,1	0,00077	0,0076	0,313	0,559	0,112	14,519	80,86	165500	1,46	98,00	68,06
25	F2	11600	0,00043	1	0,00043	0,0004	0,007	0,011	0,002	0,596	93,79	376200	1,68	124,91	75,39
26	F2	11600	0,00043	0,5	0,00043	0,0009	0,101	0,165	0,033	8,363	87,98	423125	1,60	119,95	78,18
27	F2	11600	0,00043	0,2	0,00043	0,0022	0,214	0,391	0,078	17,701	86,73	210029	1,56	108,06	73,56
28	F2	11600	0,00043	0,1	0,00043	0,0043	0,320	0,674	0,135	26,530	85,08	150000	1,55	100,54	71,22

**Lebenslauf**

**Sascha Rulhoff**

*Geburtsdatum* 01.10.1974  
*Geburtsort* Vechta  
*Familienstand* verheiratet  
*Ehefrau* Claudia Rulhoff, geb. Neumann  
*Tochter* Phelina Emilie Rulhoff  
*Nationalität* deutsch  
*Wohnhaft in* Haynstrasse 32, 20249 Hamburg

**Hochschulausbildung**

10/1995 – 04/1997 Studium der Chemischen Verfahrenstechnik der Universität Hamburg Harburg

04/1997 – 07/2003 Wechsel Studium Chemie an der Universität Hamburg  
Abschluss des Diplom-Studiums Chemie

07/2003 Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kaminsky  
„Darstellung von Ethen/Propen – Oligomeren mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  und deren Einsatz in nichtwässrigen und wässrigen Emulsionspolymerisationen“.

Seit 09/2003 Promotion bei Prof. Dr. W. Kaminsky  
„Darstellung modifizierter Polypropylene durch Copolymerisation mit höheren  $\alpha$  - Olefine“

### Schulbildung

1981 - 1985	Don Bosco Grundschule Lutten
1985 - 1987	Orientierungsstufe Ludgerusschule Vechta
1987 - 1994	Gymnasium Antonianum Vechta
15.05.1994	Abitur
08/1994 –10/1995	Zivildienst Malteser Hilfsdienst Vechta Abschluss Staatl. Rettungssanitäter

### Berufserfahrung

10/1995 – 08/2003	Angestellter Vorderhaus Theater Neue Flora, Hamburg
10/2002 – 03/2003	Studentische Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
Seit 09/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg, Arbeitskreis Prof. Dr. W. Kaminsky

### *Projektarbeiten*

DFG Projekt: „Vom Molekül zum Material“,  
Kooperationspartner Prof. Dr. Münstedt, MFI Erlangen

NMR Analyse von Mirkowachsen aus Produktionsschnitten der  
SASOL GmbH.

Untersuchung neuer Katalysatorsysteme in der Tandem  
Katalyse, Dr. M. Frediani, Universität Florenz.



## Anhang

---

Untersuchung neuer bimetallischer Katalysatoren in der Olefinpolymerisation, Prof. J. Heck, Universität Hamburg

### *Lehre*

Organisation und Betreuung des Praktikums „Chemie für Verfahrenstechniker I“ der Universität Hamburg Harburg.

Vorlesungsvertretung „Chemie für Verfahrenstechniker I“ und „Chemie für Physiker, Informatiker, Mineralogen, Holzwirte, Geologen und das Lehramt Biologie“ für Prof. W. Kaminsky

Schwerpunktpraktikum in Technischer und Makromolekularer Chemie

Wahlpflicht - und Schwerpunktpraktikum Hauptstudium Chemie in Technischer und Makromolekularer Chemie

### **Weiterbildung**

seit 04/2005	Zusatzstudium „Aufbaustudiengang Betriebswirtschaft für Ingenieure und Naturwissenschaftler“, Fernuniversität Hagen
11/2005 – 01/2006	Methoden der industriellen Forschung, Dr. U. Treulich, BASF Schulausbildung und Zivildienst
08/2005	Bayer Doktorandenkurs 2005

**Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Sascha Rulhoff, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, den 21.08.2006

Sascha Rulhoff

Hiermit erkläre ich, Sascha Rulhoff, an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, den 21.08.2006

Sascha Rulhoff