

# **Polymerisation sterisch gehinderter Alkene mit single-site Katalysatoren**

## **Dissertation**

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

vorgelegt von

**Matthias Hoff**

aus Buchholz in der Nordheide

**Hamburg 2007**



Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky  
Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Termin der Disputation: 25. Januar 2008



*Gewidmet  
meinen Eltern*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis September 2007 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Ich danke meinem geschätzten Lehrer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky für die interessante Themenstellung und die fördernde Unterstützung. Insbesondere danke ich ihm für die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Projektpartnern, insbesondere Herrn Dr. Becker von der Degussa für die gute Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises und zahlreichen Institutsmitgliedern sei für die gute Kooperation und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft gedankt. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Besonderer Dank gilt hierbei Herrn K. Horbaschk für den Aufbau sowie die vielen Umbauten an großen und kleinen Reaktoren, Peter Harry für die Glasarbeiten und seine Beratung sowie Kathleen und Herrn K. Fischer für die reibungslose Bearbeitung des Bestellwesens.

Meiner Laborkollegin Mercia danke ich für die vielen interessanten Unterhaltungen über den Urwald, Spiderman sowie weitere alltägliche Dinge im Deutsch-Brasilianischen Verhältnis.

Nicht fehlen dürfen in dieser Aufzählung:

- Katharina, Olivera, Jens, Björn, Matthias D., Burçak und Stefanie für die NMR-Messungen
- Christian, Andreas und Stefan für ihre mühsame Arbeit an der GPC
- Stefan für die Viskosimetrie-Messungen
- Holger für seinen Einsatz in allen elektronischen Fragen und ganz besonders zahlreiche Reparaturen der DSC
- Katrin und Mercia für die gute Zusammenarbeit an der DSC
- meine Auszubildende Julia
- Jörg mit seinem engagierten Einsatz im Rahmen seiner Schwerpunktarbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die bedingungslose Unterstützung während des gesamten Studiums.



# 1 INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Inhaltsverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>2 Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>3 Zusammenfassung</b>	<b>17</b>
<b>4 Summary</b>	<b>20</b>
<b>5 Einleitung</b>	<b>23</b>
5.1 Polymere	23
5.2 Polyalkene	24
5.3 Ziegler-Natta-Katalyse	24
5.4 Stereochemie der Polymere längerer 1-Alkene	25
5.5 Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren	29
5.6 Homogene Katalyse	30
5.7 Methylaluminoxan	32
5.8 Bildung der aktiven Spezies in der metallocenkatalysierten Alkenpolymerisation	34
5.9 Mechanismus der metallocenkatalysierten Alkenpolymerisation	35
5.10 Abbruchreaktionen und Kettenübertragung bei metallocenkatalysierten Alkenpolymerisationen	37
5.11 Stereospezifische Aspekte	39
5.12 Post-Metallocen-Katalysatoren und aktuelle Entwicklungen	41
5.13 Cycloolefin-Copolymere	44
5.14 Statistische Modelle der Copolymerisation	47
5.15 Statistische Modelle der Terpolymerisation	52

---

<b>6 Aufgabenstellung</b>	<b>55</b>
<b>7 Cycloolefin-Copolymere</b>	<b>56</b>
7.1 Propen-Norbornen-Copolymerisation	58
7.1.1 Polymerisationsbedingungen	58
7.1.2 Aktivitäten	59
7.1.3 Mikrostruktur	61
7.1.4 Molare Massen	68
7.1.5 Thermische Eigenschaften	70
7.2 Hexen-Norbornen-Copolymerisation	71
7.2.1 Polymerisationsbedingungen	72
7.2.2 Aktivitäten	73
7.2.3 Mikrostruktur	74
7.2.4 Thermisches Verhalten	78
7.3 Cycloolefin-Terpolymere	79
7.4 Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation	80
7.4.1 Aktivitäten	81
7.4.2 Mikrostrukturen	83
7.4.3 Molare Massen	90
7.4.4 Thermisches Verhalten	91
7.5 Ethen-(1-Hexen)-Norbornen-Terpolymerisation	94
7.5.1 Aktivitäten	94
7.5.2 Mikrostruktur	95
7.5.3 Molare Massen	100
7.5.4 Thermisches Verhalten	101
7.5.5 Fazit und Ausblick	104
<b>8 Copolymerisation von <i>trans</i>-2-Buten mit 1-Alkenen</b>	<b>106</b>
8.1 Copolymerisation von Alkenen mit $\alpha$ -Diiminkatalysatoren	109
8.2 Copolymerisation von <i>trans</i> -2-Buten mit 1-Alkenen	110
8.2.1 Aktivitäten	112
8.2.2 Mikrostruktur	113
8.2.2.1 Copolymerisation von Ethen und <i>trans</i> -2-Buten	113
8.2.2.2 Copolymerisation von Propen und <i>trans</i> -2-Buten	116

Inhaltsverzeichnis	11
8.2.2.3 Copolymerisation von 1-Hexen und <i>trans</i> -2-Buten	118
8.2.3 Molare Massen	120
8.2.4 Thermisches Verhalten	122
8.3 Fazit und Ausblick	125
<b>9 Homo- und Copolymerisation von Propen</b>	<b>126</b>
9.1 Ziele und Reaktionsbedingungen	127
9.2 Homopolymerisation von Propen	127
9.2.1 Aktivitäten	128
9.2.2 Mikrostruktur	131
9.2.3 Molare Massen	133
9.2.4 Thermisches Verhalten	135
9.3 Copolymerisation von Ethen und Propen	139
9.3.1 Mikrostruktur	140
9.3.2 Molare Massen	141
9.3.3 Thermisches Verhalten	143
9.4 Copolymerisation von Propen mit 1-Buten	147
9.4.1 Mikrostruktur	148
9.4.2 Molare Massen	149
9.4.3 Thermisches Verhalten	150
9.5 Fazit und Ausblick	152
<b>10 Absorption von Propen in n-Hexan</b>	<b>154</b>
<b>11 Experimenteller Teil</b>	<b>160</b>
11.1 Allgemeine Arbeitstechniken	160
11.1.1 Inertgas	160
11.1.2 Lösungsmittel	160
11.1.3 Monomere	161
11.1.4 Methylaluminoxan	161
11.1.5 Modifiziertes Methylaluminoxan	161
11.1.6 Metallocene	162
11.2 Polymerisationen	162
11.2.1 Allgemeines	162

---

11.2.2 Polymerisationen mit Ethen oder Propen (ohne Beteiligung von 2-Buten)	162
11.2.3 Polymerisation unter Beteiligung von 2-Buten	165
11.2.4 Aufarbeitung der Polymere	168
11.3 Polymeranalytik	168
11.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	168
11.3.2 NMR-Spektroskopie	168
11.3.3 Viskosimetrie	169
11.3.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)	171
11.4 Entsorgung	171
11.5 Sicherheitsdaten	172
<b>12 Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>
<b>13 Anhang I - Versuchsbedingungen</b>	<b>182</b>
<b>14 Anhang II – Ergebnisse</b>	<b>193</b>

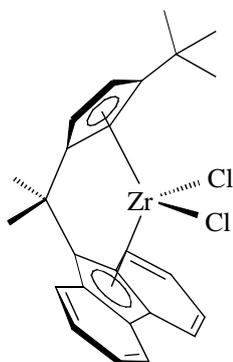
## 2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
ChemG	Chemikaliengesetz
Cp	Cyclopentadienyl
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Flu	Fluorenyl
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Polyethen hoher Dichte (High Density Polyethene)
Ind	Indenyl
iPP	isotaktisches Polypropen
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
LDPE	Polyethen niedriger Dichte (Low Density Polyethene)
LLDPE	lineares Polyethen niedriger Dichte (Linear Low Density Polyethene)
M	Metallatom
Me	Methyl
MAO	Methylaluminoxan
MMAO	modifiziertes Methylaluminoxan
$M_{\eta}$	Viskositätsmittel der molaren Masse
$M_n$	Zahlenmittel der molaren Masse
$M_w$	Gewichtsmittel der molaren Masse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Polymerkette
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PHex	Poly-1-hexen
PP	Polypropen
$t$ Bu	tertiärer Butylrest
Tab.	Tabelle

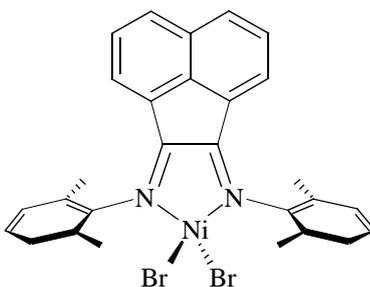
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TCE	1,1,2,2,-Tetrachlorethan
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
T <sub>p</sub>	Polymerisationstemperatur
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
verd.	verdünnt



[Isopropyliden(3-*tert*-butyl-1-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(9-η<sup>5</sup>-fluorenyl)]zirkoniumdichlorid

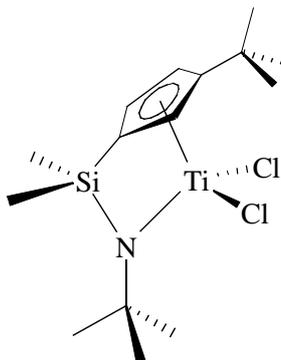


[Bis(2,6-dimethylphenylimino)acenaphthen]nickeldibromid

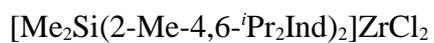
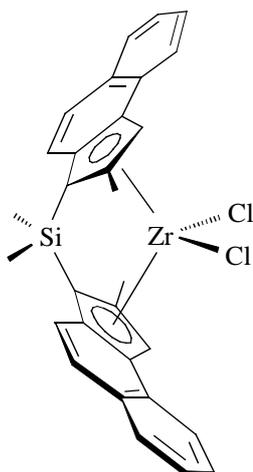




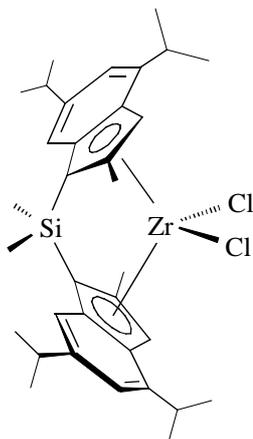
[Dimethylsilylen(3-*tert*-butyl-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*tert*-butylamido)]titandichlorid

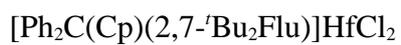


[Dimethylsilylen-bis(2-methyl-1- $\eta^5$ -benz[e]indenyl)]zirkoniumdichlorid

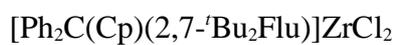
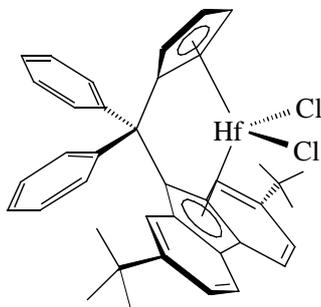


[Dimethylsilylen-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl- $\eta^5$ -indenyl)]zirkoniumdichlorid

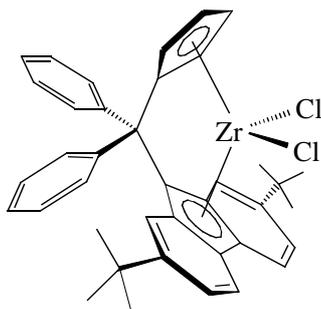




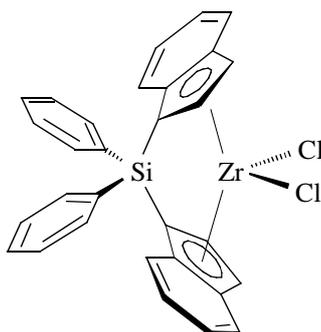
[Diphenylmethylen(1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2,7-di-*tert*-butyl-9- $\eta^5$ -fluorenyl)]-hafniumdichlorid



[Diphenylmethylen(1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(2,7-di-*tert*-butyl-9- $\eta^5$ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



*rac*-[Diphenylsilylen-bis(1- $\eta^5$ -indenyl)]-zirkoniumdichlorid

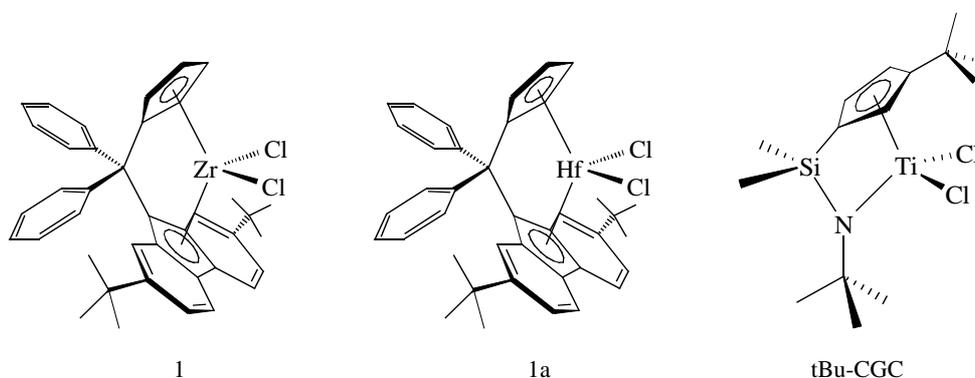


### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Co- und Terpolymerisation sterisch gehinderter Monomere wie Norbornen, 1-Hexen und *trans*-2-Buten. Ferner wurde die Homopolymerisation von Propen sowie dessen Copolymerisation mit Ethen oder 1-Buten untersucht. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile.

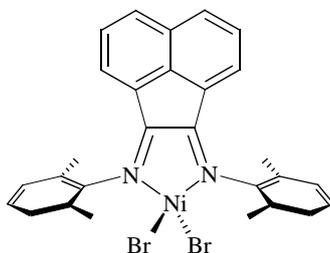
Der erste Teil beschäftigt sich mit der Herstellung von Cycloolefinco- und -terpolymeren mit den Metallocenen aus Abbildung 3.1, die sich in früheren Arbeiten als gut geeignet für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation erwiesen haben.<sup>[125,156]</sup> Derartige Copolymere weisen sehr gute optische Eigenschaften auf, zeigen hohe Glasübergangstemperaturen, sind leicht mit Metallocen/MAO-Katalysatoren herstellbar und haben eine geringe Dichte. Dies prädestiniert sie für den Einsatz in optischen Geräten sowie im Verpackungsbereich. Ihr Nachteil ist jedoch die geringe Schlagzähigkeit, was zu leichtem Zerschlagen von Formkörpern führen kann. Bisher wurde dieser Nachteil meist durch Compoundierung mit anderen Polymeren, wie z. B. Styrol-butadien-styrol-Blockcopolymeren umgangen. Dies verlangt jedoch einen zusätzlichen Verfahrensschritt, außerdem sind Blockcopolymere relativ teuer. Unzureichende Vermischung und Phasentrennungen sind zusätzliche Probleme bei diesem Verfahren.

Um diese Nachteile auszumerzen wurde Norbornen mit Propen oder 1-Hexen copolymerisiert und außerdem die Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornen bzw. Ethen, 1-Hexen und Norbornen untersucht.



**Abbildung 3.1:** Katalysatoren für die Copolymerisation von Norbornen mit Propen oder 1-Hexen sowie die Terpolymerisation von Norbornen mit Ethen und Propen oder Hexen.

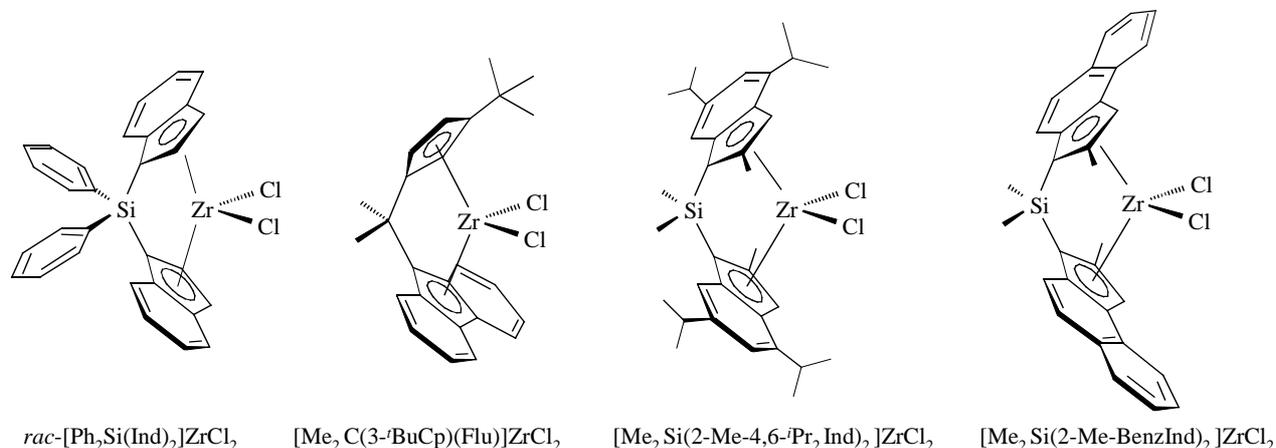
Norbornen kann mit Propen zu hochmolekularen Copolymeren umgesetzt werden, die Glasktemperaturen von bis zu über 100 °C aufweisen. Norbornen und 1-Hexen als Comonomere liefern hingegen nur zähe und klebrige Oligomere. Enthält der Ansatz Ethen als drittes Monomer, kann dieses eine Spacerfunktion im Polymer einnehmen, sodass alle genannten Katalysatoren hochmolekulare Produkte liefern, die höhere Schlagzähigkeiten erwarten lassen. Polymere, die mindestens 60 mol% Ethen enthalten, weisen Schmelzpunkte auf, andernfalls werden nur Glasübergänge beobachtet. Zudem hängt bei mehr als 80 % Ethen im Polymer dessen Schmelztemperatur linear vom Ethengehalt ab, die Natur der beiden anderen Monomere bzw. deren Einbauraten haben nur einen geringen Einfluss darauf.



**Abbildung 3.2:**  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  für die Copolymerisation von *trans*-2-Buten.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese von Elastomeren durch Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit Ethen, Propen oder 1-Hexen, die in der Literatur bis jetzt praktisch nicht beschrieben ist. 2-Buten ist günstig verfügbar und die entstehenden Produkte weisen z. T. unerwartete Eigenschaften auf, die durch *chain straightening* erklärbar sind. Als Katalysator diente das  $\alpha$ -Diiminickelsystem  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  aus Abbildung 3.2. Die Polymere weisen Gewichtsmittel der molaren Masse von bis zu 120 000 g/mol auf. Da der Katalysator Alkene zu isomerisieren vermag, entstehen stark verzweigte Polymere. Die Zahl der Verzweigungspunkte korreliert jedoch nicht mit dem Einbau der Comonomere. Allerdings ändern sich die Eigenschaften der erhaltenen Polymere nur bei Ansatzzusammensetzungen mit 80 – 100 % *trans*-2-Buten wesentlich, bei geringerem Butengehalt im Ansatz ist nur ein geringer Einfluss auf das Polymer zu erkennen. Deshalb ist davon auszugehen, dass mindestens 80 % *trans*-2-Buten im Ansatz vorhanden sein müssen, um einen wesentlichen Einbau zu erreichen. Aufgrund von *chain straightening* sind die Copolymere von *trans*-2-Buten und 1-Hexen den Copolymeren von *trans*-2-Buten und Ethen ähnlicher als die von *trans*-2-Buten und Propen. Dies zeigt sich am Grad der Verzweigungen und den Glasübergangstemperaturen. Die molare Masse der Copolymere mit Ethen

ist jedoch deutlich niedriger als die der Copolymere mit Propen oder 1-Hexen, was durch eine leichtere Kettenübertragung bei den sterisch wenig anspruchsvollen Ethylengruppen erklärbar ist.



**Abbildung 3.3:** Metallocene für die Propen Homo- und Copolymerisation.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde Propen bei Temperaturen zwischen 70 und 90 °C mit den Metallocenen aus Abbildung 3.3 polymerisiert. Ziel war die Herstellung eines Grundstoffes für Schmelzklebesysteme. Die Polymere sollten mit hoher Katalysatoraktivität herstellbar und teilkristallin sein sowie Schmelztemperaturen im Bereich 80 – 105 °C aufweisen.

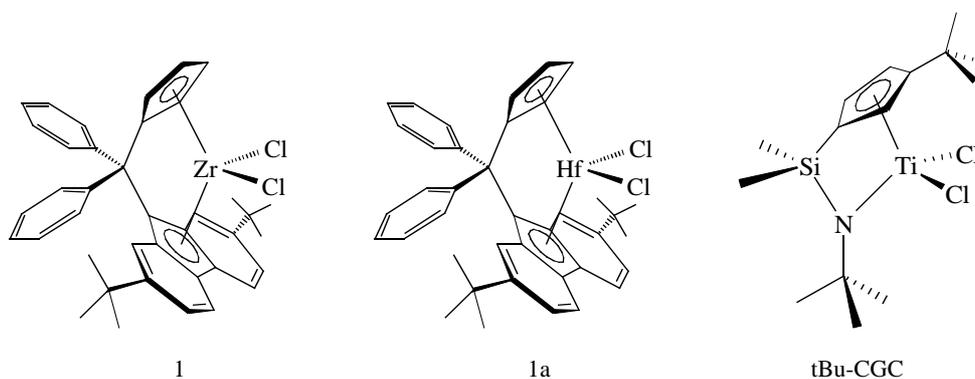
Mit Ausnahme von  $[\text{Me}_2\text{C(3-}^t\text{BuCp)(Flu)}]\text{ZrCl}_2$ , der sehr schnell deaktiviert, liefern alle genannten Katalysatoren mit hohen Aktivitäten hochmolekulares Polypropen mit Schmelzpunkten von 112 – 144 °C. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur bewirkt dabei stets ein Absinken der Schmelztemperatur der Polymere, da es vermehrt zu Stereofehlern bei der Monomerinsertion kommt. Durch Copolymerisation mit Ethen oder 1-Buten kann der Schmelzpunkt bis auf unter 80 °C abgesenkt werden, wenn der Gehalt des Comonomers im Polymer bei 20 – 30 % liegt. Bei gleichem Einbau von Ethen oder 1-Buten in das Polymer ist kein signifikanter Unterschied der Schmelzpunkte erkennbar, die Schmelzenthalpie ist bei Verwendung von 1-Buten etwas niedriger. In der Copolymerisation von Ethen mit Propen bewirkt eine höhere Polymerisationstemperatur einen geringeren Propengehalt im gebildeten Polymer.

## 4 SUMMARY

The present thesis deals with the polymerisation of sterically hindered olefins like norbornene, 1-hexene and *trans*-2-butene. Furthermore, the homopolymerisation of propene and its copolymerisation with ethene or 1-butene was examined. This work is divided into three parts.

In the first part the preparation of cycloolefincopolymers as well as cycloolefinterpolymers with the metallocenes from figure 4.1 was studied. These catalyst have already proven to be suitable for the ethene-norbornene copolymerisation. Those polymers show good optical properties, high glass transition temperatures, can be easily produced with metallocene/MAO catalysts and have low densities. All this dedicates them for application in optical devices or for packaging uses. Their main disadvantage is the poor break strength. Until now, in most cases this gets improved by compounding with other polymers, e. g. styrene-butadiene-styrene block copolymers. This requires additional production steps and the needed polymers are expensive.

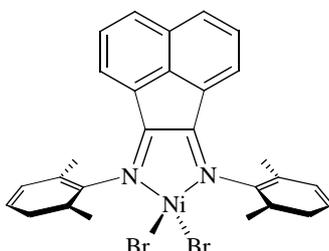
To overcome these disadvantages, norbornene was copolymerised with propene or 1-hexene. Additionally, the terpolymerisation of ethene, propene and norbornene as well as ethene, 1-hexene and norbornene was examined.



**Abbildung 4.1:** Metallocene catalysts for the copolymerisation of norbornene with propene or 1-hexene as well as the terpolymerisation of norbornene with ethene and propene or 1-hexene.

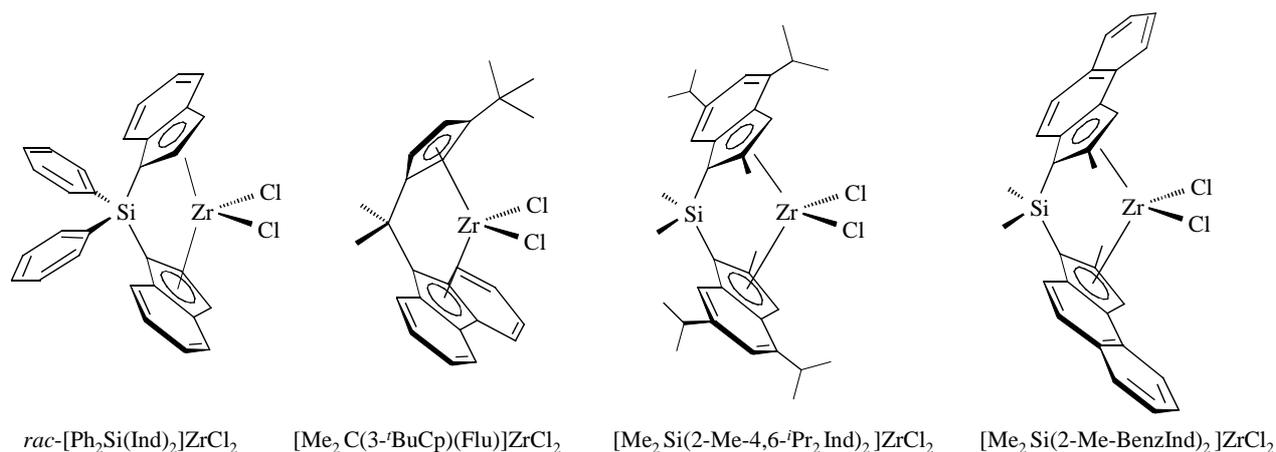
Norbornene can be converted with propene into high molecular polymers with glass transition temperatures of more than 100 °C. Using norbornene and 1-hexene as comonomers only tenacious oligomers could be achieved. If the feed contains ethene as a third monomer, which could act as a spacer, all given catalysts produce polymers of high molecular weight. These can be expected to show higher impact strength. Polymers which contain at least 60 mol% of ethene show melting

points. In all other cases, only glass transition temperatures were observable. In addition, polymers with an ethene content of more than 80 % show a melting temperature which linearly depends on the ethene content. The nature of the other monomers and its incorporation rate have only little influence.



**Abbildung 4.2:**  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  for the polymerisation of *trans*-2-butene.

The second part of this thesis deals with the formation of elastomers by copolymerisation of *trans*-2-butene with ethene, propene or 1-hexene, which is not yet described in literature. 2-Butene is easily and cheap available and the polymerisation products show surprising properties in some cases that can be explained by *chain straightening*. The  $\alpha$ -diiminickel system  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  from figure 4.2 was used as catalyst. The polymers show a weighted average of the molar mass up to 120 000 g/mol. Since the catalyst can isomerise olefins, strongly branched polymers are formed. The number of branching points per 1000 carbon atoms does not correlate with comonomer incorporation. However, the properties of the formed polymers only change when feed composition is in the range of 80 – 100 % *trans*-2-butene. At lower *trans*-2-butene ratios in feed only little influence on the polymer characteristics is observable. Therefore it is likely that there must be at least 80 % of *trans*-2-butene in feed in order to produce polymers that contain appreciable incorporation ratios. Because of *chain straightening* the copolymers of *trans*-2-butene and 1-hexene resemble more to copolymers of *trans*-2-butene and ethene than copolymers of *trans*-2-butene and propene do. This can be seen in the number of branches as well as in glass transition temperatures. Molar masses of copolymers with ethylene are much lower than that of copolymers with propene or 1-hexene which results from easier chain transfer reaction with the low room consuming ethylene group.



**Abbildung 4.3:** Metallocene catalysts for the homo- and copolymerisation of propene.

In the third part of this thesis propene was polymerised at temperatures between 70 and 90 °C using the metallocene catalysts from figure 4.3. The aim was to form a raw material for hotmelt adhesives. All polymers should be produced with high activity and exhibit properties like partial crystallinity and melting points of 80 – 105 °C.

With the exception of  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  that deactivates very fast, all of the mentioned catalysts produce high molecular weight polymers with good activities. Melting points are in the range of 112 – 144 °C. Increasing the polymerisation temperature decreases the melting point of the polymers because more stereo errors occur during polymerisation. By copolymerisation with ethene or 1-butene the melting point of polypropene can be lowered below 80 °C if the content of comonomer in the polymer is in the range of 20 – 30 %. With equal incorporation of ethene or 1-butene there is no significant difference of the melting point but the melting enthalpy is a little bit lower in propene-butene-copolymers. In the copolymerisation of ethene with propene higher polymerisation temperatures give polymers with lower propene content.

## 5 EINLEITUNG

### 5.1 Polymere

Seit Jahrtausenden benutzen Menschen polymere Werkstoffe. Bis in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts handelte es sich jedoch fast nur um Naturstoffe, wie z. B. Holz, Wolle, Baumwolle oder Gummi arabicum. Um diese haltbarer oder besser verarbeitbar zu machen, begann man um die Mitte des 19. Jahrhunderts, Naturstoffe gezielt chemisch zu modifizieren. So führte Charles Goodyear 1839 die Vulkanisation von Naturkautschuk ein. Dadurch versprödete dieses nicht mehr so rasch und blieb dauerhaft elastisch, was zu einer schnell ansteigenden Nachfrage nach Gummi führte.<sup>[1]</sup> Henry Victor Regnauld stellte bereits 1838 unbeabsichtigt Polyvinylchlorid her, ein Jahr darauf erhielt wiederum zufällig Eduard Simon Polystyrol. Beide erkannten den Wert ihrer Entdeckungen jedoch nicht. Adolf von Baeyer erhielt 1872 harzige Produkte aus Phenol und Formaldehyd, die jedoch keinerlei praktische Verwendung fanden. Die erste Herstellung eines voll synthetischen Thermoplasten wird deshalb im Allgemeinen Leo Hendrik Baekeland zugeschrieben, der 1906 Phenole mit Formaldehyd umsetzte und dabei ein unlösliches, hartes Produkt erhielt, das er Bakelit nannte. Dieses wurde bald darauf in großen Mengen industriell hergestellt und unter anderem in der gerade entstehenden Elektroindustrie eingesetzt.

Die weitere Entwicklung von künstlichen Polymeren beschleunigte sich jetzt immer mehr. Vinylchlorid wurde 1912 sowohl von Fritz Klatte als auch von Ostromuiskensky gezielt polymerisiert und bereits in den 1920er Jahren konnten viele weitere Vinylverbindungen wie z. B. Vinylacetat und Styrol bewusst zu Kunststoffen umgesetzt werden.

Das rasante Wachstum der Kunststoffindustrie im 20. Jahrhundert beruht auf den guten Materialeigenschaften der Polymere, die sich in weiten Bereichen einstellen lassen. Sie können auch leichter verarbeitet werden als Metalle, sodass bereits seit 1989 weltweit mehr Kunststoffe produziert werden, als Stahl.<sup>[2,3]</sup>

## 5.2 Polyalkene

Polyalkene lassen sich preisgünstig aus Spaltprodukten des Erdöls herstellen. Da sie keine Halogene enthalten, sind sie zudem auch ökologisch attraktiv. Früheren Prognosen zum Trotz werden sie deshalb auch weiterhin in steigenden Mengen hergestellt.<sup>[4]</sup> Sie machen noch immer den Hauptteil der weltweit produzierten Polymere aus. So stieg zum Beispiel die Produktion von Polyethen von weltweit insgesamt 54,1 Mio Tonnen im Jahr 1998 auf 70,5 Mio Tonnen im Jahr 2004 (jeweils Summe aus HDPE, LDPE und LLDPE), was einer durchschnittlichen jährlichen Produktionssteigerung von 4,5 % entspricht.<sup>[5,6,7,8]</sup>

Obwohl sie heute zu den Basiskunststoffen zählen und sehr weit verbreitet sind, konnten aliphatische Polyalkene erst relativ spät industriell hergestellt werden. So gelang 1933 Eric W. Fawcett und Reginald O. Gibson bei der britischen ICI die Polymerisation von Ethen unter hohen Drücken von 1000 – 3500 bar und Temperaturen von 130 – 170 °C.<sup>[9]</sup> Die Reaktion läuft radikalisch ab, wobei Sauerstoff oder organische Peroxide als Initiator fungieren. Das entstehende Produkt (Low Density Polyethene, LDPE) weist aufgrund vieler Kettenverzweigungen eine niedrige Dichte (0,915 – 0,935 g/cm<sup>3</sup>) und geringe Kristallinität (40 – 50 %) auf.

Nach diesem Verfahren lässt sich jedoch nur Ethen polymerisieren. Längere 1-Alkene bilden im Reaktionsverlauf Allylradikale, die nicht in der gewünschten Weise weiterreagieren. Analog ist auch die ionische Polymerisation von 1-Alkenen nicht möglich.

## 5.3 Ziegler-Natta-Katalyse

In den frühen 1950er Jahren beschäftigte sich Karl Ziegler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung mit Aufbaureaktionen, bei denen durch Umsetzung von Ethen mit Aluminiumalkylen länger-kettige 1-Alkene entstanden.<sup>[10,11]</sup> Da sich diese durch Oxidation in die entsprechenden primären Alkohole umwandeln lassen, die für biologisch abbaubare Waschmittel gebraucht werden, war Zieglers Arbeit wirtschaftlich von großem Interesse.<sup>[12]</sup> Durch Zufall wurde festgestellt, dass bei Zusatz von Nickelverbindungen nur eine Dimerisierung des Ethens zu 1-Buten stattfindet.<sup>[13,14]</sup> Dieser „Nickeffekt“ veranlasste Ziegler, den Einfluss von Fremdmetallen systematisch zu untersuchen. Nach Überprüfung fast aller Metalle des Periodensystems wurde

herausgefunden, dass Verbindungen von Metallen der vierten Nebengruppe in Kombination mit Aluminiumalkylen Ethen bei niedrigem Druck und milden Bedingungen mit hoher Aktivität polymerisieren können. Am effektivsten erwies sich dabei eine Kombination aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium.<sup>[15,16]</sup> Es entstand ein lineares Polymer, das praktisch keine Verzweigungen aufwies, infolgedessen mit höherer Dichte ( $0,94 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ ) kristallisierte als das bis dahin bekannte Polyethen und HDPE (High Density Polyethene) genannt wurde.

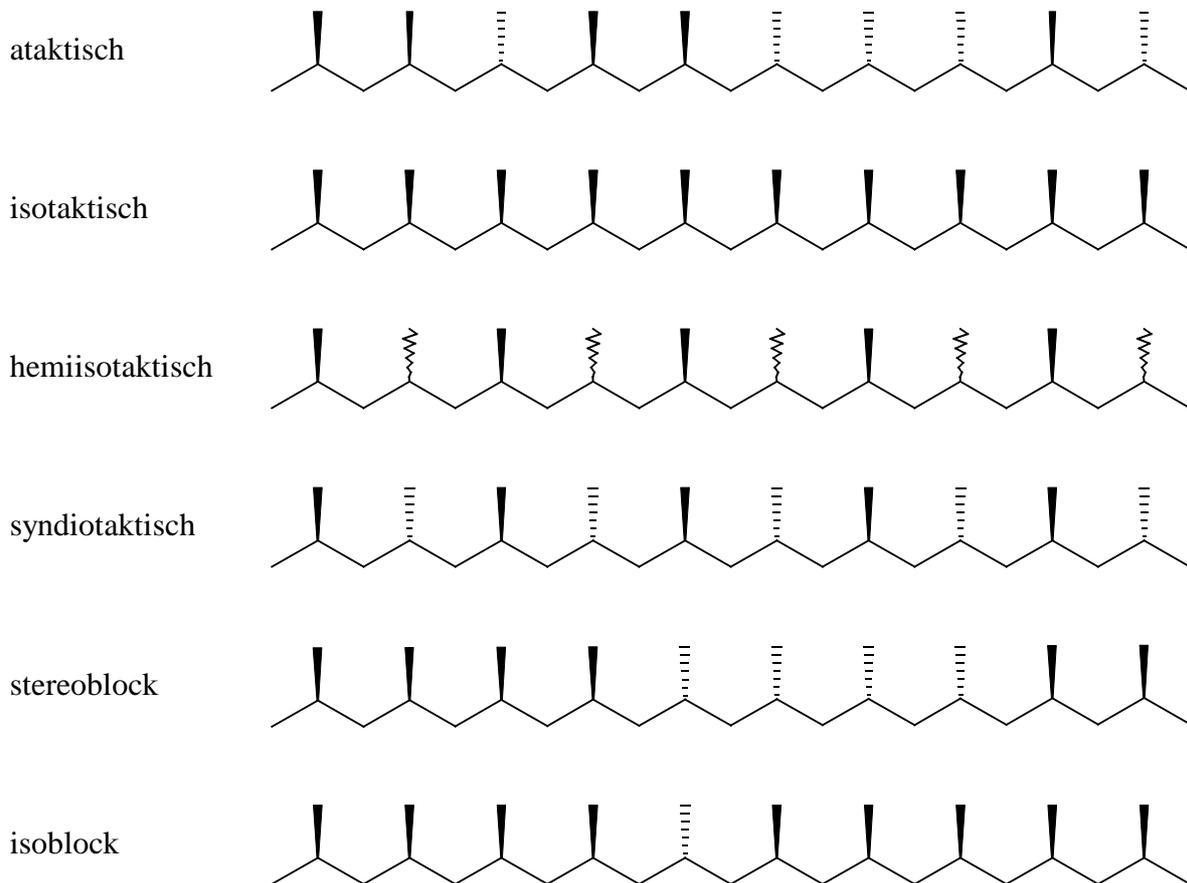
Etwa zur gleichen Zeit, aber unabhängig von Ziegler und Natta wurden andere heterogene Katalysatorsysteme zur Niederdruckpolymerisation von Ethen gefunden. Große technische Bedeutung erlangte das von der Phillips Petroleum Company entwickelte System, bei dem auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  geträgertes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingesetzt wird.<sup>[17]</sup> Hingegen konnte sich das System  $\text{MoO}_3$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das von Standard Oil erfunden wurde wirtschaftlich nicht durchsetzen und blieb nur wissenschaftlich interessant.<sup>[18]</sup>

Heute wird neben den klassischen Polymeren LDPE und HDPE in zunehmendem Maße auch sog. LLDPE (Linear Low Density Polyethene) eingesetzt. Es kann mit mit Ziegler-Natta-Systemen durch Copolymerisation von Ethen mit höheren 1-Alkenen wie z. B. 1-Hexen hergestellt werden. Aufgrund der durch das Comonomer entstehenden Kurzkettenverzweigungen weist es eine ähnliche Dichte auf wie normales LDPE, besitzt jedoch eine höhere Zugfestigkeit.

#### 5.4 Stereochemie der Polymere längerer 1-Alkene

Im seinem Basispatent beschränkte sich Ziegler auf das, was in seinem Labor tatsächlich durchgeführt worden war, nämlich die Polymerisation von Ethen.<sup>[16]</sup> Die ersten Versuche mit den neuen Katalysatoren zur Polymerisation längerer 1-Alkene sowie Styrol wurden noch im selben Jahr von Giulio Natta am Polymertechnischen Institut in Mailand durchgeführt.<sup>[19,20,21]</sup> Bei der Propenpolymerisation erhielt er ein Gemisch aus zwei Substanzen, die sich durch Extraktion trennen ließen. Eine Komponente war ein amorphes, öliges Produkt mit niedriger molarer Masse, die andere ein kristallines Polymer mit hoher molarer Masse. Natta erkannte, dass der Unterschied der Produkte nicht auf die molaren Massen zurückzuführen war. An den Verzweigungspunkten zu den Seitenketten weist die Hauptkette der Polymere bei ausschließlicher Kopf-Schwanz-Verknüpfung Stereozentren auf. Die unterschiedliche Abfolge der relativen Konfiguration dieser Stereozentren sollte nach Natta die unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften verursachen.

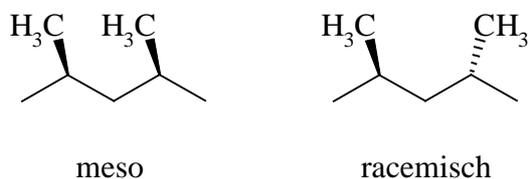
Neben den von Natta beschriebenen ataktischen, isotaktischen und syndiotaktischen Strukturen lassen sich mit heutigen Katalysatorsystemen noch weitere Strukturen herstellen, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind.<sup>[22,23,24]</sup>



**Abbildung 5.1:** Mikrostrukturen von Polypropylen.

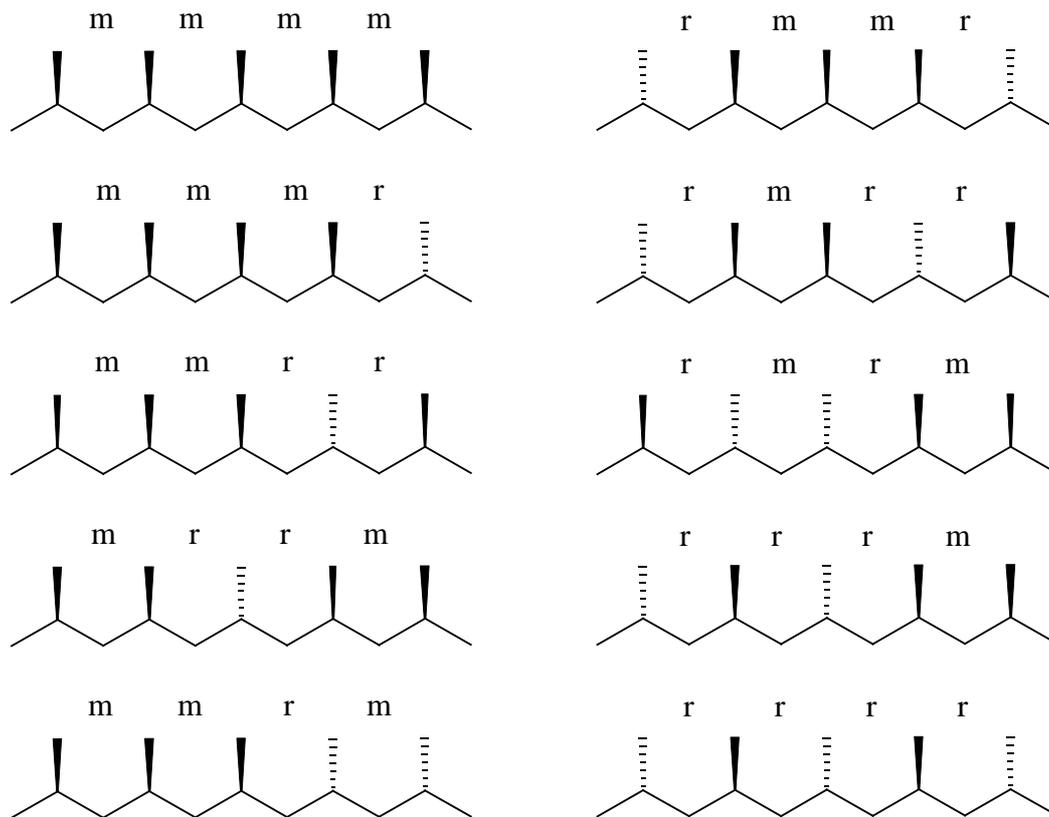
Während bei ataktischen Polymeren die Konfiguration der Stereozentren statistisch verteilt ist, bleibt sie bei isotaktischen Polymeren stets gleich. Wiederholt sich die Konfiguration nur an jedem zweiten Stereozentrum mit zufällig konfiguriertem Zentrum dazwischen, so liegt ein hemiisotaktisches Material vor. Syndiotaktische Polymere zeigen eine alternierende Konfiguration an den Stereozentren, hingegen wechselt sie bei Stereoblockpolymeren nur in größeren Abständen. Isoblockstrukturen entstehen, wenn isotaktische Polymere einzelne entgegengesetzt konfigurierte Stereozentren enthalten.

Weisen zwei benachbarte Alkylgruppen eines Poly-1-alkens gleiche absolute Konfiguration auf, so bezeichnet man sie als meso-Diade (*m*), im Falle unterschiedlicher Konfiguration liegt eine racemische Diade (*r*) vor (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.2:** Diaden in Polypropenen.

Ein isotaktisches Polymer ist folglich aus *m*-Diaden aufgebaut, syndiotaktische Polymere bestehen aus *r*-Diaden. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie liefert nicht nur die Informationen zur Konstitution der Polymerketten sondern ermöglicht auch die Untersuchung der relativen Konfiguration benachbarter Stereozentren. Dabei kann mit heutigen Spektrometern (100 MHz im <sup>13</sup>C-Experiment) ohne weiteres mindestens der Einfluss des übernächsten tertiären Kohlenstoffatoms untersucht werden. Dies führt zu zehn verschiedenen Pentaden, die durch aufeinander folgende *r*- und *m*-Diaden bezeichnet werden und in Abbildung 5.3 dargestellt sind.



**Abbildung 5.3:** Die zehn verschiedenen Pentaden von Polypropylen.

In Routinemessungen lassen sich nur neun der zehn Pentaden von Polypropylen unterscheiden, weil die Signale der *mrmr*- und *rmrr*-Pentade zufällig zusammenfallen. Mit hochauflösenden Geräten (150 MHz  $^{13}\text{C}$ -Spektren) lassen sich teilweise sogar Undecaden erkennen.<sup>[25,26]</sup>

Die Mikrostruktur der Polymere wirkt sich über ihren Einfluss auf die Sekundär- und Tertiärstruktur auch auf die makroskopischen Eigenschaften der Materialien aus. So handelte es sich bei dem amorphen, öligen Produkt von Natta um ataktisches Polypropylen, während der kristalline Teil aus isotaktischem Material bestand. Später gelang es Natta auch, vorwiegend syndiotaktisches Polypropylen herzustellen, wobei er Katalysatoren auf Vanadiumbasis in Verbindung mit Dialkylaluminiumchloriden bei sehr niedrigen Temperaturen einsetzte.<sup>[27]</sup> Syndiotaktisches Polypropylen ist ebenso wie das isotaktische Produkt teilkristallin, weist jedoch einen anderen Schmelzpunkt auf und ist weniger hart, dafür aber transparenter.<sup>[28]</sup>

## 5.5 Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren

Die enorme wirtschaftliche Bedeutung der Ziegler-Natta-Katalysatoren wird an ihrem raschen industriellen Einsatz deutlich. Bereits 1957 wurde im italienischen Ferrara eine großtechnische Anlage zur Polymerisation von Propen in Betrieb genommen, das in der Petrochemie in großen Mengen als Nebenprodukt anfiel.<sup>[29]</sup> Die in diesen ersten Anlagen verwendeten Katalysatoren der ersten Generation lieferten neben dem gewünschten isotaktischen Polypropen auch ataktisches Polymer. Dieses musste mit siedendem Heptan aufwendig aus der Produktmischung extrahiert werden. Auch war man gezwungen, die Reste von Katalysator und Cokatalysator aus dem Produkt zu entfernen. Zudem genügte die Aktivität des Katalysators noch nicht den industriellen Anforderungen. Es fand eine intensive Suche nach Systemen statt, die Propen mit höherer Aktivität sowie hoher Regio- und Stereoselektivität polymerisieren konnten.<sup>[30]</sup> So wurde der ursprüngliche Mischkatalysator aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium noch in den 1950er Jahren von Natta durch  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  ersetzt.<sup>[31,32,33]</sup> Die zweite Katalysatorgeneration, die aus  $\delta\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  bestand, lieferte bereits höhere Aktivitäten und etwa 65 % isotaktisches Polymer. In den Katalysatoren der dritten Generation kommt wiederum Titan-tetrachlorid zum Einsatz, das mit Magnesiumchlorid vermahlen und mit Triethylaluminium aktiviert wird, wodurch ein heterogenes System mit sehr hoher Aktivität entsteht. Durch Zugabe von Lewis-Basen als Donoren, wie z. B. Ethylbenzoat lässt sich bis zu 90 % isotaktisches Polymer gewinnen. Diese Elektronenpaardonatoren können entweder direkt mit dem  $\text{MgCl}_2$  und dem  $\text{TiCl}_4$  vermahlen werden, wobei von sog. internen Donoren gesprochen wird, oder sie werden der Aluminiumkomponente zugesetzt, dann liegen sog. externe Donoren vor. Durch die Lewis-Basen werden ataktisch arbeitende Zentren auf der Katalysatoroberfläche blockiert oder sogar in isotaktische Zentren umgewandelt. Als positiver Nebeneffekt tritt oftmals zusätzlich eine Aktivitätssteigerung auf.<sup>[34]</sup> Trotzdem befinden sich auf der Katalysatoroberfläche noch viele verschiedene aktive Zentren, die zu einer breiten Verteilung der molaren Masse führen. Heute werden großtechnisch meist Systeme aus  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  und Terephthalsäurediestern oder Diethern als internem Donor eingesetzt, die mit Trialkylaluminium/Alkoxysilanen aktiviert werden. Die dabei erreichten Isotaxien (95 – 99 %) und Aktivitäten sind so hoch, dass die Katalysatorreste im Polymer verbleiben können, ohne dessen Eigenschaften negativ zu beeinflussen.<sup>[35,36]</sup>

## 5.6 Homogene Katalyse

Im Jahr 1963 erhielten Karl Ziegler und Giulio Natta den Nobelpreis für Chemie. Doch selbst zehn Jahre nach ihrer Entdeckung war der Reaktionsmechanismus der Niederdruckpolymerisation nicht exakt aufgeklärt, lediglich die Verfahren zur Herstellung des Mischkatalysators waren genau beschrieben.<sup>[37,38]</sup> Um jedoch die bestehenden Verfahren systematisch verbessern zu können, musste bekannt sein, an welchen aktiven Zentren und in welcher Weise die Polymerkette aufgebaut wird. Dies erforderte aufwendige Untersuchungen. Da viele der üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden ein gelöstes Substrat voraussetzen, der Katalysator aber heterogen vorliegt, wurde die Aufklärung der genauen Polymerisationsabläufe sehr erschwert. Hinzu kam, dass die aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche nicht einheitlich waren.

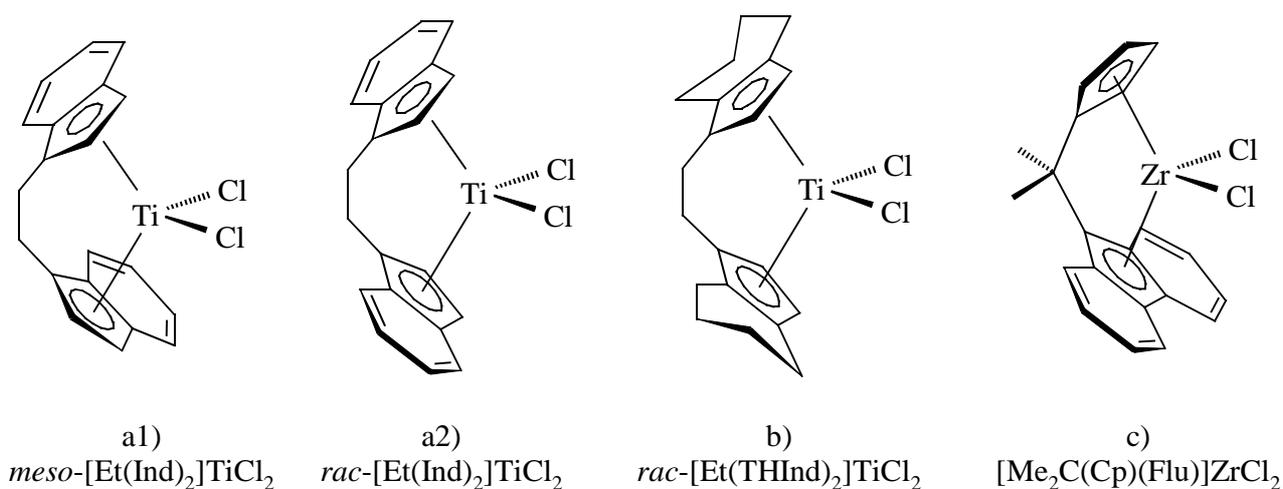
Deshalb wurde schon kurz nach Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren mit der Suche nach löslichen Systemen begonnen, die nach Möglichkeit nur einheitliche polymerisationsaktive Zentren aufweisen (single site catalysts). Natta<sup>[39,40]</sup> und Breslow<sup>[41,42]</sup> fanden, dass Mischkatalysatoren aus Dichlorobis(cyclopentadienyl)titan [ $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ] und Aluminiumalkylen Ethen mit mäßigen Aktivitäten polymerisieren konnten. Gegenüber Propen oder gar höheren 1-Alkenen war jedoch keinerlei Aktivität beobachtbar. Ferner wurden auch homogene Systeme auf Basis von Titanalkoholaten oder Vanadiumverbindungen untersucht. Diese konnten im Gegensatz zu den Metallocenen jedoch nicht entscheidend verbessert werden. Für einen wirtschaftlichen Einsatz in der Industrie war die Aktivität all dieser System jedoch viel zu niedrig.<sup>[43]</sup>

Ein erster Fortschritt ergab sich, als Reichert und Meyer entdeckten, dass geringe Zusätze des bis dahin für ein Katalysatorgift gehaltenen Wassers die Aktivität von  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{AlEtCl}_2$  erhöhen.<sup>[44]</sup> Der gleiche Effekt wurde kurz darauf von Breslow am System  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$  beobachtet, bei einer Zugabe von mehr als 0,5 mol Wasser pro mol Aluminium fiel die Aktivität des Systems jedoch wieder ab.<sup>[45]</sup>

Der Durchbruch gelang, als Sinn und Kaminsky an der Universität Hamburg beobachteten, dass Wasserzugabe die Aktivität des Systems  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$  steigerte. Sie konnten diesen Effekt auf die partielle Hydrolyse des Trimethylaluminiums zurückführen, bei der das sog. Methylaluminoxan (MAO) entsteht.<sup>[46,47]</sup> Mit MAO statt der bisher genutzten Aluminiumalkyle als Cokatalysator konnte einerseits die Polymerisationsaktivität der Metallocene erheblich gesteigert werden, sodass sie für die Industrie interessant wurden, andererseits konnten jetzt auch Propen und höhere

1-Alkene mit Metallocenen polymerisiert werden, wenn auch zunächst nur ataktisch und mit mäßigen Aktivitäten.

Die Forschung auf dem Gebiet der Metallocen-Katalyse wurde sehr intensiviert um durch Variation von Ligandenstruktur und Komplexgeometrie die Aktivität der Metallocensysteme weiter zu erhöhen und die Regio- und Stereoselektivität zu verbessern. Ein großer Fortschritt zur Darstellung isotaktischer Polymere waren die von Brintzinger 1982 synthetisierten stereorigiden *ansa*-Metallocene (lat. *ansa* = Henkel).<sup>[48]</sup> Bei diesen ist die räumliche Anordnung der beiden  $\eta^5$ -Liganden durch eine Brücke fixiert. Ewen setzte diese Katalysatoren zur Propenpolymerisation ein, wobei er ein Gemisch der *rac*- und *meso*-Formen von Ethylenbis(1-indenyl)titandichlorid (Abbildung 5.4, a1 und a2) sowie MAO verwendete. Er erhielt eine Mischung aus ataktischem und isotaktischem Material.<sup>[49]</sup> Etwa gleichzeitig führte unabhängig davon Kaminsky Versuche mit der reinen  $C_2$ -symmetrischen *rac*-Form von [Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]titandichlorid (Abbildung 5.4, b) durch, wobei nur isotaktisches und hochmolekulares Polypropen entstand.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 5.4:** Metallocene zur Darstellung von Polypropen. a1) *meso*-Form ergibt ataktisches PP, a2) *rac*-Form ergibt isotaktisches PP, b) *rac*-Form ergibt isotaktisches PP, c)  $C_S$ -Symmetrie ergibt syndiotaktisches PP.

Wenige Jahre später gelang Ewen und Razavi die Darstellung syndiotaktischen Polypropens durch den Einsatz des  $C_S$ -symmetrischen *ansa*-Metallocens Isopropyliden(1-cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)zirconiumdichlorid (Abbildung 5.4, c).<sup>[51]</sup>

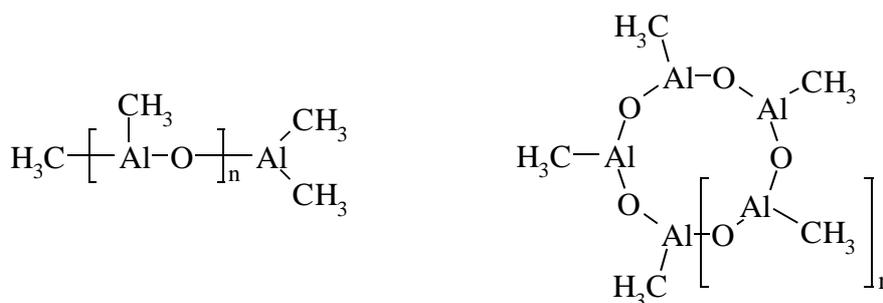
Im Laufe der weiteren Entwicklung wurden Aktivität und Selektivität durch Variation der Brücke und des Ligandenmusters der  $\eta^5$ -Systeme verbessert, wobei die geometrischen Grundtypen von  $C_2$ -

und  $C_s$ -Symmetrie zur Darstellung iso- bzw. syndiotaktischen Polypropens bis auf wenige Ausnahmen beibehalten wurden.<sup>[52,53,54]</sup> Auch hemiisotaktisches Polypropen konnte hergestellt werden,<sup>[55]</sup> ebenso wie syndiotaktisches Polystyrol.<sup>[56]</sup>

## 5.7 Methylaluminoxan

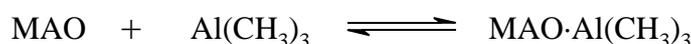
Aluminiumalkyle sind ein wesentlicher Teil der Katalysatoren zur Niederdruckpolymerisation von 1-Alkenen. Sie aktivieren die Übergangsmetallkomponente und fungieren gleichzeitig als schwach koordinierendes Gegenion. Im Bereich der Metallocen-Katalyse hat sich das von Sinn und Kaminsky entdeckte Methylaluminoxan bewährt.<sup>[46,47]</sup> Es lässt sich durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) herstellen. Wegen dessen extremer Reaktivität wird jedoch nicht direkt mit Wasser umgesetzt, sondern Eis oder kristallwasserhaltige Salze wie  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verwendet.<sup>[57,58]</sup>

Die Struktur des Methylaluminoxans ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt, wahrscheinlich handelt es sich in Lösung aber um ein dynamisches Gleichgewicht aus verschiedenen linearen und zyklischen Oligomeren, die sich aus  $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]_n$ -Grundeinheiten aufbauen, wie in Abbildung 5.5 gezeigt.<sup>[59]</sup>



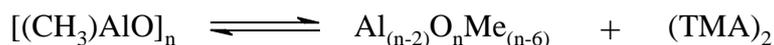
**Abbildung 5.5:** Plausible Strukturen des Methylaluminoxans.

Zudem bleibt bei der Herstellung von MAO häufig freies TMA zurück, welches gemäß dem Gleichgewicht aus Abbildung 5.6 wiederum an das MAO gebunden werden kann.<sup>[60]</sup>



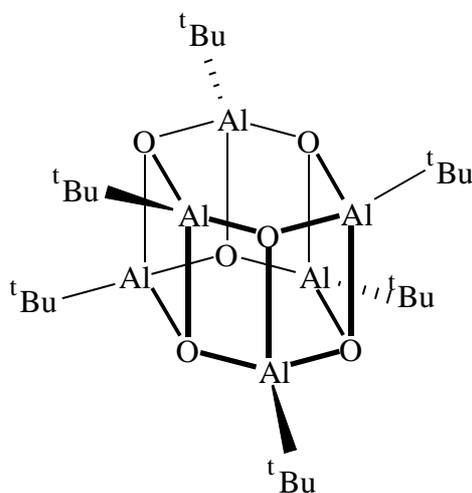
**Abbildung 5.6:** Anlagerung von TMA an MAO.

Eine MAO-Lösung, der das TMA entzogen wird, kann bei längerem Stehen wieder neues TMA entwickeln, was im Allgemeinen der Umkehrung der obigen Gleichgewichtsreaktion zugeschrieben wird.<sup>[61]</sup> T. Ziegler führte kombinierte quantenmechanische Untersuchungen zu diesem Gleichgewicht durch und kam zu dem Ergebnis, dass nur relativ wenig TMA an MAO gebunden wird. Er geht deshalb davon aus, dass sich MAO nach Abbildung 5.7 langsam zersetzt.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 5.7:** Zersetzung von MAO.

Die Struktur des *tert*-Butylaluminoxans konnte 1993 von Barron durch Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Dabei zeigte sich, dass sich definierte dreidimensionale Käfigstrukturen, wie z. B. das Hexamer aus Abbildung 5.8 bilden.<sup>[63]</sup> Die *tert*-Butylgruppen haben jedoch einen deutlich höheren Raumbedarf als Methylgruppen, die ihrerseits wiederum Brücken ausbilden können. Die Struktur des nur schwach polymerisationsaktiven *tert*-Butylaluminoxans lässt sich deshalb nicht direkt auf Methylaluminoxan übertragen.



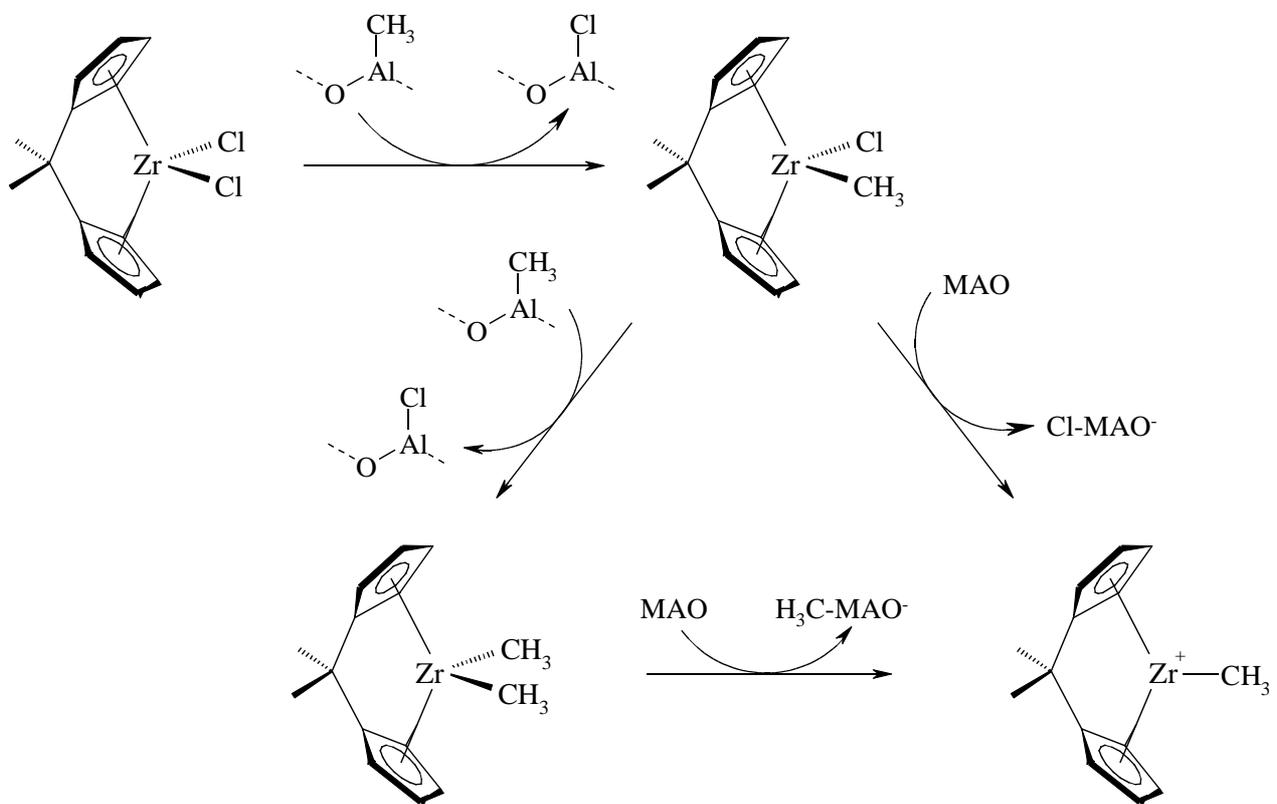
**Abbildung 5.8:** Struktur des Hexamers von  $[(\text{tBu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_6$  nach Barron.<sup>[63]</sup>

Sinn postulierte für Methylaluminoxan ebenfalls Cluster,<sup>[64,65]</sup> wobei sich entsprechend der Formel  $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$  das beobachtete Verhältnis von  $\text{CH}_3:\text{Al}:\text{O} = 1,5:1:0,75$  ergibt. Dieses Verhältnis ergibt sich auch aus den Untersuchungen von Eilertsen und Rytter,<sup>[66,67]</sup> die stabile Strukturen gemäß der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_{6m}\text{Al}_{4m}\text{O}_{3m}$  ( $m = 3$  oder  $4$ ) vorschlugen. Ihre quantenmechanischen

Rechnungen zeigten, dass die Form  $(\text{CH}_3)_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9$  die stabilste Struktur darstellt, bei der verschiedene Käfigstrukturen mit den Punktgruppen  $\text{C}_{3h}$  oder  $\text{C}_s$  ausgebildet werden.

## 5.8 Bildung der aktiven Spezies in der metallocenkatalysierten Alkenpolymerisation

Bis heute sind aufgrund der dynamischen Struktur des Methylaluminoxans weder die aktive Spezies noch der Mechanismus der metallocenkatalysierten Alkenpolymerisation vollständig aufgeklärt. In den späten 1950er Jahren schlugen Patat und Sinn noch bimetallische Zentren vor,<sup>[68,69]</sup> bereits in den 1960er Jahren wurden jedoch kationische Strukturen vom Typ  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$  als aktive Form des Katalysators erkannt.<sup>[70]</sup> Heute ist weitgehend akzeptiert, dass die katalytisch aktive Spezies aus einem 14-Elektronen Metallocenalkyl-Kation besteht.<sup>[71,72]</sup> Dieses entsteht aus dem Metallocendichlorid durch Reaktion mit Methylaluminoxan (Abbildung 5.9). Dabei wird zunächst ein Chloratom durch eine Methylgruppe ausgetauscht, bei großem MAO-Überschuss kann auch der Dimethylkomplex entstehen. Die aktive Form bildet sich durch Übertragung eines Methylanions auf das MAO.<sup>[73,74,75]</sup>



**Abbildung 5.9:** Bildung der katalytisch aktiven Spezies.

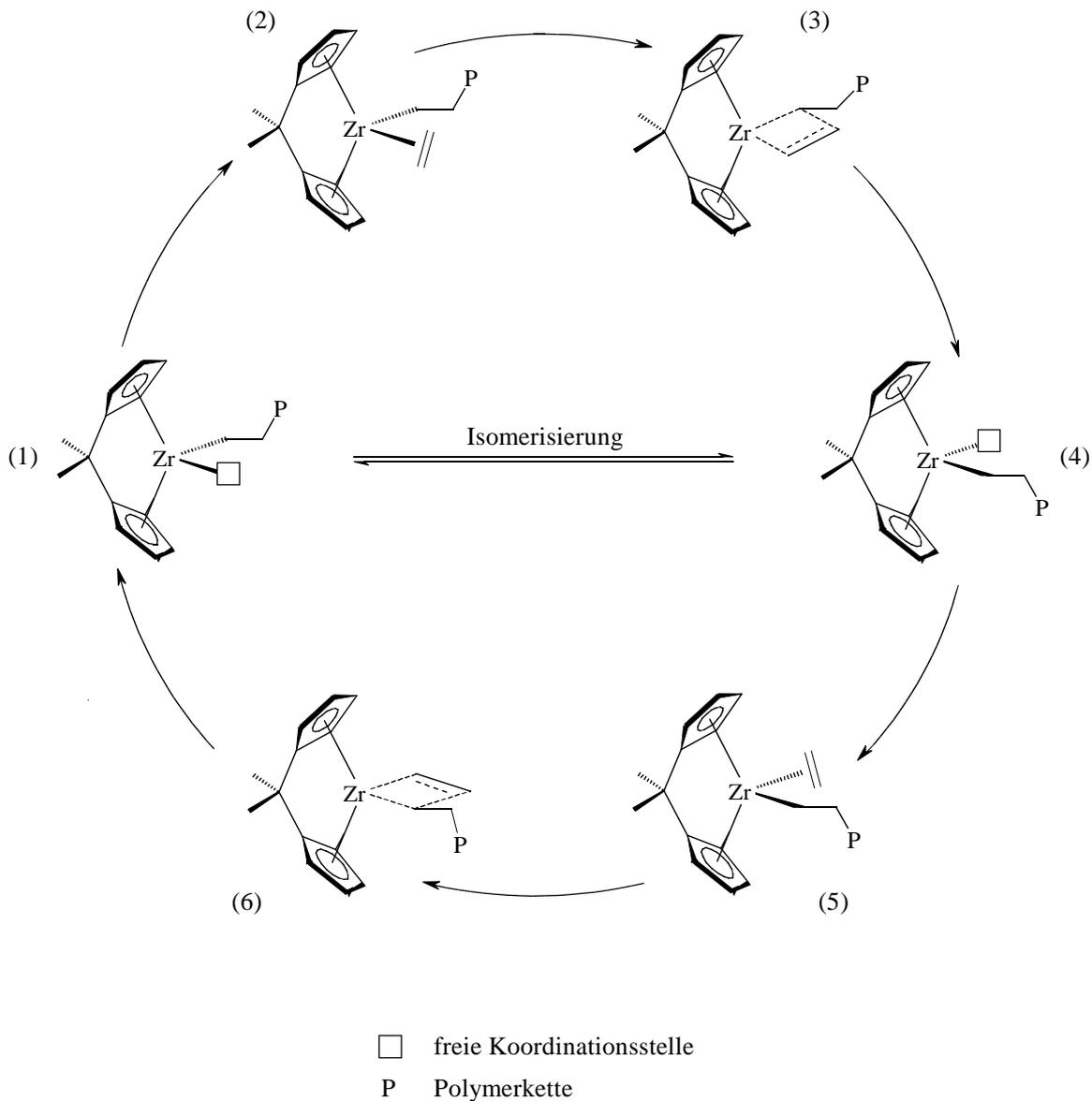
Als Gegenion zum aktiven Komplex fungieren die sterisch sehr anspruchsvollen und nur schwach koordinierenden  $\text{H}_3\text{C}$ -MAO-Anionen. Da die Monormoleküle das aktive Zentrum gut erreichen können müssen hat die Stärke der Koordination durch das Gegenion großen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. In diesem Zusammenhang ist auch das Gleichgewicht zwischen dem katalytisch inaktiven Kontaktionenpaar und dem aktiven solvensgetrennten Ionenpaar von Bedeutung.<sup>[76]</sup>

Zur Verifizierung der kationischen Struktur des aktiven Katalysators wurden gezielt MAO-freie Zirkonocen-kationen synthetisiert und zur Polymerisation eingesetzt. Ohne Cokatalysator erwiesen sie sich als schwach polymerisationsaktiv.<sup>[72,77]</sup>

Ferner wurde nach Alternativen für das aufwendig herzustellende und teure MAO gesucht. Da das Anion großen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität hat, musste es sich um Verbindungen handeln, die in der Lage sind, die aktive Spezies zu stabilisieren und sie dabei nur wenig abzusichern.<sup>[78]</sup> Als geeignet haben sich Borane und Borate in Kombination mit Aluminiumalkylen erwiesen, z. B. Tris(pentafluorphenyl)boran<sup>[79,80]</sup> und Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.<sup>[81]</sup> Nachteilig an diesen Verbindungen ist jedoch, dass die Systeme sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind. MAO, welches stets in großem Überschuss eingesetzt werden muss, dient neben seiner Funktion als Aktivator auch zum Abfangen von Katalysatorgiften, wie z. B. schwefel- und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

## 5.9 Mechanismus der metallocenkatalysierten Alkenpolymerisation

Obwohl bis heute nicht alle Details geklärt sind, ist der von Cossee und Arlman vorgeschlagene Mechanismus zur Alkenpolymerisation allgemein akzeptiert.<sup>[82,83]</sup> Dieser wurde zunächst für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren vorgeschlagen, wird heute aber auch für die homogene Metallocenkatalyse angenommen.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 5.10:** Polymerisationszyklus.

Wie in Abbildung 5.10 dargestellt, weist das Katalysatormolekül zu Beginn des Polymerisationszyklus eine freie Koordinationsstelle auf (1). Nach side-on-Koordination eines Monermoleküls über dessen  $\pi$ -Bindung an die freie Koordinationsstelle des Katalysators (2) wird das Monomer unter Bildung eines Metallacyclobuten-Übergangszustandes (3) in die Polymerkette insertiert. Dies erfolgt jedoch nicht unter Wanderung des Monomers sondern durch Wanderung der Polymerkette, sodass die freie Koordinationsstelle nach der Insertion dort ist, wo sich vorher die Polymerkette befand (4). Nach einem weiteren Insertionsschritt (5 und 6) wird wieder der Ausgangszustand (1) erreicht. Die Monomerinsertion erfolgt bei 1-Alkenen

normalerweise regioselektiv, wobei das C1-Atom des Alkens an das Metallzentrum und das C2-Atom an die wachsende Polymerkette gebunden wird (1,2-Insertion).

Zwischen den beiden Formen mit freier Koordinationsstelle (1 und 4) ist aber auch eine Isomerisierung möglich (back skip), was bei längeren 1-Alkenen zu Stereofehlern führt. Weiterführende Arbeiten zeigten jedoch, dass der back skip gegenüber der normalen Wachstumsreaktion eher unwahrscheinlich ist.<sup>[84]</sup> Ähnliches gilt auch für die sog. Backside-Insertion, bei der das Alken von der Rückseite her insertiert wird und kein Platzwechsel der Polymerkette erfolgt, wie Ziegler am Beispiel von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$  und Ethen zeigen konnte.<sup>[85]</sup>

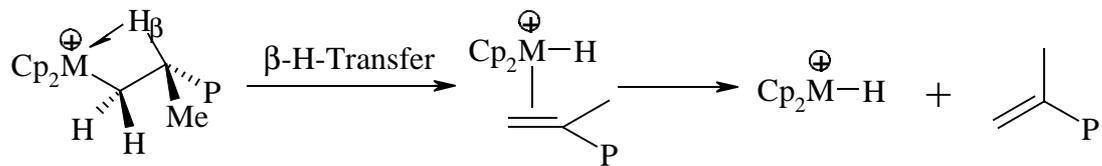
Green und Rooney formulierten einen alternativen Mechanismus, der von Metathesereaktionen ausgeht.<sup>[86]</sup> Hierbei wird zunächst ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom unter Bildung eines Carbens auf das Metallatom übertragen. Nach Koordination eines Monomermoleküls an das Metall erfolgt der Insertionsschritt über ein Metallacyclobutan-Zwischenprodukt.

Später vereinigten Brookhart und Green diese Theorie mit der von Cossee und Arlman, indem nicht mehr von einer vollständigen Wasserstoffübertragung ausgegangen wurde, sondern nur von einer  $\alpha$ -agostischen Wechselwirkung.<sup>[87,88]</sup> Diese führt zur Stabilisierung des Übergangszustandes und ist neben den sterischen Bedingungen ein weiterer Faktor, der die Stereo- und Regioselektivität beeinflusst.

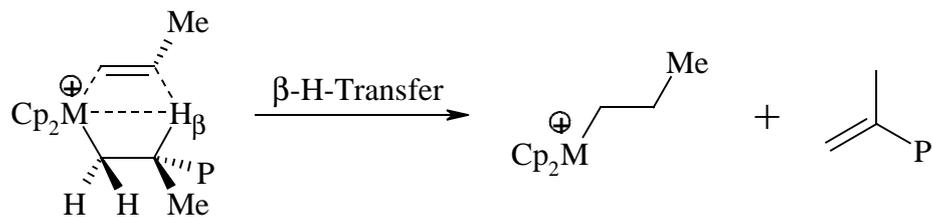
## 5.10 Abbruchreaktionen und Kettenübertragung bei metallocenkatalysierten Alkenpolymerisationen

Es werden verschiedene Mechanismen zur Ablösung der Polymerkette vom katalytisch aktiven Zentrum diskutiert; diese sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Hierbei wird stets eine Base koordiniert oder agostische Wechselwirkungen lösen Hydridübertragungen aus. In allen Fällen bleibt der Katalysator polymerisationsaktiv und kann weitere Polymerketten starten.<sup>[89,54]</sup>

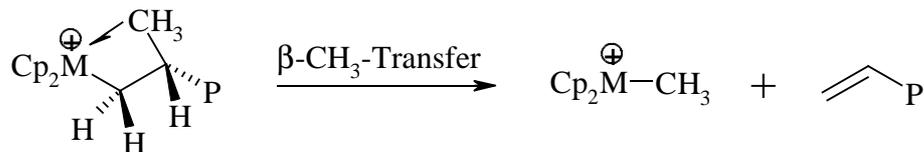
1)  $\beta$ -Hydrid-Übertragung auf das Metallzentrum ( $\beta$ -Hydrid-Eliminierung)



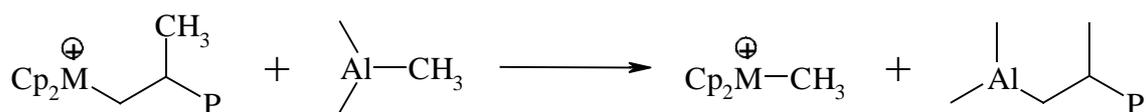
2)  $\beta$ -Hydrid-Übertragung auf ein Monomer ( $\beta$ -Hydrid-Transfer)



3)  $\beta$ -Methylübertragung auf das Metallzentrum ( $\beta$ -Methyleliminierung)



4) Kettenübertragung auf Aluminiumalkyle



**Abbildung 5.11:** Abbruchreaktionen bei metallocenkatalysierter Alkenpolymerisation.

Die Hydridübertragung auf ein Monermolekül (2) wurde für die heterogene Propenpolymerisation als die dominierende Abbruchreaktion erkannt<sup>[89]</sup>. Dies wird u. a. bestätigt von Ziegler, der die Hydridübertragung auf das Metallzentrum (1) mit der auf ein anderes Monermolekül (2) für die Ethenpolymerisation in quantenmechanischen Berechnungen untersuchte.<sup>[90]</sup> Es ergab sich eine deutliche Bevorzugung der Hydridübertragung auf ein anderes Monermolekül; nur bei sehr niedriger Monomerkonzentration wird die Hydridübertragung auf das Metallzentrum relevant.

Ferner ist auch die Zugabe von Kettenübertragungsreagenzien möglich. Meistens wird elementarer Wasserstoff eingesetzt; im Falle heterogener Ziegler-Natta-Katalysatoren auch  $\text{ZnEt}_2$ . Das Verhältnis von Übertragungs- zu Wachstumsreaktionen wird vergrößert, die Katalysatoren bleiben aktiv und können weitere Ketten starten.<sup>[89]</sup> Über die Wasserstoffzugabe kann deshalb die molare Masse der entstehenden Polymere abgesenkt werden. Oft ist sogar eine Aktivitätssteigerung beobachtbar.<sup>[91]</sup>

### 5.11 Stereospezifische Aspekte

Höhere 1-Alkene weisen eine Alkylgruppe auf, die einen gewissen Raumbedarf hat. Normalerweise ist deshalb die 1,2-Insertion energetisch begünstigt, da die Alkylgruppe dann so weit wie möglich vom Reaktionszentrum entfernt ist. Mit steigender Polymerisationstemperatur nimmt allerdings auch der Anteil an 2,1-Insertionen zu, bei der das Metallatom an das C2 des Alkens gebunden ist. Diese Struktur ist sterisch sehr anspruchsvoll, wodurch weiteres Kettenwachstum sehr erschwert wird und Kettenabbrüche vermehrt auftreten.

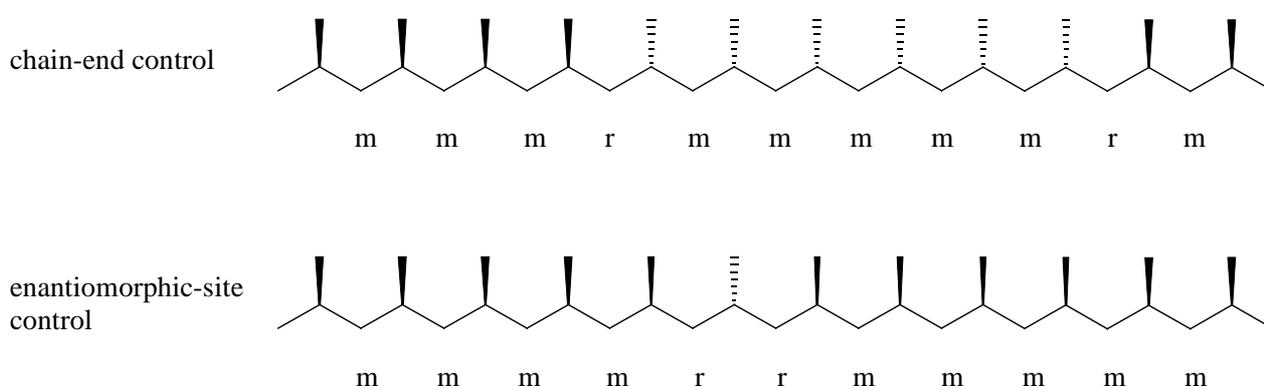
Ferner sind höhere 1-Alkene prochiral, bei ihrer Polymerisation entstehen deshalb Stereozentren. Ist während der Polymerisation keinerlei stereospezifische Umgebung vorhanden, so bilden sich ausschließlich ataktische Polymere. Zur Herstellung stereoregulärer Polymere muss während der Polymerisation eine chirale Umgebung vorhanden sein. In der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse übernimmt die Katalysatoroberfläche diese Funktion. In der homogenen Katalyse werden zwei grundlegende Mechanismen der Stereokontrolle diskutiert:

- 1) Kontrolle durch das Übergangsmetallzentrum (enantiomorphic site control)
- 2) Kettenendkontrolle (chain end control)

Im Fall der Kontrolle durch das Übergangsmetallzentrum muss dieses eine chirale Umgebung aufweisen, was durch die Liganden am Metallocensystem gut gesteuert werden kann. Katalysatoren mit  $C_2$ -Symmetrie ergeben isotaktische Produkte,  $C_s$ -symmetrische Systeme liefern syndiotaktische Polymere (vgl. auch Abbildung 5.4, Seite 31). Bei anderer Punktgruppenzugehörigkeit wie z. B.  $C_1$  lässt sich keine allgemeine Regel angeben. Dieses Verhalten ergibt sich daraus, dass die sterisch anspruchsvollste Gruppe stets eine Position einnimmt, in der für sie hinreichend Platz vorhanden ist.

Bei der Kettenendkontrolle steuert das Stereozentrum des zuletzt in die Metall-Alkyl-Bindung eingebauten Monomers die Konfiguration des beim nächsten Insertionsschritt gebildeten asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Der Katalysator braucht keine chirale Umgebung aufzuweisen.

Zur Feststellung, welcher der beiden Mechanismen vorliegt, können die auftretenden Stereofehler analysiert werden, wie in Abbildung 5.12 dargestellt.<sup>[26]</sup> Wird ein isotaktisches Polymer durch den Kettenendmechanismus hergestellt, so bestimmt das vorhergehende Stereozentrum die Konfiguration des folgenden. Die normale Sequenz besteht aus *mmmm*-Pentaden. Durch die Fehlinsertion eines Monomers wird die Konfiguration des Stereozentrums am Kettenende geändert, und dessen Konfiguration ist für das nachfolgende Monomer ausschlaggebend. Folglich werden alle folgenden Monomere in der neuen Konfiguration eingebaut. Dies geschieht so lange, bis wieder eine Fehlinsertion erfolgt. Somit tritt nur eine isolierte *r*-Diade auf, folglich auch nur Pentaden der Form *mmrm* bzw. *mmmr*. Es bildet sich ein Polymer mit Stereoblock-Struktur.



**Abbildung 5.12:** Fehlinsertionen bei isotaktischer Polymerisation nach dem chain-end und dem enantiomorphic-site Mechanismus.

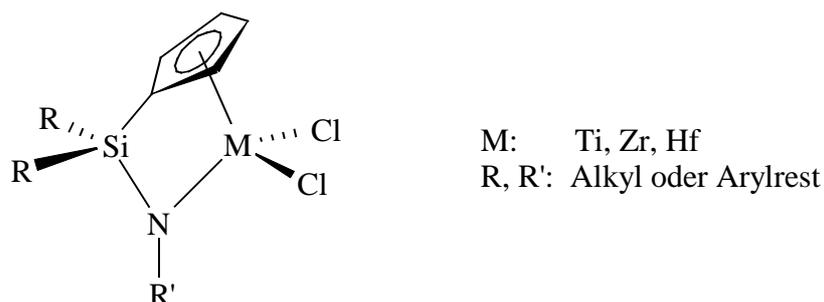
Beim site-control Mechanismus wird die Stereokonfiguration durch das Metallzentrum bestimmt. Eine Fehlinsertion, die zu falscher Konfiguration des asymmetrischen Zentrums führt, hat deshalb keinen Einfluss auf die Faktoren, die die Konfiguration der folgenden Stereozentren bestimmen. Diese werden deshalb in der ursprünglichen Konfiguration eingebaut. In Folge dessen treten einzelne, den Nachbargruppen entgegengesetzt konfigurierte chirale Kohlenstoffatome auf. Diese führen zu zwei benachbarten *r*-Diaden und dementsprechend zu *mmrr*- und *mrrm*-Pentaden. Die auf diese Weise erhaltenen Polymere weisen Isoblock-Strukturen auf.

Wird Propen bei Temperaturen unter  $-30\text{ °C}$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})_2/\text{MAO}$  polymerisiert, so bildet sich ein isotaktisches Polymer nach dem Kettenendmechanismus. Mit  $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  entsteht nach dem gleichen Mechanismus syndiotaktisches Polystyrol.<sup>[92]</sup>

Die meisten *ansa*-Metallocene der vierten Nebengruppe polymerisieren 1-Alkene hingegen nach dem enantiomeric site Mechanismus.<sup>[23]</sup>

## 5.12 Post-Metallocen-Katalysatoren und aktuelle Entwicklungen

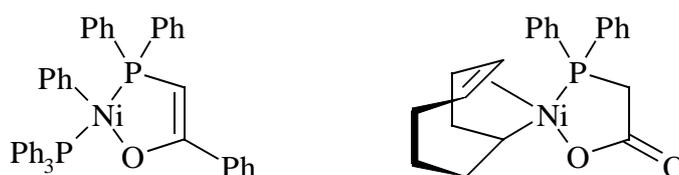
Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren wurden in den letzten Jahrzehnten stetig weiterentwickelt. Einerseits wurde so die Aktivität und die Qualität der Produkte verbessert, andererseits wurden aber auch andere oder sogar vollkommen neue Polymere mit maßgeschneiderter Mikrostruktur zugänglich. Hierbei standen lange Zeit die Metallocen- und Halbsandwichverbindungen der vierten Nebengruppe im Vordergrund des Interesses.<sup>[93,94]</sup> Die Suche nach Nicht-Metallocen-Katalysatoren wurde zu Beginn stark auf Komplexe der frühen Übergangsmetalle konzentriert. Ein Meilenstein war die Entdeckung der hochaktiven *ansa*-Halbsandwichverbindungen bei Dow Chemical und Exxon, bei denen ein Cyclopentadienylligand durch eine Amidogruppe ersetzt ist (Abbildung 5.13).<sup>[95,96]</sup> Aufgrund ihrer aufgeweiteten Koordinationswinkel werden diese Systeme als constrained geometry catalysts (CGC) bezeichnet.



**Abbildung 5.13:** Grundtyp der constrained geometry Katalysatoren.

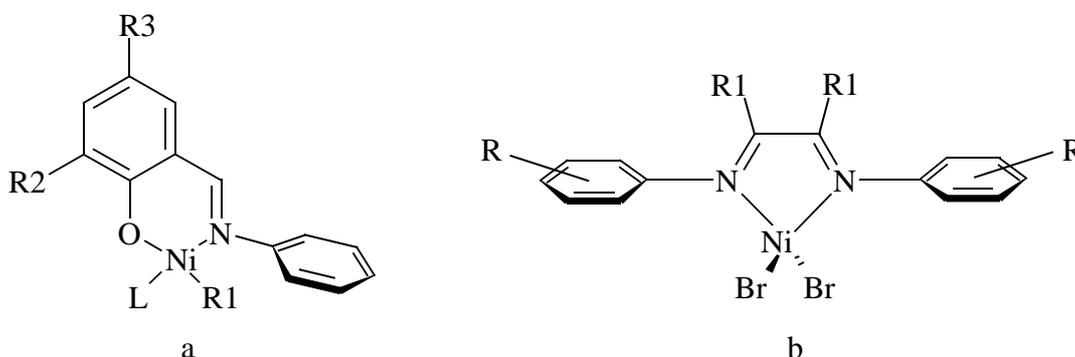
Metallocenkomplexe der vierten Nebengruppe sind mit ihrer  $d^0$ -Elektronenkonfiguration starke Elektrophile und reagieren sehr empfindlich auf polare Gruppen. Komplexe der späten Übergangsmetalle sind dagegen deutlich stabiler gegenüber Heteroatomen, was sie für Copolymerisationen mit polaren Comonomeren interessant macht. Sie lieferten lange Zeit aber nur

Oligomerisationsprodukte der Alkene. Großtechnisch eingesetzt wurden sie zur Darstellung linearer 1-Alkene aus Ethen, z. B. Nickel mit chelatisierenden P-O-Liganden (Abbildung 5.14) im SHOP-Prozess (Shell Higher Olefin Process).<sup>[97,98]</sup> Unter bestimmten Umständen konnten die SHOP-Katalysatoren auch hochmolekulares Polyethen herstellen.<sup>[99]</sup> Hierzu musste der Phosphinligand abgefangen werden, z. B. mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel.<sup>[93]</sup> Auch heute noch sind die SHOP-Katalysatoren Gegenstand der Forschung.<sup>[100]</sup>



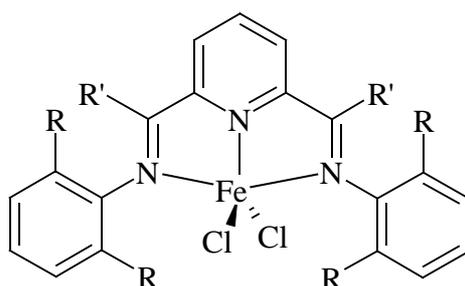
**Abbildung 5.14:** Typische SHOP-Katalysatoren.<sup>[98,99]</sup>

Durch die Entwicklung neuer Liganden wurde es möglich, außer Ethen auch andere 1-Alkene mit Nickel-Katalysatoren zur polymerisieren. Als geeignet erwiesen sich die von Johnson<sup>[101]</sup> und Grubbs<sup>[102]</sup> entwickelten Nickelsalicylaldiminato-Komplexe (Abbildung 5.15, a) und die zuerst von tom Dieck<sup>[103,104]</sup> untersuchten, später von Brookhart<sup>[105]</sup> zur Polymerisation eingesetzten  $\alpha$ -Diimin-Komplexe von Nickel und Palladium (Abbildung 5.15, b). Bei beiden Systemen sind einerseits elektronenziehende Substituenten und andererseits sterisch anspruchsvolle Alkyl- oder Arylgruppen an den Phenylringen in *ortho*-Position zum Stickstoffatom (zur Unterdrückung von Kettenübertragungen) von großer Bedeutung.



**Abbildung 5.15:** Grundtypen von Salicylaldiminatokomplexen (a) und  $\alpha$ -Diimin-katalysatoren (b) auf Basis später Übergangsmetalle zur 1-Alkenpolymerisation.

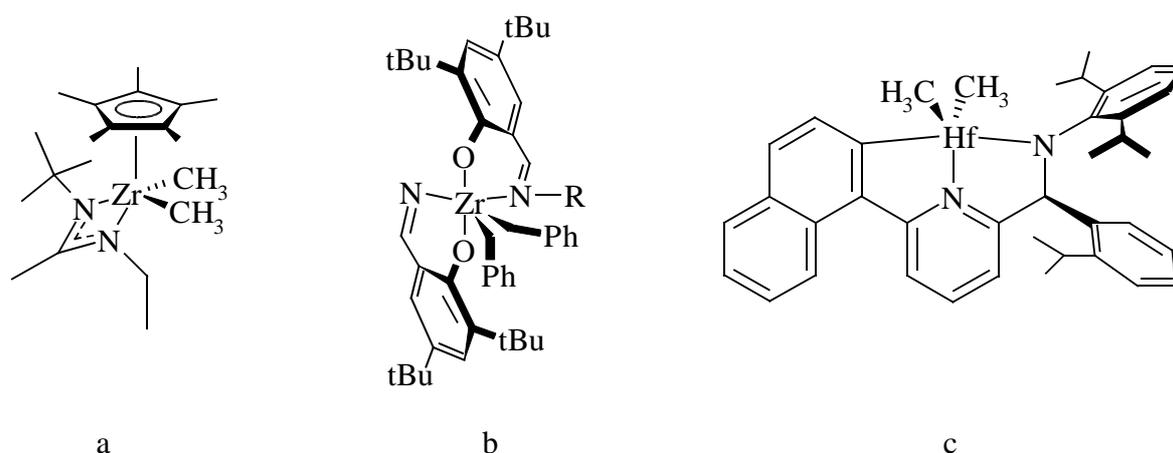
Auf Basis der erfolgreichen Nickel- und Palladiumkatalysatoren wurden 1998 Eisenkatalysatoren mit 2,6-Bis(imino)pyridinliganden (Abbildung 5.16) entwickelt, die eine hohe Polymerisationsaktivität aufweisen.<sup>[106,107]</sup> Auch bei diesen ist es wichtig, dass die Arylgruppen sperrige ortho-Substituenten aufweisen, um Kettenübertragungsreaktionen zurückzudrängen und hohe molare Massen zu erhalten. Das Eisenatom lässt sich auch durch Cobalt ersetzen, die Aktivität nimmt dann jedoch um eine Größenordnung ab.



**Abbildung 5.16:** Polymerisationskatalysator auf Basis von Eisen.

Für den gezielten Aufbau bestimmter Mikrostrukturen sind lebende Polymerisationen wünschenswert. Dies gelingt z. B. mit den  $\alpha$ -Diiminkatalysatoren.<sup>[108]</sup> Mit Metallocenen ist dies meist nur bei sehr tiefen Temperaturen möglich, zudem sind nur Systeme bekannt, die lebend und gleichzeitig auch stereospezifisch polymerisieren.<sup>[109,110]</sup>

Mit dem Halbsandwich-Komplex  $\{(H_3C)_5Cp\}\{C(N^iBu)(N-Et)(CH_3)\}Zr(CH_3)_2$  (Abbildung 5.17, a) sind lebende Alkenpolymerisationen bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  möglich.<sup>[111,112]</sup> Die geschickte Ausnutzung des Gleichgewichts zwischen aktiver und inaktiver Form dieses Katalysators ermöglicht es außerdem, die Isospezifität des Kettenwachstums zu steuern. Auf diese Weise lassen sich Stereogradienten im Polymer herstellen, bei denen die Isotaxie langsam entlang der Kette abnimmt. Das auf diese Weise gewonnene Polypropen eignet sich als thermoplastisches Elastomer.



**Abbildung 5.17:** Neue Katalysatoren.

Lebende Polymerisationen haben aufgrund ihres hohen Katalysatorverbrauchs nur geringe technische Bedeutung. Industriell interessanter ist die Möglichkeit, LLDPE herzustellen, bei dem der Einbau des längeren 1-Alkens blockweise variiert werden kann.<sup>[94]</sup> Das entstehende Polymer weist somit verschiedenen kristallisierende Bereiche auf. Dieses Ziel wurde erreicht durch den Einsatz von zwei verschiedenen aktiven Spezies (Abbildung 5.17, b und c), zwischen denen die wachsende Kette mittels eines Alkylüberträgers wie  $\text{ZnEt}_2$  ausgetauscht wird.<sup>[113]</sup> Dieses gut arbeitende System wurde durch den Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden (High Throughput Screening, HTS) gefunden. Die Mikrostruktur des Polymers kann durch Variation des Verhältnisses der beiden Katalysatoren eingestellt werden.

### 5.13 Cycloolefin-Copolymere

Werden cyclische Alkene, wie z. B. Cyclopenten oder Norbornen, mit linearen 1-Alkenen copolymerisiert, so entstehen die sog. Cycloolefin-Copolymere (COC). Eine größere technische Bedeutung wurde jedoch nur von Ethen-Norbornen-Copolymeren erreicht.

Norbornen lässt sich auf drei verschiedene Arten homopolymerisieren (Abbildung 5.18). Bereits 1955 wurde die ringöffnende Metathesepolymerisation (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP) des Norbornens unter Verwendung von  $\text{TiCl}_4/\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  durchgeführt.<sup>[114,115]</sup> Es entstand ein hochschmelzendes Polymer mit einem Schmelzpunkt von über  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , das aufgrund der vielen Doppelbindungen jedoch thermisch instabil war. Daneben ist die ionische und radikalische Polymerisation des Norbornens möglich, was jedoch nur wenig untersucht ist.<sup>[116]</sup>

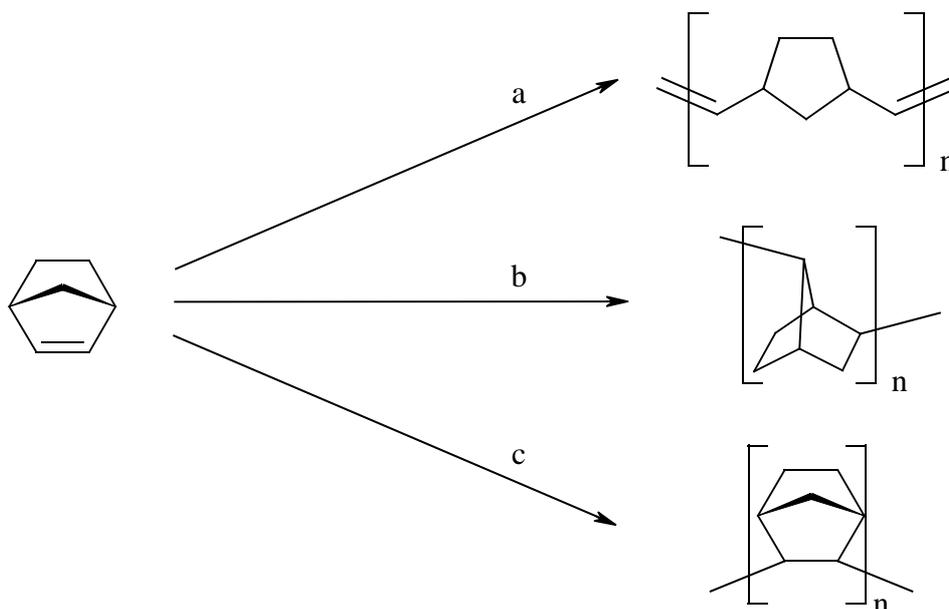
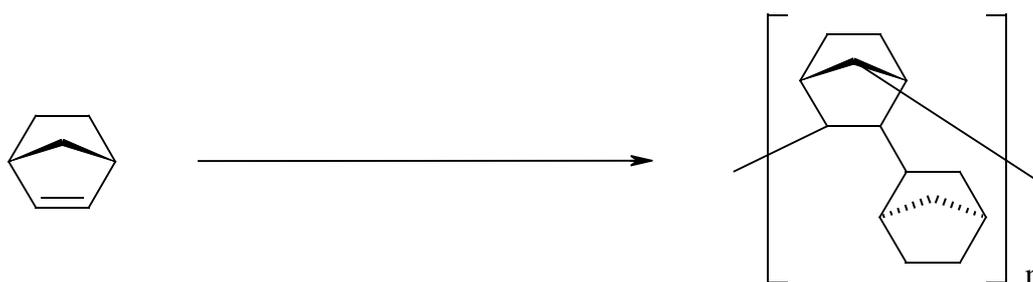


Abbildung 5.18: Polymerisationswege des Norbornens: a) Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), b) kationisch oder radikalisch, c) vinylic unter Metallocenkatalyse.

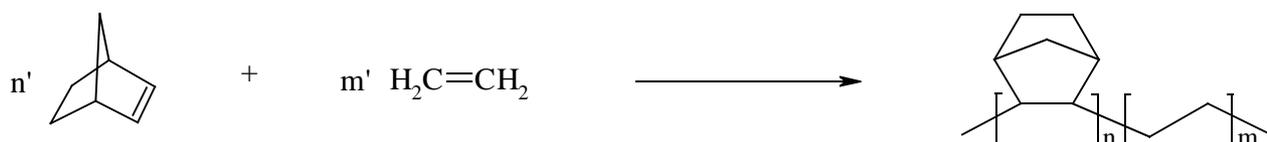
Ferner kann das Norbornen vinylic polymerisiert werden. Allerdings gelang die reine Vinylhomopolymerisation von Cycloolefinen lange Zeit nicht, nur Copolymere mit mindestens 50 mol% Ethengehalt waren möglich. Eine Ausnahme war das Cyclobuten, welches aufgrund seiner Ringspannung leicht vinylic polymerisierbar ist.<sup>[117,118]</sup> Der Durchbruch gelang erst Ende der 1980er Jahre unter Verwendung von Metallocen/MAO-Katalysatoren.<sup>[119,120]</sup>

Eine Besonderheit sind die von Fink berichteten C7-Verknüpfungen bei der mit *rac*-[H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]/MAO katalysierten Norbornenhomopolymerisation.<sup>[121,122]</sup> Hierbei folgt jedem zweiten vinylic Einbau des Monomers eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese (Abbildung 5.19).



**Abbildung 5.19:** vinyliche Polymerisation mit anschließender Bindungsmetathese.

Die Homopolymere des Norbornens schmelzen bei Temperaturen über 400 °C unter Zersetzung und sind in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Es ist daher praktisch nicht möglich, sie mit den üblichen technischen Methoden zu verarbeiten. Die Eigenschaften der in Abbildung 5.20 dargestellten Copolymere von Ethen und Norbornen sind hingegen durch Variation der Polymerisationsbedingungen (z. B. Temperatur, Konzentrationen, Katalysator) in einem weiten Bereich einstellbar. Etablierte technische Verfahren wie Spritzguss oder Extrusion sind deshalb problemlos anwendbar. Die Polymere können zudem leicht mit Metallocen/MAO-Katalysatoren hergestellt werden.<sup>[123]</sup>



**Abbildung 5.20:** Darstellung von Ethen-Norbornen-Copolymeren.

Statistische Copolymere sind bis zu einem Norbornengehalt von 15 % kristallin, darüber sind sie amorph. Je nach Comonomereinbau können Glasübergangspunkte von bis zu 200 °C erreicht werden. Derartige Wärmeformbeständigkeiten lassen sich mit anderen Polymeren kaum erreichen. Eine Ausnahme bilden die alternierenden Ethen-Norbornen-Copolymere, die aufgrund ihrer Stereoregularität teilkristallin sind und zum Teil erst bei 320 °C schmelzen.<sup>[124,125,126]</sup>

Ethen-Norbornen-Copolymere weisen einerseits hohe Klarheit, Transparenz und einen großen Brechungsindex auf, andererseits sind sie sehr zugfest und wärmebeständig. Die Feuchtigkeitsaufnahme ist sehr gering.<sup>[127]</sup> Sie werden deshalb in Einsatzfeldern genutzt, die einen hochtransparenten Kunststoff erfordern, wie z. B. in optischen Anwendungen, aber auch im

Verpackungsbereich und in der Elektronik. Derzeit ist die Nachfrage im optischen Bereich am größten, was vor allem durch den zunehmenden Einsatz von LCD-Displays erklärbar ist. Ferner werden Linsen, LEDs, Küvetten und andere optische Bauteile aus COCs gefertigt. Wegen ihrer guten Barriereigenschaften werden sie auch im pharmazeutischen Bereich für Blisterverpackungen und vorgefüllte Spritzen verwendet. Aus dem gleichen Grund nimmt auch die Fertigung von Lebensmittelverpackungen aus COCs zu. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Barrierewirkung der COCs mit zunehmender Lipophilie des Substrates schnell abnimmt.<sup>[128]</sup>

Die erste großtechnische Anlage zur Produktion von Ethen-Norbornen-Copolymeren wurde Ende 2000 von Ticona in Oberhausen mit einer Jahreskapazität von 30 000 t in Betrieb genommen. Weitere Anbieter sind Nippon Zeon mit 10 000 t/a, MCI mit 3 400 t/a und JSR mit 2 000 t/a. Es wird erwartet, dass die Produktionskapazitäten weltweit weiterhin steigen werden, was zu sinkenden Preisen und daraus folgend ansteigendem Verbrauch führen sollte. Somit dürfte das seit der Markteinführung kräftige Wachstum weiterhin anhalten.

#### 5.14 Statistische Modelle der Copolymerisation

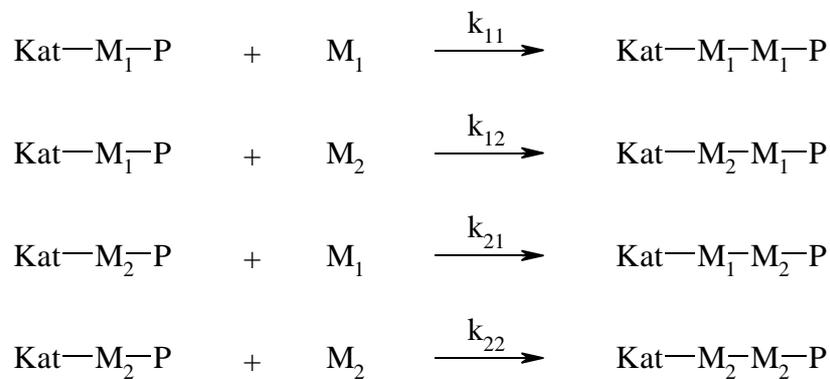
Die Eigenschaften von Copolymeren hängen nicht nur vom Monomerverhältnis ab, sondern auch von der Verteilung der Comonomere im Polymer. Während eine statistische Verteilung der beiden Bausteine im Polymer meist zu amorphen Materialien führt, liefern blockweise angeordnete Bausteine aufgrund der regelmäßigeren Struktur häufig kristalline Substanzen. In welcher Reihenfolge die Comonomere in die Kette eingebaut werden, ist von vielen Parametern abhängig:

- Struktur des Katalysators
- Art des zu insertierenden Monomers
- Aufbau der Polymerkette, insbesondere der zuletzt insertierten Einheiten
- Reaktionsmechanismus

Für die kinetische Beschreibung metallocenkatalysierter Alkenpolymerisationen kommen häufig Modelle zum Einsatz, die ursprünglich für radikalische Polymerisationen entwickelt wurden. Am weitesten verbreiten sind dabei solche, die auf den verschiedenen Varianten der Markov-Statistik basieren, bei denen der Einfluss vorheriger Ereignisse auf die folgenden untersucht wird.

Der einfachste Fall ist ein Markov-Modell nullter Ordnung. Hierbei wird angenommen, dass keinerlei Einfluss der zuvor eingebauten Monomereinheit auf die aktuelle Insertion vorhanden ist. Das Einbauverhältnis hängt nur von den Monomerkonzentrationen und dem Reaktivitätsverhältnis ab. Es entstehen rein statistische Copolymere.<sup>[129]</sup>

Eine bedeutende Erweiterung ist das Markov-Modell erster Ordnung. Hier wird davon ausgegangen, dass das zuletzt eingebaute Monomer den folgenden Insertionsschritt beeinflusst.<sup>[130]</sup> Es ist deshalb von vier verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten auszugehen, je nachdem, ob Monomer  $M_1$  oder  $M_2$  an eine entsprechend terminierte Kette angelagert wird:



Jedes Monomermolekül, das in die Polymerkette eingebaut wird führt zur Abnahme der Monomerkonzentration:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [\text{Kat-M}_1\text{-P}] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [\text{Kat-M}_2\text{-P}] \cdot [M_1] \quad \text{Glg. 5.1}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \cdot [\text{Kat-M}_1\text{-P}] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [\text{Kat-M}_2\text{-P}] \cdot [M_2] \quad \text{Glg. 5.2}$$

Durch Division der beiden Gleichungen erhält man daraus

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} \cdot [\text{Kat-M}_1\text{-P}] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [\text{Kat-M}_2\text{-P}] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [\text{Kat-M}_1\text{-P}] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [\text{Kat-M}_2\text{-P}] \cdot [M_2]} \quad \text{Glg. 5.3}$$

Um die Konzentration der aktiven Spezies zu eliminieren, wird das Bodensteinsche Quasistationaritätsprinzip angenommen und sowohl Start- als auch Abbruchreaktionen vernachlässigt. Somit sind die Konzentrationen aller aktiven Spezies zeitlich konstant:

$$\frac{d[Kat-M_1-P]}{dt}=0 \quad \text{und} \quad \frac{d[Kat-M_2-P]}{dt}=0$$

Folglich müssen auch die Geschwindigkeiten, mit denen sie ineinander umgewandelt werden, gleich groß sein:

$$k_{12} \cdot [Kat-M_1-P] \cdot [M_2] = k_{21} \cdot [Kat-M_2-P] \cdot [M_1] \quad \text{Glg. 5.4}$$

Löst man diesen Ausdruck nach z. B. nach  $[Kat-M_1-P]$  auf, so kann die aktive Spezies aus Glg. 5.3 eliminiert werden. Umformen führt dann auf die Mayo-Lewis-Gleichung

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{1+r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}} \quad \text{Glg. 5.5}$$

mit den Copolymerisationsparametern  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  und  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ .

Das Verhältnis der Änderung der Monomerkonzentrationen ist gleich dem in das Polymer eingebauten Monomerverhältnis. In der Literatur ist es üblich, nicht die Monomerverhältnisse  $[M_1]/[M_2]$ , sondern die entsprechenden Molenbrüche anzugeben. Für Monomer 1 lautet die Mayo-Lewis-Gleichung für den Zusammenhang vom Molenbruch im Ansatz  $X_1$  und dem Molenbruch im Polymer  $Y_1$ :

$$Y_1 = \frac{1+r_1 \cdot \frac{X_1}{1-X_1}}{2+r_2 \cdot \frac{1-X_1}{X_1} + r_1 \cdot \frac{X_1}{1-X_1}} \quad \text{Glg. 5.6}$$

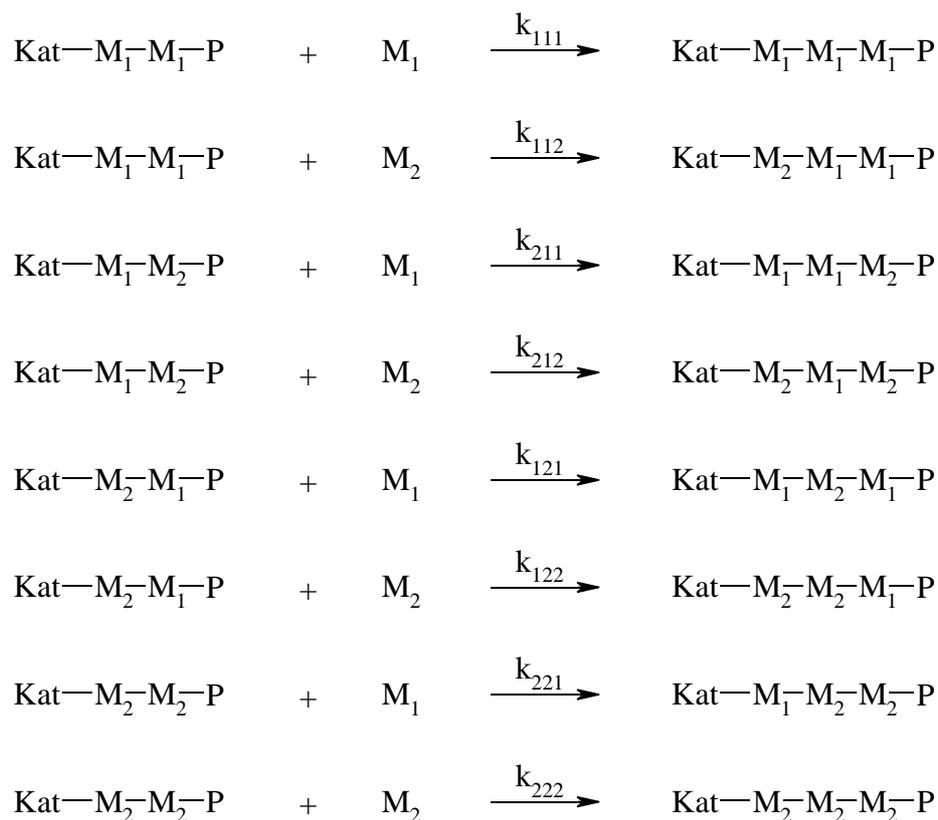
Die Copolymerisationsparameter geben für das jeweilige Monomer an, um welchen Faktor ein Homopolymerisationsschritt gegenüber einem Copolymerisationsschritt begünstigt ist. Über das Produkt der Copolymerisationsparameter (Tabelle 5.1) kann das Polymerisationsverhalten abgeschätzt werden.<sup>[131]</sup>

**Tabelle 5.1.** Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens von den Copolymerisationsparametern.

Produkt der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$	Art der Copolymerisation
0	alternierende Copolymerisation
< 1	statistische Copolymerisation mit Trend zu alternierenden Strukturen
1	ideal statistische Copolymerisation
> 1	Trend zu Blockcopolymeren
$\infty$	Blendbildung, d. h. beide Monomere werden getrennt polymerisiert.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter werden üblicherweise mehrere Versuche mit unterschiedlicher Ansatzzusammensetzung durchgeführt und anschließend die Zusammensetzung des Polymers analysiert. Während aus den so erhaltenen Messwerten die Copolymerisationsparameter früher durch verschiedene lineare Auftragungen, z. B. nach Kelen-Tüdös,<sup>[132]</sup> Fineman-Ross,<sup>[133]</sup> oder Mayo-Lewis,<sup>[130]</sup> bestimmt wurden, werden sie heute meist rechnerisch durch nichtlineare Regression ermittelt.

Neben dem Markov-Modell 1.Ordnung lassen sich Copolymerisationen auch nach Markov-Statistik 2. Ordnung analysieren, bei der der Einfluss der beiden zuletzt insertierten Monomereinheiten berücksichtigt wird:



Die Auswertung aller acht möglichen Wachstumsschritte führt dann auf die von Merz, Alfrey und Goldfinger aufgestellte Copolymerisationsgleichung:<sup>[134]</sup>

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1+r_{21} \cdot A \cdot \frac{1+r_{11} \cdot A}{1+r_{21} \cdot A}}{1+\frac{r_{12}}{A} \cdot \frac{r_{22}+A}{r_{12}+A}} \quad \text{mit} \quad A = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{Glg. 5.7}$$

und den Copolymerisationsparametern  $r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}$ ,  $r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}$ ,  $r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}$ ,  $r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}$

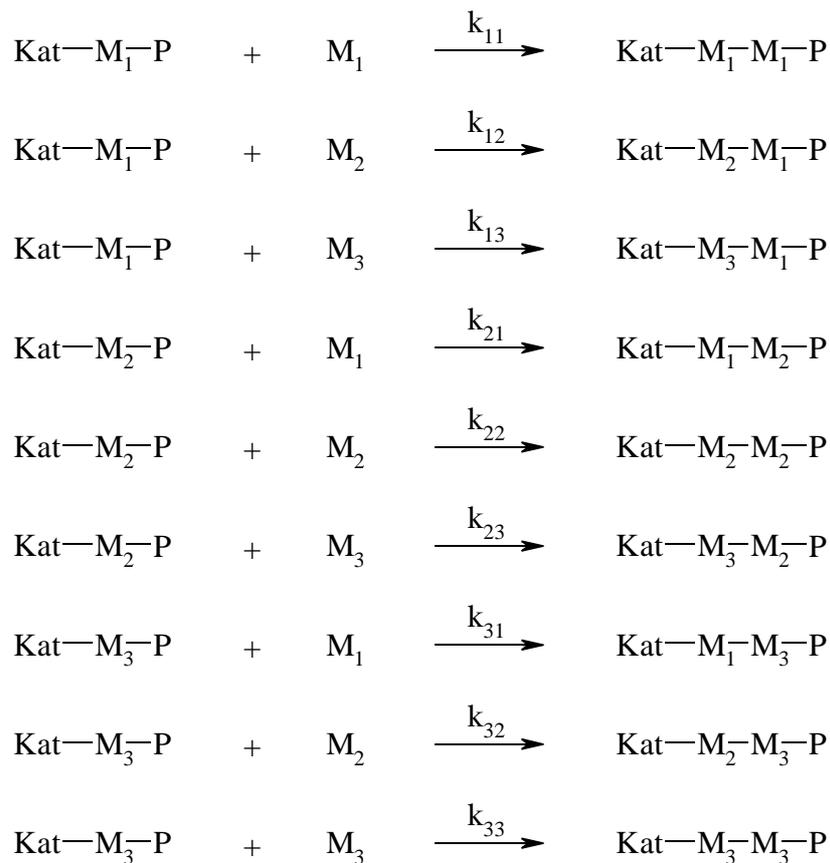
Die Markov-Modelle setzen voraus, dass die aktive Spezies immer in der gleichen Form vorliegt und kein Einfluss des Katalysators gegeben ist. Metallocenkatalysierte Polymerisationen verlaufen jedoch in der Regel unter Wanderung der Polymerkette am Katalysator. Weist dieser C<sub>1</sub>-Symmetrie auf, so sind die entsprechenden Koordinationsstellen nicht gleichwertig, sondern diastereotop und haben unterschiedliche Eigenschaften. Folglich dürfen die Modelle nach Markov-Statistik für sehr exakte Betrachtungen nicht eingesetzt werden.

Aus diesem Grund wurde von Arndt-Rosenau das Zweiseiten-Modell TSAM (Two Sites Alternating Mechanism) entwickelt, das diese Effekte berücksichtigt.<sup>[135,136]</sup> Dabei müssen jedoch sowohl die Fälle mit als auch ohne Kettenwanderung in Betracht gezogen werden. Die auf diese Weise entstehenden Copolymerisationsgleichungen sind aufgrund der großen Anzahl zu berücksichtigender Faktoren sehr komplex und die entsprechenden Parameter lassen sich nur mit aufwendigen Modelling-Experimenten bestimmen. Cycloalken-Alken-Copolymerisationen können zudem oft schon mit den Modellen nach Markov-Statistik 1. Ordnung ausreichend genau beschrieben werden,<sup>[137,138,177]</sup> sodass sich der zusätzliche Aufwand, die Parameter für die aufwendigeren Modelle zu bestimmen, häufig nicht rechtfertigen lässt.

### 5.15 Statistische Modelle der Terpolymerisation

Auch Terpolymerisationen können wie Copolymerisationen durch Markov-Statistik beschrieben werden. Das triviale Modell nach Markov-Statistik 0. Ordnung, bei der kein Einfluss der zuvor insertierten Einheit angenommen wird, ist physikalisch nur in sehr wenigen Fällen sinnvoll.

Aufgrund der Vielzahl der zu berücksichtigen Parameter ist deshalb das Markov-Modell 1. Ordnung ein guter Kompromiss zwischen physikalischer Genauigkeit und mathematischem Aufwand. In diesem Fall sind neun unterschiedliche Wachstumsschritte zu unterscheiden:



Die Auswertung der Gleichungen für die einzelnen Reaktionsschritte liefert die von Alfrey und Goldfinger<sup>[139,140]</sup> aufgestellten Terpolymerisationsgleichungen mit sechs Copolymerisationsparametern:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1 \cdot \left[ \frac{M_1}{r_{31} r_{21}} + \frac{M_2}{r_{21} r_{32}} + \frac{M_3}{r_{31} r_{23}} \right] \cdot \left[ M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}} \right]}{M_2 \cdot \left[ \frac{M_1}{r_{12} r_{31}} + \frac{M_2}{r_{12} r_{32}} + \frac{M_3}{r_{32} r_{13}} \right] \cdot \left[ M_2 + \frac{M_1}{r_{21}} + \frac{M_3}{r_{23}} \right]} \quad \text{Glg. 5.8}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{M_1 \cdot \left[ \frac{M_1}{r_{31} r_{21}} + \frac{M_2}{r_{21} r_{32}} + \frac{M_3}{r_{31} r_{23}} \right] \cdot \left[ M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}} \right]}{M_3 \cdot \left[ \frac{M_1}{r_{13} r_{21}} + \frac{M_2}{r_{23} r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13} r_{23}} \right] \cdot \left[ M_3 + \frac{M_1}{r_{31}} + \frac{M_2}{r_{32}} \right]} \quad \text{Glg. 5.9}$$

mit  $r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  ,  $r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}$  ,  $r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$  ,  $r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}$  ,  $r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$  ,  $r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$

Division von Glg. 5.8 und Glg. 5.9 liefert eine dritte Gleichung für das Verhältnis von  $M_2$  und  $M_3$  im Polymer. Für  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  können die molaren Konzentrationen oder die Molenbrüche im Ansatz eingesetzt werden. Aus den Monomerverhältnissen können die Molenbrüche  $Y_i$  im Polymer leicht berechnet werden:

$$Y_1 = \frac{1}{1 + \frac{d[M_2]}{d[M_1]} + \frac{d[M_3]}{d[M_1]}} \quad Y_2 = \frac{1}{1 + \frac{d[M_1]}{d[M_2]} + \frac{d[M_3]}{d[M_2]}} \quad Y_3 = \frac{1}{1 + \frac{d[M_1]}{d[M_3]} + \frac{d[M_2]}{d[M_3]}}$$

Die Terpolymerisationsparameter werden meist den entsprechenden Copolymerisationen entnommen. Die direkte Bestimmung aus Terpolymerisationen ist nicht einfach, da dies die Anpassung von sechs Parametern erfordert.

## 6 AUFGABENSTELLUNG

Ethen-Norbornen-Copolymere weisen hervorragende Eigenschaften hinsichtlich Transparenz und Lichtbrechung, Härte und Wasserdampfsperrewirkung auf. Sie lassen sich gut verarbeiten und sind chemisch sehr stabil. Somit können sie in vielen Bereichen eingesetzt werden, die bisher von anderen Polymeren wie Polycarbonat oder PMMA dominiert wurden. Allerdings neigen die Polymere zur Sprödigkeit, was bei mechanischer Belastung zum Bruch führen kann. Demgegenüber sind Polymere längerer 1-Alkene zähe, mittel- bis hochviskose Thermoplaste.

Aufgabe des ersten Teils dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob Copolymere aus Norbornen und längeren 1-Alkenen wie 1-Propen oder 1-Hexen herstellbar sind. Weiterhin sollten mit verschiedenen Katalysatoren Terpolymere aus Ethen, Norbornen und einem dritten Alken hergestellt werden. Die erhaltenen Polymere waren hinsichtlich molarer Masse, Comonomereinbau und thermischem Verhalten zu charakterisieren. Zudem sollte die Aktivität des Katalysatorsystems bestimmt werden.

Im zweiten Abschnitt sollten  $\alpha$ -Diiminkatalysatoren hinsichtlich ihres Polymerisationsverhaltens in der *trans*-2-Buten-Polymerisation untersucht werden, wobei sowohl Homo- als auch Copolymerisationsversuche mit Ethen, Propen und 1-Hexen durchzuführen waren. Wiederum waren Katalysatoraktivität, Polymerzusammensetzung und thermisches Verhalten zu untersuchen.

Der letzte Teil dieser Arbeit erfolgte im Rahmen eines Kooperationsabkommens mit der Degussa GmbH. Ziel war es, Polyalkene für den Einsatz in Schmelzklebprodukten der Marke Vestoplast® herzustellen. Die Polymere sollen in den bei der Degussa vorhandenen technischen Anlagen hergestellt und verarbeitet werden. Deshalb wurden Polymereigenschaften wie molare Masse, Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie und Glaspunkt sowie einige Polymerisationsbedingungen wie Temperatur und Lösungsverfahren vorgegeben. Auf der Basis von Polypropen war durch Variation des Katalysatorsystems, der Reaktionsbedingungen oder durch Copolymerisation mit einem anderen 1-Alken ein Verfahren zu finden, welches den Anforderungen genügte.

## 7 CYCLOOLEFIN-COPOLYMERE

Durch ihre hervorragenden optischen Eigenschaften und die hohe Steifigkeit sind Cycloolefin-Copolymere Konkurrenzprodukte zu Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Chemisch kann es sich um Copolymere aus beliebigen 1-Alkenen und Cycloalkenen handeln, großtechnisch werden jedoch fast ausschließlich Ethen-Norbornen-Copolymere produziert.

Die große Steifigkeit der Cycloolefin-Copolymere kann auf die starren bicyclischen Norbornen-Ringe zurückgeführt werden.<sup>[119]</sup> Die makroskopischen Eigenschaften der Polymere hängen dabei von vielen Parametern ab, wie z. B. Norbornengehalt, Verteilung des Norbornens im Polymer (statistisch oder alternierend) oder Orientierung der Norborneneinheiten. Die Mikrostruktur kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kontrolliert werden.

Gegenüber PC und PMMA haben COCs die Vorteile einer geringeren Dichte und nur sehr geringer Wasserabsorption. Allerdings ist die deutlich geringere Bruchfestigkeit der Ethen-Norbornen-Copolymere gegenüber den direkten Konkurrenzprodukten ein wesentlicher Nachteil. So weisen Ethen-Norbornen-Copolymere Kerbschlagzähigkeiten im Bereich von 2 kJ/m<sup>2</sup> auf, die von PC liegt jedoch bei 20 – 35 kJ/m<sup>2</sup>.<sup>[141,142]</sup> Zur Erhöhung ihrer Härte werden die COCs deshalb mit anderen Polymeren wie Ethen-Propen-Copolymeren oder Ethen-Propen-Dien- und Butadien-Styrol-Acrylnitril-Terpolymeren compoundingiert. Intensive Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass Styrol-butadien-styrol-Blockcopolymere (SBS) sowie Styrol-(ethen-co-1-buten)-styrol-Blockcopolymere (SEBS) am effektivsten sind.<sup>[143,144]</sup> Unzureichende Vermischung oder Phasentrennungen und somit Inhomogenität des fertigen Produktes sind einige der Probleme bei diesem Verfahren.

Ein anderer Weg ist der Einsatz substituierter Norbornenderivate. Mit dieser Methode kann der Glaspunkt deutlich gesenkt werden. So bewirkt bei der Vinylpolymerisation die Einführung einer Propylgruppe am C5 des Norbornens bereits ein Absinken der Glastemperatur des Homopolymers auf rund 200 °C.<sup>[145]</sup> Die 5-Alkyl-2-norbornene müssen jedoch erst durch Diels-Alder Reaktion aus Cyclopentadien und dem dem entsprechenden Alken hergestellt werden. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt verteuert das Endprodukt deutlich und ist deshalb nur von geringer technischer Bedeutung.

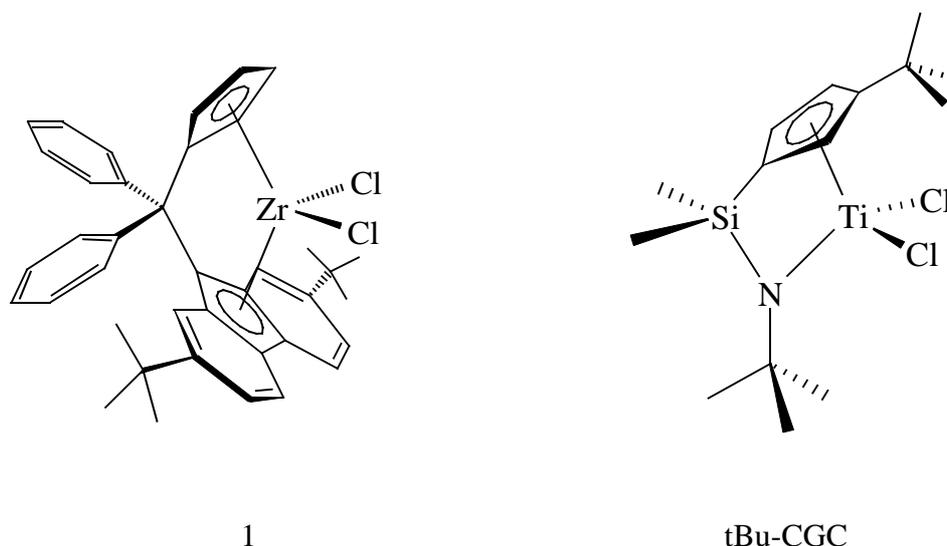
Homopolymere von 1-Alkenen sind je nach Polymerisationsbedingungen und Monomerlänge mehr oder weniger zäh und klebrig. Darum sollte in diesem Teil der Arbeit versucht werden, durch Copolymerisation mit Norbornen oder Terpolymerisation mit Norbornen und Ethen Cycloolefin-

Copolymere herzustellen, bei denen durch die Kurzkettenverzweigungen die einzelnen Polymerketten besser ineinander verhaken. Auf diese Weise sollte ein besserer Zusammenhalt der Moleküle zustande kommen, der zu einer Abnahme der Sprödeheit und zu einer Zunahme der Schlagzähigkeit führt.

Alle Versuche zur Copolymerisation von Norbornen wurden mit den in Abbildung 7.1 dargestellten Katalysatorvorstufen  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (1) und  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) durchgeführt.

Metallozen (1) wurde erstmals von Shiomura,<sup>[146]</sup> danach von Alt<sup>[147]</sup> synthetisiert und in der Massepolymerisation von Propen getestet. Detaillierte Untersuchungen zur Propenpolymerisation dieses Katalysators wurden von Hopf und Müller durchgeführt.<sup>[148,149,150]</sup> Weiterhin wurde (1) sowohl in der Homopolymerisation von Ethen als auch in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Buten oder 1-Hexen<sup>[151,152,153]</sup> erprobt. Versuche zur Homopolymerisation höherer 1-Alkene, wie 1-Penten, 1-Hexen und 1-Octen erfolgten in diesem Arbeitskreis.<sup>[154]</sup> Ethen-Norbornen-Copolymerisationen mit diesem Katalysatorsystem wurden von Tran vorgenommen.<sup>[125]</sup>

Der Halbsandwichkomplex (tBu-CGC) wurde erstmalig von Okuda<sup>[155]</sup> hergestellt und in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation von McKnight<sup>[156]</sup> und Tran<sup>[125,157]</sup> getestet.



**Abbildung 7.1:** Katalysatorvorstufen für die COC-Synthese.

Die beiden Katalysatoren wurden ausgewählt, weil sie sich in der Copolymerisation von Ethen und Norbornen als hochaktiv erwiesen und Polymere mit hohem Norbornengehalt lieferten.

Die Polymerisationen wurden als Lösungspolymerisation in Toluol durchgeführt und die Auswirkungen verschiedener Ansatzzusammensetzungen auf Katalysatoraktivität, molare Masse und thermisches Verhalten der Polymere sowie der Comonomereinbau bestimmt. Die Aktivität der Katalysatoren wurde stets auf die Gesamtmonomerkonzentration (Summe der Monomerkonzentrationen) bezogen und gemäß folgendem Ausdruck berechnet:

$$\text{Aktivität} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{n_{\text{Katalysator}} \cdot t \cdot C_{\text{Monomer}}}, \text{ angegeben in der Einheit } \frac{\text{kg}_{\text{Polymer}}}{\text{mol}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{mol}_{\text{Monomer}}}{\text{l}}}$$

Für industrielle Anwendungen ist nicht nur eine hohe Aktivität wichtig, sondern auch, dass diese über einen möglichst langen Zeitraum beibehalten wird.

## 7.1 Propen-Norbornen-Copolymerisation

Es gibt nicht viele Veröffentlichungen über die Copolymerisation von Propen und Norbornen, obwohl die ersten bereits um 1960 erschienen.<sup>[158]</sup> Metallocenkatalysiert wurden diese Polymere allerdings erst in den 1990er Jahren hergestellt. Ein erster Artikel zur Copolymerisation von Propen und Norbornen unter Verwendung des Katalysatorsystems  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  wurde 1997 von Arnold<sup>[159]</sup> veröffentlicht. Später führte Tritto intensive Untersuchungen zur Mikrostruktur der Propen-Norbornen-Copolymere durch.<sup>[160,161,162,163,164]</sup> Auch von Shiono wurden Versuche auf diesem Gebiet durchgeführt. Er berichtete über lebende Propen-Norbornen-Copolymerisationen mit den Halbsandwichverbindungen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiMe}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiMe}_2$ .<sup>[165,166]</sup> Die Copolymere sind amorph mit hohen Glasübergangstemperaturen, die je nach Zusammensetzung weit über 200 °C liegen können.

### 7.1.1 Polymerisationsbedingungen

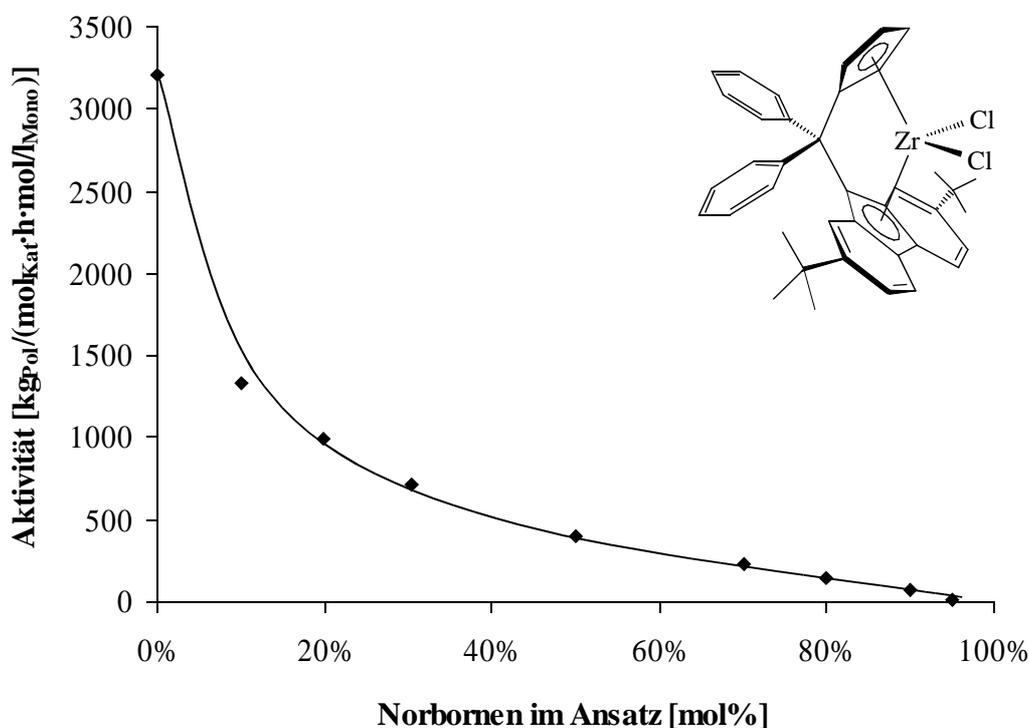
Alle Polymerisationen wurden diskontinuierlich in Rührreaktoren mit Temperiermantel durchgeführt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, musste bei konstanter Monomerkonzentration gearbeitet werden. Die Konzentration gasförmiger Monomere lässt sich durch Aufpressen mit gleichbleibendem Druck über die gesamte Polymerisationszeit leicht konstant halten. Bei flüssigen und festen Monomeren ist dies nicht der Fall. Um dennoch annähernd

konstante Konditionen zu erhalten, wurden alle Versuche mit maximal 10 % Umsatz durchgeführt. Die Copolymerisationen fanden unter folgenden Bedingungen statt:

Temperatur:	30 °C
Lösungsmittel:	Toluol
Gesamtvolumen des Ansatzes:	200 ml
Katalysatorkonzentration:	$(1 - 4) \cdot 10^{-5}$ mol/l, je nach Aktivität
Cokatalysator:	MAO 1900:1
Polymerisationszeit:	0,28 – 4 h
Gesamtmonomerkonzentration:	3 mol/l

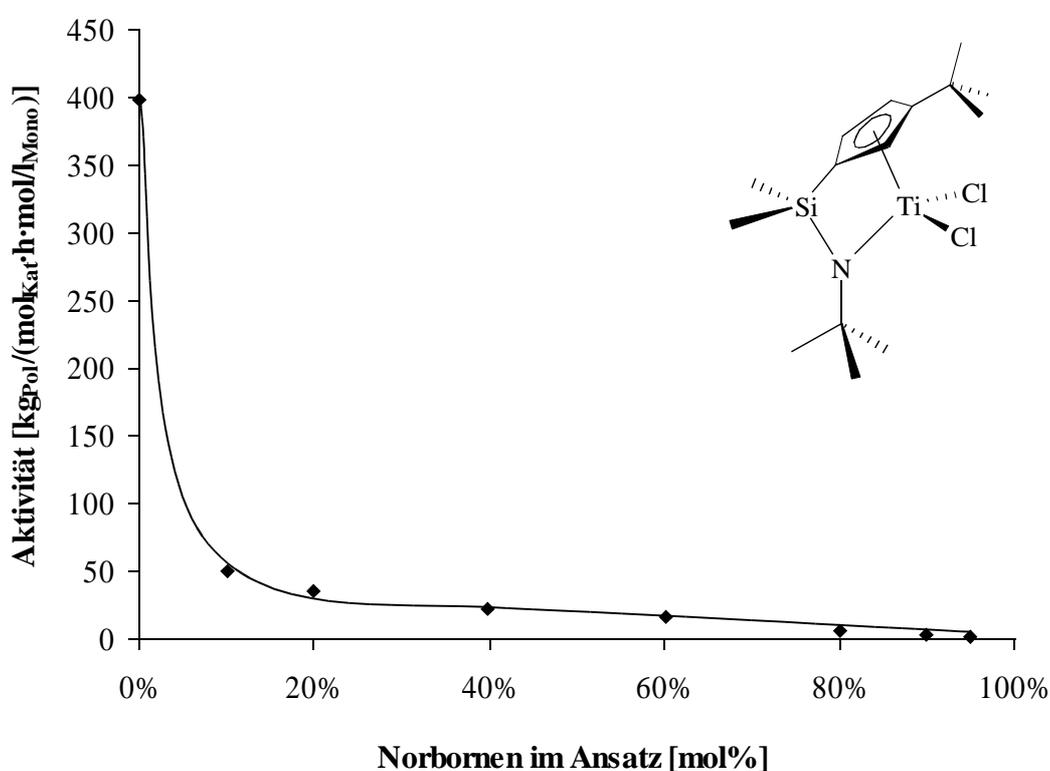
### 7.1.2 Aktivitäten

Alle erhaltenen Propen-Norbornen-Copolymere waren amorph und bei Raumtemperatur fest. Die Katalysatoraktivität nimmt bei beiden Katalysatoren mit zunehmendem Norbornenanteil im Ansatz schnell ab, wie in den Abbildungen 7.2 und 7.3 erkennbar ist.



**Abbildung 7.2:** Aktivität von Metallocen (1) in der Propen-Norbornen-Copolymerisation.

Katalysator (1) kommt in der Propenhomopolymerisation auf eine Aktivität von etwa  $3200 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ . Werden nur 10 % des Propens im Ansatz durch Norbornen ersetzt, so fällt die Aktivität nahezu auf ein Drittel ab. Bei weiterer Zunahme des Norbornenanteils schwächt sich diese Tendenz etwas ab, sodass bei 50 % Norbornen im Ansatz die Aktivität immer noch bei  $400 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  liegt und bei 95 % Norbornen im Ansatz  $17 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  beträgt. Zudem ist keinerlei Comonomereffekt beobachtbar, wie von Tran bei der Ethen-Norbornen-Polymerisation beobachtet wurde.<sup>[125]</sup> Die zusätzliche Methylgruppe des Propens führt folglich zu einem gänzlich anderen Übergangszustand.



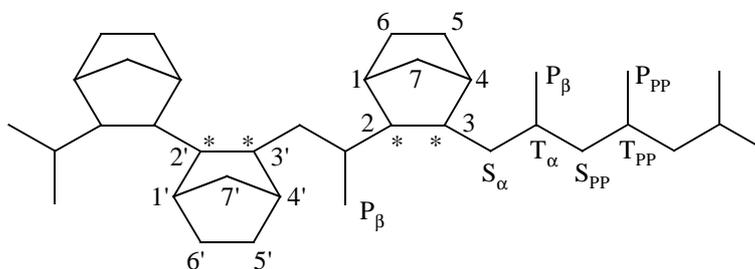
**Abbildung 7.3:** Aktivität des Halbsandwichkomplexes (tBu-CGC) in der Propen-Norbornen-Copolymerisation.

Der Halbsandwichkomplex  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) ist deutlich weniger aktiv als  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (1). Bereits in der Propenhomopolymerisation wird mit  $400 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  nur ein Achtel der Aktivität von (1) erreicht. Zudem sind die Auswirkungen der Norbornenzugabe noch deutlicher. So fällt die Aktivität bei nur 10 % Norbornen im Ansatz auf ein Achtel ihres Ausgangswerts ab. Bei weiterer Erhöhung des Norbornengehalts

fällt die Aktivität bis auf  $2,2 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  bei 95 % Norbornen im Ansatz ab. Auch mit diesem Katalysator ist im Gegensatz zur Ethen-Norbornen-Copolymerisation kein Comonomereffekt mehr beobachtbar.<sup>[125]</sup>

### 7.1.3 Mikrostruktur

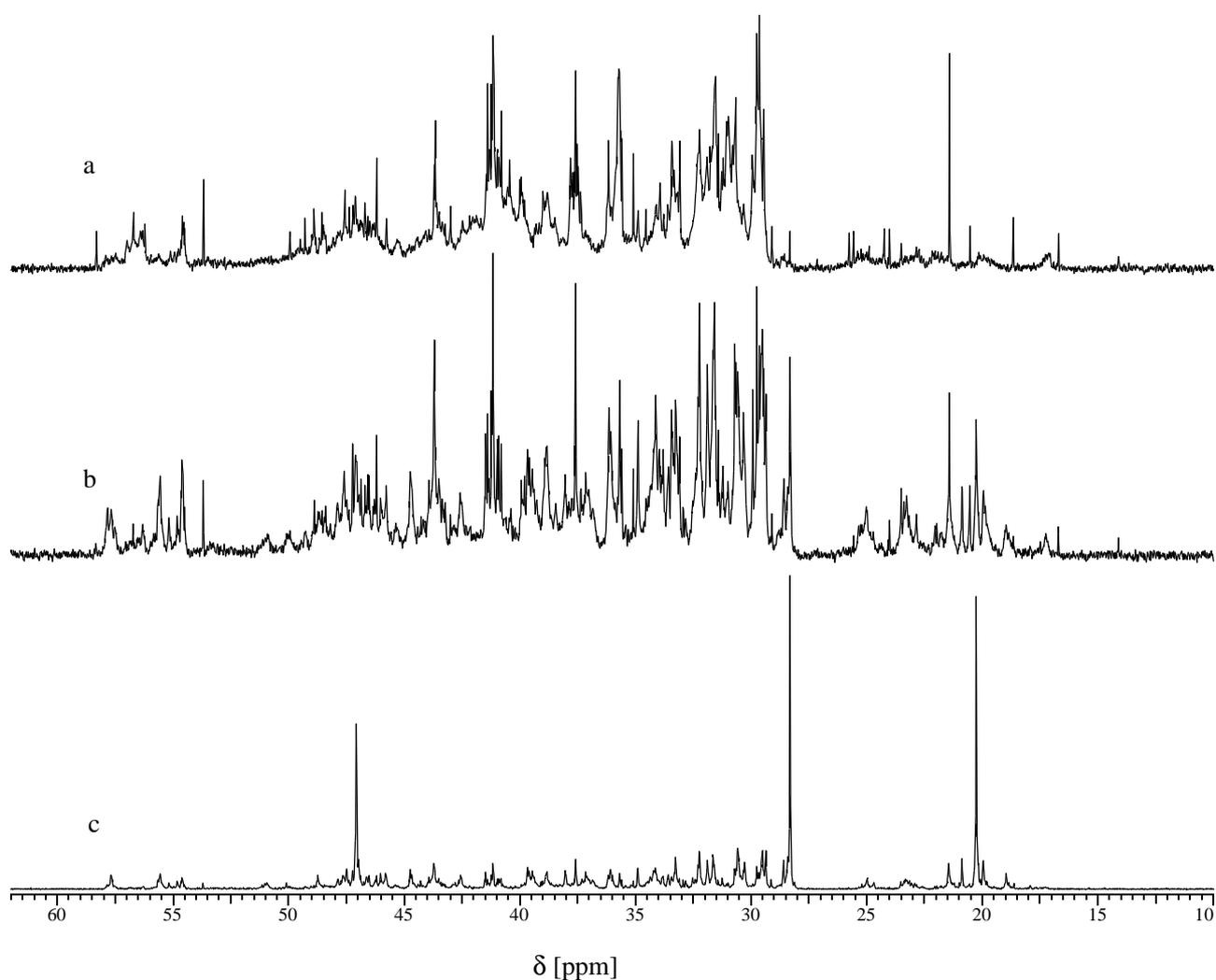
Die Mikrostruktur der Propen-Norbornen-Copolymere wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Bereits die Spektren von Ethen-Norbornen-Copolymeren können sehr komplex sein, wurden in der Vergangenheit aber nahezu vollständig aufgeklärt.<sup>[125,126]</sup> Durch den Austausch von Ethen durch Propen entstehen neue Atomgruppierungen, die eine weitere Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum zur Folge haben. Da bei der Vinylpolymerisation das Ringsystem des Norbornens erhalten bleibt, entstehen pro Norborneneinheit zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Wie in Abbildung 7.4 dargestellt, können bei der Copolymerisation daran sowohl Propen als auch weitere Norbornenringe gebunden sein. Dabei können die C2- und C3-Atome des Norbornens sowohl in *S*- als auch in *R*-Konfiguration vorliegen. Hinzu kommt, dass bei diesen Copolymerisationen 1,3-Fehlinserktionen des Propens zu beobachten sind.<sup>[164]</sup>



**Abbildung 7.4:** Bezeichnung der Kohlenstoffatome in Propen-Norbornen-Copolymeren in Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[164]</sup> \* signalisiert asymmetrische Kohlenstoffatome.

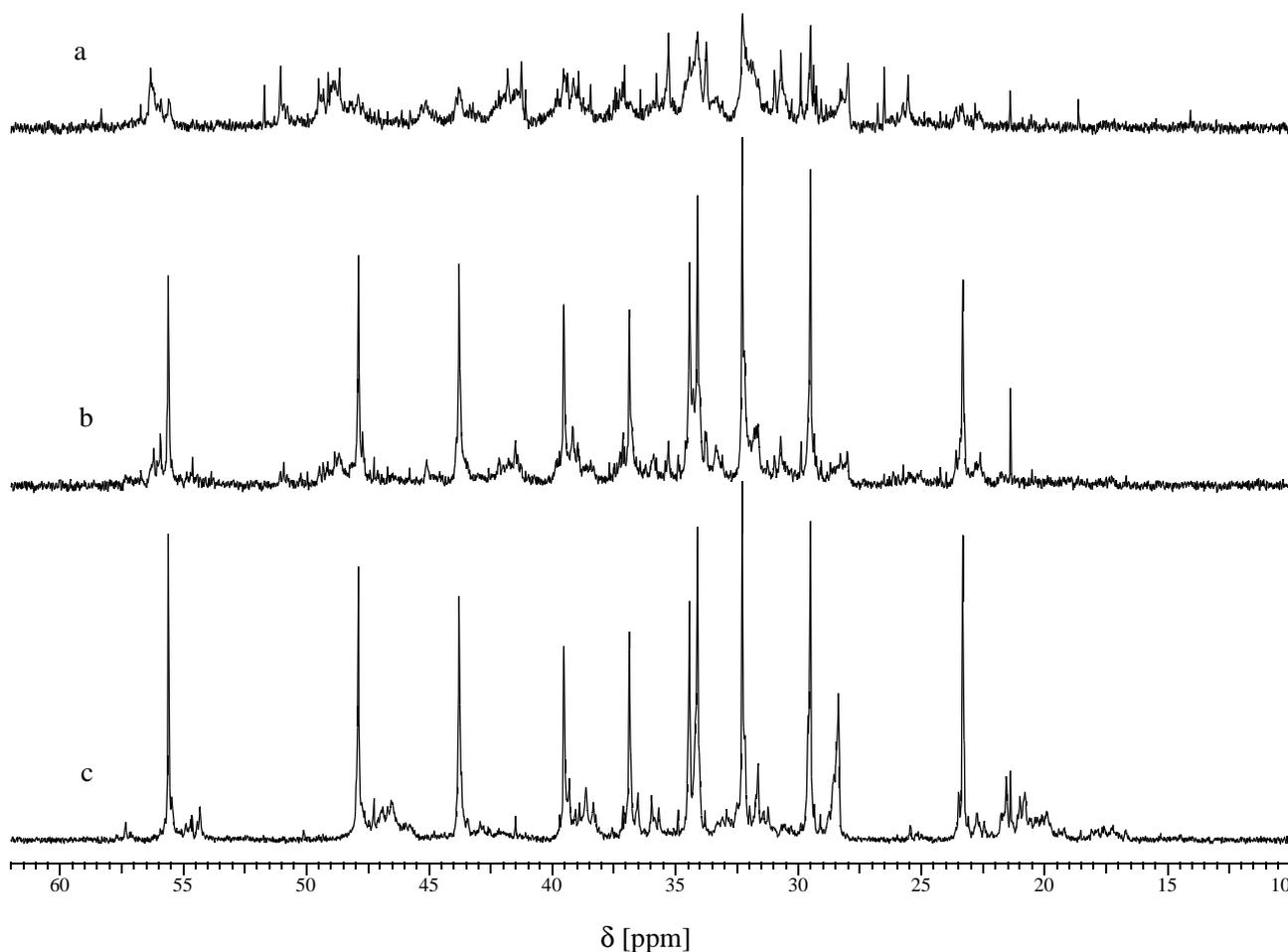
Diese Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten der Bindungsbildung führt zu sehr komplexen NMR-Spektren, die nur sehr schwierig auszuwerten sind. In der Aufklärung dieser Spektren war zuletzt die Gruppe von I. Tritto sehr aktiv.<sup>[160,161,162,163,164]</sup> Dabei gelang die teilweise Zuordnung von Signalen bei isotaktisch arbeitenden Katalysatoren, die nur isolierte Norborneneinheiten im Polymer produzieren. Die Spektren von Copolymeren, die mit  $C_s$ -symmetrischen Katalysatoren hergestellt wurden sind deutlich komplexer und es konnten nur wenige Signale zugeordnet werden.

In Abbildung 7.5 sind drei  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von Propen-Norbornen-Copolymeren mit Norbornengehalten von 72 %, 50 % und 28 % dargestellt, die mit dem syndioselektiven Katalysator (1) hergestellt wurden. Deutlich sind die *rrrr*-Signale der Methyl-, Methin- und Methylengruppen bei 20,25 ppm, 28,30 ppm bzw. 47,07 ppm an ihrer Zunahme mit sinkenden Norbornengehalt zu erkennen. Diese müssen von Propeneinheiten stammen, die nicht an Norborneneinheiten gebunden sind. Weiterhin ist die Vielzahl der Signale, die durch die sehr unterschiedlichen Verknüpfungen der Norborneneinheiten entstehen, deutlich erkennbar. Eine exakte Analyse ist daher nicht möglich.



**Abbildung 7.5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Propen-Norbornen-Copolymere, die mit dem syndioselektiven Katalysator  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt wurden. a) 72 % Norborneneinbau, b) 50 % Norborneneinbau, c) 28 % Norborneneinbau.

Zum Vergleich sind in Abbildung 7.6 die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Propen-Norbornen-Copolymere dargestellt, die mit dem Halbsandwichkomplex (tBu-CGC) synthetisiert wurden. Es ist auffällig, dass selbst bei 50 % Norbornengehalt das Spektrum von deutlich weniger Signalen dominiert wird als bei Polymeren, die mit (1) hergestellt wurden. Erst bei hohem Norborneneinbau von über 70 % werden die Spektren von mit (tBu-CGC) hergestellten Polymeren ähnlich unübersichtlich wie bei Metallocen (1).



**Abbildung 7.6:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Propen-Norbornen-Copolymeren, die mit dem Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt wurden. a) 77 % Norbornengehalt, b) 54 % Norbornengehalt, c) 29 % Norbornengehalt.

Sind die Norborneneinheiten eines isotaktischen Copolymers isoliert voneinander, dann können die Signale gemäß Tabelle 7.1 zugeordnet werden. Es fällt auf, dass die Signale der Polymere, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt wurden, meist bei um 2 ppm höheren Werten liegen als in der Literatur angegeben. Dies könnte an unterschiedlicher Referenzierung liegen, da in den

zitierten Quellen die Methylsignale der isotaktischen Propeneinheiten bei chemischen Verschiebungen von 20 ppm liegen. Dies ist ungewöhnlich, da sie normalerweise bei etwa 22 ppm zu finden sind.

Die Werte aus Tabelle 7.1 lassen sich bei mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellten Polymeren noch bei etwa 50 % Norbornengehalt anwenden. Da die Tabellenwerte nur für isolierte Norborneneinheiten gelten, liegt ein Indiz für einen alternierenden Polymerisationsmechanismus vor. Dies ist in Übereinstimmung mit der von Tran<sup>[125]</sup> gefundenen Alternanz in Ethen-Norbornen-Copolymeren.

**Tabelle 7.1.** Vergleich der chemischen Verschiebungen und Zuordnung der Kohlenstoffatome von Propen-Norbornen-Copolymeren mit isolierten Norborneneinheiten.<sup>[163,164]</sup> Zur Nomenklatur: vgl. Abbildung 7.4.

$\delta$ [ppm] (gefunden)	$\delta$ [ppm] (Literatur)	Zuordnung
22,0 – 20,0	18,43 – 20,43	$\text{P}_{\text{PP}}$ ( <i>mmmm</i> )
23,4	21,24	$\text{P}_\beta$
28,5 – 28,3	26,10 – 26,80	$\text{T}_{\text{PP}}$
34,4	32,30	$\text{T}_\alpha$
47,3 – 46,0	43,64 – 44,69	$\text{S}_{\text{PP}}$
36,9 – 35,9	36,58	$\text{S}_\alpha$
29,5	27,34	C5
32,3	30,10	C6
34,1	31,91	C7
39,6 – 38,9	37,28	C1
43,8	41,54	C4
47,9	45,61	C3
55,6	53,33	C2

Aufgrund der komplexen NMR-Spektren erfolgte die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung nur über die Integrale der Methylgruppen  $\text{I}_{\text{Me}}$ , deren Signale im Bereich von 14 – 26 ppm klar von den übrigen Peaks getrennt sind und nur von Propeneinheiten

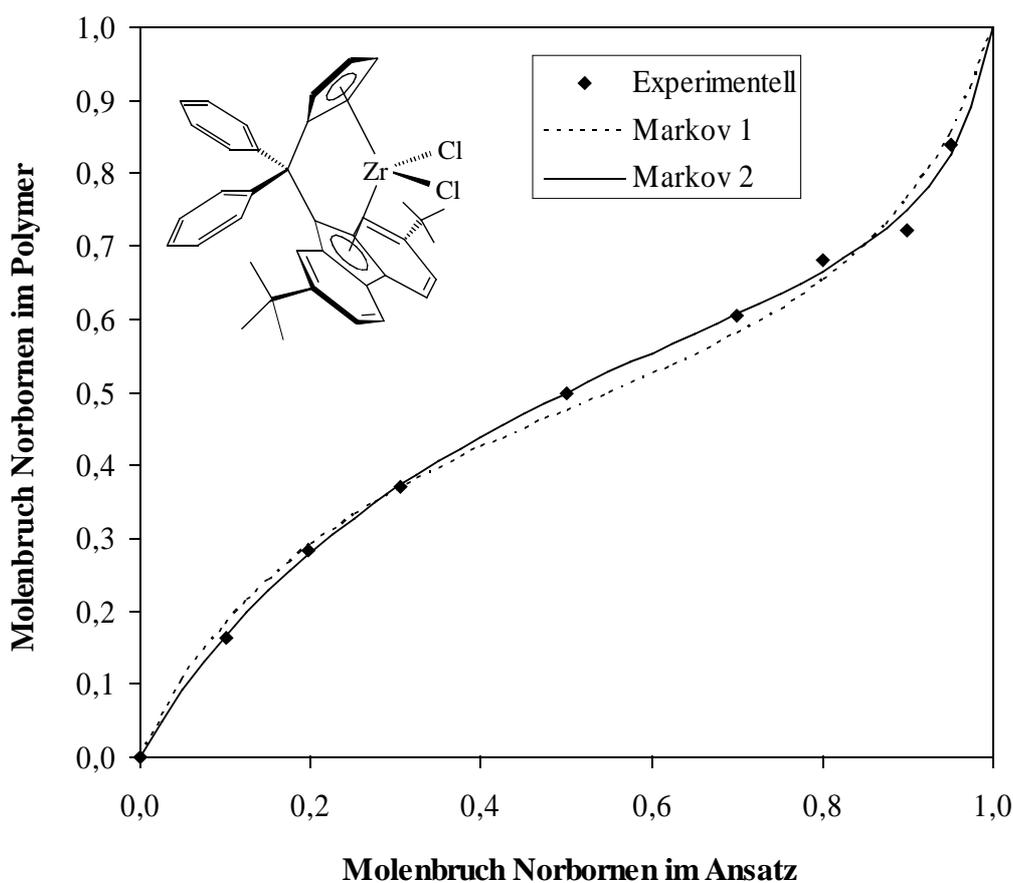
stammen können. Der Norbornengehalt wurde indirekt aus dem Gesamtintegral  $I_{\text{gesamt}}$  berechnet. Die Molenbrüche von Propen  $X_P$  und Norbornen  $X_N$  im Polymer ergaben sich aus der Summe der Integrale der Methylgruppen  $I_{\text{Me}}$  und dem Gesamtintegral  $I_{\text{ges}}$  gemäß

$$X_P = \frac{I_{\text{Me}}}{I_{\text{Me}} + \frac{1}{7}(I_{\text{gesamt}} - 3 \cdot I_{\text{Me}})} \quad \text{und} \quad X_N = 1 - X_P$$

Bei diesem Verfahren werden jedoch mögliche 1,3-Fehlinsertionen des Propens nicht berücksichtigt. Dabei bilden sich keine Methylgruppen und die entstehenden Methylensignale liegen weit oberhalb der verwendeten Integrationsgrenze. Sie werden deshalb dem Norbornen zugerechnet. Die ermittelten Einbauraten des Norbornens sind darum möglicherweise etwas zu hoch. Abgemildert wird dieser Effekt dadurch, dass das Norbornen während der Polymerisation nicht nachdosiert wurde und es somit zu einer leichten Abnahme der Konzentration kam.

Ferner wurden normale breitbandenkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Spektren verwendet. Die Absolutwerte der Copolymerzusammensetzung können deshalb einen geringen Fehler aufweisen. Für Ethen-Norbornen-Copolymere wurde jedoch gezeigt, dass die durch den Kern-Overhauser-Effekt verursachte Verfälschung der relativen Signalintensitäten vernachlässigbar ist.<sup>[167]</sup> Tendenzen im Einbauverhalten sollten auf jeden Fall richtig wiedergegeben werden.

An die experimentellen Werte der Copolymerisationsdiagramme wurden Ausgleichskurven nach Markov-Statistik 1. und 2. Ordnung angepasst (vgl. Kap. 5.14). Die Copolymerisationsparameter wurden durch nichtlineare Regression mit der Software Origin Pro 7.5G ermittelt.



**Abbildung 7.7:** Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in der Propen-Norbornen-Copolymerisation.

**Tabelle 7.2:** Copolymerisationsparameter nach Markov für die Propen-Norbornen-Copolymerisation mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in Toluol.

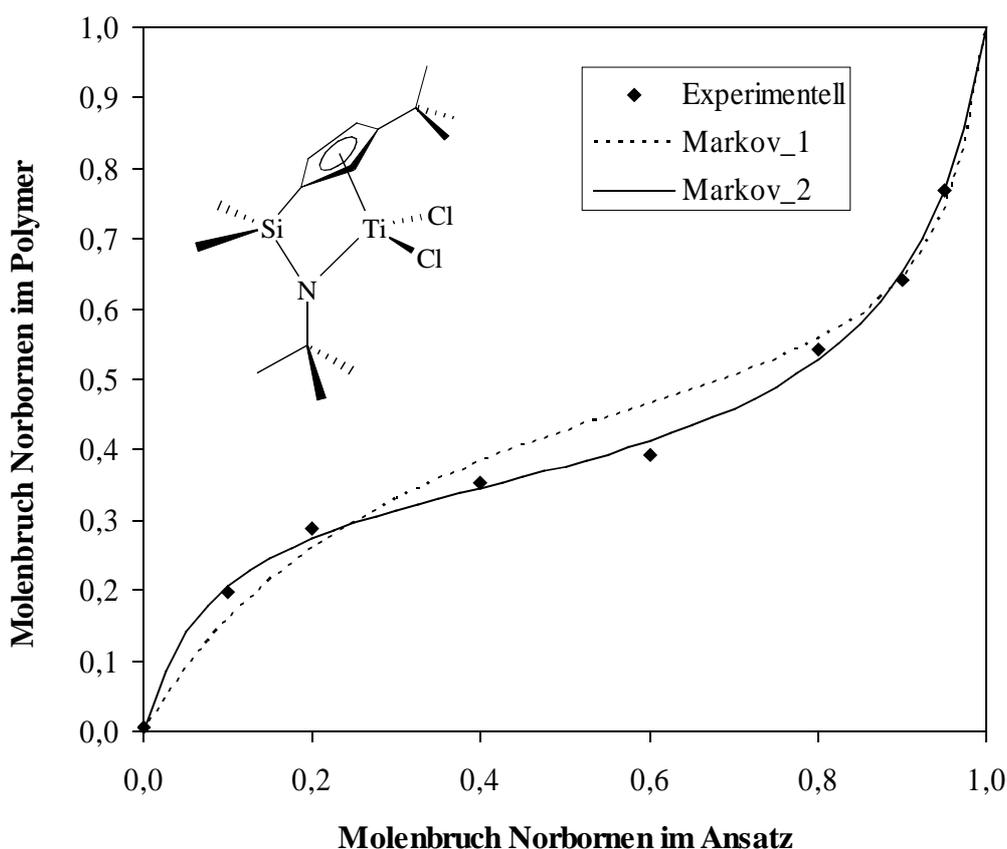
Modell	Copolymerisationsparameter		Zuverlässigkeit	
Markov 1	$r_N = 0,267$	$r_P = 0,399$	$\chi^2 = 0,00062$	$R^2 = 0,993$
Markov 2	$r_{NN} = 0,165$	$r_{NP} = 0,487$	$\chi^2 = 0,00024$	$R^2 = 0,998$
	$r_{PN} = 0,719$	$r_{PP} = 0,490$		

In Abbildung 7.7 ist das auf diese Weise ermittelte Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  abgebildet; die zugehörigen Copolymerisationsparameter sind in Tabelle 7.2 angegeben. Der Norbornengehalt des Polymers nimmt mit steigendem Norbornenanteil im Ansatz schnell zu. Es ist deutlich erkennbar, dass für eine korrekte Beschreibung des Systems Markov-Statistik 1. Ordnung vollkommen ausreicht. Die Copolymerisationsparameter dieses Modells liegen alle in der gleichen Größenordnung; folglich ist das Norbornen in der Lage mit dem kleineren Propen zu konkurrieren. Dies wird experimentell

durch hohe Einbauraten des Norbornens von über 80 % bestätigt. Das Produkt der Copolymerisationsparameter  $r_N \cdot r_P = 0,11$  deutet auf eine gewisse Tendenz zu alternierenden Polymerisationen.

Das Propen-Norbornen-Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  ist in Abbildung 7.8 gezeigt, während die Copolymerisationsparameter in Tabelle 7.3 wiedergegeben sind. Dieser Katalysator baut Norbornen deutlich schlechter ins Polymer ein, was an dem flacheren Verlauf der Kurve erkennbar ist. Deutlich wird dies auch an den Copolymerisationsparametern nach der Markov-Statistik 1. Ordnung, die zwar immer noch in der gleichen Größenordnung liegen, sich aber trotzdem fast um den Faktor Fünf unterscheiden. Das Produkt der beiden Parameter  $r_N \cdot r_P = 0,048$  liegt schon sehr nahe an dem idealen Wert von Null für alternierende Copolymere.

Der experimentelle Verlauf der Copolymerisationskurve wird in diesem Fall allerdings besser durch Markov-Statistik 2. Ordnung beschrieben, wie am Diagramm sowie dem Regressionskoeffizienten und der Summe der Fehlerquadrate erkennbar ist. Auch in diesem Fall deuten die Konstanten, die bis auf eine alle deutlich kleiner als eins sind, auf einen alternierenden Mechanismus. Der Wert von  $r_{NP}$  ist mit etwa 3,3 allerdings deutlich größer. Folglich werden nach einer Norborneninsertion bevorzugt zwei Propeneinheiten eingebaut. Dies könnte mit dem geringeren Platzbedarf des Propens erklärt werden, welches der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe am Cyclopentadienylring besser ausweichen kann.



**Abbildung 7.8:** Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  bei der Propen-Norbornen-Copolymerisation in Toluol.

**Tabelle 7.3:** Copolymerisationsparameter nach Markov für die Propen-Norbornen-Copolymerisation mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  in Toluol.

Modell	Copolymerisationsparameter		Zuverlässigkeit	
Markov 1	$r_N = 0,101$	$r_P = 0,480$	$\chi^2 = 0,0016$	$R^2 = 0,978$
Markov 2	$r_{NN} = 0,137$	$r_{NP} = 3,278$	$\chi^2 = 0,00025$	$R^2 = 0,998$
	$r_{PN} = 0,180$	$r_{PP} = 0,225$		

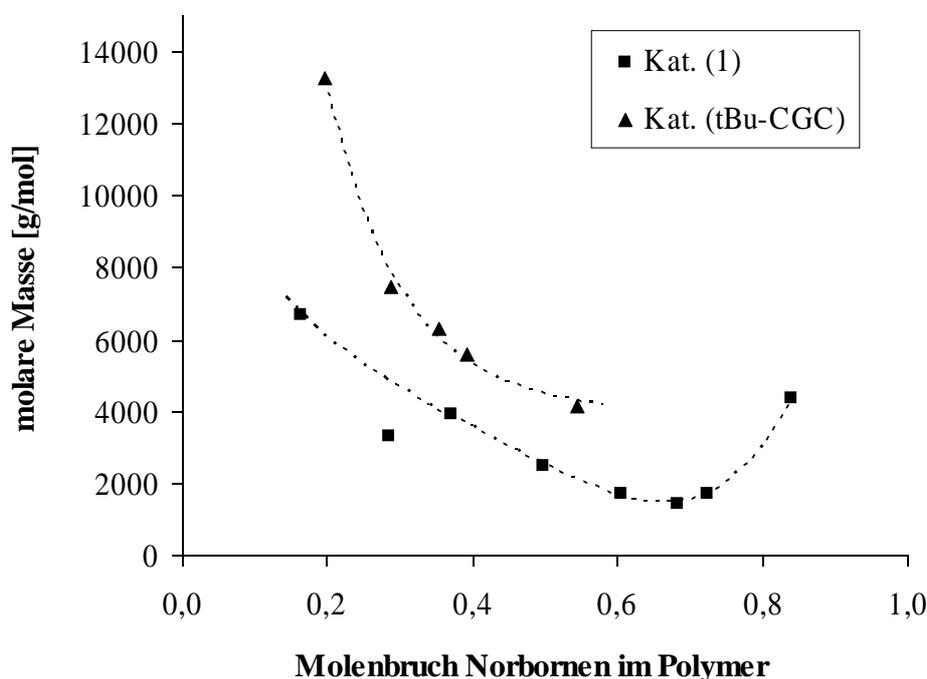
#### 7.1.4 Molare Massen

Die molaren Massen wurden mittels Viskosimetrie bestimmt. Da die Mark-Houwink-Konstanten von Propen-Norbornen-Copolymeren nicht bekannt waren, wurden diejenigen von Polypropen genutzt. Aufgrund der gegenüber Propen starrereren Struktur des Norbornens ergeben sich auf diese

Weise systematische Fehler, die mit zunehmendem Norbornenanteil anwachsen. Trotzdem sollten sich bei nicht zu hohem Norborneneinbau Tendenzen richtig aus Abbildung 7.9 ablesen lassen.

Beide Katalysatoren zeigen ein deutliches Absinken der molaren Masse mit zunehmendem Norbornenanteil im Polymer, wobei  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) stets höhere Werte liefert als  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (1). So weist z. B. ein mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  hergestelltes Polymer mit einem Norbornengehalt von 54 % eine molare Masse von 4100 g/mol auf, während ein mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  synthetisiertes Polymer mit einem ähnlichen Norbornenanteil von 50 % nur eine Molmasse von 2500 g/mol hat.

Überraschend ist der erneute Anstieg der molaren Masse, wenn der Norbornengehalt im Polymer auf über 70 % steigt. Dies könnte ein Messfehler sein, der auf die Verwendung der Mark-Houwink-Konstanten des Polypropens zurückgeht. Ein Polymermolekül mit hohem Norbornenanteil ist relativ starr und unflexibel und sollte ein höheres hydrodynamisches Volumen beanspruchen als ein gleich schweres Polypropen-Molekül. Die Verwendung der Propen-Konstanten liefert deshalb ein scheinbar größeres Viskositätsmittel der molaren Masse des norbornenhaltigen Polymers.

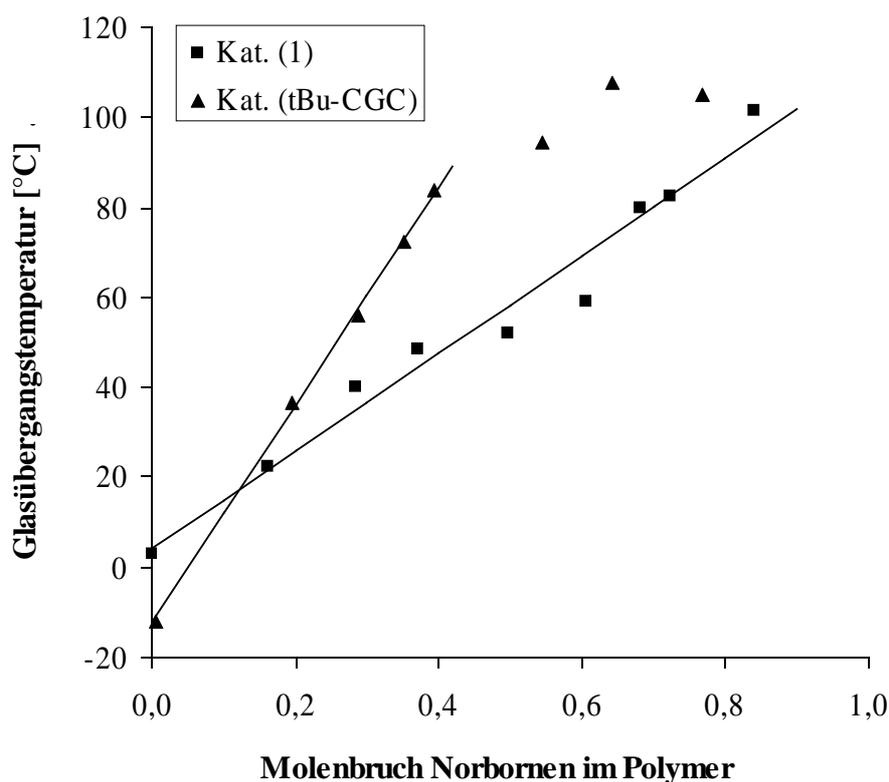


**Abbildung 7.9:** Viskositätsmittel der molaren Masse von Propen-Norbornen-Copolymeren die mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  oder  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt wurden.

### 7.1.5 Thermische Eigenschaften

Außer dem mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (1) hergestellten Propenhomopolymer, dessen Schmelzpunkt bei  $140,3\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, sind alle Polymere dieser Messreihe amorph. Die Glasübergangspunkte aller Copolymere sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Bei (1) ist ein ausgeprägter linearer Zusammenhang zwischen dem Norbornengehalt und der Glasübergangstemperatur des Polymers über den gesamten untersuchten Bereich erkennbar. So steigt die Glasübergangstemperatur von  $3,0\text{ }^\circ\text{C}$  bei Polymeren ohne Norbornen bis auf  $101,4\text{ }^\circ\text{C}$ , wenn der Norbornengehalt bei 0,84 liegt.

Polymere, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  (tBu-CGC) synthetisiert wurden, weisen eine lineare Abhängigkeit der Glastemperatur nur für Norborneneinbauten zwischen 0 und 0,4 auf. Sie steigt dafür aber deutlich stärker an als bei (1), nämlich von  $-12,1\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $83,8\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Erhöhung des Norbornengehalts von 0 auf 0,4. Bei höheren Norbornengehalten bricht die Steigerung der Glasübergangstemperatur ein und nähert sich den Werten an, die mit (1) erhalten werden. Dieses Verhalten könnte darauf zurückgeführt werden, dass  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  bei niedrigem bis mittlerem Norbornengehalt ausschließlich isolierte Norborneneinheiten ins Polymer einbaut; erst darüber entstehen Norbornenblöcke.  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  liefert dagegen bereits bei geringem Norborneneinbau Blöcke, wie an den Copolymerisationskonstanten und dem Vergleich der NMR-Spektren erkennbar ist.



**Abbildung 7.10:** Glasübergangstemperaturen von Propen-Norbornen-Copolymeren die mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt wurden.

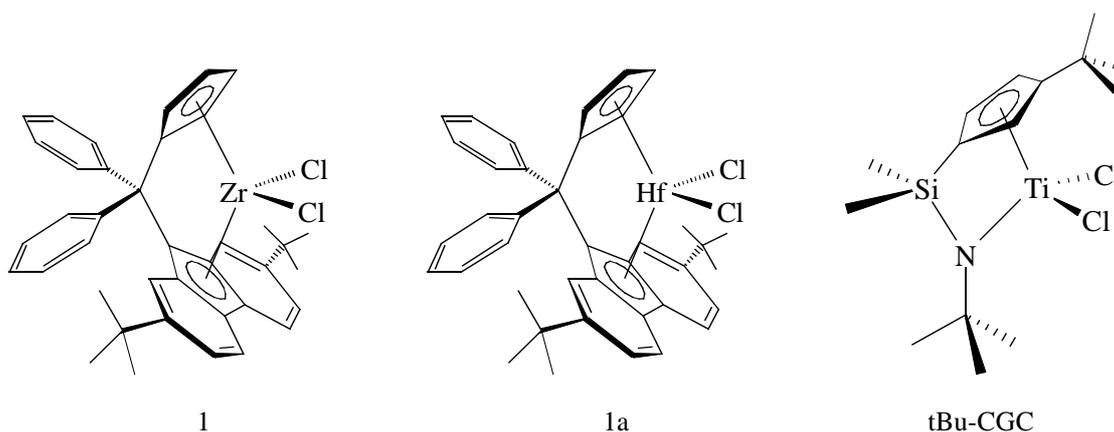
Ausgleichsgeraden der Glasübergangstemperaturen für gegebenen Norbornengehalt  $X_N$  im Polymer:

$$\begin{array}{lll}
 [\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2 & 108,38 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot X_N + 4,18 \text{ }^{\circ}\text{C} & R = 0,984 \\
 [\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2 & 240,56 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot X_N - 11,88 \text{ }^{\circ}\text{C} & R = 0,999 \quad (X_N \leq 0,4)
 \end{array}$$

## 7.2 Hexen-Norbornen-Copolymerisation

Propen kann relativ leicht mit Norbornen copolymerisiert werden, auch wenn die Struktur der entstehenden Polymere noch weitgehend ungeklärt ist. Zum Vergleich der Polymerisationseigenschaften wurden in dieser Arbeit Copolymere aus 1-Hexen und Norbornen synthetisiert. Es wurden dieselben Katalysatoren verwendet, die auch in der Propen-Norbornen-Copolymerisation zum Einsatz kamen. Zusätzlich wurde das Metallocen

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{]HfCl}_2$  (1a) eingesetzt, welches bei gleicher Ligandenstruktur wie (1) statt Zirconium ein Hafniumatom enthält (Abbildung 7.11). Außerdem wurden Versuche mit Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Triisobutylaluminium anstelle von MAO als Cokatalysator durchgeführt.



**Abbildung 7.11:** Metallocene für die Hexen-Norboren-Copolymerisation.

### 7.2.1 Polymerisationsbedingungen

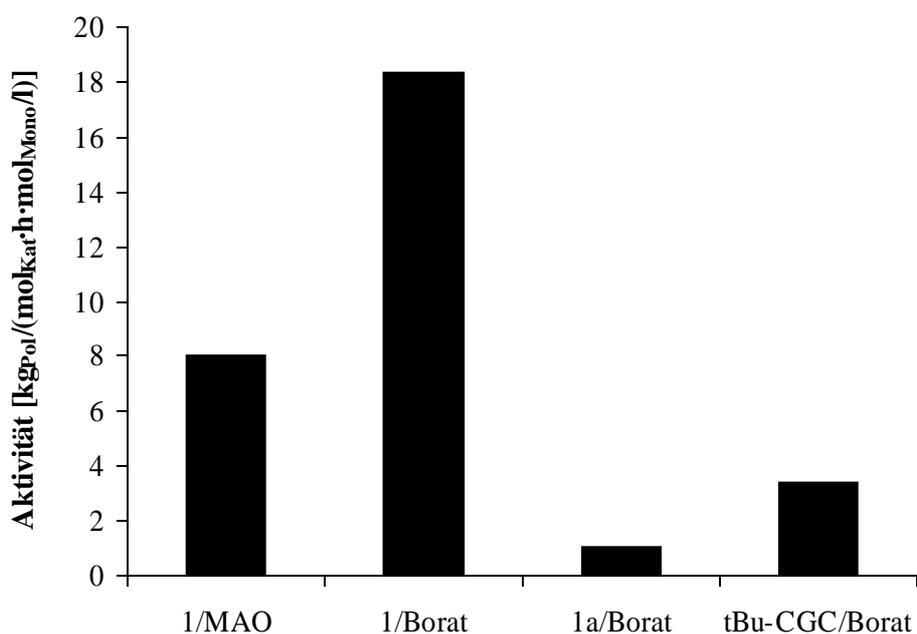
Die Polymerisationen wurden diskontinuierlich unter Normaldruck in Rührreaktoren aus Glas mit Temperiermantel durchgeführt. Soweit möglich, wurden die Reaktionen nach maximal 10 % Umsatz abgebrochen, um Effekte, die durch Konzentrationsänderungen entstehen zu vermeiden. Weiterhin mussten aufgrund der niedrigen Aktivität relativ große Mengen Katalysator eingesetzt werden. Dies führte dazu, dass das MAO/Metallocen-Verhältnis reduziert werden musste, weil andernfalls übermäßig große Mengen des Cokatalysators hätten zugegeben werden müssen.

Temperatur:	30 °C
Lösungsmittel:	Toluol
Gesamtvolumen des Ansatzes:	100 ml
Katalysatorkonzentration:	$(63 - 125) \cdot 10^{-6}$ mol/l
Cokatalysator:	MAO (690 – 920) : 1
Polymerisationszeit:	3 – 6 h
Gesamtmonomerkonzentration:	4 mol/l

### 7.2.2 Aktivitäten

Die Aktivität der hier untersuchten Metallocene ist in der Hexen-Norbornen-Copolymerisation sehr klein (Abbildung 7.12). Liefert (1) in der Propen-Norbornen-Copolymerisation bei 50 % Norbornen im Ansatz noch eine Aktivität von etwa  $400 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ , so liegt dieser Wert bei ebenfalls 50 % Norbornen im Ansatz der Hexen-Norbornen-Copolymerisation bei nur  $8 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ . Unter Verwendung von Borat und TIBA anstelle von MAO ist der deutlich höhere Wert von  $18 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  beobachtbar. Der Hafniumkomplex (1a) und der Halbsandwichkomplex (tBuCGC) zeigen bei dieser Ansatzzusammensetzung nur mit Borat und TIBA messbare Aktivitäten von  $1 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  und  $3,4 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ .

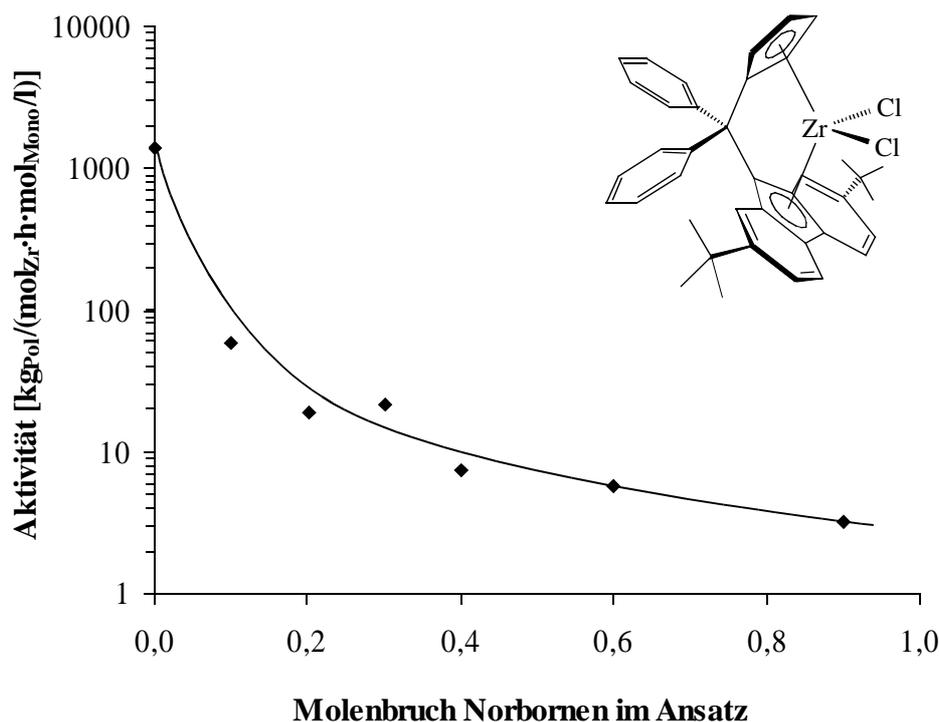
Offenbar kann sich die Methylgruppe des Propens am aktiven Zentrum des Katalysators noch so anordnen, dass eine weitere Insertion möglich ist. Demgegenüber ist die Butylgruppe des 1-Hexens dazu wohl kaum noch in der Lage, sodass ein sterisch sehr anspruchsvoller Übergangszustand resultiert.



**Abbildung 7.12:** Aktivitätsvergleich verschiedener Metallocene in der Hexen-Norbornen-Copolymerisation mit 50 % Norbornen im Ansatz.

Aufgrund der sehr geringen Aktivitäten und der damit verbundenen hohen Polymerisationszeiten wurde nur mit (1)/MAO eine vollständige Copolymerisationsreihe aufgenommen. Der Verlauf der Aktivität mit zunehmendem Norbornenanteil im Ansatz ist in Abbildung 7.13 wiedergegeben,

wobei beachtet werden sollte, dass eine logarithmische Skala verwendet wurde. In der 1-Hexenhomopolymerisation kann eine Aktivität von  $1390 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  beobachtet werden. Sind nur 10 % des Hexens im Ansatz durch Norbornen ersetzt, bricht die Aktivität um den Faktor 24 auf rund  $58 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  ein und sinkt weiter bis auf  $3,2 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  bei 90 % Norbornen im Ansatz.



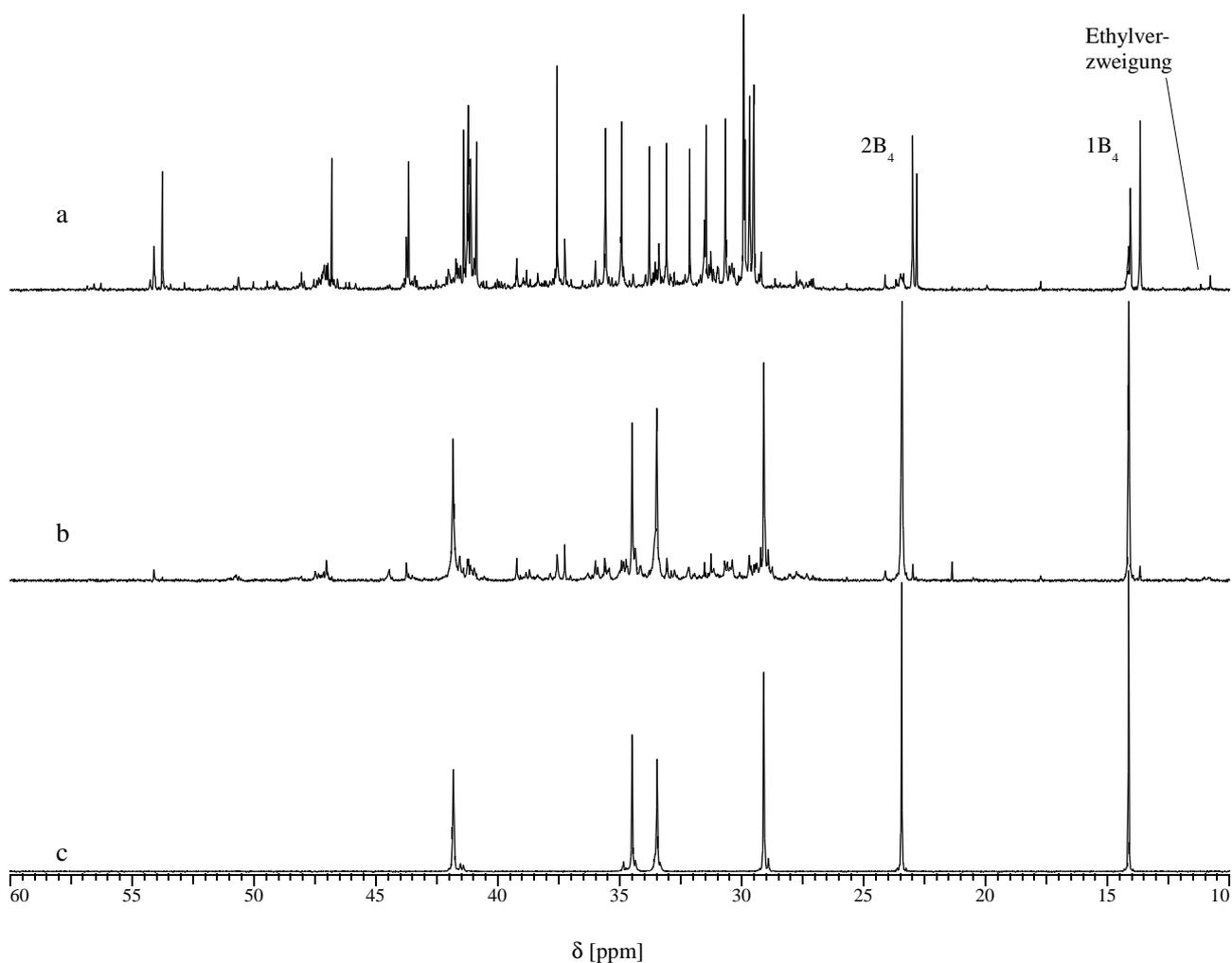
**Abbildung 7.13:** Aktivität von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tBu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  in der Hexen-Norbornen-Copolymerisation

Der Grenzfall von reinem Polynorbornen konnte nach mehreren Stunden Polymerisationszeit nur in Spuren erhalten werden.

### 7.2.3 Mikrostruktur

Die molaren Massen der erhaltenen Polymerisationsprodukte sind gering und liegen unter  $2000 \text{ g/mol}$ . Das Hafnocen (1a) wurde eingesetzt, weil Hafnocene häufig Polymere mit höheren molaren Massen produzieren als die entsprechenden Zirconocene, allerdings bei niedrigerer Aktivität.<sup>[28,149]</sup> In diesem Fall scheinen die Monomere jedoch sterisch so anspruchsvoll zu sein, dass die wachsenden Ketten schnell abbrechen und dieser Effekt nicht beobachtet werden kann.

Die Zusammensetzung der Polymere wurde aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere berechnet. Die Spektren sind jedoch sehr komplex und weisen eine Vielzahl von Signalen auf, wie aus Abbildung 7.14 ersichtlich ist. Die Signale des 1-Hexens ändern mit zunehmendem Norbornengehalt ihre chemische Verschiebung etwas und spalten auf. Die Nomenklatur der Atome erfolgt in Anlehnung an die Literatur nach Randall.<sup>[168]</sup>



**Abbildung 7.14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Hexen-Norbornen-Copolymeren, die mit dem syndiotaktisch polymerisierenden Metallocen  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  hergestellt wurden. a) 49 % Norbornengehalt, b) 14 % Norbornengehalt, c) Homopolymer von 1-Hexen.

Die Signale der äußersten Atome der Butylseitenketten ( $1\text{B}_4$  und  $2\text{B}_4$ ) sind deutlich von den übrigen getrennt und können zur Bestimmung des Hexengehalts dienen. Ferner ist keine Tendenz zu erkennen, dass im Bereich oberhalb von 45 ppm im Copolymer Hexensignale entstehen. Signale in dieser Region können daher nur vom Norbornen stammen. Für die folgenden Berechnungen wird davon ausgegangen, dass es sich um die Peaks der Atome C2 und C3 des Norbornens handelt.<sup>[125,126]</sup>

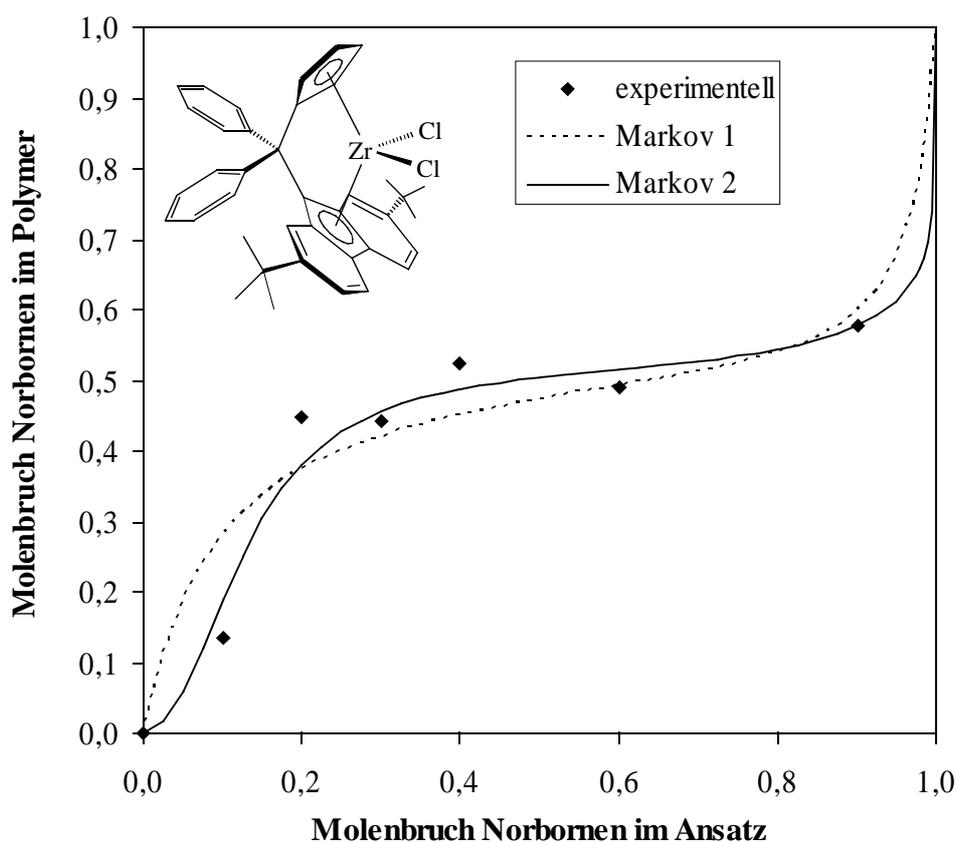
Ferner sind im Bereich von 11 ppm Signale beobachtbar, die auf Ethylseitenketten hindeuten. Diese wurden fehlerhaft insertierten Hexeneinheiten zugeordnet. Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung erfolgte deshalb mit den in Tabelle 7.4 angegebenen Integrationsbereichen nach der Formel

$$X_N = \frac{I_{N23}}{I_{N23} + I_{H1B4} + I_{H2B4} + I_{Eth}}$$

**Tabelle 7.4:** Integrationsbereiche für die Bestimmung des Norborneneinbaus in der Copolymerisation mit Propen.

<b>Name</b>	<b>Integrationsbereich</b>	<b>Herkunft</b>
I <sub>N23</sub>	56,0 – 44,8 ppm	Norbornen C2, C3
I <sub>H2B4</sub>	23,9 – 22,9 ppm	Hexen C6
I <sub>H1B4</sub>	14,4 – 13,6 ppm	Hexen C5
I <sub>Eth</sub>	11,2 – 10,0 ppm	Hexen C6

Das resultierende Copolymerisationsdiagramm ist in Abbildung 7.15 dargestellt, die errechneten Copolymerisationsparameter nach Markov 1. und 2. Ordnung sind in Tabelle 7.5 angegeben.



**Abbildung 7.15:** Copolymerisationsdiagramm von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tBu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in der Hexen-Norbornen-Copolymerisation.

**Tabelle 7.5:** Copolymerisationsparameter nach Markov für die Copolymerisation von 1-Hexen und Norbornen mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tBu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .

Modell	Copolymerisationsparameter		Zuverlässigkeit	
Markov 1	$r_N = 0,0566$	$r_H = 0,175$	$\chi^2 = 0,00831$	$R^2 = 0,862$
Markov 2	$r_{NN} = 0,00496$	$r_{NH} = 6 \cdot 10^{-5}$	$\chi^2 = 0,00325$	$R^2 = 0,966$
	$r_{HN} = 0,0593$	$r_{HH} = 681$		

In den NMR-Spektren sind Ethylverzweigungen in der Region um 11 ppm beobachtbar. Dies deutet auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hin, bei dem nicht nur 1,2-Insertionen ablaufen. Aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen Übergangszustände sind Umlagerungen sehr wahrscheinlich. Die Ethylverzweigungen lassen u. a. 1,4-Insertionen des Hexens vermuten. Dass sie auf eine Ringöffnung des Norbornens zurückzuführen sind, ist sehr unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wurden die Ethylsignale bei der Berechnung der Polymerzusammensetzung dem Hexen zugerechnet. Trotzdem ist es möglich, dass die errechneten Werte nicht korrekt sind. Denn

die dann ebenfalls denkbaren 1,6-Insertionen des Hexens bilden nur Methylengruppen und werden auf diese Weise nicht beachtet, was einen zu hohen Norborneneinbau andeutet. Ferner wurden keine Endgruppen berücksichtigt. Trotzdem lassen sich allgemeine Tendenzen gut erkennen.

Bei niedrigen Norbornengehalten im Ansatz wird dieses sehr viel besser eingebaut als 1-Hexen. In einem breiten Bereich von etwa 20 – 80 % Norbornen im Ansatz werden beide Monomere zu etwa 50 % ins Polymer eingebaut. Dies deutet ebenso wie das Produkt der Polymerisationsparameter  $r_N \cdot r_H = 0,01$  auf einen alternierenden Mechanismus hin. Dies ist überraschend, weil der Katalysator einerseits Hexenhomopolymere mit guten Aktivitäten liefern kann, andererseits aber bereits in der Ethen-Norbornen-Polymerisation Norbornenblöcke liefert. Es wären deshalb durchaus längere Blöcke beider Monomere zu erwarten gewesen. Offensichtlich ist deren Bildung aber langsamer als die Bildung alternierender Strukturen.

#### 7.2.4 Thermisches Verhalten

In Tabelle 7.6 sind die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Propen-Norbornen-Copolymere aufgelistet. Bis zu einem Norbornenanteil von 20 % im Ansatz steigt die Glasübergangstemperatur von den  $-31\text{ °C}$  des Polyhexens auf  $6\text{ °C}$  an. Danach ist ein sehr unstetiges Verhalten beobachtbar. Dieses kann auf die niedrigen molaren Massen von weniger als  $2000\text{ g/mol}$  zurückgeführt werden. In diesem Bereich wirken sich relativ kleine Änderungen der Molekülstruktur, wie z. B. der Einbau einer zusätzlichen Monomereinheit oder andere Verzweigungsgrade sehr gravierend aus. Schmelzpunkte konnten bei keinem Produkt beobachtet werden.

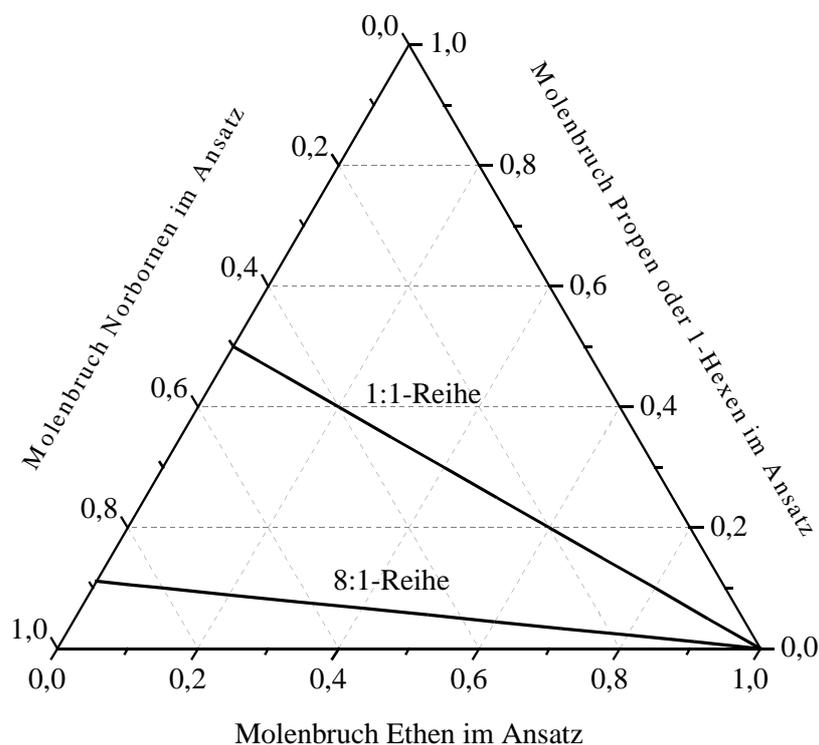
**Tabelle 7.6:** Glasübergangstemperaturen von Propen-Norbornen-Copolymeren. Alle Polymere wurden bei 30 °C in Toluol synthetisiert.

Metallocen	Cokatalysator	Molenbruch Norbornen		Glasübergangstemperatur [ °C]
		Ansatz	Polymer	
1	MAO	0	0	-31
1	MAO	0,10	0,13	-21
1	MAO	0,20	0,45	6
1	MAO	0,30	0,44	-10
1	MAO	0,40	0,52	3
1	MAO	0,60	0,48	-3
1	MAO	0,90	0,58	-14
1a	Borat/TIBA	0,50	0,53	30
tBu-CGC	Borat/TIBA	0,50	0,51	-19,2

### 7.3 Cycloolefin-Terpolymere

Es existieren bisher kaum Veröffentlichungen, die sich mit der Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und einem dritten Alken befassen. So gibt es einige wenige Berichte über die Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und Styrol.<sup>[169]</sup> Dagegen liegt eine relativ große Zahl von Untersuchungen zur Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornenderivaten wie z. B. 5-Ethyliden-2-norbornen zur Darstellung von EPDM vor.<sup>[170,171]</sup> Ferner wurden mehrfach Ergebnisse der Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und Norbornenderivaten beschrieben.<sup>[172,173]</sup>

In dieser Arbeit wurde die Synthese und das Verhalten von Terpolymeren aus Ethen, Norbornen und Propen bzw. Hexen untersucht. Der Ansatz kann durch die Variation der Konzentration von drei verschiedenen Monomeren in einem weiten Bereich variiert werden. Um die Vergleichbarkeit der Messreihen zu gewährleisten, wurde das Verhältnis von Norbornen und dem längeren 1-Alken konstant auf 1:1 oder 8:1 beschränkt und nur das Verhältnis zu Ethen variiert. Praktisch wurde so vorgegangen, dass zunächst die Gesamtmonomerkonzentration und der Molenbruch des Ethens im Ansatz festgelegt wurden. Der verbleibende Anteil Monomer wurde dann entsprechend dem geforderten Verhältnis auf Norbornen und Ethen aufgeteilt. Die Ansatzzusammensetzung der beiden Messreihen lag auf den beiden in Abbildung 7.16 dargestellten Geraden.



**Abbildung 7.16:** Visualisierung der Ansatzzusammensetzung in der Terpolymerisation von Ethen, 1-Alken und Norbornen

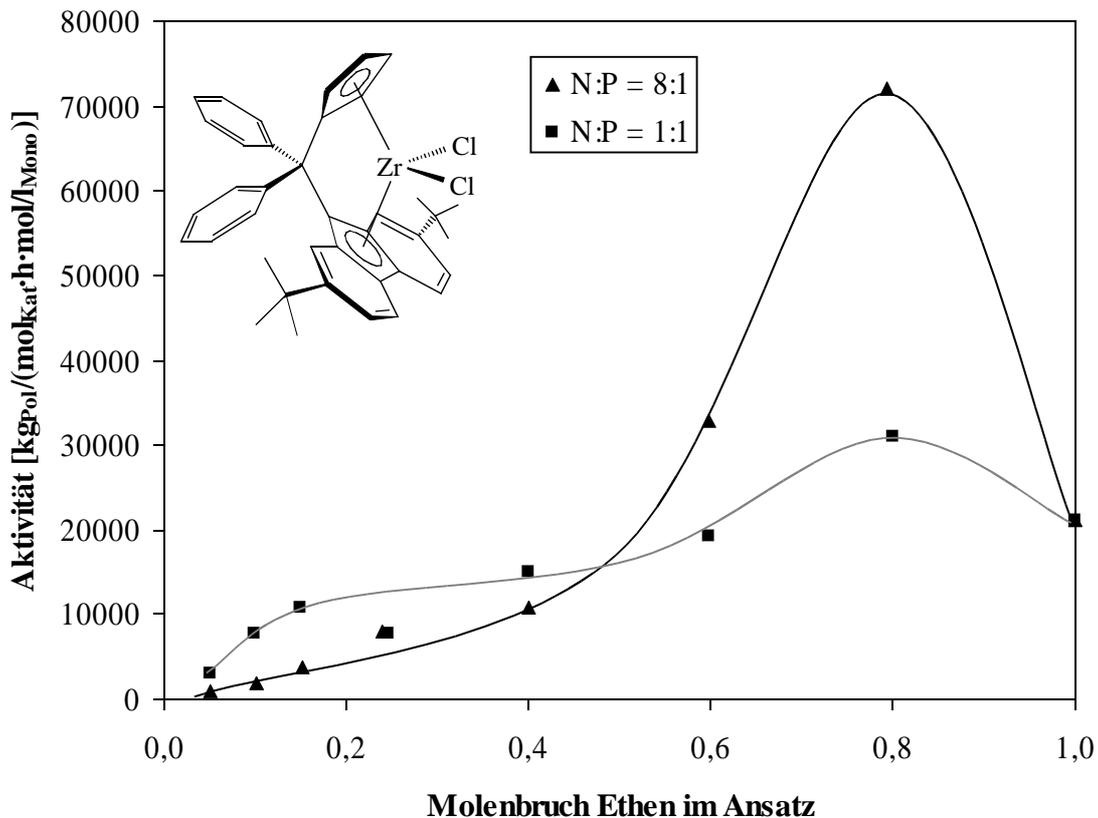
#### 7.4 Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation

Die Polymerisationen wurden mit den bereits in der Propen-Norbornen- und Hexen-Norbornen-Copolymerisation eingesetzten Katalysatoren  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{]ZrCl}_2/\text{MAO}$  (1) und  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{]TiCl}_2/\text{MAO}$  (tBuCGC) durchgeführt. Die Polymerisationsbedingungen wurden analog zu den Copolymerisationsversuchen gewählt:

Temperatur:	30 °C
Lösungsmittel:	Toluol
Gesamtvolumen des Ansatzes:	200 ml
Katalysatorkonzentration:	$(2,5 - 12,5) \cdot 10^{-6}$ mol/l, je nach Aktivität
Cokatalysator:	MAO 1900 : 1
Polymerisationszeit:	5 min – 3,3 h
Gesamtmonomerkonzentration:	0,9 – 3 mol/l, je nach Ethenanteil
Monomerenverhältnis:	N : P : E = 8 : 1 : x N : P : E = 1 : 1 : x

#### 7.4.1 Aktivitäten

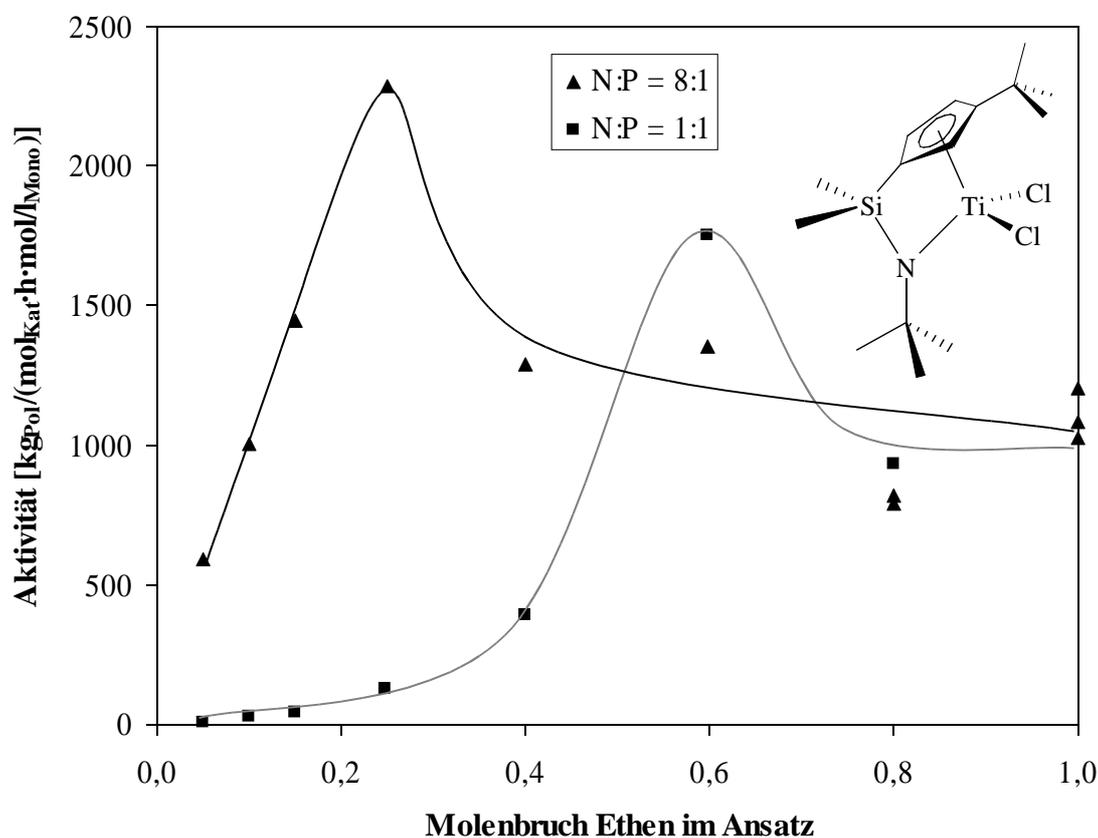
Beide Katalysatoren sind in der Terpolymerisation hochaktiv und bilden die gewünschten Produkte. Die Aktivität von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  ist in Abbildung 7.17 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist nur der Anteil des Ethens im Ansatz aufgetragen, die Anteile von Propen und Norbornen verteilen sich gemäß dem geforderten Verhältnis von 1:1 bzw. 8:1 auf den Rest. In der Ethenhomopolymerisation beträgt die Katalysatoraktivität  $21000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$ . Die Zugabe geringer Mengen Propen und Norbornen führt zu einem Comonomereffekt mit deutlicher Aktivitätssteigerung. Bei einer Ansatzzusammensetzung von 80 % Ethen, 10 % Norbornen und 10 % Propen (1:1-Reihe) beträgt die Aktivität bereits  $31000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$ , während sie sich bei 80 % Ethen, 17,8 % Norbornen und 2,2 % Propen (8:1-Reihe) im Ansatz auf  $72000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  mehr als verdreifacht. Bei weiterer Zugabe der Comonomeren sinkt die Katalysatoraktivität wieder deutlich ab, liegt bei nur noch 40 % Ethen im Ansatz aber immer noch auf einem Niveau, welches mit dem der Ethenhomopolymerisation vergleichbar ist. Bei nur noch 5 % Ethen im Ansatz polymerisiert das Zirconocen in der 1:1-Reihe (47,5 % Norbornen, 47,5 % Propen) mit  $3000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$ . In der 8:1-Reihe mit dann 84,4 % Norbornen und 10,6 % Propen im Ansatz liegt die Aktivität deutlich niedriger bei nur  $830 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$ .



**Abbildung 7.17:** Aktivität von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in der Terpolymerisation Ethen, Propen und Norbornen. Das Verhältnis von Norbornen und Propen wurde in zwei Messreihen konstant gehalten und nur der Ethenanteil variiert.

Auch mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  ist in der Terpolymerisation ein starker Comonomereffekt vorhanden, wie aus Abbildung 7.18 ersichtlich ist. Die Aktivität der Ethenhomopolymerisation beträgt hier etwa  $1100 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ . Die Aktivitätsmaxima sind bei deutlich niedrigeren Ethengehalten im Ansatz zu finden als mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ . In der 1:1-Reihe liegt das Maximum bei einer Ansatzzusammensetzung von 60 % Ethen, 20 % Norbornen und 20 % Propen bei  $1800 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ . Mit weiter sinkendem Ethenanteil fällt die Aktivität kontinuierlich bis auf  $9 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  bei 5 % Ethen, 47,5 % Norbornen und 47,5 % Propen ab. Die 8:1-Reihe erreicht ihr Aktivitätsmaximum von  $2300 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$  bei etwa 25 % Ethen, 66,7 % Norbornen und 8,3 % Propen im Ansatz. Selbst bei nur noch 5 % Ethen sowie 84,4 % Norbornen und 10,6 % Propen im Ansatz liegt die Katalysatoraktivität noch immer auf dem relativ hohen Niveau von  $600 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Mono}})$ , verglichen mit der Ethenhomopolymerisation. Die selbst bei geringem Ethenanteil deutlich größeren Aktivitäten als in der Propen-Norbornen-Copolymerisation zeigen,

wie wichtig die Funktion des Ethens als Spacer zwischen zwei sterisch anspruchsvollen Gruppen ist.

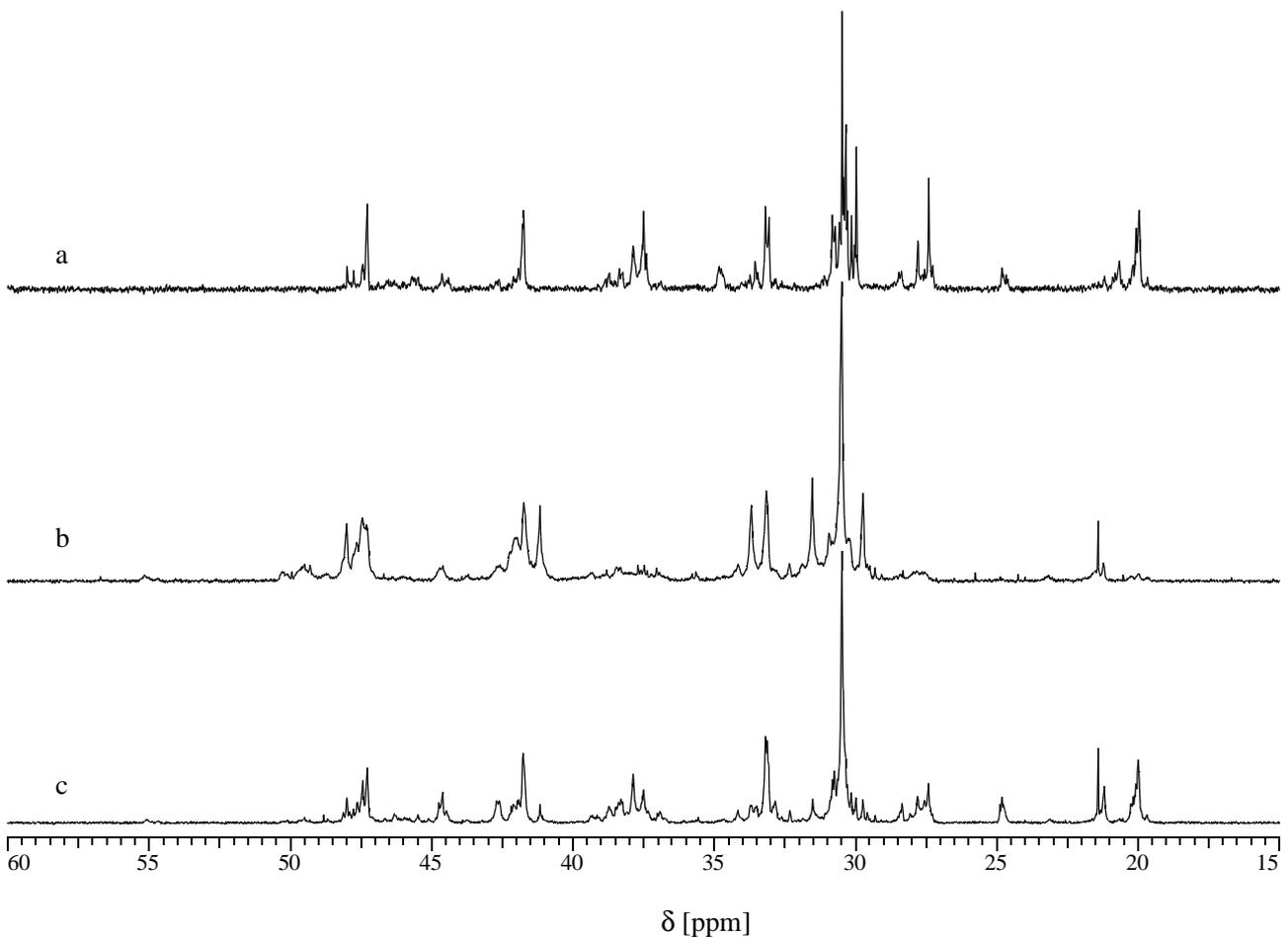


**Abbildung 7.18:** Aktivität von  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-'BuCp})(\text{N}'\text{Bu})\text{]TiCl}_2/\text{MAO}$  in der Terpolymerisation Ethen, Propen und Norbornen. Das Verhältnis von Norbornen und Propen wurde in zwei Messreihen konstant gehalten und nur der Ethenanteil variiert.

#### 7.4.2 Mikrostrukturen

Während bei sehr geringen Einbauraten von Propen und Norbornen noch von isolierten Einheiten im Polymer ausgegangen werden kann, ist dies bei höherem Comonomergehalt nicht mehr der Fall. Die NMR-Spektren werden deshalb mit zunehmendem Einbau der größeren Monomeren Propen und Norbornen deutlich komplexer. In Abbildung 7.19 sind die Spektren dreier Terpolymere dargestellt, die mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-'BuCp})(\text{N}'\text{Bu})\text{]TiCl}_2/\text{MAO}$  und  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-'Bu}_2\text{Flu})\text{]ZrCl}_2/\text{MAO}$  synthetisiert wurden und etwa 50 mol% Ethen enthalten. Polymer a) und c) sind etwa gleich zusammengesetzt, zeigen aber deutliche Unterschiede im Spektrum. So zeigt a) im Methylbereich nur um 20 ppm starke Signale, während bei c) die Methylsignale in zwei etwa gleich große

Signalgruppen bei 20 und 21 ppm aufspalten. Polymer b) wurde mit dem gleichen Katalysator wie c) hergestellt, weist aber ein deutlich kleineres N/P-Verhältnis auf. Dies führt dazu, dass wiederum nur ein Methylsignal bei 21,4 ppm beobachtbar ist. Aber auch die Methylen- und Methinsignale zeigen eine Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator wie die Signale von a) und c) im Bereich von 35 – 45 ppm zeigen.



**Abbildung 7.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymeren, die mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt wurden.

- a)  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^i\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$ ; Zusammensetzung: 51 % Ethen, 34 % Propen, 15 % Norbornen.  
 b)  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ; Zusammensetzung: 50 % Ethen, 14 % Propen 36 % Norbornen.  
 c)  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ; Zusammensetzung: 47 % Ethen, 35 % Propen, 18 % Norbornen.

Im Spektrum von Abbildung 7.19 a) sind praktisch keine Norbornenblöcke enthalten, während die kleinen Signale bei 50 und 55 ppm in Abbildung 7.19 b) und c) bei den mit

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{]ZrCl}_2$  hergestellten Polymeren auf Norbornenblöcke hindeuten. Der Halbsandwichkomplex  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{]TiCl}_2$  baut also Propen und Norbornen wenn möglich nicht benachbart ein. Dagegen kann  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{]ZrCl}_2$  auch in Gegenwart von Ethen sowohl Norbornen- und Propenblöcke als auch Norbornen-Propen-Blöcke erzeugen.

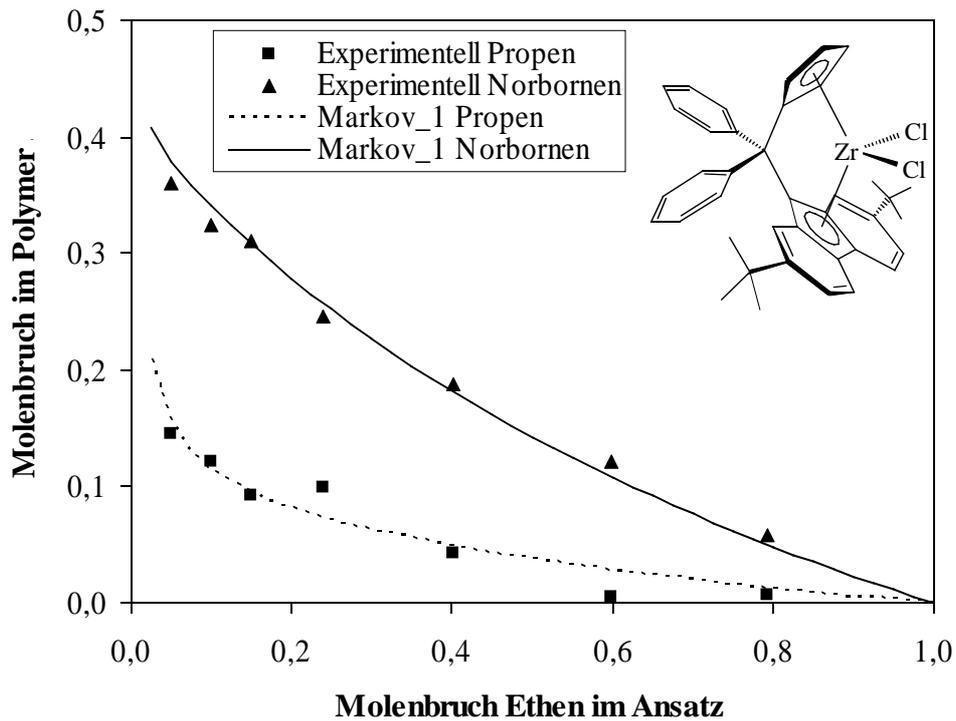
Der Propengehalt  $X_P$  der Terpolymere wurde aus dem Integral der Methylsignale  $I_{\text{Me}}$  zwischen 17 und 23 ppm berechnet. Analog wurde der Norborneneinbau  $X_N$  aus dem Integral  $I_{\text{N23}}$  der Signale des C2 und C3 im Bereich von 58,5 bis 44,8 ppm bestimmt. Der Ethengehalt  $X_E$  wurde dann indirekt aus den beiden anderen und dem Gesamtintegral  $I_{\text{ges}}$  ermittelt.

$$X_P = \frac{I_{\text{Me}}}{I_{\text{Me}} + \frac{1}{2} I_{\text{N23}} + \frac{1}{2} \left( I_{\text{ges}} - 3I_{\text{Me}} - \frac{7}{2} I_{\text{N23}} \right)}$$

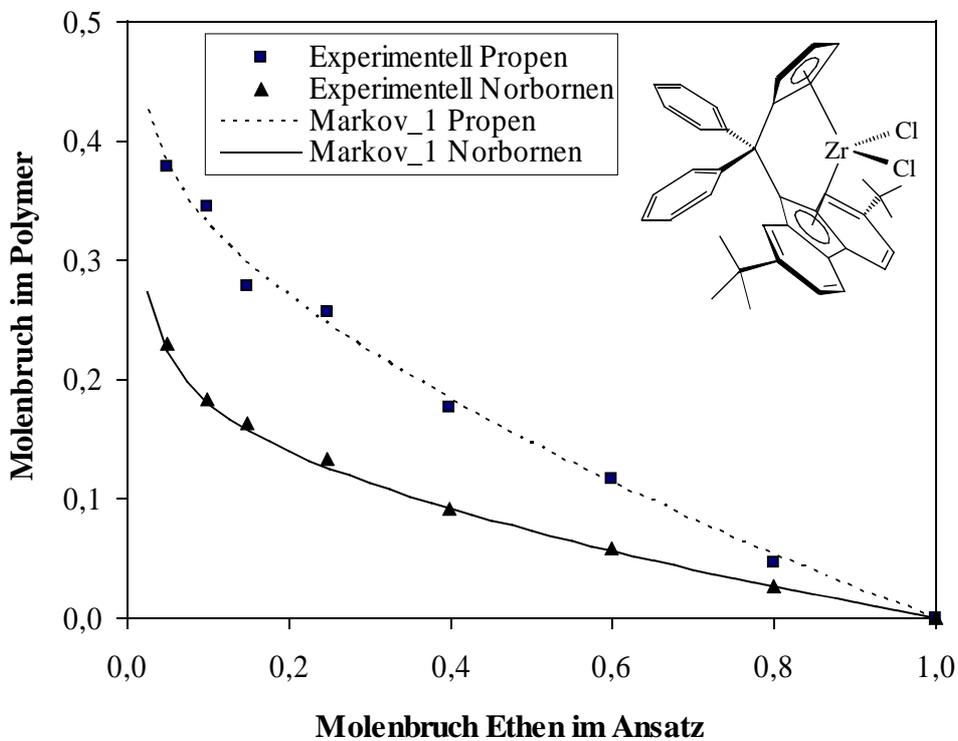
$$X_N = \frac{\frac{1}{2} I_{\text{N23}}}{I_{\text{Me}} + \frac{1}{2} I_{\text{N23}} + \frac{1}{2} \left( I_{\text{ges}} - 3I_{\text{Me}} - \frac{7}{2} I_{\text{N23}} \right)}$$

Die auf diese Weise ermittelten Einbauraten von Propen und Norbornen sind für  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{]ZrCl}_2$  in der 8:1- und der 1:1-Reihe in den Abbildungen 7.20 und 7.21 dargestellt. Für die Berechnung der Ausgleichskurven wurden die Terpolymerisationsgleichungen nach Markov 1. Ordnung verwendet (Glg. 5.8 und 5.9, S. 53). Zur Anpassung der Parameter an die Messwerte diente das Programm Origin Pro 7.5G. Die auf diese Weise bestimmten Terpolymerisationsparameter sind in Tabelle 7.7 angegeben.

In der 8:1-Reihe wird Norbornen aufgrund seines größeren Anteils am Ansatz stärker eingebaut als Propen. Allerdings liegt das Verhältnis N:P im Polymer nur bei etwa 2 – 4 und ist deutlich kleiner als im Ansatz. Auch in der 1:1-Reihe wird das Propen verglichen mit dem Norbornen besser ins Polymer insertiert und weist einen etwa doppelt so großen Molenbruch auf. Dies zeigt sich auch in den Terpolymerisationsparametern;  $r_{\text{EP}}$  ist etwa halb so groß wie  $r_{\text{EN}}$ . Beim Anpassen der Parameter zeigte sich, dass eine große Abhängigkeit von den Parametern  $r_{\text{EP}}$ ,  $r_{\text{EN}}$  und  $r_{\text{PE}}$  gegeben war, die Zahlenwerte der übrigen drei Parameter hatten nur einen geringen Einfluss auf die Güte der Anpassung. Die kann daran liegen, dass die Polymere noch einen großen Anteil Ethen enthalten und die anderen Comonomeren nur wenige Blöcke ausbilden.



**Abbildung 7.20:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 8:1:X.



**Abbildung 7.21:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 1:1:X.

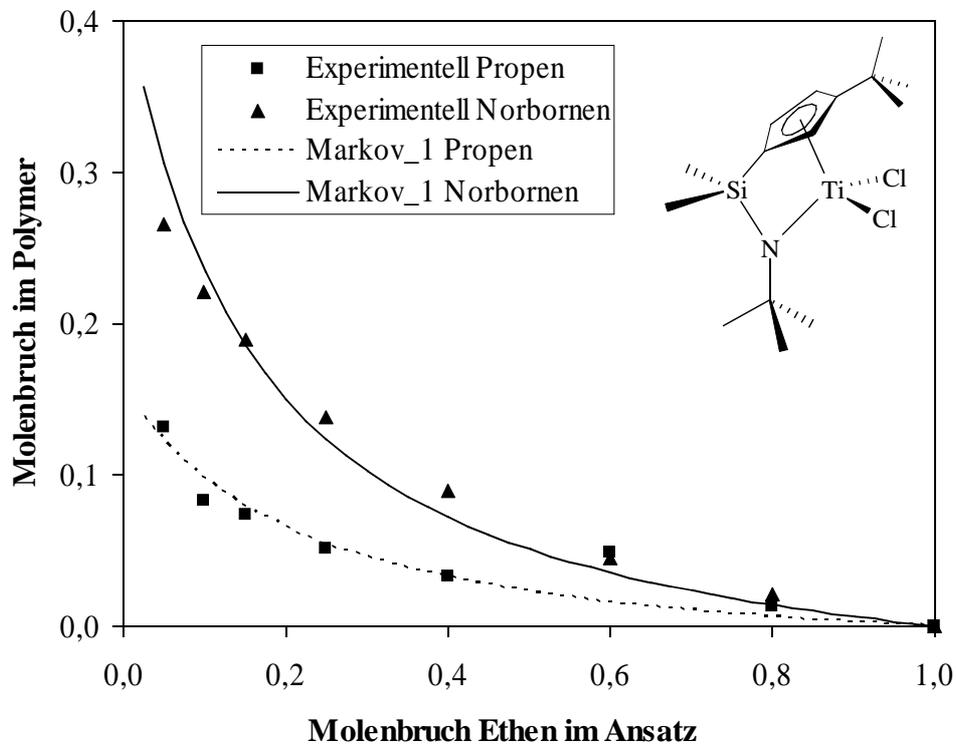
**Tabelle 7.7:** Terpolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung für die Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ .

Terpolymerisationsparameter	Vergleichswert aus Copolymerisation
$r_{\text{EP}} = 2,00$	3,46 (berechnet aus Einbauraten von A. Hopf <sup>[149]</sup> )
$r_{\text{EN}} = 4,06$	4,69 <sup>[125]</sup>
$r_{\text{PE}} = 0,0133$	0,236 (berechnet aus Einbauraten von A. Hopf <sup>[149]</sup> )
$r_{\text{PN}} = 0,278$	0,399 (vgl. Tabelle 7.2, S. 66)
$r_{\text{NE}} = 2,07 \cdot 10^{-6}$	0,0097 <sup>[125]</sup>
$r_{\text{NP}} = 1,81 \cdot 10^{-5}$	0,267 (vgl. Tabelle 7.2, S. 66)
$\chi^2 = 0,00016$	
$R^2 = 0,989$	

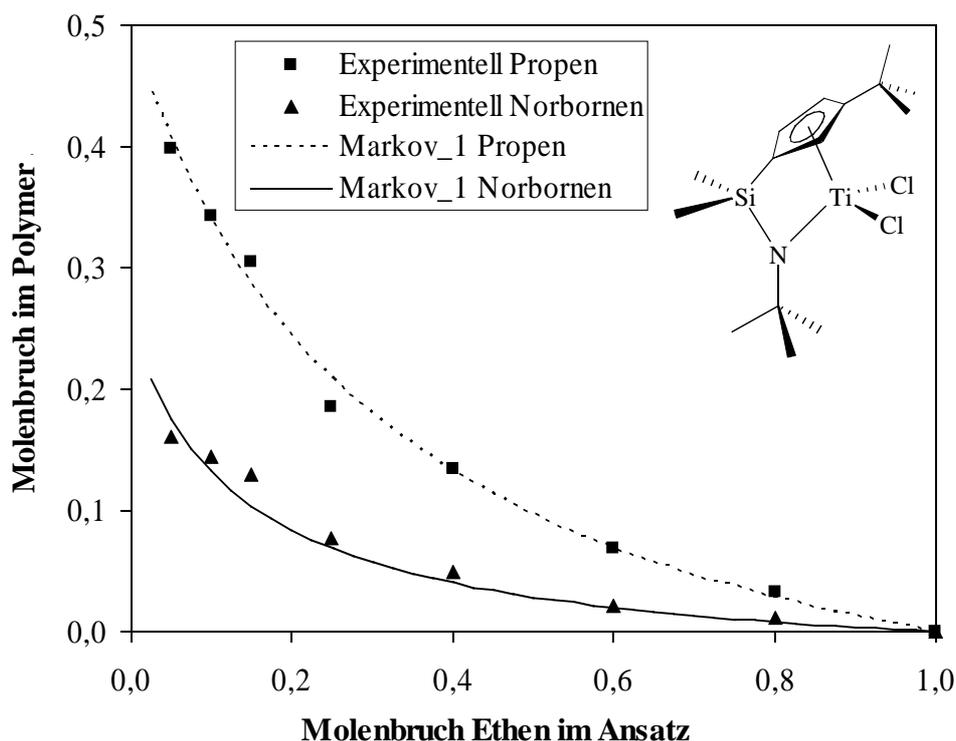
Während  $r_{\text{EN}}$  etwa so groß ist, wie schon in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation gefunden wurde, ist  $r_{\text{EP}}$  etwas kleiner als der Wert aus der entsprechenden Copolymerisation. Die anderen Parameter weichen deutlich ab. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Terpolymerisation nicht einfach als eine Kopplung von drei Copolymerisationen aufgefasst werden kann. Es muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass insbesondere die Parameter  $r_{\text{NE}}$  und  $r_{\text{NP}}$  nur einen geringen Einfluss auf die Güte der Regression haben. Deshalb können sie durch das verwendete Näherungsverfahren nicht exakt bestimmt werden. Trotzdem kann das Verhalten von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  in der Terpolymerisation mit Markov-Statistik 1. Ordnung sehr gut beschrieben werden.

In den Abbildungen 7.22 und 7.23 ist das Einbauverhalten von  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}i\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$  in der 8:1- und der 1:1-Reihe abgebildet. Die Ausgleichskurven wurden wiederum mittels der Terpolymerisationsgleichungen nach Markov-Statistik 1. Ordnung und angepassten Parametern berechnet. Die Terpolymerisationsparameter sind in Tabelle 7.8 angegeben. Bei diesem Katalysator steigt der Comonomergehalt im Polymer erst mit niedrigen Ethenanteilen im Ansatz deutlich an. Propen wird wiederum deutlich besser eingebaut. Liegt das Verhältnis N:P im Ansatz bei 8:1, so beträgt es im Polymer nur noch etwa 2:1, bei einem Ansatzverhältnis von N:P = 1:1 ist im Polymer 2 – 4 mal mehr Norbornen als Propen enthalten. Das hier beobachtete Verhalten stimmt gut mit den Ergebnissen aus der Copolymerisation von Propen und Norbornen überein, bei der Norbornen ebenfalls schlechter als Propen ins Polymer eingebaut wird. Dieses Verhalten kann durch den

großen sterischen Anspruch des Norbornens und der *tert*-Butylgruppen am Halbsandwichkomplex erklärt werden.



**Abbildung 7.22:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 8:1:X.



**Abbildung 7.23:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 1:1:X.

**Tabelle 7.8:** Parameter nach Markov 1. Ordnung für die Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornen mit  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$ .

Terpolymerisationsparameter	Vergleichswert aus Copolymerisation
$r_{EP} = 4,17$	-
$r_{EN} = 15,37$	15,1 <sup>[125]</sup>
$r_{PE} = 0,126$	-
$r_{PN} = 1,47$	0,48 (vgl. Tabelle 7.3, S. 68)
$r_{NE} = 8,0 \cdot 10^{-16}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$ <sup>[125]</sup>
$r_{NP} = 0,10$	0,10 (vgl. Tabelle 7.3, S. 68)
$\chi^2 = 0,00027$	
$R^2 = 0,980$	

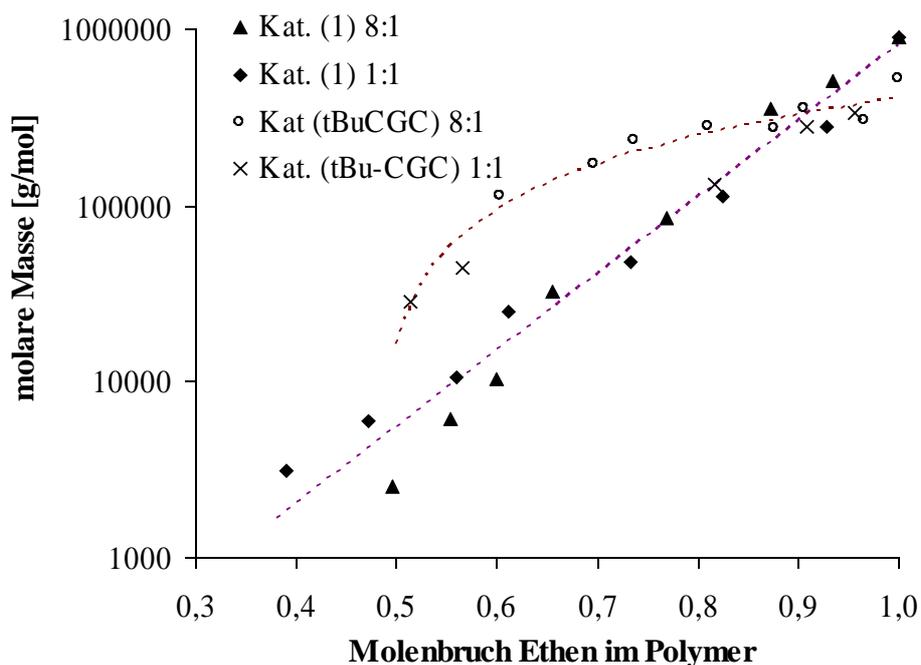
Selbst bei hohen Gehalten von Propen und Norbornen im Ansatz enthalten die Polymere noch große Mengen Ethen. Die Parameter  $r_{EP}$  und  $r_{EN}$  haben deshalb den größten Einfluss auf das Terpolymerisationsverhalten und spiegeln den deutlich schlechteren Einbau des Norbornens ebenfalls wieder. Der Parameter  $r_{EN}$  für die Bevorzugung von Ethen gegenüber Norbornen liegt sehr nahe an dem der Ethen-Norbornen-Copolymerisation und ist mehr als dreimal größer als  $r_{EP}$ . Ferner zeigt der sehr kleine Wert von  $r_{NE} = 8,0 \cdot 10^{-16}$ , dass nahezu keine Norbornenblöcke zu erwarten

sind. Allerdings ist auch hier aufgrund der nahezu nicht vorhandenen NP- und NN-Blöcke die Konvergenz des Levenberg-Marquardt-Algorithmus der verwendeten Software für  $r_{NE}$  und  $r_{NP}$  sehr schlecht, sodass diese beiden Werte sehr unsicher sind. Dies gilt jedoch nur für diese beiden Parameter, insgesamt wird das Verhalten von  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}i\text{BuCp})(N^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$  sehr gut durch die Terpolymerisationsgleichung nach Markov 1. Ordnung beschrieben.

### 7.4.3 Molare Massen

Die molaren Massen der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymere wurden mittels Viskosimetrie ermittelt. Da für die Terpolymere keine Mark-Houwink-Konstanten bekannt sind, wurden alle molaren Massen unter Verwendung der Konstanten von Polyethen aus dem gemessenen Staudinger-Index errechnet. Durch den Norborneneinbau werden die Polymere starrer als dies in Polypropen der Fall wäre. Die Ethylensequenzen sind wiederum sehr flexibel, weisen aber keine Seitengruppen auf. Deshalb ist davon auszugehen, dass die in Abbildung 7.24 angegebenen Werte von den tatsächlichen Molmassen abweichen. Allerdings sollten sich Tendenzen gut bestimmen lassen.

Die ermittelten molaren Massen variieren über einen großen Bereich von 3 000 – 800 000 g/mol. Es fällt auf, dass sie dabei praktisch nur vom verwendeten Katalysator und dem Ethengehalt des Polymers abhängen. Das Verhältnis von Propen und Norbornen im Polymer hat keinen Einfluss. Das Metallocen  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (1) zeigt einen exponentiellen Anstieg der molaren Masse von 3000 g/mol bei 39 % Ethen im Polymer auf 800 000 g/mol im Polyethen. Die Massen der mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}i\text{BuCp})(N^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) hergestellten Polymere liegen meist höher und variieren zwischen 29 000 g/mol bei 51 % Ethengehalt und 530 000 g/mol im Polyethen. Die Werte sind deutlich höher als in Propen-Norbornen-Copolymeren, was auf die Spacerfunktion des gut insertierbaren Ethens zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 7.24:** Viskositätsmittel der molaren Masse von Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymeren.

#### 7.4.4 Thermisches Verhalten

Die Schmelzpunkte der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymere sind in Abbildung 7.25 dargestellt, die entsprechenden Schmelzenthalpien in Abbildung 7.26. Der Schmelzpunkt steigt linear mit zunehmendem Ethengehalt im Polymer an und ist vollkommen unabhängig vom Verhältnis zwischen Propen und Norbornen im Polymer. Er liegt bei 136 – 138 °C im Falle reines Polyethens und sinkt bis auf 7°C bei einem Ethengehalt von 74 % ab. Dieser extrem niedrige Schmelzpunkt kann jedoch nur beobachtet werden, wenn mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}t\text{BuCp})(N^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) polymerisiert wird. Mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (1) ist unterhalb von 83 % Ethengehalt keine kristalline Phase mehr vorhanden.

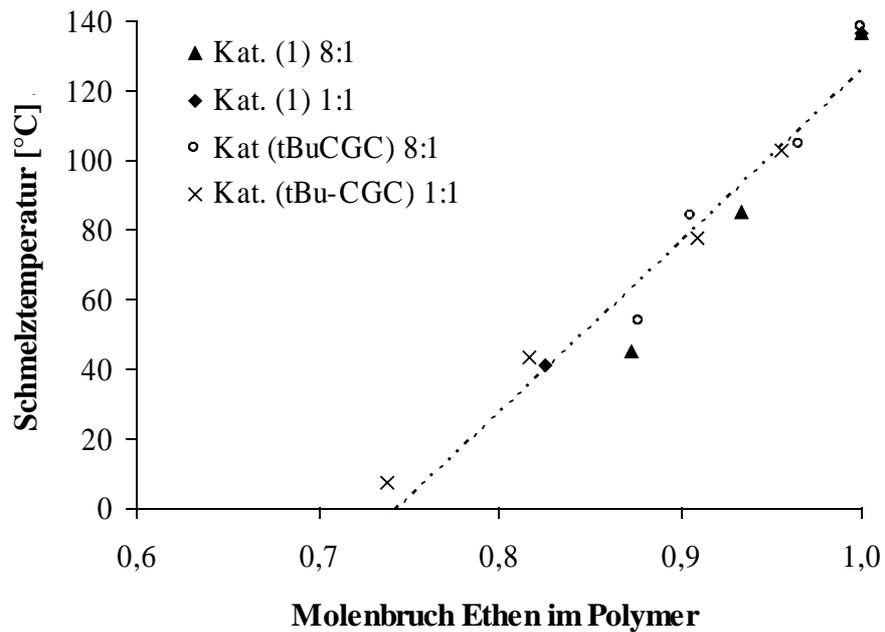


Abbildung 7.25: Schmelzpunkte der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymeren.

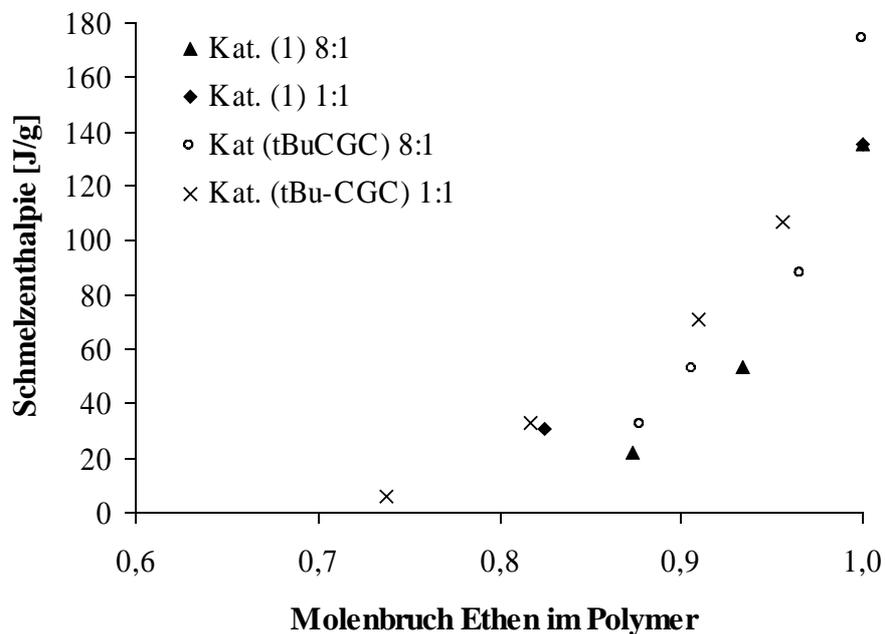


Abbildung 7.26: Schmelzenthalpie von Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymeren.

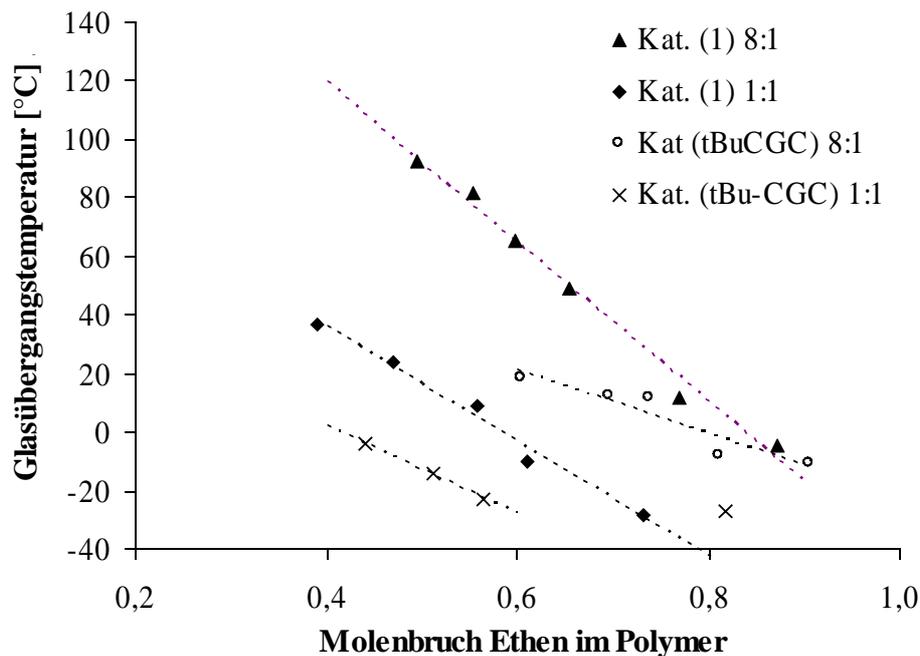
Die Ausgleichsgrade für die Schmelzpunkte  $T_m$  bei gegebenem Molenbruch Ethen  $X_E$  ergibt sich zu:

$$T_m = 491,7 \text{ °C} \cdot X_E - 365,9 \text{ °C}$$

$$R = 0,970$$

Die Unabhängigkeit des Schmelzpunktes von der exakten Polymerzusammensetzung zeigt, dass für das Schmelzverhalten der Terpolymere nur die Kristallisation der Ethylensegmente von Bedeutung ist. Jegliche Störung der regelmäßigen Struktur durch andere Monomereinheiten führt zu einer Abnahme der Schmelztemperatur, unabhängig von deren Art. Dies zeigt sich auch in den Schmelzenthalpien, die mit sinkendem Ethengehalt des Polymers ebenfalls stark abnehmen und bei etwa 70 % Ethen gegen Null gehen. Dieses Verhalten kann auf kürzer werdende Ethylensegmente zurückgeführt werden.

Allerdings sind bei den Schmelzenthalpien deutlichere Unterschiede zwischen den Polymeren feststellbar, sodass keine einheitliche Ausgleichsgerade bestimmt werden kann. Jede Messreihe für sich zeigt wiederum ein nahezu lineares Verhalten. Die Schmelzenthalpie zeigt also eine geringe Abhängigkeit von der Art der Störung, die Schmelztemperatur hingegen nicht.



**Abbildung 7.27:** Glasübergangstemperatur von Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymeren.

Die in Abbildung 7.27 aufgetragenen Glasübergangstemperaturen zeigen für jede Messreihe ein individuelles Verhalten, welches aber jeweils gut durch eine lineare Abhängigkeit beschrieben werden kann. Je nach Ansatzzusammensetzung und Katalysator können Kunststoffe mit Glaspunkten zwischen +92 und -27 °C erhalten werden. Die Polymere mit höherem Norbornen/Propen-Verhältnis (8:1-Reihen) zeigen stets höhere Übergangstemperaturen als die mit

dem gleichen Katalysator hergestellten Polymere der 1:1-Reihen. Ferner liefert  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (1) tendenziell Polymere mit höheren Glaspunkten als  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC). Dies könnte an den etwas höheren Norbornen/Propen-Verhältnissen liegen, die (1) liefert und an dessen Eigenschaft, Blöcke der größeren Monomere zu bilden.

## 7.5 Ethen-(1-Hexen)-Norbornen-Terpolymerisation

Die Terpolymerisationen von Ethen mit 1-Hexen und Norbornen wurden analog zu den entsprechenden Terpolymerisationen mit Propen unter Verwendung von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (1) und  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) als Katalysator durchgeführt.

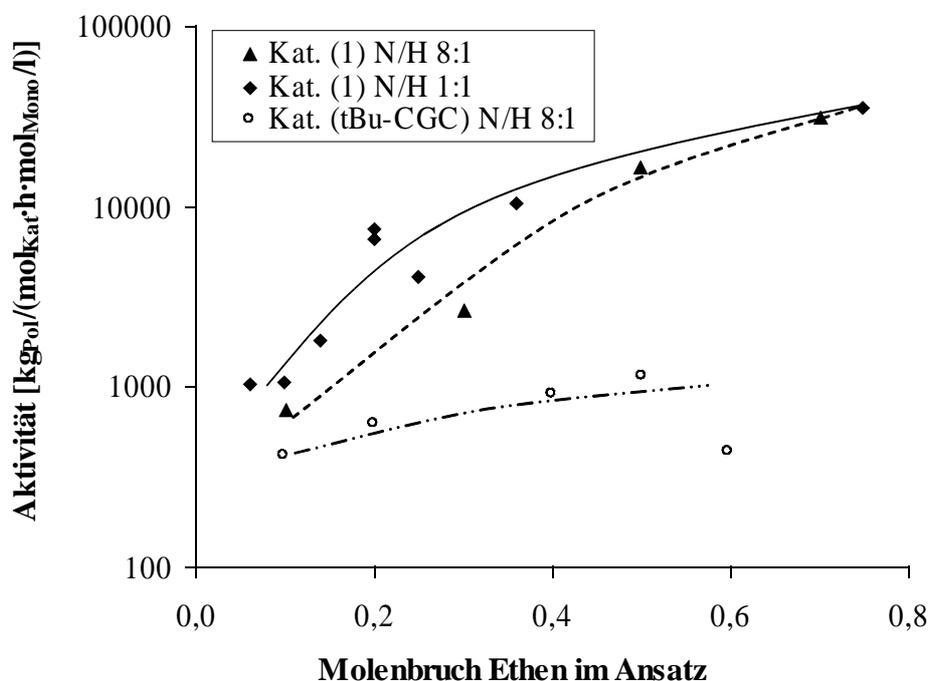
Temperatur:	30 °C
Lösungsmittel:	Toluol
Gesamtvolumen des Ansatzes:	200 ml
Katalysatorkonzentration:	$(2,5 - 15) \cdot 10^{-6}$ mol/l, je nach Aktivität
Cokatalysator:	MAO 3900 : 1
Polymerisationszeit:	10 min – 1,5 h
Gesamtmonomerkonzentration:	1 – 2 mol/l, je nach Ethenanteil.
Monomerverhältnis:	N : H : E = 8 : 1 : X N : H : E = 1 : 1 : X

### 7.5.1 Aktivitäten

Wie Abbildung 7.28 zeigt, ist die Aktivität von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (1) hauptsächlich vom Ethenanteil im Ansatz abhängig, das Verhältnis Norbornen/1-Hexen hat nur geringen Einfluss. In der 8:1-Reihe steigt die Aktivität von  $740 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  bei 10 % Ethen im Ansatz auf  $31\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  an, während im gleichen Intervall bei der 1:1-Reihe eine Zunahme von  $1000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  auf etwa  $35\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  zu beobachten ist. Die Aktivitäten sind somit kleiner als in der Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornen, bei der Aktivitäten von bis zu  $70\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  erreicht werden.

Die Aktivität von  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (tBu-CGC) ist nochmals deutlich niedriger und steigt ebenfalls mit dem Ethenanteil an. Bei 10 % Ethen im Ansatz liegt sie bei  $400 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  und steigt auf  $1100 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Mono}})$  bei 50 % Ethen im Ansatz

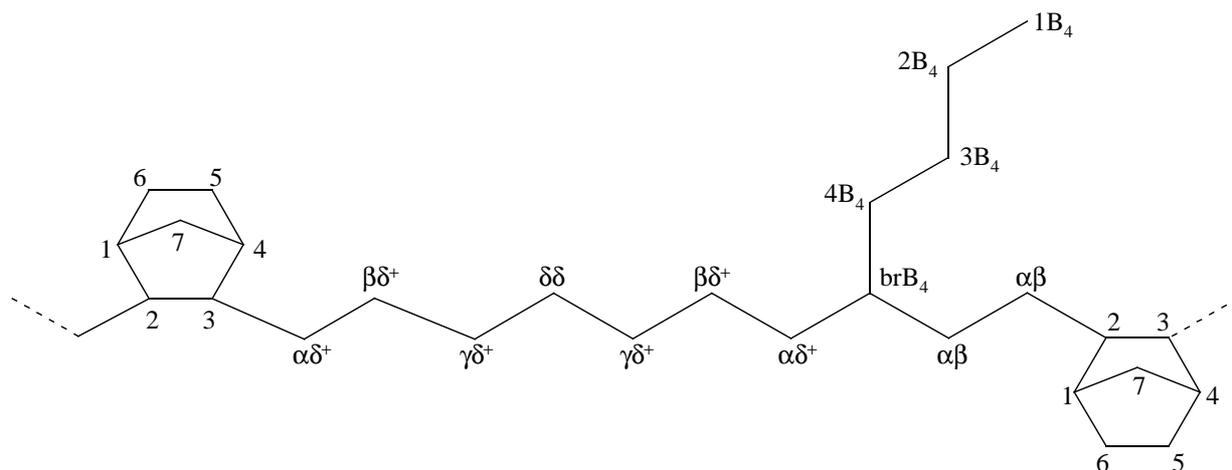
an. Vergleicht man diese Werte mit denen der Copolymerisation von Norbornen und 1-Hexen, so wird deutlich, wie wichtig die Funktion des Ethens als Spacer ist.



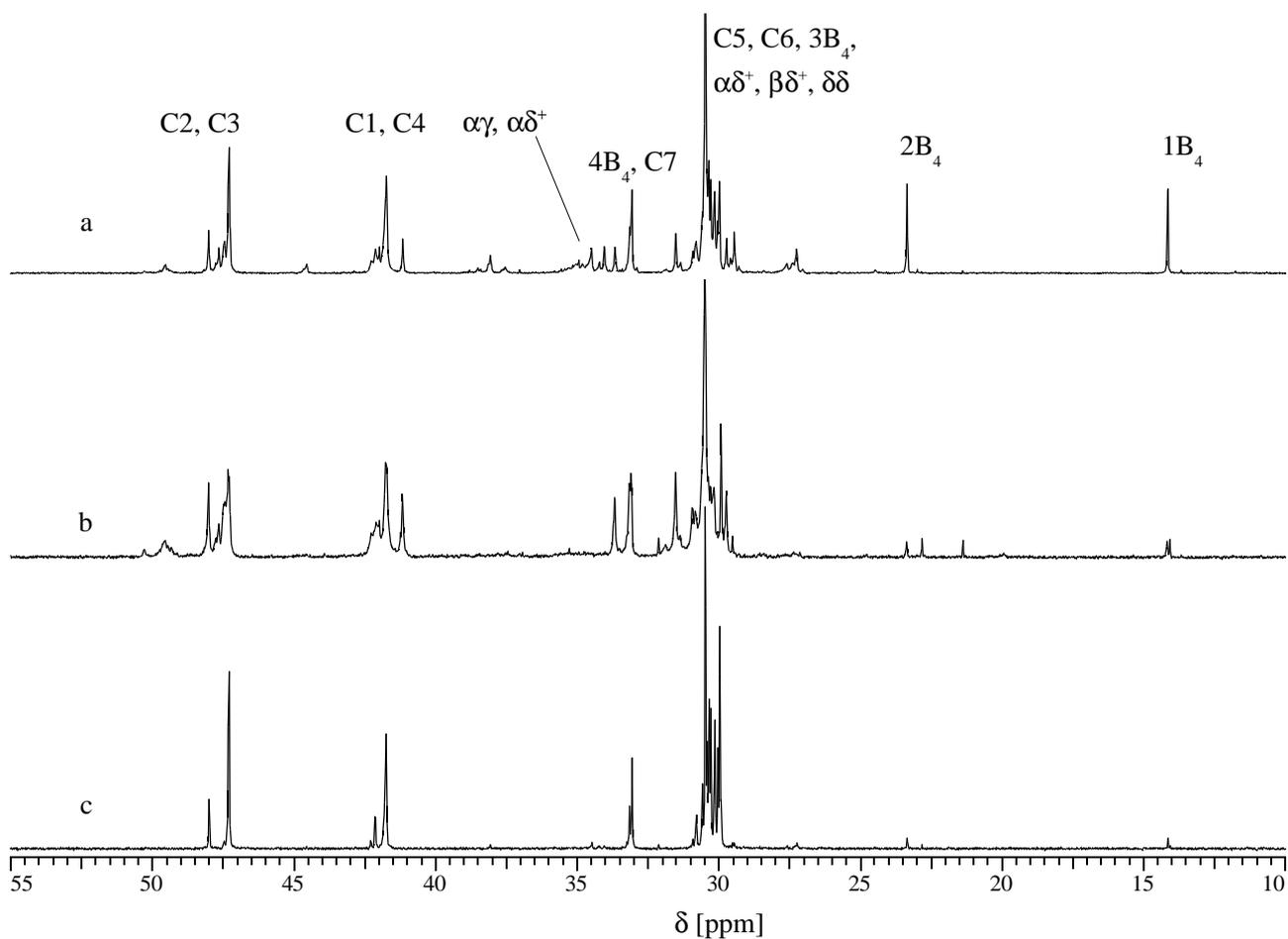
**Abbildung 7.28:** Aktivität von und in der Terpolymerisation von Ethen, 1-Hexen und Norbornen bei Ansatzzusammensetzungen von N:H:E = 8:1:X und 1:1:X.

### 7.5.2 Mikrostruktur

Ähnlich wie in der Terpolymerisation mit Propen kann bei geringen Einbauraten der größeren Monomeren näherungsweise von isoliertem Einbau ausgegangen werden. Die Bezeichnung der Atome erfolgt entsprechend der Literatur<sup>[125,126,168]</sup> und ist in Abbildung 7.29 verdeutlicht. In Abbildung 7.30 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren ausgewählter Terpolymere wiedergegeben. Selbst bei Ethengehalten von nur 60 % sind deutlich voneinander getrennte Signalgruppen vorhanden.



**Abbildung 7.29:** Benennung der Atome in EHN-Terpolymeren.



**Abbildung 7.30:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausgewählter Terpolymere folgender Zusammensetzung:

a) 64 % Ethen, 9 % Hexen, 27 % Norbornen, hergestellt mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ .

b) 61 % Ethen, 3 % Hexen, 36 % Norbornen, hergestellt mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ .

c) 77 % Ethen, 2 % Hexen, 21 % Norbornen, hergestellt mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$ .

Die Bestimmung der Polymerzusammensetzung erfolgte mit den in Tabelle 7.9 angegebenen Integrationsintervallen  $I_X$  und den angegebenen Gleichungen.

**Tabelle 7.9:** Zuordnung der Integrationsbereiche zur Bestimmung der Zusammensetzung von EHN-Terpolymeren.<sup>[125,126,168]</sup>

$\delta$ [ppm]	Zuordnung	Name
55 – 44,8	Norbornen C2, C3	$I_{N23}$
(35,0 – 34,5) + (32,8 – 27,0)	C5, C6, 3B <sub>4</sub> , 2·E	$I_{E'}$
23,3 + 14,1	2B <sub>4</sub> , 1B <sub>4</sub>	$I_H$

$$X_E = \frac{I_{E'} - I_{N23} - \frac{1}{2} I_H}{I_{E'} + \frac{1}{2} I_H}$$

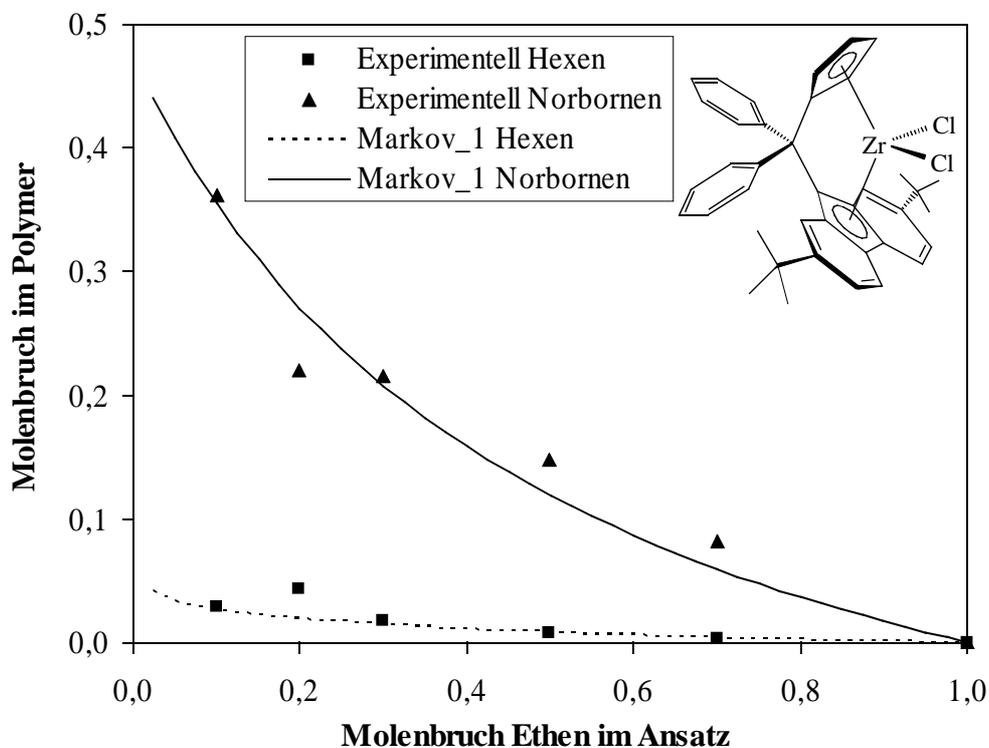
$$X_H = \frac{I_H}{I_{E'} + \frac{1}{2} I_H}$$

$$X_N = \frac{I_{N23}}{I_{E'} + \frac{1}{2} I_H}$$

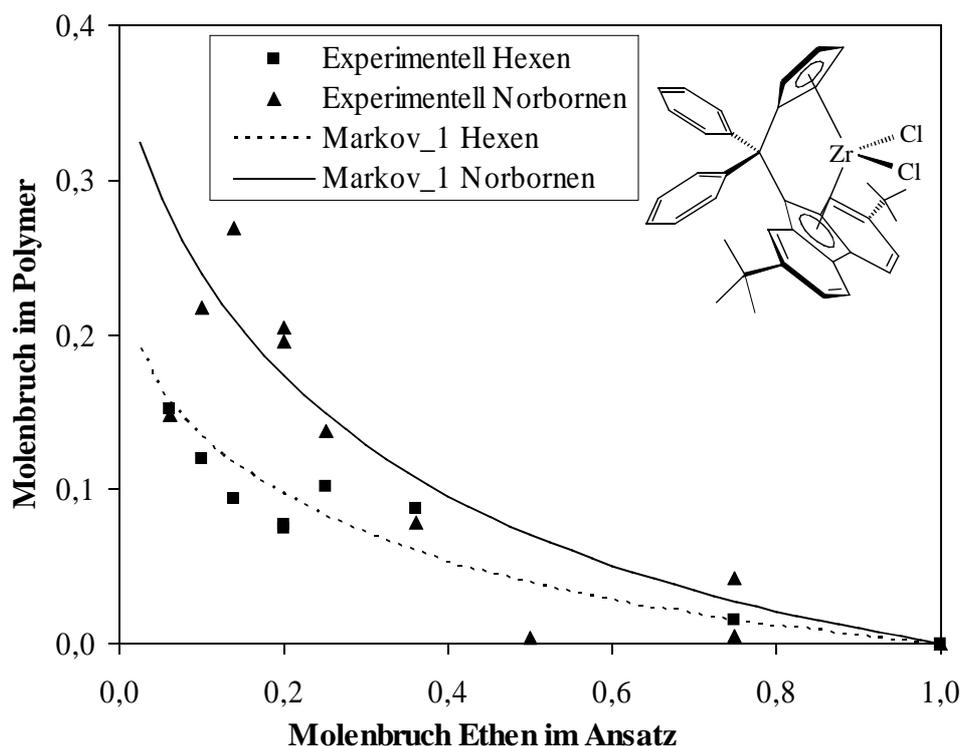
Wie in den Abbildungen 7.31 und 7.32 zu erkennen ist, wird Norbornen von  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  deutlich besser ins Polymer eingebaut als 1-Hexen. Ist Norbornen achtmal häufiger als Hexen im Ansatz, so vergrößert sich dieses Verhältnis auf 10 – 14 im Polymer. Bei einer Ansatzzusammensetzung von 10 % Ethen, 10 % Hexen und 80 % Norbornen wird ein Polymer aus 61 % Ethen, 3 % Hexen und 36 % Norbornen gebildet. Auch in der 1:1-Reihe wird Norbornen besser als 1-Hexen insertiert, im Polymer liegt das Norbornen/Hexen-Verhältnis bei 1,5 – 2. Befinden sich im Ansatz 14 % Ethen, 43 % Hexen und 43 % Norbornen, dann enthält das Polymer 64 % Ethen, 9 % Hexen und 27 % Norbornen. Diese starke Bevorzugung des Norborneneinbaus spiegelt sich auch in den Konstanten für die Terpolymerisationsgleichungen (Glg. 5.8 Und 5.9, S. 53) wieder, die in Tabelle 7.10 angegeben sind. Wurde bei der Polymerisation als letzte Einheit ein Ethenmolekül insertiert, dann ist die Geschwindigkeitskonstante für eine erneute Etheninsertion 10,0 mal größer als für eine Hexeninsertion, während für eine Norborneninsertion der Faktor nur 5,6 beträgt. Dieses Verhalten ist umgekehrt zu dem der Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornen, bei dem das Propen gegenüber dem Norbornen bevorzugt wurde. Der lange Alkylrest

verursacht demnach einen sterisch deutlich anspruchsvolleren Übergangszustand als die Methylgruppe des Propens. Bei Verlängerung der Kette am 1-Alken ist also keine dem Propen entsprechende Ausrichtung vom aktiven Zentrum weg möglich.

Die Approximation der Messwerte durch die Ausgleichskurven ist allerdings nicht zufriedenstellend. Während die Ergebnisse aus der 8:1:X-Reihe gut beschrieben werden, sind in der 1:1:X-Reihe große Abweichungen sichtbar. Insbesondere das Maximum des Norbornengehalts von 27 % beim Ansatz von 14 % Ethen, 43 % Hexen und 43 % Norbornen wird durch die Terpolymerisationsgleichungen nach Markov 1. Ordnung nicht erfasst. Hierfür sind zwei Ursachen möglich. Zum einen konvergiert der in der Software Origin Pro 7.5G implementierte Levenberg-Marquardt-Algorithmus bei dem Parameter  $r_{HN}$  nicht, weshalb hier der Wert aus der Hexen-Norbornen-Copolymerisation eingesetzt wurde. Zum anderen sind aufgrund der langen Butylseitenketten nach einer Hexeninsertion durchaus Wechselwirkungen zur übernächsten Einheit zu erwarten. Dementsprechend müsste diese Terpolymerisation nach Markov-Statistik 2. Ordnung behandelt werden, was aber aufgrund der großen Anzahl der anzupassenden Parameter bei der gegebenen Datenmenge und der moderaten Abweichungen zwischen Terpolymerisationsgleichung und Experiment nicht sinnvoll ist.



**Abbildung 7.31:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 8:1:X.



**Abbildung 7.32:** Einbau von Propen und Norbornen in der Terpolymerisation mit Ethen. Die Ansatzzusammensetzung lag stets bei N:P:E = 1:1:X.

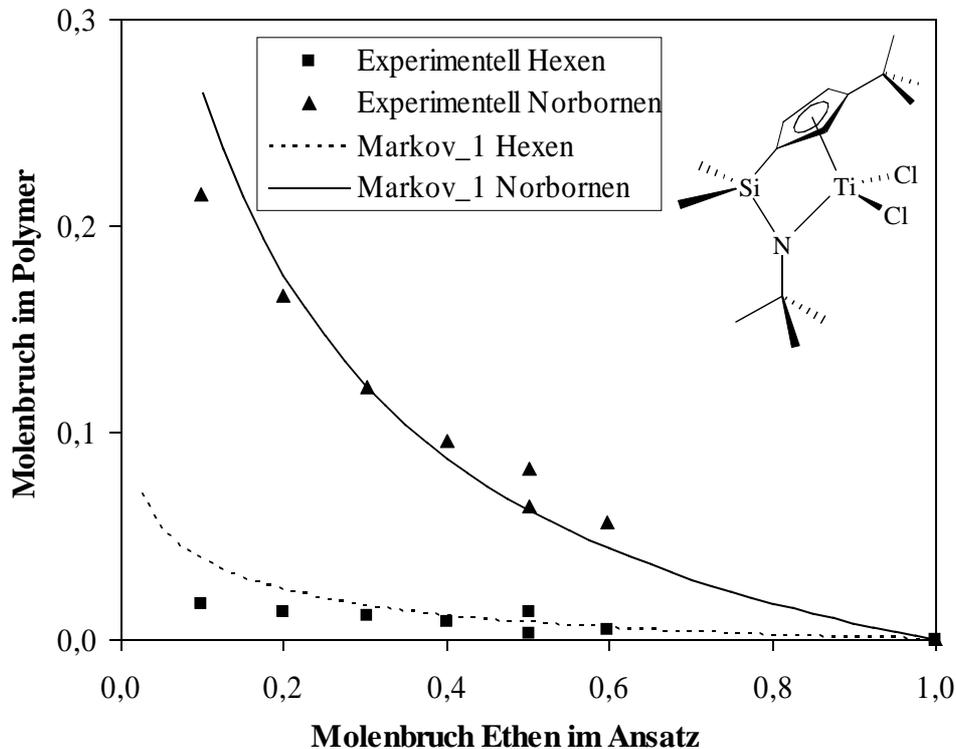
**Tabelle 7.10:** Parameter nach Markov 1. Ordnung für die Terpolymerisation von Ethen, 1-Hexen und Norbornen mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ .

Terpolymerisationsparameter	Vergleichswert aus Copolymerisation
$r_{\text{EH}} = 10,0$	-
$r_{\text{EN}} = 5,57$	4,69 <sup>[125]</sup>
$r_{\text{HE}} = 4,63 \cdot 10^{-3}$	-
$r_{\text{HN}} = 0,175^*$	0,175 (vgl. Tabelle 7.5, S. 77)
$r_{\text{NE}} = 2,46 \cdot 10^{-7}$	0,0097 <sup>[125]</sup>
$r_{\text{NH}} = 3,26 \cdot 10^{-5}$	0,0566 (vgl. Tabelle 7.5, S. 77)
$\chi^2 = 0,0013$	
$R^2 = 0,870$	

\* Wert wurde aus der Copolymerisation übernommen (vgl. Text).

Die Einbauraten der mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}t\text{BuCp})(N^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$  synthetisierten Terpolymere sind in Abbildung 7.33 dargestellt. Entsprechend dem höheren Anteil im Ansatz wird Norbornen häufiger als 1-Hexen in das Polymer eingebaut, allerdings erhöht sich das Verhältnis Norbornen/Hexen etwas. Während es im Ansatz bei 8:1 liegt, sind im Polymer Werte zwischen 8:1 und 12:1

beobachtbar. Dies führt zu den in Tabelle 7.11 angegebenen Terpolymerisationskonstanten mit nahezu gleich großen Werten für  $r_{EH}$  und  $r_{EN}$ . Beide Werte sind größer als die entsprechenden Parameter bei  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ , was zu niedrigeren Einbauraten führt.



**Abbildung 7.33:** Terpolymerisationsdiagramm von in der Polymerisation von Ethen, 1-Hexen und Norbornen bei Ansatzverhältnissen von N:H:E = 8:1:X.

**Tabelle 7.11:** Konstanten für die Terpolymerisation von Ethen, 1-Hexen und Norbornen mit  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$ .

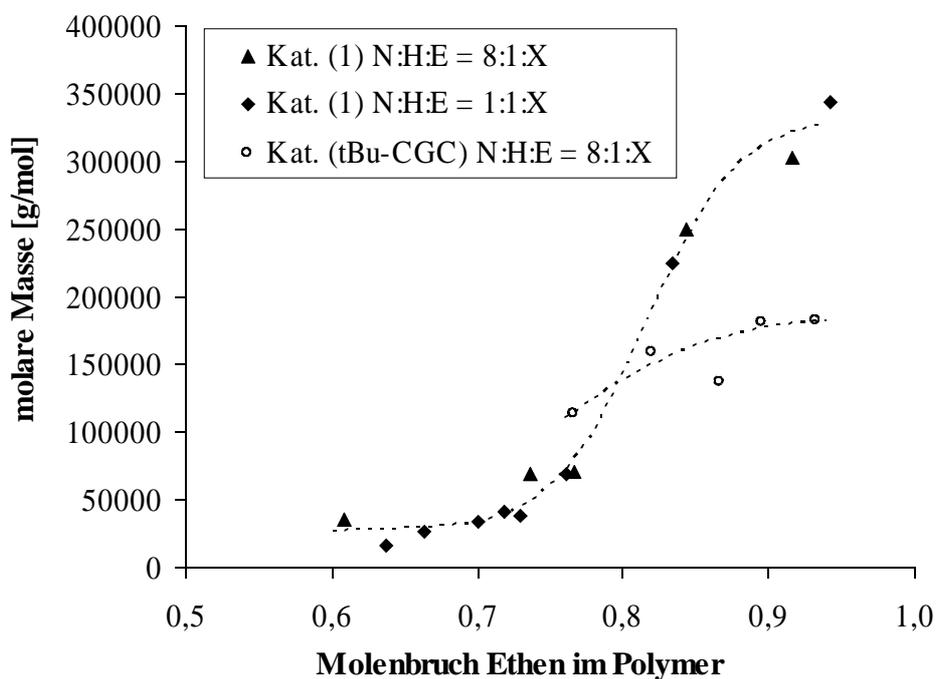
$$\begin{array}{ll}
 r_{EH} = 11,8 & r_{EN} = 12,2 \\
 r_{HE} = 0,126 & r_{HN} = 34,2 \\
 r_{NE} = 1 \cdot 10^{-7} & r_{NH} = 0,1 \\
 \chi^2 = 0,00048 & \\
 R^2 = 0,934 & 
 \end{array}$$

### 7.5.3 Molare Massen

Wie aus Abbildung 7.34 ersichtlich ist, zeigen die mittels GPC ermittelten molaren Massen der Terpolymere einen deutlichen Anstieg mit zunehmendem Ethengehalt der Polymere. Bei  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  ist die molare Masse des gebildeten Polymers offenbar nur vom

Ethengehalt abhängig; in welchen Anteilen Hexen oder Norbornen eingebaut sind scheint keinen Einfluss zu haben. Bei etwa 60 % Ethengehalt liegt die molare Masse des Polymers bei etwa 30 000 g/mol und steigt bis auf 330 000 g/mol bei einem Etheneinbau von 94 % an.

Der Halbsandwichkomplex  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}i\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$  liefert deutlich geringere molare Massen. Sie steigen mit dem Ethengehalt im Polymer von 110 000 g/mol bei 76 % Ethengehalt auf 180 000 g/mol bei 93 % Ethen an. Polymere mit etwa 80 % Ethen weisen mit beiden Katalysatoren die gleiche molare Masse von rund 140 000 g/mol auf.



**Abbildung 7.34:** Zahlenmittel der molaren Masse von Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymeren.

#### 7.5.4 Thermisches Verhalten

Die Schmelztemperaturen und -enthalpien sowie die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 7.12 angegeben. Unterschiede in der Ansatzzusammensetzung und die Verwendung verschiedener Katalysatoren führen zu sehr unterschiedlichen Mikrostrukturen der entstehenden Polymere. Da diese großen Einfluss auf das thermische Verhalten hat, ist es schwer, allgemeine Tendenzen bei den erhaltenen Terpolymeren auszumachen.

**Tabelle 7.12:** Schmelztemperaturen und Glaspunkte von Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymeren.

Kat.	Ansatzzusammensetzung			Polymerzusammensetzung			$T_M$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_g$ [°C]
	Ethen	Hexen	Norb.	Ethen	Hexen	Norb.			
1	0,10	0,10	0,80	0,61	0,03	0,36	71	1	n. d.
1	0,20	0,09	0,71	0,74	0,04	0,22	69	13	16
1	0,30	0,08	0,62	0,77	0,02	0,21	60	0,5	19
1	0,50	0,06	0,44	0,84	0,01	0,15	43	3	20
1	0,70	0,03	0,27	0,92	0,01	0,07	74	35	n. d.
1	0,06	0,47	0,47	0,70	0,15	0,15	47	16	-8
1	0,10	0,45	0,45	0,66	0,12	0,22	56	6	-6
1	0,14	0,43	0,43	0,64	0,09	0,27	n. d.	n. d.	29
1	0,20	0,40	0,40	0,72	0,08	0,20	61	1	3
1	0,25	0,37	0,38	0,76	0,10	0,14	50	13	-28
1	0,36	0,32	0,32	0,83	0,09	0,08	57	20	-41
1	0,75	0,12	0,13	0,94	0,02	0,04	91	70	n. d.
tBu-CGC	0,10	0,10	0,80	0,76	0,02	0,22	41	0,01	20
tBu-CGC	0,20	0,09	0,71	0,82	0,01	0,17	56	2	-2
tBu-CGC	0,30	0,08	0,62	0,87	0,01	0,12	48	19	-7
tBu-CGC	0,40	0,07	0,53	0,90	0,01	0,09	63	34	-11
tBu-CGC	0,50	0,06	0,44	0,93	<0,01	0,06	79	41	n. d.
tBu-CGC	0,60	0,04	0,36	0,94	<0,01	0,06	87	60	n. d.

n. d. = nicht detektiert.

In Abbildung 7.35 sind die Schmelztemperaturen der Polymere graphisch gegen den Ethengehalt der Polymere aufgetragen. Liegt dieser oberhalb von etwa 85 % zeigen alle Polymere das gleiche Schmelzverhalten. In diesem Bereich ist folglich die Kristallisation der Ethylensequenzen in der Hauptkette der dominierende Faktor. Bei geringeren Etheneinbauten als 85 % ist der Schmelzpunkt sehr stark von der jeweiligen Polymerzusammensetzung abhängig. Auffällig ist jedoch, dass es eine untere Grenze für die Schmelztemperatur zu geben scheint. Bei sinkendem Ethengehalt fällt diese zunächst ab und erreicht bei etwa 77 % ein Minimum von 40 °C. Bei weiter abnehmendem Ethengehalt steigt die kleinste beobachtete Schmelztemperatur wieder bis auf 71 °C bei 61 % Ethengehalt an. Alle gemessenen Schmelztemperaturen liegen oberhalb dieser Linie.

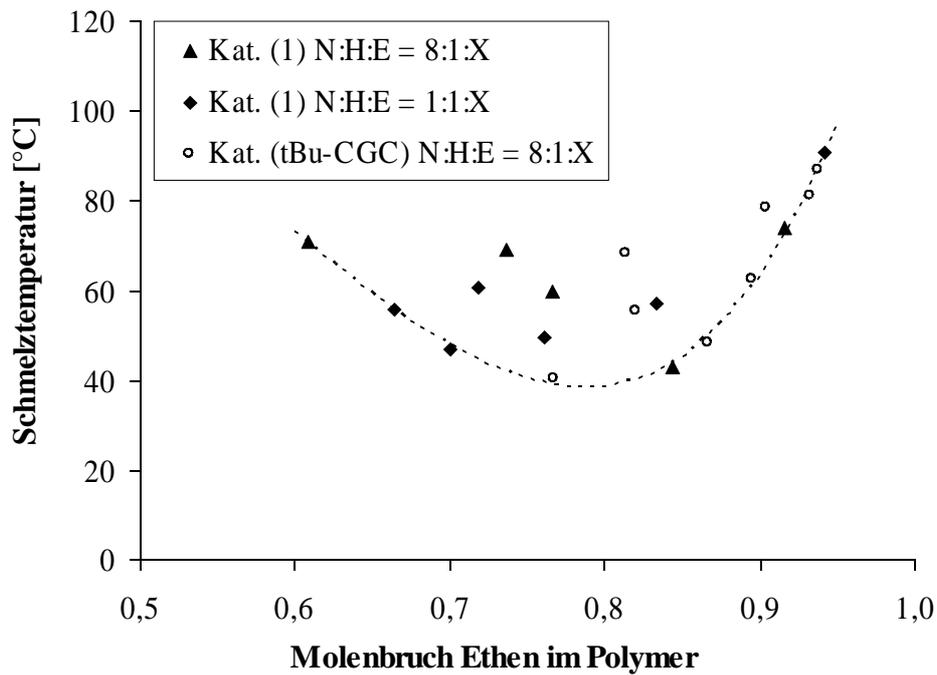


Abbildung 7.35: Schmelztemperaturen von Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymeren.

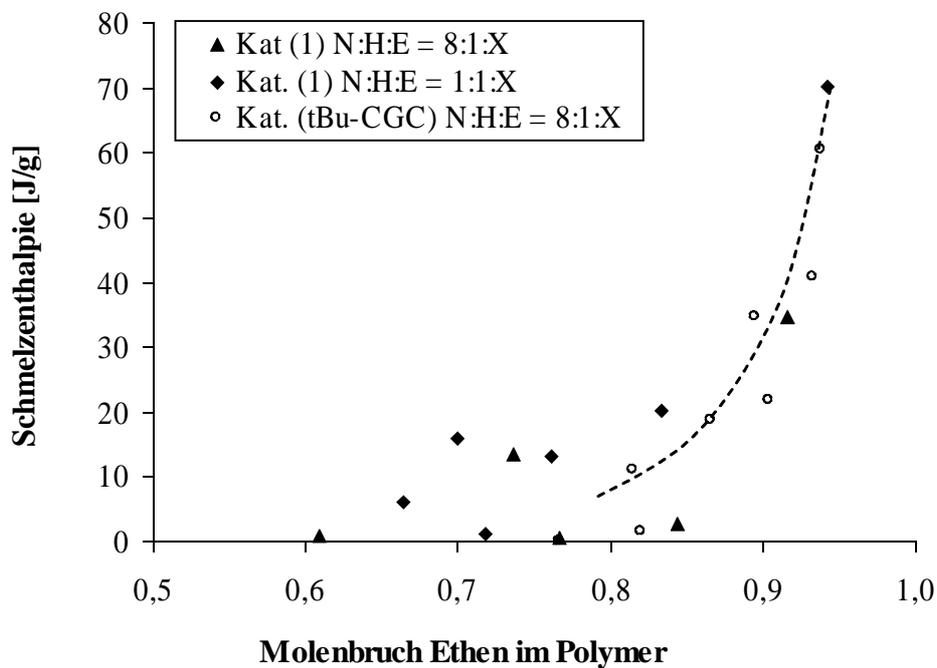
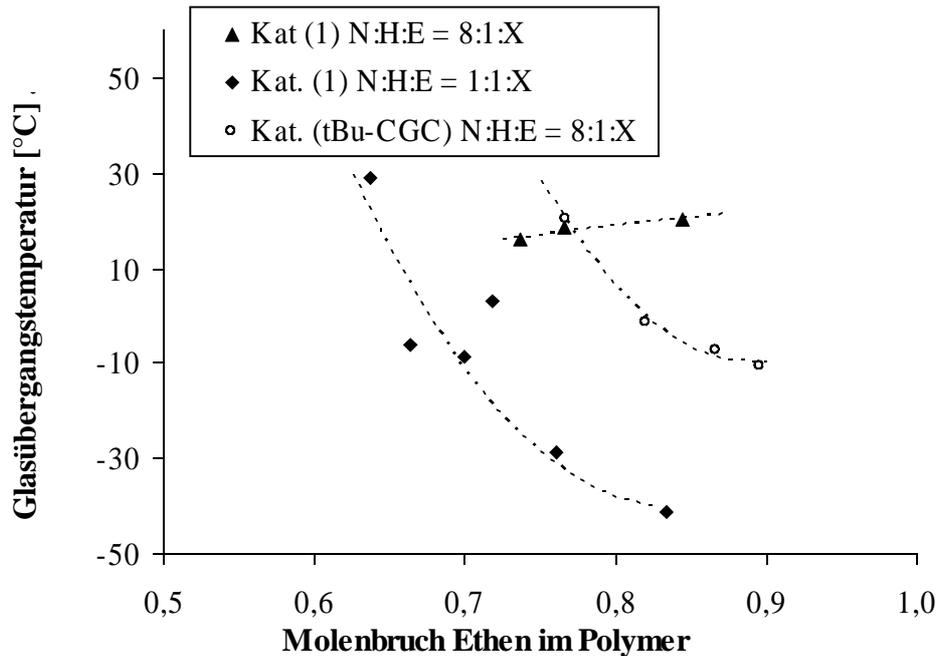


Abbildung 7.36: Schmelzenthalpie von Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymeren.

Die Bestimmung der Schmelzeigenschaften durch die Ethylensequenzen bei Etheneinbauten von mehr als 85 % zeigt sich auch in den Schmelzenthalpien, die in Abbildung 7.36 dargestellt sind und

mit sinkendem Ethengehalt rasch abnehmen. Bei weniger als 85 % Ethen im Polymer liegen die Schmelzenthalpien unter 20 J/g und werden von der jeweiligen Polymerzusammensetzung beeinflusst. Hexen und Norbornen führen demnach bereits bei niedrigem Gehalt im Polymer zu kräftigen Störungen der Kristallisation. Es ist deshalb davon auszugehen, dass keine längeren Ethenblöcke vorhanden sind.



**Abbildung 7.37:** Glasübergangstemperaturen von Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymeren.

Die in Abbildung 7.37 graphisch dargestellten Glasübergangstemperaturen zeigen für die einzelnen Messreihen sehr unterschiedliches Verhalten.  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})\text{TiCl}_2$  zeigt in der 8:1-Serie einen Abfall von 20 °C auf – 11 °C im Intervall von 77 – 90 % Ethengehalt und  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  eine noch deutlichere Abnahme von 29 °C auf –41 °C bei einem Anstieg des Ethengehalts von 76 % auf 83 %. Untypisches Verhalten zeigen die mit  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  in der 1:1-Reihe hergestellten Polymere, deren Glasübergangstemperatur bei Etheneinbauten zwischen 74 % und 84 % nahezu konstant bei 16 – 20 °C liegt.

### 7.5.5 Fazit und Ausblick

Propen und Norbornen können zu Copolymeren beliebiger Zusammensetzung polymerisiert werden, wobei Produkte mit Glastemperaturen von zum Teil über 100 °C erhalten werden; die

molaren Massen sind jedoch noch relativ gering. 1-Hexen liefert mit Norbornen nur klebrige, zähe Oligomere, für die praktisch keine Verwendungsmöglichkeiten bestehen. Sobald Ethen als zusätzliches Monomer und Spacer angeboten wird, liefern beide Katalysatoren sowohl mit Propen als auch mit 1-Hexen hochmolekulare Terpolymere. Die Produkte sind transparent und weisen im Falle der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymere Glasübergangstemperaturen von bis zu 100 °C auf. Damit ist gezeigt, dass die Herstellung dieser Polymere problemlos und mit guten Aktivitäten möglich ist und auch hohe Glaspunkte erreichbar sind. Das Compoundieren mit anderen Polymeren mit den damit verbundenen Nachteilen wie unzureichender Vermischung oder Produktinhomogenitäten ist somit nicht notwendig. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt kann dann entfallen, ebenso wie der Einsatz teurer Blockcopolymere oder substituierter Norbornene. Zudem ist insbesondere Propen preiswert verfügbar, was bei großen Produktionsmengen wichtig ist. Allerdings konnte aufgrund der vielen Möglichkeiten nur eine kleine Auswahl möglicher Ansatzzusammensetzungen in dieser Arbeit untersucht werden. Vor dem großtechnischen Einsatz ist somit noch eine feine Abstimmung der Polymerzusammensetzung erforderlich, um alle geforderten Parameter wie z. B. Erweichungstemperatur, Transparenz, und Zugfestigkeit gleichzeitig zu erhalten. Dies erfordert umfangreiche Untersuchungen, kann das Spektrum der möglichen Verwendungen von Cycloolefincopolymeren bzw. -terpolymeren möglicherweise aber über die bereits bestehenden Einsatzfelder hinaus erweitern.

## 8 COPOLYMERISATION VON *TRANS*-2-BUTEN MIT 1-ALKENEN

Lineare Alkene mit internen Doppelbindungen lassen sich mit herkömmlichen Ziegler-Natta- oder Metallocenkatalysatoren nur sehr schlecht polymerisieren. Die ersten Versuche auf diesem Gebiet fanden ähnlich wie bei den cyclischen Alkenen aber bereits in den 1950er Jahren statt, wobei es sich meist um 2-Alkene handelte. Ähnlich wie bei den Cycloalkenen war zunächst die Copolymerisation mit sterisch wenig anspruchsvollen 1-Alkenen wie Ethen erfolgreich. So gelang Natta die Copolymerisation von 2-Buten mit Ethen, wobei das Polymer allerdings höchstens 50 % 2-Buten enthielt. Zudem waren keine 2-Buten-Blöcke beobachtbar.<sup>[174,175]</sup> Dies führte zu der Erkenntnis, dass Alkylgruppen an beiden Kohlenstoffatomen einer Doppelbindung zu viel Raum beanspruchen, um Homopolymere zu bilden. Das Ethen ist als Spacer absolut notwendig.

Wenig Beachtung fand ein in der gleichen Zeit veröffentlichtes Patent der Sun Oil Company,<sup>[176]</sup> in dem von 2-Buten-Homopolymeren berichtet wird. Als Katalysator diente ein Gemisch aus Titan-tetrachlorid, Natriumhydrid und Aluminiumchlorid. In den Folgejahren gelang es, hochmolekulare Polymere aus 2-Buten mit Katalysatoren auf Basis von Titanchloriden und Triethylaluminium mit mäßiger Aktivität herzustellen.<sup>[177,178]</sup> Nähere Untersuchungen des Gasraumes zeigten jedoch, dass bei diesem Verfahren das 2-Buten zunächst zu 1-Buten isomerisiert und dann erst polymerisiert wird. Folglich sind die erhaltenen Polymere identisch mit Poly-1-buten. Die Isomerisierung des Butens ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und es ist kein Unterschied zwischen der Polymerisation von *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten feststellbar. Durch den Zusatz von Übergangsmetallsalzen, wie Fe(III), Co(II), Cr(III) oder Ni(II), die die Isomerisierung von Alkenen katalysieren, kann die Polymerisationsaktivität gesteigert werden.<sup>[179]</sup>

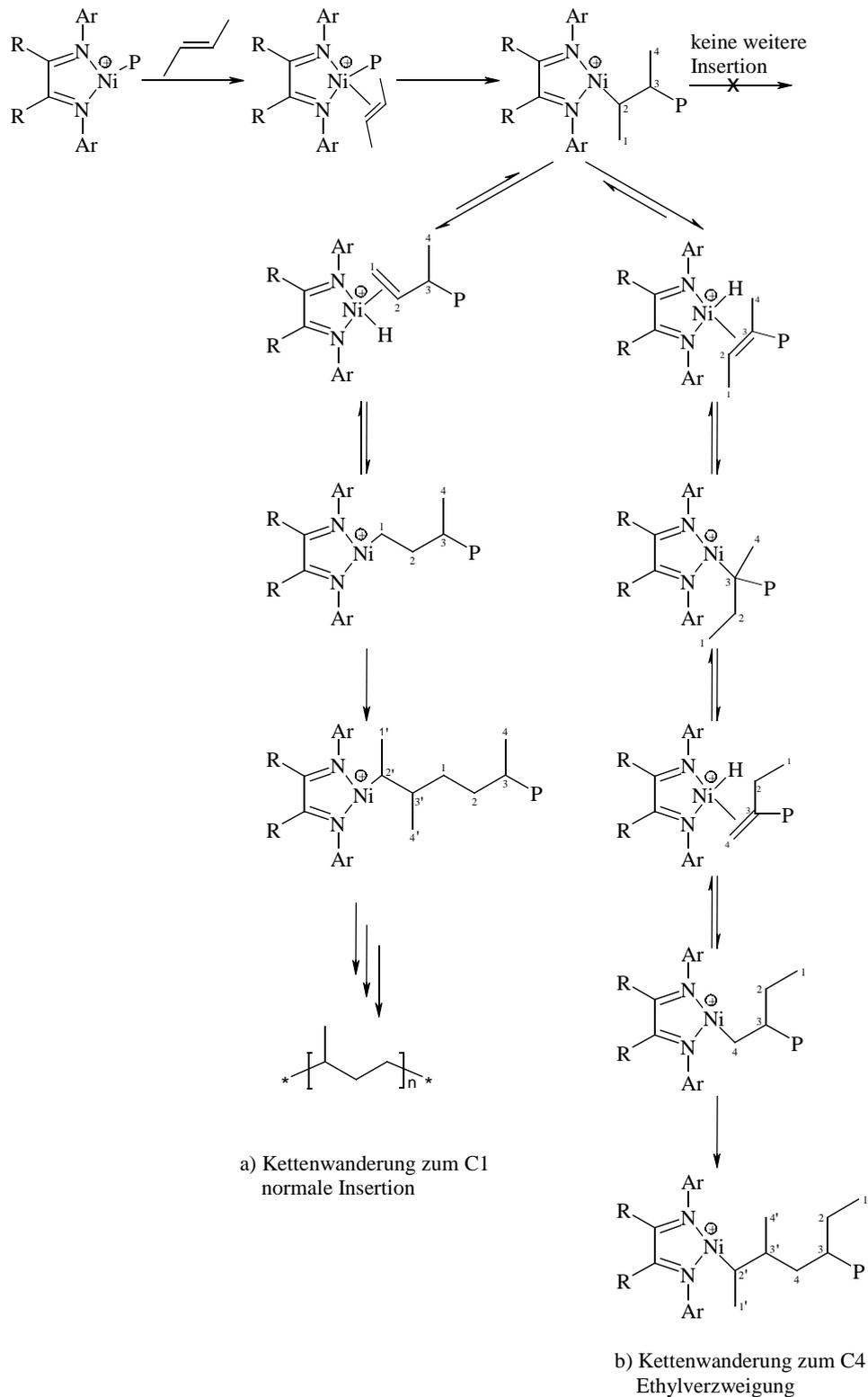
Obwohl Metallocen/MAO-Katalysatoren Cycloalkene polymerisieren können, ist dies mit internen linearen Alkenen kaum möglich. Analog zu Nattas Versuchen ist – wenn überhaupt – die Copolymerisation mit Ethen als Abstandhalter möglich, wobei das Polymer aus maximal 50 mol% des internen Alkens besteht.<sup>[180,181]</sup> Dabei wird *trans*-2-Buten besser von C<sub>5</sub>-symmetrischen und *cis*-2-Buten leichter von C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocenen eingebaut.<sup>[182]</sup>

Mit  $\alpha$ -Diiminokomplexen des Nickels oder Palladiums, die zuvor bereits zur Polymerisation terminaler und cyclischer Alkene eingesetzt wurden, gelang es schließlich Brookhart, *trans*-2-Buten

zu homopolymerisieren.<sup>[183]</sup> Dabei findet jedoch weder die erwartete 2,3-Insertion statt, noch wird Poly-1-buten gebildet wie bei den oben beschriebenen Isomerisierungspolymerisationen. Das Produkt weist eine hohe Regioregularität mit einer Methylverzweigung an jedem dritten Kohlenstoffatom der Hauptkette auf. Zusätzlich sind wenige Ethylverzweigungen vorhanden.

Der Aufbau der Polymere kann mit dem von Brookhart vorgeschlagenen und in Abbildung 8.1 dargestellten Mechanismus erklärt werden. Zunächst findet eine normale 2,3-Insertion des Butens statt, der aber kein weiterer gleichartiger Wachstumsschritt folgen kann, da der große Raumanpruch der Monomermoleküle die zum Kettenwachstum erforderliche Geometrie am aktiven Zentrum nicht zulässt. Stattdessen wird durch eine  $\beta$ -Hydridübertragung mit anschließender Reinsertion die Bindungsposition des Metallatoms in der wachsenden Kette verschoben. Dieser als *chain walking* bezeichnete Prozess kann entweder in Richtung C1 (Fall a) oder in Richtung C4 (Fall b) erfolgen, wobei er in Richtung des C4 zweimal ablaufen muss. Anschließend kann die 2,3-Insertion der nächsten Monomereinheit erfolgen, der sich wiederum ein *chain walking* anschließt. Der häufiger anzutreffende Fall a führt zu einem Polymer mit der beobachteten Mikrostruktur. Der Fall b, der zu einer Ethylverzweigung führt, erfordert einen sterisch sehr anspruchsvollen Zwischenschritt mit einem quartären Kohlenstoffatom und wird deshalb seltener durchlaufen.

Das *chain walking* wird bei Komplexen der späten Übergangsmetalle häufig beobachtet. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass zumindest ein Teil des 2-Butens durch den Nickelkomplex zunächst zu 1-Buten isomerisiert und erst dann polymerisiert wird. Dies würde auch eine einfache Erklärung für die Ethylverzweigungen ergeben. Dieser Fall konnte aber von Kieseewetter<sup>[126]</sup> nahezu ausgeschlossen werden.



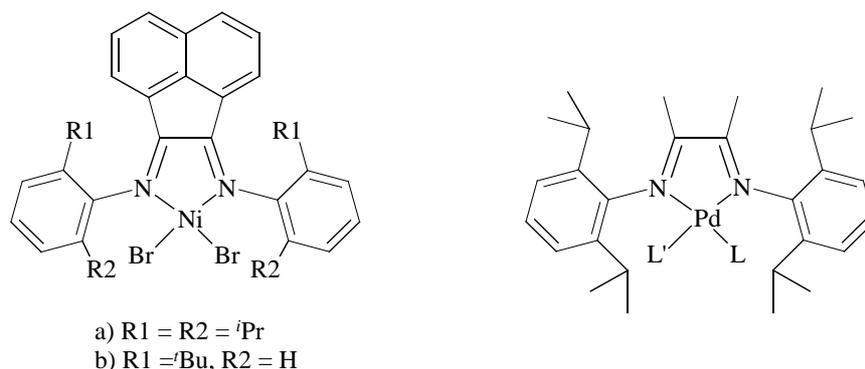
**Abbildung 8.1:** Polymerisationsmechanismus nach Brookhart für die *trans*-2-Buten-Polymerisation mit ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren.

Mit den beschriebenen Nickelkatalysatoren ist nur die Polymerisation von *trans*-2-Buten möglich, *cis*-2-Buten wird nicht umgesetzt. Durch den Brookhart-Mechanismus kann dies nicht erklärt

werden. Mit Diiminkomplexen des Palladiums ist die Polymerisation von *cis*-2-Buten zwar möglich, die Aktivitäten und die erhaltenen molaren Massen sind jedoch deutlich geringer als bei Verwendung des *trans*-Isomers.<sup>[184]</sup> Quantenmechanische Rechnungen zeigten, dass aufgrund stärkerer Wechselwirkungen mit dem Ligandengerüst die Energiebarriere für eine Insertion des *cis*-Isomers höher ist.<sup>[185]</sup>

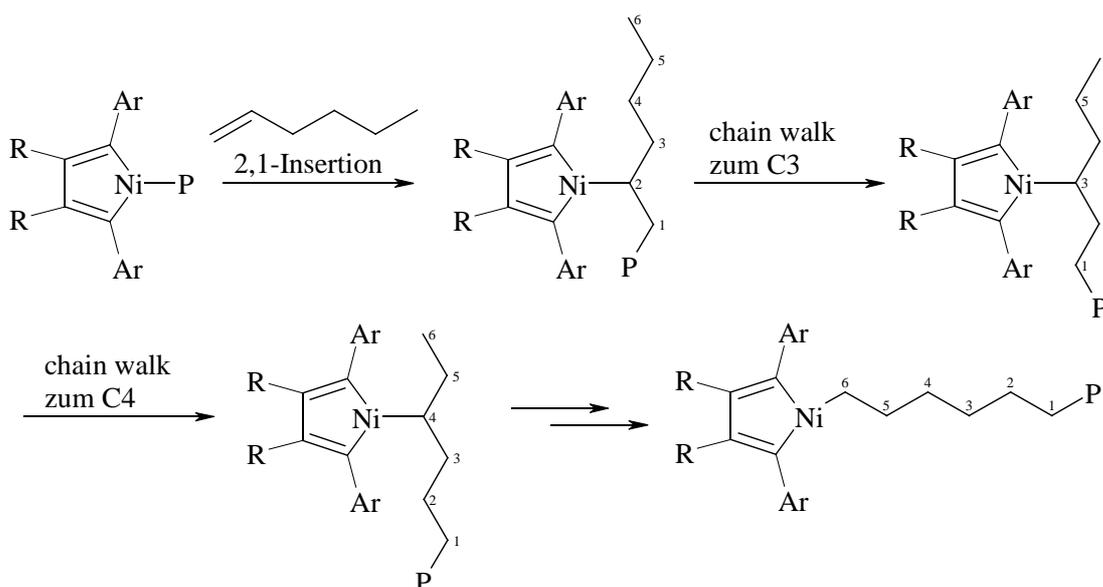
## 8.1 Copolymerisation von Alkenen mit $\alpha$ -Diiminkatalysatoren

Neben den Untersuchungen zur Copolymerisation 2-Buten mit Ethen unter Metallocenkatalyse gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Copolymerisation unter Verwendung von  $\alpha$ -Diiminkatalysatoren befassen. Brookhart untersuchte zunächst die Homo- und Copolymerisation längerer 1-Alkene wie Propen, 1-Hexen und 1-Octadecen mit dem Katalysator aus Abbildung 8.2, wobei ein lebender Polymerisationsmechanismus verifiziert werden konnte. Dies ermöglichte die Darstellung von Blockcopolymeren.<sup>[186,187]</sup>



**Abbildung 8.2:** Von Brookhart verwendete Katalysatoren.

Die erhaltenen Polymere enthielten sehr viel weniger Seitenketten als bei normaler 1,2-Insertion zu erwarten wäre. Erklären lässt sich dies mit einem signifikanten Anteil 2,1-Insertionen mit anschließendem *chain walking* an das Kettenende (*chain straightening*, vgl. Abbildung 8.3). Bei der Polymerisation längerer 1-Alkene entstehen dann unverzweigte Segmente in der Hauptkette, die kristalline Bereiche bilden können. Auf diese Weise kann z. B. teilkristallines Poly-1-hexen erhalten werden, was mit Metallocenen nicht möglich ist.

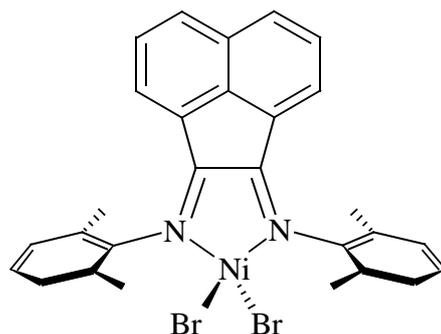


**Abbildung 8.3:** Chain straightening bei der Polymerisation längerer 1-Alkene.

Desweiteren veröffentlichte Rieger Ergebnisse zur Homopolymerisation von Ethen sowie zur Copolymerisation von Ethen mit Propen oder 1-Hexen.<sup>[188]</sup> Die meisten Arbeiten unter Verwendung von  $\alpha$ -Diiminkatalysatoren befassen sich jedoch mit der Copolymerisation von Ethen mit polaren Monomeren wie Acrylaten oder Vinylestern, die mit Metallocenen nur sehr schwer herstellbar sind. Ergebnisse zur Copolymerisation von internen Alkenen mit 1-Alkenen sind in der Literatur dagegen praktisch nicht verfügbar.

## 8.2 Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit 1-Alkenen

Da die Copolymerisation von internen Alkenen mit 1-Alkenen in der Literatur praktisch nicht beschrieben ist, soll in dieser Arbeit die Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit Ethen, Propen und 1-Hexen verglichen werden. 2-Buten ist günstig verfügbar und könnte als Ausgangsstoff für Elastomere wirtschaftliches Interesse erlangen. Als Katalysator kommt der für die 2-Buten-Polymerisation aktivste bisher bekannte Nickelkomplex zum Einsatz (Abbildung 8.4).<sup>[126]</sup> Während voluminöse Liganden in *ortho*-Position der Phenylringe und in der Brücke bei der Ethenpolymerisation zur Vermeidung von Kettenübertragungen vorteilhaft sind, erschweren sie die Insertion größerer Moleküle erheblich. Das ausgewählte Diimin mit Methylsubstituenten an den Phenylringen und einer flachen Brücke führt zu stark verzweigtem Polyethen, ist aber für die Insertion längerer 1-Alkene gut geeignet.



**Abbildung 8.4:**  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  zur Polymerisation von *trans*-2-Buten.

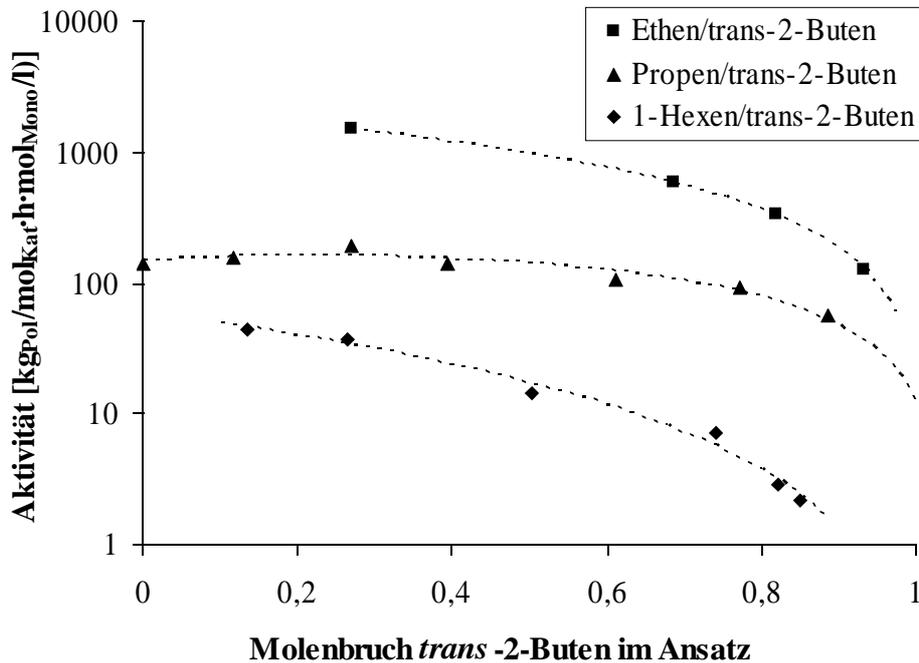
Alle Versuche wurden bei 30 °C in temperierten Reaktoren durchgeführt. Da das verwendete  $\alpha$ -Diiminickelbromid auch Friedel-Crafts-Reaktionen katalysiert, wurden Aromaten als Lösungsmittel vermieden und stattdessen n-Hexan verwendet. Als Cokatalysator diente modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO), bei dem ein Teil der Methylgruppen durch Isobutylreste ersetzt ist. Im Gegensatz zu normalem MAO ist es in n-Hexan löslich. Um eine gewisse Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Kieseewetter<sup>[126]</sup> zu gewährleisten, wurde das optimale Verhältnis von Al/Ni = 250:1 gewählt. Ferner wurden folgende Bedingungen eingehalten:

Temperatur:	30 °C	
Lösungsmittel:	n-Hexan	
Gesamtvolumen des Ansatzes:	100 – 120 ml	
Katalysatorkonzentration:	$(1 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ mol/l	
Cokatalysator:	MMAO 250:1	
Comonomere:	Ethen, Propen, 1-Hexen	
Gesamtmonomerkonzentration:	1,0 – 2,3 mol/l	(Ethen/ <i>trans</i> -2-Buten)
	2,0 mol/l	(Propen/ <i>trans</i> -2-Buten)
	1,5 – 2,3 mol/l	(1-Hexen/ <i>trans</i> -2-Buten)
Polymerisationszeit:	10 min – 4 h	

Der Katalysator ist in Hexan sehr schwer löslich, er wurde deshalb als Suspension in Chloroform oder Toluol zur Reaktion eingesetzt. Der Polymerisationsansatz enthielt deshalb nach Zugabe der Katalysatorsuspension etwa 1 % Toluol. Diese geringe Menge hat aber keine nennenswerten Auswirkungen auf das Polymerisationsergebnis.

### 8.2.1 Aktivitäten

Die Aktivitäten der Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit Ethen, Propen und 1-Hexen sind in Abbildung 8.5 graphisch dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Kettenlänge des 1-Alkens die Aktivität des Katalysators rasch abnimmt. In der Reihenfolge Ethen, Propen, 1-Hexen verringert sich die Aktivität jeweils um etwa eine Zehnerpotenz. Bei etwa 26 % *trans*-2-Buten im Ansatz liegt die Aktivität in der Copolymerisation mit Ethen bei ungefähr  $1500 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$ . Mit Propen als Comonomer lassen sich bei analoger Ansatzzusammensetzung noch  $190 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  messen, während bei 1-Hexen nur noch  $37 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  feststellbar sind. Bei allen Comonomerenpaaren fällt die Aktivität mit steigendem Anteil *trans*-2-Buten im Ansatz langsam ab. Dies entspricht der Erwartung, dass das sterisch hoch anspruchsvolle 2-Buten langsamer inseriert wird als 1-Alkene, bei denen die Doppelbindung besser zugänglich ist. Analog lässt sich die abnehmende Aktivität mit länger werdendem 1-Alken durch den zunehmendem Raumbedarf der Alkylgruppen erklären.



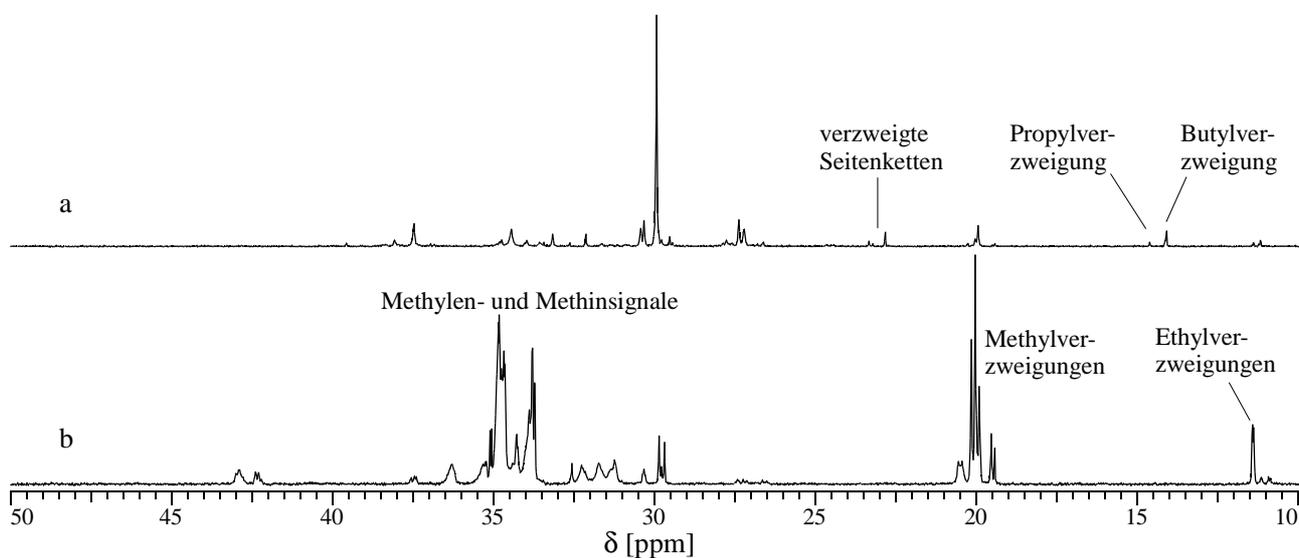
**Abbildung 8.5:** Aktivitäten in der Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit Ethen, Propen und 1-Hexen.

## 8.2.2 Mikrostruktur

Neben den normalen 1,2-Insertionen ist bei Polymerisation mit Nickelkatalysatoren auch eine große Zahl 2,1-Insertionen mit anschließendem *chain straightening* zu beobachten. Zudem sind auch bei den normalen 1,2-Insertionen Isomerisierungen möglich. Die entstehenden Polymere weisen eine Vielzahl von Verzweigungspunkten auf. Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ist eine Unterscheidung verschiedener Kettenverzweigungen möglich, aber aufgrund der vielen Signale auch aufwendig. Ein großer Teil davon konnte bereits bestimmten Strukturelementen zugeordnet werden, wenngleich in manchen Bereichen noch Unstimmigkeiten bestehen. Dabei sind vor allem die Arbeiten von Galland<sup>[189,190]</sup> zu erwähnen, in denen NMR-Signale hochverzweigter Polyalkene auf ihre Strukturelemente zurückgeführt wurden.

### 8.2.2.1 Copolymerisation von Ethen und *trans*-2-Buten

Während bei Poly-2-buten lediglich Ethyl- und Methylverzweigungen und eine Vielzahl von Methylen- und Methinsignalen beobachtbar sind (Abbildung 8.6, b), treten bei der Copolymerisation mit Ethen zusätzliche Signale auf, die von längeren Seitenketten herrühren (Abbildung 8.6, a).



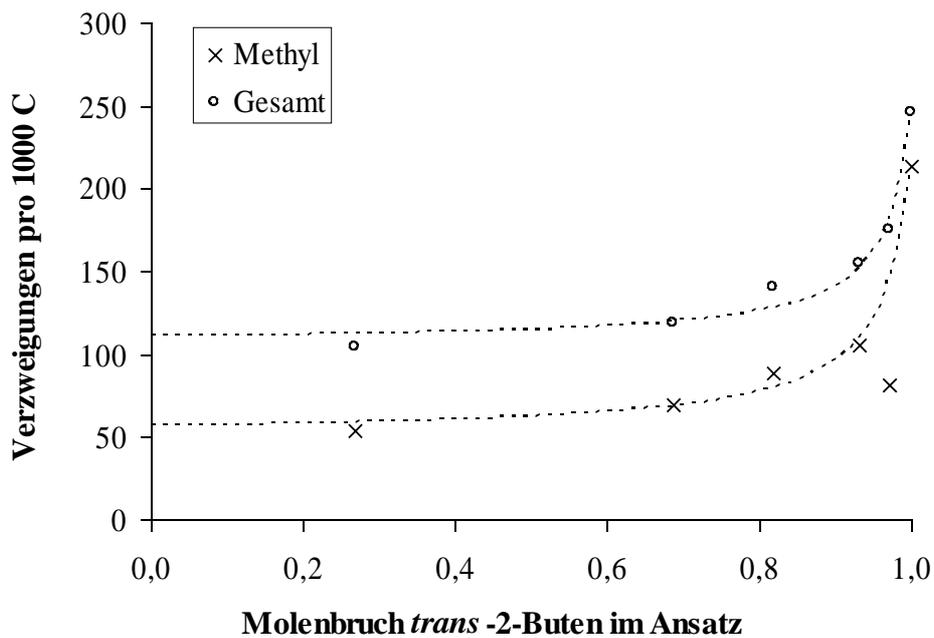
**Abbildung 8.6:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: a) Polyethen-co-*trans*-2-buten, Ansatzzusammensetzung 73 % Ethen, 27 % *trans*-2-Buten, b) Homopolymer von *trans*-2-Buten.

Aufgrund der vielen Isomerisierungen, die während der Polymerisation ablaufen, ist keine Aussage darüber möglich, in welchem Maße Ethen und *trans*-2-Buten bei gegebener

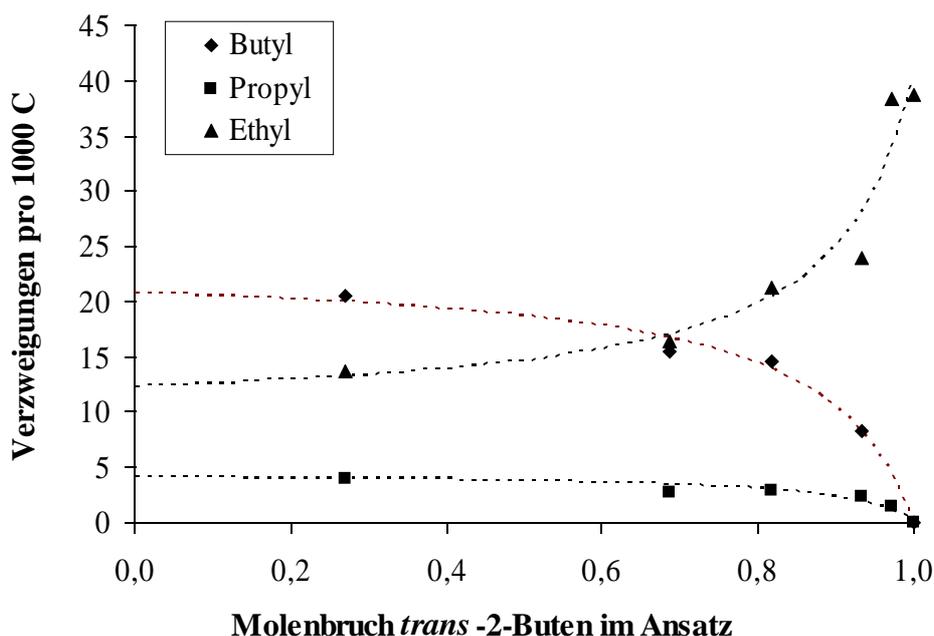
Ansatzzusammensetzung ins Polymer eingebaut werden. Der Verzweigungsgrad kann angegeben werden. Dieser lässt allerdings keine exakten Rückschlüsse auf die Polymerzusammensetzung zu. Um die Anzahl der Verzweigungen zu bestimmen, wurden die Signale der Methylgruppen ausgewertet (Tabelle 8.1):

**Tabelle 8.1:** Zuordnung der Methylsignale nach Galland.<sup>[189,190]</sup>

$\delta$ [ppm]	Zuordnung
10 – 24	Methyl gesamt
10,7 – 11,5	1B <sub>2</sub>
14,0 – 14,15	1B <sub>4</sub>
14,6	1B <sub>3</sub>
19 – 21	1B <sub>1</sub>



**Abbildung 8.7:** Gesamt- und Methylverzweigungen in der Copolymerisation von Ethen mit *trans*-2-Buten.



**Abbildung 8.8:** Ethyl- Propyl- und Butylverzweigungen in der Copolymerisation von Ethen und *trans*-2-Buten.

In den Abbildungen 8.7 und 8.8 sind die Anzahl der Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome des Polymers angegeben. Neben der Gesamtzahl sind die linearen Seitenketten von Methyl bis Hexyl gesondert aufgeführt. Das Signal der Methylgruppe von Hexylseitenketten kann jedoch mit dem noch längerer Seitengruppen überlappen. Deshalb beinhaltet die Anzahl der Hexylverzweigungen evtl. auch die längeren Verzweigungen. Für eine bessere Übersicht sind je nach Anzahl der Verzweigungspunkte die Kurvenverläufe in zwei verschiedenen Diagrammen wiedergegeben.

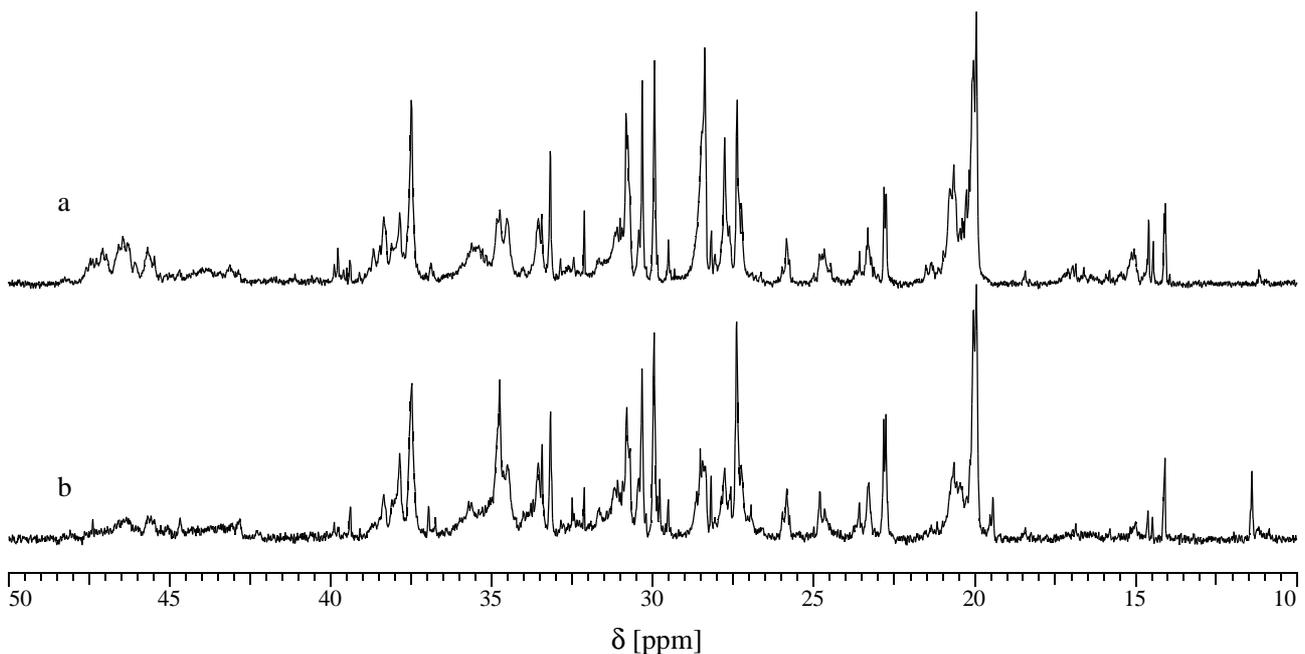
Bis zu etwa 70 % *trans*-2-Buten im Ansatz bleibt die Summe der Verzweigungen nahezu konstant bei etwa 110, erst bei höherem Butengehalt steigt die Gesamtzahl der Verzweigungen auf den Wert von 250 für Poly-*trans*-2-buten. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Menge der Methylverzweigungen, die unterhalb von 70 % Butengehalt im Ansatz bei 60 – 70 liegt und dann auf etwa 210 zunimmt. Ethyl-, Propyl- und Butylverzweigungen kommen seltener vor. Bemerkenswert ist das völlige Verschwinden von Propyl- und Butylverzweigungen mit steigendem *trans*-2-Butenanteil im Ansatz.

Da nicht sichergestellt werden kann, dass die Häufigkeit von Propyl- und Butylseitenketten linear vom Ethengehalt des Polymers abhängt, kann aus diesen Gruppen auch keine exakte Polymerzusammensetzung berechnet werden. Der Kurvenverlauf legt jedoch nahe, dass erst bei

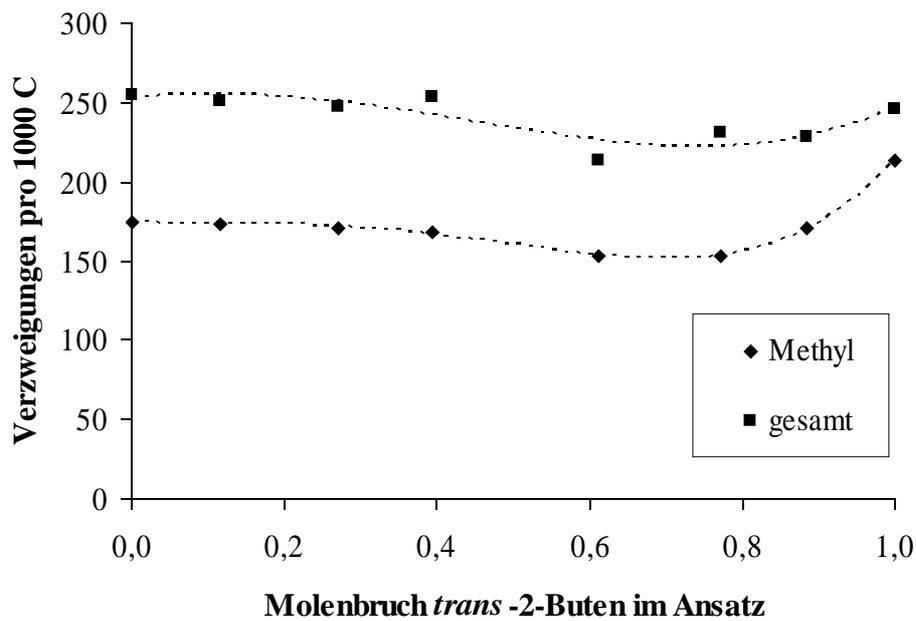
Ansatzzusammensetzungen mit deutlich mehr als 80 % *trans*-2-Buten dieses auch in nennenswerter Menge ins Polymer eingebaut wird.

### 8.2.2.2 Copolymerisation von Propen und *trans*-2-Buten

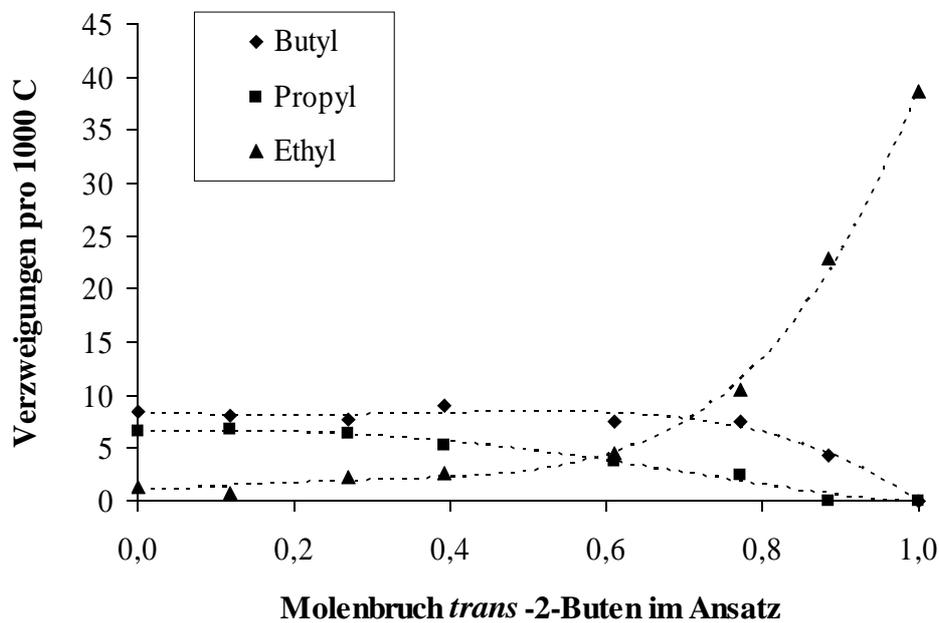
Bei der Homopolymerisation des Propen entsteht ein stark verzweigtes Polymer, das neben Methylseitengruppen auch längere und verzweigte Seitenketten enthält (Abbildung 8.9). Bei der Copolymerisation mit *trans*-2-Buten verändert sich das NMR-Spektrum bis zu einer Ansatzzusammensetzung von etwa 70 % Buten und 30 % Propen kaum, was auf eine nur geringe Einbaurrate des *trans*-2-Butens schließen lässt. Bei höheren Anteilen 2-Buten im Ansatz nimmt die Intensität einiger Signale im Methylbereich ab, sodass die Spektren von Poly-*trans*-2-Buten deutlich einfacher sind.



**Abbildung 8.9:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von a) Polypropen, b) Copolymer aus einem Ansatz mit 23 % Propen und 77 % *trans*-2-Buten.



**Abbildung 8.10:** Gesamt- und Methylverzweigungen in der Copolymerisation von Propen mit *trans*-2-Buten.



**Abbildung 8.11:** Ethyl-, Propyl- und Butylverzweigungen in der Copolymerisation von Propen mit *trans*-2-Buten.

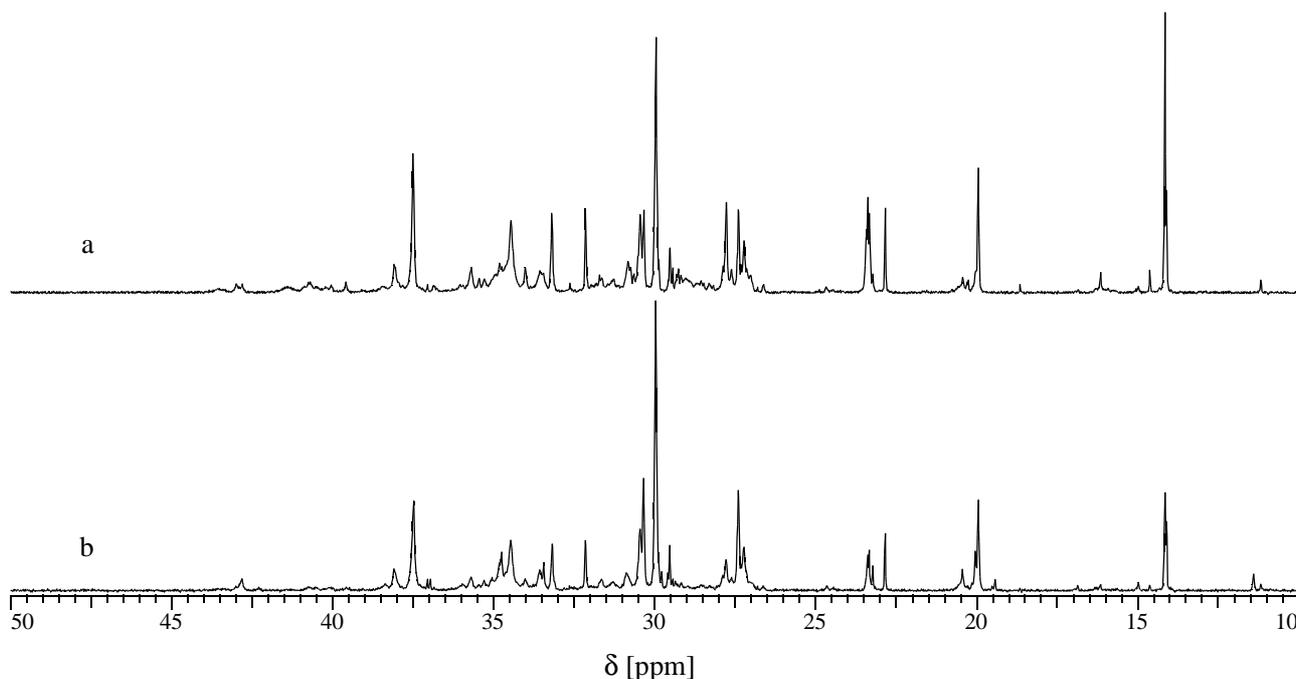
Auch hier lässt sich die Anzahl der einzelnen Seitenketten bestimmen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8.10 und 8.11 dargestellt. Die Gesamtzahl der Verzweigungen ist unabhängig von der

Ansatzzusammensetzung bei etwa 230 – 250. Die Zahl der Methylverzweigungen liegt bis zu einem Molenbruch des Butens von 0,8 bei 150 – 170 und nimmt dann bis auf etwa 210 zu. In reinem Polypropen sind jeweils etwa 6 – 8 Verzweigungspunkte mit Propyl- und Butylseitenketten zu finden, bei steigendem Anteil von *trans*-2-Buten sinkt dieser Wert bis auf Null ab. Die Tendenz bei den Ethylverzweigungen ist dazu entgegengesetzt. Während reines Polypropen nur 1 – 2 Verzweigungspunkte pro 1000 Kohlenstoffatomen mit Ethylseitenketten enthält, steigt dieser Wert bis auf 40 im Poly-2-buten an.

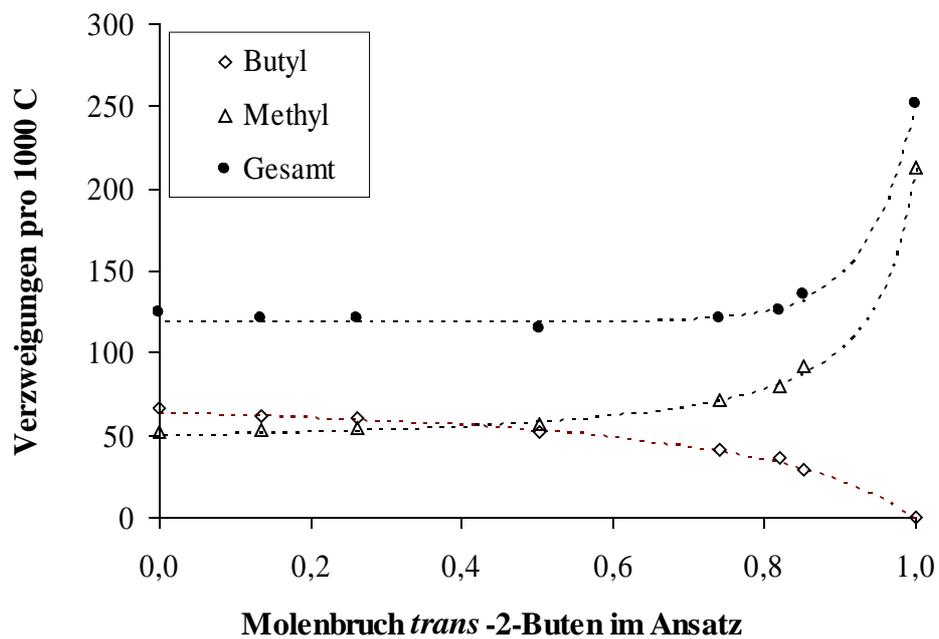
Der Kurvenverlauf der Buten- und Methylseitenketten lässt vermuten, dass *trans*-2-Buten erst ab einem Molenbruch von etwa 0,75 im Ansatz in nennenswertem Maße ins Polymer eingebaut wird.

### 8.2.2.3 Copolymerisation von 1-Hexen und *trans*-2-Buten

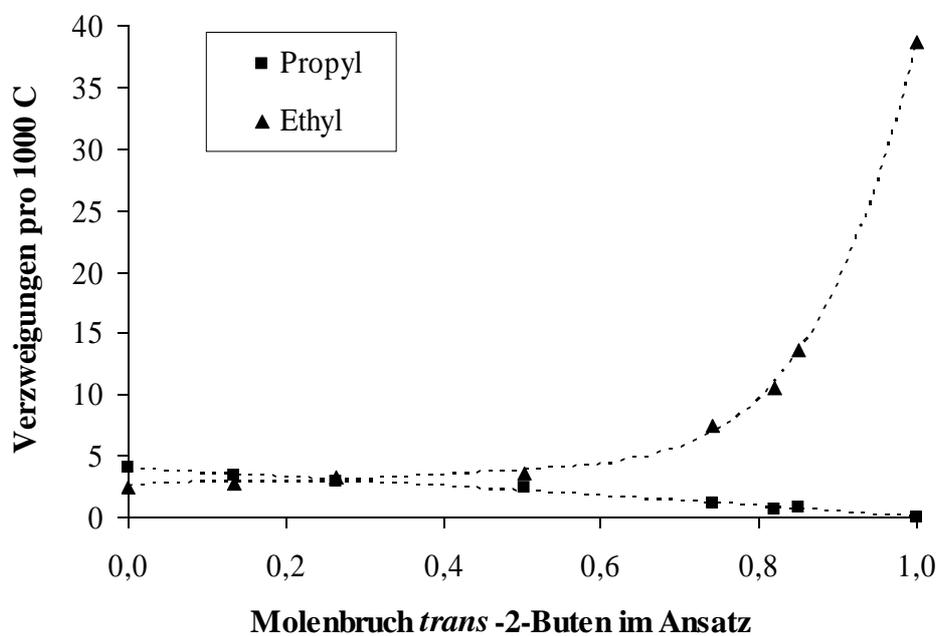
Ebenso wie in der Homopolymerisation von Propen enthält das NMR-Spektrum von Poly-1-hexen deutlich mehr Signale als nach einem einfachen 1,2-Insertionsmechanismus zu erwarten wäre (Abbildung 8.12). Auch hier sind Isomerisierungen durch *chain walking* sowie häufiges *chain straightening* zu beobachten, wie das große Signal bei 29,9 ppm zeigt, welches auf lange Sequenzen von Methylengruppen hindeutet.



**Abbildung 8.12:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von a) Poly-1-hexen, b) Copolymer aus einem Ansatz mit 26 % 1-Hexen und 74 % *trans*-2-Buten.



**Abbildung 8.13:** Gesamt-, Butyl- und Methylverzweigungen in der Copolymerisation von 1-Hexen mit *trans*-2-Buten.



**Abbildung 8.14:** Propyl- und Ethylverzweigungen in der Copolymerisation von 1-Hexen mit *trans*-2-Buten.

Abbildung 8.13 ist zu entnehmen, dass Poly-1-hexen, welches mit  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2/\text{MMAO}$  hergestellt wurde, 120 Verzweigungspunkte pro 1000 Kohlenstoffatomen aufweist, wovon 64 von Butylseitenketten und 50 von Methylgruppen stammen. Bis etwa 75 % *trans*-2-Buten im Ansatz bleibt die Gesamtzahl der Verzweigungen konstant, erst danach steigt sie bis auf den Wert von 250 für Poly-2-Buten an. Die Kurve der Methylgruppen zeigt einen ähnlichen Verlauf, während die Zahl der Butylseitenketten abnimmt. Ethyl- und Propylgruppen kommen in Polyhexen nur selten vor, wie Abbildung 8.14 zeigt. Während mit zunehmendem Molenbruch des *trans*-2-Butens immer weniger Propylverzweigungen feststellbar sind, steigt die Zahl der Ethylverzweigungen ab 75 % Buten im Ansatz rapide an.

Auch wenn aus der Zahl der Seitenketten keine exakten Einbauraten der Comonomere ableitbar sind, so zeigt die Form der Kurve deutlich, dass 1-Hexen sehr viel schneller polymerisiert wird. Bis zu einem Molenbruch des *trans*-2-Butens von 0,75 zeigt das Spektrum des Copolymers große Übereinstimmung mit dem des Poly-1-hexens. Erst bei noch höheren Butenanteilen im Ansatz zeigen sich die typischen Merkmale des Poly-*trans*-2-butens, wie z. B. die große Zahl an Methylverzweigungen.

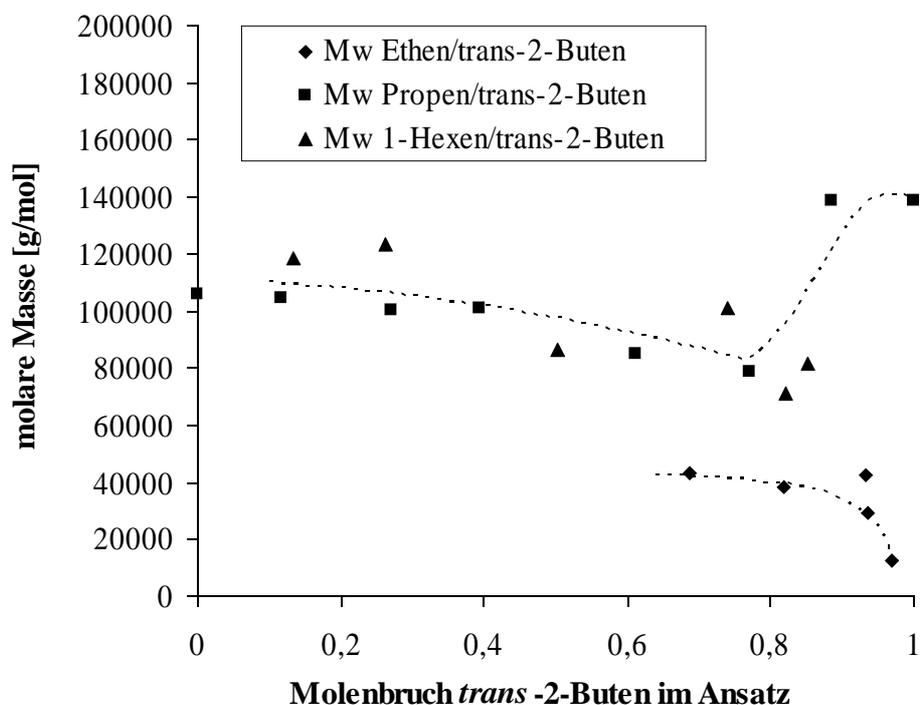
### 8.2.3 Molare Massen

In Abbildung 8.15 sind die Gewichtsmittel der molaren Massen der Copolymere von *trans*-2-Buten und einem 1-Alken dargestellt. Sie wurden mittels GPC unter Verwendung der Mark-Houwink-Konstanten von Polyethen ermittelt. Da die Polymere sehr unterschiedliche Verzweigungsgrade haben, können sich auf diese Weise nicht zu vernachlässigende Messfehler ergeben. Tendenzen sollten jedoch richtig wiedergegeben werden.

Copolymere aus Propen und *trans*-2-Buten weisen ähnliche molare Massen auf wie Copolymere aus 1-Hexen und *trans*-2-Buten. Sie sinken von rund 110 000 g/mol bei 12 – 13 mol% *trans*-2-Buten im Ansatz zunächst langsam ab bis auf ungefähr 76 000 g/mol bei 82 – 85 mol% Butengehalt im Ansatz. Bei weiter steigendem 2-Butenanteil nimmt die molare Masse sprunghaft auf etwa 140 000 g/mol zu. Dieses zunächst ungewöhnlich erscheinende Verhalten kann mit der Häufigkeit von Kettenabbruch- und Übertragungsreaktionen erklärt werden.  $\alpha$ -Diiminkomplexe von Übergangsmetallen katalysieren zwar die Polymerisation, allerdings sind zum Erreichen großer molarer Massen voluminöse Substituenten in *ortho*-Position der Phenylringe notwendig, um Kettenübertragungsreaktionen zurückzudrängen. Mit großen Substituenten, wie z. B. weiteren Phenylgruppen kann Polyethen mit sehr hohen Molmassen hergestellt werden,<sup>[191]</sup> allerdings ist die Polymerisation sterisch anspruchsvoller Monomere, wie z. B. *trans*-2-Buten, dann nicht mehr

möglich. Der verwendete Katalysator  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  mit seinen Methylgruppen ist ein Kompromiss zwischen offener Struktur (um *trans*-2-Buten polymerisieren zu können) und Substituentengröße. Stark raumbeanspruchende Monomere können den Kettenabbruch durch ihre eigene Größe offenbar stark erschweren.

Bei hohem 1-Alken-Anteil im Ansatz wird dieses vorwiegend polymerisiert, denn die Doppelbindung ist bei diesem leichter zugänglich. Da der Alkylrest einen moderaten, aber nicht geringen Raumbedarf hat, sind Kettenübertragungen möglich; sie kommen aber nur selten vor. Es können hohe molare Massen erreicht werden. Offenbar wird *trans*-2-Buten aber erst in größerer Menge ins Polymer eingebaut, wenn es zu mindestens 80 mol% im Ansatz vorhanden ist. Da nun auf jeder Seite der Doppelbindung eine Alkylgruppe die Kettenübertragung erschwert, steigt die molare Masse rapide an.



**Abbildung 8.15:** Gewichtungsmittel der molaren Masse von Copolymeren aus *trans*-2-Buten und einem 1-Alken.

Die Copolymere aus Ethen und *trans*-2-Buten weisen mit Werten zwischen 13 000 g/mol und 43 000 g/mol sehr viel niedrigere molare Massen auf. Da das Ethen verglichen mit den anderen verwendeten Monomeren wie Propen, 1-Hexen und 2-Buten ein sehr kleines Molekül ist und auch der Katalysator keine sperrigen Gruppen in *ortho*-Position an den Phenylringen aufweist, kommt es zu einem deutlich größeren Anteil an Kettenabbruch- und Übertragungsreaktionen während der

Polymerisation als mit den anderen Monomeren. Dies verhindert das Erreichen höherer molarer Massen.

#### 8.2.4 Thermisches Verhalten

Die Copolymere aus Ethen und *trans*-2-Buten weisen Schmelzpunkte auf, deren Verlauf in Abbildung 8.16 dargestellt ist. Die entsprechenden Schmelzenthalpien sind in Abbildung 8.17 wiedergegeben.

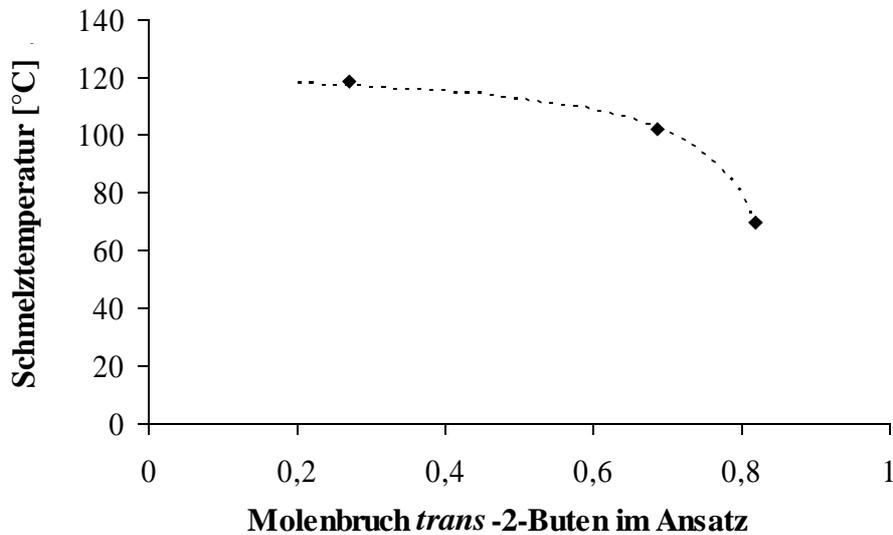


Abbildung 8.16: Schmelzpunkte in der Copolymerisation von Ethen und *trans*-2-Buten.

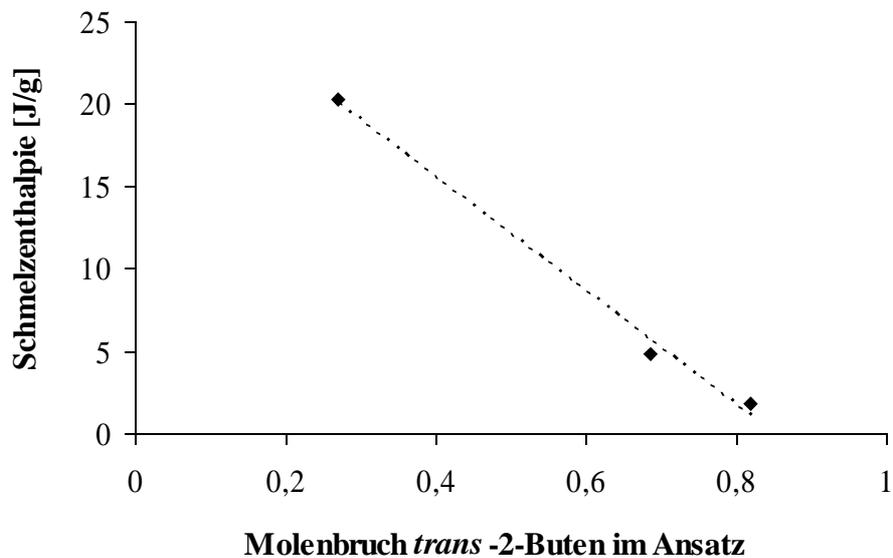
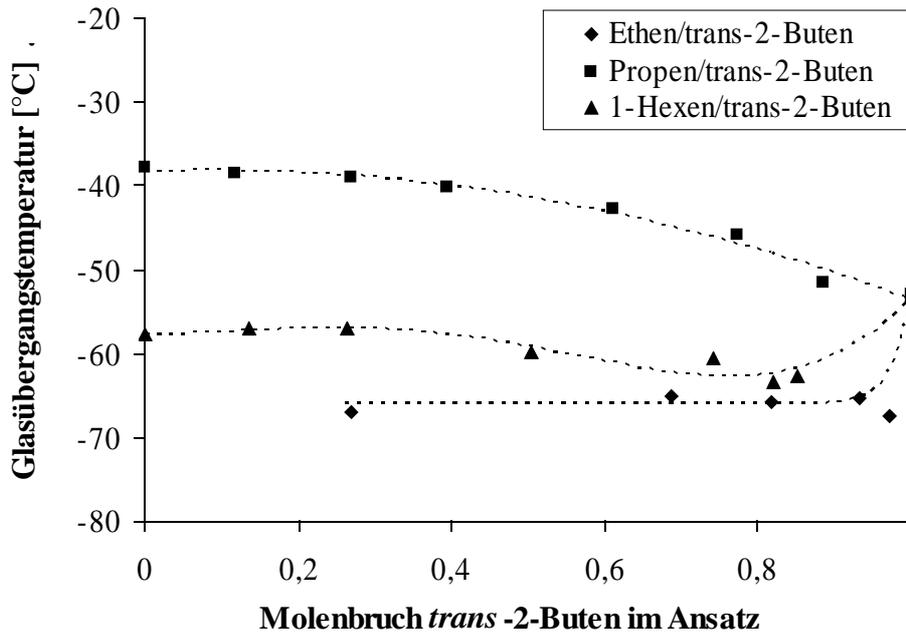


Abbildung 8.17: Schmelzenthalpien in der Copolymerisation von Ethen und *trans*-2-Buten.

Während die Schmelztemperatur zunächst nur langsam abnimmt, ist ab etwa 75 % *trans*-2-Buten im Ansatz ein rapides Absinken feststellbar. Dies könnte wiederum darauf hindeuten, dass es ab dieser Ansatzzusammensetzung in nennenswertem Maß ins Polymer eingebaut wird. Die Schmelzenthalpie nimmt hingegen über dem beobachteten Bereich nahezu linear ab. Die Ausgleichsgerade schneidet bei einem Molenbruch des *trans*-2-Butens von 0,85 die Abszisse. An diesem Punkt wird die Struktur des Polymers folglich so ungeordnet, dass keine kristallinen Bereiche mehr ausgebildet werden können. Ursache könnte auch hier der verstärkte Einbau des internen Alkens sein.

Die Copolymere des *trans*-2-Butens mit Propen weisen keine Schmelzpunkte auf. Wird hingegen 1-Hexen als Comonomer eingesetzt, so lassen sich Schmelzpunkte bis zu einer Ansatzzusammensetzung von maximal 82 % *trans*-2-Buten feststellen. Diese liegen im Bereich von (-32) – (-23) °C und sind mit Schmelzenthalpien von weniger als 1 J/g nur schwer mittels DSC detektierbar. Deshalb sollten auch die Schwankungen nicht weiter bewertet werden. Brookhart fand Schmelzpunkte von -17 °C für Poly-1-hexene, die mit  $\alpha$ -Diiminickelkatalysatoren hergestellt wurden.<sup>[180]</sup> Ursache sind die durch *chain straightening* entstehenden unverzweigten Sequenzen der Hauptkette. Beim Propen ist dies zwar auch möglich, allerdings würde das *chain straightening* hier nur bei mehreren direkt aufeinander folgenden 2,1-Insertionen zu hinreichend langen unverzweigten Sequenzen führen. Dies kommt offenbar zu selten vor, um kristallisierbare Bereiche zu erzeugen.



**Abbildung 8.18:** Glasübergangspunkte von 1-Alken/*trans*-2-Buten-Copolymeren.

Nahezu alle Copolymere weisen jedoch Glasübergangstemperaturen auf, die in Abbildung 8.18 dargestellt sind. Poly-2-buten weist eine Glastemperatur von  $-53\text{ °C}$  auf. Bei Copolymerisation mit Ethen fällt dieser Wert sehr schnell auf etwa  $-65\text{ °C}$  bei  $X_{\text{trans-2-Buten}} = 0,94$  ab, bleibt bei weiter steigendem Ethenanteil aber nahezu konstant.

Auch bei Copolymerisation des *trans*-2-Butens mit 1-Hexen ist eine Abnahme der Glastemperatur messbar, allerdings sinkt sie nur auf etwa  $-60\text{ °C}$  bei Butengehalten von weniger als 0,85 ab.

Wird Propen als Copolymer eingesetzt, so nimmt die Glasübergangstemperatur des Polymers bis auf  $-39\text{ °C}$  zu, wenn der Anteil des Propens im Ansatz erhöht wird.

Werden die Copolymere des *trans*-2-Butens mit verschiedenen 1-Alkenen untereinander verglichen, so fällt auf, dass die Glaspunkte in der Reihe Propen > 1-Hexen > Ethen absinken. Dies ist aufgrund der Länge der Alkylreste an der Doppelbindung zunächst unerwartet, kann durch das *chain straightening* der 1-Alkene während der Polymerisation aber gut erklärt werden. Es führt nämlich beim 1-Hexen zu längeren Methylsequenzen als beim Propen. Die Copolymere des 1-Hexens mit *trans*-2-Buten sind deshalb den Ethen/*trans*-2-Buten-Copolymeren ähnlicher als die Copolymere des Propens.

### 8.3 Fazit und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurde die Copolymerisation von *trans*-2-Buten mit verschiedenen 1-Alkenen systematisch untersucht. Mit  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  ist es problemlos möglich, *trans*-2-Buten mit Ethen, Propen oder 1-Hexen zu copolymerisieren. Dies ist durchaus zu erwarten, da ein Katalysator, der sterisch hoch anspruchsvolle interne Alkene zu polymerisieren vermag, in der Lage sein sollte, auch weniger voluminöse Monomere umzusetzen. Die Produkte sind hochmolekular, aber amorph mit niedrigen Glaspunkten von  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-39\text{ }^\circ\text{C}$  und weisen zum Teil unerwartete Eigenschaften auf. Wie die NMR-Spektren und die Glastemperaturen der Polymere zeigen, kommt es zu häufigem *chain straightening* beim Einbau linearer 1-Alkene. Aufgrund der größeren Länge der entstehenden Methylensequenzen weisen Copolymere aus 1-Hexen und *trans*-2-Buten eine höhere Ähnlichkeit zu Copolymeren aus Ethen und *trans*-2-Buten auf, als Propen-*trans*-2-Buten-Copolymere. Dies zeigt sich unter anderem in der Gesamtzahl der Verzweigungen, die im *trans*-2-Buten-Homopolymer bei etwa 250 pro 1000 Kohlenstoffatomen liegt. Bei Zusatz von rund 20 % Ethen oder 1-Hexen zum Ansatz sinkt die Zahl der Verzweigungen auf 110 – 120 pro 1000 Kohlenstoffatomen und ändert sich auch bei weiterer Erhöhung des 1-Alkenanteils nicht. Bei Zusatz von Propen kommt es dagegen zur keiner signifikanten Veränderung der Gesamtverzweigungszahl bei Variation der Ansatzzusammensetzung.

Eine exakte Bestimmung der Polymerzusammensetzung war aufgrund der vielen Isomerisierungsreaktionen in dieser Arbeit nicht möglich. Durch den Einsatz isotopenmarkierter Monomere statt der normalen Edukte sollte es jedoch prinzipiell möglich sein zu ermitteln, in welchem Maß die beteiligten Monomere in das Polymer eingebaut werden. Da bei Verwendung von mehr als 20 % 1-Hexen oder Ethen als Comonomer im Ansatz die Polymereigenschaften kaum noch variieren, ist davon auszugehen, dass nur bei Ansätzen, die weniger als 20 % 1-Alken enthalten, in nennenswerter Menge *trans*-2-Buten in das Polymer eingebaut wird. Dies zeigt sich auch in den molaren Massen, die bei weniger als 20 % 1-Alken im Ansatz sprunghaft von 76 000 g/mol auf 140 000 g/mol ansteigen.

Weitere Untersuchungen könnten dem Einsatz anderer 2-Alkene wie z. B. 2-Penten oder 2-Hexen dienen. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden bereits von Arndt-Rosenau durchgeführt.<sup>[126]</sup> Weiterhin könnten durch den Zusatz von Dienen vernetzbare Polymere erhalten werden. Die daraus gewinnbaren elastomeren Produkte könnten wiederum wirtschaftliches Interesse erlangen.

## 9 HOMO- UND COPOLYMERISATION VON PROPEN

Der weitaus größte Teil des weltweit produzierten Polypropens wird für Verpackungen, Faseranwendungen und im Automobilbereich eingesetzt. Kleinere Anteile werden für Konsumartikel, Haushaltsgeräte, Möbel und im Baugewerbe genutzt.<sup>[192]</sup> Weniger bekannt ist die Nutzung als Klebstoff, insbesondere im Schmelzklebebereich.

Schmelzkleber weisen gegenüber reagierenden oder lösungsmittelhaltigen Klebstoffen einige Vorteile auf, die vor allem in der produzierenden Industrie von Bedeutung sind:<sup>[193]</sup>

- Lösungsmittelfreiheit, d. h. keine flüchtigen Komponenten und somit nur geringe Anforderungen an Umwelt- und Arbeitsschutz.
- sehr kurze Abbindezeiten von nur wenigen Sekunden, wodurch sich hohe Produktionsgeschwindigkeiten erzielen lassen.
- Thermisch lösbare und wiederherstellbare Verklebungen.
- Keine exakte Dosierung mehrerer Komponenten erforderlich, keine Tropfzeiten die genau eingehalten werden müssen.

Die wichtigsten Grundstoffe für Schmelzkleber sind vor allem Polyamide, gesättigte Polyester und Ethen-Vinylacetat-Copolymere. Sie bestimmen die wesentlichen Klebeeigenschaften wie Haftung, Festigkeit und Temperaturverhalten. Die Vorteile der Polyalkene liegen hier unter anderem in der guten Wärmestabilität ihrer Schmelze, die vor allem auf der gesättigten Natur der Polymere beruht. Zudem weisen sie niedrige Schmelzviskositäten auf. In Verbindung mit passenden Rezepturbestandteilen lassen sich auch sonst nur schwer klebbare Substrate miteinander verbinden, wobei teilkristalline Polymere aufgrund der durch die kristallinen Bereiche verursachten Festigkeit besser geeignet sind als rein amorphe Polymere.<sup>[193]</sup> Ferner sind sie ungiftig und problemlos zu entsorgen.

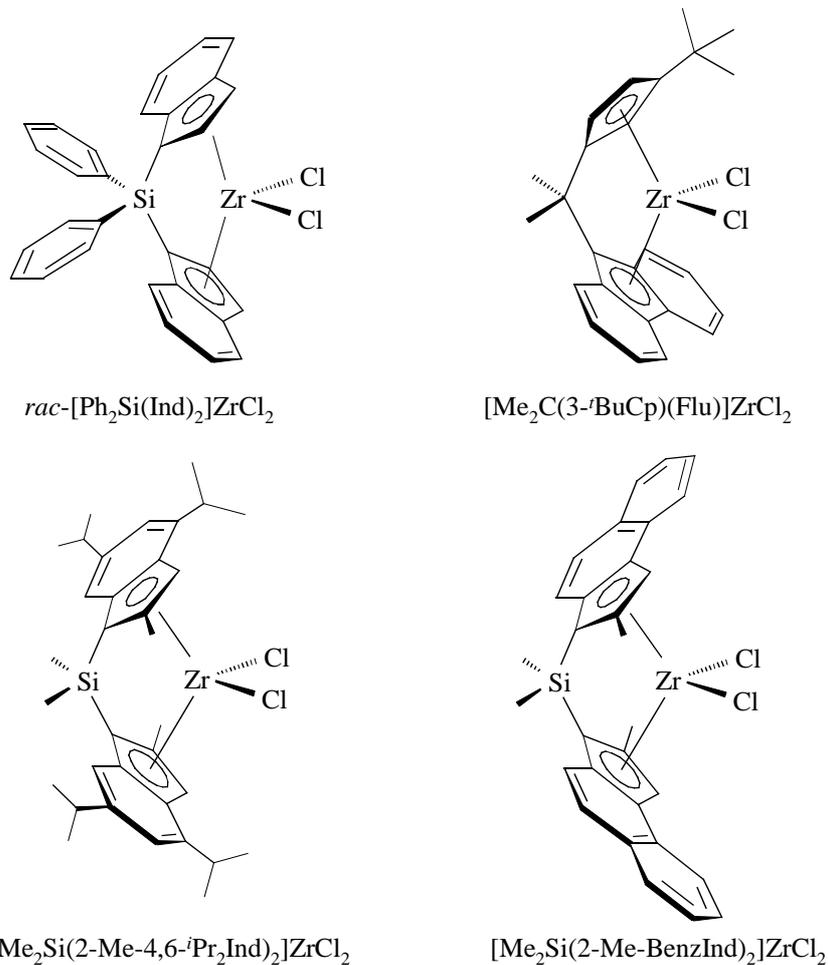
Eingesetzt werden Schmelzkleber auf Polyalken-Basis z. B. im Hygienebereich (Babywindeln, medizinischer Bedarf), in der Papier und Verpackungsindustrie, als Holz- und Industrieklebstoff sowie in der Verarbeitung von Textilien, Matratzen und Schuhen.<sup>[194]</sup> Durch Aufpropfen von Alkoxysilangruppen können zudem reaktive, feuchtigkeithärtende Schmelzkleber hergestellt werden.

## 9.1 Ziele und Reaktionsbedingungen

In Zusammenarbeit mit der Degussa war ein neuer Grundstoff auf Basis von Polypropen für den Einsatz in Schmelzklebeprodukten zu finden. Unter Metallocenkatalyse wurde bei einer Monomerkonzentration von 0,9 mol/l in 100 ml n-Hexan bei Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C polymerisiert.

## 9.2 Homopolymerisation von Propen

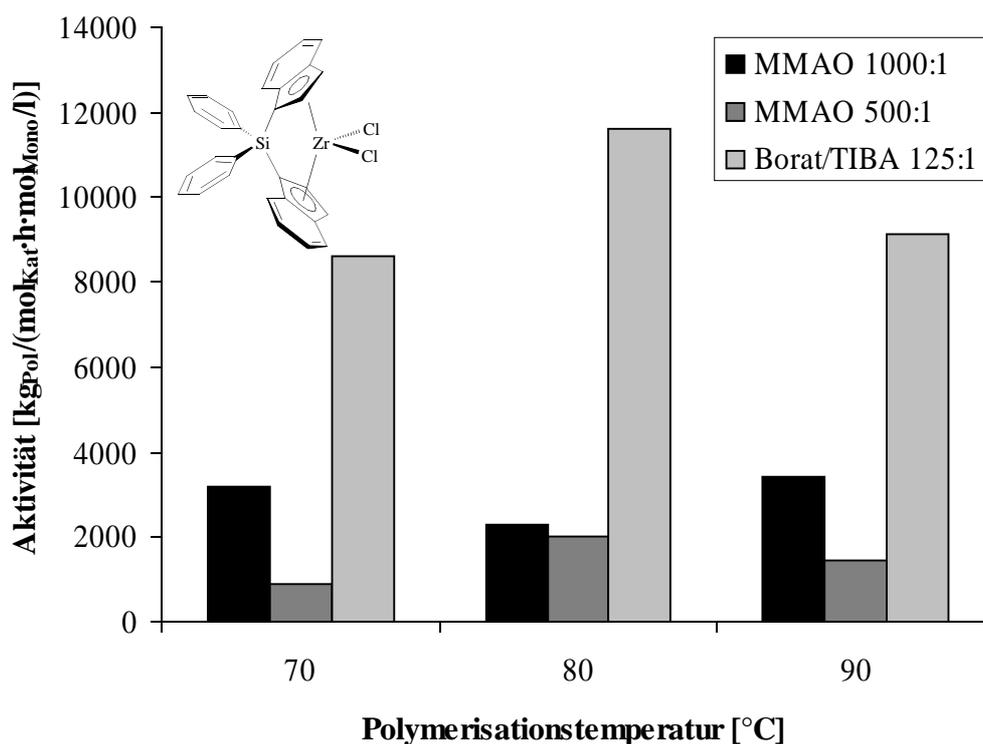
Es wurden vier strukturell verschiedene Katalysatoren ausgewählt, die in früheren Untersuchungen bereits eine hohe Aktivität in der Propenhomopolymerisation gezeigt haben (Abbildung 9.1).<sup>[54,195]</sup> Diese Ergebnisse konnten jedoch nicht übertragen werden, da die entsprechenden Versuche meist bei 30 °C in Toluol durchgeführt wurden und somit nicht den geforderten industriellen Einsatzbedingungen entsprachen. Alle Homopolymerisationen dieser Arbeit fanden in 100 ml Hexan statt, als Cokatalysator diente MMAO oder Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat/Triisobutylaluminium.



**Abbildung 9.1:** Katalysatoren für die Propen-Homopolymerisation.

### 9.2.1 Aktivitäten

Die Aktivität von  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und mit unterschiedlichen Cokatalysatoren ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Es wird deutlich, dass bei Einsatz von MMAO die Aktivität mit Werten von  $2300 - 3400 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/1)$  bei einem Verhältnis von  $\text{Al} : \text{Kat} = 1000 : 1$  teilweise deutlich größer ist als bei  $500 : 1$ . Bei den anderen Katalysatoren wurde deshalb stets mit dem Verhältnis von  $1000 : 1$  gearbeitet. Die Aktivität vergrößert sich nochmals um den Faktor  $2 - 5$ , wenn anstelle von MMAO mit Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ( $\text{Borat} : \text{Kat} = 3 : 1$ ) und Triisobutylaluminium ( $\text{Al} : \text{Kat} = 125 : 1$ ) gearbeitet wird. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist uneinheitlich, bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  scheint jedoch das Aktivitätsmaximum des untersuchten Bereichs zu liegen.

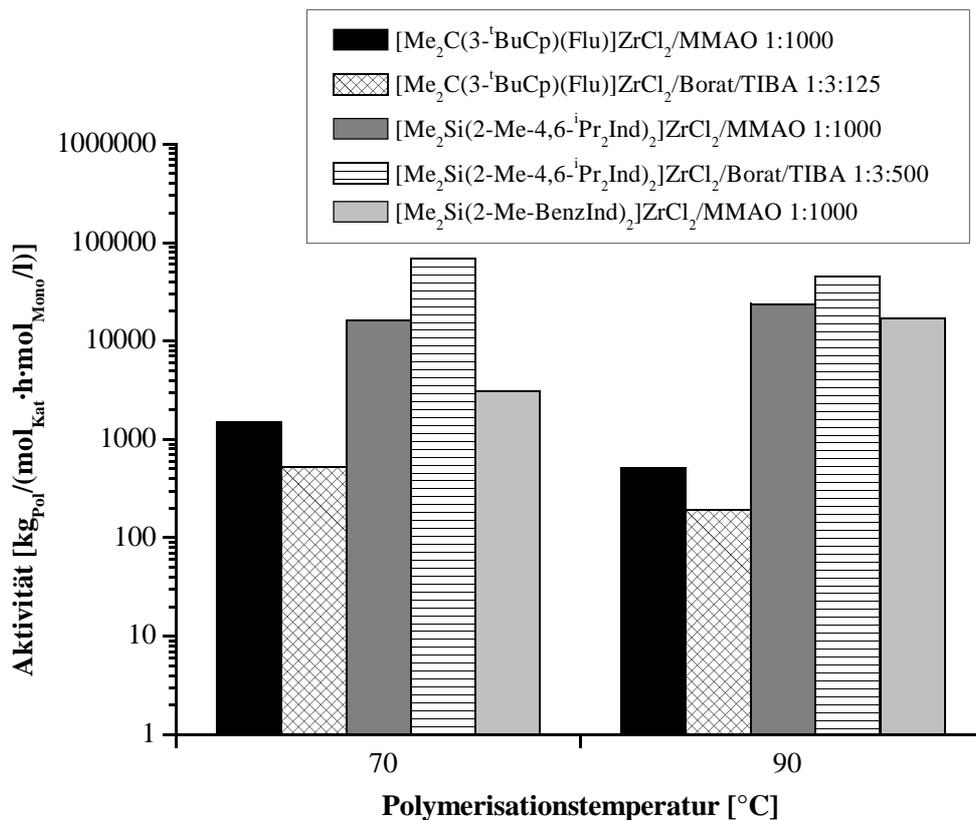


**Abbildung 9.2:** Aktivität von  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  in der Propenhomopolymerisation bei verschiedenen Temperaturen und Cokatalysatoren.

Die Aktivitäten der übrigen Katalysatoren sind in Abbildung 9.3 wiedergegeben. Das  $C_1$ -symmetrische Metallocen  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  polymerisiert Propen mit MMAO als Cokatalysator mit  $1500 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $522 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  nur sehr langsam. Mit Borat/TIBA als Cokatalysator sind die Aktivitäten noch niedriger. Diese niedrigen Werte sind Mittelwerte, die über die gesamte Polymerisationszeit gemessen wurden und beruhen vor allem auf der sehr schnellen Deaktivierung des Katalysators (vgl. Abbildung 9.4).

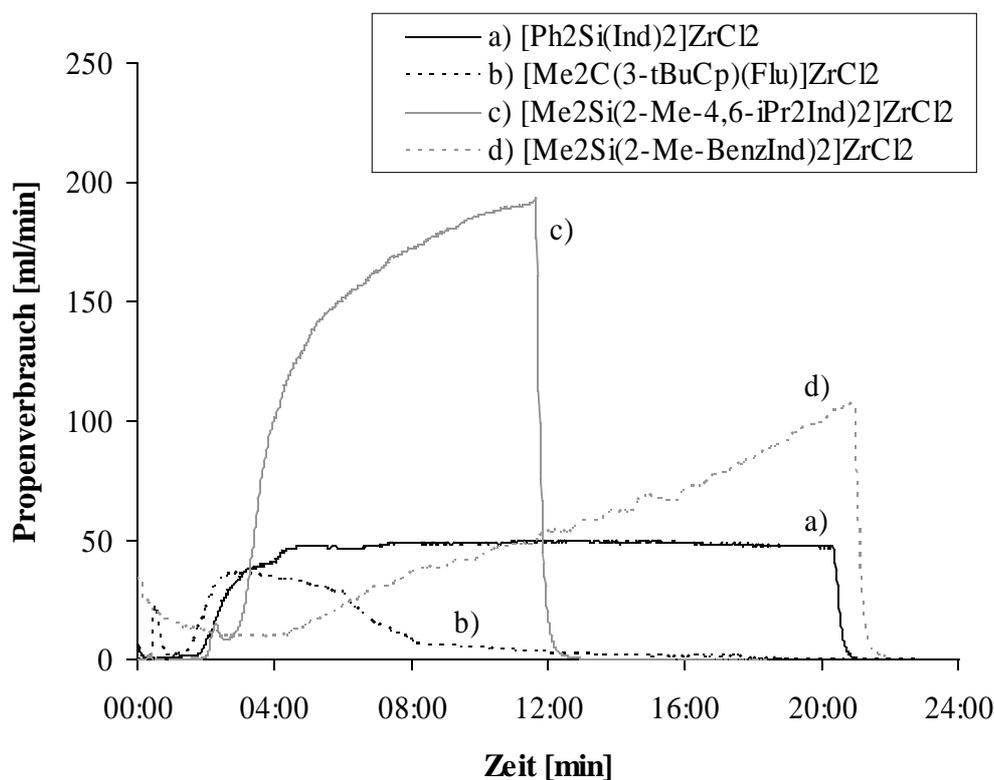
$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ist mit Werten von  $16\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $24\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich aktiver. Kommt statt MMAO Borat/TIBA zum Einsatz, sind die Aktivitäten mit  $69\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bzw.  $46\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  nochmals höher.

$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  ist mit Aktivitäten von  $3100 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  und  $17000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mono}}/\text{l})$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls sehr aktiv und der einzige getestete Katalysator, bei dem die Aktivität bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich höher ist als bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 9.3:** Aktivität verschiedener Katalysatoren in der Propenhomopolymerisation.

Für den industriellen Einsatz ist nicht nur die über die gesamte Polymerisationszeit gemittelte Aktivität interessant, sondern auch, ob sich diese während der Reaktion verändert. In Abbildung 9.4 ist der mittels Massflow-Controller gemessene Propenverbrauch während der Polymerisation bei 90 °C mit MMAO (1000:1) als Cokatalysator wiedergegeben. Dieser ist ein direktes Maß für die Aktivität des Katalysators.  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  wird nach dem Start der Polymerisation sehr schnell aktiviert. Über die gesamte Polymerisationszeit bleibt die Aktivität nahezu konstant.  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  aktiviert ebenfalls sehr schnell, allerdings fällt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits nach 5 – 6 min wieder sehr stark ab. Nach etwa 12 min ist praktisch keine Aktivität mehr zu beobachten. Das Metallocen  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ist hochaktiv; bei Abbruch der Polymerisation ist die maximale Aktivität noch nicht erreicht. Ähnlich ist es auch bei  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$ , dessen Aktivität während der Polymerisationszeit nahezu linear zunimmt und selbst bei Beendigung der Reaktion nach 21 min das Maximum noch nicht erreicht hat.

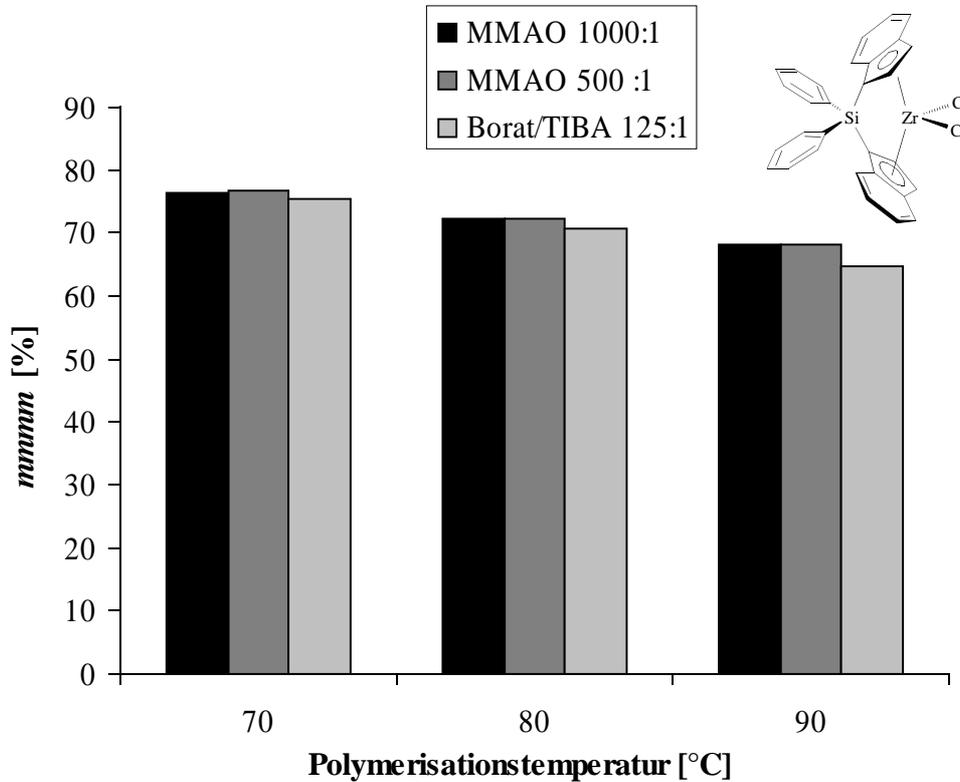


**Abbildung 9.4:** Propenverbrauch in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für die Propenpolymerisation bei 90 °C mit MMAO (1000:1) als Cokatalysator. Lösungsmittel ist n-Hexan.

### 9.2.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur, insbesondere die Taktizität, hat bei hinreichend großer Molmasse den bedeutendsten Einfluss auf die Schmelztemperatur der hergestellten Polymere. Hochisotaktische Substanzen weisen sehr regelmäßige Kettenstrukturen auf und können deshalb gut kristallisieren, was zu hohen Schmelzpunkten führt. Fehler in der Taktizität führen zu Störungen im Kristall und verringern die Schmelztemperatur. Ziel sollte es deshalb sein, die Isotaxie der hergestellten Polymere niedrig zu halten. Für  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ist der Anteil der isotaktischen Pentaden im produzierten Polymer in Abbildung 9.5 dargestellt. Er wurde aus den Methylsignalen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmt, indem die Intensität des Signals bei 21,78 ppm (*mmmm*) auf die Summe der Methylsignale (im Bereich 20 – 22 ppm) bezogen wurde.<sup>[26]</sup> Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt demnach zu einem leichten Absinken der Isotaxie von 76 % bei 70 °C auf 68 % bei 90 °C, wenn MMAO als Cokatalysator eingesetzt wird. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Aluminium/Katalysator-Verhältnis bei 1000:1 oder nur bei 500:1 liegt. Mit

Borat/TIBA als Cokatalysator werden Polymere synthetisiert, deren Isotaxien 1 – 2 Prozentpunkte unter denjenigen liegen, die bei Einsatz von MMAO erhalten werden.

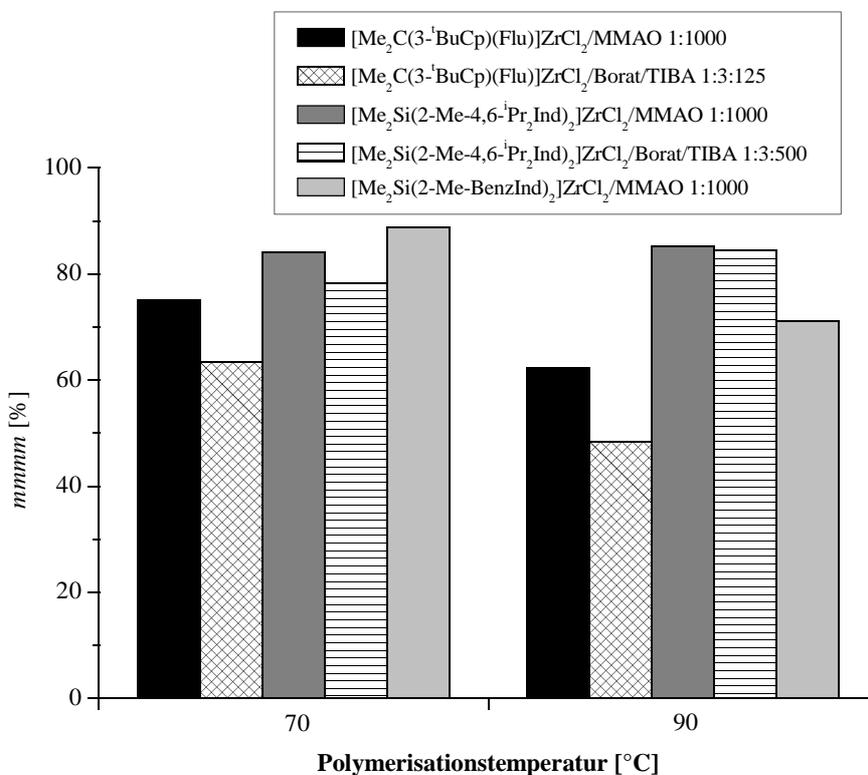


**Abbildung 9.5:** Taktizität der Polypropene, die mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  hergestellt wurden, angegeben als Anteil der *mmmm*-Pentade.

Die Isotaxie der mit den anderen drei Katalysatoren hergestellt Polymere ist in Abbildung 9.6 illustriert. Den niedrigsten Anteil an isotaktischen Pentaden mit nur 48 % liefert das  $C_1$ -symmetrische Metallocen  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  bei 90 °C. Für den industriellen Einsatz ist es aufgrund seiner schnellen Deaktivierung jedoch nicht geeignet. Die höchste Pentadenisotaxie von 89 % liefert  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  bei 70 °C. Bei nahezu allen Ansätzen ist ein Absinken der Taktizität mit steigender Polymerisationstemperatur zu beobachten. Dies kann mit der unterschiedlichen Energiebarriere bei Anlagerung des Propens von der *re*- oder *si*-Seite an den Katalysator erklärt werden. Unter Anwendung der Maxwell-Boltzmann-Statistik gilt dann z. B. für die Wahrscheinlichkeit  $\rho_{si}$  einer Anlagerung in der *si*-Koordinat:

$$\rho_{si} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{si} - E_{re}}{RT}}}$$

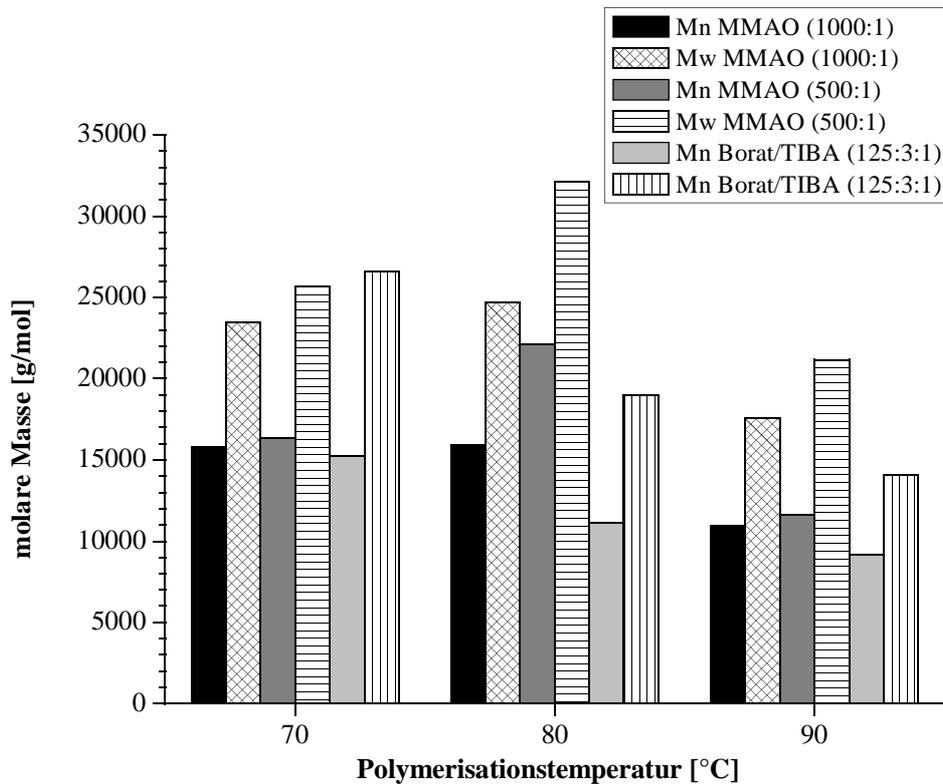
Bei einem reinen enantiomorphie site control Mechanismus muss demnach eine höhere Temperatur zu einer Abnahme der Stereoregularität führen.



**Abbildung 9.6:** Isotaxie der Polypropene bei Verwendung verschiedener Katalysator/Cokatalysatorkombinationen und Polymerisationstemperaturen.

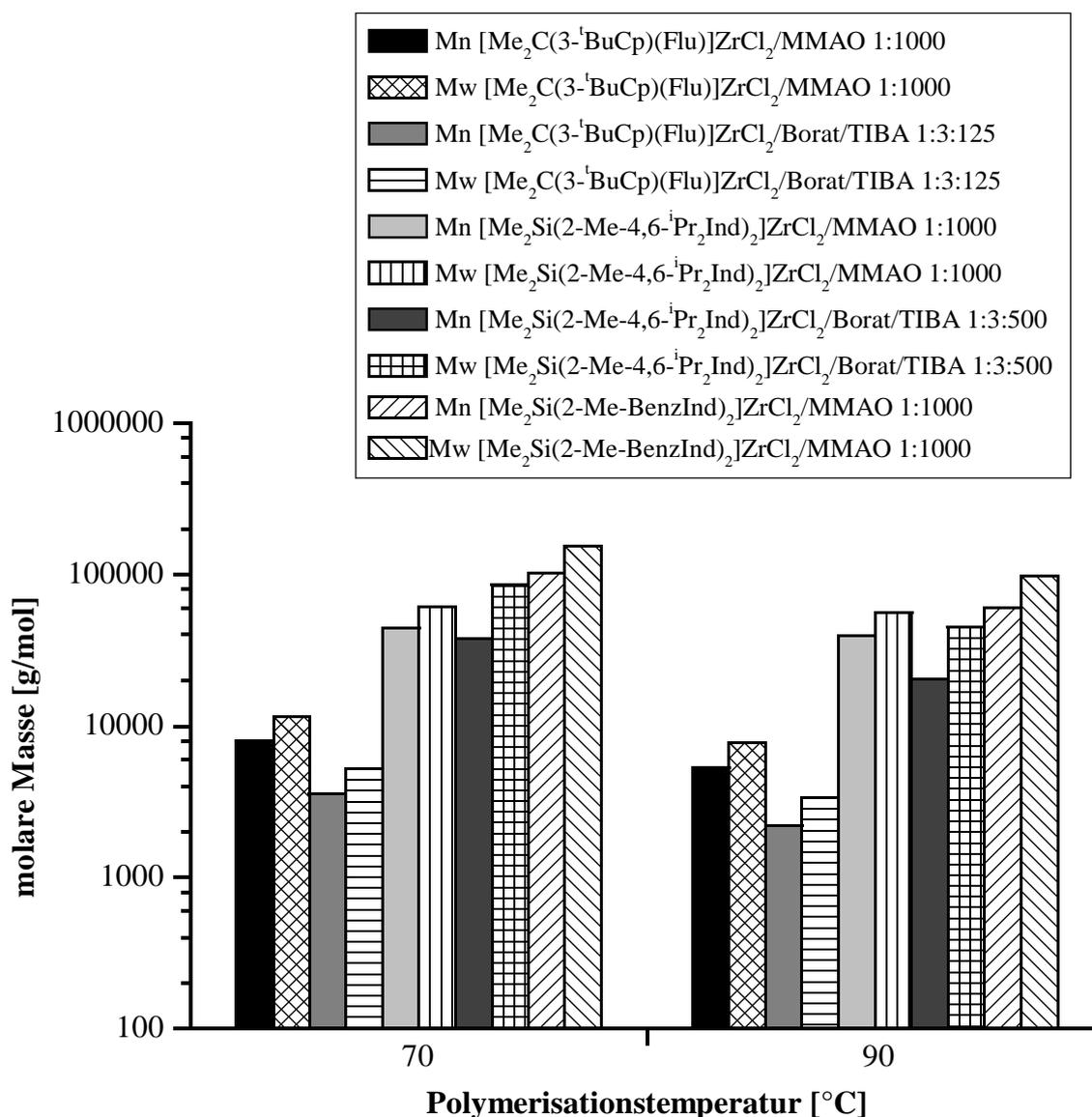
### 9.2.3 Molare Massen

Die molare Masse der Polypropene wurden mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind für  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  in Abbildung 9.7 dargestellt. Demnach liegen die Zahlenmittel der molaren Masse je nach Polymerisationstemperatur zwischen 10 000 und 22 000 g/mol, die Gewichtsmittel liegen im Bereich von 14 000 bis 32 000 g/mol. Es ist ein leichtes Maximum bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C zu erkennen. Zudem führt die Verringerung des MMAO/Metallocen-Verhältnisses zu einer geringfügigen Erhöhung der molaren Masse, wie an den Gewichtsmittelwerten zu erkennen ist. Dies kann auf die durch Aluminiumalkyle verursachten Kettenübertragungsreaktionen zurückgeführt werden, deren Zahl mit sinkender Konzentration der Aluminiumalkyle abnimmt.



**Abbildung 9.7:** Zahlen- und Gewichtsmittel der molaren Masse von Polypropylenen, die mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  hergestellt wurden.

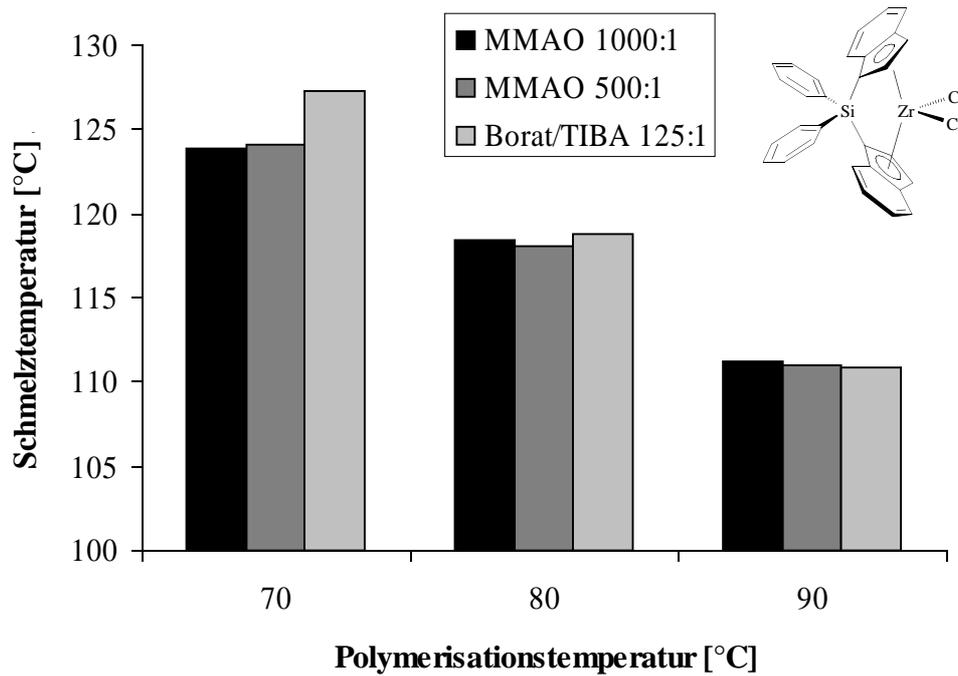
In Abbildung 9.8 sind die molaren Massen von  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  angegeben. Bei allen Katalysatoren ist tendenziell eine Abnahme der molaren Masse mit steigender Polymerisationstemperatur zu beobachten, was auf eine steigende Anzahl von Abbruchreaktionen zurückgeführt werden kann. Das schnell deaktivierende Metallocen  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  liefert sehr geringe molare Massen. Bei 90 °C liegt das Zahlenmittel mit MMAO als Cokatalysator bei 5000 g/mol, mit Borat und TIBA werden sogar nur 2000 g/mol erreicht.  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  liefert Polypropylen mit zahlenmittleren molaren Massen von 30 000 – 40 000 g/mol, wobei die Wahl des Cokatalysators nur einen geringen Einfluss hat. Von den hier untersuchten Metallocenen liefert  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  Polypropylen mit der höchsten molaren Masse. So werden bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C über 100 000 g/mol beim Zahlenmittel erreicht, bei 90 °C weist das Polymer noch 60 000 g/mol auf.



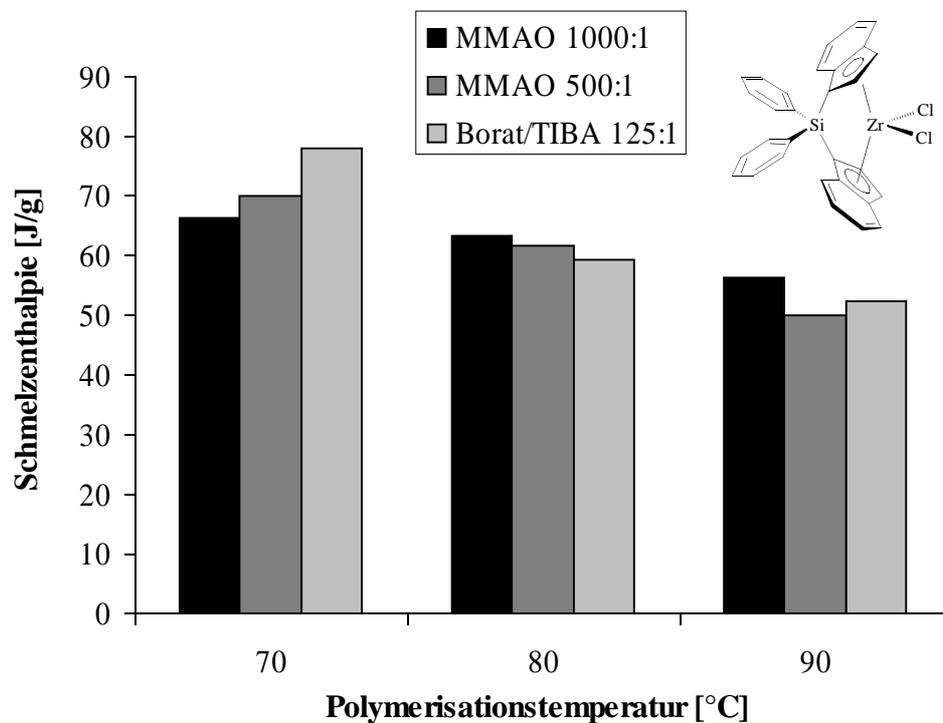
**Abbildung 9.8:** Zahlen- und Gewichtsmittel von Polypropenen, die mit verschiedenen Katalysatoren und Cokatalysatoren hergestellt wurden.

#### 9.2.4 Thermisches Verhalten

In den Abbildungen 9.9 und 9.10 sind die Schmelzeigenschaften der Polypropene angegeben, die mit [Ph<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> erhalten wurden. Die Schmelzpunkte fallen mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Während bei Polymerisationstemperaturen von 70 °C die fertigen Polymere Schmelzpunkte von 124 – 127 °C aufweisen, fällt dieser Wert auf 118 – 119 °C bzw. 111 °C wenn bei 80 °C bzw. 90 °C polymerisiert wird.



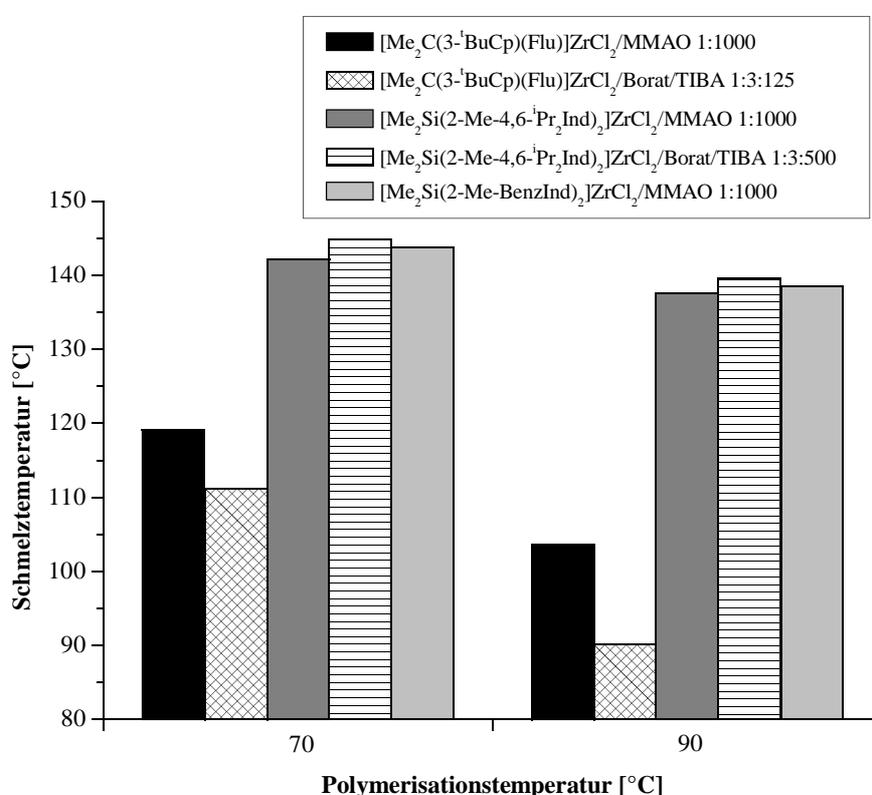
**Abbildung 9.9:** Schmelztemperatur der Polypropene, die mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen hergesetzt wurden.



**Abbildung 9.10:** Schmelzenthalpie von Polypropenen, die mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden.

Ähnlich wie bei den Schmelzpunkten ist auch bei der Schmelzenthalpie ein Absinken zu beobachten, wenn bei zunehmender Temperatur polymerisiert wurde. Sie fällt von 66 – 78 J/g bei 70 °C über 59 – 63 J/g bei 80 °C auf 50 – 56 J/g bei 90 °C.

Weder bei den Schmelztemperaturen noch bei den entsprechenden Enthalpien hat die Wahl des Cokatalysators einen eindeutigen Einfluss. Die Schwankungen der Ergebnisse liegen meist innerhalb der Messgenauigkeit. Die Abnahme der beiden Werte mit steigender Polymerisationstemperatur kann mit der zunehmenden Anzahl von Fehlinsertionen erklärt werden, die zu einem Absinken der Isotaxie führen und die Kristallisation stören.



**Abbildung 9.11:** Schmelztemperaturen von Polypropenen, die unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen hergestellt wurden.

Ähnliche Tendenzen werden auch für die anderen drei Katalysatoren erhalten, wie den Abbildungen 9.11 und 9.12 entnommen werden kann.  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  liefert Polymere, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen; dieser sinkt bis auf 90 °C mit Borat/TIBA als Cokatalysator. Die Schmelzenthalpie ist mit 28 J/g ebenfalls sehr gering, was jedoch auf den sehr niedrigen molaren Massen beruhen dürfte, die dieses Metallocen unter den gegebenen Bedingungen liefert (vgl. Kapitel 9.2.3). Die beiden Metallocene  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  liefern hochisotaktische und hochschmelzende Polymere, die erst bei

Temperaturen um 140 °C in den flüssigen Zustand übergehen. Dementsprechend sind auch die Schmelzenthalpien mit Werten von bis zu 87 J/g relativ hoch.

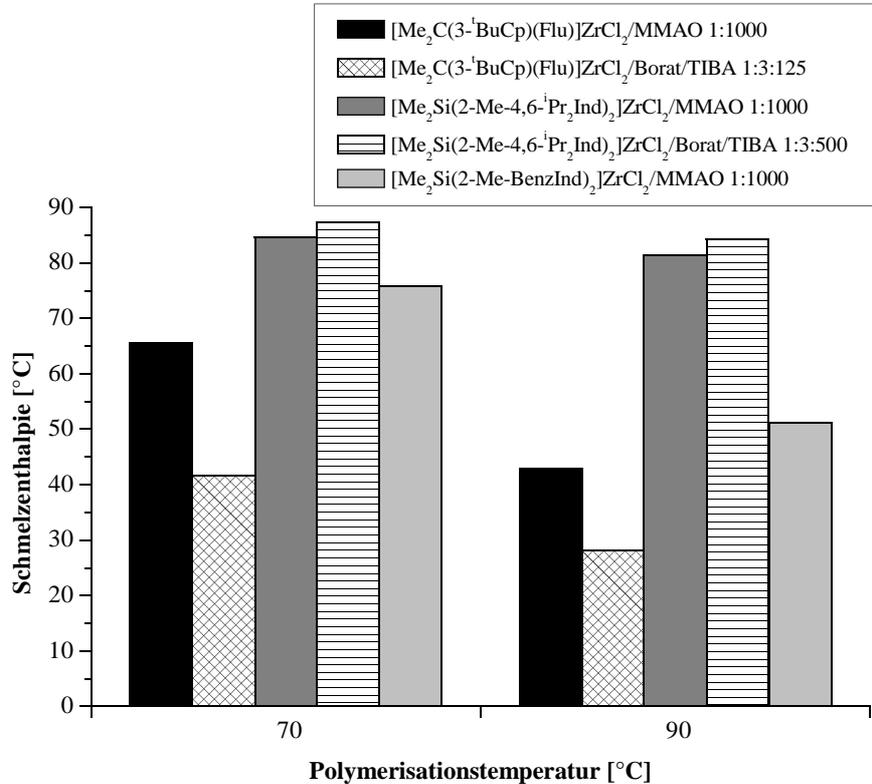


Abbildung 9.12: Schmelzenthalpien von Polypropenen, die unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen hergestellt wurden.

Auch bei den Glasübergangstemperaturen wird die niedrige molare Masse von Polymeren deutlich, die mit  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  hergestellt wurden. Wie aus Tabelle 9.1 ersichtlich, weisen diese Polypropene mit Werten von bis zu  $-39\text{ °C}$  die mit Abstand niedrigsten Glasübergangstemperaturen auf. Bei den anderen Polymeren ist aufgrund der hohen molaren Masse der Einfluss der Kettenlänge nur noch minimal, was auch an den eng beieinander liegenden Glaspunkten deutlich wird, die stets im Bereich von  $(-18) - (-10)\text{ °C}$  liegen. Nur bei  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  ist eine leichte Tendenz zu niedrigeren Glastemperaturen bei steigender Polymerisationstemperatur auszumachen. Bei  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  sind sie unabhängig von Cokatalysator und Polymerisationstemperatur, im Falle von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  sind sie nicht mehr detektierbar.

**Tabelle 9.1:** Glasübergangspunkte von Polypropenen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden (n. d. = nicht detektierbar).

<b>Metalloccen</b>	<b>Polymerisations- temperatur [°C]</b>	<b>Cokatalysator</b>	<b>Glasübergangs- temperatur [°C]</b>
Ph <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	70	MMAO 1000:1	-10
	70	MMAO 500:1	-12
	70	TIBA/Borat 125:3:1	-13
	80	MMAO 1000:1	-15
	80	MMAO 500:1	-12
	80	TIBA/Borat 125:3:1	-15
	90	MMAO 1000:1	-13
	90	MMAO 500:1	-14
	90	TIBA/Borat 125:3:1	-18
Me <sub>2</sub> C(3- <sup>i</sup> BuCp)(Flu)]ZrCl <sub>2</sub>	70	MMAO 1000:1	-12
	70	TIBA/Borat 125:3:1	-33
	90	MMAO 1000:1	-21
	90	TIBA/Borat 125:3:1	-39
[Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	70	MMAO 1000:1	-10
	70	TIBA/Borat 500:3:1	-15
	90	MMAO 1000:1	-10
	90	TIBA/Borat 500:3:1	-10
[Me <sub>2</sub> Si(2-Me-BenzInd) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	70	MMAO 1000:1	n. d.
	90	MMAO 1000:1	n. d.

### 9.3 Copolymerisation von Ethen und Propen

In der Homopolymerisation des Propens wurde deutlich, dass Katalysatoren, die Polymere hoher molarer Massen liefern, meist auch sehr stereo- und regioselektiv arbeiten. Um das Ziel relativ niedriger Schmelzpunkte zu erreichen, sind jedoch Störstellen in der Polymerkette erforderlich. Ist gleichzeitig eine hohe molare Masse gewünscht, können diese Fehlstellen nur schlecht durch Fehlinsertionen des Propens erreicht werden. Besser können diese falsch eingebauten Monomereinheiten durch Zugabe eines Comonomers zum Ansatz erreicht werden. Bereits geringe Comonomergehalte sollten die Kristallisation der Hauptkette deutlich stören können. Über die

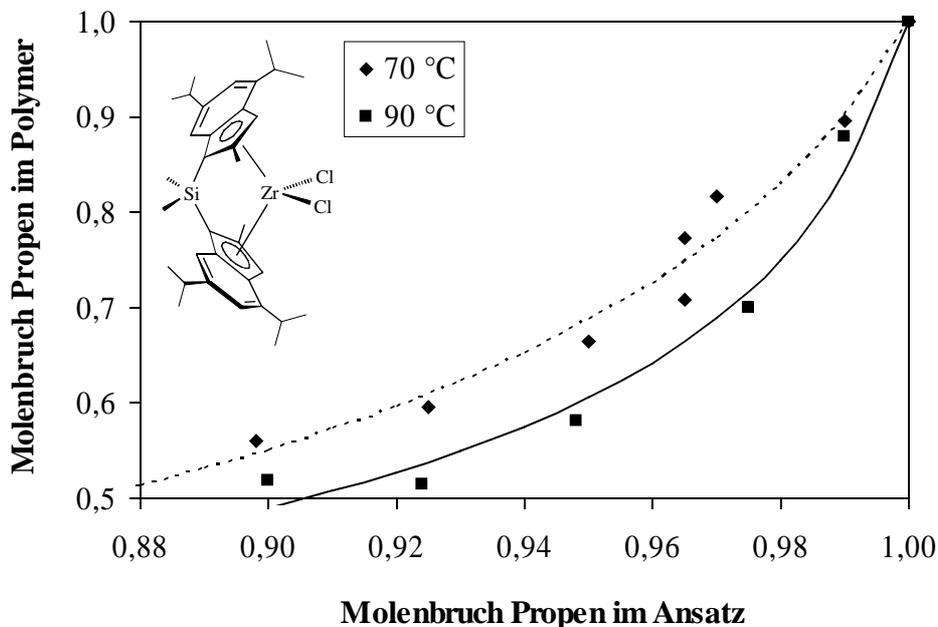
Ansatzzusammensetzung kann die Zahl der Insertionen des „falschen Monomers“ leicht gesteuert und somit die Schmelzeigenschaften des Polymers gezielt eingestellt werden.

Die beiden Metallocene  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$ , die die höchsten molaren Massen geliefert haben, sollten deshalb mit geringen Mengen Ethen copolymerisiert werden, um den Schmelzpunkt von 140 °C bis auf 80 – 105 °C zu senken.

Hierzu wurde bei Temperaturen von 70 °C und 90 °C sowie einer Gesamtmonomerkonzentration von 0,9 mol/l in 400 ml n-Hexan polymerisiert. Als Cokatalysator diente MMAO.

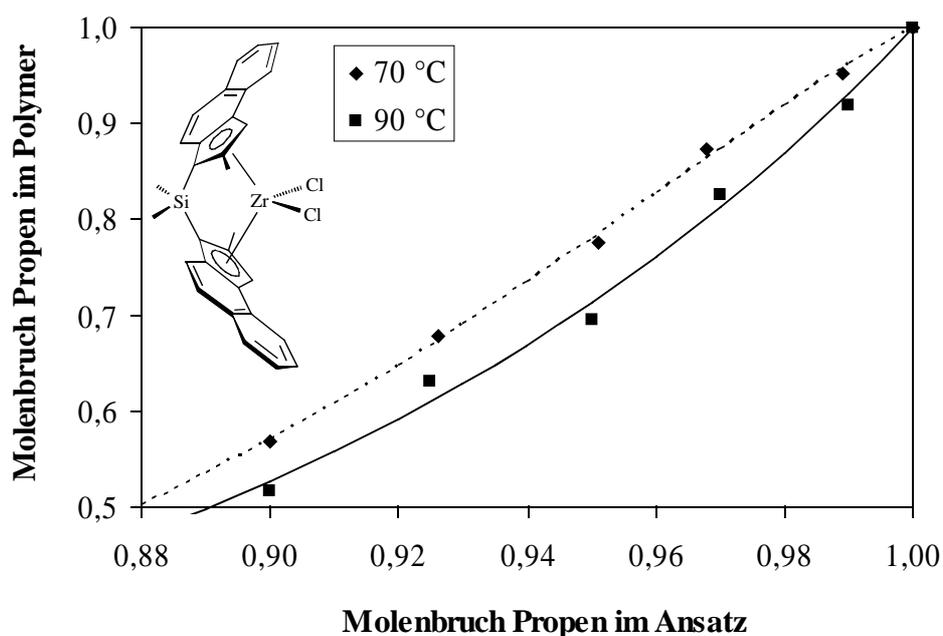
### 9.3.1 Mikrostruktur

Das Copolymerisationsdiagramm des Metallocens  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ist für die Polymerisation Ethen und Propen in Abbildung 9.13 gezeigt. Es ist deutlich, dass Propen schlechter eingebaut wird als Ethen, was durch den größeren sterischen Anspruch des Propens erklärbar ist. Bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C liefert ein Ansatz von 90 % Propen und 10 % Ethen ein Polymer mit einem Propengehalt von nur 56 %. Erst wenn der Ansatz 99 % Propen enthält, steigt der Propengehalt im Polymer über 90 %. Wird bei 70 °C polymerisiert, so wird Propen etwa 5 – 8 Prozentpunkte besser insertiert als bei 90 °C.



**Abbildung 9.13:** Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  bei geringem Ethenanteil im Ansatz, Lösungsmittel ist n-Hexan.

Ein ähnliches Verhalten zeigt  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$ . Wie aus Abbildung 9.14 ersichtlich ist, wird auch hier weniger Propen in das Polymer eingebaut, als der Ansatzzusammensetzung entspricht. Zudem werden bei gleicher Ansatzzusammensetzung bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  etwa 5 – 8 Prozentpunkte mehr Propen ins Polymer insertiert als bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .



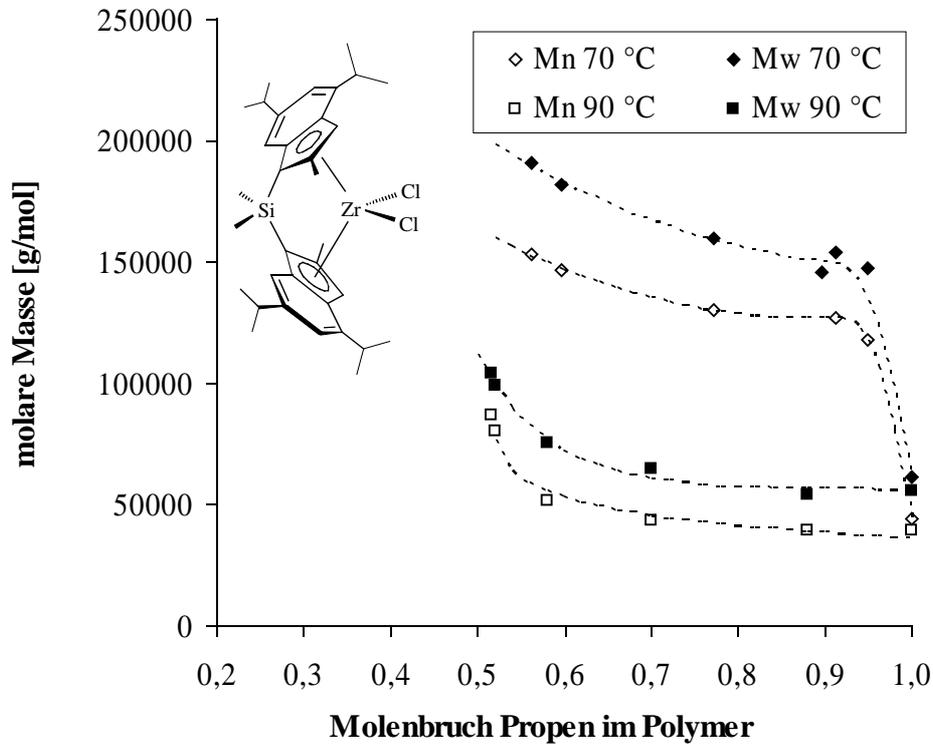
**Abbildung 9.14:** Copolymerisationsdiagramm von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  bei geringem Ethenanteil im Ansatz, Lösungsmittel ist n-Hexan.

### 9.3.2 Molare Massen

In Abbildung 9.15 ist der Verlauf der molaren Masse in der Ethen-Propen-Copolymerisation mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan gezeigt. Bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht Polypropen mit einer zahlenmittleren molaren Masse von  $44\ 000\text{ g/mol}$ . Diese steigt stark auf  $118\ 000\text{ g/mol}$  an, wenn zusätzlich nur rund 5 % Ethen ins Polymer eingebaut sind. Bei weiter zunehmenden Etheneinbau wächst auch die molare Masse weiter an, allerdings verlangsamt sich der Anstieg. Bei 40 % Ethengehalt weist das Polymer eine molare Masse von  $147\ 000\text{ g/mol}$  auf.

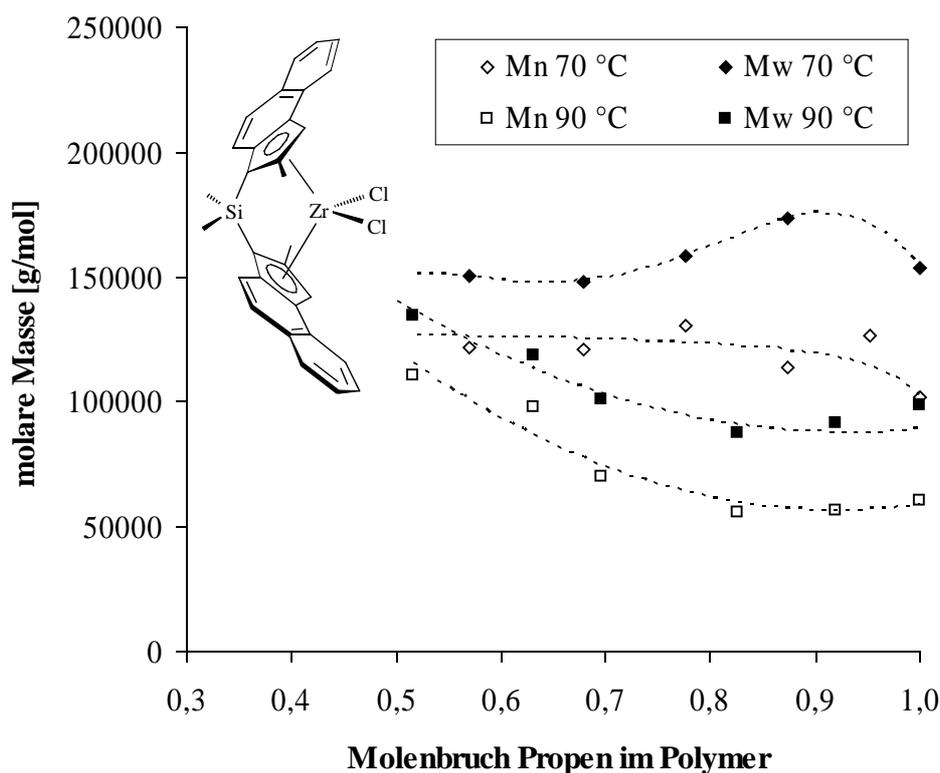
Bei einer Polymerisationstemperatur von  $90\text{ }^\circ\text{C}$  ist ein deutlich langsamerer Anstieg der molaren Massen zu beobachten. Dies kann auf die gegenüber der Kettenwachstumsreaktion stärker zunehmende Geschwindigkeit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen zurückgeführt werden. Das Propenhomopolymer weist mit  $40\ 000\text{ g/mol}$  nur eine geringfügig niedrigere zahlenmittlere molare Masse auf als das bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellte Produkt. Allerdings verändert sie sich selbst bei

12 % Ethengehalt nicht. Erst wenn das Polymer zu 42 mol% aus Ethen besteht, nimmt die molare Masse auf 52 000 g/mol zu. Ab dieser Grenze beschleunigt sich der Anstieg der molaren Masse bei weiterer Erhöhung des Ethengehalts. Bei 48,5 % Ethengehalt liegt sie bereits bei 87 000 g/mol.



**Abbildung 9.15:** Molare Masse von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.

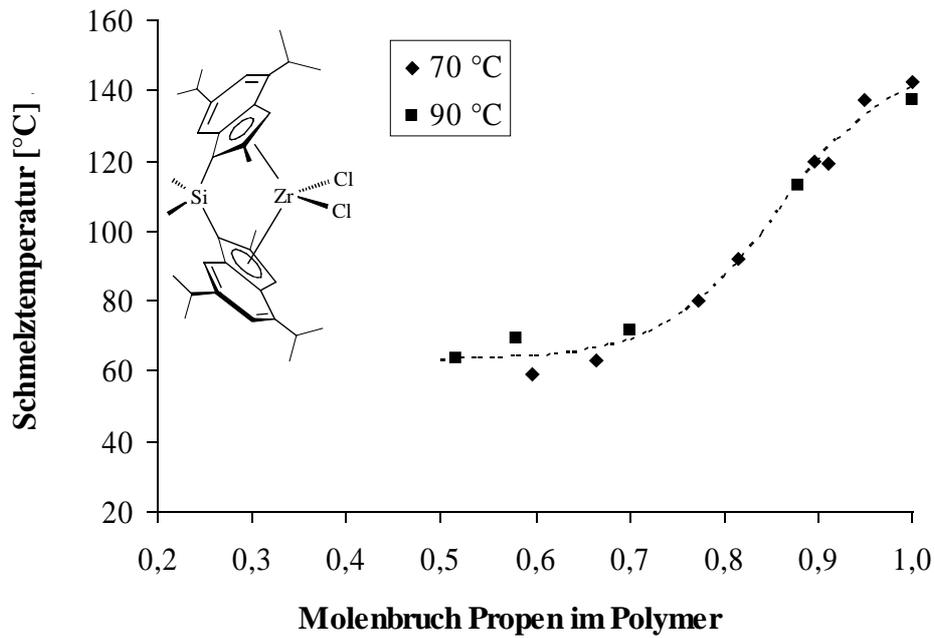
In Abbildung 9.16 sind die molaren Massen der Ethen-Propen-Copolymere dargestellt, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden. Auch hier sind die erhaltenen molaren Massen bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C niedrigerer als bei 70 °C. Der Kurvenverlauf ist ähnlich wie bei  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ , aber weniger ausgeprägt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C steigt das Zahlenmittel der molaren Masse von 100 000 g/mol im Propenhomopolymer zunächst relativ rasch, später langsamer bis auf 121 000 g/mol in einem Polymer aus 57 % Propen und 43 % Ethen an. Bei 90 °C Polymerisationstemperatur wiederum ist bei steigendem Ethengehalt zunächst keine Zunahme der molaren Masse beobachtbar. Im Polypropen liegt sie bei rund 60 000 g/mol und bleibt bis zu einem Etheneinbau von etwa 20 % nahezu unverändert. Erst bei noch größerem Ethengehalt steigt sie bis auf 111 000 g/mol in Polymeren an, die zu 52 % aus Propen und 48 % aus Ethen bestehen.



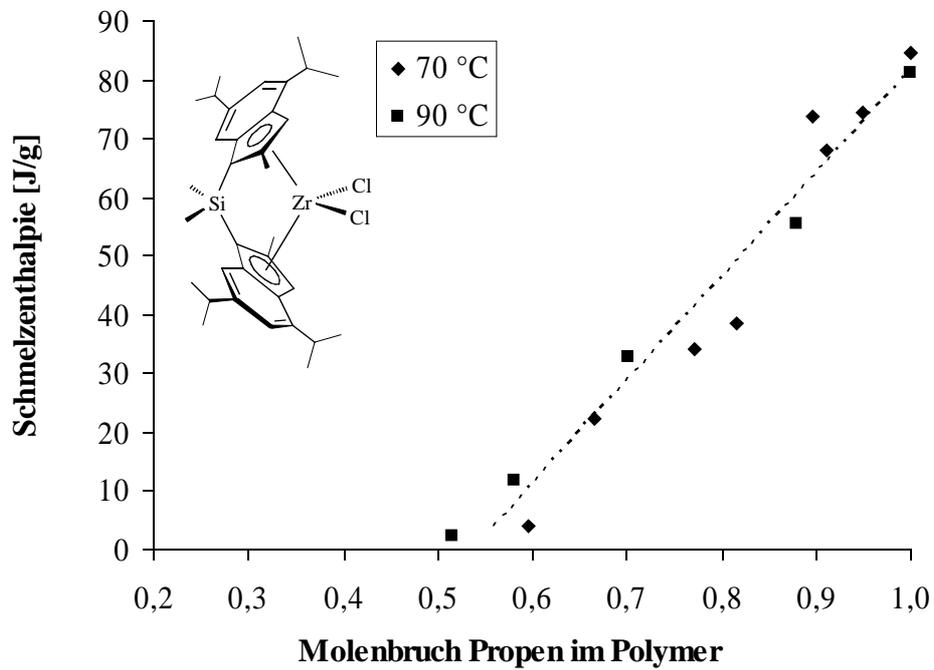
**Abbildung 9.16:** Molare Masse von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.

### 9.3.3 Thermisches Verhalten

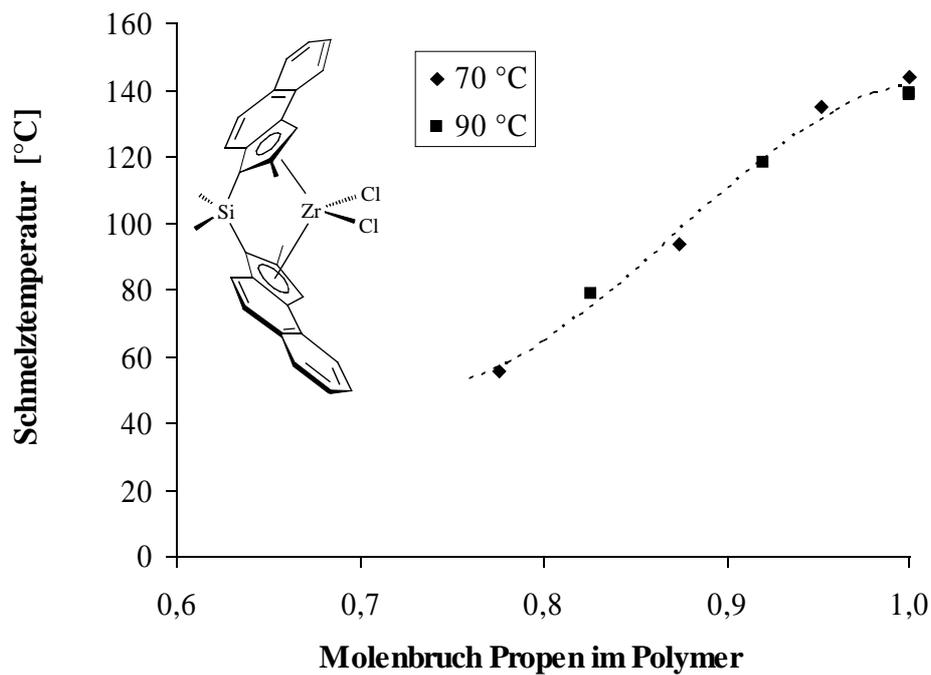
In den Abbildungen 9.17 und 9.18 sind Schmelztemperatur und -enthalpie der Ethen-Propen-Copolymere dargestellt, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen hergestellt wurden. Beide Größen sind von der Polymerisationstemperatur praktisch unabhängig und hängen nur von der Zusammensetzung des Polymers ab. Das Polypropen schmilzt bei etwa 140 °C, die entsprechende Schmelzenthalpie liegt bei 81 – 85 J/g. Bei sinkendem Propengehalt im Polymer ist bis zu einer Polymerzusammensetzung von etwa 65 % Propen und 45 % Ethen ein fast lineares Abfallen der Schmelztemperatur auf 63 °C zu beobachten. Bis zu einem Propengehalt von 52 % bleibt diese nahezu konstant; bei geringeren Propengehalten ist kein Schmelzpunkt mehr vorhanden. Die Schmelzenthalpie sinkt ebenfalls linear von rund 83 J/g in Polypropen auf 0 in einem Copolymer, das nur noch 50 % Propen enthält.



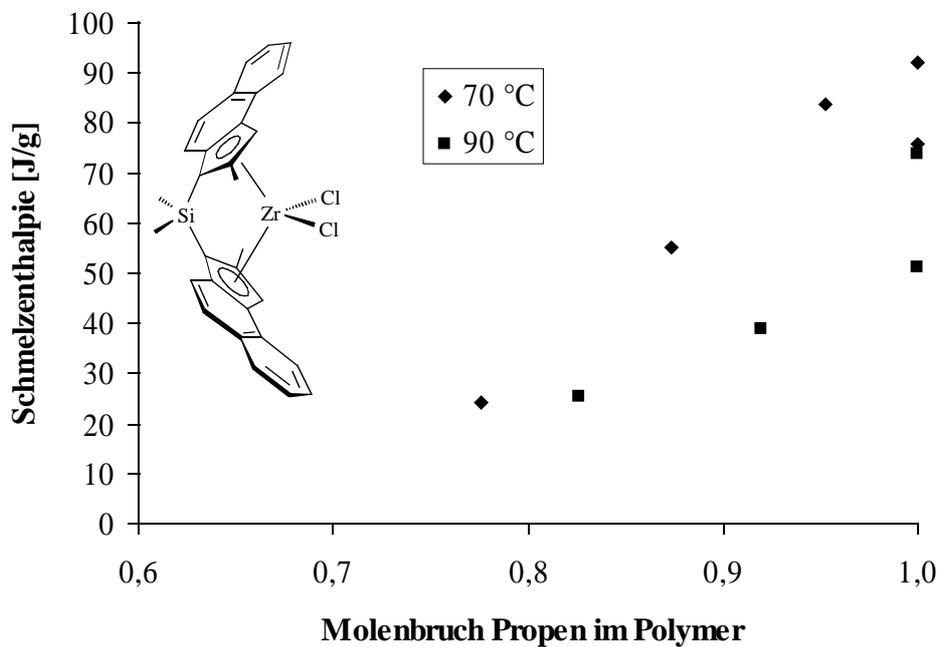
**Abbildung 9.17:** Schmelztemperatur von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.



**Abbildung 9.18:** Schmelzenthalpie von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.



**Abbildung 9.19:** Schmelztemperatur von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.

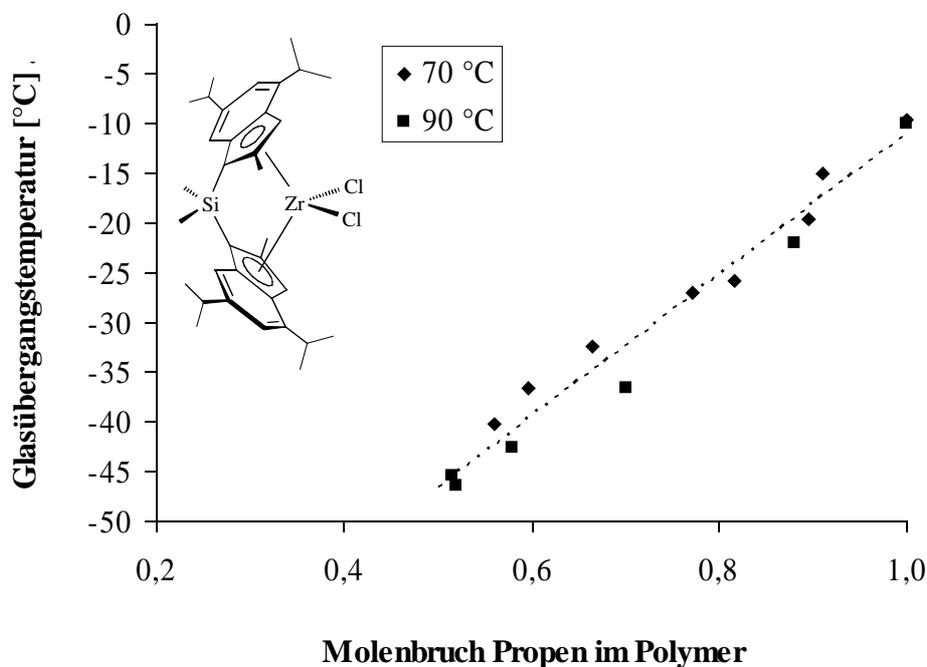


**Abbildung 9.20:** Schmelzenthalpie von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.

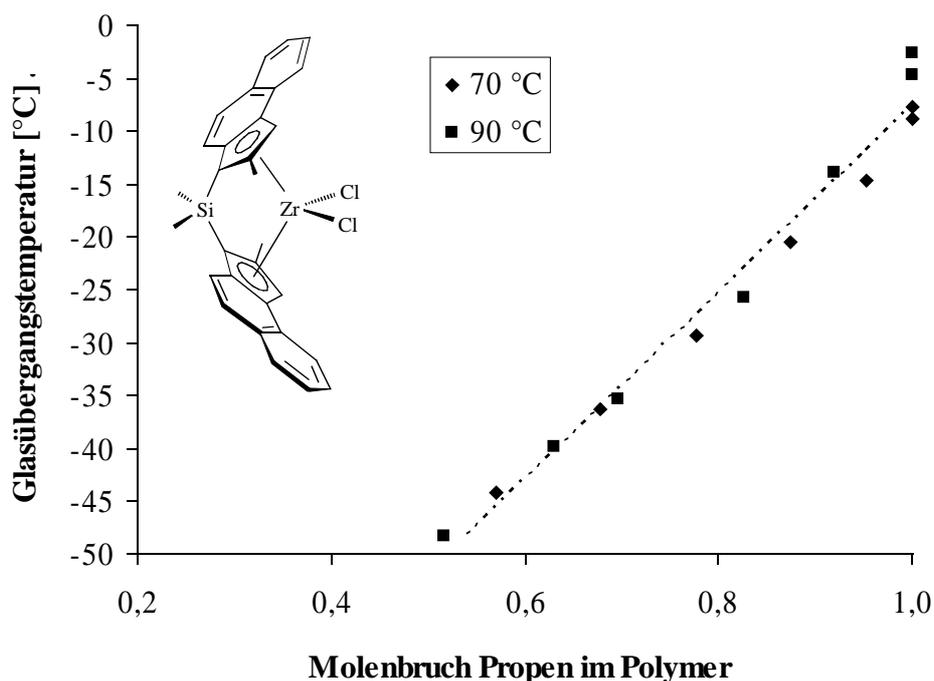
Polymere, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  synthetisiert wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten, wie den Abbildungen 9.19 und 9.20 zu entnehmen ist. Auch hier ist die

Schmelztemperatur des Polymers unabhängig von der Polymerisationstemperatur und fällt von 142 °C in Polypropylen auf 55 °C in Polymeren, die aus 78 % Propen und 22 % Ethen bestehen. Bei geringerem Propengehalt sind keine kristallinen Bereiche mehr vorhanden, die aufschmelzen können. Die Schmelzenthalpie nimmt ebenfalls mit fallendem Ethengehalt des Polymers ab, ist jedoch bei Polymeren, die bei 90 °C hergestellt wurden, bei gleicher Zusammensetzung deutlich niedriger als von Polymeren, die bei 70 °C synthetisiert wurden. Dies deutet auf eine größere Zahl von Stereo- oder Regiofehlern hin.

Bei den Glasübergangstemperaturen ist eine deutliche lineare Abhängigkeit vom Molenbruch des Propens im Polymer gegeben. Die Wahl des Metallocens hat einen geringen Einfluss, die Änderung der Polymerisationstemperatur zwischen 70 °C und 90 °C zeigt hingegen keine Auswirkungen. Abbildung 9.21 zeigt für  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ , dass bei Verringerung des Propengehalts von 100 % auf 50 % der Glaspunkt von -10 °C auf -46 °C absinkt. Wird bei  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  der Anteil des Propens im Polymer von 100 % auf 50 % reduziert, fällt die Glastemperatur im Mittel von -8 °C auf -48 °C ab, sodass die Ausgleichsgerade in diesem Fall etwas steiler verläuft (Abbildung 9.22).



**Abbildung 9.21:** Glasübergangstemperaturen von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.



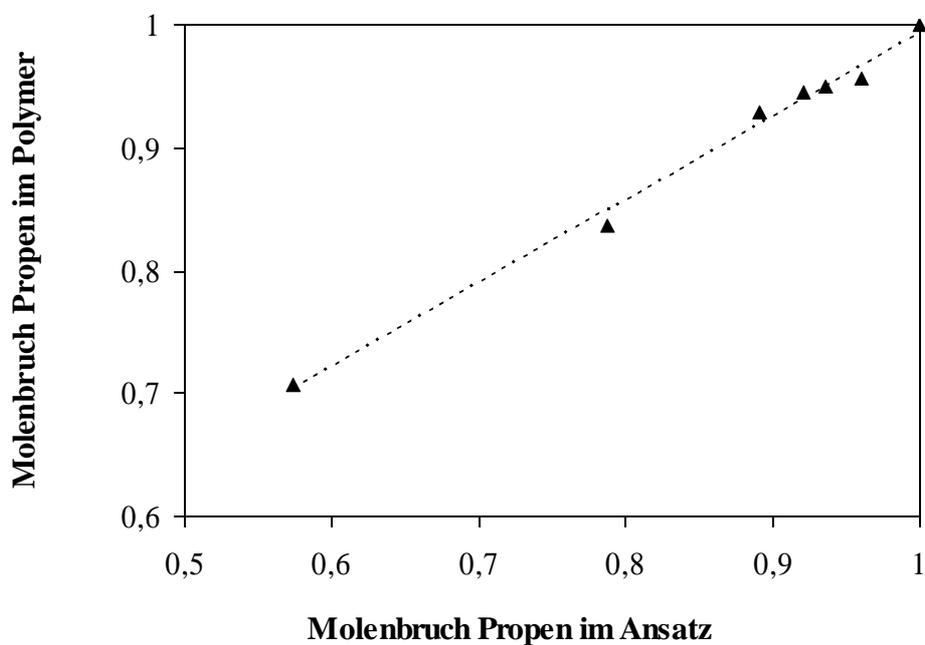
**Abbildung 9.22:** Glasübergangstemperaturen von Ethen-Propen-Copolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan hergestellt wurden.

#### 9.4 Copolymerisation von Propen mit 1-Buten

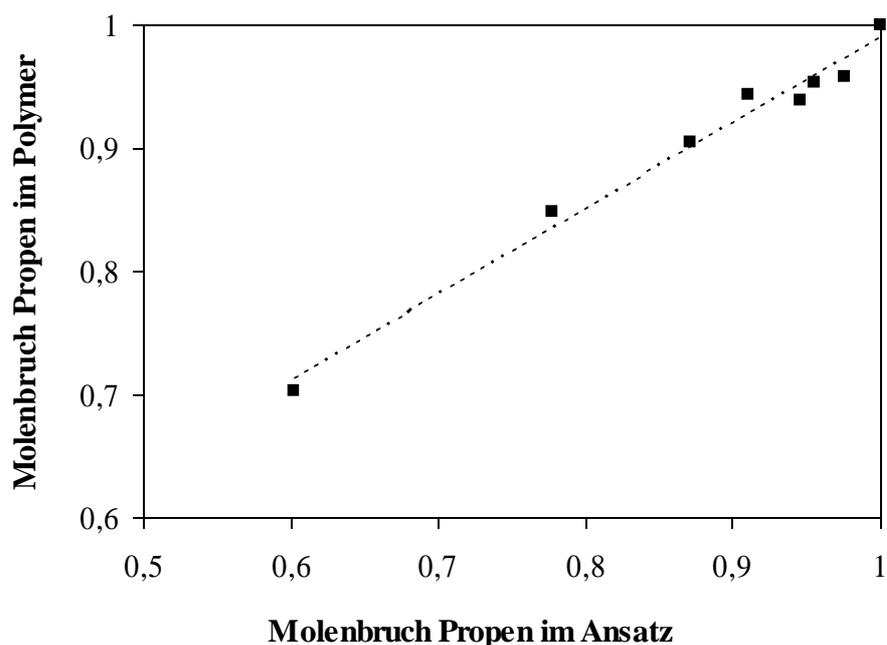
Bei der Copolymerisation des Propens mit Ethen wurden Störungen in der Gitterstruktur der kristallinen Bereiche durch die fehlende Methylgruppe verursacht. Die Hauptkette kann aber prinzipiell ihre Orientierung beibehalten; anstelle der Methylgruppe wäre im Kristall dann eine Lücke. Wird stattdessen 1-Buten als Copolymer eingesetzt, entstehen neben Methylgruppen auch Ethylgruppen als Seitenketten. Diese haben einen größeren Raumbedarf und zwingen die Hauptkette in den kristallinen Bereichen somit in jedem Fall zu einer geänderten Ausrichtung. Es wäre also zu erwarten, dass bei Copolymerisation mit 1-Buten weniger Comonomer eingebaut werden muss, um die gewünschte Absenkung des Schmelzpunktes zu erreichen. Van Reenen<sup>[196]</sup> führte bereits Copolymerisationsversuche von Propen mit längeren 1-Alkenen durch, wobei allerdings nur Polymere mit einem Comonomergehalt von maximal 6 % hergestellt wurden. Hierbei zeigte sich, dass bei gleich bleibendem Comonomereinbau die Schmelztemperatur mit zunehmender Kettenlänge des Comonomers abnimmt. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch Tritto und Wahner.<sup>[197]</sup>

Die Versuche mit Ethen zeigten, dass der Comonomereinbau der dominierende Faktor bei der Änderung der Polymereigenschaften ist, die Polymerisationstemperatur dagegen praktisch keine Rolle spielt. Es werden deshalb mit den beiden Metallocenen  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  Polymerisationsversuche bei 70 °C in 400 ml n-Hexan und einer Gesamtmonomerkonzentration von 0,9 mol/l durchgeführt.

#### 9.4.1 Mikrostruktur



**Abbildung 9.23:** Copolymerisationsdiagramm Propen und 1-Buten bei Katalyse mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan.



**Abbildung 9.24:** Copolymerisationsdiagramm von Propen und 1-Buten bei Katalyse mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$  in n-Hexan.

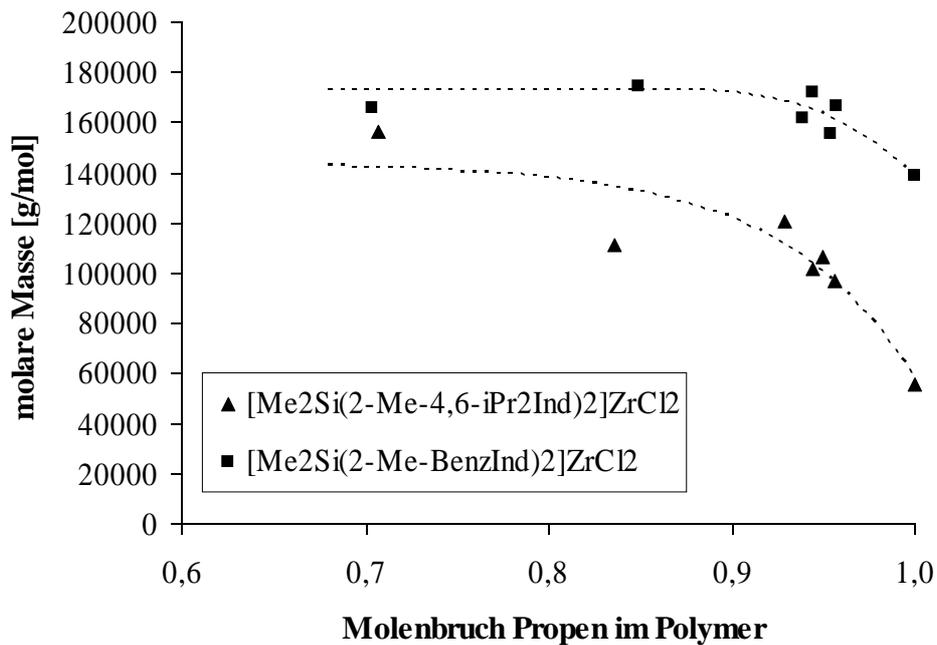
Die Abbildungen 9.23 und 9.24 zeigen, dass bei Propenanteilen im Ansatz von mehr als 60 % beide Metallocene Polymere mit sehr ähnlichen Einbauverhältnissen liefern. Aufgrund seines größeren sterischen Anspruchs wird 1-Buten in geringerem Maße in die Polymerkette inseriert als Propen. Der Anteil des Propens im Polymer ist deshalb größer als im Ansatz. Mit beiden Metallocenen ist im untersuchten Bereich eine nahezu lineare Abnahme des Propengehalts im Polymer von 100 % auf 71 – 72 % zu beobachten, wenn der Anteil des Propens im Ansatz von 100 % auf 60 % reduziert wird.

#### 9.4.2 Molare Massen

Die molare Masse der Propen-Buten-Copolymere wurde mittels Viskosimetrie bestimmt. Die Mark-Houwink-Konstanten wurden nach dem Verfahren von Scholte<sup>[208]</sup> und dem mittels NMR bestimmten Verzweigungsgrad für jedes Copolymer einzeln aus den Konstanten von Polyethen berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.25 dargestellt.

Beide Katalysatoren zeigen eine Vergrößerung der molaren Masse, wenn ein Teil des Propens im hergestellten Polymer durch 1-Buten ersetzt wird. Mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  wächst sie von 56 000 g/mol im Propenhomopolymer auf 156 000 g/mol bei 29 % Butengehalt. Unter Verwendung des anderen Metallocens  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  fällt die Steigerung der

molaren Masse weniger stark aus, sie nimmt von 139 000 g/mol im Polypropen auf 166 000 g/mol bei 30 % Buten im Polymer zu. Dies ist deutlich mehr, als der Massenzunahme aufgrund der zusätzlichen Methylengruppe des Butens gegenüber dem Propen entspricht. Mit beiden Metallocenen kommt es während der Copolymerisation von Propen und Buten folglich zu einem ausgeprägten Comonomereffekt, der die Kettenabbruch- und -übertragungsreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion zurückdrängt.



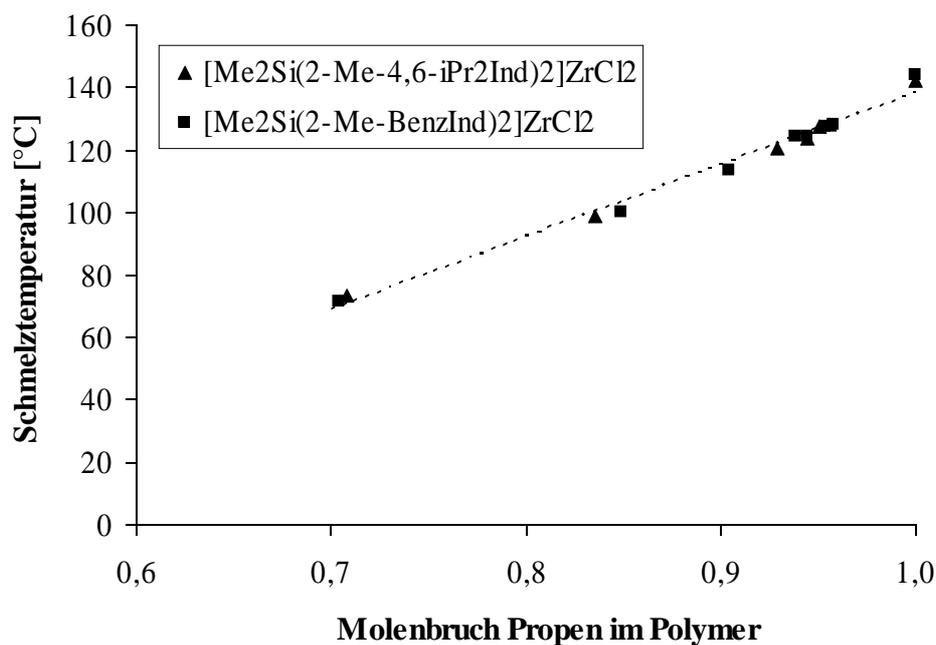
**Abbildung 9.25:** Viskositätsmittel der molaren Masse von Propen-1-Buten-Copolymeren.

### 9.4.3 Thermisches Verhalten

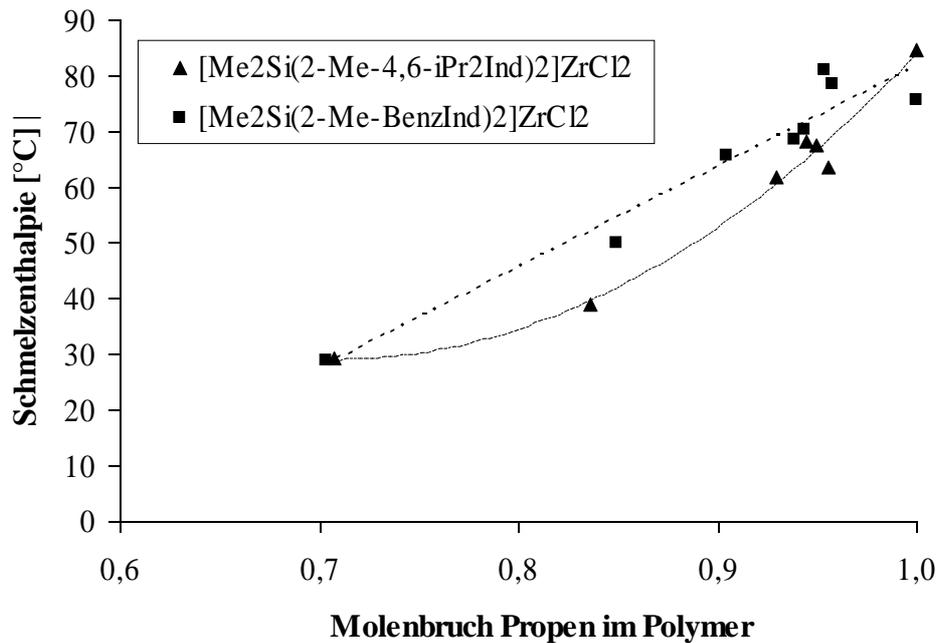
Auch die Schmelztemperatur der Copolymere ist unabhängig vom verwendeten Katalysator, wie Abbildung 9.26 entnommen werden kann. Sie fällt von 142 – 144 °C in reinem Propen linear auf 71 – 73 °C für Polymere, die aus nur 70 % Propen bestehen. Dagegen besteht bei den Schmelzenthalpien ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Messreihen. Bei Polymeren, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  synthetisiert wurden, sind deutlich niedrigere Werte feststellbar, als bei Polymeren, die mit dem Benzoindenylmetallocen  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  dargestellt wurden (Abbildung 9.27). So ist bei letzterem eine nahezu lineare Abnahme von 75 – 81 J/g in Propenhomopolymeren auf 29 J/g in Copolymeren, die nur noch 70 % Propen enthalten feststellbar. Polymere, die unter Katalyse mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  gebildet wurden zeigen dagegen zunächst einen raschen Abfall von 84 J/g in Polypropen auf 39 J/g in

Polymeren, die zu 84 % aus Propen bestehen. Danach verlangsamt sich die Abnahme und der Kurvenverlauf nähert sich dem des anderen Metallocens an, sodass auch hier 29 J/g bei einer Polymerzusammensetzung von 70 % Propen und 30 % 1-Buten gemessen werden.

Eine Schmelztemperatur von etwa 100 °C kann bei beiden Messreihen durch den Einbau von etwa 15 % 1-Buten ins Polypropen erreicht werden. Wird Ethen als Copolymer verwendet, so muss dieses bei Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  ebenfalls zu etwa 15 % ins Polymer insertiert werden, um die Schmelztemperatur auf 100 °C zu senken. Bei Polymerisation mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  genügt es dagegen, wenn etwa 12 % Ethen im Polymer enthalten sind (vgl. Abbildungen 9.17 und 9.19). 1-Buten führt also zu keiner deutlich stärkeren Schmelzpunkterniedrigung als Ethen. Allerdings sind die Schmelzenthalpien an diesem Punkt bei Verwendung von 1-Buten mit 40 – 50 J/g geringer als in den Ethen-Propen-Copolymeren, bei denen sie bei rund 55 J/g liegt, was in industriellem Einsatz zu Einsparungen bei den Energiekosten führt.



**Abbildung 9.26:** Schmelztemperatur von Propen-1-Buten-Copolymeren, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  oder  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  bei 70 °C in n-Hexan hergestellt wurden.



**Abbildung 9.27:** Schmelzenthalpie von Propen-1-Buten-Copolymeren, die mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  oder  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  bei 70 °C in n-Hexan hergestellt wurden.

## 9.5 Fazit und Ausblick

Mit den verwendeten Katalysatoren kann selbst bei hoher Polymerisationstemperatur und niedriger Propenkonzentration im Ansatz kein Homopolymer hergestellt werden, dessen Schmelzpunkt bei hinreichend großer molarer Masse bei nur 80 – 105 °C liegt. In der Vergangenheit wurden Metallocenkatalysatoren so entwickelt, dass sowohl die molare Masse als auch die Regio- und Stereoselektivität der erhaltenen Polymere möglichst hoch sind. Dabei zeigt die geschichtliche Entwicklung, dass Substituenten, die zu einer Erhöhung der molaren Masse führen, häufig auch die Stereo- und Regioselektivität des betreffenden Metallocens erhöhen. Aus diesem Grunde ist es nicht einfach, hochmolekulares, isotaktisches Polypropen mit einer großen Zahl von Fehlstellen in der Hauptkette zu erhalten. Polymere, die bei der gewünschten Temperatur schmelzen, weisen meist nur eine geringe molare Masse auf. Durch den Einbau eines zweiten Monomers kann die Schmelztemperatur des Polymers auf sehr einfache Weise gesenkt werden, wobei 1-Buten zu keiner signifikant deutlicheren Abnahme führt als Ethen. Lediglich die Schmelzenthalpie ist bei gleicher Schmelztemperatur in Propen-1-Buten-Copolymeren etwas geringer als in Ethen-Propen Copolymeren.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet könnten sich mit der Terpolymerisation von Ethen, Propen und 1-Buten befassen, wobei sich wieder sehr viele Kombinationsmöglichkeiten ergeben.

Eine andere Variante, die Schmelztemperatur von Polypropen zu verringern, ist die gezielte „Verschlechterung“ der eingesetzten Metallocene. So könnte z. B. bei  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  ein Weglassen der Methylgruppe am Benzindenylsystem die Taktizität der damit hergestellten Polypropene reduzieren.

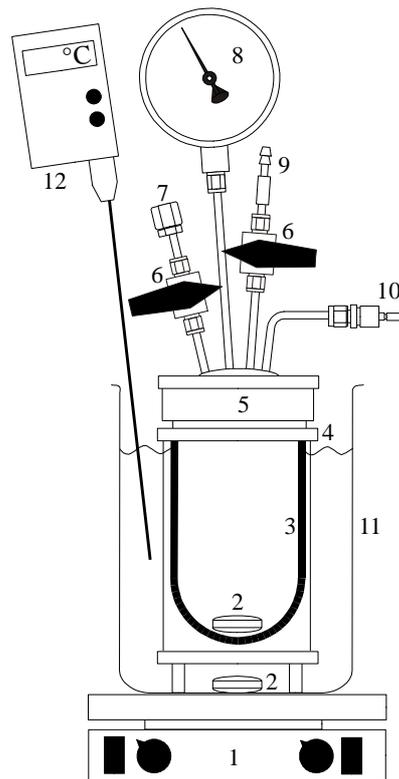
Weiterhin sind Polymerisationsversuche mit den von O. Sperber<sup>[198]</sup> dargestellten und untersuchten Pentalenzirkonocenen denkbar. Aufgrund ihrer großen Temperaturstabilität sind sie bei hohen Temperaturen sehr aktiv, wobei Propen aufgrund der sperrigen Brücke aber nur schlecht in die Polymerkette inseriert wird.

## 10 ABSORPTION VON PROPEN IN N-HEXAN

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen wurde die Konzentration gasförmiger Monomere über ihre Sättigungskonzentration im betreffenden Lösungsmittel bei gegebenem Druck eingestellt. Für Toluol als Lösungsmittel und Ethen bzw. Propen als Monomergase sind in der Literatur die benötigten Beziehungen zwischen Partialdruck des Gases und der betreffenden Sättigungskonzentration bei verschiedenen Temperaturen verfügbar.<sup>[199]</sup> Dies gilt auch für die Löslichkeit von Ethen in n-Alkanen, wie z. B. in n-Hexan.<sup>[200]</sup> Die Löslichkeit von Propen in aliphatischen Lösungsmitteln wird nur in sehr wenigen Veröffentlichungen diskutiert. Es gibt Untersuchungen zu den Henry'schen Konstanten von Propen in Octadecan, Eicosan und Docosan<sup>[201]</sup> sowie für die Löslichkeit in verschiedenen polaren und unpolaren Lösungsmitteln<sup>[202,203]</sup>. Konobeev und Lyapin befassen sich in einem russischen Artikel von 1967 unter anderem mit der Löslichkeit von Propen in Hexan bei Drücken bis zu 32 bar.<sup>[204]</sup> Für die Sättigungskonzentration von Propen in n-Hexan bei den in dieser Arbeit verwendeten Arbeitsdrücken von 0 – 6 bar und bei Temperaturen zwischen 30 und 90 °C sind jedoch nur unzureichende Angaben verfügbar.

Um bei Polymerisationen in n-Hexan, bei denen Propen als (Co)monomer eingesetzt wird, eine Konzentrationsbestimmung durchführen zu können, wurde die Sättigungskonzentration des Propens in n-Hexan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt.

Die Messung erfolgte in einem tragbaren Glasautoklaven „Miniclave“ der Firma Büchi (Uster/Schweiz) mit einem Volumen von 200 ml. Der Autoklav wurde mit einem Manometer, einer SwageLok<sup>®</sup> Edelstahl-Schnellkupplung zum Anschluss an eine Druckgasleitung mit Propen und einem Septum sowie einer Olive zum Anschluss von Vakuum oder Inertgas ausgerüstet (Abbildung 10.1).



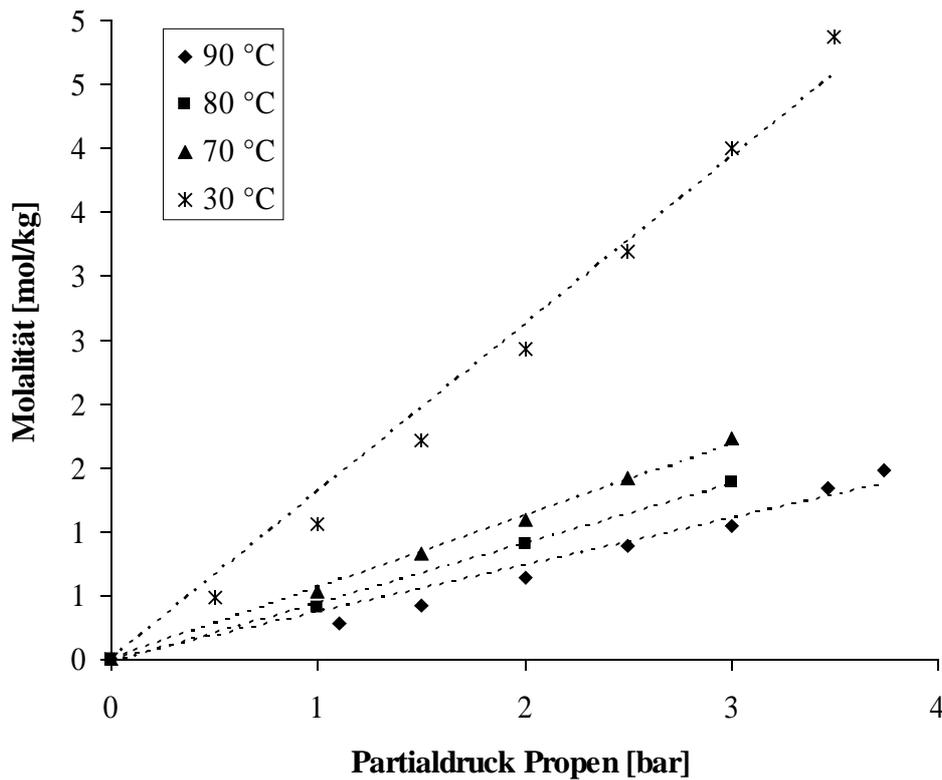
**Abbildung 10.1:** Aufbau zur Messung der Sättigungskonzentration des Propens bei verschiedenen Drücken. 1) Heiz-Magnetrührer, 2) Magnetührstäbchen, 3) Reaktorbehälter aus Glas (bei 100 °C bis 10 bar druckfest) 4) Edelstahlhalterung mit Drahtgitter-Tragerahmen als Berstschutz, 5) Schraubdeckelplatte aus Edelstahl mit Dichtungsring, 6) 2-Wege-Ventil, 7) Septum zum Einspritzen von Flüssigkeiten, 8) Manometer, 9) Olive für Schlauchanschluss (Argon/Vakuum), 10) Edelstahl-Schnellkupplungsstecker von Swagelok zum Anschluss an die Propen-Versorgung, 11) Becherglas mit Wasser, 12) Kontakthermometer.

Für die Messung wurde der Reaktor zu etwa  $\frac{2}{3}$  mit n-Hexan gefüllt und die eingelassene Menge zurückgewogen. Anschließend wurde im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt und mindestens 30 min temperiert. Über den Argonanschluss wurde mehrfach der Überdruck abgelassen, bis sich ein konstanter Innendruck einstellte. Nach Entfernen aus dem Wasserbad wurde der Reaktor abgetupft, mit Ethanol und Aceton gespült, abgetupft, mit Heißluft getrocknet und erneut gewogen.

Nach dem erneuten Einbringen ins Wasserbad und erfolgter Temperierung wurde der Reaktor über die Schnellkupplung an die Propengas-Versorgung (einschließlich Massflow-Controller) angeschlossen (vgl. Abbildung 11.1 auf S. 164, Anschluss D). Bei fest eingestelltem Druck wurde solange Propen in den Reaktor geleitet, bis am Massflow-Controller kein Fluss mehr messbar war, mindestens jedoch 30 min. Nach dem Abtrennen der Propenversorgung wurde der vollständig

verschlossene Reaktor aus dem Wasserbad entfernt, trockengetupft, mit Ethanol und Aceton abgespült, erneut abgetupft, mit Heißluft getrocknet und gewogen. Anschließend wurde diese Prozedur mit höherem Propendruck wiederholt.

Da der Reaktor druckdicht verschlossen ist und außer Propen keine anderen Stoffe eindringen können, muss die auf diese Weise gemessene Massenzunahme direkt dem absorbierten Propen entsprechen. Da die Stoffmenge des absorbierten Propens direkt aus der Massenzunahme berechnet werden kann und die Masse des Lösungsmittels Hexan konstant und bekannt ist, kann die Molalität des Propens in Hexan für die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen hinreichend genau bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.2 graphisch gezeigt und die entsprechenden Ausgleichsgeraden in Tabelle 10.1 angegeben.



**Abbildung 10.2:** Molalität von Propen in n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen und veränderlichen Partialdrücken des Propens in der Gasphase.

**Tabelle 10.1.** Ausgleichsgeraden zur Berechnung der Molalität des Propens bei gegebenem Partialdruck über n-Hexan.

Temperatur	Ausgleichsgerade	Zuverlässigkeit
30 °C	$b = 1,308 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,986$
70 °C	$b = 0,563 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,998$
80 °C	$b = 0,455 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,997$
90 °C	$b = 0,365 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,966$

Um aus den Molalitäten die entsprechenden Molaritäten berechnen zu können, muss das Volumen der jeweiligen Lösung bekannt sein. Das Volumen des eingesetzten n-Hexans kann unter Berücksichtigung von Literaturwerten<sup>[205]</sup> der Dichte  $\rho$  bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden:

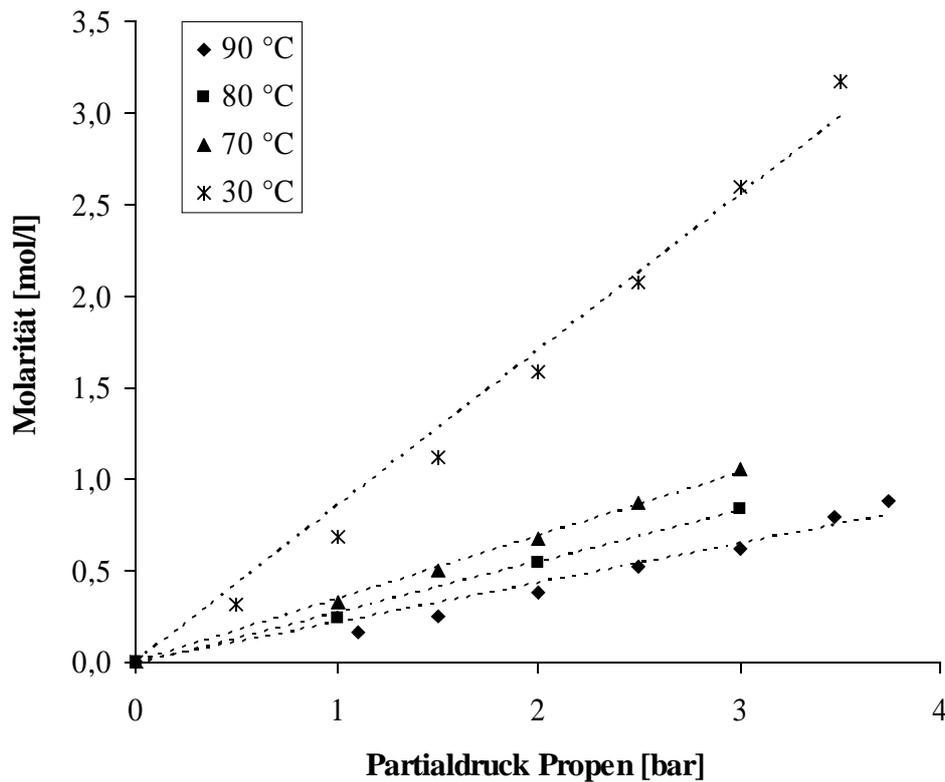
$$V = \frac{m_{\text{Hexan}}}{\rho}$$

wobei für die Dichte  $\rho$  des n-Hexans die Werte aus Tabelle 10.2 verwendet wurden.

**Tabelle 10.2:** Dichte von n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen<sup>[205]</sup>

Temperatur [°C]	Dichte [g/ml]
30	0,65050
70	0,61220
80	0,60220
90	0,59180

Die Volumenvergrößerung der Lösung durch das absorbierte Propen ist nicht bekannt und wird vernachlässigt. Bei den in Abbildung 10.3 und Tabelle 10.3 angegebenen Molaritäten wird deshalb das Lösungsvolumen mit dem Volumen des zu Beginn der Messung eingesetzten Hexans gleichgesetzt. Die Ergebnisse sind deshalb ungenauer als die oben angegebenen Molalitäten.



**Abbildung 10.3:** Molarität von Propen in n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen und veränderlichen Partialdrücken des Propens in der Gasphase.

**Tabelle 10.3:** Ausgleichsgeraden zur Berechnung der Molarität von Propen in Hexan bei verschiedenen Temperaturen und gegebenem Partialdruck.

Temperatur	Ausgleichsgerade	Regressionskoeffizient
30 °C	$c = 0,851 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,986$
70 °C	$c = 0,345 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,998$
80 °C	$c = 0,274 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,997$
90 °C	$c = 0,216 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{bar}} \cdot p_{\text{Propen}}$	$R^2 = 0,966$

Im Verlauf aller Copolymerisationen dieser Arbeit kann die Konzentration mindestens eines Monomers nicht konstant gehalten werden, da maximal ein gasförmiges Edukt nachdosiert werden kann. Dies führt zu sich verändernden Konzentrationsverhältnissen während der Polymerisation. Deshalb sollten die auf obige Weise bestimmten Konzentrationen für die Zwecke dieser Arbeit

---

hinreichend genau sein und zu keiner wesentlichen Vergrößerung des Fehlers bei konzentrationsbezogenen Angaben führen. Die Bestimmung der Propenkonzentration in Hexan erfolgte in dieser Arbeit deshalb nach den in Tabelle 10.3 angegebenen Beziehungen.

## 11 EXPERIMENTELLER TEIL

### 11.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten, bei denen metallorganische Verbindungen oder Methylaluminoxan zum Einsatz kamen, wurden mittels der Schlenk-Technik unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Einwaage luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox vom Typ Labmaster 130 der Firma MBraun. Glasgeräte wurden vor Gebrauch unter Ölpumpenvakuum gesetzt, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

#### 11.1.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon verwendet, welches mit einer Reinheit von  $\geq 99,99\%$  von der Firma Linde bezogen. Zur weiteren Reinigung wurde es durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim geleitet.

#### 11.1.2 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für Polymerisationen dienten Toluol und Hexan der Firma Merck, welche zunächst mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und nach Filtration und Entgasen unter Argon gelagert wurden. Zum Entfernen von Wasser und Sauerstoff wurden die Lösungsmittel unter Argon-Überdruck zunächst über eine Säule mit Molekularsieb  $4 \text{ \AA}$  und dann über eine Säule mit dem BASF Kupferkatalysator R3-11 geleitet (beide Säulen  $6 \times 70 \text{ cm}$ ).

Chloroform und Dichlormethan wurden von der Firma Merck in Analysenqualität bezogen und zur Reinigung mehrere Tage unter Argon bei Raumtemperatur mit Calciumhydrid gerührt und anschließend destilliert.

### 11.1.3 Monomere

Ethen (Linde) und Propen (Messer-Griesheim) wurden in Reinheitsgraden  $\geq 99,8$  % erworben und nachgereinigt, indem sie jeweils zunächst über eine Säule mit Molekularsieb 4 Å und dann über eine zweite Säule mit BASF Kupferkatalysator R3-11 geleitet wurden (alle Säulen 5 x 200 cm).

1-Buten wurde von Fluka in einer Reinheit 99 % bezogen und wie geliefert eingesetzt.

1-Hexen wurde von Acros Organics mit 97 %iger Reinheit erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Norbornen wurde von den Firmen Acros Organics und Aldrich in 99 %iger Reinheit bezogen. Zur Reinigung wurde eine Lösung von 500 g Norbornen in etwa 150 ml Toluol mit 30 ml Triisobutylaluminium versetzt, zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und destilliert. Zur Polymerisation wurde eine Lösung eingesetzt, die 6,5 – 7 mol/l Norbornen enthielt.

### 11.1.4 Methylaluminoxan

Für Polymerisationen in toluolischer Lösung wurde das kommerzielle Methylaluminoxan EURECEN AL 5100/10T der Firma Crompton verwendet, welches als 10 %ige Lösung in Toluol geliefert wurde. Laut Herstellerspezifikation liegt der Gesamtaluminiumgehalt der Lösung bei 4,6 – 5,6 %, der Anteil von Trimethylaluminium am Gesamtaluminiumgehalt beträgt 32 – 36 % und die mittlere molare Masse liegt im Bereich 800 – 1200 g/mol.

Bei längerer Lagerung können Konzentrationsänderungen durch Selbstkondensation des MAO und damit auch Aktivitätsänderungen auftreten. Das gelieferte MAO wurde deshalb zunächst über eine D4-Fritte filtriert, das TMA-haltige Toluol bei 40 °C im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 18 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das rein weiße, feste MAO wurde unter Schutzgas gelagert. Zur Polymerisation wurden toluolische Lösungen mit der Konzentration 100 mg/ml angesetzt und innerhalb von 1 – 2 Wochen aufgebraucht.

### 11.1.5 Modifiziertes Methylaluminoxan

Bei Polymerisationen in Hexan wurde das modifizierte Methylaluminoxan MMAO-3A der Firma Akzo Nobel eingesetzt. Bei diesem sind etwa 30 % der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt, um die Löslichkeit in Alkanen zu verbessern. Das MMAO wird als Lösung n-Heptan

geliefert. Der Hersteller gibt für die Lösung eine Dichte von  $0,734 \text{ g/cm}^3$  und einen Aluminiumgehalt von etwa 7,1 Gew% an. Daraus ergibt sich rechnerisch eine Aluminiumkonzentration von  $1,93 \text{ mol/l}$ . Der Hersteller gibt eine deutlich höhere Lagerstabilität als für übliches MAO an, deshalb wurde die Lösung wie geliefert eingesetzt.

### 11.1.6 Metallocene

Die Metallocene  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{'BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{'BuCp})(\text{N'Bu})]\text{TiCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,6-}i\text{'Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{'Bu}_2\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ ,  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{'Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  waren in der Arbeitsgruppe vorhanden und wurden unverändert verwendet.  $[\text{AndN}_2(\text{PhMe}_2)_2]\text{NiBr}_2$  wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.<sup>[206]</sup> Auf ein Abtrennen und erneutes Koordinieren des Liganden wurde verzichtet, da Versuche von Kiesewetter<sup>[126]</sup> ergaben, dass dies zu keiner signifikanten Erhöhung der Aktivität führt.  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$  wurde von der Firma MCAT (Konstanz) bezogen und wie geliefert eingesetzt.

## 11.2 Polymerisationen

### 11.2.1 Allgemeines

Alle Polymerisationen sollten im Idealfall bei über die gesamte Polymerisationszeit konstanter Monomerkonzentration durchgeführt werden. Flüssige Monomere konnten jedoch gar nicht nachdosiert werden und auch bei gasförmigen Monomeren konnte immer jeweils nur eines über die gesamte Polymerisationszeit aufgepresst werden. Um dennoch annähernd konstante Bedingungen zu erhalten, wurden alle Polymerisationen mit maximal 10 % Umsatz durchgeführt.

### 11.2.2 Polymerisationen mit Ethen oder Propen (ohne Beteiligung von 2-Buten)

Die Polymerisationen wurden in dem in Abbildung 11.1 dargestellten Reaktionsautoklav SFS der Firma Büchi mit einem 1 l Glasuntersatz durchgeführt. Die Regelung der Reaktionstemperatur erfolgte mit einem Haake Thermostat vom Typ F 423. Der Verbrauch von Ethen oder Propen konnte über den Massflow-Controller Brooks 5850 TR überwacht und elektronisch aufgezeichnet werden. Der Anschluss D zwischen Massflow-Controller und Reaktor ließ sich wahlweise zum Anschluss einer weiteren Druckgasflasche wie z. B. 1-Buten verwenden oder die Monomergase

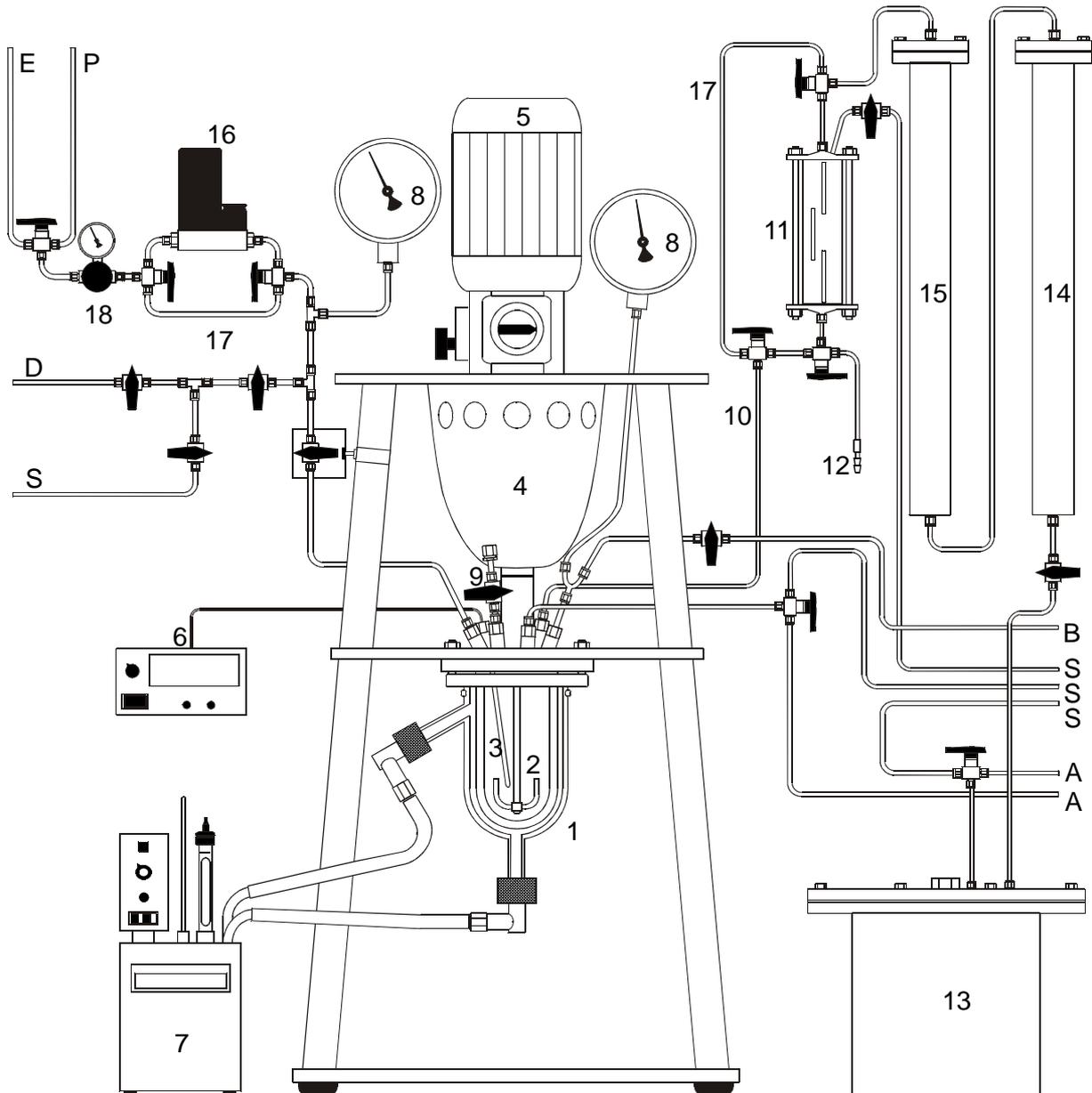
konnten aus der Anlage heraus in einen tragbaren Reaktor geleitet werden, wie er für die *trans*-2-Buten-Polymerisationen verwendet wurde (vgl. Abschnitt 11.2.3). Das Lösungsmittel konnte über eine Druckbürette und die Reinigungssäulen direkt in den Reaktor geleitet werden.

Vor Gebrauch wurde der Reaktor mindestens eine Stunde bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und zwischendurch mehrfach mit Argon gespült.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel eingefüllt. Falls 1-Buten als Comonomer verwendet werden sollte, wurde der Reaktor bis zum Dampfdruck des Lösungsmittels evakuiert und dann das 1-Buten direkt eingeleitet. Über die Massenabnahme der 1-Buten-Druckgasflasche wurde die exakte Masse des eingeleiteten Butens bestimmt. Es wurde auf Reaktionstemperatur aufgeheizt, falls nötig noch vorhandener Unterdruck durch Einleiten von Argon aufgehoben und die benötigte Menge gelösten MAOs oder MMAOs sowie gegebenenfalls benötigte flüssige Comonomere über das Septum eingespritzt. Es wurde mit Ethen oder Propen gesättigt, wobei der Sättigungsfortschritt über den Massflow-Controller überwacht wurde. Im Falle von Ethen/Propen-Copolymerisationen wurde zunächst mit Propen gesättigt und nachfolgend mit Ethen. In diesem Fall wurde während der Reaktion nur das Ethen nachdosiert.

Die Polymerisation wurde durch Einspritzen der Katalysatorlösung gestartet und der Polymerisationsfortschritt über den Massflow-Controller aufgezeichnet. Nach Ablauf der gewünschten Polymerisationszeit wurde die Reaktion nach Schließen der Monomerzuleitung durch Zugabe von einigen Millilitern Quenchlösung (2 mol/l Salzsäure : Ethanol = 1 : 1) gestoppt und der Überdruck vorsichtig über die Belüftungsleitung B abgelassen.

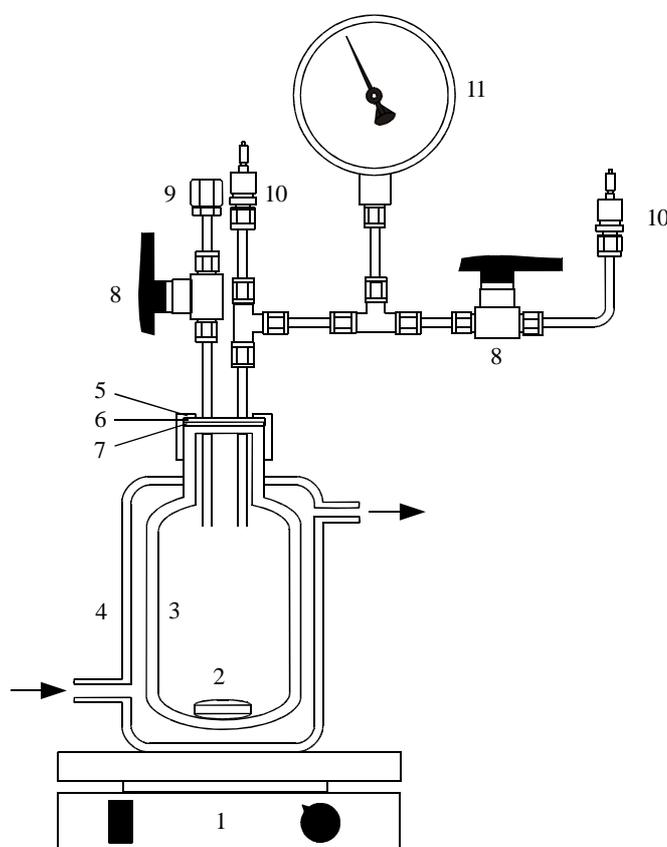
Falls Borat und TIBA anstelle von MAO/MMAO zum Einsatz kamen, wurde der Reaktor wie oben vorbereitet, Lösungsmittel und flüssige Monomere zugegeben und mit gasförmigen Alkenen gesättigt. Nach Zugabe von TIBA- und Katalysatorlösung wurde dem Ansatz 15 min gerührt und die Polymerisation durch Einspritzen der Boratlösung gestartet.



**Abbildung 11.1:** Büchi-Glasautoklav zur Durchführung von Polymerisationen. 1) Glasuntersatz (Inhalt 1 l) mit Temperiermantel und Thermostatanschluss, 2) Ankerrührer, 3) Thermometerhülse, 4) Magnetkupplung für Rührer, 5) Rührmotor, 6) Digitalthermometer, 7) Thermostat, 8) Manometer, 9) Zweiwege-Ventil mit Septum, 10) Einlass für Lösungsmittel, 11) Druckbürette, 12) Ablasshahn, 13) Vorratsbehälter für Lösungsmittel, 14) Reinigungssäule mit Molsieb  $4 \text{ \AA}$ , 15) Reinigungssäule mit BASF Kupferkatalysator R3-11, 16) Massflow-Controller, 17) Bypass, 18) Feindruckminderer, A) Argon 6 bar, B) Belüftung, D) zusätzlicher Anschluss für Druckgasflaschen bzw. um Ethen oder Propen in andere Anlagen leiten zu können, E) Ethen, P) Propen, S) Schlenk-Line (Vakuum/Argon Normaldruck).

### 11.2.3 Polymerisation unter Beteiligung von 2-Buten

Die Polymerisationen mit 2-Buten wurden in modifizierten tragbaren Reaktoren von Kiesewetter<sup>[126]</sup> durchgeführt, wie in Abbildung 11.2 dargestellt. Der bis zu 3 bar druckbeständige Glasreaktor mit Deckel wurde mit einem Temperiermantel aus Glas versehen, zudem wurde ein zweiter Schnellkuppungsstecker von Swagelok hinzugefügt, um während der Polymerisation ein weiteres gasförmiges Monomer einleiten zu können. Zur Kontrolle des Reaktorinnendrucks wurde ferner ein Manometer angeschlossen. Der Teflon-Dichtring wurde durch einen Silikon-Dichtring ersetzt.

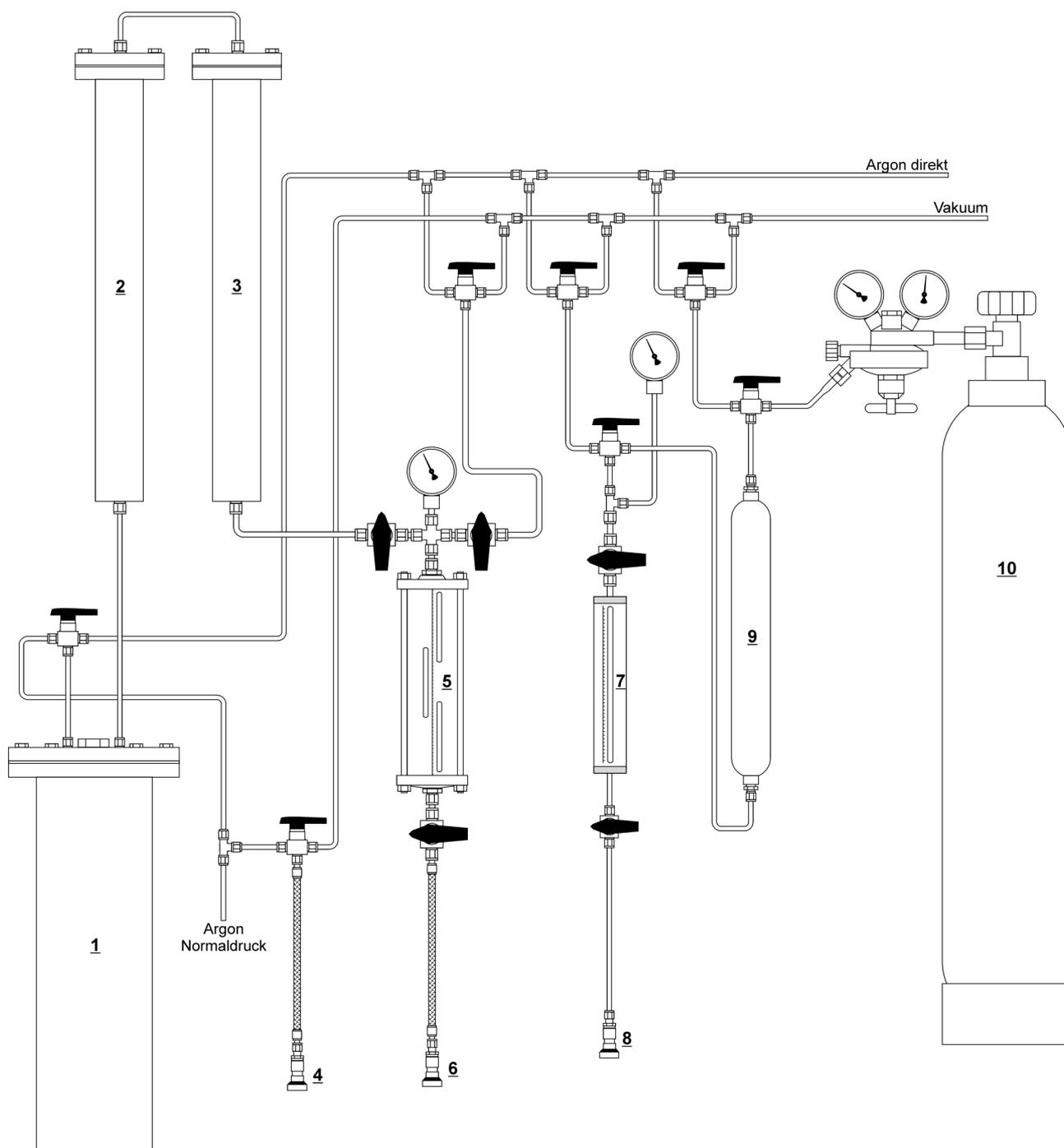


**Abbildung 11.2:** Reaktor zur Darstellung von 2-Buten Homo- und Copolymeren. 1) Magnetprüher, 2) Magnetprührstübchen, 3) Reaktorbehälter aus Glas (bis 3 bar druckfest, etwa 200 ml Inhalt), 4) Temperiermantel, 5) Kunststoffschraubring, 6) Deckelplatte aus Edelstahl, 7) Silikon-Dichtring, 8) 2-Wege-Ventil, 9) Septum zum Einspritzen von Flüssigkeiten, 10) Edelstahl-Schnellkuppungsstecker von Swagelok, 11) Manometer.

Vor Gebrauch wurde der Glasreaktor mindestens 12 h bei 120 °C im Trockenschrank gelagert. Nach dem Entnehmen aus dem Trockenschrank wurde der heiße Reaktor sofort mit dem Aufsatz verschlossen und mindestens 1 h im Ölpumpenvakuum stehengelassen. Zwischendurch wurde

mehrmals mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktor nacheinander mit den gewünschten Massen von absolutem n-Hexan und *trans*-2-Buten unter Verwendung der Apparatur aus Abbildung 11.3 befüllt. Die exakten Mengen wurden jeweils nach der Zugabe durch Auswiegen des Reaktors mit einer Feinwaage bestimmt. Weitere flüssige Monomere sowie die MAO oder MMAO-Lösung wurden mit einer Spritze durch das Septum hinzugegeben. Nach dem Anschluss des Temperiermantels an einen Thermostaten Haake F 423 und Erreichen der gewünschten Temperatur durch das Temperiermedium wurde der Ansatz etwa 30 min. unter Rühren temperiert. Falls Copolymerisationen mit Ethen oder Propen durchgeführt werden sollten wurde das entsprechende Gas über die Schnellkupplung bis zur Sättigung aufgedrückt. Als Quelle diente hierzu der Anschluss D der Anlage aus Abbildung 11.1. Der Sättigungsvorgang konnte über den dort ebenfalls vorhandenen Massflow-Controller überwacht werden, ebenso wie der Monomerverbrauch während der Polymerisation. Diese wurde durch Einspritzen der Katalysatorlösung gestartet.

Nach Ablauf der Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von einigen Millilitern Quenlösung (verd. Salzsäure (2 mol/l) : Ethanol = 1 : 1) gestoppt und eventueller Überdruck vorsichtig abgelassen.



**Abbildung 11.3:** Anlage zur Befüllung der tragbaren 2-Buten-Polymerisationsreaktoren. 1) Hexan-Vorratstank, 2) Säule mit Molsieb 4 Å, 3) Säule mit Kupferkatalysator BASF R3-11, 4) Schnellkupplung zum Anschluss des Reaktors an Vakuum und Argon (Normaldruck), 5) Druckbürette für n-Hexan, 6) Schnellkupplung zum Befüllen des Reaktors mit n-Hexan, 7) Druckbürette für 2-Buten, 8) Schnellkupplung zum Befüllen des Reaktors mit 2-Buten, 9) Lecture-Bottle zur Einkondensation von 2-Buten, 10) Gasflasche mit 2-Buten (Abbildung von J. Kiewewetter<sup>[126]</sup>).

#### 11.2.4 Aufarbeitung der Polymere

Zum Auswaschen von Katalysator und Aluminiumresten wurden der Ansatz mit weiteren 50 ml Quenlösung versetzt und über Nacht gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und im Rotationsverdampfer bei 50 °C bis zur Trockene eingengt. Die erhaltenen Polymere wurde über Nacht bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 11.3 Polymeranalytik

#### 11.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der Polymere wurde mittels DSC bestimmt. Hierzu diente eine DSC821e von Mettler-Toledo, die mit Zink ( $T_m = 419,5$  °C), Indium ( $T_m = 156,6$  °C), Gallium ( $T_m = 29,8$  °C), Quecksilber ( $T_m = -38,8$  °C) und n-Heptan ( $T_m = -90,6$  °C) kalibriert wurde. Zur Messung wurden 5 – 10 mg Polymer in einen Probeniegel aus Aluminium eingewogen und zweimal mit einer Heizrate von 20 °C/min im Intervall von -100 °C bis +200 °C vermessen, wobei nur der zweite Aufheizvorgang ausgewertet wurde. Zur Auswertung diente die Software STARe von Mettler-Toledo. Schmelztemperaturen wurden aus den Maxima der Schmelzpeaks bestimmt. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen aus dem stufenförmigen Thermogrammen wurde die STARe-Methode der verwendeten Software genutzt, bei der die Messkurve vor und hinter dem Glasübergang durch Tangenten angenähert wird. Der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden dieser beiden Tangenten bildet den Mittelpunkt, der bei allen Polymeren angegeben wird.

#### 11.3.2 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand ein Bruker avance Ultra Shield 400 Spektrometer zur Verfügung.

Um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen an Polymeren durchzuführen, wurden 100 – 250 mg Substanz in 3,5 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und mit 0,5 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  als innerer Standard ( $\delta = 74,24$  ppm) und Lockmittel versetzt. Die Messung erfolgte  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt in 10 mm Probenröhrchen bei 100 °C mit der Puls-Fourier-Transform-Technik. Folgende Messparameter wurden verwendet:

Anzahl der Scans:	1024 – 4096 (je nach Substanzmenge)
Messfrequenz:	100,63 MHz
Sweepweite:	25126 Hz für normale $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte Messungen 23981 Hz für DEPT-135-Messungen
Relaxationszeit	5,0 s
Pulswinkel	60 ° für normale $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte Messungen 135 ° für DEPT-135-Messungen

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen Specview 3.5 von ACD und WinNMR von Bruker. Für die Zuordnung der Signale wurde die gängige Literatur genutzt.<sup>[26,168,189]</sup>

### 11.3.3 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der Viskositätsmittel der molaren Massen wurden 70 – 150 mg des entsprechenden Polymers mit 50 ml Decalin versetzt, das 1 g/l 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Stabilisator enthielt. Es wurde über Nacht bei 120 °C gelöst und vor der Messung zur Entfernung von Staub und ungelösten Bestandteilen heiß filtriert. Die spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$  der Polymerlösungen wurde mit einem thermostatisierbaren Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 01 0a;  $\varnothing$  0,53 mm;  $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ) bestimmt, welches vor der Messung zweimal mit der zu untersuchenden Polymerlösung gespült wurde. Die Messung der Durchlaufzeiten bei 135 °C erfolgte automatisch mit einem Viscoboy 2 der Firma Lauda und wurde bis zur Reproduzierbarkeit wiederholt.

Dieses Messverfahren zur Bestimmung molarer Massen beruht auf der Zunahme der Viskosität einer Lösung, wenn die mittlere molare Masse des gelösten Polymers ansteigt. Die sog. spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$  gibt das Verhältnis der Viskositäten der Polymerlösung  $\eta_{\text{Lsg}}$  und des reinen Lösungsmittels  $\eta_{\text{Lömi}}$  an. Mit zunehmender Verdünnung nähert sich die Dichte der Lösung immer mehr der des reinen Lösungsmittels an, sodass bei sehr hoher Verdünnung die Dichten praktisch gleich sind. Bei gleichen Volumina lässt sich dann die spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$  aus dem Quotienten der Durchlaufzeiten von Lösung und Lösungsmittel durch eine feine Kapillare berechnen:

$$\eta_{spez} = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{Lömi}} - 1 \approx \frac{t_{Lsg}}{t_{Lömi}} - 1$$

Die Durchlaufzeiten von Lösung  $t_{Lsg}$  und Lösungsmittel  $t_{Lömi}$  müssen bereits nach Hagenbach korrigiert sein, um störende Strömungseffekte an Anfang und Ende der Kapillare zu berücksichtigen. Die Viskosität der Lösung kann ferner auch von der Konzentration  $c$  und der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  abhängig sein, die direkte Korrelation von molarer Masse des Polymers und Viskosität der Lösung ist deshalb nur bei ungestörten, einzeln gelösten Polymerknäueln möglich. Aus den Messwerten muss deshalb auf die Konzentration  $c = 0$  und die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = 0$  extrapoliert werden.

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta]$$

Der Grenzwert  $[\eta]$  ist ein Maß für die Volumenbeanspruchung des ungestörten Einzelmoleküls und wird als Staudinger-Index oder intrinsische Viskosität bezeichnet.

Um den experimentellen Aufwand zu reduzieren und nicht für jedes Polymer eine Konzentrationsreihe aufnehmen zu müssen, wurden verschiedene Beziehungen zur Berechnung des Staudinger-Index aus einzelnen Messungen bei endlicher Konzentration vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurde die Gleichung von Schulz und Blaschke<sup>[207]</sup> verwendet:

$$[\eta] = \frac{\left( \frac{\eta_{spez}}{c} \right)}{1 + k_{SB} \cdot \eta_{spez}} \quad \text{mit } k_{SB} = 0,267$$

Der Zusammenhang von Staudinger-Index und mittlerer molarer Masse des gelösten Polymers ist durch die Mark-Houwink-Gleichung gegeben:

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{\alpha}$$

Die beiden Konstanten  $K_{\eta}$  und  $\alpha$  lassen sich nur experimentell bestimmen. Während  $K_{\eta}$  u. a. von der Molmassenverteilung abhängt, wird der Formfaktor  $\alpha$  von der Struktur des Polymeren in Lösung beeinflusst. Es gelten folgende Werte:

Polyethen:	$K = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ ml/g}$	$\alpha = 0,725$	in Decalin bei 135 °C
Polypropen:	$K = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ ml/g}$	$\alpha = 0,725$	in Decalin bei 135 °C

Wenn die Anzahl der Verzweigungen bekannt ist, lassen sich die Konstanten für kurzkettenverzweigte Polyalkene (Seitenketten bis zu sechs Kohlenstoffatome lang) nach Scholte<sup>[208]</sup> näherungsweise aus den Polyethen-Werten berechnen.

### 11.3.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung von Zahlenmittel und Gewichtsmittel sowie der Polydispersität erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie.

Zur Vorbereitung wurden 6 – 9 mg Polymer in 10 ml 1,2,4-Trichlorbenzol, das mit 1 g/l 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Stabilisator versetzt war, gelöst. Die Messung erfolgte an einer Alliance GPCV2000 der Firma Waters. Diese enthielt eine Vorsäule zur Aufreinigung sowie vier Trennsäulen der Firma PSS. Die Auftrennung erfolgte bei 140 °C in den Styroldivinylbenzolsäulen HT3, HT4, HT5 und HT6 mit den Porendurchmessern 100 µm, 10 µm, 1 µm sowie 100 nm. Als Laufmittel diente 1,2,4-Trichlorbenzol mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min. Kalibriert wurde mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma PSS.

Die Detektion der Signale erfolgte mit einem Brechungsindex- und einem damit gekoppelten Viskositäts-Detektor. Durch diese Verknüpfung konnte das Gerät die Mark-Houwink-Konstanten der untersuchten Polymere selbständig ermitteln. Der Zusammenhang von Mark-Houwink-Konstanten und molaren Massen des untersuchten Polymers und dem Kalibrierstandard Polystyrol ist gegeben durch:<sup>[209,210]</sup>

$$\lg M = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \lg \frac{K_{PS}}{K} + \left( \frac{1 + \alpha_{PS}}{1 + \alpha} \right) \cdot \lg M_{PS}$$

Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software Millennium von Waters, die auch zur Steuerung des Gerätes diente.

## 11.4 Entsorgung

Gefährliche Chemikalien wurden nach den geltenden Bestimmungen des Chemikaliengesetzes (ChemG)<sup>[211,212]</sup> und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)<sup>[213,214,215]</sup> gehandhabt und entsorgt.

Lösungsmittel wurden getrennt nach organisch-halogenhaltig, organisch-halogenfrei und wässrig-schwermetallhaltig in dafür vorgesehenen Kunststoffbehältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugeführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehälter überführt.

Aluminiumalkyle sowie aluminiumalkylhaltige Lösungen wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und vorsichtig mit 2-Propanol zersetzt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde nacheinander mit Ethanol und Wasser hydrolysiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden die Phasen getrennt und einzeln der Entsorgung zugeführt.

## 11.5 Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.<sup>[216,217]</sup>

**Tabelle 11.1.** Sicherheitsdaten der verwendeten Substanzen.

Substanz	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	Xi, F	11-36-66-67	(2-)9-16-26
1-Buten	F+	12	(2-)9-16-33
<i>trans</i> -2-Buten	F+	12	(2-)9-16-33
Calciumhydrid	F	15	(2-)7/8-24/25-43
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	(2-)36/37
Dichlormethan	Xn	40	(2-)23-24/25-36/37
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	(2-)9-16-33
n-Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	(2-)9-16-29-33-36-/37-61-62
1-Hexen	F, Xn	11-65	9-16-29-33-62
MAO, 10 % in Toluol	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Modifiziertes MAO in n-Heptan (7 % Al)	C, F, N	11-14/15-34-50/53-65-67	6b-16-24/25-36/37/39-43b-45-61
Norbornen	F	11-65	9-16-33
Salzsäure > 25 %	C	34-37	(1/2-)26-45
Salzsäure 2 mol/l	-	-	-
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	(2-)7-16-24/25-26
Propen	F+	12	(2-)9-16-33
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2	T+, N	26/27-51/53	38-45-61.
Toluol	F, Xn	11-20	(2-)16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn, N	22-38-50/53	(2-)23-37/39-60-61
Triisobutylaluminium	F, C	11-14-17-34-48/20-14	16-26-36-37/39-43-45

## 12 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-G. Elias in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 27, 6<sup>th</sup> edition, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 325.
- [2] G. Hilken, *Kunststoffe* **2005**, 10, 34.
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>.
- [4] F. Brandstetter, *Kunststoffe* **2004**, 8, 20.
- [5] G. Beer, M. Vogt, J. Wiesecke, J. Auffermann, K. Föttinger, J. Schnorr, H. Vogt, P. Bisson, P. Schneider, S. Grabowski, B. Marczinke, *Kunststoffe* **2005**, 10, 46
- [6] G. Beer, J. Wiesecke, G. Mannebach, J. Auffermann, H. Vogt, P. Bisson, B. Marczinke, *Kunststoffe* **2005**, 10, 54.
- [7] W. Müller, S. Jagdmann, *Kunststoffe* **1999**, 89(10), 26.
- [8] G. Beer, M. Flosdorff, R. Kaps, U. Schulte, R. Seintsch, *Kunststoffe* **1999**, 89(10), 34.
- [9] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams (ICI), *GB Patent 471590*, **1936**; *Chem. Abstr.* **1938**, 32, 1362.
- [10] K. Ziegler, H. Gellert, *DE Patent 878560*, **1950**; *Chem. Abstr.* **1957**, 51, 9670i.
- [11] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323.
- [12] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 425.
- [13] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289.
- [14] G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150.
- [15] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [16] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *DE Patent 973 626*, **1953**; *Chem. Abstr.* **1960**, 54, 14794.
- [17] J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), *US Patent 2825721*, **1958**; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 8621h.
- [18] A. Zletz (Standard Oil Co.), *US Patent 2692257*, **1954**; *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 2777.
- [19] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [20] G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 77.
- [21] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- [22] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 101.
- [23] M. Hackmann, B. Rieger, *Cattech* **1997**, December, 79.
- [24] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, *J. Polym. Sci.* **1962**, 56, 153.

- [25] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.
- [26] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, *Macromolecules* **1997**, 30, 6251.
- [27] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1488.
- [28] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28(4), 197.
- [29] K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. I. Mawer, W. Immel in E. S. Wils (Ed): *Industrial Polymers Handbook, Volume 2*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, 692.
- [30] D. Bigiavi, M. Covezzi, M. Dorini, R. T. LeNoir, R. B. Lieberman, D. Malucelli, G. Mei, G. Penzo in N. Pasquini (Ed.) *Polypropylene Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, Carl Hanser Verlag, München **2005**, 361.
- [31] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, 87, 528.
- [32] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, 87, 549.
- [33] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, 87, 570.
- [34] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869.
- [35] L. Böhm, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 674.
- [36] E. Albizzati, G. Cecchin, J. C. Chadwick, G. Collina, U. Giannini, G. Morini, L. Noristi in N. Pasquini (Ed.): *Polypropylene Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, Carl Hanser Verlag, München **2005**, 15.
- [37] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [38] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162.
- [39] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [40] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.* **1957**, 39, 1032.
- [41] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5073.
- [42] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81.
- [43] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [44] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.
- [45] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [46] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689.
- [47] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- [48] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [49] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- [50] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- [51] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [52] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.

- [53] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [54] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [55] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- [56] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
- [57] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
- [58] J. Herwig, W. Kaminsky, *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 464.
- [59] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [60] A. R. Barron in J. Sheirs, W. Kaminsky (Eds): *Metallocene-based Polyolefins*, Volume 1, J. Wiley, Chichester **2000**, 33.
- [61] A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 3581.
- [62] E. Zurek, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3279.
- [63] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- [64] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- [65] H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. von Thienen, A. Harder, W. Hagerdorf, B. Heitmann, E. Haupt in W. Kaminsky (Ed.): *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*, Springer-Verlag, Berlin **1999**, 105.
- [66] M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106.
- [67] M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3450.
- [68] F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 496.
- [69] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 623.
- [70] F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1967**, *16*, 2333.
- [71] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117.
- [72] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- [73] D. E. Babushkin, C. Naundorf, H. H. Brintzinger, *Dalt. Trans.* **2006**, 4539.
- [74] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [75] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- [76] J. J. Eisch, S. I. Pombrick, G. X. Zheng, *Organometallics* **1993**, *12*, 3856.
- [77] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.

- [78] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [79] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [80] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [81] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Patent Appl. 459921*, **1990**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 256897v.
- [82] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- [83] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [84] K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457.
- [85] J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91.
- [86] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem., Comm.* **1978**, 604.
- [87] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [88] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.
- [89] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 145.
- [90] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 187.
- [91] K.-J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, S.-K. Ihm, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 3.
- [92] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [93] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448.
- [94] V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26.
- [95] J. A. M. Canich, H. W. Turner (Exxon), *WO-Patent 92/12162*, **1992**; *Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 81615j.
- [96] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), *EP-Patent 0416815*, **1990**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93163m.
- [97] K. Weissermehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, 63.
- [98] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594.
- [99] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493.
- [100] P. Kuhn, D. Sémeril, D. Matt, M. J. Chetcuti, P. Lutz, *Dalt. Trans.* **2007**, 515.
- [101] L. K. Johnson, A. M. A. Bennett, S. D. Ittel, L. Wang, A. Parthasarathy, E. Hauptman, R. D. Simpson, J. Feldman, E. B. Coughlin (Du Pont), *WO-Patent 98/30609*, **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 149362j.
- [102] C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149.

- [103] H. tom Dieck, M. Svoboda, J. Kopf, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b 1381.
- [104] M. Svoboda, H. Tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 321.
- [105] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [106] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. . McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **1998**, 849.
- [107] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [108] G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 467.
- [109] T. Yasumoto, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2005**, 24, 3375.
- [110] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2340.
- [111] M. B. Harney, Y. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2460.
- [112] M. B. Harney, Y. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6286.
- [113] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, 312, 714.
- [114] A. W. Anderson, N. G. Merckling (Du Pont), *US-Patent 2721189*, **1955**; *Chem. Abstr.* **1956**, 50, 3008i.
- [115] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337.
- [116] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Macromol. Sci: Chem.* **1977**, A11, 1053.
- [117] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1962**, 56, 224.
- [118] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163.
- [119] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83.
- [120] W. Kaminsky, M. Arndt, A. Bark, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1991**, 32, 467.
- [121] C. Karafilidis, H. Hermann, A. Ruffńska, B. Gabor, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, C. Weidenthaler, J. Rust, W. Joppek, M. S. Brookhart, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2498.
- [122] C. Karafilidis, K. Angermund, B. Gabor, A. Ruffńska, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3819.
- [123] W. Kaminsky, M. Arndt-Rosenau in J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds): *Metallocene-based Polyolefins*, Volume 2, J. Wiley, Chichester **2000**, 91.
- [124] H. Cherdrón, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 121.
- [125] P.-D. Tran, Dissertation, Universität Hamburg **2003**.
- [126] J. Kiesewetter, Dissertation, Universität Hamburg **2005**.
- [127] B. Sparenberg, *Kunststoffe* **2005**, 10, 156.

- [128] J. Saunier, C. A. Chodur, L. Larbes, O. Mrad, N. Yagoubi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 585.
- [129] F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1862.
- [130] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594.
- [131] H.-G. Elias, Makromoleküle, Band 1 Grundlagen, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel **1990**.
- [132] T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* **1975**, *A9*, 1.
- [133] M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259.
- [134] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1946**, *1*, 75.
- [135] M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1135.
- [136] M. Arndt-Rosenau, Habilitationsschrift, Universität Hamburg **2001**.
- [137] R. A. Wendt, R. Mynott, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2531.
- [138] I. Tritto, L. Boggioni, C. Zampa, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9919.
- [139] T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **1944**, *12(7)*, 322.
- [140] T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14(2)*, 115.
- [141] H. Domininghaus in P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth (Hrsg.): Die Kunststoffe und Ihre Eigenschaften, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin **2005**.
- [142] M. Häberlein, FH Frankfurt, <http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/KUT/212Kennwerte-2.htm>.
- [143] F. Stricker, R. Mülhaupt, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *256*, 101.
- [144] G. Khanarian, *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40*, 2590.
- [145] G. Myagmarsuren, K.-S. Lee, O.-Y. Jeong, S.-K. Ihm, *Polymer* **2005**, *46*, 3685.
- [146] T. Shiomura, M. Kohno, N. Inoue, Y. Yokote, M. Akiyama, T. Asanuma, R. Sugimoto, S. Kimura, M. Abe, *Stud. Surface Sci.* **1994**, *89*, 327.
- [147] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 39.
- [148] A. Hopf, W. Kaminsky, *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 459.
- [149] A. Hopf, Dissertation, Universität Hamburg **2002**.
- [150] F. Müller, A. Hopf, W. Kaminsky, P. Lemstra, J. Loos, *Polymer* **2004**, *45*, 1815.
- [151] S. Hasegawa, M. Sone, M. Tanabiki, M. Sato, A. Yano, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4641.
- [152] A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542.
- [153] C. Bergmann, G. Luft, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *135(1)*, 41.
- [154] M. Hoff, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1167.

- [155] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- [156] A. L. McKnight, R. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2816.
- [157] W. Kaminsky, P.-D. Tran, R. Werner, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 101.
- [158] G. R. McKay, P. H. Settlage (Du Pont), US-Patent 2934527, **1960**; *Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 14799e.
- [159] O. Henschke, F. Köller, M. Arnold, *Marcromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 617.
- [160] I. Tritto, C. Marestin, L. Boggioni, L. Zetta, A. Provasoli, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8931.
- [161] L. Boggioni, F. Bertini, G. Zannoni, I. Tritto, P. Carbone, M. Ragazzi, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2003**, *36*, 882.
- [162] P. Carbone, M. Ragazzi, I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2003**, *36*, 891.
- [163] L. Boggioni, I. Tritto, M. Ragazzi, P. Carbone, D. R. Ferro, *Macromol. Symp.* **2004**, *218*, 39.
- [164] I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 212.
- [165] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2031.
- [166] T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1071.
- [167] I. Beulich, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**.
- [168] J. C. Randall, *J. Macromol. Sci. Part C: Rev.* **1989**, *C29*, 201.
- [169] H. T. Ban, K. Nishii, Y. Tsunogae, T. Shiono, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2765.
- [170] N. Kashiwa, H. Kajiura, S. Minami, *Polym. Bull.* **1984**, *12*, 363.
- [171] J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1609.
- [172] R. A. Wendt, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1365.
- [173] H. Lasarov. T. T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 434.
- [174] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3343.
- [175] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, F. Ciampelli, *Kolloid-Z. (Colloid and Polymer Science)* **1962**, *182*, 50.
- [176] J. L. Jezl (Sun Oil), *US Patent 2956989*, **1960**; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 6927e.
- [177] H. Z. Friedlander, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1964**, *4*, 1291.
- [178] M. Iwamoto, S. Yuguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 159.
- [179] T. Otsu, A. Shimizu, M. Imoto, *J. Polym. Sci. Part. A* **1969**, *7*, 3111.
- [180] C.-H. Ahn, M. Tahara, T. Uozumi, J. Jin. S. Tsubaki, T. Sano, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 385.
- [181] P. Longo, F. Grisi, G. Guerra, L. Cavallo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4647.

- [182] G. Guerra, P. Longo, P. Corradini, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8651.
- [183] M. D. Leatherman, M. Brookhart, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2748.
- [184] W. Liu, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 6099.
- [185] G. Milano, G. Guerra, M. Mazzeo, C. Pellecchia, L. Cavallo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2072.
- [186] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
- [187] A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3085.
- [188] D. Meinhard, B. Rieger, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 386.
- [189] G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620.
- [190] G. B. Galland, L. P. da Silva, M. L. Dias, G. L. Crossetti, C. M. Ziglio, C. A. L. Filgueiras, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2171.
- [191] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321.
- [192] W. Glenz, *Kunststoffe* **2004**, *10*, 69.
- [193] G. Habenicht, Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin **2006**.
- [194] Degussa AG, www.vestoplast.de, 2007.
- [195] A.-M. Schauwienold, Dissertation, Universität Hamburg **1998**.
- [196] A. J. van Reenen, *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 57.
- [197] M. C. Sacchi, F. Fortini, S. Losio, I. Tritto, G. Costa, P. Stagnaro, I. Tincul, U. M. Wahner, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 57.
- [198] O. Sperber, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.
- [199] A. Kruis in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, Band IV/c1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1976**.
- [200] D. Heller, D. Bilda, *Chem.-Ing.-Tech.* **1990**, *62*, 928.
- [201] S. Ng, H. G. Harris, J. M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* **1969**, *14*, 482.
- [202] Y. O. Guzechak, V. N. Sarancha, I. M. Romanyuk, O. M. Yavorskaya, G. P. Churik, *Zhurnal Prikladnoi Khimi (St. Petersburg)* **1984**, *57*, 1798.
- [203] R. Popescu, L. Stanescu, D. Sandulescu, *Revue Roumaine de Chimie* **1992**, *37*, 1117.
- [204] B. I. Konobeev, V. V. Lyapin, *Khimicheskaya Promyshlennost (Moskau)* **1967**, *43*, 114.
- [205] R. C. Wilhoit, K. N. Marsch, X. Hong, N. Gadalla, M. Frenkel in in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Online-Ausgabe, Band IV/8b, Springer-Verlag, **1996**.

- [206] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 88.
- [207] G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. für prakt. Chem.* **1941**, 158,130.
- [208] Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763.
- [209] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci, Part B.* **1967**, 5, 753.
- [210] H. G. Bart, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 1705.
- [211] BGBl. I, 27.6.2002, S. 2090.
- [212] BGBl. I, 14.8.2002, S. 3082.
- [213] BGBl. I, 29.11.1999, S. 2233.
- [214] BGBl. I, 8.3.2007, 261.
- [215] BGBl. I, 31.12.2004, S.3855.
- [216] SciDex CLAKS, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Universität Hamburg
- [217] Merck ChemDat, [www.merck.de](http://www.merck.de), 2007.

## 13 ANHANG I - VERSUCHSBEDINGUNGEN

**Tabelle 13.1:** Versuchsbedingungen in der Propen-Norbornen-Copolymerisation.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	Kat. <sup>b</sup>	V <sub>Tol</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Propen</sub> <sup>d</sup> [bar]	c <sub>Norbornen</sub> <sup>e</sup> [mol/l]	V <sub>Norbornen</sub> <sup>f</sup> [ml]	c <sub>MAO</sub> <sup>g</sup> [mg/ml]	V <sub>MAO</sub> <sup>h</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>i</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>j</sup> [ml]	Zeit <sup>k</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh224	30	1	168	2,77	6,56	28	100	2,0	0,001	2,0	31,05	2,23
mh225	30	1	150	2,14	6,56	46	100	2,0	0,001	2,0	53,53	2,14
mh226	30	1	132	1,41	6,56	64	100	2,0	0,001	2,0	75,00	1,76
mh227	30	1	187	3,34	6,56	9,2	100	2,0	0,001	2,0	17,77	2,38
mh228	30	1	114	0,54	6,56	82	100	2,0	0,001	2,0	107	0,73
mh229	30	1	109	0,28	6,56	87	100	2,0	0,001	2,0	247	0,43
mh230	30	1	178	3,06	6,56	18	100	2,0	0,001	2,0	24,38	2,41
mh231	30	1	123	1,00	6,56	73	100	2,0	0,001	2,0	98,00	1,40
mh233	30	1	196	3,60	6,56	0	100	2,0	0,001	2,0	16,63	5,34
mh265	30	tBu-CGC	197	3,60	6,99	0	100	2,0	0,002	1,0	59,17	1,55
mh265a	30	tBu-CGC	197	3,60	6,99	0	100	2,0	0,002	1,0	43,37	1,73
mh266	30	tBu-CGC	188	3,34	6,99	8,6	100	2,0	0,002	1,0	135	0,52
mh266a	30	tBu-CGC	185	3,34	6,99	8,6	100	4,0	0,002	2,0	148	1,50
mh267	30	tBu-CGC	177	3,06	6,99	17,2	100	4,0	0,002	2,0	200	1,39
mh268	30	tBu-CGC	160	2,46	6,99	34	100	4,0	0,002	2,0	240	1,07
mh269	30	tBu-CGC	143	1,79	6,99	52	100	4,0	0,002	2,0	243	0,81
mh270	30	tBu-CGC	125	1,00	6,99	69	100	4,0	0,002	2,0	263	0,34
mh271	30	tBu-CGC	114	0,54	6,99	77	100	6,0	0,002	3,0	247	0,26
mh272	30	tBu-CGC	109	0,28	6,99	82	100	8,0	0,002	4,0	241	0,21

a) Polymerisationstemperatur, b) Katalysator: 1 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, tBuCGC = [Me<sub>2</sub>Si(3-<sup>t</sup>BuCp)(N<sup>t</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>, c) zugegebenes Toluol, d) eingestellter Partialdruck des Propens, e) Konzentration des Norbornens in der Toluol-Stammlösung, f) verwendetes Volumen der Norbornen-Stammlösung, g) Konzentration des MAO in der Toluol-Stammlösung, h) verwendetes Volumen der MAO-Lösung, i) Konzentration des Katalysators in der toluolischen Stammlösung, j) verwendetes Volumen der Katalysatorlösung, k) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.2:** Versuchsbedingungen in der Hexen-Norbornen-Copolymerisation.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	Kat. <sup>b</sup>	V <sub>Tol</sub> <sup>c</sup> [ml]	V <sub>Hexen</sub> <sup>d</sup> [ml]	c <sub>Norbornen</sub> <sup>e</sup> [mol/l]	V <sub>Norbornen</sub> <sup>f</sup> [ml]	c <sub>MAO</sub> <sup>g</sup> [mg/ml]	V <sub>MAO</sub> <sup>h</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>i</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>j</sup> [ml]	Zeit <sup>k</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh70	30	1	45	25,0	6,9	29,0	100	4	0,025	1,0	300	4,02
mh71	30	1	42	25,0	6,9	29,0	100	4	0,025	4,0	300	8,3
mh72	30	1	42	25,0	6,9	29,0	100	10	0,025	4,0	300	15,59
mh73	30	1	48,5	45,2	6,9	5,8	100	4	0,025	0,5	360	17,52
mh74	30	1	42,3	5,0	6,9	52,2	100	4	0,025	0,5	360	0,97
mh75	30	1	46,9	35,2	6,9	17,4	100	4	0,025	0,5	360	6,46
mh76	30	1	33,5	25,0	6,9	29,0	Borat/TIBA <sup>l</sup>		0,001	12,5	300	4,57
mh77	30	1a	33,5	25,0	6,9	29,0	Borat/TIBA <sup>l</sup>		0,0025	12,5	300	0,63
mh78	30	tBu-CGC	33,5	25,0	6,9	29,0	Borat/TIBA <sup>l</sup>		0,001	12,5	300	0,84
mh80	30	1	42,5	40,2	7,3	11,0	100	3	0,001	6,3	180	1,44
mh81	30	1	41,7	30,1	7,3	21,9	100	3	0,001	6,3	300	0,93
mh82	30	1	40,7	20,1	7,3	32,9	100	3	0,001	6,3	300	0,72

a) Polymerisationstemperatur, b) Katalysator: 1 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-'Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, 1a = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-'Bu<sub>2</sub>Flu)]HfCl<sub>2</sub>, tBuCGC = [Me<sub>2</sub>Si(3-'BuCp)(N'Bu)]TiCl<sub>2</sub>, c) zugegebenes Toluol, d) zugesetztes Volumen 1-Hexen, e) Konzentration des Norbornens in der Toluol-Stammlösung, f) verwendetes Volumen der Norbornen-Stammlösung, g) Konzentration des MAO in der Toluol-Stammlösung, h) verwendetes Volumen der MAO-Lösung, i) Konzentration des Katalysators in der toluolischen Stammlösung, j) verwendetes Volumen der Katalysatorlösung, k) Polymerisationszeit, l) in den Polymerisationen mit Borat/TIBA wurden folgende Mengen eingesetzt: mh76 – 37,5·10<sup>-6</sup> mol Borat/0,001 mol TIBA, mh77 – 75·10<sup>-6</sup> mol Borat/0,001 mol TIBA, mh78 – 37,5·10<sup>-6</sup> mol Borat/0,001 mol TIBA.

**Tabelle 13.3:** Versuchsbedingungen in der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ .

Name	$T_P^a$	Kat. <sup>b</sup>	$V_{\text{Tol}}^c$	$p_{\text{Ethen}}^d$	$p_{\text{Propen}}^d$	$c_{\text{Norbornen}}^e$	$V_{\text{Norbornen}}^f$	$c_{\text{MAO}}^g$	$V_{\text{MAO}}^h$	$c_{\text{Kat}}^i$	$V_{\text{Kat}}^j$	Zeit <sup>k</sup>	Ausbeute
	[°C]		[ml]	[bar]	[bar]	[mol/l]	[ml]	[mg/ml]	[ml]	[mol/l]	[ml]	[min]	[g]
mh232	30	1	139	5,57	0,43	6,56	57,0	100	2,0	0,001	2,0	7,32	5,39
mh234	30	1	123	2,57	0,54	6,56	73,0	100	2,0	0,001	2,0	11,38	2,11
mh235	30	1	172	5,40	0,20	6,56	26,0	100	1,0	0,001	1,0	8,55	2,46
mh236	30	1	123	1,28	0,57	6,93	73,0	100	2,0	0,001	2,0	29,1	2,41
mh237	30	1	187	5,56	0,10	6,93	11,3	100	1,0	0,001	1,0	8,32	5,03
mh238	30	1	131	3,84	0,51	6,93	65,0	100	2,0	0,001	2,0	8,53	3,12
mh239	30	1	193	6,00	0,05	6,93	4,6	100	1,0	0,001	1,0	5,78	6,25
mh240	30	1	99	4,25	0,00	6,93	0,0	100	0,5	0,001	0,5	12,68	1,12
mh241	30	1	157	2,57	1,97	6,93	39,0	100	2,0	0,001	2,0	5,98	4,66
mh242	30	1	157	1,28	2,05	6,93	41,0	100	1,0	0,001	1,0	14,75	2,23
mh245	30	1	161	3,84	1,88	6,93	37,0	100	1,0	0,001	1,0	7,83	4,24
mh246	30	1	176	4,25	1,22	6,93	22,0	100	0,5	0,001	0,5	12,35	1,59
mh247	30	1	186	5,08	0,78	6,93	13,0	100	0,5	0,001	0,5	10,32	1,95
mh248	30	1	193	5,08	0,37	6,93	5,8	100	0,5	0,001	0,5	10,55	1,70
mh249	30	1	196	6,04	0,17	6,93	2,6	100	0,5	0,001	0,5	9,75	2,26

a) Polymerisationstemperatur, b) Katalysator: 1 =  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ , c) zugegebenes Toluol, d) Partialdruck des betreffenden Gases, e) Konzentration des Norbornens in der Toluol-Stammlösung, f) verwendetes Volumen der Norbornen-Stammlösung, g) Konzentration des MAO in der Toluol-Stammlösung, h) verwendetes Volumen der MAO-Lösung, i) Konzentration des Katalysators in der toluolischen Stammlösung, j) verwendetes Volumen der Katalysatorlösung, k) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.4:** Versuchsbedingungen in der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ .

Name	$T_P^a$ [°C]	Kat. <sup>b</sup>	$V_{\text{Tol}}^c$ [ml]	$p_{\text{Ethen}}^d$ [bar]	$p_{\text{Propen}}^d$ [bar]	$c_{\text{Norbornen}}^e$ [mol/l]	$V_{\text{Norbornen}}^f$ [ml]	$c_{\text{MAO}}^g$ [mg/ml]	$V_{\text{MAO}}^h$ [ml]	$c_{\text{Kat}}^i$ [mol/l]	$V_{\text{Kat}}^j$ [ml]	Zeit <sup>k</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh250	30	tBu-CGC	175	5,08	0,19	6,93	23	100	1,0	0,001	1,0	26,98	0,87
mh251	30	tBu-CGC	186	6,05	0,11	6,93	12,3	100	1,0	0,001	1,0	27,57	0,75
mh252	30	tBu-CGC	193	6,04	0,04	6,93	4,6	100	1,0	0,001	1,0	36,62	0,45
mh252a	30	tBu-CGC	192	6,04	0,04	6,93	4,6	100	2,0	0,002	1,0	28,23	0,67
mh253	30	tBu-CGC	98	4,25	0	6,93	0	100	1,0	0,001	1,0	62	0,62
mh253a	30	tBu-CGC	98	4,25	0	6,93	0	100	1,0	0,001	1,0	58,62	0,53
mh253b	30	tBu-CGC	98	4,25	0	6,93	0	100	1,0	0,001	1,0	58,45	0,50
mh254a	30	tBu-CGC	149	5,28	0,38	6,99	48	100	2,0	0,002	1,0	10,73	2,05
mh255a	30	tBu-CGC	132	3,84	0,51	6,99	65	100	2,0	0,002	1,0	11,55	1,67
mh256	30	tBu-CGC	193	6,03	0,17	6,93	2,6	100	2,0	0,001	2,0	35,72	1,00
mh257	30	tBu-CGC	190	5,08	0,37	6,93	5,8	100	2,0	0,001	2,0	23,42	1,37
mh258	30	tBu-CGC	183	5,08	0,78	6,93	13	100	2,0	0,001	2,0	29,28	0,57
mh259	30	tBu-CGC	174	4,25	1,21	6,93	22	100	2,0	0,001	2,0	45,45	0,40
mh260	30	tBu-CGC	158	3,84	1,88	6,93	37	100	2,5	0,001	2,5	92	0,53
mh261	30	tBu-CGC	156	2,57	1,97	6,93	39	100	2,5	0,001	2,5	119	0,38
mh262	30	tBu-CGC	154	1,28	2,05	6,93	41	100	2,5	0,001	2,5	199	0,22
mh263	30	tBu-CGC	128	2,57	0,54	6,99	69	100	2,0	0,002	1,0	14,35	1,45
mh264	30	tBu-CGC	125	1,25	0,57	6,99	72	100	2,0	0,002	1,0	23,95	1,41

a) Polymerisationstemperatur, b) Katalysator: tBuCGC =  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^i\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ , c) zugegebenes Toluol, d) Partialdruck des betreffenden Gases, e) Konzentration des Norbornens in der Toluol-Stammlösung, f) verwendetes Volumen der Norbornen-Stammlösung, g) Konzentration des MAO in der Toluol-Stammlösung, h) verwendetes Volumen der MAO-Lösung, i) Konzentration des Katalysators in der toluolischen Stammlösung, j) verwendetes Volumen der Katalysatorlösung, k) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.5:** Versuchsbedingungen in der Ethen-Hexen-Norbornen-Terpolymerisation.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	Kat. <sup>b</sup>	V <sub>gesamt</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Ethen</sub> <sup>d</sup> [bar]	V <sub>Hexen</sub> <sup>e</sup> [bar]	c <sub>Norbornen</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>Norbornen</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>MAO</sub> <sup>f</sup> [mg/ml]	V <sub>MAO</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>e</sup> [ml]	Zeit <sup>g</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh79	30	1	200	4,70	43	6,9	50	100	2,0	0,001	1,0	60	7,13
mh83a	30	1	200	6,00	9,0	7,3	9,8	100	1,0	0,001	0,5	90	2,52
mh84	30	1	200	4,25	18,8	7,3	20,5	100	2,0	0,001	1,0	30	4,1
mh85	30	1	200	1,06	24	7,3	26	100	2,0	0,001	1,0	75	2,61
mh86	30	1	200	6,00	3,0	7,3	3,3	100	2,0	0,001	1,0	6	11,34
mh86a	30	1	200	6,00	3,0	7,3	3,3	100	1,0	0,001	0,5	10	2,79
mh87	30	1	200	1,70	22,6	7,3	24,7	100	2,0	0,001	1,0	60	2,13
mh88	30	1	200	3,42	20,0	7,3	22	100	2,0	0,001	1,0	25,7	6,45
mh88a	30	1	200	3,42	20,0	7,3	22	100	2,0	0,001	1,0	12	2,67
mh89	30	1	200	6,05	16,1	7,3	17,5	100	1,0	0,001	0,5	60	0,68
mh89a	30	1	200	6,05	16,1	7,3	17,5	100	2,0	0,001	1,0	13,5	4,68
mh90	30	1	200	1,72	5,0	7,3	44	100	2,0	0,001	1,0	75	1,85
mh91	30	1	200	5,08	3,9	7,3	34	100	1,0	0,001	0,5	32	1,42
mh92	30	1	200	5,90	2,0	7,3	17,1	100	1,0	0,001	0,5	16,5	3,16
mh93	30	1	200	3,42	4,5	7,3	39	100	1,0	0,001	0,5	60	0,22
mh94	30	1	200	5,90	0,83	7,3	7,3	100	1,0	0,001	0,5	12,3	3,20
DHM01	30	tBu-CGC	200	3,40	4,5	7,3	39	100	2,0	0,001	1,0	131	0,007
DHM02	30	tBu-CGC	200	5,90	2,0	7,3	17	100	2,0	0,001	1,0	61	0,68
DHM03	30	tBu-CGC	200	5,10	4,0	7,3	34	100	4,0	0,001	2,0	119,5	0,14
DHM04	30	tBu-CGC	200	5,90	3,0	7,3	26	100	2,0	0,001	1,0	42	1,13
DHM05	30	tBu-CGC	200	1,70	5,0	7,3	44	100	4,0	0,001	3,0	54	2,24
DHM06	30	tBu-CGC	200	3,40	4,5	7,3	39	100	4,0	0,001	3,0	32	1,97
mh95	30	tBu-CGC	200	5,10	3,9	7,3	34	100	4,0	0,001	2,0	77	1,33
mh96	30	tBu-CGC	200	6,00	2,0	7,3	17,4	100	2,0	0,001	1,0	58	1,56
mh97	30	tBu-CGC	200	6,00	1,3	7,3	11,8	100	2,0	0,001	1,0	108	0,95

a) Polymerisationstemperatur, b) Katalysator: 1 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>t</sup>BuFlu)]ZrCl<sub>2</sub>, tBuCGC = [Me<sub>2</sub>Si(3-<sup>t</sup>BuCp)(N<sup>t</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>, c) Gesamtvolumen des Ansatzes, d) Partialdruck des Ethens, e) zugegebenes Volumen der betreffenden Substanz/Stammlösung, f) Konzentration der betreffenden Substanz in der Toluol-Stammlösung, g) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.6:** Versuchsbedingungen in der Copolymerisation von Ethen und *trans*-2-Buten.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	m <sub>Hexan</sub> <sup>b</sup> [g]	m <sub>2-Buten</sub> <sup>b</sup> [g]	p <sub>Ethen</sub> <sup>c</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>d</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>e</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [ml]	Zeit <sup>g</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh147	30	58,27	9,11	0,32	3,3	0,01	2,5	251	0,63
mh154	30	52,87	10,74	1,00	3,3	0,01	2,5	101	10,52
mh157	30	51,68	11,89	2,00	3,3	0,01	2,5	242	0,13
mh160	30	51,36	13,08	0,50	3,3	0,01	2,5	182	0,13
mh161	30	54,47	11,07	0,96	3,3	0,01	2,5	180	0,18
mh163	30	58,37	4,66	1,34	3,3	0,01	2,5	51,3	7,2
mh165	30	61,90	4,06	2,32	3,3	0,01	2,5	27,7	6,67
mh167	30	60,65	1,51	5,40	3,3	0,01	2,5	9,4	5,86

**Tabelle 13.7:** Versuchsbedingungen in der Copolymerisation von Propen und *trans*-2-Buten.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	m <sub>Hexan</sub> <sup>b</sup> [g]	m <sub>2-Buten</sub> <sup>b</sup> [g]	p <sub>Propen</sub> <sup>c</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>d</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>e</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [ml]	Zeit <sup>g</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh284	30	60,63	0	2,40	1,3	0,01	1,0	27,6	1,30
mh285	30	63,26	3,12	1,87	1,3	0,01	1,0	17,4	1,12
mh286	30	59,88	4,39	1,60	1,3	0,01	1,0	19,28	0,89
mh287	30	60,85	7,28	1,10	1,3	0,01	1,0	21,57	0,75
mh288	30	61,13	9,53	0,68	1,3	0,01	1,0	24,27	0,75
mh289	30	61,74	1,28	2,18	1,3	0,01	1,0	18,15	0,93
mh290	30	61,27	13,09	0,00	1,3	0,01	1,0	81	0,87
mh291	30	78,55	14,28	0,36	1,3	0,01	1,0	60	1,11

a) Polymerisationstemperatur, b) zugesetzte Masse von Hexan bzw. *trans*-2-Buten, c) Partialdruck des Ethens bzw. Propens, d) zugegebenes Volumen MMAO-Lösung, e) Konzentration der Katalysator-Stammlösung, f) zugesetzte Katalysator-Stammlösung, g) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.8:** Versuchsbedingungen in der Copolymerisation von 1-Hexen und *trans*-2-Buten.

Name	T <sub>P</sub> <sup>a</sup> [°C]	m <sub>Hexan</sub> <sup>b</sup> [g]	m <sub>2-Buten</sub> <sup>b</sup> [g]	V <sub>1-Hexen</sub> <sup>c</sup> [ml]	V <sub>MMAO</sub> <sup>d</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>e</sup> [mol/l]	V <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [ml]	Zeit <sup>g</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh148	30	58,75	9,27	16,0	3,3	0,01	2,5	252	0,13
mh155	30	49,33	5,75	12,7	3,3	0,01	2,5	241	2,88
mh156	30	70,00	0,00	25,0	3,3	0,01	2,5	242	0,54
mh158	30	50,04	9,18	4,5	3,3	0,01	2,5	242	0,58
mh162	30	50,65	8,33	6,5	3,3	0,01	2,5	180	1,05
mh164	30	46,02	3,00	18,8	3,3	0,01	2,5	195	6,24
mh166	30	45,42	1,49	21,4	3,3	0,01	2,5	181	6,70
mh168	30	55,34	10,18	4,0	3,3	0,01	2,5	230	0,40

a) Polymerisationstemperatur, b) zugesetzte Masse von Hexan bzw. *trans*-2-Buten, c) zugesetztes Volumen 1-Hexen, d) zugegebenes Volumen MMAO-Lösung, e) Konzentration der Katalysator-Stammlösung, f) zugesetzte Katalysator-Stammlösung, g) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.9.** Versuchsbedingungen in der Propen-Homopolymerisation.

Name	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	V <sub>Hexan</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Propen</sub> <sup>d</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>TIBA</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>TIBA</sub> <sup>g</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>kat</sub> <sup>g</sup> [ml]	t <sub>Vor</sub> <sup>h</sup> [min]	c <sub>Borat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>Borat</sub> <sup>g</sup> [ml]	Zeit <sup>i</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh169	3	70	97	3,00	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	27,12	3,17
mh170	3	90	100	3,00	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	16,50	2,44
mh171	3	70	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	73,00	1,02
mh172	3	90	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	75,00	0,10
mh172a	3	90	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	40,80	1,10
mh173	3	60	98	3,00	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	18,48	1,42
mh174	3	60	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	30,50	1,93
mh175	3	80	98	3,00	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	26,35	1,81
mh176	3	80	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	66,00	0,12
mh176a	3	80	98	3,00	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	34,70	2,10
mh177	3	90	98	3,60	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	36,50	1,64
mh178	3	90	98	3,60	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	20,65	2,18
mh179	3	80	98	3,00	-	1,0	1,0	0,002	1,0	15	0,003	2,0	10,48	2,72
mh180	3	80	98	3,00	-	1,0	0,5	0,002	1,0	15	0,003	2,0	9,67	3,56
mh181	3	80	98	3,00	-	1,0	0,25	0,002	1,0	15	0,003	2,0	11,52	4,02
mh182	3	80	98	3,00	-	1,0	0,15	0,002	1,0	15	0,003	2,0	12,90	0,87
mh183	3	90	98	3,60	-	1,0	0,25	0,002	1,0	15	0,003	2,0	11,55	3,27
mh184	3	70	98	2,42	-	1,0	0,25	0,002	1,0	15	0,003	2,0	11,02	2,85
mh185	3	70	98	2,42	0,5	-	-	0,002	1,0	-	-	-	40,00	1,09
mh186	3	70	98	2,42	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	25,30	2,41
mh187	4	70	98	2,42	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	21,28	0,95
mh188	4	90	98	3,60	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	21,43	0,34
mh189	4	90	98	3,60	-	1,0	0,25	0,002	1,0	15	0,003	2,0	25,37	0,15
mh190	4	70	98	2,42	-	1,0	0,25	0,002	1,0	15	0,003	2,0	21,08	0,33
mh191	5	70	98	2,42	1,0	-	-	0,002	1,0	-	-	-	12,43	6,02
mh192	5	90	98	3,60	0,5	-	-	0,002	0,5	-	-	-	11,33	4,15
mh193	5	90	98	3,60	-	1,0	0,25	0,002	0,5	15	0,003	1,0	6,38	6,80

Name	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	V <sub>Hexan</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Propen</sub> <sup>d</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>TIBA</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>TIBA</sub> <sup>g</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>kat</sub> <sup>g</sup> [ml]	t <sub>Vor</sub> <sup>h</sup> [min]	c <sub>Borat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>Borat</sub> <sup>g</sup> [ml]	Zeit <sup>i</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh193a	5	90	98	3,60	-	1,0	0,25	0,002	0,25	15	0,003	0,5	10,72	3,79
mh194	5	70	98	2,42	-	1,0	0,25	0,002	0,25	15	0,003	0,5	11,52	5,94
mh195	5	90	98	0,60	-	1,0	0,25	0,002	0,25	15	0,003	0,5	28,98	1,16
mh196	5	70	98	0,60	-	1,0	0,25	0,002	0,25	15	0,003	0,5	20,55	0,47
mh196a	5	70	98	0,60	-	1,0	0,25	0,002	0,25	15	0,003	0,5	28,18	1,23
mh214	6	70	100	2,42	0,25	-	-	0,001	0,5	-	-	-	83,95	1,96
mh214a	6	70	100	2,42	0,25	-	-	0,0005	1,0	-	-	-	55,22	0,03
mh214b	6	70	100	2,42	0,25	-	-	0,0005	2,0	-	-	-	72,43	1,89
mh222	6	90	100	3,60	0,25	-	-	0,0005	1,0	-	-	-	21,45	4,87
mh222a	6	90	100	3,60	0,25	-	-	0,0005	1,0	-	-	-	21,22	4,17

a) Katalysator: 3 = [Ph<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 4 = [Me<sub>2</sub>C(3-<sup>t</sup>BuCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, 5 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 6 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-BenzInd)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, b) Polymerisationstemperatur, c) Hexanzugabe, d) eingestellter Partialdruck des Propens, e) zugesetztes Volumen MMAO-Lösung, f) Konzentration der entsprechenden Stammlösung, g) zugesetztes Volumen der betreffenden Lösung, h) Vorreaktionszeit, i) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.10:** Versuchsbedingungen in der Ethen-Propen-Copolymerisation.

Name	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	V <sub>gesamt</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Ethen</sub> <sup>d</sup> [bar]	p <sub>Propen</sub> <sup>d</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>kat</sub> <sup>g</sup> [ml]	Zeit <sup>h</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh197	5	70	400	0,13	2,42	0,50	0,0020	0,5	7,95	2,09
mh197a	5	70	400	0,13	2,42	0,25	0,0010	0,5	6,23	3,41
mh198a	5	90	400	0,15	3,60	0,50	0,0010	0,5	17,15	4,57
mh198b	5	90	400	0,15	3,60	0,75	0,0010	0,5	9,55	1,33
mh199	5	70	400	0,37	2,32	0,50	0,0010	0,5	15,30	1,62
mh199a	5	70	400	0,37	2,34	0,50	0,0010	0,5	25,45	1,69
mh199b	5	70	400	0,37	2,34	0,75	0,0010	0,5	15,45	1,66
mh200	5	90	400	0,80	3,45	0,50	0,0010	0,5	16,82	0,39

Name	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	V <sub>gesamt</sub> <sup>c</sup> [ml]	p <sub>Ethen</sub> <sup>d</sup> [bar]	p <sub>Propen</sub> <sup>d</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>e</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>f</sup> [mol/l]	V <sub>kat</sub> <sup>g</sup> [ml]	Zeit <sup>h</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh201	5	90	400	0,39	3,52	0,50	0,0010	0,5	19,33	0,34
mh202	5	90	400	1,17	3,32	0,50	0,0010	0,5	9,72	1,00
mh203	5	90	400	1,58	3,22	0,50	0,0010	0,5	4,08	3,85
mh204	5	70	400	0,65	2,17	0,50	0,0010	0,5	18,12	1,01
mh206	5	70	400	0,93	2,24	0,50	0,0010	0,5	15,48	2,10
mh207	5	70	400	0,15	2,40	0,50	0,0010	0,5	16,38	4,57
mh207a	5	70	400	0,15	2,40	0,50	0,0010	0,5	53,52	1,27
mh209	5	70	400	0,43	2,34	0,50	0,0010	0,5	21,15	1,16
mh210	5	70	400	1,27	2,18	0,50	0,0010	0,5	8,18	2,12
mh211	5	70	400	0,30	2,40	0,50	0,0010	0,5	9,95	2,24
mh212	6	70	400	0,40	2,35	0,50	0,0010	0,5	9,72	1,73
mh213	6	70	400	0,14	2,41	0,50	0,0010	0,5	7,78	2,34
mh215a	6	70	400	0,61	2,30	0,50	0,0005	1,0	31,77	2,18
mh216	6	70	400	0,91	2,24	0,50	0,0005	1,0	23,38	1,73
mh217	6	70	400	1,24	2,18	0,50	0,0005	1,0	23,08	1,36
mh218	6	90	400	1,51	3,21	0,50	0,0005	1,0	41,48	1,10
mh219	6	90	400	1,15	3,30	0,50	0,0005	1,0	4,98	3,20
mh220	6	90	400	0,77	3,39	0,50	0,0005	1,0	12,40	1,53
mh221	6	90	400	0,46	3,46	0,50	0,0005	1,0	23,93	1,23
mh221a	6	90	400	0,46	3,46	0,50	0,0005	1,0	7,33	3,25
mh223	6	90	400	0,15	3,53	0,50	0,0005	1,0	14,17	2,95

a) Katalysator: 5 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 6 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-BenzInd)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, b) Polymerisationstemperatur, c) Gesamtvolumen des Ansatzes, d) eingestellter Partialdruck des Gases, e) zugesetztes Volumen MMAO-Lösung, f) Konzentration der entsprechenden Stammlösung, g) zugesetztes Volumen der betreffenden Stammlösung, h) Polymerisationszeit.

**Tabelle 13.11:** Versuchsbedingungen in der Copolymerisation von Propen und 1-Buten.

Name	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	V <sub>gesamt</sub> <sup>c</sup> [ml]	m <sub>1-Buten</sub> <sup>d</sup> [g]	p <sub>Propen</sub> <sup>e</sup> [bar]	V <sub>MMAO</sub> <sup>f</sup> [ml]	c <sub>Kat</sub> <sup>g</sup> [mol/l]	V <sub>kat</sub> <sup>h</sup> [ml]	Zeit <sup>i</sup> [min]	Ausbeute [g]
mh273	5	70	400	8,6	1,39	1,0	0,001	1,0	77,00	1,95
mh274	5	70	400	4,3	1,91	1,0	0,001	1,0	42,70	1,78
mh275	5	70	400	2,2	2,15	1,0	0,001	1,0	51,35	1,63
mh276	6	70	400	1,8	2,20	1,0	0,001	1,0	27,90	1,33
mh277	6	70	400	1,1	2,29	1,0	0,001	1,0	15,35	2,03
mh278	6	70	400	0,5	2,36	1,0	0,001	1,0	27,18	1,57
mh279	6	70	400	2,6	2,11	1,0	0,001	1,0	15,13	1,55
mh280	6	70	400	0,9	2,31	1,0	0,001	1,0	12,62	2,50
mh281	5	70	400	1,6	2,23	1,0	0,001	1,0	16,33	2,30
mh282	5	70	400	1,3	2,26	1,0	0,001	1,0	23,17	1,56
mh283	5	70	400	0,8	2,32	1,0	0,001	1,0	19,85	1,72
mh292	6	70	400	4,5	1,88	1,0	0,001	1,0	59,50	2,26
mh293	6	70	400	8,0	1,46	1,0	0,001	1,0	39,37	1,71

a) Katalysator: 5 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 6 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-BenzInd)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, b) Polymerisationstemperatur, c) Gesamtvolumen des Ansatzes, d) zugegebene Masse 1-Buten, e) eingestellter Partialdruck Propen, f) zugesetztes Volumen MMAO-Lösung, g) Konzentration der entsprechenden Stammlösung, h) zugesetztes Volumen der betreffenden Stammlösung, h) Polymerisationszeit.

## 14 ANHANG II – ERGEBNISSE

**Tabelle 14.1:** Ergebnisse der Copolymerisation von Propen und Norbornen.

Name	Ansatzzusammensetzung			Polymereigenschaften					
	Kat. <sup>a</sup>	X <sub>N</sub> <sup>b</sup>	X <sub>P</sub> <sup>b</sup>	c <sub>ges</sub> <sup>c</sup> [mol/l]	X <sub>N</sub> <sup>b</sup>	X <sub>P</sub> <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	M <sub>η</sub> <sup>f</sup> [kg/mol]
mh224	1	0,70	0,30	3,0	0,37	0,63	49	n. d.	3,9
mh225	1	0,50	0,50	3,0	0,50	0,50	52	n. d.	2,5
mh226	1	0,30	0,70	3,0	0,61	0,39	59	n. d.	1,7
mh227	1	0,90	0,10	3,0	0,16	0,84	23	n. d.	6,7
mh228	1	0,10	0,90	3,0	0,72	0,28	82	n. d.	1,7
mh229	1	0,05	0,95	3,0	0,84	0,16	101	n. d.	4,4
mh230	1	0,80	0,20	3,0	0,28	0,72	40	n. d.	3,3
mh231	1	0,20	0,80	3,0	0,68	0,32	80	n. d.	1,4
mh233	1	1,00	0,00	3,0	0,00	1,00	3	140	442,1
mh265a	tBu-CGC	0,00	1,00	3,0	0,00	1,00	-12	n. d.	50,8
mh266a	tBu-CGC	0,10	0,90	3,0	0,20	0,80	37	n. d.	13,3
mh267	tBu-CGC	0,20	0,80	3,0	0,29	0,71	56	n. d.	7,5
mh268	tBu-CGC	0,40	0,60	3,0	0,35	0,65	72	n. d.	6,3
mh269	tBu-CGC	0,60	0,40	3,0	0,39	0,61	84	n. d.	5,6
mh270	tBu-CGC	0,80	0,20	3,0	0,54	0,46	94	n. d.	4,1
mh271	tBu-CGC	0,90	0,10	3,0	0,64	0,36	108	n. d.	<sup>g</sup>
mh272	tBu-CGC	0,95	0,05	3,0	0,77	0,23	105	n. d.	<sup>g</sup>

a) Katalysator: 1 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, tBuCGC = [Me<sub>2</sub>Si(3-<sup>t</sup>BuCp)(N<sup>t</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>, b) Molenbruch im Ansatz bzw. Polymer, c) Gesamtkonzentration des Ansatzes, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Viskosimetrisches Mittel der molaren Masse, g) Aufgrund zu geringer Polymerausbeute nicht bestimmt, n. d. = nicht detektiert.

**Tabelle 14.2:** Ergebnisse der Copolymerisation von 1-Hexen und Norbornen.

Name	Ansatzzusammensetzung			Polymereigenschaften		
	X <sub>N</sub> <sup>a</sup>	X <sub>H</sub> <sup>a</sup>	c <sub>ges</sub> <sup>b</sup> [mol/l]	X <sub>N</sub> <sup>a</sup>	X <sub>H</sub> <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> [°C]
mh73	0,10	0,90	4,0	0,13	0,87	-21
mh74	0,90	0,10	4,0	0,58	0,42	-14
mh75	0,30	0,70	4,0	0,44	0,56	-10
mh80	0,20	0,80	4,0	0,45	0,55	6
mh81	0,40	0,60	4,0	0,52	0,48	3
mh82	0,60	0,40	4,0	0,49	0,51	-3

a) Molenbruch im Ansatz bzw. Polymer, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Glasübergangstemperatur.

**Tabelle 14.3:** Ergebnisse der Ethen-Propen-Norbornen-Terpolymerisation mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tBu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ .

Name	Ansatzzusammensetzung				Polymereigenschaften						
	$X_E^a$	$X_P^a$	$X_N^a$	$c_{\text{ges}}^b$	$X_E^a$	$X_P^a$	$X_N^a$	$T_g^c$	$T_m^d$	$\Delta_m H^e$	$M_\eta^f$
	[mol/l]							[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]
mh232	0,24	0,08	0,68	2,8	0,65	0,10	0,25	49	n. d.	n. d.	32
mh234	0,10	0,10	0,80	3,0	0,55	0,12	0,33	82	n. d.	n. d.	6,2
mh235	0,40	0,07	0,53	1,6	0,77	0,04	0,19	11	n. d.	n. d.	85
mh236	0,05	0,11	0,84	3,0	0,50	0,14	0,36	92	n. d.	n. d.	2,5
mh237	0,60	0,05	0,35	1,1	0,87	0,01	0,12	-4	45	22	360
mh238	0,15	0,10	0,75	3,0	0,60	0,09	0,31	65	n. d.	n. d.	10,4
mh239	0,79	0,03	0,18	0,9	0,93	0,01	0,06	n. d.	85	53	510
mh240	1,00	0,00	0,00	0,5	1,00	0,00	0,00	n. d.	136	135	906
mh241	0,10	0,45	0,45	3,0	0,47	0,35	0,18	24	n. d.	n. d.	6,1
mh242	0,05	0,48	0,47	3,0	0,39	0,38	0,23	37	n. d.	n. d.	3,1
mh245	0,15	0,42	0,43	3,0	0,56	0,28	0,16	9	n. d.	n. d.	10,7
mh246	0,25	0,37	0,38	2,0	0,61	0,26	0,13	-10	n. d.	n. d.	25
mh247	0,40	0,30	0,30	1,5	0,73	0,18	0,09	-28	n. d.	n. d.	48
mh248	0,60	0,20	0,20	1,0	0,82	0,12	0,06	n. d.	41	31	113
mh249	0,80	0,10	0,10	0,9	0,93	0,05	0,02	n. d.	n. d.	n. d.	282

a) Molenbruch im Ansatz bzw. Polymer, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Glasübergangstemperatur, d) Schmelztemperatur, e) Schmelzenthalpie, f) Viskosimetrisches Mittel der molaren Masse, n. d. = nicht detektiert.

**Tabelle 14.4:** Ergebnisse der Terpolymerisation von Ethen, Propen und Norbornen mit  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ .

Name	Ansatzzusammensetzung				Polymereigenschaften						
	$X_E^a$	$X_P^a$	$X_N^a$	$c_{\text{ges}}^b$	$X_E^a$	$X_P^a$	$X_N^a$	$T_g^c$	$T_m^d$	$\Delta_m H^e$	$M_\eta^f$
	[mol/l]							[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]
mh250	0,40	0,07	0,53	1,5	0,88	0,03	0,09	n. d.	53	33	273
mh251	0,60	0,05	0,35	1,2	0,91	0,05	0,04	-11	84	53	353
mh252a	0,80	0,02	0,18	0,9	0,97	0,01	0,02	n. d.	105	88	304
mh253b	1,00	0,00	0,00	0,5	1,00	0,00	0,00	n. d.	138	174	526
mh254a	0,25	0,08	0,67	2,5	0,81	0,05	0,14	-8	n. d.	n. d.	283
mh255a	0,15	0,09	0,76	3,0	0,74	0,07	0,19	12	n. d.	n. d.	234
mh256	0,80	0,10	0,10	0,9	0,96	0,03	0,01	n. d.	103	107	335
mh257	0,60	0,20	0,20	1,0	0,91	0,07	0,02	n. d.	78	71	283
mh258	0,40	0,30	0,30	1,5	0,82	0,13	0,05	-27	44	33	131
mh259	0,25	0,37	0,38	2,0	0,74	0,18	0,08	n. d.	7	6	n. d.
mh260	0,15	0,42	0,43	3,0	0,57	0,30	0,13	-23	n. d.	n. d.	44
mh261	0,10	0,45	0,45	3,0	0,51	0,34	0,15	-14	n. d.	n. d.	29
mh262	0,05	0,47	0,48	3,0	0,44	0,40	0,16	-4	n. d.	n. d.	n. d.
mh263	0,10	0,10	0,80	3,0	0,70	0,08	0,22	13	n. d.	n. d.	173
mh264	0,05	0,11	0,84	3,0	0,60	0,13	0,27	19	n. d.	n. d.	112

a) Molenbruch im Ansatz bzw. Polymer, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Glasübergangstemperatur, d) Schmelztemperatur, e) Schmelzenthalpie, f) Viskosimetrisches Mittel der molaren Masse, n. d. = nicht detektiert.

**Tabelle 14.5:** Ergebnisse der Terpolymerisation von Ethen, Hexen und Norbornen.

Name	Ansatzzusammensetzung				Polymereigenschaften							
	Kat. <sup>a</sup>	X <sub>E</sub> <sup>b</sup>	X <sub>H</sub> <sup>b</sup>	X <sub>N</sub> <sup>b</sup>	c <sub>ges</sub> <sup>c</sup>	X <sub>E</sub> <sup>b</sup>	X <sub>H</sub> <sup>b</sup>	X <sub>N</sub> <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> <sup>e</sup>	Δ <sub>m</sub> H <sup>f</sup>	M <sub>n</sub> <sup>g</sup>
		[mol/l]							[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]
mh79	1	0,14	0,43	0,43	4,0	0,64	0,09	0,27	29	n. d.	n. d.	17
mh83a	1	0,50	0,25	0,25	1,4	0,83	0,17	0,005	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
mh84	1	0,25	0,37	0,38	2,0	0,76	0,10	0,14	-28	50	13	69
mh85	1	0,06	0,47	0,47	2,0	0,70	0,15	0,15	-8	47	16	34
mh86a	1	0,75	0,12	0,13	1,0	0,94	0,02	0,04	n. d.	91	70	344
mh87	1	0,10	0,45	0,45	2,0	0,66	0,12	0,22	-6	56	6	27
mh88	1	0,20	0,40	0,40	2,0	0,73	0,07	0,20	n. d.	n. d.	n. d.	39
mh88a	1	0,20	0,40	0,40	2,0	0,72	0,08	0,20	3	61	1	41
mh89	1	0,36	0,32	0,32	2,0	0,83	0,09	0,08	-41	57	20	225
mh90	1	0,10	0,10	0,80	2,0	0,61	0,03	0,36	n. d.	71	1	36
mh91	1	0,30	0,8	0,62	2,0	0,77	0,02	0,21	19	60	0,5	70
mh92	1	0,50	0,06	0,44	1,4	0,84	0,01	0,15	20	43	3	250
mh93	1	0,20	0,09	0,71	2,0	0,74	0,04	0,22	16	69	13	70
mh94	1	0,70	0,03	0,27	2,0	0,92	0,003	0,08	n. d.	74	36	303
DHM02	tBu-CGC	0,50	0,06	0,44	1,4	0,90	0,02	0,08	n. d.	78	22	n. d.
DHM03	tBu-CGC	0,30	0,08	0,62	2,0	0,81	0,05	0,14	n. d.	68	11	n. d.
DHM04	tBu-CGC	0,40	0,07	0,53	1,8	0,89	0,01	0,10	-10	63	34	181
DHM05	tBu-CGC	0,10	0,10	0,80	2,0	0,77	0,02	0,21	20	40	0,01	114
DHM06	tBu-CGC	0,20	0,09	0,71	2,0	0,82	0,01	0,17	-2	56	2	158
mh95	tBu-CGC	0,30	0,08	0,62	2,0	0,87	0,01	0,12	-7	48	18	136
mh96	tBu-CGC	0,50	0,06	0,44	1,4	0,93	0,003	0,07	n. d.	81	40	182
mh97	tBu-CGC	0,60	0,04	0,36	1,2	0,93	0,01	0,06	n. d.	87	60	n. d.

a) Katalysator: 1 = [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-*t*Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, tBuCGC = [Me<sub>2</sub>Si(3-*t*BuCp)(N*t*Bu)]TiCl<sub>2</sub>, b) Molenbruch im Ansatz bzw. Polymer, c) Gesamtkonzentration des Ansatzes, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Zahlenmittel der molaren Masse, n. d. = nicht detektiert.

**Tabelle 14.6:** Ergebnisse der Copolymerisation von Ethen mit *trans*-2-Buten.

Name	Ansatzzusammensetzung								Polymereigenschaften			
	$X_E^a$	$X_{t2Bu}^a$	$c_{ges}^b$	$n_{Me}^c$	$n_E^c$	$n_{Pr}^c$	$n_{Bu}^c$	$n_{ges}^c$	$T_g^d$	$T_m^e$	$\Delta_m H^f$	$M_w^g$
	[mol/l]								[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]
mh147	0,03	0,97	1,5	81	38	1,5	26	147	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
mh154	0,07	0,93	2,0	106	24	2	8	141	-65	n. d.	n. d.	43
mh157	0,12	0,88	2,3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	78	60	n. d.
mh160	0,03	0,97	2,3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-67	n. d.	n. d.	12,3
mh161	0,07	0,93	2,0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	54	31	29
mh163	0,18	0,82	1,0	89	21	3	15	128	-66	69	2	38
mh165	0,31	0,69	1,0	69	16	3	15	104	-65	102	5	43
mh167	0,73	0,27	1,0	55	14	4	20	93	-67	119	20	n. d.

a) Molenbruch im Ansatz, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Anzahl von Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Gesamtverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Gewichtsmittel der molaren Masse, n. d. = nicht detektiert.

**Tabelle 14.7:** Ergebnisse der Copolymerisation von Propen mit *trans*-2-Buten.

Name	Ansatzzusammensetzung								Polymereigenschaften	
	$X_P^a$	$X_{t2Bu}^a$	$c_{ges}^b$	$n_{Me}^c$	$n_E^c$	$n_{Pr}^c$	$n_{Bu}^c$	$n_{ges}^c$	$T_g^d$	$M_w^e$
	[mol/l]								[°C]	[kg/mol]
mh284	1,00	0,00	2,0	175	1,2	6,5	8,4	255	-38	106
mh285	0,73	0,27	2,0	171	2,2	6,4	7,8	225	-39	101
mh286	0,61	0,39	2,0	168	2,6	5,3	9,0	228	-40	101
mh287	0,39	0,61	2,0	153	4,4	3,8	7,5	215	-43	85
mh288	0,23	0,77	2,0	154	10,5	2,4	7,5	223	-46	78
mh289	0,88	0,12	2,0	173	0,8	6,7	8,1	225	-39	104
mh290	0,00	1,00	2,0	213	39	0,0	0,0	252	-53	139
mh291	0,12	0,88	2,0	170	23	0,0	4,3	233	-51	138

a) Molenbruch im Ansatz, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Anzahl von Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Gesamtverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen, d) Glasübergangstemperatur, e) Gewichtsmittel der molaren Masse.

**Tabelle 14.8:** Ergebnisse der Copolymerisation von 1-Hexen mit *trans*-2-Buten.

Name	Ansatzzusammensetzung		Polymereigenschaften									
	$X_H^a$	$X_{t2Bu}^a$	$c_{ges}^b$	$n_{Me}^c$	$n_E^c$	$n_{Pr}^c$	$n_{Bu}^c$	$n_{ges}^c$	$T_g^d$	$T_m^e$	$\Delta_m H^f$	$M_w^e$
	[mol/l]								[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]
mh155	0,50	0,50	2,0	57	3,6	2,4	56	115	-60	-24	0,2	86
mh156	1,00	0,00	1,4	52	2,5	4,0	71	124	-57	n. d.	n. d.	n. d.
mh158	0,18	0,82	2,0	79	10,5	0,6	40	126	-63	-26	1,0	71
mh162	0,26	0,74	2,0	71	7,4	1,1	44	121	-60	-27	0,9	101
mh164	0,74	0,26	2,1	54	3,3	2,9	64	120	-57	-29	0,3	123
mh166	0,87	0,13	2,0	53	2,7	3,5	65	121	-57	-32	0,4	118
mh168	0,15	0,85	1,9	92	13,7	0,8	33	135	-63	n. d.	n. d.	81

a) Molenbruch im Ansatz, b) Gesamtkonzentration des Ansatzes, c) Anzahl von Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Gesamtverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Gewichtsmittel der molaren Masse.

**Tabelle 14.9.** Ergebnisse der Propenhomopolymerisation.

Name	Kat. <sup>a</sup>	$T_p^b$	$[mmmm]^c$	$T_g^d$	$T_m^e$	$\Delta_m H^f$	$M_n^g$	$M_w^h$
		[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[J/g]	[kg/mol]	[kg/mol]
mh175	3	80	72,3	-15	119	63	15,9	27,7
mh176a	3	80	72,3	-12	118	62	22,1	32,1
mh177	3	90	68,1	-14	111	50	11,6	21,1
mh178	3	90	68,1	-13	111	56	10,9	17,6
mh181	3	80	70,9	-15	119	59	11,1	19,0
mh183	3	90	64,8	-18	111	53	9,2	14,1
mh184	3	70	75,5	-13	127	78	15,2	26,6
mh185	3	70	76,7	-12	124	70	16,3	25,7
mh186	3	70	76,5	-10	124	66	15,7	23,4
mh187	4	70	75,1	-12	119	66	8,0	11,6
mh188	4	90	62,4	-21	104	43	5,3	7,8
mh189	4	90	48,4	-39	90	28	2,2	3,3
mh190	4	70	63,3	-33	111	42	3,6	5,2
mh191	5	70	84,1	-10	142	85	44,5	61,5
mh192	5	90	85,3	-10	138	81	39,6	56,0
mh193a	5	90	84,5	-10	140	84	20,4	45,2
mh194	5	70	78,3	-15	145	87	37,9	85,5
mh214b	6	70	88,9	n. d.	144	76	102	154
mh222a	6	90	71,03	n. d.	139	51	60,6	98,6

a) Katalysator: 3 =  $[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ , 4 =  $[Me_2C(3\text{-}t\text{-}BuCp)(Flu)]ZrCl_2$ , 5 =  $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4,6\text{-}i\text{-}Pr_2Ind)_2]ZrCl_2$ , 6 =  $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}BenzInd)_2]ZrCl_2$ , b) Polymerisationstemperatur, c) Anteil der *mmmm*-Pentaden im Polymer, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Zahlenmittel der molaren Masse, h) Gewichtsmittel der molaren Masse.

**Tabelle 14.10:** Ergebnisse der Copolymerisation von Ethen mit Propen.

Name	Ansatzzusammensetzung				Polymereigenschaften						
	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	X <sub>E</sub> <sup>c</sup>	X <sub>P</sub> <sup>c</sup>	X <sub>E</sub> <sup>c</sup>	X <sub>P</sub> <sup>c</sup>	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	Δ <sub>m</sub> H <sup>f</sup> [J/g]	M <sub>n</sub> <sup>g</sup> [kg/mol]	M <sub>w</sub> <sup>h</sup> [kg/mol]
mh197a	5	70	0,01	0,99	0,10	0,90	-20	120	74	n. d.	146
mh198b	5	90	0,01	0,99	0,12	0,88	-22	113	55	40	54
mh199b	5	70	0,03	0,97	0,18	0,82	-26	92	39	n. d.	n. d.
mh200	5	90	0,05	0,95	0,42	0,58	-43	69	12	52	75
mh201	5	90	0,03	0,97	0,30	0,70	-37	72	33	44	64
mh202	5	90	0,08	0,92	0,48	0,52	-45	64	2	87	104
mh203	5	90	0,10	0,90	0,48	0,52	-46	n. d.	n. d.	80	99
mh204	5	70	0,06	0,94	0,34	0,66	-32	63	22	n. d.	n. d.
mh206	5	70	0,08	0,92	0,40	0,60	-37	59	4	147	182
mh207a	5	70	0,01	0,99	0,05	0,95	n. d.	137	75	118	148
mh209	5	70	0,04	0,96	0,23	0,77	-27	80	34	130	160
mh210	5	70	0,10	0,90	0,44	0,56	-40	n. d.	n. d.	153	191
mh211	5	70	0,02	0,98	0,09	0,91	-15	119	68	127	154
mh212	6	70	0,03	0,97	0,13	0,87	-20	94	55	114	174
mh213	6	70	0,01	0,99	0,05	0,95	-15	135	84	126	n. d.
mh215a	6	70	0,05	0,95	0,22	0,78	-29	55	24	130	159
mh216	6	70	0,07	0,93	0,33	0,67	-36	n. d.	n. d.	121	148
mh217	6	70	0,10	0,90	0,43	0,57	-44	n. d.	n. d.	122	150
mh218	6	90	0,10	0,90	0,48	0,52	-48	n. d.	n. d.	111	135
mh219	6	90	0,08	0,92	0,37	0,63	-40	n. d.	n. d.	98	119
mh220	6	90	0,05	0,95	0,30	0,70	-35	n. d.	n. d.	70	101
mh221a	6	90	0,03	0,97	0,17	0,83	-26	79	26	56	87
mh223	6	90	0,01	0,99	0,08	0,92	-14	118	39	57	91

a) Katalysator: 5 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 6 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-BenzInd)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, b) Polymerisationstemperatur, c) Molenbrüche im Ansatz bzw. Polymer, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Zahlenmittel der molaren Masse, h) Gewichtsmittel der molaren Masse.

**Tabelle 14.11:** Ergebnisse der Copolymerisation von Propen mit 1-Buten.

Name	Ansatzzusammensetzung				Polymereigenschaften					
	Kat. <sup>a</sup>	T <sub>P</sub> <sup>b</sup> [°C]	X <sub>P</sub> <sup>c</sup>	X <sub>B</sub> <sup>c</sup>	X <sub>P</sub> <sup>c</sup>	X <sub>B</sub> <sup>c</sup>	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	Δ <sub>m</sub> H <sup>f</sup> [J/g]	M <sub>η</sub> <sup>g</sup> [kg/mol]
mh273	5	70	0,57	0,43	0,71	0,29	-21	73	29	156
mh274	5	70	0,79	0,21	0,84	0,16	-12	99	39	111
mh275	5	70	0,89	0,11	0,93	0,07	-11	120	62	121
mh276	6	70	0,91	0,09	0,94	0,06	n. d.	124	70	172
mh277	6	70	0,95	0,05	0,94	0,06	-13	125	69	162
mh278	6	70	0,98	0,02	0,96	0,04	-9	128	79	167
mh279	6	70	0,87	0,13	0,90	0,10	-10	114	66	n. d.
mh280	6	70	0,96	0,04	0,95	0,05	n. d.	127	81	155
mh281	5	70	0,92	0,08	0,94	0,06	n. d.	124	68	101
mh282	5	70	0,94	0,06	0,95	0,05	-9	127	67	106
mh283	5	70	0,96	0,04	0,96	0,04	-10	128	63	97
mh292	6	70	0,78	0,22	0,85	0,15	-14	100	50	182
mh293	6	70	0,60	0,40	0,70	0,30	-21	72	29	166

- a) Katalysator: 5 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, 6 = [Me<sub>2</sub>Si(2-Me-BenzInd)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>, b) Polymerisationstemperatur, c) Molenbrüche im Ansatz bzw. Polymer, d) Glasübergangstemperatur, e) Schmelztemperatur, f) Schmelzenthalpie, g) Viskositätsmittel der molaren Masse.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben.

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

Hamburg, im September 2007

Matthias Hoff