

**Copolymerisation von Ethen und Propen mit sterisch gehinderten  
Monomeren durch Metallocen-Katalyse  
sowie  
Olefin-Polymerisation mit Donor-substituierten Halbsandwich-  
Chrom-Komplexen**

---

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

vorgelegt von  
STEFANIE DERLIN  
aus Hamburg



Universität Hamburg



Hamburg 2007





Copolymerisation von Ethen und Propen mit sterisch gehinderten  
Monomeren durch Metallocen-Katalyse

sowie

Olefin-Polymerisation mit Donor-substituierten Halbsandwich-  
Chrom-Komplexen

DISSERTATION

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

vorgelegt von

STEFANIE DERLIN

aus Hamburg

Hamburg 2007



1. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky
2. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2008



*Für alle, die mich unterstützt und  
gefördert haben, insbesondere Ben*

*„Wissenschaftliche Forschung läuft immer darauf hinaus, dass es plötzlich mehrere  
Probleme gibt, wo es früher ein einziges gegeben hat.“ (Norman Mailer)*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2005 bis November 2007 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater, Prof. Dr. Walter Kaminsky, danke ich für den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung der Projekte und das dabei gezeigte Vertrauen, Grundlagen, um sich während der Promotionszeit weiterentwickeln zu können.

Herrn Klaus Horbaschk danke ich dafür, dass er Veränderungen an meinem Reaktor und am Abzug stets so schnell wie möglich aufgenommen hat. Vor allem aber danke ich ihm für seine Menschlichkeit und die starke Persönlichkeit, die den Arbeitskreis immer wieder aufgemischt, dann aber auch zusammengehalten hat.

Allen Projektpartnern danke ich für anregende Telefonate, intensive Diskussionen auf Projekttreffen und den durchgängigen eMail-Kontakt.

Der Oxeno Evonik GmbH, insbesondere Herrn Dr. Michael Graß, danke ich sehr für die anvertrauten Forschungsthemen.

Ebenso gilt ein besonders herzlicher Dank den Mitgliedern des Basell-Projektes, d.h. insbesondere Frau Dr. Fabiana Fantinel, Herrn Dr. Lars Kölling und Herrn Dr. Shahram Mihan, dafür, dass ich ein für mich sehr interessantes Projekt, das sich im Laufe der Zeit in erfreulichem Maße immer weiter entwickelt hat, bearbeiten durfte.

Spezieller Dank gilt den Mitgliedern des Arbeitskreises:

- Katrin für die DSC-Messungen;
- Mercia ebenso für DSC-Messungen;
- Burcak für die Zusammenarbeit am NMR;
- den Betreuern des GPC-Gerätes, d.h. Stefan insbesondere für viele Messungen (ebenso auch Sascha) und später auch die Vermessung der Proben mittels Viskosimetrie und Andreas insbesondere für seine Bemühungen, als das Gerät Fehler in Serie aufwies;
- Matthias H. für die Betreuung der Glove-Box und die Unterstützung von Katrin bei Defekten des DSC-Gerätes.

Kathleen Pruntsch mit dem Lager und der Verantwortung für das Bestellwesen, Inge Schult am NMR-Gerät, dem Glasbläser Peter Harry, den Herren sowie Frau Zeise aus der Werkstatt und dem Experten für elektronische Probleme und für Pyro-GC/MS-Messungen, Holger Stockhusen, möchte ich dafür danken, dass jeder auf seinem Wege ein Fundament für die Forschung am Institut legt. Für die Pyro-GC/MS-Messungen möchte ich ebenso Matthias Donner danken.

Ben danke ich für seine Unterstützung auf ganzer Linie und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen zukünftigen Schwiegereltern danke ich für viele entspannende Stunden, die ich bei guter Landluft, gutem Essen und beim Rasenmähen, wodurch ich immer einen guten Ausgleich hatte, bei Ihnen verbringen durfte und verbringen darf.

Meinen Eltern, Geschwistern und meinen beiden Omas danke ich dafür, dass mich jeder auf seine spezielle Weise unterstützt hat.

---

---

# 1. INHALTSVERZEICHNIS

## 1. INHALTSVERZEICHNIS

## 2. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS IV

## 3. ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY 1/10

## 4. EINLEITUNG 18

4.1. Kunststoffe ..... 18

4.2. Ziegler-Natta-Katalyse ..... 23

4.2.1. Historie ..... 23

4.2.2. Polymerisationsmechanismus ..... 26

4.3. Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse ..... 29

4.3.1. Historie ..... 30

4.3.2. Methylaluminoxan ..... 33

4.3.3. Bildung der aktiven Spezies ..... 34

4.3.4. Polymerisation von Propen ..... 36

4.3.5. Metallocenkunststoffe ..... 44

4.3.6. Copolymerisationsmodelle ..... 45

## 5. AUFGABENSTELLUNG 52

## 6. $\alpha$ -OLEFIN-POLYMERISATIONEN MIT HALBSANDWICH-CHROM-KOMPLEXEN 55

6.1. Allgemeines ..... 55

6.2. Polymerisation von Propen ..... 57

6.2.1. Polymerisationsbedingungen ..... 61

6.2.2. Copolymerisation bei verschiedenen Propenkonzentrationen ..... 63

6.2.2.1. Aktivitäten ..... 64

6.2.2.2. Mikrostruktur ..... 68

6.2.2.3. Molmassen und Polydispersitäten ..... 77

6.2.2.4. Glasübergangstemperaturen ..... 79

6.2.3. Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen ..... 81

6.2.3.1. Aktivitäten ..... 81

6.2.3.2. Mikrostruktur ..... 84

6.2.3.3. Molmassen und Polydispersitäten ..... 88

6.2.3.4. Glasübergangstemperaturen ..... 90

6.2.4. Einfluss der MAO-Menge ..... 91

6.3. Polymerisation von 1-Buten ..... 94

---

---

6.3.1. Allgemeines zur Komplexität der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.....	95
6.3.2. Polymerisationsbedingungen.....	100
6.3.3. 1-Buten-Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen.....	101
6.3.3.1. Aktivitäten.....	102
6.3.3.2. Mikrostruktur.....	102
6.3.3.3. Molare Massen und Polydispersitäten.....	110
6.3.3.4. Glasübergangstemperaturen.....	112
6.3.4. 1-Buten-Polymerisationen bei unterschiedlichen Monomer- konzentrationen.....	112
6.4. Mikrostrukturbetrachtung unter Berücksichtigung der im Laufe der Unter- suchungen erhaltenen Erkenntnisse.....	114
6.5. Fazit und Ausblick.....	120
<b>7. COPOLYMERISATION VON PROPEN MIT STERISCH GEHINDERTEN MONOMEREN</b> .....	<b>124</b>
7.1. Allgemeines zu sterisch gehinderten Monomeren.....	124
7.1.1. Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere: Stand der Forschung.....	125
7.1.2. Propen/Norbornen-Copolymere: Der Weg dorthin.....	126
7.2. Polymerisationsbedingungen.....	128
7.3. Copolymerisation von Propen mit 3-Methyl-1-buten.....	131
7.3.1. Einbaubestimmung und Einbauraten.....	134
7.3.2. Aktivitäten.....	142
7.3.3. Molmassen und Polydispersitäten.....	145
7.3.4. Thermisches Verhalten.....	147
7.3.5. Mikrostruktur.....	150
7.4. Copolymerisation von Propen mit Norbornen.....	151
7.4.1. Einbaubestimmung und Einbauraten.....	154
7.4.2. Endgruppenanalyse der Produkte.....	161
7.4.3. Aktivitäten.....	162
7.4.4. Molmassen und Polydispersitäten.....	166
7.4.5. Thermisches Verhalten.....	167
7.5. Fazit und Ausblick.....	170
<b>8. COPOLYMERISATION VON ETHEN MIT (<math>\omega</math>-1)-METHYL-VERZWEIGTEN <math>\alpha</math>-OLEFINEN UND DEN ISOMEREN LINEAREN <math>\alpha</math>-OLEFINEN</b> .....	<b>172</b>
8.1. Allgemeines.....	172
8.2. Polymerisationsbedingungen.....	173

8.3. Copolymerisation von Ethen und isomeren Hexenen .....	175
8.3.1. Einbaubestimmung und Einbauraten .....	178
8.3.2. Aktivitäten .....	190
8.3.3. Molmassen und Polydispersitäten .....	193
8.3.4. Thermisches Verhalten .....	194
8.4. Copolymerisation von Ethen und isomeren Octenen .....	196
8.4.1. Einbaubestimmung und Einbauraten .....	199
8.4.2. Aktivitäten .....	208
8.4.3. Molmassen und Polydispersitäten .....	209
8.4.4. Thermisches Verhalten .....	211
8.5. Fazit und Ausblick .....	212
<b>9. EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>215</b>
9.1. Allgemeines .....	215
9.2. Chemikalien .....	215
9.3. Sicherheit und Entsorgung .....	218
9.4. Polymerisationsapparatur .....	219
9.5. Standardisierte Polymerisationsdurchführung .....	221
9.5.1. Ethen- oder Propen-Homopolymerisation .....	221
9.5.2. 1-Buten-Homopolymerisation .....	222
9.5.3. Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisation .....	222
9.5.4. Copolymerisation von Ethen oder Propen mit flüssigen Monomeren .....	222
9.6. Polymeraufarbeitung .....	223
9.7. Polymeranalytik .....	223
<b>10. LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>230</b>

**Anhang A:** Propen-Polymerisationen mit den von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Katalysatoren.

**Anhang B:** 1-Buten-Polymerisationen mit den von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Katalysatoren.

**Anhang C:** Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen.

**Anhang D:** Propen/Norbornen-Copolymerisationen.

**Anhang E:** Copolymerisation von Ethen mit isomeren Hexenen.

**Anhang F:** Copolymerisation von Ethen mit isomeren Octenen.

## 2. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	Jahr
Abb.	<u>Ab</u> bildung
ABS	<u>A</u> crylnitril- <u>B</u> utadien- <u>S</u> tyrol-Terpolymerisat
Al	<u>A</u> luminium
al.	alii
amu	<i>Einheit</i> , atomare Masseneinheit
ASA	<u>A</u> crylester- <u>S</u> tyrol- <u>A</u> crylnitril-Terpolymerisat
B	Butylverzweigung
B <sub>1</sub>	Methylverzweigung (1B <sub>1</sub> : Methyloohlenstoffatom einer solchen Verzweigung)
B <sub>2</sub>	Ethylverzweigung
BGBI	<u>B</u> undesgesetz <u>b</u> latt
Bu	<u>B</u> utyl-
bzw.	<u>b</u> eziehu <u>ngs</u> we <u>is</u> e
$\gamma_H$	gyromagnetisches Verhältnis von <sup>1</sup> H
$\gamma_C$	gyromagnetisches Verhältnis von <sup>13</sup> C
c	<i>vor einer Einheit</i> , 1/100
C	Index bei den <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Propen/3MB1-Copolymere für das Co-monomer 3MB1
CD	<u>C</u> ompact <u>D</u> isc
c <sub>ges</sub>	Gesamtkonzentration
ChemG	<u>C</u> hemikaliengesetz
COC	<u>C</u> ycloolefin- <u>C</u> opolymer
Com	<u>C</u> omonomer (Index)
c <sub>p</sub>	spezifische Wärme bei konstantem Druck
Cr	Chrom
$\delta$	Chemische Verschiebung
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>e</u> nhancement by <u>p</u> olarization <u>t</u> ransfer
DFT	<u>D</u> ensity <u>f</u> unctional <u>t</u> heory = Dichtefunktionaltheorie
d.h.	<u>d</u> as <u>h</u> eißt
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EPS	<u>E</u> xpandierbares <u>P</u> olystyrol
Et	<u>E</u> thylgruppe
etc.	<u>e</u> t <u>c</u> etera

---

---

$F_N$	Molanteil von Norbornen im Polymer
$F_P$	Molanteil von Propen im Polymer
g	<i>Einheit</i> , <u>G</u> ramm
GC	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie
GefStoffV	<u>G</u> efahr <u>s</u> toff <u>v</u> erordnung
Ges.-Verzw.	Anzahl der <u>g</u> esamten <u>V</u> er <u>z</u> weigungen
GPC	<u>G</u> el <u>p</u> ermeations <u>c</u> hromatographie
°C	<i>Einheit</i> , Grad Celsius
$\eta$	Haptizität
$\eta$	Verstärkungsfaktor
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
$\eta_{\text{red}}$	reduzierte Viskosität
$\eta_{\text{sp}}$	spezifische Viskosität
h	<i>Einheit</i> , Stunde
H	Hexylverzweigung
HDPE	<u>H</u> igh <u>d</u> ensity <u>p</u> oly <u>e</u> thylene
Hz	<i>Einheit</i> , Hertz
i	<i>iso</i> , als Zusatz zur Nomenklatur einer Verzweigung
$\int$	Integral
I	Integrationsbereich
$I_{\text{CH}_3}$	Integral der Methylgruppenpeaks im $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum
i.e.	<u>i</u> d <u>e</u> st
IGated	inverse gated decoupling
$I_{\text{tot}}$	Summe aller (relevanten) Peaks im $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum
Kat	<u>K</u> atalysator (auch: cat)
KU	<u>K</u> unststoffe
L	<i>Einheit</i> , Liter
LCB	<u>L</u> ong <u>c</u> hain <u>b</u> ranching (Langkettenverzweigung)
LCD	<u>L</u> iquid <u>C</u> rystal <u>D</u> isplay
LDPE	<u>L</u> ow <u>d</u> ensity <u>p</u> oly <u>e</u> thylene
LLDPE	<u>L</u> inear <u>l</u> ow <u>d</u> ensity <u>p</u> oly <u>e</u> thylene
m	<u>M</u> eter
m	<i>vor einer Einheit</i> , milli = $10^{-3}$
M	<i>vor einer Einheit</i> , mega = $10^3$

MAO	<u>M</u> ethyl <u>al</u> umin <u>ox</u> an
3MB1	3-Methyl-1-buten
6MH1	6-Methyl-1-hepten
4MP1	4-Methyl-1-penten
Me	<u>M</u> ethylgruppe
$M_{\eta}$	Viskositätsmittel des Molekulargewichtes
min	<i>Einheit</i> , Minute
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
Mon	<u>M</u> onomer
MS	<u>M</u> assenspektrometrie
Mt	Metallatom
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
n	Stoffmenge
N	<u>N</u> orbornen
n.b.	<u>n</u> icht <u>b</u> estimmt
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance = Kernmagnetische Resonanz
NOE	<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect = Kern-Overhauser-Effekt
p	Druck
P	Index bei den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Propen/3MB1-Copolymere für Propen
P	Wachsende Polymerkette
P	<u>P</u> rimäres Kohlenstoffatom bei Signalzuordnung in $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren
Pa	<u>P</u> ascal
PC	<u>P</u> ersonal <u>C</u> omputer
PE	<u>P</u> oly <u>e</u> then
PET	<u>P</u> oly <u>e</u> thylenterephthalat
PFTBA	<u>P</u> erfluortributylamin
Pol	<u>P</u> olymer
Poly	Polymerisation
PP	<u>P</u> olypropen
ppm	<i>Einheit</i> , parts per million
%	<i>Einheit</i> , Prozent
PS	<u>P</u> olystyrol
PUR	<u>P</u> olyurethan
PVC	<u>P</u> olyvinylchlorid

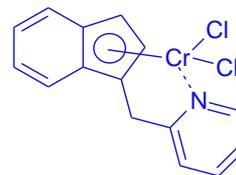
---

---

Q	Wärmemenge
R	Rest eines Moleküls
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
RX	Fortführung der Polymerkette Teil X
S	<u>S</u> ekundäres Kohlenstoffatom
SAN	<u>S</u> tyrol- <u>A</u> cryl <u>N</u> itril-Copolymerisat
$\Sigma$	<i>Sigma</i> → Summe
s.	siehe
t	<u>T</u> onnen
<i>t</i>	Zeit
T	<u>T</u> emperatur
T	<u>T</u> ertiäres Kohlenstoffatom
THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
Ti	<u>T</u> itan
TIC	<u>T</u> otal <u>i</u> on <u>c</u> urrent = Gesamtionenstrom
$t_0$	Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TIBA	<u>T</u> riisobutyl <u>a</u> luminium
$T_m$	Schmelztemperatur
TMA	<u>T</u> rimethyl <u>a</u> luminium
Tol	<u>T</u> oluol
$t_{\text{Poly}}$	Polymerisationsdauer
$T_{\text{Poly}}$	Polymerisationstemperatur
V	<i>Einheit, V</i> olt
VEB	<u>V</u> olkseigener <u>B</u> etrieb (Bezeichnung in der DDR)
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen
$\chi^2$	Fehlerquadratsumme
x	Molenbruch Comonomer im Polymer
$x_{\text{Com}}^*$	Einbaurate des Comonomers im Polymer in mol%
X	Molenbruch Comonomer im Ansatz
z.B.	<u>z</u> um <u>B</u> eispiel
Zr	<u>Z</u> irkonium

**Verwendete Komplexe****2IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub>**

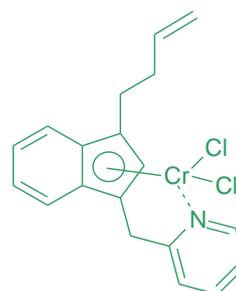
[1-(1-(2-pyridyl)-methyl)-indenyl]-chromdichlorid



1

**3-But-3-enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub>**

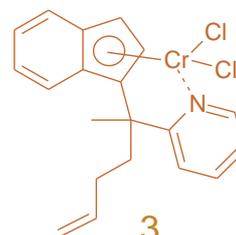
[3-(But-3-enyl)-1-(1-(2-pyridyl)-methyl)-indenyl]-chromdichlorid



2

**IndCMeBut-3-enPy\*CrCl<sub>2</sub>**

[1-(1-(but-3-enyl)-methyl-(2-pyridyl)-methyl)-indenyl]-chromdichlorid



3

**3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub>**

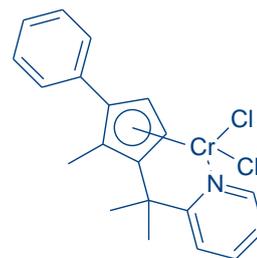
[3-Benzyl-1-(1-(2-pyridyl)-methyl)-indenyl]-chromdichlorid



4

**(2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub>**

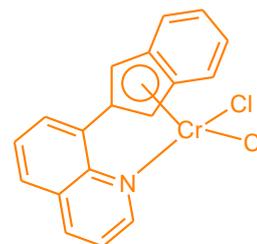
[2-Methyl-1-(1,1-dimethyl-1-(2-pyridyl)-methyl)-3-phenyl-cyclopentadienyl]-chromdichlorid



5

**IndQ\*CrCl<sub>2</sub>**

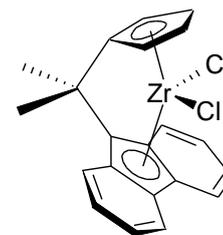
[(2-(8-Chinoly)-indenyl)]-chromdichlorid



6

**[Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>**

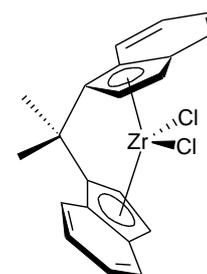
[Isopropyliden-(1-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(9-η<sup>5</sup>-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



7

***rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>**

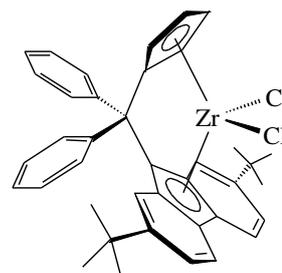
*rac*-[Isopropyliden-*bis*(1-η<sup>5</sup>-indenyl)]-zirkoniumdichlorid



8

**[Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-di<sup>tert</sup>BuFlu)]ZrCl<sub>2</sub>**

[Diphenylmethyl-(1-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(9-(2,7-di<sup>tert</sup>butyl)-η<sup>5</sup>-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



9

### 3. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit greift als Thematik verschiedene Aspekte der Übergangsmetall-katalysierten Olefin-Polymerisation auf, wobei bei allen Polymerisationen Methylaluminoxan als Cokatalysator verwendet wurde. Was auf den ersten Blick wie ein Sammelsurium ansonsten nichts weiter gemeinsam habender Bereiche aussieht, ist doch von einem roten Faden durchzogen. Dieser Faden ist das Interesse der Chemischen Industrie.

In Kooperation mit der Evonik Oxeno GmbH (ehemals Oxeno Olefinchemie GmbH) sowie der Basell Polyolefin GmbH wurden drei Themen bearbeitet. Diese sind:

1. „Die Polymerisation von Olefinen mit Donor-substituierten Halbsandwich-Chrom-Komplexen“ (Basell Polyolefin GmbH);
2. „Die Copolymerisation von Propen mit dem sterisch gehinderten Monomer 3-Methyl-1-buten“ (Evonik Oxeno GmbH);
3. „Die Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen bzw. 1-Octen und den jeweiligen isomeren ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten  $\alpha$ -Olefinen 4-Methyl-1-penten sowie 6-Methyl-1-hepten“ (Evonik Oxeno GmbH).

In Zusammenhang mit der Copolymerisation sterisch gehinderter Monomere entstand zudem die Idee, zusätzlich Propen mit Norbornen zu copolymerisieren.

Im Rahmen des von der Basell Polyolefin GmbH initiierten Projektes wurden in einer Vielzahl von Versuchsreihen die in Abbildung 3.1 dargestellten sechs Chrom-Komplexe (**1-6**), welche von dem Kooperationspartner zur Verfügung gestellt worden waren, bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens gegenüber Propen mit einer Betrachtung des Einflusses von Monomerkonzentration und Polymerisationstemperatur intensiv untersucht. Zudem wurden Polymerisationsversuche mit 1-Buten unternommen.

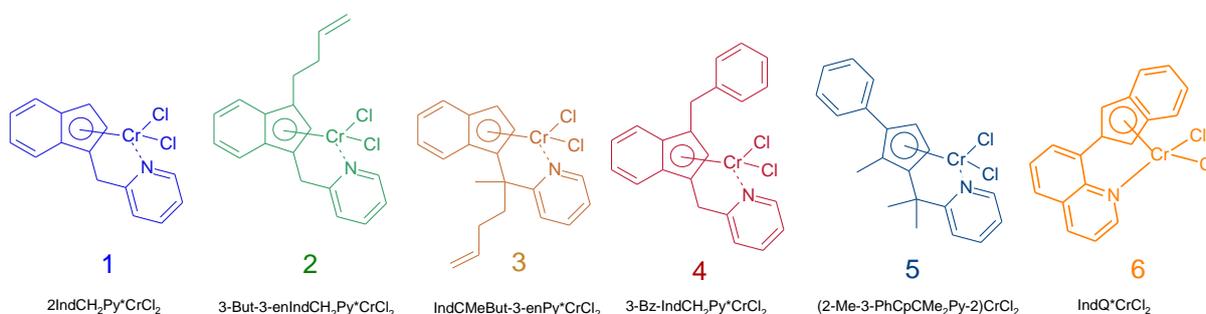


Abbildung 3.1: *Im Rahmen des Basell Polyolefin GmbH Projektes „Die Polymerisation von Olefinen mit Donor-substituierten Halbsandwich-Chrom-Komplexen“ verwendete Chrom-Komplexe.*

Während mit derartigen Single-Site Chrom-Katalysatoren in der Literatur bisher fast ausschließlich die Polymerisation von Ethen beschrieben wird, welche in der Regel bei sehr hohen Aktivitäten zu Produkten mit hohen Molmassen führt, und zudem der Schwerpunkt deutlich auf der Katalysatorsynthese einschließlich einer Diskussion der Struktur liegt, behandelt die vorliegende Arbeit mit den detaillierten Ergebnissen zur Polymerisation von Propen nun auch mechanistische Aspekte, was erst anhand einer Interpretation der komplexen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymerisationsprodukte - vor allem auch der des 1-Butens - möglich wurde.

Es hat sich gezeigt, dass alle Chrom-Komplexe einen „chain run“ zeigen; es sind aber die Verbindungen **(1)** und **(5)**, welche besonders zu 2,1-Insertionen mit nachfolgendem „chain run“ und somit zu einem „chain straightening“ neigen. Generell ist außerdem ein Anstieg des Anteils der 2,1-Insertionen mit steigender Polymerisationstemperatur festzustellen. In der Polymerisation von 1-Buten wurde neben der regulären 1,2-Insertion eine beachtliche Beteiligung des  $1,\omega$ - und des  $2,\omega$ -Mechanismus an der Kettenentstehung gefunden. Die besonders starke Tendenz von Chrom-Komplex **(5)** zur Kettenisomerisierung konnte an dieser Stelle bestätigt werden. Der Chinolyl-substituierte Indenyl-Chrom-Komplex **(6)** hingegen zeigt insgesamt die geringste Tendenz zum „chain straightening“.

Aufgrund der „Chain run“-Neigung nach 2,1-Insertion aller untersuchten Chrom-Komplexe erhält man durch alleinige Polymerisation von Propen „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymere“.

Der Weg der Interpretation der komplexen NMR-Spektren bis hin zu deren nahezu vollständiger Aufklärung, was schließlich eine Kalkulation des „Ethenanteils“ ermöglicht, wird in den einzelnen Stufen nachgezeichnet.

Die Aktivitäten bei der Synthese der ataktischen, amorphen Polymere sind mäßig, bemerkenswert ist hierbei allerdings, dass die Zunahme der Ausbeute der bei höherer Monomerkonzentration produzierten Polymerisationsprodukte des Propens vergleichsweise gering ist, so dass eine Einbeziehung der Monomerkonzentration in die Aktivitätsangabe mit steigender Monomerkonzentration in einer Abnahme der Aktivität resultiert (Abbildung 3.2).

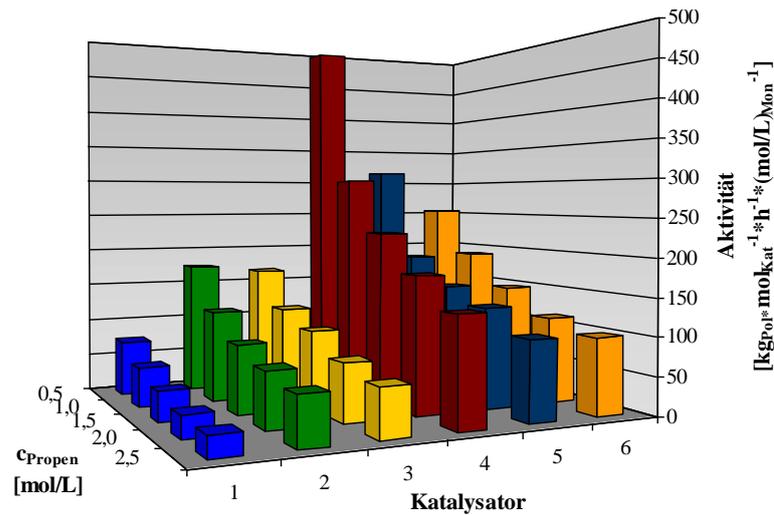


Abbildung 3.2: Aktivitäten bei den Propen-Polymerisationen, durchgeführt mit den Chrom-Komplexen (1-6)/MAO bei 30°C, in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Ein solches Ergebnis ist im Vergleich dazu für Metallocene untypisch; etwaige Ursachen werden an geeigneter Stelle diskutiert (s. Abschnitt 6). Was einen Einfluss der Katalysatorstruktur betrifft, konnte festgestellt werden, dass jegliche Substitution am System (1) aktivitätssteigernd wirkt, so auch bereits Ersetzung des Pyridyl- gegen einen Chinolyl-Donorliganden.

Bezüglich der Eigenschaften der Polymerisationsprodukte sind durch Verwendung der verschiedenen Chrom-Komplexe als Katalysatorkomponenten Polymere mit einem weiten Eigenschaftsbereich zugänglich: Die Molmassen ( $M_w$ ) variieren zwischen ungefähr 10 000 und 380 000 g/mol; die Glasübergangstemperaturen reichen von ca. -14°C bis -38°C, wobei sich bereits innerhalb der Untersuchungsreihen für die einzelnen Katalysatoren beachtliche Spannen ergeben.

Es wurde eine gute Bestätigung der NMR-Ergebnisse durch die Verläufe der Glasübergangstemperaturen erhalten. Mit steigender Polymerisationstemperatur kann eine gesteigerte Tendenz zum „chain run“ nach 2,1-Insertion beobachtet werden, was sich teilweise in isolierten quasi-Ethen-Einheiten in der Polymerkette als auch in längeren  $(CH_2)_n$ -Segmenten zeigt. Damit einhergehend ist für die Polymerisationsprodukte aller Chrom-Komplexe eine Abnahme der Glasübergangstemperaturen festzustellen. Der gleiche Zusammenhang, d.h. tiefere Glasübergangstemperaturen mit mehr quasi-Ethen-Einheiten, zeigt sich bei der Untersuchung des Einflusses der Monomerkonzentration, wo tendenziell mit steigender Monomerkonzentration eine geringere Tendenz zum „chain run“ und somit zur Bildung derartiger quasi-Ethen-Einheiten beobachtet wird, da die stärker nachdrängenden

Monomermoleküle die Wahrscheinlichkeit einer unmittelbar auf eine Insertion folgenden Insertion erhöhen, ohne dass ein zwischenzeitlicher „chain run“ erfolgt.

Außerdem spiegelt sich auch hier die unterschiedlich starke, aber in jedem Fall starke Neigung der einzelnen Katalysatoren zum „Chain straightening“ wieder, für welche eine Rangfolge der Katalysatoren erstellt werden konnte:

**(6) < (2) < (4) < (3) < (1) < (5)**. Je höher die Tendenz zum „Chain straightening“ eines dieser Katalysatoren ist, d.h. je höher der quasi-Ethengehalt ist, umso niedriger sind die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere.

Bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L im Ansatz und einer Polymerisationstemperatur von 60°C konnte so mit dem Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex **(5)** ein „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymer“ erhalten werden, welches einen Anteil von 30 mol% „Etheneinheiten“ aufweist.

Während dieses Projekt den Unterschied im Polymerisationsverhalten zwischen verschiedenen substituierten Katalysatoren als zentrales Thema hat, ist es bei den weiteren behandelten Themen die Synthese der Polymere selbst.

Bei den beiden Projekten, welche im Auftrag der Evonik Oxeno GmbH behandelt wurden, wurden ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigte  $\alpha$ -Olefine eingesetzt, dieses zum einen in der Copolymerisation mit Propen, zum anderen mit Ethen. Es wurde jeweils der Einfluss der Ansatzzusammensetzung sowie der Polymerisationstemperatur auf die Copolymerisationsergebnisse untersucht. Dabei wurden die erhaltenen Polymere mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Dynamischer Differentialkalorimetrie sowie Größenausschluss-Chromatographie bzw. Viskosimetrie charakterisiert.

Die Evonik Oxeno GmbH nutzt einen eleganten Weg zur Synthese derartiger verzweigter Olefine. Für einen Absatz auf dem Polyolefinmarkt ist es allerdings von Wichtigkeit, dass sie Daten vorweisen kann, welche einen Vergleich mit den herkömmlichen verwendeten linearen  $\alpha$ -Olefinen gestatten. Der Syntheseweg der verzweigten Monomere ist vergleichsweise einfach und ist im Folgenden am Beispiel von 3-Methyl-1-buten beschrieben: Es erfolgt eine Hydroformylierung von Isobuten zu 3-Methylbutanal. Dieses wird zum 3-Methylbutanol hydriert. Die anschließende Wasserabspaltung aus dem 3-Methylbutanol liefert das 3-Methyl-1-buten.

Aufbauend auf den Versuchsreihen der Diplomarbeit, welche die Synthese von Ethen/3-Methyl-1-buten-Copolymeren mittels Katalyse durch verschiedene Metallocen/MAO-Systeme zum Ziel hatte, wurde dieses sterisch gehinderte Monomer nun erstmalig auch in der

Copolymerisation mit Propen verwendet. Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Zuordnung der Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums vorgeschlagen, so dass eine Bestimmung der Einbauraten an Comonomer möglich ist. Mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**)/MAO wurden Copolymere mit einem 3-Methyl-1-buten-Gehalt bis zu 9 mol% erhalten, deren Molmassen ( $M_w$ ) mit Werten unter 10 000 g/mol allerdings sehr niedrig sind. Aufgrund einer dabei jedoch recht hohen Taktizität resultierten spröde Produkte, welche teilweise durchsichtig sind.

Die Molmassen der überwiegend durchsichtigeren, elastischeren Copolymere, welche mit [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (**7**)/MAO erhalten wurden, sind mit Werten bis zu 78 000 g/mol deutlich höher. Die Einbauraten sind allerdings so niedrig (< 1 mol%), dass mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie kein insertiertes 3-Methyl-1-buten detektiert werden konnte. Untersuchungen mittels Pyro-GC/MS zeigten jedoch charakteristische Zersetzungsprodukte, welche auf eine erfolgreiche Synthese von Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymeren verwiesen. Trotz dieser niedrigen Einbaurate erfolgt hier eine Erniedrigung der Schmelztemperatur von etwa 133°C für das reine Polypropen auf ca. 116°C für das bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  erhaltene Polymerisationsprodukt.

Für die Copolymerisation von Ethen mit den linearen  $\alpha$ -Olefinen 1-Hexen sowie 1-Octen und den verzweigten Olefinen 4-Methyl-1-penten bzw. 6-Methyl-1-hepten wurde das Metallocen [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-di<sup>tert</sup>BuFlu)]ZrCl<sub>2</sub> (**9**) als Katalysatorkomponente verwendet, welches bekannt ist für gute Comonomereinbauraten sowie hohe Molmassen und gute Aktivitäten auch in der Copolymerisation. Da für alle Copolymerisationen mit den unterschiedlichen Monomeren der gleiche Katalysator und möglichst die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet wurden, ist zwischen den einzelnen Reihen eine gute Vergleichbarkeit gegeben. Die Erwartungen an das Copolymerisationsverhalten des Metallocens (**9**) wurden gut erfüllt, sieht man von den allerdings bei einer Temperatur von 30°C überwiegend nur mittelmäßigen Aktivitäten ab, die allerdings bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 60°C um ein Vielfaches gesteigert werden konnten, so dass auf diese Art mit allen verwendeten Comonomeren wirtschaftlich attraktive Aktivitäten erzielt wurden. So ist beispielsweise bei den Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen die Aktivität bei  $T_{\text{poly}} = 60^\circ\text{C}$  mit einem Wert von annähernd  $175\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  um den Faktor 23 höher als bei 30°C, wo lediglich eine Aktivität von  $7500 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  erreicht wird. Generell wurden die höchsten Aktivitäten bei den Copolymerisationen mit 1-Octen erzielt, wobei hier ein starker Comonomereffekt zu beobachten ist, der sich in einem Aktivitätsmaximum bei einem Anteil des 1-Octens im Ansatz von 40 mol% bemerkbar macht. Auch mit 4-Methyl-1-penten und 6-Methyl-1-hepten wurden Comonomereffekte beobachtet, doch sind zu ihrem

Auftreten und der Stärke dieses Effektes bisher nur Spekulationen möglich. Wahrscheinlich liegen die Ursachen in Viskositätsänderungen und damit verbundenen Diffusionseffekten. Auch ein Einfluss der Reinheit der Monomere ist zu berücksichtigen.

Was die Einbauraten für die erhaltenen Copolymere betrifft, so war es für die Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert wurden, zunächst erforderlich, die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum den Kohlenstoffatomen der Polymerkette zuzuordnen und eine Methode zur Bestimmung des Einbaus vorzuschlagen.

Es lässt sich die allgemeine Tendenz feststellen, dass sich Verzweigungen im Olefin umso stärker bemerkbar machen, je geringer die Kettenlänge des Olefins ist. D.h. der Unterschied in den Einbauraten bei gleicher Ansatzzusammensetzung bei den Ethen/1-Octen- und Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen ist geringer als bei den Copolymerisationen von Ethen mit den isomeren Hexenen. Wenn auch die Einbauraten in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung unterschiedlich sind, so ist doch der Effekt eines erzielten Comonomergehaltes auf die Schmelztemperatur - gleich, um welches Comonomer es sich handelt - annähernd derselbe, die Unterschiede sind so marginal, dass selbst Tendenzen nur mit Vorsicht benannt werden können (vgl. Abbildung 3.3). So scheint es, dass zum Erreichen der gleichen Schmelzpunktabenkung leicht geringere Einbauraten des verzweigten gegenüber dem linearen Comonomeren erzielt werden müssen.

Lediglich bei den Glasübergangstemperaturen lassen sich klare Unterschiede feststellen. Für die Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere ließen sich keine Glasübergangstemperaturen detektieren. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere, die durch Copolymerisation von Ethen mit linearen  $\alpha$ -Olefinen erhalten wurden, zeigen sich unabhängig von der Kettenlänge des Comonomers und stellen vielmehr eine Funktion des Comonomergehaltes dar. Bei vergleichbaren Einbauraten liegen hingegen die Glasübergangstemperaturen der Polymere mit dem insertierten verzweigten  $\alpha$ -Olefin 4-Methyl-1-penten um einige Grad Celsius höher, was vermutlich auf eine Verhakung der Ketten zurückzuführen ist.

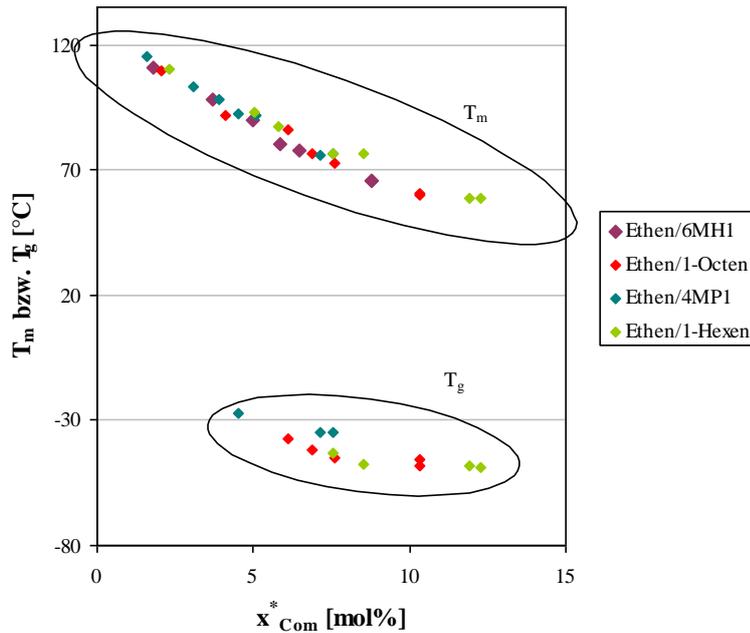


Abbildung 3.3: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der mit  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO erhaltenen Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere in Abhängigkeit von dem Comonomergehalt des Polymers.

Die Molmassen der erhaltenen Polymere sind insgesamt sehr hoch und betragen außer für die Ethen/1-Hexen-Copolymere mit einer Untergrenze von etwa 500 000 g/mol stets über 800 000 g/mol. Dass die Produkte, welche aus Copolymerisationen von Ethen mit 1-Hexen hervorgegangen sind, auch niedrigere Molmassen aufweisen, ist darauf zurückzuführen, dass mit diesem Comonomer die höchsten Einbauraten im untersuchten Bereich, nämlich bis zu 13 mol%, erzielt wurden, denn allgemein lässt sich mit steigendem Comonomergehalt der Polymere ein Absinken der Molmassen feststellen. Bei vergleichbaren Einbauraten liegen die Molmassen der Polymere, welche durch Copolymerisation von Ethen mit den  $C_6$ -Olefinen erhalten wurden, etwas niedriger als die der Ethen/ $C_8$ -Olefin-Copolymerisationsprodukte. Eine definitive Aussage bezüglich der Unterschiede bei der Verwendung isomerer Comonomere jedoch lässt sich nicht aufstellen, da die Unterschiede so gering sind, dass die Abweichungen in Abbildungen 3.4 ebenso von der begrenzten Auswertegenauigkeit der NMR-Spektren herrühren können.

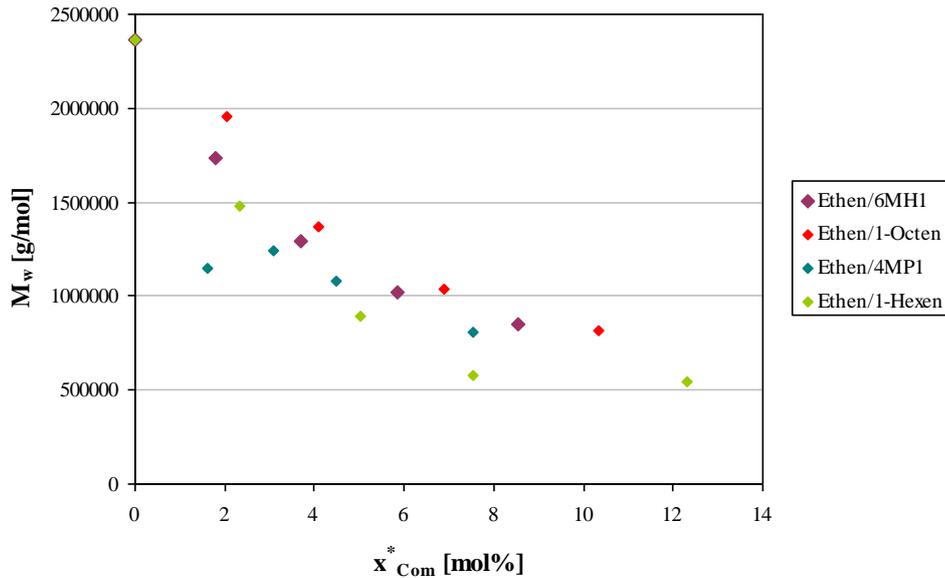


Abbildung 3.4: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO erhaltenen Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere in Abhängigkeit von dem Comonomergehalt des Polymers. Es wurden nur die Werte für die Polymere, welche bei 30°C hergestellt wurden, berücksichtigt.

Neben den von Industrieunternehmen initiierten Projekten wurde zudem das Gebiet der Copolymerisation von Propen mit Norbornen behandelt, dessen Ergebnis vor allem eine Erklärung dafür liefert, weshalb diese Copolymere trotz des durchschlagenden Erfolges von Ethen/Norbornen-Copolymeren bisher in der Literatur so vernachlässigt erscheinen. Dieses sind neben den mäßigen, stark mit steigendem Comonomereinbau abfallenden Aktivitäten vor allem viele einzelne Fragestellungen, die sich im Laufe dieser Untersuchungen ergeben haben und bisweilen noch nicht in allen Punkten geklärt werden können. Es wurden die gleichen Katalysatorsysteme wie bei den Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen verwendet, d.h.  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO und  $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO. Bei der Polymerisation (oder besser: Oligomerisation) von Propen mit Norbornen sind hohe Einbauraten sehr leicht zugänglich; es hat sich sogar gezeigt, dass der Anteil an Norborneneinheiten im Produkt höher als der Propenanteil sein kann.

Außerdem besonders auffällig waren die bei Verwendung von Norbornen anstelle von 3-Methyl-1-buten um über Faktor 10 niedrigeren Molmassen, so dass mit beiden Metallocenen letztendlich nur oligomere Produkte erhalten wurden. Besonders niedrig mit Werten unter 1000 g/mol sind die der klebrigen Produkte, die mit dem  $C_s$ -symmetrischen Komplex (**7**) hergestellt wurden. Hierdurch und aus einer dadurch als sehr wahrscheinlich geltenden

---

uneinheitlichen Molekülstruktur lässt sich erklären, dass für diese Produkte mittels DSC keine charakteristischen Phasenübergänge detektiert werden konnten.

Anders verhält es sich für die Oligomere, welche mit dem C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocen (**8**) und MAO erhalten wurden: Trotz der geringen Molmassen wurden Propen/Norbornen-Cooligomerisationsprodukte mit hohen Glasübergangstemperaturen erhalten, die deutlich mit steigendem Norbornengehalt im Produkt ansteigen. So beträgt die Glasübergangstemperatur des bei 30°C und einem Anteil des Norbornens im Ansatz von 40 mol% mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**)/MAO hergestellten Produktes etwa 207°C. Diese Produkte weisen zudem makroskopisch betrachtet interessante Lichtbrechungseigenschaften auf.

Die niedrigen Molmassen und die Möglichkeit unterschiedlicher räumlicher Orientierungen, die sich für die insertierten Norbornen- und auch die Propeneinheiten bieten, erklären die hohe Komplexität der im Rahmen der Untersuchungen erhaltenen NMR-Spektren, die eine vollständige Aufklärung der Spektren bisweilen verhindert. Trotzdem konnten wichtige Signale zugeordnet werden und so Richtwerte für die Einbauraten angegeben werden.

### 3. SUMMARY

The present work takes up as subject various aspects of the olefin polymerization catalyzed by transition metals, whereupon for all polymerizations MAO was used as cocatalyst.

What seems to be a conglomerate of several topics having no further commonalities at first sight, is nevertheless dominated by a connection. This connection is the interest of the chemical industry.

In cooperation with Evonik Oxeno GmbH (former Oxeno Olefinchemie GmbH), as well as with Basell Polyolefin GmbH, three topics have been worked on. These are:

1. “The polymerization of olefins with donor-substituted halfsandwich chromium complexes” (Basell Polyolefin GmbH);
2. “The copolymerization of propylene with the sterically hindered monomer 3-methyl-1-butene” (Evonik Oxeno GmbH);
3. “The copolymerization of ethylene with 1-hexene respectively 1-octene and the respective isomeric ( $\omega$ -1)-methyl branched  $\alpha$ -olefins 4-methyl-1-pentene as well as 6-methyl-1-heptene” (Evonik Oxeno GmbH).

In connection with the copolymerization of sterically hindered olefins, the idea was born to copolymerize propylene with norbornene.

Within the project initiated by Basell Polyolefin GmbH, a multitude of polymerization series were carried out in which the six chromium complexes pictured in figure 3.1, which were provided by the cooperation partner, were investigated regarding their polymerization behavior towards propylene. The influence of the monomer concentration and of the polymerization temperature were intensely analyzed. Furthermore, polymerizations were carried out using 1-butene.

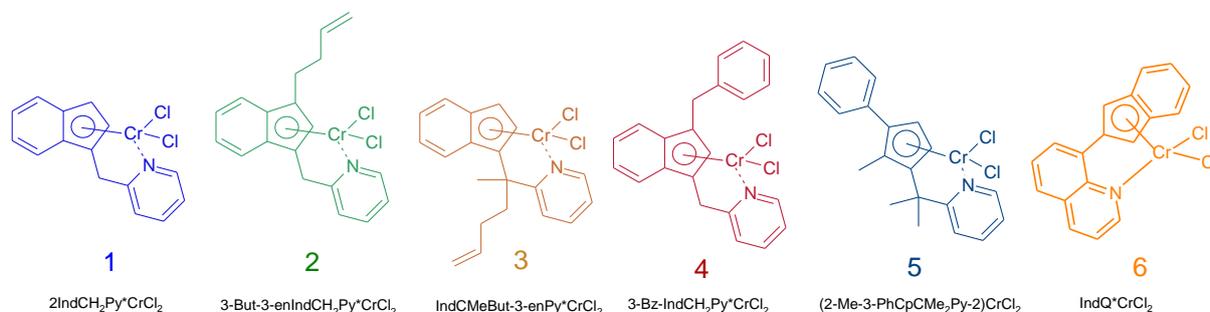


Figure 3.1: The chromium complexes used within the Basell Polyolefin GmbH project “The polymerization of olefins with donor-substituted halfsandwich chromium complexes”.

While for such single-site chromium catalysts in the literature nearly exclusively the polymerization of ethylene is described, which leads in general to products with high molar masses and at the same time high activities, and as the focus clearly is on the catalyst synthesis including a discussion concerning the catalyst structure, the present work with its detailed results regarding the polymerization of propylene also deals with mechanistic aspects, which are based upon an interpretation of the complex  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the polymerization products - especially those of the 1-butene.

It has been shown, that all chromium complexes show a “chain run”, however the complexes (1) and (5) are those, which exhibit a strong tendency towards 2,1-insertions followed by “chain run” and therefore towards “chain straightening”. Generally, an increase of the share of 2,1-insertions can be observed with increasing polymerization temperature.

In the polymerization of 1-butene a remarkable share of the 1, $\omega$ - and 2, $\omega$ -mechanism in addition to the 1,2-insertion in the chain growth could be detected. The exceptionally strong tendency of chromium complex (5) towards chain isomerization processes has been proven at this point. The chinolyl-substituted indenyl chromium complex (6) however shows the lowest tendency towards “chain straightening”.

Because of the “chain run” tendency after 2,1-insertion of all investigated chromium complexes, by polymerization of only propylene, the synthesis of “pseudo ethylene/propylene copolymers” is possible. The process of the development of the results concerning the complex NMR spectra up to the almost complete clarification is traced. At the end, a calculation of the “ethylene share” is possible.

The activities for the synthesis of the atactic, amorphous polymers are moderate, but it is remarkable, that the increase in yield at higher monomer concentrations is comparatively low, so that a calculation of the activities with an inclusion of the monomer concentration results in a decrease in overall activity with increasing monomer concentration (figure 3.2).

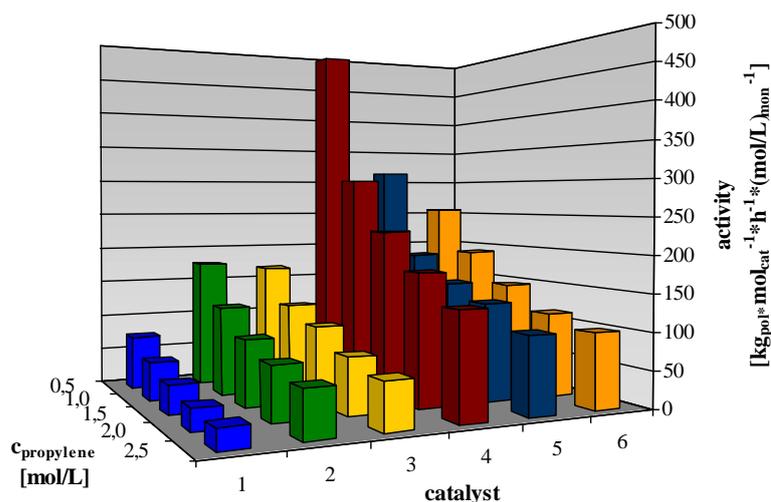


Figure 3.2: Activities for the polymerizations of propylene, carried out under use of the chromium complexes (1-6)/MAO at 30°C, in dependence on the monomer concentration.

Such a result, taking metallocenes for comparison, is atypical; possible causes are discussed at adequate spot (chapter 6). Concerning an influence of the catalyst structure, it was found out, that any substitution at system (1) leads to an increase in activity, as already the replacement of the pyridyl for a chinolyl group as donor ligand does.

Concerning the properties of the polymerization products, by use of the different chromium complexes as catalyst components, polymers with a broad range of characteristics are producible: The molar masses ( $M_w$ ) of the polymerization products vary from approximately 10 000 g/mol to 380 000 g/mol; glass transition temperatures range from -14°C to -38°C, whereupon already within the polymerization series for each of the catalysts remarkable ranges can be detected.

A good confirmation of the NMR spectroscopy results was obtained by the developing of the glass transition temperatures. With increasing polymerization temperature, an increased tendency towards “chain run” after 2,1-insertion can be observed, which expresses itself in isolated quasi ethylene units in the polymer chain as well as in longer  $(\text{CH}_2)_n$ -segments.

A hereby resulting decrease in the glass transition temperatures of the polymerization products in case of all chromium complexes can be observed. The same coherence, i.e. lower glass transition temperatures in combination with more quasi ethylene units, can be detected, if the influence of the monomer concentration is investigated, whereat a lower tendency towards “chain run” and therewith towards the formation of such quasi ethylene units in the polymer chain with increasing monomer concentration can be observed, as the higher pressure

of the monomer molecules to the active center increases the probability of an insertion directly following another insertion without an interim “chain run”.

Besides, the unequally strong, but in any case strong, tendency towards “chain straightening” for each of the catalyst systems, for which a ranking could be given, is reflected in the glass transition temperatures: **(6)** < **(2)** < **(4)** < **(3)** < **(1)** < **(5)**, whereat the higher the tendency towards “chain straightening” is, i.e. the higher the content of quasi ethylene units is, the lower the glass transition temperatures of the obtained polymers are.

At a propylene concentration of 1 mol/L and a polymerization temperature of 60°C, a “pseudo-ethylene/propylene copolymer” was obtained by using the cyclopentadienyl chromium complex **(5)**, which exhibits an “ethylene” share of 30 mol%.

While the first topic has the differences in the polymerization behavior between several differently substituted catalysts as central theme, the other projects focus on the polymer synthesis itself.

Within the scope of the projects, which were treated on behalf of Evonix Oxeno GmbH, ( $\omega$ -1)-methyl branched  $\alpha$ -olefins were used for the copolymerization of propylene and also of ethylene. In each of the cases, the influence of the feed composition and of the polymerization temperature on the copolymerization results were investigated. The obtained polymers were characterized via  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry and size exclusion chromatography or viscometry.

The Evonik Oxeno GmbH uses an elegant way for the synthesis of such branched olefins. For a distribution in the polyolefin market, it is of importance to be able to present data which is adequate to compare the branched olefins with the commonly used linear olefins.

The synthesis route of the branched monomers is comparatively easy and is described exemplarily for 3-methyl-1-butene: A hydroformulation of isobutene to 3-methylbutyraldehyd is carried out. This one is hydrated to 3-methylbutanol. The following dehydration affords 3-methyl-1-butene.

Based on the polymerization series of the diploma thesis, which aimed at the synthesis of ethylene/3-methyl-1-butene copolymers via catalysis by different metallocene/MAO systems, now this sterically hindered monomer was used in the copolymerization of propylene for the first time. In this connection an assignment of the signals of the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum has been proposed, so that a determination of the incorporation rates of the comonomer was possible. With *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> **(8)**/MAO, copolymers up to an incorporation rate of 3-methyl-1-butene of 9 mol% were obtained, whose molar masses ( $M_w$ ) however are very low with

values under 10 000 g/mol. Because of a simultaneously quite high tacticity, rough polymers are the result; partly these are transparent.

The molar masses of the predominantly more transparent, more elastic copolymers, which were obtained with  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO, are significantly higher with values up to 78 000 g/mol. The incorporation rates are so low ( $< 1$  mol%), that no inserted 3-methyl-1-butene could be detected via  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.

Analyses using Pyro-GC/MS however exhibited characteristic decomposition products, which prove the successful synthesis of propylene/3-methyl-1-butene copolymers.

Despite these low incorporation rates a decrease of the melting temperature from about 133°C for the pure polypropylene to 116°C for the polymerization product obtained at  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  occurs.

For the copolymerization of ethylene with the linear  $\alpha$ -olefins 1-hexene and 1-octene and the branched olefins 4-methyl-1-pentene respectively 6-methyl-1-heptene the metallocene  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**) was used as catalyst component. This metallocene is known for good comonomer incorporation rates as well as high molar masses and good activities even in copolymerizations. As the same catalyst was used for all copolymerizations with the different monomers and preferably the same polymerization conditions were chosen, a good comparability between the individual polymerization series is given.

The observed copolymerization behavior of the metallocene (**9**) met the expectations, except for the moderate activities at a polymerization temperature of 30°C, which indeed rise by a multiple when the polymerization temperature is increased to 60°C, so that commercially attractive activities can be reached for all comonomers used. For example, the activity for an ethylene/4-methyl-1-pentene copolymerization at  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  and  $T_{\text{poly}} = 60^\circ\text{C}$  with a value of almost  $175\,000 \text{ kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{mon}}^{-1}$  is by the factor 23 higher than for the same polymerization at 30°C, where only an activity of  $7500 \text{ kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{mon}}^{-1}$  is achieved. Generally the highest activities were reached in the polymerizations using 1-octene as comonomer, whereat a strong comonomer effect was observed in this case, showing a maximum in activity at a share of 40 mol% in the feed. Also with 4-methyl-1-pentene and 6-methyl-1-heptene comonomer effects were observed, but at present, regarding their appearance and intensity, only speculations are possible. The most probable reasons are changes in viscosity and therewith connected diffusion effects. Also an influence of the purity of the monomers has to be considered.

As respects the incorporation rates of the obtained copolymers, it was necessary for the ethylene/6-methyl-1-heptene copolymers, which were synthesized for the first time, firstly to

assign the signals in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum to the carbon atoms of the polymer chain and to propose a method for the determination of the incorporation rate.

The general tendency can be ascertained that branches in the olefin become the more important, the shorter the chain length of the olefin is. That means, at the same composition of the feed, the difference in the incorporation rates for the ethylene/1-octene and ethylene/6-methyl-1-heptene copolymerizations is lower than the one for the copolymerizations of ethylene with the isomeric hexenes. Although the incorporation rates as a function of the composition of the feed are different, the effect of an achieved comonomer content on the melting temperature - independent of the comonomer used - is approximately the same. Differences are so marginal, that even tendencies can only be mentioned with caution (figure 3.3). Nevertheless it seems, as if a slightly lower incorporation rate of the branched olefin is necessary for achieving the same melting temperature depression as with the linear comonomer.

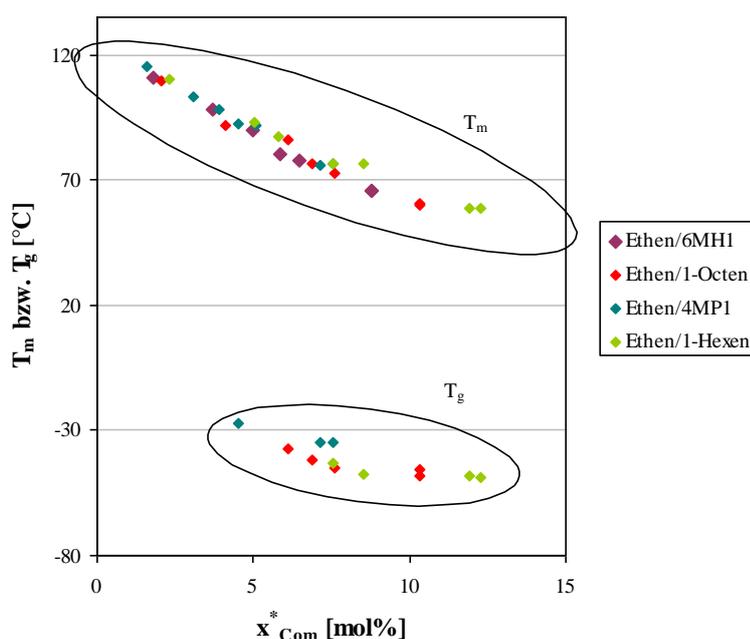


Figure 3.3: Melting and glass transition temperatures of the ethylene/ $\alpha$ -olefin-copolymers, obtained with  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO, in dependence on the comonomer content of the polymer.

Only concerning the glass transition temperatures, there are clear differences to detect. For the ethylene/6-methyl-1-heptene copolymers, there were no glass transition temperatures to detect. The glass transition temperatures of the polymers, which were obtained by copolymerization of ethylene with linear  $\alpha$ -olefins, are independent of the chain length of the

comonomer and are a function of the comonomer content. At comparable incorporation rates, the glass transition temperatures of the polymers with the inserted branched  $\alpha$ -olefin 4-methyl-1-pentene are some degrees higher, what might be a result of chain entanglement.

The molar masses of the synthesized polymers altogether are very high and constitute always above 800 000 g/mol except for the ethylene/1-hexene copolymers, for which the lower limit was about 500 000 g/mol. The reason for the fact, that the products which resulted from the copolymerization of ethylene with 1-hexene also exhibit lower molar masses, has to be seen in the higher incorporation rates which were achieved with this comonomer in the investigated range, that is to say 13 mol%, because generally a decrease of the molar masses can be detected with increasing comonomer content of the polymers. At comparable incorporation rates, the molar masses of the polymers which were obtained by copolymerization of ethylene with the C<sub>6</sub>-olefins were somewhat lower than those of the ethylene/C<sub>8</sub>-olefin copolymerization products.

A definitive statement concerning the difference resulting from the use of isomeric comonomers can not be made, for the differences are so small, that the variances in figure 3.4 could also be a result from the limited evaluation accuracy of the NMR spectra.

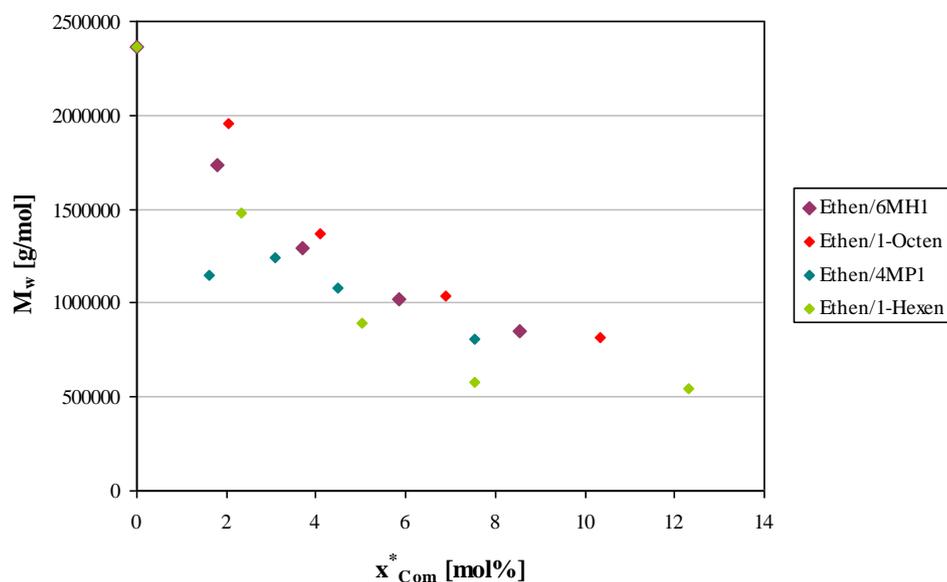


Figure 3.4: The mass average molecular weight of the ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers, obtained with  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO at 30°C, in dependence on the comonomer content of the polymer.

Beside the projects initiated by industry companies, some investigations concerning the copolymerization of propylene and norbornene were carried out. In the first instance, the results give an explanation, why these copolymers despite the success of ethylene/norbornene copolymers are so much neglected in the literature up to now. Beside the moderate, strongly with increasing comonomer incorporation decreasing activities, the reason has to be seen in the many questions rising in the course of the investigations and which cannot be fully answered at present.

The same catalyst systems as for the propylene/3-methyl-1-butene copolymerizations were used, i.e.  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO and *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO.

By polymerization (or better: oligomerization) of propylene with norbornene, high incorporation rates are easily accessible; it even appeared, that the share of norbornene units in the product can be higher than the propylene share.

Additionally it is especially conspicuous that using norbornene instead of 3-methyl-1-butene, the molar masses are by factor 10 lower, so that with both metallocenes eventually only oligomeric products were obtained. Extremely low, with values under 1000 g/mol, are those of the sticky products, which were synthesized with the  $\text{C}_5$ -symmetric complex (**7**).

By a hereby probably inconsistent molecular structure, it is explicable why these products do not show characteristic phase transitions when analyzed by means of differential scanning calorimetry.

Another behavior was observed for the oligomers obtained with the  $\text{C}_2$ -symmetric metallocene (**8**) and MAO: Despite low molar masses, the propylene/norbornene cooligomerization products have high glass transition temperatures, which remarkably increase with increasing norbornene content in the polymer. Thus the glass transition temperature of the product synthesized at 30°C and a norbornene share in the feed of 40 mol% with *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO constitutes approximately 207°C. These products, macroscopically observed, show an interesting refraction behavior.

The low molar masses and the possibility of different orientations which offer themselves for the inserted norbornene and propylene units explain the high complexity of the acquired NMR spectra, which inhibits an entire enlightenment of the spectra at present. Nevertheless, important signals could be assigned, so that values for the orientation for the incorporation rates can be given.

## 4. EINLEITUNG

### 4.1. Kunststoffe

Kunststoffe - makromolekulare, nicht natürliche, durch chemische Umsetzung erzeugte Stoffe - haben aufgrund ihres weiten Materialeigenschaftsbereiches und den daraus resultierenden vielfältigen Einsatzmöglichkeiten einen rasanten Aufstieg erfahren. Kunststoffe lassen sich zum einen durch Abwandlung von Naturstoffen herstellen (Cellulose, Naturkautschuke etc.), heutzutage versteht man darunter im engeren Sinne jedoch die Materialien aus riesigen, sogenannten Makromolekülen, die durch Verknüpfung wesentlich kleinerer Einheiten, den Monomeren, hergestellt werden.

Kunststoffe werden in Elektro- und Elektronikindustrie, in der Medizin, im Fahrzeugbau, im Verpackungsbereich, im Bau- und Wohnbereich eingesetzt, die Einsatzmöglichkeiten sind unzählig. Abbildung 4.1 gibt die Verteilung der Einsatzgebiete von Kunststoffen in Deutschland im Jahr 2006 wieder. Der Verpackungsindustrie kommt mit nahezu einem Drittel des Kunststoffverbrauches eine besondere Bedeutung zu.

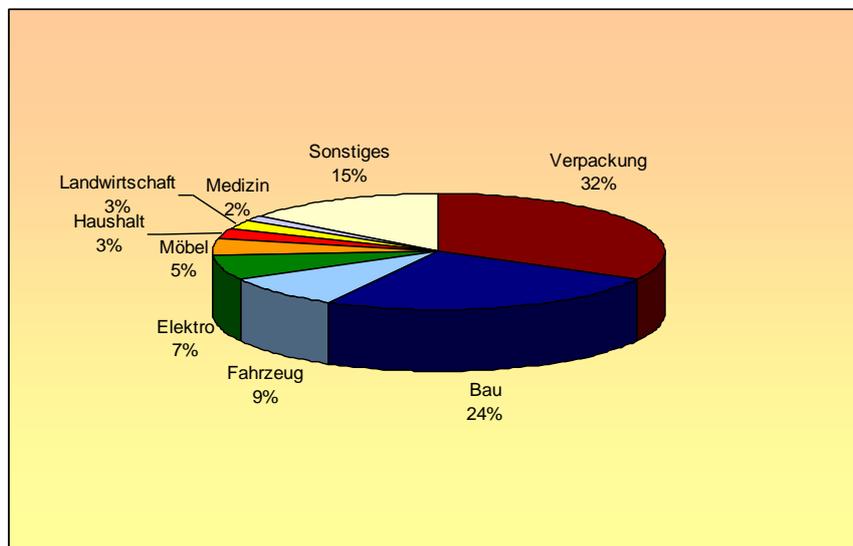


Abbildung 4.1: Einsatzgebiete von Kunststoffen in Deutschland im Jahr 2006.<sup>[1]</sup>

Die weltweite Kunststoffproduktion im Jahre 2004 betrug etwa 224 Millionen Tonnen, was näherungsweise 224 Milliarden Litern entspricht. Bereits 1989 hat die Kunststoffproduktion die Stahlproduktion, welche ein wesentlich langsames Wachstum aufweist, überholt. 2004

wurden 1.060 Millionen Tonnen, d.h. etwa 133 Milliarden Liter, Stahl produziert, ein gegenüber der Kunststoffproduktion um gut 40% niedrigerer Wert (Abbildung 4.2).

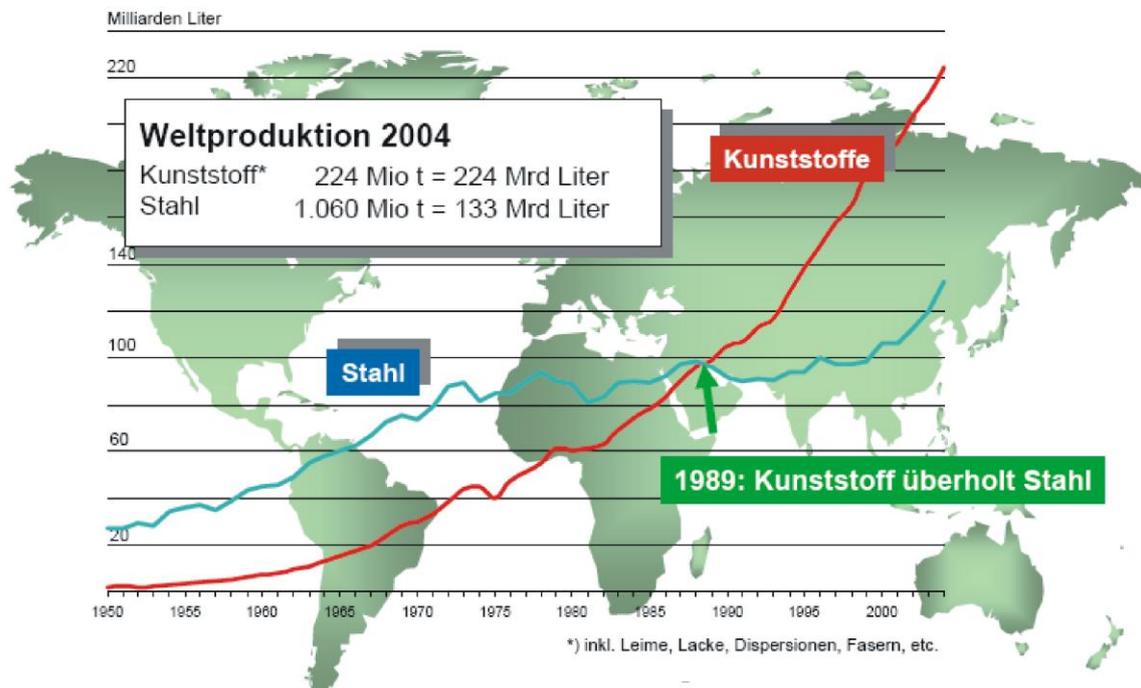


Abbildung 4.2: Produktion von Kunststoffen und Rohstahl im Jahre 2004.<sup>[1]</sup>

Die Kunststoffe starteten ihren Eroberungsfeldzug im Bereich der Materialien jedoch nicht erst in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts mit den Entdeckungen ZIEGLERS und NATTAS (vgl. Abschnitt 4.2.1), auch nicht erst bei der ICI Ende der 30er Jahre desselben Jahrhunderts mit der Produktion des Hochdruckpolyethylens<sup>[2]</sup>, sondern bereits im 19. Jahrhundert begannen Forscher, sich nach Ersatzstoffen für natürliche Materialien, auch für natürliche Polymere wie Horn, Bernstein, Schildplatt oder natürlichen Kautschuk, umzusehen.

Erste Schritte wurden auf dem Gebiet der Cellulose unternommen. 1862 wurde von ALEXANDER PARKES ein Verfahren vorgestellt, das es ermöglichte, aus Cellulosenitrat sogenanntes Parkesit, unverkennbar nach seinem Entdecker benannt, herzustellen.<sup>[3]</sup> Dieses erhielt er, indem er der Cellulose Campher, Rizinusöl und Farbstoffe zusetzte. Genanntes Material erregte bei der Great International Exhibition in London im Jahre 1862 großes Aufsehen.

PARKES Verfahren wurde einige Jahre später durch den Amerikaner JOHN WESLEY HYATT verbessert<sup>[4]</sup>; dieser verwendete unter Hitze und Druck lediglich Cellulosenitrat und Campher,

verzichtete dabei aber auf Rizinusöl oder Alkohol, von welchem DANIEL W. SPILL sich Erfolg versprochen hatte, und erhielt das so genannte Celluloid, den ersten thermoplastischen Kunststoff. Bekannt ist die Verwendung von Celluloid als Material für Filme, der Antrieb für die Entwicklung dieses Materials lag jedoch woanders: Im 19. Jahrhundert war das Billard-Spielen sehr populär geworden, unzählige Elefanten wurden täglich getötet, um das kostbare Elfenbein für die Billard-Kugeln zu gewinnen. Da das Elfenbein jedoch in seiner Struktur Unregelmäßigkeiten aufweist, waren Stöße mit dem Queue nie ganz berechenbar, ein Makel, den man durch Aufbringen einer dünnen Schicht von reinem Cellulosenitrat auf die Kugeln zu beseitigen versuchte, was wiederum harten Stöße aufgrund der Explosivität ein großes Risiko gab. Das Celluloid hingegen wies beide Nachteile nicht auf, war trotzdem allerdings sehr brennbar und wurde später durch Bakelit ersetzt. Bakelit ist ein 1907 von LEO HENDRIK BAEKELAND aus Formaldehyd und Phenolharz entwickelter duroplastischer Kunststoff, dessen Erfindung der des hornartigen Galaliths, einer Verbindung aus Casein und Formaldehyd, im Jahre 1897 durch den Chemiker ADOLF SPITTELER, folgte.<sup>[5,6]</sup> Bakelit gilt als der erste industriell produzierte Kunststoff. Er ist widerstandsfähig gegen mechanische Einwirkungen, nicht leitend, chemisch resistent und durch Erwärmen nicht verformbar. Aufgrund dieser Eigenschaften boten sich für Bakelit diverse Anwendungsmöglichkeiten, wie Lichtschalter, Steckdosen, Griffe für Töpfe und Pfannen, Telefone, Büroartikel und weitere. Bakelit wurde zu Teilen des täglichen Lebens.

Die ersten vollsynthetischen Fasern, eine ganz andere Richtung der Kunststoffe, wurden erstmals von WALLACE HUME CAROTHERS 1935 hergestellt. Es handelte sich um das Polyamid 6.6, unter dem Trivialnamen Nylon bekannt, welches sich, hergestellt aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, aus der Schmelze heraus zu Fäden ziehen lässt. Die industrielle Produktion der Polyamide<sup>[7,8]</sup>, u.a. für Zahnbürsten und Nylon-Strümpfe, begann 1940.

Der Erfindung des Nylons folgte die des Perlons, Produkt des 6-Aminocaprolactams, welches PAUL SCHLACK von der I.G. Farben 1938 erstmalig synthetisierte.<sup>[9]</sup> In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde zudem Teflon<sup>[10]</sup> (Polytetrafluorethylen, 1938 durch ROY PLUNKETT) entdeckt und die großtechnische Produktion von PVC (1935) durch die I.G. Farben gestartet.<sup>[11]</sup> 1931 begann die Produktion von Polystyrol bei der I.G. Farben<sup>[12]</sup>; allerdings hatte bereits der Apotheker EDUARD SIMON dieses Material entdeckt, als er 1839 Styrol mittels Wasserdampfdestillation aus dem Pflanzenextrakt Storax gewann und dieses dann unvorhergesehen polymerisierte.

Auch die Entdeckung des Polyethens, ein Meilenstein der industriellen Entwicklungen, geht auf das 4. Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts zurück.

Polyethen ist das am meisten produzierte Polyolefin. 2006 wurden alleine in Deutschland 2.85 Millionen Tonnen hergestellt.<sup>[13]</sup> In seiner Grundform ist PE farblos durchscheinend bis milchig weiß; durch Einfärben kann es in beliebigen Farben geliefert werden. Aufgrund seiner physiologischen Unbedenklichkeit, der Geruchs- und Geschmacksneutralität, der Stoß- und Schlagfestigkeit, der Beständigkeit gegen Wasser, viele Säuren, Laugen, Salzlösungen, bedingt auch gegen Öle, Treibstoffe und organische Lösungsmittel - wobei es hier teilweise zu einem Aufquellen bei Kontakt kommt - ist es ein beliebter Kunststoff, welcher gerne für Plastiktüten, Gefrierbeutel, Eimer, Getränkekisten, Mülltonnen, Rohre etc. eingesetzt wird.

Man unterscheidet zwischen drei PE-Arten, für welche die Tendenz: „Je verzweigter, desto amorpher, desto niedriger die Dichte“ aufgestellt werden kann.

LDPE (Low Density Polyethylene) wird seit 1939 im Hochdruckverfahren meistens in Rohrreaktoren hergestellt.<sup>[2]</sup> Es ist teilkristallin, besitzt eine breite Molmassenverteilung und weist aufgrund zahlreicher, unregelmäßig verteilter Verzweigungen eine geringe Dichte von 0.92-0.93 g/cm<sup>3</sup> auf. Es wird überwiegend für die Herstellung von Folien eingesetzt.

Das steifere und abriebfestere HDPE ist nahezu linear, da es nur sehr wenige Kurz- und Langkettenverzweigungen hat. Die Dichte ist mit 0.94-0.97 g/cm<sup>3</sup> deutlich höher als beim LDPE. Ebenfalls höher ist die Kristallinität mit 60 bis 80%, woraus ein höherer Schmelzpunkt resultiert.

HDPE wird für Blasform- und Spritzgussartikel sowie für Rohre und Folien verwendet.

Seit Anfang der 70er Jahre gewinnt eine weitere PE-Art zunehmend an Bedeutung: das LLDPE (Linear Low Density Polyethylene), welches durch Einbau von  $\alpha$ -Olefinen wie beispielsweise 1-Hexen oder 1-Octen mit Kurzkettenverzweigungen hergestellt wird.

Zur Synthese werden überwiegend Ziegler-Katalysatoren verwendet; die Molmassenverteilung ist breit, die Verteilung der Seitenketten unregelmäßig. Eine gleichmäßigere Seitenkettenverteilung und enge Molmassenverteilungen werden bei einer jüngeren Generation von LLDPE durch Einsatz von Metallocen-Katalysatoren erreicht, welchem man im Namen daher häufig ein „m“ für „metallocene“ (*m*-LLDPE) voranstellt.

Aufgrund seiner geringen Dichte, welche ungefähr der von LDPE entspricht, und seiner gegenüber LDPE erhöhten Zugfestigkeit wird der überwiegende Anteil von LLDPE (etwa 75%) für den Folienmarkt zur Herstellung von Blas- und Stretchfolien, für Verpackungen von unregelmäßig geformten Packgütern, aber auch für die Extrusionsbeschichtung und den Spritzguss verwendet.<sup>[13,14]</sup>

In der Bedeutung dicht hinter dem Polyethen liegt das Polypropen (PP) mit einer Jahresproduktion in 2006 von 1.85 Millionen Tonnen in Deutschland. Zur Geschichte und Struktur von Polypropen sei auf Abschnitt 4.3.4 verwiesen.

Die Dichte von PP ist mit 0.895 bis 0.92 g/cm<sup>3</sup> äußerst gering. Härte, Steifigkeit und Festigkeit sind höher als bei Polyethen, werden aber von anderen Kunststoffen, wie z.B. Polyamid, übertroffen. Polypropen weist einen sehr hohen Kristallitschmelzbereich von bis zu etwa 160-165°C auf. Ebenso wie Polyethen ist es geruchslos und physikalisch unbedenklich.

Neben den bereits genannten Kunststoffen gibt es eine Vielzahl weiterer, von den verschiedensten Kautschuken bis hin zu den Cycloolefin-Copolymeren. So vielfältig wie die Anwendungen sind, so vielfältig sind auch die Kunststoffe; und die Entwicklung geht weiter, sei es durch Optimierung der Eigenschaften bereits bekannter oder durch Erfindung vollkommen neuer Werkstoffe.

Auf die drei Polyolefine Polyethen, Polypropen und Polystyrol (PS) entfiel im Jahr 2004 ein Anteil von etwa 60% der Weltkunststoffproduktion (vgl. Abbildung 4.3); folglich kommt den Polyolefinen von heute über 200 bekannten Kunststoffarten die größte Bedeutung zu.

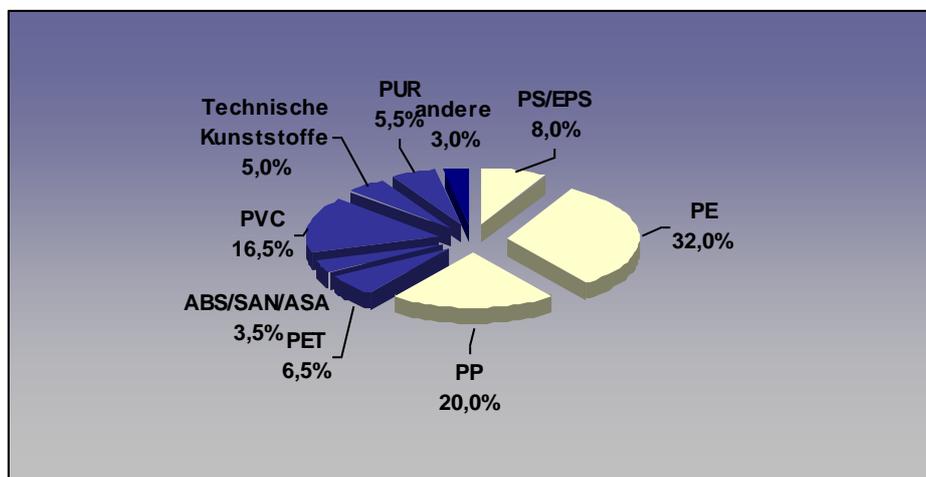


Abbildung 4.3: Anteile der einzelnen Kunststoffe an der Gesamtproduktion im Jahre 2004.<sup>[15]</sup>

Die einfache Zusammensetzung der Polyolefine sowie die leichte Verfügbarkeit der Monomere aus den Spaltprodukten des Erdöls erklären ihren rasanten Aufstieg, der gegenwärtig aufgrund gestiegener Erdölpreise abgedämpft wurde.<sup>[16]</sup>

Fortschritte im Verständnis von Struktur-Wirkungs-Beziehungen und damit im Bereich der Katalysatorsynthese ermöglichen die gezielte Herstellung von halogenfreien Werkstoffen mit den gewünschten Eigenschaften.

Im Hinblick auf die Produktverantwortung spielt die Verwertung eine entscheidende Rolle. Generell gibt es drei Möglichkeiten zur Kunststoffverwertung: das Werkstoff-Recycling, das Rohstoff-Recycling sowie die energetische Verwertung, wobei der Energiegehalt der Polyolefine mit dem von Erdöl oder anderen Energieträgern zu vergleichen ist<sup>[17]</sup>, was ihnen ökologisch und ökonomisch eine verstärkte Attraktivität einräumt.

## 4.2. Ziegler-Natta-Katalyse

Im weitesten Sinne versteht man unter der Ziegler-Natta-Katalyse die koordinative Insertionspolymerisation von Olefinen an Lewis-aciden Metall-Komplexverbindungen. Im engeren Sinne werden so heterogen-katalysierte Olefin-Polymerisationen bezeichnet, bei denen als Katalysatorsysteme solche aus einer Übergangsmetallverbindung (klassisch: Titan-tetrachlorid) und einer metallorganischen Verbindung der Gruppen 1, 2 oder 13 (klassisch eine Aluminium-Alkyl-Verbindung) vorliegen.

### 4.2.1. Historie

1898 erhielt der deutsche Chemiker HANS VON PECHMANN ungeplant beim Erhitzen von Diazomethan in Ether ein weißes, wachsartiges Produkt, dessen Charakterisierung EUGEN BAMBERGER und FRIEDRICH TSCHIRNER übernahmen. Sie gaben der Substanz, die sie fälschlicherweise als unbrauchbar einstufte, aufgrund der CH<sub>2</sub>-Kettensegmente den Namen „Polymethylen“.<sup>[18]</sup> Tatsächlich jedoch hatte PECHMANN nichts Anderes als Polyethylen synthetisiert, das jedoch bis in die Jahre vor dem Zweiten Weltkrieg, als man im Zuge der Aufrüstung neue Materialien suchte, nicht weiter beachtet wurde.

1933 waren es ERIC FAWCETT und REGINALD GIBSON bei der ICI, denen es bei Hochdruck (3000 bar) und 350°C gelang, mittels radikalischer Polymerisation aus Ethen ein LDPE zu synthetisieren, wobei sie den Erfolg nur dem Zufall verdankten, dass sich Spuren von Sauerstoff im Reaktor befanden.<sup>[2,19]</sup>

Ihr Kollege MICHAEL PERRIN hat bereits zwei Jahre später aus diesem Ergebnis einen reproduzierbaren Hochdruck-Prozess entwickelt, womit der Grundstein für die seit 1939 stattfindende industrielle Darstellung von PE gelegt war.<sup>[20,21]</sup>

Heutzutage erfolgt die Darstellung von LDPE im Prinzip wie vor etwa 70 Jahren: bei sehr hohen Drücken zwischen 1200 und 3000 bar und einer Temperatur zwischen 130 und 300°C

im Rohrreaktor oder aber auch im Rührautoklaven. Diese extremen Reaktionsbedingungen erfordern erhebliche Investitionskosten in entsprechende Anlagen, die einem hohen Sicherheitsstandard genügen müssen.<sup>[22]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Polyethen zu erhalten, entdeckte KARL ZIEGLER 1953 am Max-Planck-Institut in Mühlheim an der Ruhr: Unter milden Bedingungen ließ sich Ethen mit dem System Titantetrachlorid/Diethylaluminiumchlorid zu Polyethen polymerisieren. Das auf diese Weise hergestellte HDPE wies aufgrund der Struktur mit nur sehr wenigen Kurz- und Langkettenverzweigungen eine erheblich höhere Dichte als das bereits bekannte LDPE auf.<sup>[23]</sup>

Etwa ein Jahr später gelang es GIULIO NATTA am Polytechnischen Institut in Mailand daraufhin, mit dem Ziegler-Katalysator Propen zu Polypropen zu polymerisieren, wobei er ein kristallines und ein wachsartiges Produkt erhielt.<sup>[24]</sup>

NATTA zog daraus den Schluss, dass die Eigenschaften des erhaltenen Produktes davon abhängig sind, in welche Richtung die Seitenketten, im Falle des Polypropens folglich die Methylgruppen, zeigen.

Den drei Grundtypen dieser sogenannten Taktizität (Abbildung 4.4) gab NATTA ihre Namen: Liegen - beispielhaft für das Polypropen beschrieben - alle Methylgruppen auf einer Seite, so bezeichnet man das Polymer als isotaktisch.<sup>[25]</sup> Sind die Methylgruppen alternierend auf beiden Seiten der Hauptkette angeordnet, so spricht man von syndiotaktischem<sup>[26]</sup> Polypropen. Eine ataktische Struktur<sup>[27]</sup> liegt vor, wenn die Anordnung der Methylgruppen statistisch verteilt ist.

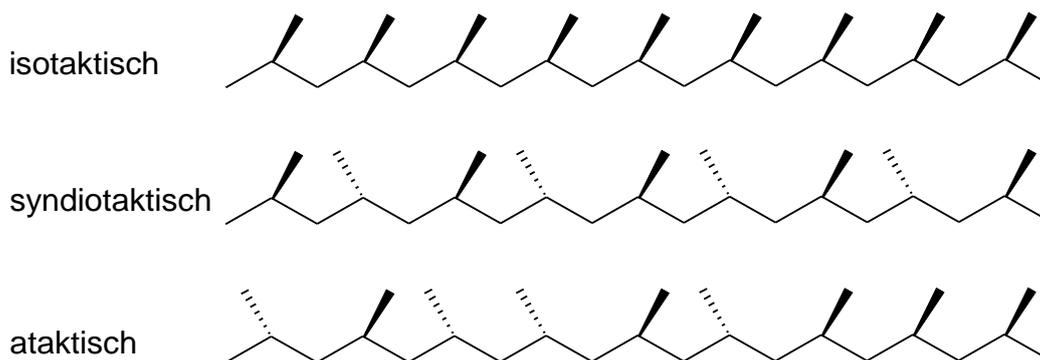


Abbildung 4.4: Taktizitäten von Polymeren am Beispiel des Polypropens.

Seit der Begriff Ziegler-Natta-Katalysatoren erstmals verwendet wurde, haben diese Katalysatoren eine rasante Entwicklung erfahren. Inzwischen spricht man von verschiedenen Generationen der Ziegler-Natta-Katalysatoren.<sup>[28-30]</sup>

Allen ist dabei gemeinsam, dass sie eine reduzierbare Verbindung eines Übergangsmetalls der Gruppe 4 bis 7 und ein Metallalkyl der ersten bis dritten Hauptgruppe enthalten, die in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, vermischt werden, worauf es zur Reduktion der Metallspezies kommt.

Die 1. *Katalysatorgeneration*, welche 1957 kommerziell eingeführt wurde, lieferte noch überwiegend ataktisches PP. Es handelte sich um  $\beta$ -Titan(III)-chlorid in Kombination mit Diethylaluminiumchlorid. Die Aktivitäten waren sehr niedrig, folglich war neben der Abtrennung der ataktischen, amorphen Anteile eine Abtrennung der Katalysatorreste unumgänglich.

In der 2. *Generation* (häufig auch als 1. Generation angesehen) bereits, auch als Stauffer-Katalysatoren bekannt, konnte durch Einsatz von  $\delta$ -Titan(III)-chlorid mit Diethylaluminiumchlorid ein deutlich höherer Isotaktizitätsindex von etwa 65% erzielt werden, zudem waren die Aktivitäten durch Vermischen von  $\text{TiCl}_3$  mit  $\text{AlCl}_3$  etwas höher.

Mit der 3. *Generation* wurde ein größerer Durchbruch erzielt. Durch Zugabe von Estern als Donoren, z.B. Ethylbenzoat, wurde der Anteil isotaktisch arbeitender Zentren so weit erhöht, dass nun Isotaxien von über 90% möglich waren. Zudem wurde die aktive Katalysatorkomponente auf Magnesiumdichlorid geträgert. Man erhielt ein heterogenes Katalysatorsystem, welches um ein Vielfaches höhere Aktivitäten bewirkte, weshalb es von nun an nicht mehr nötig war, die Katalysatorreste aus dem Produkt zu entfernen. Die Zugabe interner Donoren verhinderte eine Aggregation der Katalysatorpartikel, was in einer Vergrößerung der Katalysatoroberfläche resultierte.<sup>[31]</sup>

Katalysatoren der 4. *Generation* weisen Triethylaluminium als Aluminiumalkyl-Komponente auf. Bei den internen Donoren handelt es sich nun um Diester. Die Diester als externe Donoren wurden durch Alkoxysilane ersetzt. Die Aktivitäten konnten weiter gesteigert werden. In der 5. *Generation* bestehen Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Magnesiumdichlorid als Trägermaterial, Titan(IV)-chlorid und einem Diether als internen Donor sowie Triethylaluminium als Cokatalysator; auf einen externen Donor zum Erreichen einer hohen Stereospezifität kann hier verzichtet werden. Diese neueren Ziegler-Natta-Katalysatoren zeigen weitaus höhere Aktivitäten in der Propen-Polymerisation von über  $100 \text{ kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  bis hin zu  $160 \text{ kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ .<sup>[32]</sup> Die Molekulargewichtsverteilung ist enger als bei den Systemen mit den Diestern als internen Donoren. Die neuen Ziegler-Natta-Katalysatoren sprechen zudem stärker auf Wasserstoff an als die der vierten Generation. Dieses ist nach neueren Erkenntnissen auf einen Kettenttransfer mit Wasserstoff nach gelegentlicher regioirregulärer

(2,1)-Insertion zurückzuführen, welche laut Chadwick et al. bei einem Diether als Donor gegenüber einem Diester wesentlich häufiger auftritt.<sup>[33,34]</sup>

Zur gleichen Zeit wie Zieglers Entdeckung wurden auch Katalysatoren auf Basis anderer Metalle für die Ethen-Polymerisation unter milden Bedingungen synthetisiert.

Von großer Bedeutung ist das von der Phillips Petroleum Company eingesetzte System Chromtrioxid auf Silica/Aluminiumoxid<sup>[35]</sup> sowie das von der Standard Oil patentierte Verfahren<sup>[36]</sup>, welches MoO<sub>3</sub> auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet.

#### 4.2.2. Polymerisationsmechanismus

Zur Betrachtung des Mechanismus der Koordinations-Insertions-Polymerisation zählt auch die Frage der Funktion der Donoren.

Generell gilt, dass die Lewis-Basen zur Steigerung der Aktivität, der Regio- und der Stereoselektivität zugesetzt werden. Versuche haben also gezeigt, dass externe Donoren eine Erhöhung der Aktivität bewirken.<sup>[37,38]</sup> Die Thesen, welche hieraus hervorgehen, sind dahingehend, dass das Reduktionspotential von Triethylaluminium durch dessen Komplexierung durch den externen Donor vermindert wird, so dass eine Überreduktion des Titans verhindert wird.

Bei der Frage nach der Funktion des internen Donors ist die Antwort einer zweifachen Funktion zu geben. Zum einen werden bei der Ziegler-Natta-Katalyse schmale Kristallite des Magnesiumchlorids stabilisiert, zum anderen dient es ebenso der Regelung der Menge und der Verteilung des Titan(IV)-chlorids. Als notwendig für die isospezifische Polymerisation ist vorgeschlagen worden, dass eine Koordination der zweikernigen Spezies Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> an der (100)-Oberfläche des Magnesiumdichlorids erfolgt. Bei Kontakt mit einem Aluminiumalkyl-Cokatalysator erfolgt die Reduktion zu Ti<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, wobei die Umgebung der Titan-Atome chiral ist.

Wäre keine Lewis-Base vorhanden, würde auch die Koordination des Titan(IV)-chlorids an die (110)-Flächen erfolgen, so jedoch, bei Anwesenheit eines Donors, konkurrieren dieser und das Titan(IV)-chlorid um Bindungsstellen.

Es wird vermutet, dass aufgrund einer bevorzugten Bindung des internen Donors an die stärker saure Bindungsseite, die (110)-Oberfläche, die Bildung von Titan-Spezies mit geringerer Selektivität vermieden wird.

Es geht ein großer Teil des internen Donors bei Alkylierungs- und Komplexierungsreaktionen verloren, sobald man ihn mit dem Cokatalysator in Kontakt bringt. Fehlt ein externer Donor, führt das folglich zu einer geringeren Stereoselektivität aufgrund einer gestiegenen Bewegungsfreiheit der Titan-Spezies auf der Katalysatoroberfläche.

Diester als externe Donoren vermögen interne Donoren bei der Komplexierung der Aluminium-Komponente zu ersetzen. Verwendet man hingegen Diether als interne Donoren statt Diestern, so werden diese nicht bei Kontakt mit dem Cokatalysator von der Trägeroberfläche gelöst; sie haben eine stärkere Affinität zum Magnesiumdichlorid als zur Alkylaluminiumkomponente, folglich kann hoch-isotaktisches Polypropen in diesem Fall auch bei Abwesenheit eines externen Donors erhalten werden.

Da aktive Spezies bei Magnesiumdichlorid-getragerten Katalysatoren äußerst schnell, während des Wachstums der Polymerkette, isomerisieren, kann die Polymerkette auch schwach isotaktische oder syndiotaktische Segmente aufweisen.

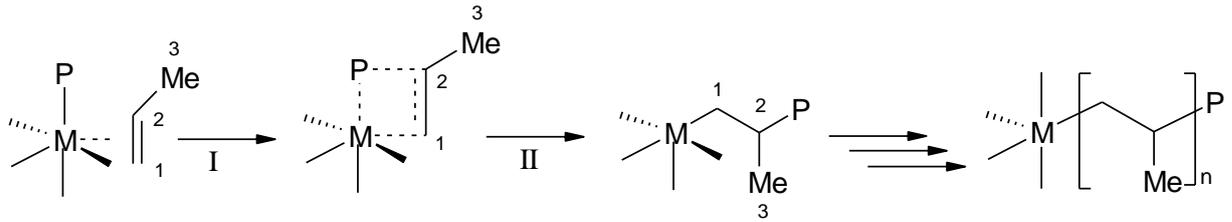
Die Oberflächenstruktur des Katalysators entscheidet über die Art der Verknüpfung der Monomerbausteine. Die Breite der Molmassenverteilung nimmt mit der Zahl unterschiedlicher katalytisch aktiver Zentren zu.<sup>[39,40]</sup>

Aufgrund der Komplexität des aktiven Zentrums ist der Mechanismus der Insertionspolymerisation auch über ein halbes Jahrhundert nach den Entdeckungen ZIEGLERS und NATTAS noch nicht vollständig aufgeklärt.

Allgemeine Akzeptanz findet der von COSSÉE und ARLMAN ursprünglich für das Katalysatorsystem  $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$  postulierte, in Abbildung 4.5 dargestellte Mechanismus der Olefinpolymerisation<sup>[41,42]</sup>.

Das zur Alkylgruppe *cis*-ständige,  $\pi$ -koordinierte (Abbildung 4.5, I) Olefin wird in die Metall-Kohlenstoffbindung des Übergangsmetallkomplexes oktaedrischer Symmetrie regioselektiv 1,2-insertiert (Abbildung 4.5, II). Der Kettenabbruch kann durch Übertragung eines  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatoms auf das Metall (Abbildung 4.5, III) oder auf das Olefin (Abb. 4.5, IV) erfolgen.

Kettenwachstum:



Kettenabbruch:

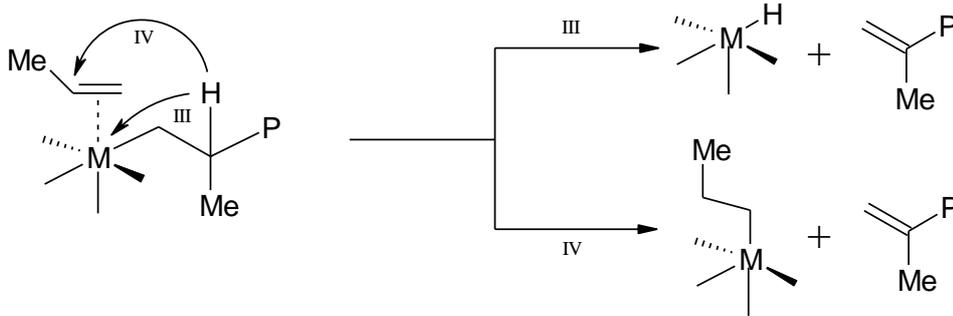


Abbildung 4.5: *Cossée-Arlman-Mechanismus für die Ziegler-Natta-katalysierte Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen am Beispiel von PP.*

Neben der  $\beta$ -Hydrideliminierung gibt es weitere Möglichkeiten zum Kettenabbruch oder zur -übertragung: Diese sind der Alkylaustausch mit dem Cokatalysator (a), die  $\alpha$ -Wasserstoffübertragung (b), die  $\beta$ -Methyleliminierung (c), die Bindungsmetathese (d) sowie die Hydrierung durch Wasserstoff (e).<sup>[30,41,42]</sup>

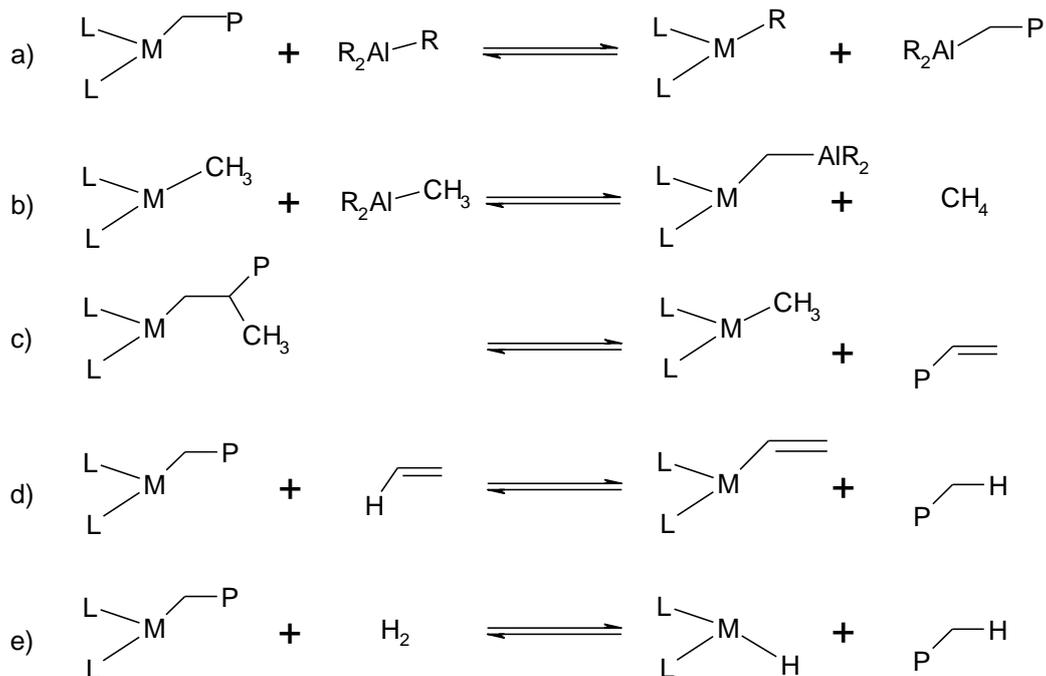


Abbildung 4.6: *Möglichkeiten zum Kettenabbruch/zur Kettenübertragung bei der Übergangsmetall-katalysierten Olefin-Polymerisation.*

### 4.3. Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse

Von einigen als Weiterentwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren, d.h. als weitere, 6. Generation selbiger gesehen, jedoch etwas aufgrund der Andersartigkeit klar zu Differenzierendes, sind die Metallocene in Verbindung mit diversen Cokatalysatoren, in der vorliegenden Arbeit Methylaluminoxan, zu sehen.

Ihre Entwicklung erwuchs aus dem Antrieb der Forscher, die Prozesse während der Reaktion, den Alterungsprozess der Ziegler-Natta-Katalysatoren über die Reaktionszeit verstehen zu wollen. Die Vorteile der Metallocene und die vollkommen neuen Möglichkeiten der Polymerisation, die sich mit ihnen boten, ließen die Metallocene selbst bald in den Mittelpunkt vieler Forschungsgruppen rücken.

Ist die heterogene Ziegler-Natta-Katalyse nur bei einer beschränkten Anzahl an Monomeren möglich und weisen die Produkte stark unterschiedliche Kettenlängen auf, so bietet die Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation gerade bei diesen zwei wichtigen Faktoren Vorteile. Es lassen sich die verschiedensten Polymere aus den verschiedensten Monomeren mit engen Molmassenverteilungen synthetisieren, neben Polyethen und Polypropen sind Homo- und Copolymere mit länger-kettigen linearen  $\alpha$ -Olefinen, verzweigten (z.B. 4-Methyl-1-penten) und cyclischen Monomeren (z.B. Norbornen, Cyclopenten) herstellbar. Hierbei sind diverse Eigenschaften, von Schlagzähigkeit, Temperaturbeständigkeit, Transparenz und Härte nach Wunsch einstellbar. Waren in der Vergangenheit noch aufwendige Forschungsreihen erforderlich, um zum gewünschten Produkt zu gelangen, so wurden bis heute eine Vielzahl an Struktur-Wirkungsbeziehungen - dies nicht nur bezüglich des Metallocens, sondern auch des Einflusses beispielsweise des Comonomeren auf das Polymer - entdeckt, die mittlerweile eine sehr zielgenaue Forschung gestatten, in welcher Zufälle bzw. Versuch und Irrtum eine immer geringere Rolle spielen. Mit diesem Wissen können mit den Metallocenen, den Single-Site-Katalysatoren, maßgeschneiderte Polymere erhalten werden. Sequenz und Taktizität von Polymerketten lassen sich durch gezieltes Katalysatordesign heutzutage leicht verändern.

An der Oberfläche der konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hingegen sind die Vorgänge relativ uneinheitlich, folglich spiegelt sich diese Uneinheitlichkeit in dem resultierenden Polymer wieder. Die Unlöslichkeit dieser Katalysatoren verhindert bislang eine tiefere Untersuchung der katalytisch aktiven Zentren, weshalb sich eine weitere Verbesserung hier schwierig gestaltet, während die Metallocene gut löslich sind.

### 4.3.1. Historie

Um die Vorgänge bei der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse besser verstehen zu können, wurden lösliche Metallocen-Katalysatoren bereits sehr früh, in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts, eingesetzt, zunächst durch NATTA<sup>[43]</sup> und BRESLOW.<sup>[44]</sup> Es wurden zudem Versuche mit Titanalkoholaten, Vanadiumchloriden und Chromacetylacetonaten durchgeführt, wobei sich das Hauptinteresse bald auf die Metallocene richtete.

Dichloro-*bis*(cyclopentadienyl)titan  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit Diethylaluminiumchlorid als Cokatalysator erwies sich als mäßig geeignet für die Polymerisation von Ethen. Propen ließ sich nicht polymerisieren.

Mit der Entdeckung der aktivitätssteigernden Wirkung von Methylaluminoxan in Hamburg wurden die Metallocene auch für die Industrie interessant. Mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]/\text{MAO}$  wurden bei der Ethen-Polymerisation Aktivitäten von über  $500 \text{ kg}_{\text{PE}}/(\text{mmol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$  erzielt; die Aktivitäten bei der Polymerisation von Propen allerdings waren mäßig.<sup>[45]</sup> 1984 gelang es EWEN bei Exxon, in der Kälte mit dem System  $[\text{Cp}_2\text{TiPh}_2]/\text{MAO}$  Polypropen mit isotaktischen Blöcken zu synthetisieren.<sup>[46]</sup>

Einen signifikanten Entwicklungsschub erlebten die Metallocene Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts durch BRINTZINGER, der die *ansa*-Metallocene vorstellte. Das Wort „ansa“ stammt aus dem Lateinischen; es bedeutet „Henkel“ und nimmt treffend Bezug auf die Brücke, welche die zwei  $\pi$ -Liganden eines Metallocens verbindet. Wie die Henkel einer Tasche beim Zusammenhalten die Taschenseiten verbinden oder sogar aneinander ziehen, so sorgt die Brücke in den Metallocenen für einen gewissen Neigungswinkel der beiden Liganden zueinander und für eine Verknüpfung selbiger, was eine Stabilisierung der Struktur bewirkt, wodurch permanente *rac-meso*-Umlagerungen verhindert werden.

So konnte 1984 hoch isotaktisches Polypropen mit dem *ansa*-Metallocen [Ethylen-*bis*(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirkoniumdichlorid in Kombination mit MAO erhalten werden, dieses mit Aktivitäten, die mindestens so hoch waren wie bei der Polymerisation von Propen mit heterogenen Katalysatoren.<sup>[47]</sup> Syndiotaktisches Polypropen wurde erstmals in hohen Ausbeuten mit dem 1988 von EWEN und RAZAVI vorgestellten *ansa*-Metallocen  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  mit MAO als Cokatalysator hergestellt.<sup>[48]</sup>

Mittlerweile sind unzählige, mit den unterschiedlichsten Substituenten in den verschiedensten Positionen substituierte Metallocene bekannt, mit denen sich Polymere der unterschiedlichsten Monomere, Monomersequenzen, Taktizitäten und Molmassen herstellen lassen. Aktuelle Entwicklungen im Bereich der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation zielen daher immer weniger in Richtung der Metallocensynthese,

---

obschon es auch hier noch Fortschritte oder neuartige Systeme, wie z.B. die Donor/Akzeptor-Metallocene, gibt. Donor/Akzeptor-Metallocene, eine Entwicklung von Ostoja-Starzewski (Bayer), sind an dem einen  $\pi$ -Liganden mit einer Lewis-Säure, an dem anderen mit einer Lewis-Base substituiert.<sup>[49]</sup> Je nach Art der Substituenten herrscht zwischen diesen eine unterschiedlich starke elektrostatische Anziehung und je nach Stärke der Anziehung ist der Öffnungswinkel zwischen den beiden  $\pi$ -Liganden im Metallocen unterschiedlich groß.

So lässt sich je nach Wahl der Substituenten je nach Wunsch beispielsweise ein sehr hartes, langkettiges Polypropen mit langen Seitenketten oder ein weiches Elastomer erhalten. Im Bereich der Donor/Akzeptor-Metallocene dürfte es das Ziel sein, ein Metallocen als Katalysator für die Polymerisation zu erhalten, welches je nach Reaktionsbedingungen, im einfachsten Fall je nach der Temperatur, einen anderen Öffnungswinkel aufweist, so dass mit einem einzigen Metallocen die unterschiedlichsten Arten eines Polypropens beispielsweise synthetisierbar wären.

Eine andere gegenwärtige Entwicklung ist die „Chain Shuttling“-Polymerisation.<sup>[50]</sup> Hierbei werden zwei verschiedene Katalysatoren mit unterschiedlichen Monomer-Selektivitäten in Gegenwart eines „Chain Shuttling“-Reagenzes, z.B. Diethylzink, in einem einzigen Reaktor eingesetzt. Man erhält so Blockcopolymerer mit alternierenden teilkristallinen und amorphen Bereichen, die folglich gleichzeitig hohe Schmelztemperaturen und niedrige Glasübergangstemperaturen aufweisen, weshalb sie auch bei hohen Temperaturen exzellente Elastomer-Eigenschaften behalten.

Neben der die Katalysatoren direkt betreffenden Forschung sind die Bemühungen dahin gehend, dass neuartige Polymere geschaffen werden sollen. Der Copolymerisation von Ethen oder Propen mit polaren Monomeren, bis jetzt noch in den Kinderschuhen, gilt ein weites Interesse, verspricht man sich doch durch die polaren Gruppen in der Polymerkette einen großen Einfluss auf Materialeigenschaften wie Härte, Adhäsion, Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, Mischbarkeit mit anderen Polymeren, auf Barriereigenschaften und rheologisches Verhalten sowie auch auf die Bemal- und Bedruckbarkeit.<sup>[51,52]</sup> Eine interessante Anwendung derartiger Polymere wäre im pharmazeutischen Bereich für den Medikamententransport und deren Verteilung im menschlichen Körper zu sehen.

Sehr intensiv ist die Forschung auch im Bereich der Nanocomposite. Verschiedenste Nano-Füllstoffe, wie Nanotubes, Siliciumdioxid etc., werden zur Modifizierung der Polymereigenschaften, häufig der Zähigkeit und Festigkeit, verwendet. Die Neuerscheinungen in der Literatur sind äußerst zahlreich.<sup>[53-55]</sup>

Nicht unerwähnt soll an dieser Stelle bleiben, dass noch zwei andere, bereits breiter erforschte Gruppen von homogenen Katalysatoren für die Olefinpolymerisation entwickelt wurden. Hierbei handelt es sich zum einen um die Constrained-Geometry-Katalysatoren, zum anderen um Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe.

Und immer wieder gibt es weitere Katalysatoren, welche diesen beiden Gruppen und den Metallocenen ähneln oder sogar daraus hervorgehen, z.B. die Halbsandwich-Chrom-Komplexe (s. Abschnitt 6).

Bei den Constrained-Geometry-Katalysatoren handelt es sich um Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren, welche Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts von Dow Chemicals und Exxon patentiert wurden.<sup>[56-60]</sup>

Erste Syntheseschritte derartiger Katalysatoren gingen von BERCAW aus, der erfolgreich entsprechende Scandium-Komplexe synthetisierte. Einer der ersten dieser Komplexe, wenn nicht sogar der erste, war  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{Sc}(\text{PMe}_3)\text{H}$ , mit dem BERCAW erfolgreich Oligomerisationsversuche von Propen, 1-Buten und 1-Penten unternahm.<sup>[61]</sup>

Aufgrund des Austausches eines der  $\pi$ -Liganden im Vergleich zu den Metallocenen gegen eine substituierte Amidofunktion weist diese Katalysatorgruppe eine gespannte Geometrie auf. Die Amidofunktion ist ein schwächerer  $\pi$ -Donator, was die Lewis-Acidität des Metallatoms erhöht und die sterische Hinderung am Metallzentrum reduziert. Aufgrund der vergleichsweise offenen Struktur liegt in der Regel nahezu keine sterische Kontrolle vor. Auch in der Copolymerisation mit sterisch stark gehinderten Comonomeren lassen sich hohe Einbauraten erzielen.<sup>[62-64]</sup>

Da die Neigung dieser Katalysatoren zu Kettenübertragungsschritten allgemein gering ist, werden mit dieser Katalysatorgruppe verhältnismäßig hohe Molmassen erzielt. Zudem ist eine bemerkenswerte Temperaturstabilität bis zu 160°C gegeben.<sup>[65]</sup>

Mit den Cyclopentadienylamido-Katalysatoren gelang es aufgrund der Kombination von weniger  $\beta$ -Hydrideliminierungen bei hohen Temperaturen und höheren möglichen Comonomereinbauraten im Vergleich zu den Metallocenen, ein in seinen Eigenschaften anderes Polyethen zu erhalten, mit der Zugfestigkeit und Härte von LLDPE bei einer gleichzeitigen Schmelzverarbeitbarkeit von LDPE. Zurückgeführt wird dieses auf einen geringen Anteil von Langkettenverzweigungen (3 LCB/1000 Kohlenstoffatome).<sup>[66-68]</sup>

Die andere Klasse an Katalysatoren, welche neben den Metallocenen weite Beachtung findet, ist die der späten Übergangsmetalle. Während Metallocene sich empfindlich gegenüber polaren Reagenzien zeigen, ist die Toleranz von Komplexen später Übergangsmetalle

aufgrund deren geringerer Oxophilie weitaus größer.<sup>[69]</sup> Aufgrund der starken Neigung von Alkylkomplexen zur  $\beta$ -Hydrideliminierung wurde lange Zeit angenommen, dass mit den späten Übergangsmetallkomplexen nur eine Oligomerisation von Olefinen möglich ist.

Erster großtechnischer Prozess zur Anwendung von Katalysatoren später Übergangsmetalle ist der „Shell-Higher-Olefin-Process“ (SHOP).<sup>[70,71]</sup> Dieser wurde in den 60er und 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Keim et al. entwickelt.

Mittels Nickel-Katalysatoren, die zweizählige, formal monoanionische Liganden mit Phosphor und Sauerstoff aufweisen, wird in diesem Prozess Ethen zu linearen  $\alpha$ -Olefinen oligomerisiert.

1995 beschrieb BROOKHART eine neue Klasse von Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle zur Polymerisation von Ethen und  $\alpha$ -Olefinen.<sup>[72]</sup> Es handelt sich hierbei um Nickel(II)- oder Palladium(II)-Katalysatoren mit sperrig substituierten Diiminliganden.

Mit diesen Katalysatoren erhält man hochmolekulares, hochverzweigtes Polyethen, wobei die Aktivitäten der Nickel-Katalysatoren an die von Metallocenen heranreichen. Die hohen Molmassen werden dadurch erzielt, dass die sperrigen Substituenten an den Diimin-Liganden Kettenübertragungsreaktionen unterdrücken.

Besonders bemerkenswert an diesen Komplexen ist, dass sich polare Monomere, z.B. Acrylate, mit ihnen mit Ethen copolymerisieren lassen.<sup>[73-75]</sup>

#### 4.3.2. Methylaluminoxan

Ein wichtiger Fortschritt im Bereich der Metallocen-Katalyse vollzog sich, als REICHERT und BRESLOW in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts feststellten, dass bei Zugabe von Wasser zu einer Metallocen/Aluminiumalkyllösung eine deutliche Steigerung der Polymerisationsaktivität erfolgte.<sup>[76,77]</sup> Die Entdeckung von SINN und KAMINSKY kurze Zeit darauf rückte Methylaluminoxan, abgekürzt: MAO, dann ins Interesse der Industrie: Sie beobachteten eine Aktivitätssteigerung durch Wasserzugabe bei dem System *Bis*(cyclopentadienyl)titandimethyl/Trimethylaluminium; als Ursache hierfür identifizierten sie das Methylaluminoxan, partielles Hydrolyseprodukt von Trimethylaluminium.<sup>[78,79]</sup>

Bei Verwendung von *Bis*(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid in Kombination mit MAO wurden noch höhere Aktivitäten erzielt, welche mit Werten von  $4 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot \text{g}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  die Aktivitäten von konventionellen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren um das 10- bis 100-fache übertrafen.<sup>[80]</sup>

MAO besitzt eine mittlere Molmasse von etwa 800 bis 1500  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und ist in seiner Struktur uneinheitlich. Da MAO zu Assoziations- und Disproportionierungserscheinungen

neigt und in kommerziell erhältlichem MAO, dessen Herstellung ein nicht unbeachtliches Gefahrenpotential birgt, stets auch Trimethylaluminium vorhanden ist, ist eine vollständige Strukturaufklärung bis heute nicht gelungen. Als Strukturelemente schlugen Sinn und KAMINSKY 1980 Ketten- und Ringelemente mit 8 bis 20 ( $= n$ )  $[-OAl(CH_3)-]_n$  Einheiten vor (Abbildung 4.7).<sup>[81]</sup>

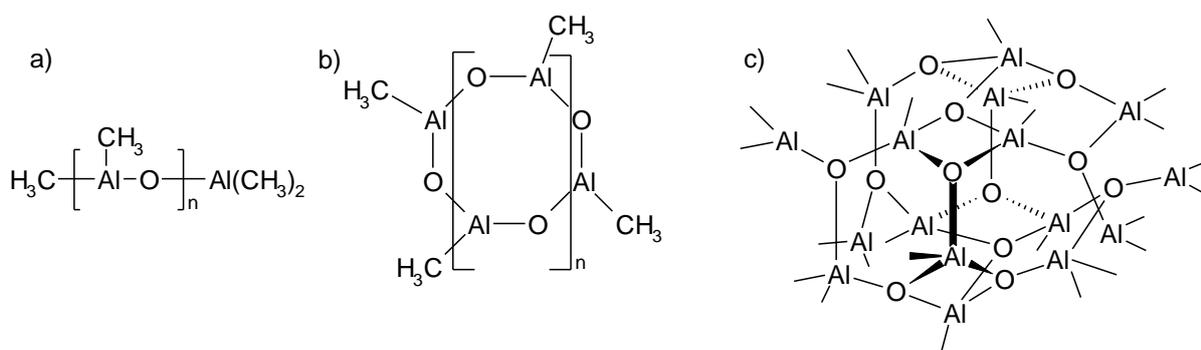


Abbildung 4.7: Vorschläge zu den Strukturen des Methylaluminioxans.  
 (a) Kettenstruktur  
 (b) Ringstruktur  
 (c) Käfigstruktur

Basierend auf einer Veröffentlichung, in welcher BARRON 1993 für *tert*-Butylaluminoxan eine sphärische Struktur vorstellte<sup>[82]</sup>, formulierte Sinn für das MAO ebenfalls eine Käfigstruktur der Formel  $[Al_4O_3(CH_3)_6]_4$ , basierend auf einem Methyl/Aluminium-Verhältnis von 1.5.<sup>[83,84]</sup> Neuere Veröffentlichungen nehmen ebenfalls Käfig-Strukturen für MAO an. Quantenmechanische Berechnungen von EILERTSEN deuten auf  $Me_{18}Al_{12}O_9$ -Käfigstrukturen mit  $C_{3h}$ -Symmetrie hin. Zwischen den Aluminiumatomen sollen sich bis zu drei verbrückende Methyl-Gruppen befinden, welche als labil und daher als die reaktiven Methylgruppen gelten, d.h. diese Methylgruppen scheinen am Austausch der Chloratome der Metallocene gegen Methylgruppen des MAOs die teilnehmenden zu sein.<sup>[85,86]</sup>

#### 4.3.3. Bildung der aktiven Spezies

Aufgrund der dynamischen Struktur des MAOs gelang es bisher nicht, die aktive Spezies oder den Mechanismus vollständig aufzuklären; besonders die Rolle des Cokatalysators ist gegenwärtig noch umstritten. Gleichwohl haben sich gewisse Vorstellungen etabliert.

Weitestgehend akzeptiert ist der bereits in Abbildung 4.5 (Abschnitt 4.2.2) in allgemeiner Form dargestellte Mechanismus von COSSÉE und ARLMAN. Zwar wurde dieser für die

klassische Ziegler-Natta-Form postuliert, doch gilt ein analoger Mechanismus für die Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation als wahrscheinlich.

Bei der eigentlichen polymerisationsaktiven Spezies handelt es sich wahrscheinlich um ein Kation der Formel  $[\pi\text{-Ligand}_2\text{MR}]^+$ , um eine 14-Elektronen-Spezies mit  $d^0$ -Konfiguration (bei Abstammung des Metallatoms aus der Gruppe 4b).

Nach zweifacher Methylierung des Metallocendichlorids mittels des Cokatalysators MAO, bzw. unter Anwesenheit von Boranen oder Boraten<sup>[87,88]</sup>, erfolgt durch den Lewis-aciden Katalysator die Abstraktion einer anionischen Methylgruppe, wodurch ein Alkylkation der Formel  $[\pi\text{-Ligand}_2\text{MR}]^+$  erzeugt wird (Abbildung 4.8).<sup>[89-92]</sup>

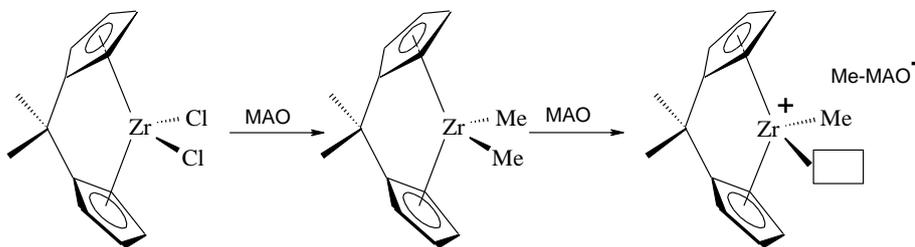


Abbildung 4.8: Schematisierte, als wahrscheinlich geltende Aktivierung von Metallocenen durch MAO am Beispiel von  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ .

Eine kationische Struktur als polymerisationsaktive Spezies wurde bereits von DYACHKOVSKII und BRESLOW in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts vorgeschlagen.<sup>[93]</sup> JORDAN gelang 1986 die Isolierung der kationischen Spezies  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})]^+$ , welche sich auch in Abwesenheit von MAO aktiv bei der Polymerisation von Ethen zeigte.<sup>[94]</sup>

Das MAO wirkt neben den beschriebenen Funktionen zudem als Scavenger sowie als Anion stabilisierend auf das polymerisationsaktive Kation. Die Anbindung des MAOs an das Metallocen ist aus sterischen Gründen schwach genug, um eine Anlagerung des Olefins an das Metallocen nicht zu stören.

BRINTZINGER hat in jüngster Zeit z.B. für den kationischen Komplex  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]^+$  postuliert, dass dieses bei Anwesenheit von MAO Ionen-Paare mit zwei verschiedenen Arten von Anionen-Typen bildet, genannt Me-MAO A<sup>-</sup> und Me-MAO B<sup>-</sup>. Der entscheidende Unterschied zwischen diesen besteht darin, dass die Koordination zwischen der kationischen Metallocen-Spezies und dem MAO-Anion unterschiedlich stark ist. Es besteht ein stärkerer Zusammenhalt zwischen dem Kation und Me-MAO B<sup>-</sup>, die Ionen-Paare Kation/Me-MAO A<sup>-</sup>

entstehen bei einem ausreichenden MAO-Überschuss. Da diese leichter voneinander trennbar sind, kann es sein, dass gerade ihr Vorhandensein erforderlich für eine Polymerisations-Aktivität ist.<sup>[95]</sup>

In der Regel erfolgt die Insertion über eine „frontside attack“ unter migratorischer Insertion, d.h. nach jedem Insertionsschritt wandert die Polymerkette von einer Seite des Metallocens auf die andere Seite. Auch eine stationäre Insertion ist aber möglich.<sup>[96,97]</sup>

ZIEGLER zeigte Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts, dass auch eine „backside attack“ durch das Monomer möglich, aber gegenüber der „frontside attack“ energetisch stark benachteiligt ist.<sup>[98]</sup>

Es gab weitere mechanistische Überlegungen, welche an dieser Stelle nicht unberücksichtigt bleiben sollen:

1978 erschien eine Veröffentlichung von GREEN und ROONEY, in welcher sie einen metathetischen Insertionsmechanismus vorschlugen. Ein bedeutsamer Unterschied ist bei diesem Mechanismus dadurch gegeben, dass der Verlauf über eine 1,2-Übertragung des Wasserstoffs eines  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms der Polymerkette und die Bildung von Metallazyklen und Carben-Zwischenstufen führt.<sup>[99]</sup>

BROOKHART und GREEN veränderten einige Jahren später den Mechanismus dahingehend, dass keine komplette Übertragung des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms bis zur Bildung eines Metall-Carbenkomplexes erfolgt, sondern dass der Wasserstoff nur über agostische Wechselwirkungen das aktive Zentrum beeinflusst.<sup>[100,101]</sup>

#### **4.3.4. Polymerisation von Propen**

Neben Polyethen ist Polypropen der wohl wichtigste Alltagskunststoff, in seinen Erscheinungsformen als Polymer ist es jedoch vielfältiger, da es unterschiedliche Taktizitäten aufweisen kann.

Die bedeutendsten Prozesse zur Polypropen-Herstellung weltweit sind der Spheripol®-Prozess (Basell Polyolefin GmbH), der Unipol®-Prozess (Univation), der Novolen®-Prozess (Novolen Technologies), der Innovene®-Prozess (BP), der Borstar®-Prozess (Borealis) und der Hypol®-Prozess (Mitsui).<sup>[102]</sup>

Auch wenn heutzutage Polypropen ebenso wie Polyethen hauptsächlich mit Ziegler-Natta- oder Phillips-Katalysatoren hergestellt wird, so ist die Herstellung von syndiotaktischem Polypropen, welches allerdings aufgrund seiner geringen Kristallinität bisher eher uninteressant für den Markt gewesen ist, mit Metallocenen wesentlich erfolgsversprechender, denn mit Metallocenen ist heutzutage ein problemloses Erzielen der gewünschten Taktizität

bei Polypropen möglich. Dieses geschieht über die Ligandenstruktur des Metallocens. Voraussetzung ist hierbei, dass das aktive Katalysatorzentrum zwischen den beiden prochiralen Seiten des  $\alpha$ -Olefins differenzieren kann, was zum einen über die Ligandenstruktur („Enantiomorphic site control“) oder über die zuletzt insertierte Monomereinheit („Chain-end control“) erfolgen kann.<sup>[103,104]</sup>

Welcher Mechanismus verantwortlich ist, lässt sich der n-aden-Verteilung (üblicherweise auf Pentadenniveau), zugänglich durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, entnehmen.<sup>[105]</sup> Diadenfehler (*mrrm*) deuten auf Kettenendkontrolle, Triadenfehler (*mrrm*) auf eine Kontrolle durch die Geometrie des Katalysators hin.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der Stereoregularität von Polypropen.

Betrachtet man das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polypropens, wird man bei Betrachtung der Methyl-Region des Spektrums ( $\delta =$  etwa 19.5 bis 22 ppm) mehrere Signale sehen, wobei bei isotaktischem oder syndiotaktischem Polypropen eines stark dominiert. Je höher die Taktizität eines Polypropens ist, umso signalärmer ist das Spektrum.

Die Signale resultieren daher, dass die Methylgruppen in unterschiedliche Richtungen zeigen können. Die sogenannte *meso* Konfiguration ( $\rightarrow$  *m*-Diade) ist die, bei der zwei aufeinanderfolgende tertiäre Kohlenstoffatome die gleiche relative Konfiguration haben; bei der *racemischen* Konfiguration ( $\rightarrow$  *r*-Diade) ist die Konfiguration der beiden tertiären Kohlenstoffatome entgegengesetzt, die Methylgruppen zeigen hier in verschiedene Richtungen. Folglich sind bei isotaktischem Polypropen die *m*-Diaden dominierend, während bei syndiotaktischem Polypropen vorwiegend *r*-Diaden vorliegen (Abbildung 4.9).

Bei Routine-NMR-Untersuchungen wird die Umgebung einer Propen-Einheit heutzutage gewöhnlich auf Pentaden-Level untersucht, d.h. bis auf zwei Propen-Einheiten auf jeder Seite der betrachteten Monomereinheit. Gleichwohl kann es sein, dass aufgrund der Komplexität der Mikrostruktur eines Polypropens die Signale in der Methyl-Region nicht gut voneinander getrennt werden können, so dass nur eine Auswertung auf Triaden-Niveau möglich ist.

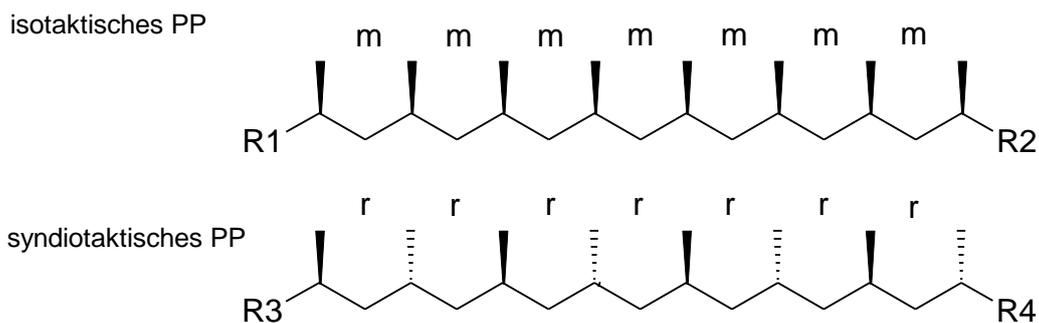
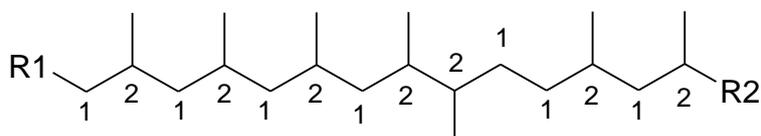


Abbildung 4.9: Diaden von idealem iso- und syndiotaktischem Polypropen.

Bei Verwendung von Metallocen- oder Constrained-Geometry-Katalysatoren treten zwei Arten von Insertionsfehlern auf: enantiofaciale Fehlinsertionen, d.h. Stereofehler, und sekundäre Insertionen, sogenannte Regiofehler. Hier erfolgt keine Kopf-Schwanz-Verknüpfung des  $\alpha$ -Olefins, sondern es werden beispielsweise zwei aufeinanderfolgende Propeneinheiten Schwanz-Schwanz verknüpft (zu Fehlinsertionen s. Abbildung 4.10).

PP mit 2,1-Insertion



PP mit 3,1-Insertion

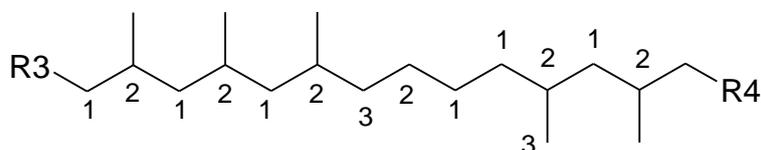


Abbildung 4.10: Fehlinsertionen bei der Propen-Polymerisation.

Im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist besonders die 3,1-Insertion von Propen interessant, welche je nach Häufigkeit an der Gesamtzahl der Insertionen bei alleiniger Polymerisation von Propen zu Polymeren, die weniger einem Polypropen als einem Ethen/Propen-Copolymer ähneln, führen kann. Mechanistisch betrachtet handelt es sich

hierbei um eine 2,1-Insertion, der ein Wandern des Katalysators an die Methylgruppe der Propeneinheit folgt.

Obenstehend ist bereits angedeutet worden, dass man von der Triaden- oder Pentaden-Verteilung auf den Kettenwachstumsmechanismus schließen kann. Die Rückschlüsse auf die Stereokontrolle lassen sich aus den Stereofehlern ziehen, dargestellt in Abbildung 4.11.

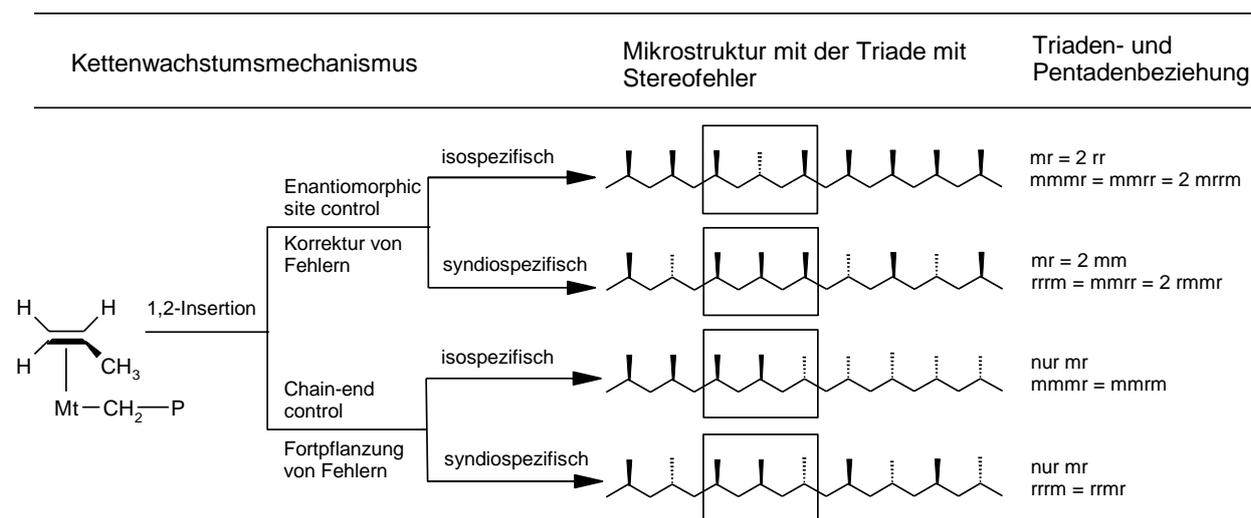


Abbildung 4.11: Die vier Mechanismen der Stereokontrolle bei der primären Propen-Insertion.<sup>[102]</sup>

Ein Verhältnis der Pentaden  $mmmr = mmrr = 2 mrrm$  (isotaktisches PP) bzw.  $rrrm = mmrr = 2 rmmr$  (syndiotaktisches PP) ist der Fingerabdruck von Stereofehlern bei der „Enantiomorphie site control“. Bei der „Chain-end control“ hingegen ist  $mmmr = mmrm$  (isotaktisches PP) bzw.  $rrrm = rrrm$  (syndiotaktisches PP).

Überwiegend ist es die Katalysatorstruktur, welche oberhalb von Raumtemperatur die Selektivität bestimmt, wenn auch die Kontrolle durch das Kettenende bei tiefen Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnen kann. Wichtig für eine hohe Stereoselektivität ist, dass die Geometrie des Katalysators über die Polymerisationszeit stabil ist.

Betrachtet man ein Metallocen so, dass man senkrecht auf eine vertikale Achse blickt, die durch die beiden  $\pi$ -Liganden und das Metallatom hindurch läuft, wobei die Brücke hinter dieser Achse vom Betrachter aus gesehen liegt, so lässt sich der Raum um das Metallatom in vier Quadranten einteilen.

Dabei ist es die Orientierung der wachsenden Polymerkette, welche die stereospezifische Insertion diktiert, was mehrere quantenmechanische Berechnungen in der Literatur gezeigt

haben.<sup>[106,107]</sup> In Abbildung 4.12 ist die syndiospezifische Polymerisation von Propen dargestellt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf ein Einzeichnen der Brücke verzichtet wurde. Die räumliche Anordnung des Metallatoms im Verhältnis zu den Liganden ist folglich bei Betrachtung dieser und der folgenden Abbildung zu berücksichtigen. Voraussetzung ist hierbei eine  $C_S$ -Symmetrie des Metallocens, d.h. das Metallocen weist eine vertikale Spiegelachse auf. Das Metallatom ist von einem Cyclopentadienyl- und einem Fluorenylliganden koordiniert, wobei letzterer weitaus sperriger ist. Unter enantiofacialer Kontrolle erfolgt die Insertion so, dass die abstoßende Wechselwirkung der Raumbeanspruchenden Methylgruppe des Propens und der sterisch anspruchsvollen wachsenden Polymerkette minimal ist.<sup>[108]</sup> Gleichzeitig ist hierbei die Alkylkette so weit wie möglich vom sperrigeren der beiden Substituten, also vom Fluorenylliganden, weg orientiert. Es ist energetisch am günstigsten, wenn die Methyl-Gruppe des Propens und die wachsende Polymerkette zueinander „trans“ stehen; dieses ist energetisch so günstig, dass die sterische Hinderung zwischen der Methylgruppe und dem Fluorenylliganden kompensiert wird. Da das Kettenwachstum unter migratorischer Insertion verläuft, d.h. die wachsende Polymerkette nach jedem Insertionsschritt auf die andere Seite wandert und da das Metallocen spiegelsymmetrisch ist, erhält man ein syndiotaktisches Polypropen.

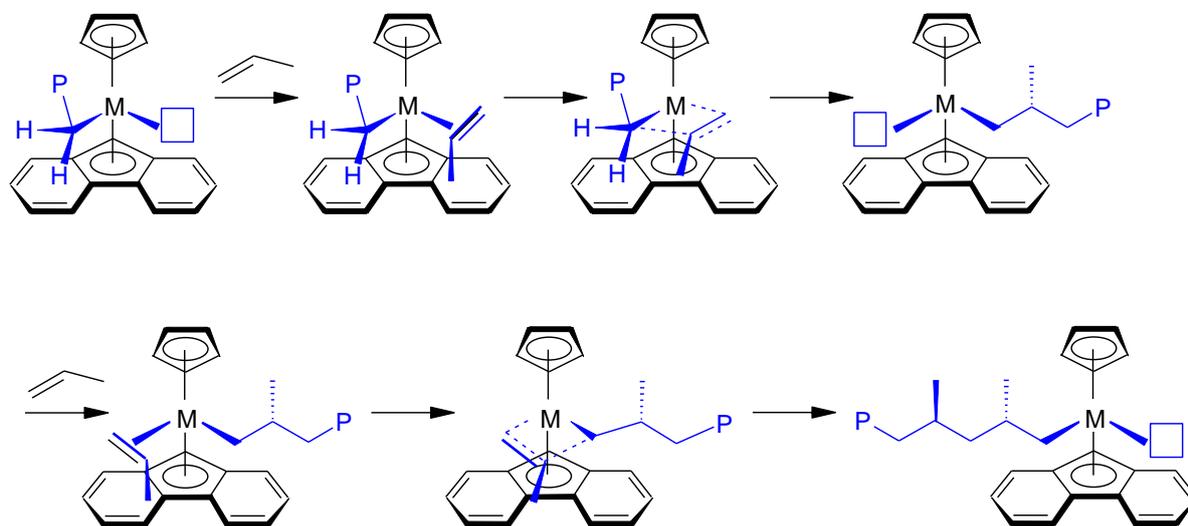


Abbildung 4.12: Syndiospezifische Polymerisation von Propen an einem  $C_S$ -symmetrischen Katalysator. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Metallocen vereinfacht dargestellt.

Die Propen-Polymerisation an einem  $C_2$ -symmetrischen Katalysator folgt im Prinzip den gleichen Regeln.

Durch die beiden Sechsringe der Indenyl-Liganden sind hier zwei gegenüberliegende Quadranten sterisch so stark gehindert, dass sich die wachsende Polymerkette auf der rechten Koordinationsseite des in Abbildung 4.13 dargestellten *Bis*(indenyl)-Komplexes nach unten hin ausrichtet. Auf der linken Seite jedoch zeigt die wachsende Polymerkette wie beim  $C_S$ -symmetrischen Katalysator nach oben. Unter migratorischer Insertion und dem ständigen Wechsel der Richtung (oben/unten), in welche die wachsende Polymerkette zeigt, erhält man ein isotaktisches Polypropen.

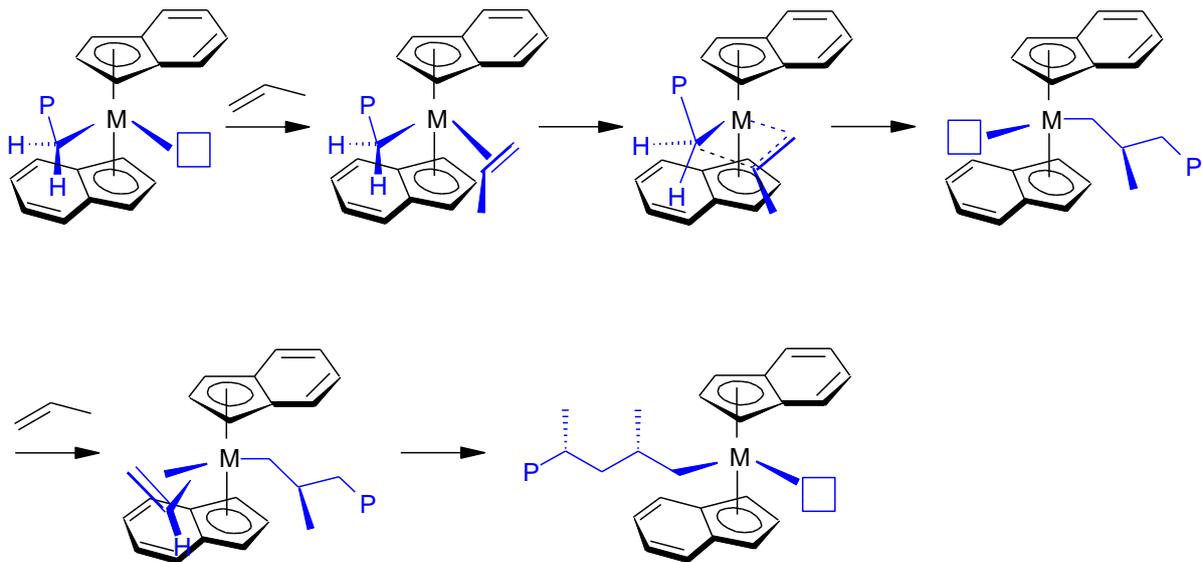


Abbildung 4.13: *Isospezifische Polymerisation von Propen an einem  $C_2$ -symmetrischen Katalysator. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Metallocen vereinfacht dargestellt.*

In Abbildung 4.14 sind als Überblick für eben beschriebene Zusammenhänge verschiedene Metallocene unterschiedlicher Symmetrie und die Mikrostruktur des mit ihnen herstellbaren Polypropens angegeben.

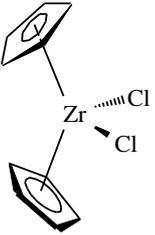
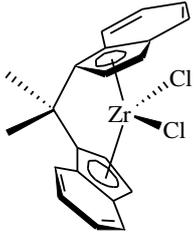
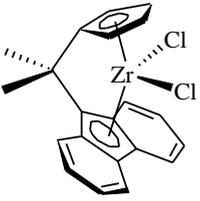
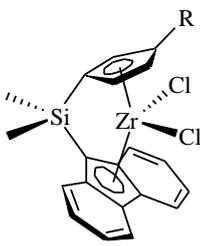
Symmetrie	Beispielstruktur	Seiten	Mikrostruktur
$C_{2v}$		homotop	ataktisch
$C_2$		homotop	isotaktisch
$C_s$		enantiotop	syndiotaktisch
$C_1$		diastereotop	hemiisotaktisch bis isotaktisch (abhängig von der Größe von R)

Abbildung 4.14: Symmetrieregeln für die Zwei-Seiten-Polymerisation.<sup>[102]</sup>

In dem vorausgegangenen Absatz wurde dargestellt, dass es prinzipiell möglich ist, aufgrund der Auswahl des Metallocens entsprechender Symmetrie das geforderte stereoreguläre Polymer herzustellen.

Ebenso ist es prinzipiell möglich, bei Copolymerisationen alternierende Copolymere zu erhalten, also solche, bei denen sich Monomer A mit Monomer B in der Polymerkette abwechselt. Ideal wäre, wenn jeweils eines der Monomere auf jeweils einer Koordinationsseite eine wesentlich höhere Reaktivität als das andere Monomer auf dieser Seite hätte. Wenn dann abwechselnd auf jeder Koordinationsseite ein Insertionsschritt stattfinden würde, so erhielte man ein 50/50-Copolymer mit streng alternierender Monomersequenz. In der Praxis relativ einfach lassen sich alternierende Copolymere mit Metallocenen erhalten, bei denen eine Koordinationsseite des Metallocens zugänglich für die Insertion beider Monomere ist, und auf der anderen Seite eine Bevorzugung des sterisch

weniger anspruchsvollen Monomers erfolgt; das sterisch anspruchsvollere Monomer wird hierbei im deutlichen Überschuss eingesetzt.<sup>[109]</sup> In der Literatur sind diverse  $C_1$ -symmetrische Metallocene beschrieben, die in der Regel auf einem in der 3-Position substituierten Cyclopentadienyl-Liganden und einem Fluorenyl-Liganden basieren, mit denen sich alternierende Copolymere herstellen lassen.<sup>[110,111]</sup>

Aufgrund dieser Zusammenhänge sollte die Herstellung nicht nur stereoregulärer wie zuvor beschrieben, sondern auch alternierender Copolymere einfach zu erreichen sein. Jedoch gibt es ein Phänomen, welches den Polymerisationszyklus mit einer regelmäßigen Insertion auf zwei Seiten, und dieses abwechselnd, stört: die sogenannte Seiten-Epimerisierung, engl. *Site-epimerization* oder auch *Back-skips*. Aufgrund einer Inversion am Metallatom kommt es zu aufeinanderfolgenden Insertionen auf der gleichen Koordinationsseite eines Metallocens, was folglich die Alternanz stört.

Bei  $C_1$ -symmetrischen Metallocenen mit Cyclopentadienyl- und Fluorenylliganden hat sich gezeigt, dass die Taktizität von der Ausdehnung der Substituenten abhängt.<sup>[112,113]</sup> Während bei einer Methyl-Substitution des Cyclopentadienyl-Liganden in 3-Position hemiisotaktisches Polypropen erhalten wird, liefert eine *tert*-Butyl-Substitution isotaktisches Polypropen. Während sich bei  $C_s$ -symmetrischen Metallocenen das syndiotaktische Polypropen gut über den Mechanismus von Cossée und Arlman und die migratorische Insertion erklären lässt und ebenso gut das hemiisotaktische Polypropen bei dem Methyl-substituierten  $C_1$ -symmetrischen Katalysator, stehen die Ursachen, die dazu führen, dass man bei entsprechender Substitution mit  $C_1$ -symmetrischen Katalysatoren auch isotaktisches Polypropen erhalten kann, noch zur Diskussion.<sup>[114,115]</sup> Die größte Anhängerschaft findet auch hier der Mechanismus der Seiten-Epimerisierung. Demnach befindet sich die wachsende Polymerkette auf der weniger sterisch gehinderten Koordinationsseite, wobei die Polymerkette von dem sperrigen Fluorenyl-Substituenten weg gerichtet ist. Die Methylgruppe einer zu insertierenden Propen-Einheit ist hierzu *trans* ausgerichtet und zeigt somit in Richtung des Fluorenyl-Liganden. Im nächsten Schritt sollte nun eine Insertion auf der anderen Koordinationsseite des Metallocens erfolgen. Da hier jedoch nun z.B. der sperrige *tert*-Butyl-Substituent ist, kommt es zu einer Inversion am Metallzentrum, die Polymerkette wandert auf die andere Koordinationsseite, die Insertion erfolgt im Extremfall nur auf der einen Koordinationsseite.

Nach dem alternierenden Mechanismus findet nach der Insertion an der stereoselektiveren Seite auch eine Insertion an der Seite statt, welche aufgrund der Substitution sterisch wesentlich gehinderter ist. Hier wird die wachsende Polymerkette in ihrer Ausrichtung im Wettbewerb sowohl durch den Benzo-Substituenten des Fluorenyl-Liganden als auch durch

die *tert*-Butyl-Gruppe dirigiert. Damit isotaktisches Polypropen resultiert, muss es die *tert*-Butyl-Gruppe sein, deren Einfluss dominiert, folglich wird die wachsende Polymerkette in Richtung des Fluorenyl-Liganden ausgerichtet. Die Insertion findet ebenfalls aus einer *trans*-Anordnung der Methylgruppe des Propens zur wachsenden Polymerkette statt.

Es gibt diverse experimentelle Beobachtungen, die den Seiten-Epimerisierungs-Mechanismus unterstützen, aber auch solche, die dagegen sprechen. Zum jetzigen Zeitpunkt bedarf die Frage nach dem Mechanismus hierbei noch weiterer Abklärung.

#### **4.3.5. Metallocenkunststoffe**

1987 startete Höchst (heute Sanofi-Aventis) ein großangelegtes Projekt, in dessen Rahmen bis Mitte der 90er Jahre über 100 neue Zirkonocene synthetisiert wurden. Mit den leistungsfähigsten lassen sich aus 100 g Katalysator einige 100 000 kg Kunststoffe herstellen, womit diese Katalysatoren konventionelle bei weitem übertreffen. Das Interesse der damaligen Höchst galt besonders mit den Zirkonocenen produziertem isotaktischen Polypropen, welches deutlich bessere Eigenschaften als das konventionelle Polypropen aufweist. Dieses manifestiert sich in einer höheren Steifigkeit und Transparenz, in einem geringen Anteil extrahierbarer Anteile sowie einer in einem weiten Bereich einstellbaren Schmelztemperatur. Die mittels Metallocenen erhaltenen Polypropene zeigten sich auch da einsetzbar, wo sonst technische Kunststoffe gefordert waren.

Die volle Leistungsfähigkeit im großtechnischen Maßstab entfalten die Metallocene allerdings erst, wenn sie auf ein pulverförmiges, unlösliches Trägermaterial aufgezogen und fixiert werden.<sup>[116]</sup>

Wichtig für den Einstieg der Metallocene in den Markt war, dass keine neuen Anlagen erforderlich sind, sondern die sogenannte drop-in-Technologie eingesetzt werden kann, d.h. konventionelle Ziegler-Natta-Systeme können relativ einfach gegen dem Prozess angepasste Metallocene ausgetauscht werden.

Der Anteil von Metallocen-Kunststoffen am gesamten Markt ist immer noch gering (etwa 2.5%), dabei sollte man jedoch nicht außer Acht lassen, dass sich einige Anwendungen erst durch sie für Kunststoffe überhaupt erschlossen haben.

Als Beispiele seien genannt: die Plastomere EXACT<sup>®</sup> (Exxon Mobil), AFFINITY<sup>®</sup> (Dow Chemical Company) und LUFLEXEN<sup>®</sup> (Basell Polyolefin GmbH), Cycloolefin-Copolymere wie TOPAS<sup>®</sup> (Ticona GmbH), das Ethen/1-Octen-Copolymere ENGAGE<sup>®</sup> (DuPont Dow Elastomers GmbH), das Ethen/Styrol-Copolymere INDEX<sup>®</sup> (Dow Chemical Company), das elastomere Polypropen FPO<sup>®</sup> (Idemitsu) und flüssige Polyolefine wie VERSIPOL<sup>®</sup> (DuPont).

### 4.3.6. Copolymerisationsmodelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Copolymere hergestellt.

Die Eigenschaften von Copolymeren sind nicht nur abhängig von ihrem Comonomergehalt, sondern in erheblichen Maße auch von der Verteilung des Comonomers in der Kette. Bei gleichmäßiger Verteilung des Comonomers über die Kette wird gewöhnlich ein amorphes Produkt erhalten, wohingegen bei Blockbildung auch noch bei hohen Comonomergehalten häufig kristalline Anteile gefunden werden.

Zur Beschreibung der Copolymerisation bei Verwendung von Metallocenen als Katalysatoren sind verschiedene kinetische Modelle entwickelt worden.

Die momentanen Monomerkonzentrationen sowie die relativen Geschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen entscheiden über die Zusammensetzung der Copolymere.

Hierbei bezeichnet man das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerung der einzelnen an der Copolymerisation beteiligten Monomere an die aktive Kette als Copolymerisationsparameter. Aus dem Produkt der Copolymerisationsparameter lässt sich das Copolymerisationsverhalten abschätzen (Tab. 4.1)<sup>[117]</sup>.

Tab. 4.1.: Copolymerisationsfälle.

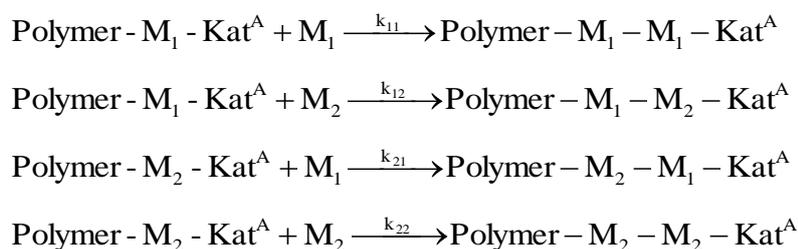
Copolymerisationsbezeichnungen	Produkt der Copolymerisationsparameter
alternierend	0
statistisch	<1
ideal	1
blockbildend	>1
blendbildend	$\infty$

Die Geschwindigkeit der einzelnen Insertionsschritte ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Diese sind:

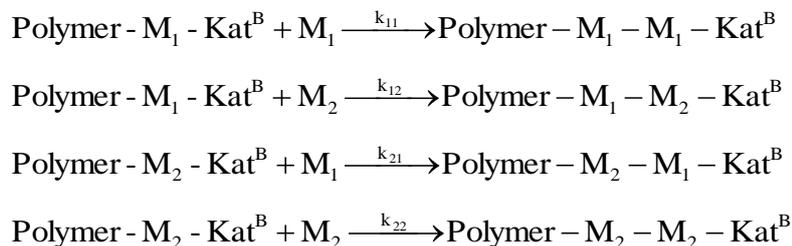
- die Struktur des Monomers
- Eigenschaften des Katalysators (Struktur, die sich durch unterschiedliche Liganden ergibt; bei diastereotopen Koordinationsstellen von den unterschiedlichen Seiten des Katalysators)
- die Polymerkette (die letzte und vorletzte Einheit; die Konfiguration der letzten Einheit)
- und die Art des Insertionsmechanismus (Retentionsmechanismus; Auftreten von Isomerisierungen etc.).

Ein **universelles Copolymerisationsmodell** für einen Katalysator mit zwei diastereotopen Seiten, wie es von Arndt<sup>[118]</sup> beschrieben wurde, welches alle Parameter berücksichtigt, ist außerordentlich kompliziert. Es muss die Möglichkeit einer Insertion mit Kettenwanderung (Alternierender Mechanismus), einer Insertion ohne Kettenwanderung (Retentionsmechanismus), die Möglichkeit der Isomerisierung sowie den Einfluss der letzten insertierten Monomereinheit berücksichtigen. Dieses Modell geht von einem Katalysator mit zwei diastereotopen Koordinationsseiten (Kat<sup>A</sup>, Kat<sup>B</sup>) aus.

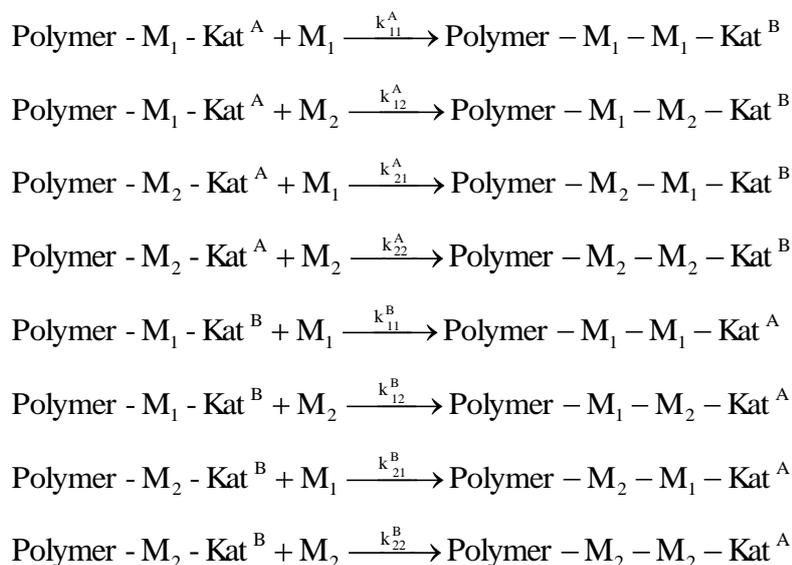
Retentionsmechanismus, Seite A:



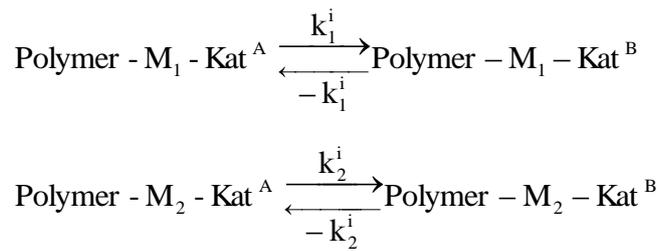
Retentionsmechanismus, Seite B:



Alternierender Mechanismus, Seite A und B:



Isomerisierung:



Es sind einfachere Modelle aufgestellt worden, die stets nur einen Copolymerisationsmechanismus, also nur den Mechanismus der Insertion, den Retentionsmechanismus oder den Alternierenden Mechanismus, zulassen.

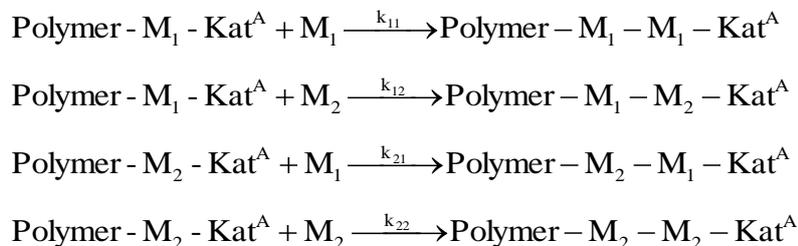
Am gebräuchlichsten sind die Markov-Modelle 0., 1. und 2. Ordnung, welche von einem reinen Retentionsmechanismus ohne Isomerisierung, d. h. es findet weder eine Insertion unter Änderung der Seite noch eine Isomerisierung ohne Insertion statt, ausgehen.

Ihr Unterschied besteht einzig in der Zahl zuvor insertierter Monomereinheiten, denen ein Einfluss auf die Insertion zugerechnet wird.

Beim **Markov-Modell 0. Ordnung** hat nur die Monomerzusammensetzung des Reaktionsansatzes einen Einfluss auf die Insertionsgeschwindigkeiten. Ein Einfluss der wachsenden Polymerkette ist nicht gegeben. Die Sequenz der Insertion erfolgt rein statistisch.

Unter Berücksichtigung eines Einflusses der letzten insertierten Monomereinheit erhält man das **Markov-Modell 1. Ordnung**<sup>[119]</sup>. Das Markov-Modell geht von einem Retentionsmechanismus aus.

Die folgenden Reaktionen haben hierbei Einfluss auf das Kettenwachstum:



Unter Vernachlässigung von Start- und Abbruchreaktionen ergibt sich:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [\text{Polymer} - M_1 - \text{Kat}^A] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [\text{Polymer} - M_2 - \text{Kat}^A] \cdot [M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \cdot [\text{Polymer} - M_1 - \text{Kat}^A] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [\text{Polymer} - M_2 - \text{Kat}^A] \cdot [M_2]$$

Unter Anwendung des Bodenstein'schen Stationaritätsprinzips auf die aktiven Zentren ergibt sich:

$$\frac{d[\text{Polymer} - M_1 - \text{Kat}^A]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[\text{Polymer} - M_2 - \text{Kat}^A]}{dt} = 0.$$

$$\Rightarrow k_{21} \cdot [\text{Polymer} - M_2 - \text{Kat}^A] \cdot [M_1] = k_{12} \cdot [\text{Polymer} - M_1 - \text{Kat}^A] \cdot [M_2]$$

Die Copolymerisationsgleichung für das Markov-Modell 1. Ordnung (Mayo-Lewis-Gleichung), welche die Änderung der Monomerkonzentration als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeiten wiedergibt, lautet somit:

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_1]} \cdot \frac{\frac{k_{22} \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_1]} + 1}{\frac{[M_2]}{[M_1]} + \frac{k_{11}}{k_{12}}}$$

Hierbei sind  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  und  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$  die Copolymerisationsparameter.

Aus jener Gleichung lässt sich der Comonomergehalt des Copolymers  $x_{M_2}$  in Abhängigkeit von den Copolymerisationsparametern sowie dem Comonomergehalt des Ansatzes  $X_{M_2}$  berechnen:

$$x_{M_2} = \frac{r_{M_2} \cdot \frac{X_{M_2}}{1 - X_{M_2}} + 1}{r_{M_2} \cdot \frac{X_{M_2}}{1 - X_{M_2}} + r_{M_1} \cdot \frac{1 - X_{M_2}}{X_{M_2}} + 2}.$$

Zudem ist es möglich, bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter für jede Monomierzusammensetzung des Ansatzes die Triadenwahrscheinlichkeiten zu berechnen.

Dazu benötigt man die Reaktionswahrscheinlichkeiten  $P_{XY}$ , die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Monomer  $M_X$  nach dem Monomer  $M_Y$  inseriert wird<sup>[120]</sup>:

$$P_{11} = \frac{k_{11} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_1]}{k_{11} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_1] + k_{12} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_2]} = \frac{r_1}{\frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1}$$

$$P_{12} = \frac{k_{12} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_2]}{k_{11} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_1] + k_{12} \cdot [\text{Polymer-M}_1\text{-Kat}^A] \cdot [M_2]} = \frac{1}{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

$$P_{21} = \frac{k_{21} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_1]}{k_{22} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_1]} = \frac{1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

$$P_{22} = \frac{k_{22} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_2]}{k_{22} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [\text{Polymer-M}_2\text{-Kat}^A] \cdot [M_1]} = \frac{r_2}{\frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2}$$

Hieraus lassen sich die Wahrscheinlichkeiten  $P_1$  und  $P_2$  für  $M_1$ - und  $M_2$ -terminierte Ketten am aktiven Zentrum berechnen:

$$P_1 = \frac{P_{21}}{P_{21} + P_{12}} = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 2}$$

$$P_2 = \frac{P_{12}}{P_{21} + P_{12}} = \frac{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 2}$$

Schließlich lässt sich die Triadenverteilung des Copolymers nach folgenden sechs Gleichungen berechnen:

$$(M_1M_1M_1) = P_1 \cdot P_{11} \cdot P_{11} = \frac{P_{21} \cdot (1 - P_{12})^2}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_1} \cdot \frac{\left( r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\left( r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 + 2 \cdot r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

$$(M_1M_1M_2) = 2 \cdot P_1 \cdot P_{11} \cdot P_{12} = \frac{2 \cdot P_{21} \cdot (1 - P_{12}) \cdot P_{12}}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_1} \cdot \frac{2 \cdot r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\left( r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 + 2 \cdot r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

$$(M_2M_1M_2) = P_2 \cdot P_{21} \cdot P_{12} = \frac{P_{12}^2 \cdot P_{21}}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_1} \cdot \frac{1}{\left(r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2 + 2 \cdot r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

$$(M_1M_2M_1) = P_1 \cdot P_{12} \cdot P_{21} = \frac{P_{12} \cdot P_{21}^2}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_2} \cdot \frac{1}{\left(r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^2 + 2 \cdot r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

$$(M_1M_2M_2) = 2 \cdot P_1 \cdot P_{12} \cdot P_{22} = \frac{2 \cdot P_{12} \cdot (1 - P_{21}) \cdot P_{21}}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_2} \cdot \frac{2 \cdot r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}}{\left(r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^2 + 2 \cdot r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

$$(M_2M_2M_2) = P_2 \cdot P_{22} \cdot P_{22} = \frac{P_{12} \cdot (1 - P_{21})^2}{P_{21} + P_{12}} = X_{M_2} \cdot \frac{\left(r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^2}{\left(r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^2 + 2 \cdot r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

Das **Markov-Modell 2. Ordnung** geht von einem Einfluss der letzten beiden insertierten Monomereinheiten auf das Kettenwachstum aus. Es sind hier acht Einzelreaktionen möglich und man erhält bei diesem Modell vier Copolymerisationsparameter.

Da die Daten in dieser Arbeit nach dem Markov-Modell 1. Ordnung modelliert wurden, wird an dieser Stelle auf eine umfassende mathematische Darstellung des Markov-Modells 2. Ordnung verzichtet.

Es seien nur die Copolymerisationsgleichung genannt, wie sie von Alfrey, Merz und Goldfinger aufgestellt wurde, sowie die Copolymerisationsparameter<sup>[121]</sup>:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_{12} + a \cdot (1 + r_{11} \cdot a)/(1 + r_{12} \cdot a)}{1 + (r_{12}/a) \cdot (1 + r_{22}/a)/(1 + r_{12}/a)}$$

mit  $a = \frac{[M_1]}{[M_2]}$        $r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}$        $r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}$        $r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}$        $r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}$

Ein weiteres Modell, das an dieser Stelle erwähnt werden soll, ist das TSAM-Modell („Two Sites Alternating Mechanism Modell“)<sup>[122]</sup>.

Wie beim Markov-Modell 1. Ordnung werden ein Einfluss der letzten insertierten Monomereinheit sowie zwei unterschiedliche Katalysatorseiten angenommen.

---

Das TSAM-Modell setzt eine Insertion unter Kettenwanderung ohne die Möglichkeit der Isomerisierung voraus. Auch auf eine mathematische Darstellung dieses Modells soll in dieser Arbeit verzichtet werden, da dieses Modell nur Bedeutung bei Katalysatoren mit zwei diastereotopen Koordinationsseiten besitzt.  $C_1$ -symmetrische Katalysatoren wurden jedoch für Copolymerisationen in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt.

## 5. AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei relativ unterschiedliche Bereiche aus dem Gebiet der Polyolefinsynthese bearbeitet.

Von der Basell Polyolefin GmbH wurden im Rahmen einer Industriekooperation sechs Donor-substituierte Halbsandwich-Chrom-Komplexe zur Verfügung gestellt, deren Polymerisationsverhalten gegenüber Propen zu untersuchen und zu interpretieren war; zwecks eines tieferen Einblickes in mechanistische Aspekte wurden zudem Polymerisationen mit 1-Buten durchgeführt.

Chrom ist ein Element, welches in der heterogenen Katalyse seinen festen Platz besitzt. Ähnlich den Metallocenen zur klassischen Ziegler-Natta-Katalyse, so sind die Organo-Chrom-Verbindungen zu besagten heterogenen Chrom-Katalysatoren zu sehen. Die heterogenen Chromoxid-Systeme in der Ethen-Polymerisation führen gewöhnlich zu Polymeren mit relativ hohen Molmassen und zeigen sich gegenüber einer Molmassenkontrolle durch Wasserstoff sehr unempfindlich, so dass keine einfache Molekulargewichtskontrolle möglich ist.<sup>[123]</sup> Oder aber es werden in der Literatur heterogene Chrom-Systeme genannt, welche eine Ethen-Oligomerisation bewirken.<sup>[124,125]</sup>

Als der sich nahezu aufdrängende nächste Schritt nach den wirtschaftlich erfolgreichen heterogenen Chrom-Katalysatoren ist die Synthese von löslichen Single-Site-Chrom-Katalysatoren zu sehen, mit der Zielsetzung, Katalysatoren zu erhalten, die über eine unterschiedliche Ligandenstruktur und eine gute Ansprechbarkeit durch Wasserstoff ein gezieltes Polymerdesign sowie eine Regelung der Polymerisationsaktivität gestatten. Während man hierüber auch die Metallocene charakterisiert, zeigen die noch relativ jungen Organo-Chrom-Komplexe diesen gegenüber einige deutliche Vorteile: Die Synthese ist vergleichsweise einfach und sehr geradlinig; zudem reagieren die Chrom-Verbindungen nicht ganz so sensitiv auf Sauerstoff wie die Metallocene.

In Abbildung 5.1 ist ein möglicher Syntheseweg angegeben, wie sich allgemein Chrom-Komplexe der verwendeten Art synthetisieren lassen.<sup>[126]</sup>

Das 6,6-Dialkylfulven reagiert mit 2-Methylpyridyllithium zu einem Pyridyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Nach anschließender Hydrolyse und gegebenenfalls Reinigung des Liganden wird dieser lithiiert und mit dem Tetrahydrofuran-Addukt von Chrom(III)-chlorid in THF zum Halbsandwich-Chrom-Komplex umgesetzt.

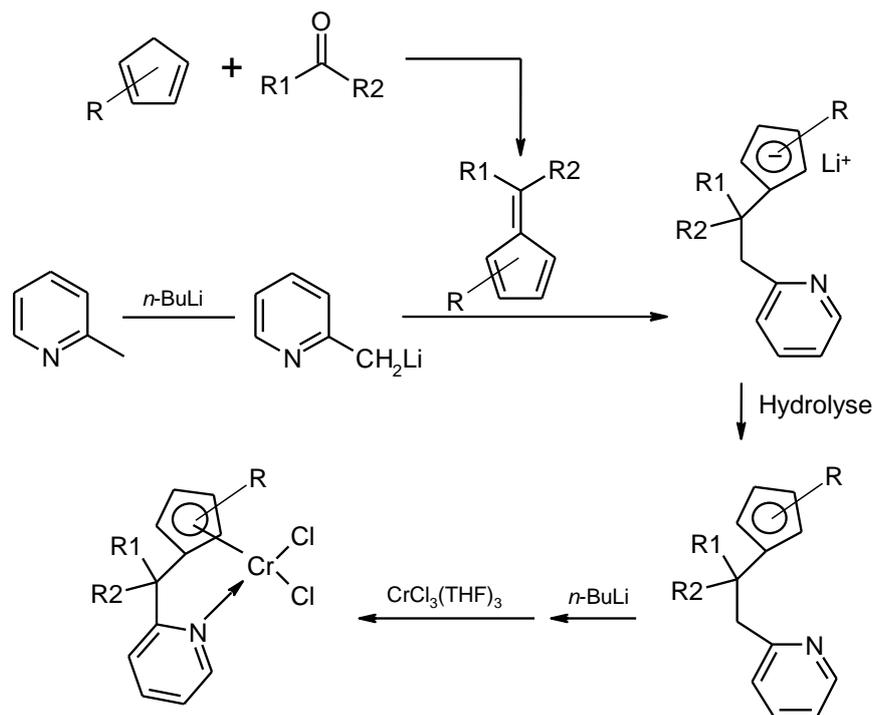


Abbildung 5.1: Allgemeiner Syntheseweg Pyridyl-substituierter Halbsandwich-Chrom-Komplexe.

Zusätzlich können Polyethene, welche mit geträgerten Chromoxid-Katalysatoren erhalten werden, bemerkenswerte Anteile an Langkettenverzweigungen enthalten, welche einen erheblichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften eines Polymeren besitzen, wodurch die Prozessierbarkeit positiv beeinflusst wird.<sup>[127]</sup>

So wäre es folglich eine interessante Eigenschaft für Single-Site-Chrom-Katalysatoren, wenn diese bei bestimmter Ligandenstruktur zudem die Entstehung von Langkettenverzweigungen bewirken würden.

Während bei dem Projekt mit der Basell Polyolefin GmbH die Katalysatoren, d.h. der Einfluss der Ligandenstruktur, im Mittelpunkt standen, waren bei den beiden Projekten mit der Evonik Oxeno GmbH die Comonomere selbst im Mittelpunkt.

Während der Diplomarbeit wurden Copolymerisationen von Ethen mit dem bisher in der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation kaum untersuchten Monomer 3-Methyl-1-buten durchgeführt. Hierbei hatte sich gezeigt, dass bereits geringe Einbauraten dieses Monomers in die Polymerkette einen signifikanten Einfluss auf die Polymereigenschaften besitzen. So bewirkt schon ein geringer Anteil von etwas über 1 mol% des 3-Methyl-1-buten in der Kette eine Absenkung der Schmelztemperatur des Polyethens auf etwa 120°C. In Anlehnung an diese Arbeiten sollte darauffolgend der Einfluss dieses Comonomers auf die Polymereigenschaften in der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisation untersucht werden.

Soweit bekannt, lagen bis dato keine Veröffentlichungen über die Copolymerisation von Propen mit 3-Methyl-1-buten vor.

Aus diesen Untersuchungen entstand die Idee, ein weiteres sterisch gehindertes Monomer in der Copolymerisation mit Propen zu verwenden. Die Wahl fiel hierbei auf Norbornen, da dieses als cyclische Verbindung aus einer anderen Gruppe stammt und da in der Copolymerisation mit Ethen Materialien mit bemerkenswerten Eigenschaften resultieren (vgl. Abschnitt 7.1.2).

Die Anzahl bisher erschienener Artikel ist begrenzt und anstatt auf umfassenden Copolymerisationsreihen lag der Schwerpunkt bisher auf der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung einschließlich der Problematik der Einbaubestimmung von Propen/Norbornen-Copolymeren.

Die Copolymerisationen von Propen mit den sterisch gehinderten Monomeren wurden mit einem  $\text{C}_2$ - und einem  $\text{C}_s$ -symmetrischen Metallocen in Kombination mit MAO katalysiert, um neben dem Einfluss auf Aktivität, Molmassen und thermisches Verhalten zudem einen Effekt auf die Taktizität beobachten zu können.

Als dritter Bereich wurde die Copolymerisation von Ethen mit linearen und im Vergleich mit dazu isomeren ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten  $\alpha$ -Olefinen untersucht. Es handelte sich bei den Comonomeren um 1-Hexen bzw. 4-Methyl-1-penten sowie 1-Octen bzw. 6-Methyl-1-hepten.

Die Evonik Oxeno GmbH hat einen eleganten Prozess zur Herstellung ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigter  $\alpha$ -Olefine patentiert.<sup>[128]</sup> Da sich für Olefine ein wichtiger Markt in der Polymerisation erschließt, waren zwecks Abschätzung der Absatzmöglichkeiten für die Evonik Oxeno GmbH entsprechende Copolymerisationen durchzuführen. Es sollte dabei der Einfluss der Comonomere auf die Polymerisationsaktivität sowie die Polymereigenschaften Comonomergehalt, Molmassen und thermisches Verhalten analysiert werden. Im Rahmen dieses Projektes sollten erstmals Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere synthetisiert werden. Die anderen Copolymere sind bereits zwar intensiv (Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere allerdings eher überschaubar) untersucht worden, doch ermöglichen die verfügbaren Daten keinen einfachen, direkten Vergleich. Daher sollte im Rahmen dieses Projektes ein Katalysator für alle Copolymerisationen gewählt und die Polymerisationsbedingungen sollten möglichst vergleichbar gehalten werden.

## 6. $\alpha$ -OLEFIN-POLYMERISATIONEN MIT HALBSANDWICH-CHROM-KOMPLEXEN

### 6.1. Allgemeines

Heterogene Chrom-Katalysatoren, namentlich der Union Carbide<sup>[129]</sup> und der Phillips-Katalysator<sup>[35]</sup>, gehören zu den wichtigsten kommerziell eingesetzten Katalysatoren.

Die lawinenartige Forschung auf dem Gebiet der Metallocenkatalyse setzte bereits Ende der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts mit ersten Versuchen durch NATTA und BRESLOW ein und bis heute liegt eine Flut von Veröffentlichungen zur Katalysatorentwicklung und -optimierung sowie zur Metallocen-katalysierten Olefin-Polymerisation vor. Bis jedoch versucht wurde, die heterogenen Chrom-Katalysatoren mit den Metallocenen zu einem homogenen System zu kombinieren, sind einige Jahrzehnte vergangen.

Zwar synthetisierte zum Beispiel KARAPINKA bereits 1970 einen *Bis*(cyclopentadienyl)-chrom-Komplex, den er geträgert zur Polymerisation von Ethen verwendete<sup>[130]</sup>, aber erst 1998 - soweit bekannt - wurden weitere Polymerisationsversuche mit Chrom-Katalysatoren, beginnend mit den Arbeiten von JOLLY, unternommen.<sup>[131]</sup> Es handelte sich hier um Indenyl-, überwiegend jedoch Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexe mit einer Alkylamino- oder Alkylphosphinosubstitution mit Koordination zum Chrom, die in der Ethen-Polymerisation verhältnismäßig gute Aktivitäten zeigten. Das erhaltene lineare Polyethen wies Molmassen ( $M_w$ ) von über 200 000 g/mol bei einer Polydispersität von 4 bis 5 auf.<sup>[131]</sup>

Nach dem Patent wurde 2000 ein umfassender Bericht zu derartigen Chrom-Komplexen veröffentlicht mit detaillierten Ausführungen zur Katalysatorsynthese.<sup>[132]</sup>

Für den Komplex  $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$  wurde die Bindung des Stickstoffatoms an das Metallatom über Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Mit MAO als Cokatalysator stellte sich dieses System neben der Oligo- und Polymerisation von Ethen auch als sehr aktiv für die Copolymerisation heraus.

Es erschien im Jahre 2000 eine weitere Veröffentlichung von JOLLY und JENSEN, in welcher neben den Aminoalkyl-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysatoren weitere Komplexe ohne Brückenstruktur und detaillierte DFT-Berechnungen (DFT: Density Functional Theory) vorgestellt werden.<sup>[133]</sup>

2001 veröffentlichte dieselbe Gruppe einen Artikel zu dem Phosphinoalkyl-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex  $(\eta^1, \eta^5\text{-R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ , bei dem eine bemerkenswerte Abhängigkeit der Produkteigenschaften von der Substitution am Phosphoratom festgestellt wurde. DFT-Berechnungen haben hier ergeben, dass die

Aktivierungsenergie für einen Kettenwachstums- und einen Kettenabbruchsschritt an diesem Komplex für Ethen praktisch gleich ist, weshalb bei wenig anspruchsvollen Substituenten kurze Ketten in der Polymerisation entstehen. Bei einer sterisch anspruchsvollen Substitution, beispielsweise durch eine *tert*-Butyl-Gruppe, ist das Kettenwachstum ausreichend gegenüber dem Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydridtransfer favorisiert, d.h. es entstehen längere Ketten.<sup>[134]</sup>

Im gleichen Jahr erschien eine Publikation von ENDERS et al., in welcher Chrom-Komplexe mit Chinolin oder *N,N*-Dimethylanilin als Donorliganden vorgestellt wurden, dieses mit dem Ziel, die Temperaturstabilität bei hohen Polymerisationstemperaturen von über 80°C, welche industriell relevant sind, zu verbessern. Auch hier hat man als Ergebnis von Röntgenstrukturuntersuchungen die Anbindung des Stickstoffs an das Metallatom festgestellt. Das Chromatom liegt nicht zentral unter dem Cyclopentadienylring des  $\pi$ -Liganden, sondern ist leicht zum Donor hin verschoben. Mit einem Wert für die Aktivität von  $100 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}_{\text{Propen}}^{-1}$  hat sich gezeigt, dass die Polymerisation von Propen mit weitaus geringeren Aktivitäten verläuft als die von Ethen.<sup>[135]</sup>

IKEDA et al. haben Untersuchungen anderer Art durchgeführt. Halbsandwich-Chrom-Komplexe wurden auf Silica geträgert und für die Ethen-Polymerisation eingesetzt. Die höchsten Aktivitäten wurden bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und Trägerung erhalten mit Werten bis zu  $10^7 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .<sup>[136]</sup>

Weitere Untersuchungen in Richtung Katalysatorsynthese wurden durchgeführt. Hierbei wurden beispielsweise Monocyclopentadienyl-Chrom-Komplexe mit Dimethylanilin als Heteroliganden untersucht. Es wurden durch Variation der Brückensubstitution und der Substitution des Cyclopentadienylringes effektive Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen erhalten.<sup>[137]</sup> Auch Chrom-Systeme mit Pyridinyl-Seitenketten wurden verwendet.<sup>[138]</sup> Ebenso wurden zweikernige Systeme des Typs  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\{[(\text{C}_5\text{H}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{CrCl}_2\}_2$  synthetisiert und mit MAO als Cokatalysator zur Herstellung von hochmolekularem Polyethen eingesetzt.<sup>[139]</sup>

HOGANSON, DOREN und THEOPOLD haben funktionstheoretische Berechnungen zum Verständnis, warum der Union Carbide Katalysator zwar hochaktiv bei der Ethen-Polymerisation ist, bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen jedoch scheitert, vorgelegt.<sup>[140]</sup>

Das Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysatorsystem  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{THF})_2\text{CH}_3]\text{BPh}_4$  wurde hierbei als Modell für den Union Carbide Katalysator herangezogen. Demnach ist die Insertionsbarriere für das höhere Olefin bedeutend höher als für Ethen, zudem erfolgt eine schwache, reversible Anbindung des Monomers.

Die Zahl der Veröffentlichungen, die ab dem Jahr 2000 auf dem Gebiet der Halbsandwich-Chrom-Komplexe erschienen sind, ist überschaubar und stammt von einer Handvoll Forschungsgruppen. Besonderes Interesse an diesem Gebiet hat hierbei die Basell Polyolefin GmbH gezeigt, der überwiegende Teil erschienener Veröffentlichungen und vor allem der Patente beruht auf der Forschung von MIHAN et al..<sup>[141-156]</sup>

Es wurden eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Monocyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- und Heterocyclopentadienyl-Chrom-Komplexe synthetisiert. Dabei wurden häufig einzelne Polymerisationsergebnisse vorgestellt, die sich auf Homo- und Copolymerisationen von Ethen beziehen.

Und die Entwicklung dauert an.

## 6.2. Polymerisation von Propen

Von der Basell Polyolefin GmbH wurden sechs Chromkomplexe (**1-6**) zur Verfügung gestellt, um deren Polymerisationsverhalten gegenüber Propen zu untersuchen.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 6.1 bis 6.12) ist ein Überblick über die Ergebnisse für die einzelnen Katalysatoren gegeben, eine detailliertere Auflistung unter Einbeziehung der Reaktionsbedingungen findet sich im Anhang D. Molmassen der mit IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (**6**) erhaltenen Polymere wurden aufgrund eines Defektes des GPC-Gerätes mittels Viskosimetrie bestimmt; folglich handelt es sich bei den angegebenen Werten in diesem Fall um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem 2IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**1**)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}C$ .

$C_{Propen}$ [mol/L]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0.5	73	9200	1.6	-35.6
1.0	52	21800	1.8	-30.1
1.5	38	15200	1.8	-27.1
2.0	29	15400	1.7	-23.7
2.5	26	16400	1.5	-24.1

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem 3-But-3-enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (2)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}C$ .

<b>C<sub>Propen</sub></b> <b>[mol/L]</b>	<b>Aktivität</b> <b>[kg<sub>Pol</sub>·mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>·(mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>]</b>	<b>M<sub>w</sub></b> <b>[g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b> <b>[ ]</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>[°C]</b>
0.5	176	109200	1.7	-25.3
1.0	121	132600	1.7	-23.3
1.5	90	139000	1.8	-21.2
2.0	72	159100	1.7	-20.3
2.5	62	155900	1.6	-19.8

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem IndCMeBut-3-enCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (3)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}C$ .

<b>C<sub>Propen</sub></b> <b>[mol/L]</b>	<b>Aktivität</b> <b>[kg<sub>Pol</sub>·mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>·(mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>]</b>	<b>M<sub>w</sub></b> <b>[g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b> <b>[ ]</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>[°C]</b>
0.5	167	137100	1.7	-34.2
1.0	120	225000	1.8	-28.0
1.5	101	312800	2.0	-25.3
2.0	75	351000	2.1	-23.8
2.5	62	292300	2.0	-22.1

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}C$ .

<b>C<sub>Propen</sub></b> <b>[mol/L]</b>	<b>Aktivität</b> <b>[kg<sub>Pol</sub>·mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>·(mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>]</b>	<b>M<sub>w</sub></b> <b>[g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b> <b>[ ]</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>[°C]</b>
0.5	493	126100	1.8	-27.7
1.0	299	202000	1.9	-24.2
1.5	227	188900	1.8	-22.8
2.0	177	181800	1.8	-21.4
2.5	139	190700	1.9	-20.3

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}\text{C}$ .

$c_{\text{Propen}}$ [mol/L]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0.5	314	54700	1.6	-33.6
1.0	188	68400	1.6	-31.1
1.5	153	92100	1.6	-30.1
2.0	133	98100	1.6	-29.2
2.5	103	190100	1.6	-28.2

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Konzentrationsreihe mit dem Katalysatorsystem IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (6)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^{\circ}\text{C}$ .

$c_{\text{Propen}}$ [mol/L]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_{\eta}$ [g/mol]	$T_g$ [°C]
0.5	255	234200	-27.6
1.0	190	292400	-23.0
1.5	147	321800	-20.6
2.0	115	352900	-19.6
2.5	100	382700	-18.0

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem 2IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (1)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0	4	8700	1.5	-25.8
15	17	12400	2.0	-26.7
30	52	21800	1.8	-30.1
45	73	18600	1.7	-28.8
60	34	15400	1.6	-31.1

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem 3-But-3-enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (2)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0	22	59000	1.3	-14.4
15	107	133700	1.5	-19.1
30	121	132600	1.7	-23.3
45	87	130500	1.7	-28.4
60	68	92500	1.7	-31.1

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem IndCMeBut-3-enCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (3)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0	75	147900	1.2	-14.5
15	143	317400	1.8	-21.8
30	120	225000	1.8	-28.0
45	77	171700	1.8	-33.8
60	59	103100	1.8	-38.0

Tabelle 6.10: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0	38	94700	1.6	-15.3
15	86	160800	1.7	-18.1
30	299	202000	1.9	-24.2
45	177	162800	1.9	-29.4
60	170	116300	1.9	-34.0

Tabelle 6.11: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
0	36	54000	1.4	-27.7
15	220	139100	1.6	-28.4
30	188	68400	1.6	-31.1
45	145	48900	1.5	-32.8
60	84	28500	1.4	-37.4

Tabelle 6.12: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen der Temperaturreihe mit dem Katalysatorsystem IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (6)/MAO bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$ .

$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·(mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$M_\eta$ [g/mol]	$T_g$ [°C]
0	38	157900	-13.1
15	129	290500	-18.3
30	190	292400	-23.0
45	133	185700	-29.5
60	84	96800	-32.9

### 6.2.1. Polymerisationsbedingungen

Bei den sechs Komplexen, die in Verbindung mit MAO bezüglich ihres Copolymerisationsverhaltens gegenüber Propen zu untersuchen waren, handelt es sich um die in Abbildung 6.1 dargestellten Chrom-Verbindungen.

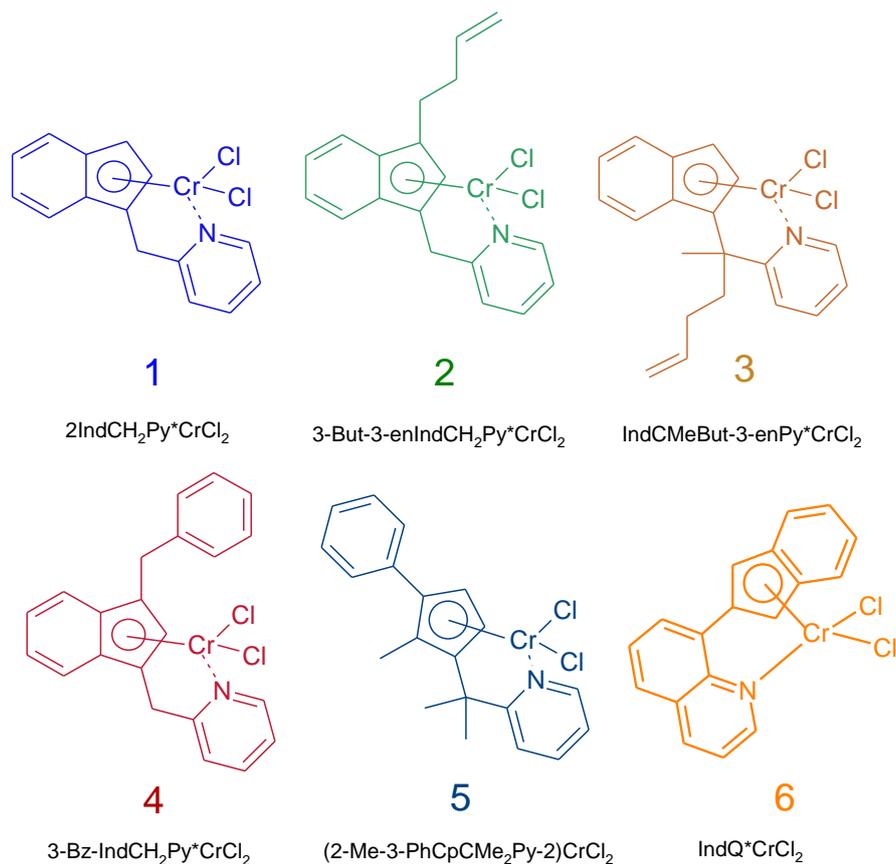


Abbildung 6.1: Von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellte Chrom-Komplexe.

Die Systeme (1-4) sind verschiedene Indenyl-Chrom-Verbindungen mit einer Pyridylgruppe als Donor mit Ligandenfunktion. Die Verbrückung der beiden Liganden erfolgt über eine Methylengruppe.

Bei System (1) handelt es sich um die unsubstituierte Form (im Folgenden so bezeichnet, wenn auch der Pyridyldonor bereits eine Substitution darstellt), de facto das Ausgangssystem der Komplexe (2-4). Die Komplexe (2) und (3) weisen jeweils eine Butenyl-Substitution auf, und zwar bei Komplex (2) in der 3-Position am Indenyl-Liganden, bei Komplex (3) in der Brücke, dieses neben einer Methylsubstitution. Bei Komplex (4) liegt ebenfalls in der 3-Position am Indenyl-Liganden eine Substitution vor; hierbei handelt es sich um eine Benzylgruppe.

Komplex (6) weist ebenfalls einen Indenyl-Liganden auf, dieser jedoch ist mit einem anderen Stickstoff-Donorliganden, einem Chinolyl-Rest, substituiert. Die Verbindung (5) ist der einzige Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex. Es handelt sich um ein stark substituiertes System mit mehreren Substitutionen sowohl in der Brücke als auch am  $\pi$ -Liganden.

Für jeden Katalysator wurde eine als im Folgenden so bezeichnete Konzentrations- und eine Temperaturreihe erstellt.

Im Rahmen der Konzentrationsreihe, durchgeführt bei 30°C, wurde die Monomerkonzentration, also die Konzentration des Propens im Ansatz, von 0.5 zu 2.5 mol/L in Schritten von 0.5 mol/L variiert.

Der Einfluss der Polymerisationstemperatur wurde im Temperaturbereich von 0 bis 60°C in 15°C-Schritten bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L in einer Temperaturreihe untersucht.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Aluminium zu Chrom-Verhältnisses über Variation der MAO-Menge (200, 300, 400 mg) überprüft.

Um eine direkte Vergleichbarkeit aller sechs Katalysatoren sicherzustellen, um somit auf eventuelle Struktur-Wirkungs-Beziehungen schließen zu können, wurden für alle Katalysatoren die gleichen Polymerisationsbedingungen eingehalten.

Die Polymerisationsbedingungen im Überblick können Tabelle 6.13 entnommen werden.

*Tabelle 6.13: Polymerisationsbedingungen für die Konzentrations- und die Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit den von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Komplexen (1-6).*

	Konzentrationsreihe	Temperaturreihe
<b>Temperatur</b>	30°C	0, 15, 30, 45, 60°C
<b>c<sub>Propen</sub></b>	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mol/L	1 mol/L
<b>Toluol</b>	200 mL	200 mL
<b>MAO</b>	200 mg	200 mg
<b>n<sub>Kat</sub></b>	1 · 10 <sup>-2</sup> mmol	1 · 10 <sup>-2</sup> mmol
<b>t<sub>Poly</sub></b>	2h	2h

### 6.2.2. Copolymerisation bei verschiedenen Propenkonzentrationen

Mit den Komplexen (1-6) wurden Polymerisationsexperimente mit Propen als Monomer in unterschiedlichen Propenkonzentrationen unter Konstanthaltung sonstiger Polymerisationsbedingungen durchgeführt. Dabei sollte der Einfluss der Monomerkonzentration auf die Aktivität sowie die Polymereigenschaften Mikrostruktur, Molmassen und Glasübergangstemperaturen untersucht werden.

### 6.2.2.1. Aktivitäten

In Abbildung 6.2 sind die erzielten Aktivitäten in Abhängigkeit von der Propenkonzentration dargestellt.

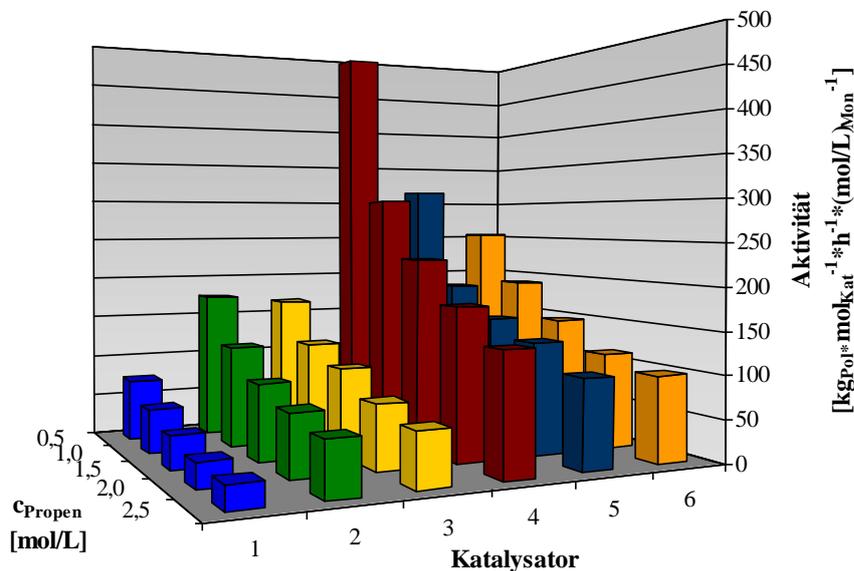


Abbildung 6.2: *Aktivität in Abhängigkeit von der Propenkonzentration bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C für die verschiedenen Chrom-Komplexe (1-6).*

Für alle Chrom-Komplexe zeigt sich qualitativ bezüglich der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration dasselbe Bild: Mit steigender Propenkonzentration im Ansatz erfolgt eine Aktivitätsabnahme, wenn die Aktivität in der üblichen Einheit  $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}]$  berechnet wird. Allerdings ist bei Nichteinbeziehung der Monomerkonzentration für die Aktivitätsangabe zunächst, bis etwa 1.5 oder 2 mol/L, sehr wohl ein leichter Anstieg zu registrieren; dann divergieren die Aktivitäten mit noch höherer Monomerkonzentration gegen für die verschiedenen Chrom-Komplexe unterschiedliche Werte (vgl. Anhang A, Tabelle A.13). In diesem Zusammenhang wurde vorgeschlagen, dass eine Monomerversorgung bei dem niedrigen Produktivitätsniveau keinen Engpassfaktor darstelle; dieses stimmt jedoch nicht für den Bereich geringerer Monomerkonzentrationen, lässt man die Monomerkonzentration bei der Berechnung der Aktivität unberücksichtigt, da hier sehr wohl ein Anstieg der allgemeinen Aktivität bemerkbar ist. Allerdings kann genannte Begründung in eingeschränkter Form durchaus zum Teil zutreffend sein, neben vielleicht anderen Faktoren.

Jedenfalls ist das Verhalten, dass eine Aktivitätsabnahme mit steigender Monomerkonzentration bei Berücksichtigung der Monomerkonzentration erfolgt, ungewöhnlich, und zwar so ungewöhnlich, dass es im Rahmen der Literaturrecherche zur vorliegenden Arbeit kaum gelungen ist, eine Literaturquelle zu finden, in welcher von selbigen Zusammenhängen berichtet wird; Kiesewetter allerdings hat für die Polymerisation von 1-Buten mit ( $\alpha$ -Diimin)nickel-Komplexen einen ähnlichen Verlauf beobachtet.<sup>[262]</sup> In der Regel findet man bei Homopolymerisationen bei nicht zu großen Monomerkonzentrationen nur ein Ansteigen oder irgendwann eine Stagnation der Aktivität mit steigender Monomerkonzentration. Bei hohen Monomerkonzentrationen allerdings kann eine Diffusionskontrolle durchaus eine Rolle spielen, dann nämlich, wenn z.B. eine Reaktion im Batch-Verfahren betrieben wird, die Aktivität an sich hoch ist und mit zunehmender Reaktion die Viskosität ansteigt, was in erster Linie dazu führt, dass neue Monomermoleküle das aktive Zentrum weniger schnell erreichen. Da jedoch bereits eine Propenkonzentration von 1 mol/L zu einer niedrigeren Aktivität führt (bei der Angabe in  $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}]$ ), kann diese Ursache ausgeschlossen werden. Selbst bei der höchsten gewählten Monomerkonzentration, bei 2.5 mol/L, hielt sich die beobachtete Viskositätszunahme in einem für die Reproduzierbarkeit akzeptablen Bereich. Es mag folglich eher sein, dass mit zunehmender Monomerkonzentration die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren anfänglich zunehmend besser ausgenutzt wird, daher die Aktivitätszunahme bei Angabe in  $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$ . Wenn nun aber die volle Leistungsfähigkeit der Systeme erreicht ist, und ab einer gewissen Monomerkonzentration bei der geringen Produktivität ausreichend Monomermoleküle zur Verfügung stehen, um insertiert zu werden, sollte die Aktivität an dieser Stelle stagnieren, wenn man sie in  $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$  angibt.

Eine weitere denkbare Erklärung ist, dass mit steigender Propenkonzentration eine zunehmende Verdrängung des Donorsubstituenten vom Metallzentrum, dem Chrom, erfolgt. Nun kann man zum einen vermuten, dass ein Propen-Molekül diese Bindungsstelle besetzt, wodurch die Insertionsbarriere für Propen-Moleküle an diesem System so stark ansteigt, dass eine weitere Insertion stark erschwert wird.

Zum anderen kann man vorschlagen, dass die Nähe des Donorliganden zum Chrom, des Pyridylrestes bzw. Chinolylrestes in den vorliegenden Fällen, erforderlich für höhere Aktivitäten ist. Für diesen Fall sprechen auch die DFT-Berechnungen von Jolly, Jensen und Angermund, die für Ethen-Polymerisationen mit unverbrückten Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysatoren zeigen, dass nicht der Insertionsschritt der Flaschenhals beim Kettenwachstum ist, sondern die Präsenz des Donorliganden in der inneren Koordinationssphäre des Chrom-

Atoms entscheidend ist. Demnach erfolgt bei freien Donoren vermutlich in Gegenwart von MAO und eines Lösungsmittels die Dissoziation des Liganden vom Metallatom; eine Brücke zwischen dem Donor und dem  $\pi$ -Liganden könne dieses Problem umgehen.<sup>[133]</sup> Es stellt sich hier die Frage, ob die Brücke alleine ausreichend ist, um diese Nähe sicherzustellen.

Allerdings gibt es ein Argument, welches gegen eine Verdrängung wie beschrieben spricht: Nach dem HSAB-Prinzip (Hard and soft acids and bases; PEARSON, 1968) sollte die Wechselwirkung zwischen dem Chromatom und dem Stickstoffatom deutlich stärker sein als zwischen dem Chromatom und dem Olefin, welche bei einer Verdrängung des erstgenannten bestehen sollte, denn da das Alken nach diesem Prinzip eine sehr weiche Base darstellt, „passt“ das Chromatom (harte Säure) besser zum Pyridylliganden, welcher einen Grenzfall darstellt.<sup>[157]</sup>

Als weitere - vielleicht auch zusätzliche - plausible Erklärung lässt das Aktivitätsverhalten der Komplexe in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration auf einen mit steigender Monomerkonzentration zunehmenden Anteil von 2,1-Insertionen schließen. Zur Neigung der Chrom-Katalysatoren zu Abweichungen von der regulären 1,2-Insertion gibt die Polymerisation von 1-Buten deutlichen Aufschluss (Abschnitt 6.3.3.2). Demnach zeigt sich für die Chrom-Komplexe ein hoher Anteil an 2,1-Insertionen.

Nähere Betrachtung der Aktivität in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration zeigt, dass das unsubstituierte System (**1**) mit einem Maximalwert der Aktivität von  $73 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei einer Propenkonzentration von 0.5 mol/L das am wenigsten aktive ist. Von allen Katalysatoren am aktivsten zeigt sich das Benzyl-substituierte System (**4**) mit einer fast 7-fach höheren Aktivität von  $493 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei derselben Propenkonzentration.

Die beiden Butenyl-substituierten Komplexe (**2**) und (**3**) liegen mit annähernd gleichen Aktivitäten ( $176$  bzw.  $167 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei  $c_{\text{Propen}} = 0.5 \text{ mol/L}$ ) zwischen den beiden Systemen. Wesentlich höher wiederum sind die Aktivitäten für das Nicht-Indenyl-System (**5**) und das Chinolyl-substituierte System (**6**), wenngleich diese auch nicht an den Benzyl-substituierten Indenyl-Chrom-Komplex (**4**) heranreichen. Bemerkenswert ist an System (**6**), an sich auch „unsubstituiert“, sieht man von dem Donorliganden ab, dass lediglich ein Austausch des Pyridylrestes mit Methylenverbrückung gegen eine sperrigere und starrere Chinolylgruppe zu einer starken Aktivitätssteigerung führt und bei einer Propenkonzentration von 0.5 mol/L immerhin ein Wert von  $255 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  erreicht wird. Es wird vermutet, dass dieses darauf zurückzuführen ist, dass

hierdurch die Präsenz des Donors, also des Stickstoffatoms, in der Koordinationssphäre des Chroms besser sichergestellt wird, bzw. dass der Abstand Donor-Metallatom optimiert ist. Während der Polymerisationen wurde der Monomerfluss, d.h. der Propenverbrauch, über einen Mass-flow-Controller mit verbundenem Datenlogger verfolgt. Neben Hinweisen auf die Stabilität des Katalysators während der Polymerisationsdauer erhält man hierdurch bereits Aufschluss über die Leistungsfähigkeit des Systems sowie den Zeitpunkt der Aktivierung. In Abbildung 6.3 sind beispielhaft anhand des Komplexes  $\text{IndCMeBut-3-enCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**3**) die Propen-Verbrauchskurven bei verschiedenen Monomerkonzentrationen wiedergegeben, wie sie qualitativ - nur mit unterschiedlichen Maximalmonomerflüssen - auch für die anderen Chrom-Komplexe erhalten wurden.

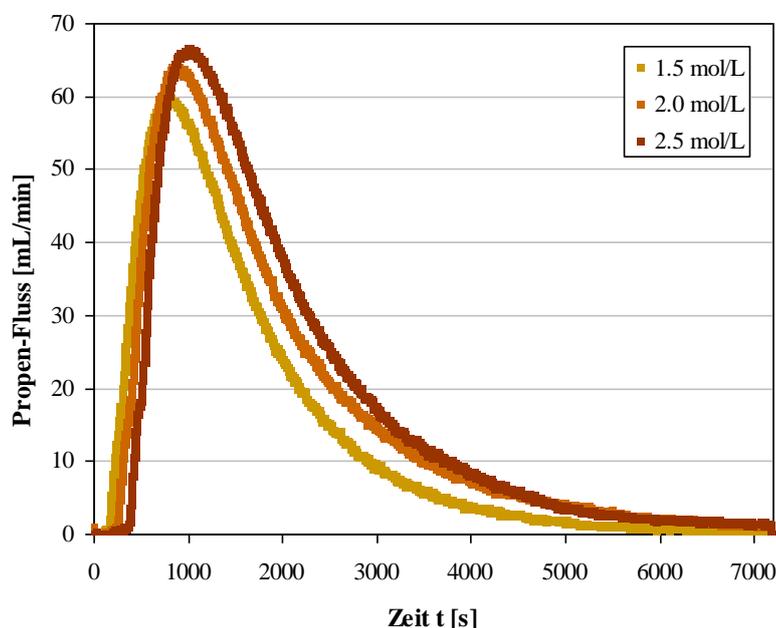


Abbildung 6.3: *Propen-Fluss bei den Polymerisationen bei 30°C und verschiedenen Monomerkonzentrationen im Ansatz für das Katalysatorsystem  $\text{IndCMeBut-3-enCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**3**)/MAO.*

Wie man der Abbildung entnehmen kann, nimmt der Propen-Verbrauch mit steigender Monomerkonzentration zu. Diese Zunahme ist allerdings nur so hoch, dass bei Normierung auf die Monomerkonzentration eine Aktivitätsabnahme beobachtet wird.

Zudem lässt sich feststellen, dass mit steigender Propenkonzentration im Ansatz eine spätere Aktivierung stattfindet. In Abbildung 6.4 ist ebenso der Propenverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Hierbei wurde der Chrom-Komplex (**2**) beispielhaft für die anderen substituierten Indenyl-Chrom-Komplexe gewählt. Für die substituierten Indenyl-Chrom-Komplexe einschließlich des substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexes (**5**) sowie

für den Komplex (6) mit dem Chinolyl-Donorliganden zeigt sich der gleiche Verlauf: Eine rasche Zunahme des Propen-Flusses bis zum Erreichen des Maximalwertes und anschließend ein relativ rascher Abfall. Für das unsubstituierte Indenyl-Chrom-System (1) hingegen, welches allerdings die niedrigsten Aktivitäten gezeigt hat, wird erst allmählich der maximale Propenfluss erreicht; dieses System deaktiviert jedoch nicht so schnell wie die anderen, im Gegenteil, über den beobachteten Zeitraum bis zu einer Polymerisationsdauer von 2 Stunden bleibt der Propenverbrauch annähernd konstant.

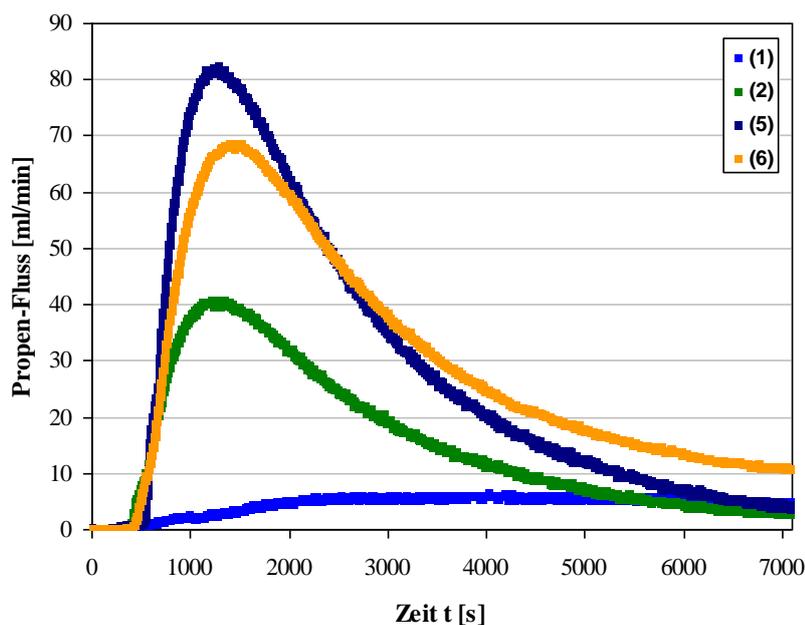


Abbildung 6.4: Propen-Fluss für einige Polymerisationen, die mit verschiedenen Chrom-Komplexen bei einer Propenkonzentration von 2.5 mol/L und einer Polymerisationstemperatur von 30°C durchgeführt wurden.

Optimal verhält sich jedoch keines der sechs Systeme, denn wünschenswert wäre eine schnelle Aktivierung mit einer hohen Aktivität und gleichzeitig hohen Stabilität des Katalysatorsystems, d.h. Konstanz des Propenverbrauches, über die Polymerisationsdauer.

#### 6.2.2.2. Mikrostruktur

In Abbildung 6.5 ist ein  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum sowie ein gewöhnliches  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines ataktischen Polymers, welches mit dem Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex (5) bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L und einer Temperatur von 30°C hergestellt wurde, zu sehen. Die Plausibilität dieser hier erstmals vorgeschlagenen Signalzuordnung, welche sich an der zusätzlich im Internet verfügbaren Dateninformation zu einer Veröffentlichung zu einem anderen Thema orientiert, wurde

anhand des DEPT-Spektrums überprüft.<sup>[158]</sup> Im Laufe der Untersuchungen haben sich stufenweise neue Erkenntnisse ergeben, wobei darauf Wert gelegt wurde, diesen allmählichen Prozess der Spektreninterpretation im Rahmen dieser Arbeit darzustellen. Eine endgültige Signalzuordnung findet sich in Abschnitt 6.4.

Mit „B<sub>1</sub>“ ist das Kohlenstoffatom der Methylgruppe einer Methylverzweigung bezeichnet. „B<sub>1</sub><sup>\*</sup>“ steht stellvertretend für einen Verzweigungspunkt, d.h. für das Methinkohlenstoffatom einer aus der Hauptkette ragenden Methylverzweigung. Die griechischen Buchstaben „ $\alpha$ “, „ $\beta$ “, „ $\gamma$ “ und „ $\delta$ “ geben die Entfernung an, in der sich ein sekundäres Kohlenstoffatom, das einer Methylengruppe, von einer Verzweigung befindet. Folglich bezeichnet „ $\alpha\alpha$ “ eine Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zu zwei Verzweigungspunkten. „ $\delta\delta$ “ hingegen meint das Kohlenstoffatom einer Methylengruppe, das einen Abstand von mindestens drei dazwischen liegenden Methylengruppen zum nächsten Verzweigungspunkt in beide Richtungen aufweist.

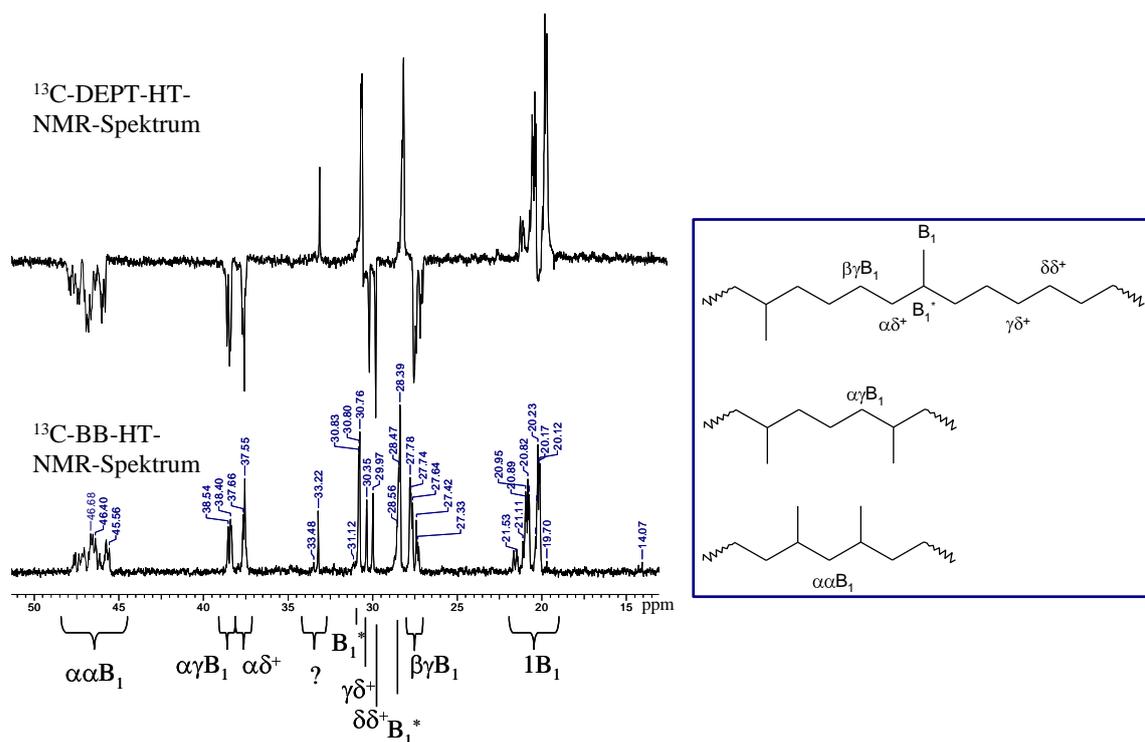


Abbildung 6.5: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eines Polymers, das mit (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO bei einer Monomerkonzentration von 1 mol/L und einer Polymerisationstemperatur von 30°C erhalten wurde. Der obere Teil der Abbildung zeigt ein DEPT-Spektrum, während es sich bei dem unteren Teil um ein gewöhnliches <sup>1</sup>H-Breitband-entkoppeltes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum handelt. Weiterführende Untersuchungen gestatteten schließlich auch eine Zuordnung an dieser Stelle noch nicht zuzuordnender Signale und eine Aufspaltung des hier als „ $\beta\gamma B_1$ “ bezeichneten Signales in „ $\beta\gamma B_1$ “ und „ $\beta\delta B_1$ “ sowie für diesen Chrom-Komplex eine abweichende Bezeichnung des Signals „ $\alpha\gamma B_1$ “ durch „ $\alpha\delta B_1$ “ (vgl. Abschnitt 6.4).

Das Signal bei etwa 33.2 ppm (sowie 33.5 ppm), benannt mit „?“, ließ sich hierbei zunächst nicht eindeutig zuordnen. Aus dem DEPT-Spektrum war zu erkennen, dass es sich um ein Methyl- oder ein Methinkohlenstoffatom handeln muss; ein Methylenkohlenstoffatom kann ausgeschlossen werden. Aufgrund der chemischen Verschiebung muss es sich um ein Methinkohlenstoffatom, folglich um ein Verzweigungssignal, handeln. Eine Langkettenverzweigung jedoch erscheint unwahrscheinlich; weitere, hierfür entscheidende Signale fehlen, welche in Spektren aus Veröffentlichungen, die sich mit der in-situ Polymerisation von Propen-Makromeren beschäftigen, zu finden sind.<sup>[159,160]</sup>

Laut WENG et al. und SHIONO et al. müsste es drei Signale zwischen 44 und 45 ppm geben, welche auf  $C_a$ ,  $C_b$  und  $C_c$  zurückzuführen sind, die Kohlenstoffatome direkt um den Verzweigungspunkt einer Langkettenverzweigung, wobei  $C_a$  und  $C_b$  die beiden Kohlenstoffatome in der Hauptkette und  $C_c$  das erste Kohlenstoffatom der Verzweigung vom Verzweigungskohlenstoff aus betrachtet, ist.

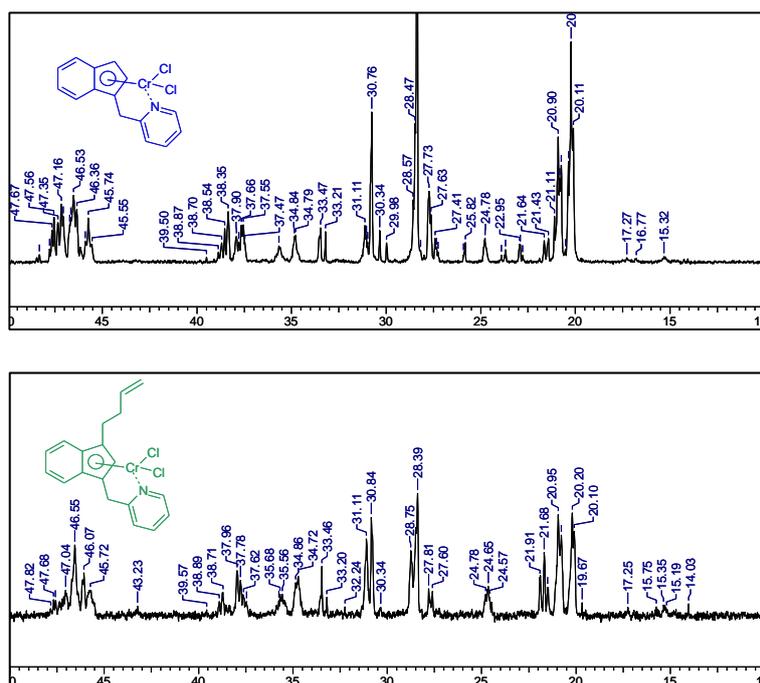
Zweiflerisch ließe sich nun formulieren, dass die entsprechenden Signale in der Signalansammlung zwischen 45 und 48 ppm liegen, da es sich hierbei schließlich um Methylenkohlenstoffatome handelt. Doch schon die Intensität des Signals bei 33.2 ppm und ein damit verbundener enormer Anteil an Langkettenverzweigungen lässt das Vorliegen solcher unwahrscheinlich erscheinen. Zudem wurde das Signal des Verzweigungskohlenstoffatoms von Weng et al. bei 31.74 ppm detektiert; ein nicht unerheblicher Unterschied, zumal dieser Wert für das Verzweigungskohlenstoffatom mit der Beobachtung von SHIONO et al. übereinstimmt. Hinzu kommt, dass auch die Polymere, die mit den Katalysatoren (2), (3), (4) und (6) erhalten wurden, besagtes Signal zeigen. Das Signal  $S_{\delta\delta}$  allerdings ist in diesen Fällen sehr schwach ausgeprägt, bzw. nicht detektierbar.

Es gilt als wahrscheinlicher, dass es sich vielmehr um ein weiteres Signal für  $B_1^*$  handelt, d.h. um einen Verzweigungskohlenstoff zu einer Methylgruppe hin. Die unterschiedliche chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist dadurch erklärbar, dass es Methylgruppen gibt, die wie bei durch reguläre 1,2-Insertion entstandenem Polypropen lediglich durch jeweils eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe getrennt sind, und solche, zwischen denen sich aufgrund des „Chain runs“  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmente ( $n > 1$ ) befinden.

Ein Vergleich der Spektren verschiedener Propen-Polymerisationsprodukte, die mit den sechs Chrom-Komplexen bei denselben Reaktionsbedingungen erhalten wurden, ist anhand der Abbildung 6.6 möglich. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung für die Indenyl-Chrom-Komplexe, unabhängig von der Art der Substitution am  $\pi$ -Liganden, wobei die Indenyl-Chrom-Komplexe gegenüber dem Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex zusätzliche

Signale bei 24.7 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>) und 43.3 bis 44.8 ppm (CH<sub>2</sub>) zeigen, wohingegen die Signale bei 30.4 und 30.0 ppm (S<sub>γδ+</sub> und S<sub>δδ+</sub>) fehlen oder nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. Das unsubstituierte System (**1**) hingegen zeigt sehr wohl die Signale für S<sub>γδ+</sub> und S<sub>δδ+</sub>, wenn auch deren Anteil an allen Kohlenstoffatomen des Polymers geringer ist als bei dem, welches mit dem Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysator (**5**) erhalten wurde. Zudem ist bei den Polymeren, die mit Katalysator (**5**) erhalten wurden, das Signal für T<sub>βd</sub> (30.8 ppm) sehr stark ausgeprägt, ein Signal für T<sub>βγ</sub> (31.1 ppm) ist nur sehr schwach vorhanden. Dieses ist aber im Falle der Polymere, die mit allen anderen Chrom-Komplexen erhalten wurden, ebenfalls mit einem hohen Anteil beteiligt. Das Signal T<sub>βγ</sub> weist darauf hin, dass alle Chrom-Komplexe außer Katalysator (**5**) zu einem hohen Anteil von 1,2-Insertionen mit anschließenden 2,1-Insertionen ohne nachfolgenden „Chain run“ tendieren. Dieses konnte durch Vorliegen deutlicher Signale für S<sub>αβ</sub>, deren Zuordnung zu diesem Zeitpunkt noch nicht gelungen war, bestätigt werden. Folglich macht sich beim Chinolyl-substituierten Indenyl-Chrom-System (**6**) ebenso wie bei den Indenyl-Chrom-Komplexen (**2-4**) der „Chain run“, also die Kettenisomerisierung innerhalb der wachsenden Polymerkette, längst nicht so stark bemerkbar wie beim Cyclopentadienyl-Chrom-System (**5**), obschon durchaus „Chain run“ stattfindet (Informationen zu dem Begriff des „Chain runs“ unter 6.3.1).

Die „Chain straightening“-Tendenz für das unsubstituierte Indenyl-Chrom-System (**1**) scheint hingegen dazwischen zu liegen. Zudem sind zwischen  $\delta = 22$  und 25 ppm im Falle des Komplexes (**1**) noch weitere Signale sichtbar, welche aufgrund der geringen Molmassen möglicherweise auf Endgruppen zurückzuführen sind.



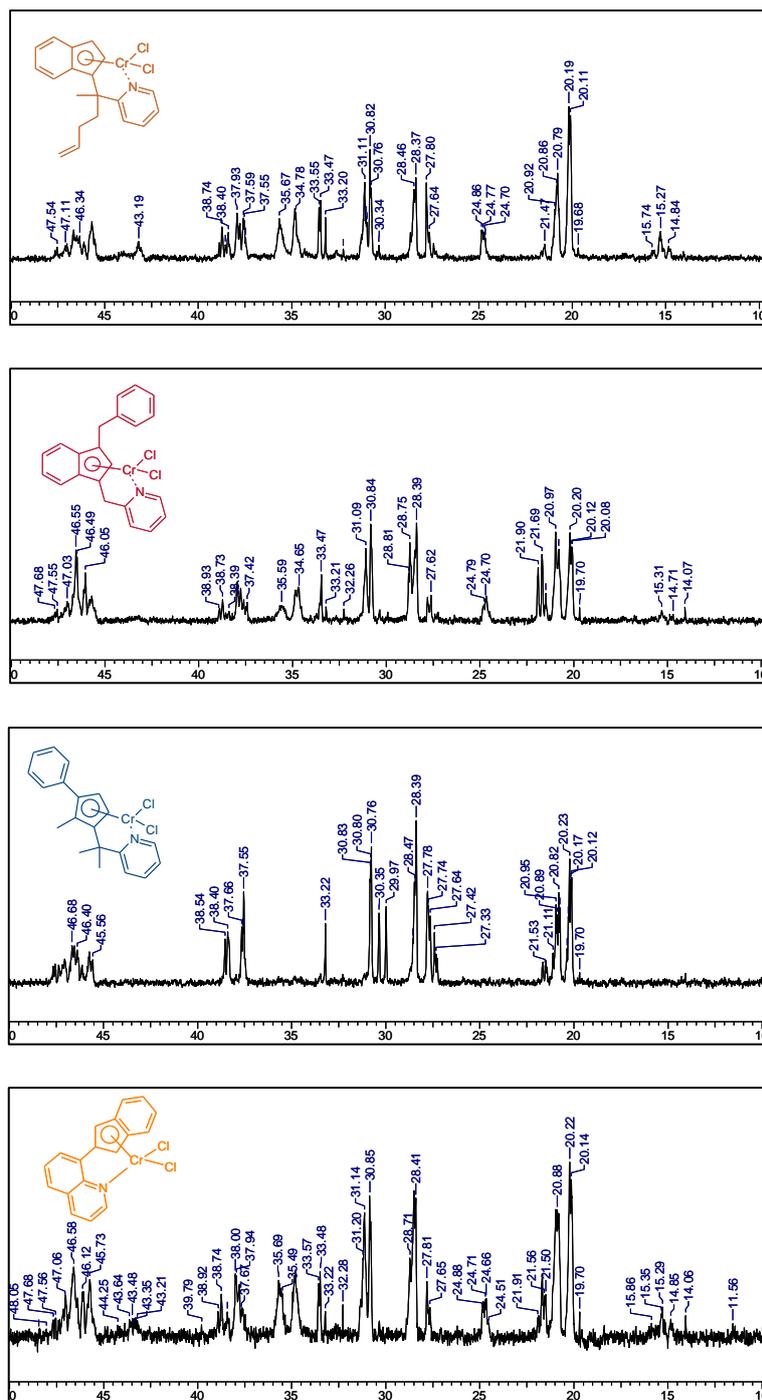


Abbildung 6.6: *Abbildung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere, welche mit den sechs Chrom-Komplexen/MAO bei  $30^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration von  $1\text{ mol/L}$  hergestellt wurden.*  
<sup>a</sup> Skala in ppm.

Im Rahmen der Behandlung der Frage, ob Langkettenverzweigungen vorliegen oder nicht, wurde die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie herangezogen. Die Entstehung von Langkettenverzweigungen setzt nämlich das Vorhandensein hoher Anteile vinylicher Endgruppen voraus.

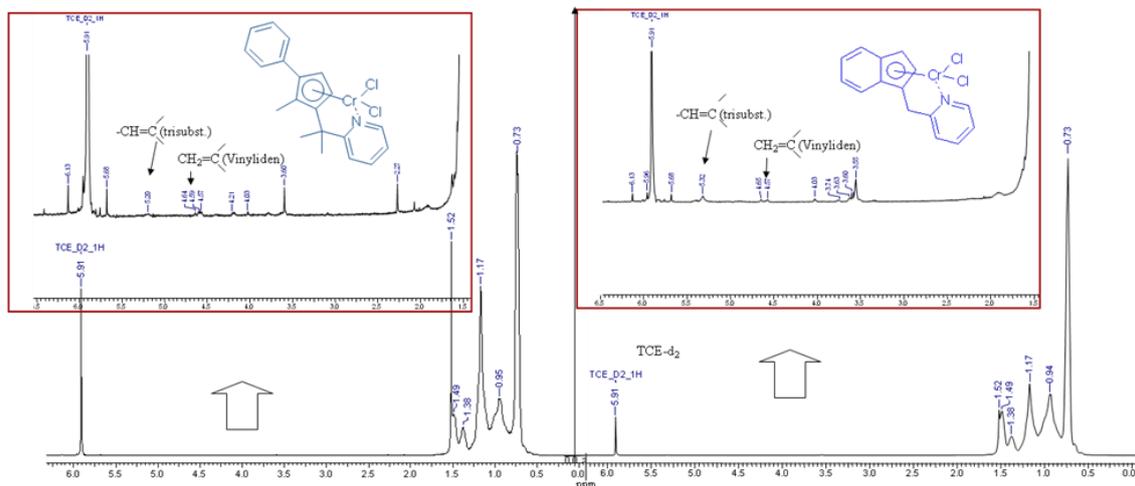


Abbildung 6.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zweier Polymere, die bei  $30^\circ\text{C}$  bei einer Propenkonzentration von  $1\text{ mol/L}$  mit den Systemen  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**)/MAO und  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**)/MAO erhalten wurden.

In Abbildung 6.7 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zweier Propen-Polymerisationsprodukte dargestellt, die zum einen mit dem unsubstituierten Indenyl-Chrom-System (**1**), zum anderen mit dem stark substituierten Monocyclopentadienyl-Chrom-System (**5**), welches potentiell Langkettenverzweigungen liefert, bei  $30^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration von  $1\text{ mol/L}$  erhalten wurden.

Zu beachten ist hierbei, dass die Molmasse ( $M_w$ ) des Polymers, welches mit dem Komplex (**5**) hergestellt wurde, mit  $68\,000\text{ g/mol}$  relativ hoch für die Betrachtung von Endgruppen ist; während die des Propen-Polymerisationsproduktes, welches mit dem Indenyl-Chrom-Komplex (**1**) erhalten wurde, mit  $22\,000\text{ g/mol}$  deutlich niedriger liegt.

Nichtsdestotrotz gelang es auch im ersten Fall, Endgruppen zu erkennen. Feststellbar ist, dass bei dem Polymer, welches mit dem Indenyl-Komplex (**1**) hergestellt wurde, ein wesentlich höherer Anteil an trisubstituierten Endgruppen gegenüber den Vinyliden-Endgruppen festgestellt werden kann, während im Falle des Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexes (**5**) der Anteil der Vinyliden-Endgruppen sogar höher ist als jener der trisubstituierten Endgruppen. Auf eine Quantifizierung wird aufgrund der Schwäche der Signale verzichtet.

Die Entstehung von Langkettenverzweigungen erscheint aufgrund des Fehlens von Signalen für vinylische Endgruppen unwahrscheinlich.

Eine genauere Betrachtung der Mikrostruktur erhaltener Polymerisationsprodukte des Propens verlangt nach einer Untersuchung der Region zwischen  $\delta =$  etwa  $20$  und  $22\text{ ppm}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, also nach einer Betrachtung des sogenannten Methylbereiches. Die

Triadenverteilung, welche sich gewöhnlich aus diesem Abschnitt für Polypropene ermitteln lässt, liefert Aufschluss darüber, wie stereoselektiv ein Katalysator arbeitet.

Im Folgenden wird hierbei zunächst vorausgesetzt, dass in dieser Region lediglich Methylgruppen von Methylverzweigungen, nicht aber von potentiell vorliegenden längeren Verzweigungen, eine Rolle spielen. Diese Annahme ist unter den gegebenen Umständen nötig, da die Auflösung der Signale im vorgegebenen Bereich relativ schlecht ist. Eine Auswertung auf zumindest Pentaden-Niveau, heutzutage aufgrund der erreichten NMR-Technologie bei taktischem Polypropen gewöhnlich möglich, ist bei den vorliegenden ataktischen Polymeren nicht möglich, da die Signale im beschriebenen Bereich in gewissen Gruppen untrennbar ineinander übergehen, so dass lediglich - oder zunächst noch wenigstens - eine Auswertung auf Triadenniveau möglich scheint. Aufgrund der Signalformen lässt sich nicht feststellen, ob nicht vielleicht doch erwähnte weitere Signale in dieser Region zu finden sind. Ebenso unberücksichtigt bleiben die Signale zwischen  $\delta = 22$  ppm und 24 ppm, die zusätzlich in den Spektren der Polymere, die mit dem unsubstituierten System (1) erhalten wurden, erscheinen. Es muss aufgrund der Verschiebung und des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrums allerdings angenommen werden, dass diese Signale sehr wohl Methylgruppen zuzuordnen sind, wobei ungeklärt ist, woher deren Tieffeldverschiebung rührt. Laut Spektrensimulation bewirkt die Trennung von Methylverzweigungen durch längere  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmente eine Hochfeldverschiebung der Signale der Methylgruppen an einem solchen  $(\text{CH}_2)_n$ -Segment. **Dieses wiederum bedeutet, dass isolierte Methylkohlenstoffatome, d.h. zwischen Methylengruppen liegende, und eben solche in direkter Nachbarschaft zu unverzweigten Kettensegmenten in ihrer Art bei der Berechnung der Triadenverteilung unberücksichtigt bleiben und je nach Lage entsprechenden Triaden bei der Berechnung zugerechnet werden.** Dadurch ergibt sich ein nicht unbedeutender Fehler bei den Werten für die Triadenverteilungen. **Es wird daher ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die folgende Abbildung (Abbildung 6.8) und die nachfolgende Nennung von Zahlen lediglich dazu dienen, Veränderungen in der Struktur bei unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen aufzuzeigen;** absolute Werte jedoch sind mit einer starken Unsicherheit behaftet und de facto als Werte für die Triadenverteilung unbrauchbar. Aus diesem Grund wird auch darauf verzichtet, im Ergebnisteil dieser Arbeit bzw. im Anhang A in Tabellenform die unter gemachten Vereinfachungen erhaltenen Triadenverteilungen anzugeben. Diese Nomenklatur wird zunächst nur gebraucht, um den Verlauf der Forschung und Ergebnisfindung zu dokumentieren.

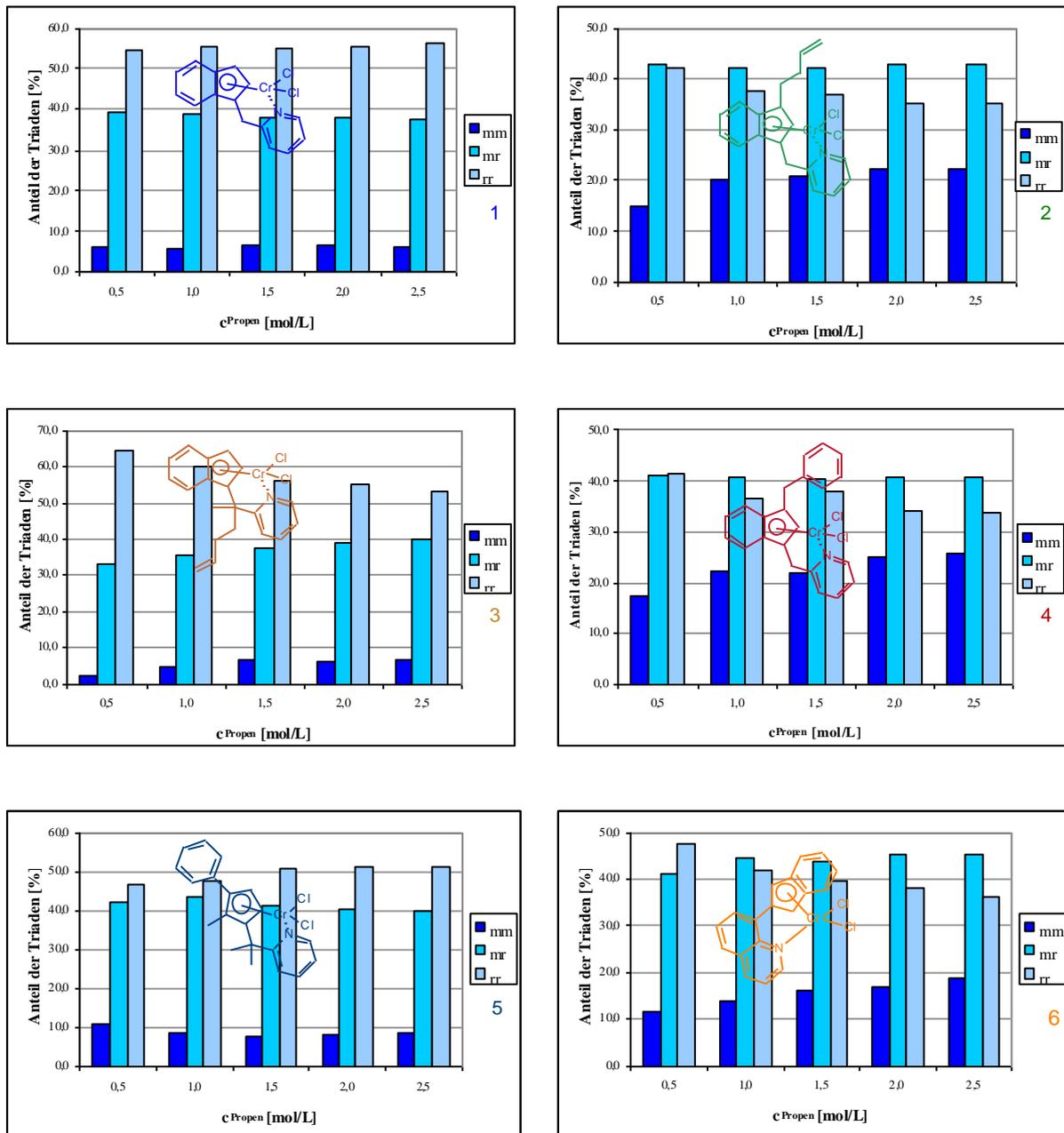


Abbildung 6.8: „Triadenverteilungen“ der bei verschiedenen Propenkonzentrationen bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C mit den Chrom-Komplexen (1-6) erhaltenen Polymere, bestimmt aus der Methyl-Region des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums unter im Text genannten Vereinfachungen. Der Begriff der Triaden wurde zur Kennzeichnung der drei Integrationsbereiche und zur Vereinfachung verwendet, obwohl diese nach den vorliegenden Ergebnissen hier lediglich zur Kennzeichnung von drei Integrationsbereichen, die sich an den Bereichen der Triaden bei durch reguläre 1,2-Insertion entstandenem Polypropylen orientieren, dienen.

Für die Polymere, die mit den beiden am Indenyl-Liganden substituierten Komplexen (2), (4) sowie mit dem Chinolyl-Donorliganden-Komplex (6) hergestellt wurden, zeigt sich näherungsweise das gleiche Bild: Mit steigender Propenkonzentration nimmt der „Anteil der *mm*-Triaden“ (Integrationsbereich 1) auf Kosten der „*rr*-Triaden“ (Integrationsbereich 3) zu. Für das unsubstituierte System (1) sowie den Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex (5) ist nahezu keine bzw. eine andere Abhängigkeit der „Triadenverteilung“ von der Propenkonzentration im Ansatz vorhanden. Auffällig ist hier zudem, dass der „Anteil der *mm*-Triaden“ (Integrationsbereich 1) mit im Allgemeinen unter 10% deutlich geringer ist als bei den anderen beiden bereits genannten Chrom-Komplexen.

**Wenn man berücksichtigt, dass das System der Triadenverteilung hier lediglich zur Benennung von Veränderung in der Polymerstruktur genutzt wird, scheint es wahrscheinlich, dass dieses Signalwachstum in dem Bereich, in welchem bei durch regioreguläre Insertionen entstandenem Polypropen der Bereich der *rr*-Triaden liegt, durch eine Zunahme des Anteils neben Methylverzweigungen liegender  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmente zustande kommt.** Für den stark Brücken-substituierten Indenyl-Chrom-Komplex (3) ist der „Anteil der *mm*-Triaden“ (Integrationsbereich 1) des Polymers sowie der Anteil der „Mischtriaden *mr*“ (Integrationsbereich 2) mit zunehmender Monomerkonzentration ansteigend, während der „Anteil der *rr*-Triaden“ (Integrationsbereich 3), von einem bemerkenswerten Anteil von über 60% bei einer Propenkonzentration von 0.5 mol/L bis zu einer Propenkonzentration von 2.5 mol/L um etwa 10% ebenfalls absinkt. Unter Berücksichtigung bisheriger Erkenntnisse bedeutet dieses, dass die Wahrscheinlichkeit des „Chain runs“ für diesen Chrom-Komplex mit steigender Monomerkonzentration geringer wird. Die sperrige Butenyl-Substitution sollte das Entlang-Wandern des Katalysators an der Monomerkette erschweren. Dieses erfolgt voraussichtlich deutlich langsamer als bei den Systemen (1) und (5). Wenn nun der Unterschied in den Geschwindigkeiten von „Chain run“ und Insertion nicht mehr so groß ist, wie bei den Systemen (1) und (5), ist es vorstellbar, dass eine zunehmende Monomerkonzentration mit intensiver nachdrängenden Monomereinheiten bei höherer Konzentration und damit höherem Druck eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer auf eine Insertion folgenden weiteren Insertionen erhöht und jene von erfolgreichen „Chain runs“ erniedrigt. Ebenso scheint dieser Grund, eine auf die „Chain run“-Geschwindigkeit des Katalysators Einfluss nehmende Substitution, für das Absinken des Anteils von Integrationsbereich 3 bei den mit den Indenyl-Chrom-Komplexen (2), (4) und (6) hergestellten Polymeren wahrscheinlich.

Mit beschriebenen Zusammenhängen lässt sich eine unterschiedliche Intensität bzw. das Vorhandensein der bei  $\delta = 30.4$  und  $30.0$  ppm auftretenden Signale ( $S_{\gamma\delta+}$  und  $S_{\delta\delta+}$ ) in Einklang bringen, denn die mit  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**) und  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**) hergestellten Polymere zeigen diese Signale und somit eine hohe Tendenz zum „Chain run“ nach zwei und mehr aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen, und besonders hoch ist der Anteil im Fall von Chrom-Komplex (**5**). Für die anderen Chrom-Komplexe (**2**), (**3**), (**4**) und (**6**) ist das Signal bei  $\delta = 30.4$  ppm ( $S_{\gamma\delta+}$ ) nur sehr schwach ausgeprägt und nur im Falle des Benzylsubstituierten Systems (**4**) lässt sich überhaupt ein Signal bei  $30.0$  ppm ( $S_{\delta\delta+}$ ) erkennen. Folglich zeigen diese Systeme nur eine geringe Tendenz zu zwei aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit „Chain run“ und nur bei Chrom-Komplex (**4**) kommt es überhaupt zu mehr als zwei aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit „Chain run“, und dieses auch nur in sehr geringem Maße.

Zusätzlich verdienen die Signale bei  $\delta = 37$  bis  $38$  ppm Aufmerksamkeit, die auf isoliertes „chain straightening“ hindeuten. Dieser mechanistische Aspekt zeigt sich im Falle aller Chrom-Komplexe.

Um sinnvoll die Ergebnisse für die unterschiedlichen Chrom-Komplexe sowie Unterschiede in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration quantifizieren zu können, ist es erforderlich, die NMR-Spektren vollständig aufzuklären, was im Rahmen dieser Arbeit schrittweise geschehen ist. Die Komplexität der Spektren und Zusammenhänge gestattet zunächst lediglich das Aufstellen von Thesen bezüglich mechanistischer Zusammenhänge und eine Untermuerung anhand von Argumenten. Diese einzelnen Schritte ermöglichten letztendlich eine Quantifizierung des Anteils von  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmenten im Polymer mit Akzeptanz eines gewissen Fehlers (vgl. Abschnitt 6.4).

An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Laufe des Kapitels 6 im folgenden immer wieder von „Polymerisationsprodukten des Propens“, nicht aber von „Polypropenen“ gesprochen wird, dieses weist dadurch auf die Besonderheit der Mikrostruktur der so erhaltenen Polymere hin. Richtig von der Struktur der erhaltenen Polymerisationsprodukte ist vielmehr der Begriff der „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymere“.

### 6.2.2.3. Molmassen und Polydispersitäten

Die Molmasse eines Polymers ist eine sehr wichtige Größe, hat sie doch entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Zug- und die Reißfestigkeit des Produktes sowie bis zu einem gewissen Schwellenwert für jede Polymergruppe einen enormen Einfluss auf das thermische Verhalten. Mit einem Anstieg der Molmasse lässt sich

allgemein bei Polypropylen ein positiver Effekt auf die Stoßfestigkeit feststellen, dieses begleitet von einem korrespondierenden Anstieg des Elastizitätsmoduls. Dieses steht in einem direkten Zusammenhang mit einem Absinken der Kristallinität. Lange Ketten bei hochmolekularem PP haben eine reduzierte Beweglichkeit in der Schmelze und somit bestimmt die Molmasse direkt mit, mit welcher Geschwindigkeit die Kristallisation stattfindet. Zudem ist stets die Verteilung der Molekulargewichte der Ketten, ausgedrückt in der Größe der Polydispersität, welche den Quotienten aus Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichtes ( $M_w/M_n$ ) darstellt, zu berücksichtigen.

Wie auch die Metallocene, so gehören die verwendeten Chrom-Verbindungen zu den „single-site“-Katalysatoren, für welche eine Polydispersität um 2 charakteristisch ist.

Die Untersuchung der erhaltenen Polymerisationsprodukte des Propens mittels GPC hat gezeigt, dass deren Polydispersitäten mit einer überwiegenden Anzahl der Werte zwischen 1.6 und 1.8 sogar noch darunter liegen. In Abbildung 6.9 ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes für die mit den verschiedenen Chrom-Komplexen erhaltenen Polymere in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration, bei welcher die Polymerisation durchgeführt wurde, dargestellt.

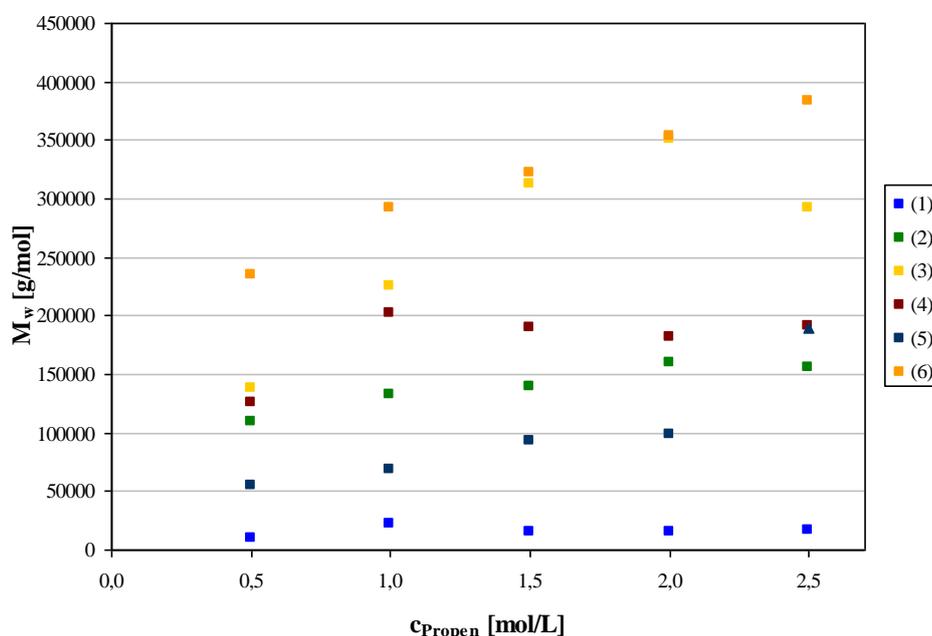


Abbildung 6.9: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes für die mit den sechs Chrom-Komplexen (1-6) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Propenkonzentrationen und einer Temperatur von 30°C erhaltenen Polymere.

<sup>a</sup> Im Falle von Katalysator (6) handelt es sich um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes.

Mit den verschiedenen Chrom-Katalysatoren lässt sich ein weiter Bereich an Molmassen zwischen 10 000 g/mol für Chrom-Komplex (1) bis etwa 380 000 g/mol für Chrom-Komplex (6) abdecken. Der Abbildung 6.9 ist deutlich zu entnehmen, dass jegliche Substitution am unsubstituierten Indenyl-Chrom-Komplex zu einer Molmassensteigerung führt. Hierbei hat sich die Substitution in der Brücke als am effektivsten gezeigt, was vermutlich auf eine Erschwerung der Terminierungsreaktionen zurückzuführen ist.

Wie sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt hat, kann man an vorstehender Abbildung bereits Tendenzen bezüglich des Anteils von 2,1-Insertionen in Kombination mit einem „Chain straightening“ ablesen. Der Chrom-Komplex (6), welcher hierzu die geringste Neigung zeigt, liefert Polymere mit den höchsten Molmassen, während die der Polymere, die mit den Katalysatoren (1) und (5) hergestellt wurden, am niedrigsten sind.

Überwiegend lässt sich zudem feststellen, dass nur bis zu einer gewissen „Schwellen“-Monomerkonzentration im Ansatz im untersuchten Konzentrationsbereich eine stärkere Abhängigkeit der Molmasse gegeben ist (1 mol/L bis 1.5 mol/L), bevor näherungsweise ein Niveau erreicht wird. Für den in der Brücke substituierten Komplex (3) ist ein Anstieg bis zu  $c_{\text{Propen}} = 2$  mol/L zu registrieren. Für den Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex (5) ist auch noch bis zur Erhöhung der Propenkonzentration auf 2.5 mol/L ein Anstieg der Molmasse des hergestellten Polymers bis auf einen technisch interessanten Wert von etwa 190 000 g/mol festzustellen.

Ebenso liefert Chrom-Komplex (6) Polymere, deren Molmassen mit steigender Propenkonzentration im Ansatz diesen Trend zeigen: Die Molmasse nimmt hier mit steigender Monomerkonzentration im Ansatz im untersuchten Bereich kontinuierlich zu, wobei es sich im Falle dieses Katalysators bei den in Abbildung 6.9 dargestellten Werten um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes handelt. Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichtes sowie Polydispersität konnten für die Polymere dieser Reihe aufgrund mehrerer schwerwiegender Defekte des GPC-Gerätes nicht bestimmt werden.

#### 6.2.2.4. Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperatur eines Polymers gibt den Übergang vom glasartigen (hartelastischen) Zustand in den gummielastischen Zustand an. Sie zeigt sich neben der Beweglichkeit der Kettensegmente und der Taktizität der Polymere auch von der thermischen Vorgeschichte abhängig.

Die Glasübergangstemperaturen der im Rahmen der Konzentrationsreihe erhaltenen Polymere liegen zwischen  $-18$  und  $-36^\circ\text{C}$ , ein Bereich, der unter Berücksichtigung, dass es sich hier um reine Polymerisationsprodukte des Propens handelt, bemerkenswert ist.

Für alle Chrom-Komplexe ist mit steigender Monomerkonzentration ein Anstieg der Glasübergangstemperaturen zu beobachten, wobei der anfängliche vielfach stärkere Anstieg in Einklang mit den zunächst gleichzeitig ansteigenden Molmassen steht.

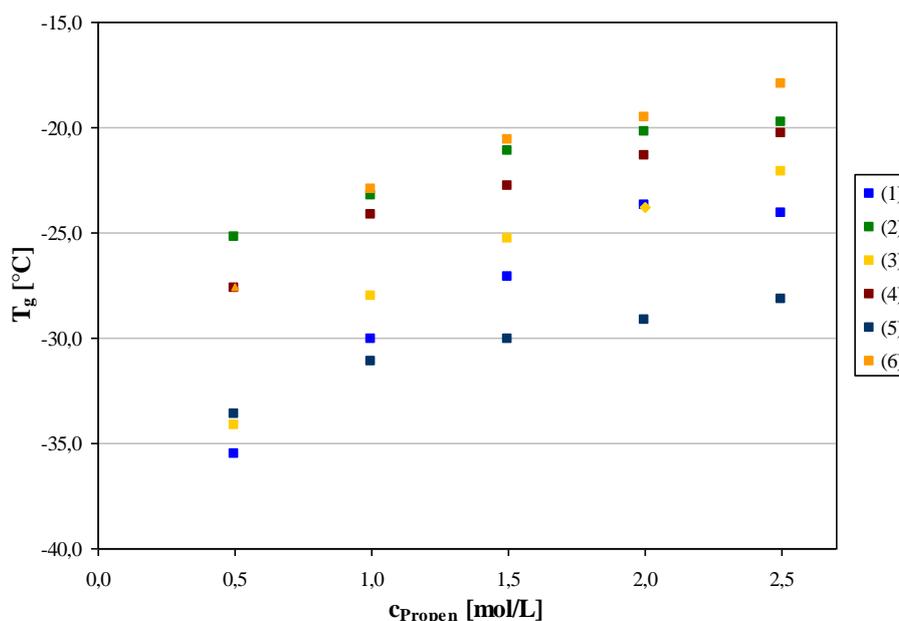


Abbildung 6.10: Glasübergangstemperaturen der mit den sechs Chrom-Komplexen (1-6) mit MAO als Cokatalysator bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  erhaltenen Polymere.

Für das am Indenyl-Liganden Butenyl- (2) bzw. das Benzyl-substituierte System (4) ist der Bereich, der von den vorliegenden Glasübergangstemperaturen umschlossen wird, etwas geringer als für die anderen Systeme, mit Ausnahme von Komplex (5), in dessen Fall sich die geringsten Änderungen verzeichnen lassen. Weshalb bei steigenden Monomerkonzentrationen, die über denen, für die bei den Molmassen ein Plateau erreicht wird, liegen, weiterhin ein Anstieg der Glasübergangstemperaturen vorliegt, lässt sich nur vermuten. Es gilt als wahrscheinlich, dass der geringere Anteil an 2,1-Insertionen mit nachfolgendem „Chain run“ hierbei eine Rolle spielt. Es ist festzustellen, dass die mit den Systemen (2) und (4) erhaltenen Polymere höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen als die, welche mit den anderen Systemen, die einen Pyridyldonorliganden zum Chrom aufweisen, erhalten wurden. Höher sind nur die Glasübergangstemperaturen der Polymere, welche mit dem Chinolyl-substituierten Indenyl-Chrom-Komplex (6) erhalten wurden, wobei

die Mikrostruktur in etwa selbiger der Produkte entspricht, welche mit den Systemen (2) und (4) erhalten wurden, denn die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der mit diesen drei Komplexen erhaltenen Polymere haben eine gute Übereinstimmung in den auftretenden Signalen gezeigt (vgl. Abbildung 6.6). Für die Komplexe (2), (3), (4) und (6) ließe sich vermuten, dass der Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit steigender Monomerkonzentration mit der Abnahme der Tendenz zum „Chain run“ in Verbindung steht. Dieses lässt sich zunächst jedoch nicht auf die Chrom-Komplexe (1) und (5) übertragen, wenn man einfach nur die Methylregion, d.h. den Bereich von  $\delta = 20\text{-}22$  ppm in den NMR-Spektren, in die Überlegungen einbezieht, dessen Aufteilung in Integrationsbereiche mit Integration andere Tendenzen zeigt (vgl. Abschnitt 6.2.2.2). Gleichzeitig sind die Signale um 37 und 30 ppm zu berücksichtigen, welche auf isolierte und verknüpfte quasi-Ethen-Einheiten hindeuten und deren Anteil im Falle der Komplexe (1) und (5) mit steigender Monomerkonzentration abnimmt. So zeigt sich insgesamt, dass mit einem höheren Anteil von quasi-Ethen-Einheiten in der Polymerkette niedrigere Glasübergangstemperaturen erhalten werden.

### 6.2.3. Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen

Neben der Monomerkonzentration ist es zudem besonders häufig die Polymerisationstemperatur, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationsaktivitäten sowie auf die Eigenschaften der Polymere besitzt.

Es wurde daher bei einer beliebig gewählten Propenkonzentration von 1 mol/L und sonstigen konstanten Polymerisationsbedingungen eine als Temperaturreihe bezeichnete Serie von Propen-Polymerisationen durchgeführt, wobei die Polymerisationstemperatur zwischen 0°C und 60°C in 15°C-Schritten variiert wurde.

Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Aktivität sowie auf die Polymereigenschaften Molmasse, Glasübergangstemperatur und Mikrostruktur der Polymere wurde ermittelt. Eine tabellarische Zusammenfassung der Polymerisationsbedingungen sowie der Ergebnisse ist Anhang 6 zu entnehmen.

#### 6.2.3.1. Aktivitäten

In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur kommt es für alle Chrom-Komplexe im untersuchten Temperaturbereich zur Ausbildung von Maxima bezüglich der Aktivität (Abbildung 6.11), wobei diese für die beiden Butenyl-substituierten Katalysatoren (2) und (3) sowie das Cyclopentadienyl-Chrom-System (5) bei etwa 15°C und für die anderen Komplexe bei höheren Temperaturen liegen: bei etwa 30°C im Falle des Benzyl-substituierten Systems

(4) sowie bei  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (6) und bei 45°C für das unsubstituierte System (1). Nach dem Gesetz von Arrhenius besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Polymerisationstemperatur. Mit steigender Temperatur beobachtet man jedoch für verschiedenste Metallocene und Halbsandwich-Komplexe keinen streng exponentiellen Anstieg der Aktivität oder statt dessen sogar beschriebene Ausbildung von Maxima, was sich darauf zurückführen lässt, dass viele Metallocene bei höheren Temperaturen schnell deaktivieren.<sup>[161]</sup> Zum anderen ist der Aktivitätsrückgang nach Durchschreiten des Maximums in einer Zunahme der Terminierungsreaktionen zu sehen.

Unter moderaten Reaktionsbedingungen gilt die 1,2-Insertion prochiraler Olefine als begünstigte Variante, wohingegen die 2,1-Insertion energetisch benachteiligt ist. Deren Anteil jedoch gewinnt im Allgemeinen mit zunehmender Polymerisationstemperatur an Bedeutung. Eine nachfolgende Insertion ist nach einer 2,1-Insertion kinetisch stark gehemmt, was vermehrt zum Kettenabbruch über  $\beta$ -Methyl- oder  $\beta$ -Hydrideliminierung führt. Dieser Zusammenhang erklärt gleichzeitig die häufig absinkenden Molmassen bei höheren Polymerisationstemperaturen.

Insgesamt lässt sich für die untersuchten Chrom-Komplexe feststellen, dass die Aktivitäten mäßig sind, was besonders augenscheinlich wird, wenn man die Aktivitäten vergleichbarer Chrom-Systeme gegenüber Ethen berücksichtigt, welche die Chrom-Komplexe als hocheffiziente Katalysatoren für die Herstellung von Polyethen zeigen (Aktivität =  $1.8 \cdot 10^3 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).<sup>[138]</sup>

Die höchste Aktivität gegenüber Propen wird mit dem Benzyl-substituierten System (4) mit einem Wert von ca.  $300 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei 30°C erzielt, während sich das unsubstituierte System (1) mit Aktivitäten von unter  $100 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  am wenigsten aktiv zeigt, so dass festgehalten werden kann, dass eine Substitution am Ausgangssystem (1) generell zu einer Aktivitätssteigerung führt.

Zwischen den Komplexen (2) und (3), d.h. jenen mit einer Butenyl-Substitution am Indenylsystem bzw. in der Brücke, ist kein nennenswerter Unterschied festzustellen. Diese beiden Systeme sind die nach dem Chrom-Komplex (1) am wenigsten aktiven Chrom-Katalysatoren.

Eine Ersetzung des Pyridyldonors gegen eine Chinolylgruppe (Komplex (6)), d.h. ebenfalls mit einem Stickstoff-Donoratom, führt je nach Polymerisationstemperatur zu einer Verdrei- bis Vervierfachung der Aktivität.

Für (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5) erhält man bei beispielweise einer Polymerisationstemperatur von 15°C eine Aktivität von  $220 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ .

Die Aktivitäten, welche mit diesem Komplex erzielt wurden, sind in etwa denen vergleichbar, welche sich mit System (6) ergeben haben, insgesamt nur etwas höher; in seiner Aktivität übertroffen wird dieser Komplex nur von dem Benzyl-substituierten System (4). Hierbei sollte zudem berücksichtigt werden, dass die Struktur des produzierbaren Polymers bei dem Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex (5) deutlich von denen der Polymere, die mit den anderen Chrom-Komplexen zugänglich sind, abweicht (vgl. Abschnitt 6.2.2.2).

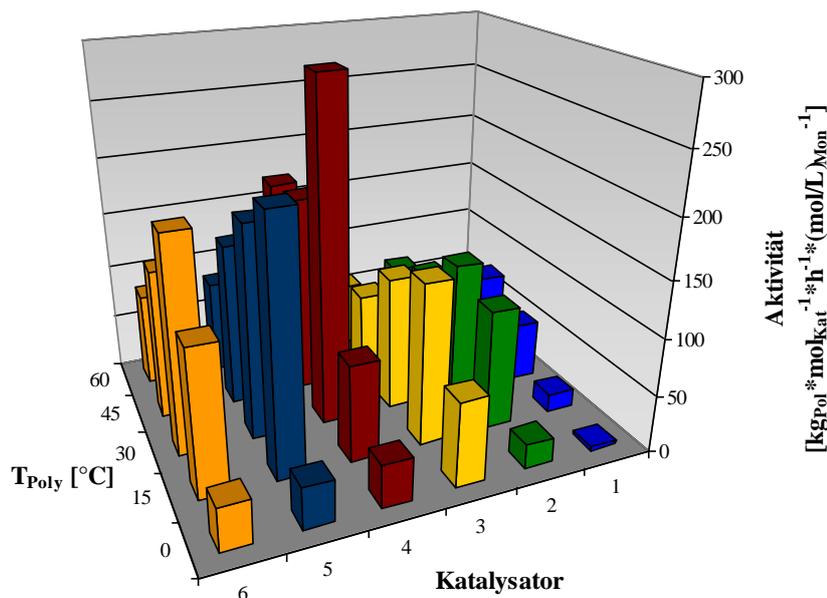


Abbildung 6.11: *Aktivität in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L für die verschiedenen Chrom-Komplexe (1-6).*

Abbildung 6.12 ermöglicht eine Betrachtung des Propen-Verbrauches während der Polymerisationen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, dieses beispielhaft für den stark Brücken-substituierten Chrom-Komplex (3).

Hierdurch erfahren die zuvor beschriebenen Zusammenhänge zur Erklärung niedriger Aktivitäten bei höheren Polymerisationstemperaturen eine Bestätigung, denn es lässt sich deutlich erkennen, dass bei höherer Temperatur zwar eine schnellere Aktivierung erfolgt und tendenziell höhere Maximalaktivitäten erzielt werden, gleichzeitig erfolgt aber eine immer raschere Deaktivierung der Katalysatoren, wohingegen der Propenverbrauch bei der Polymerisation bei 0°C, sobald einmal der Maximalwert erreicht ist, für die Dauer der Polymerisation von 2 h annähernd konstant bleibt.

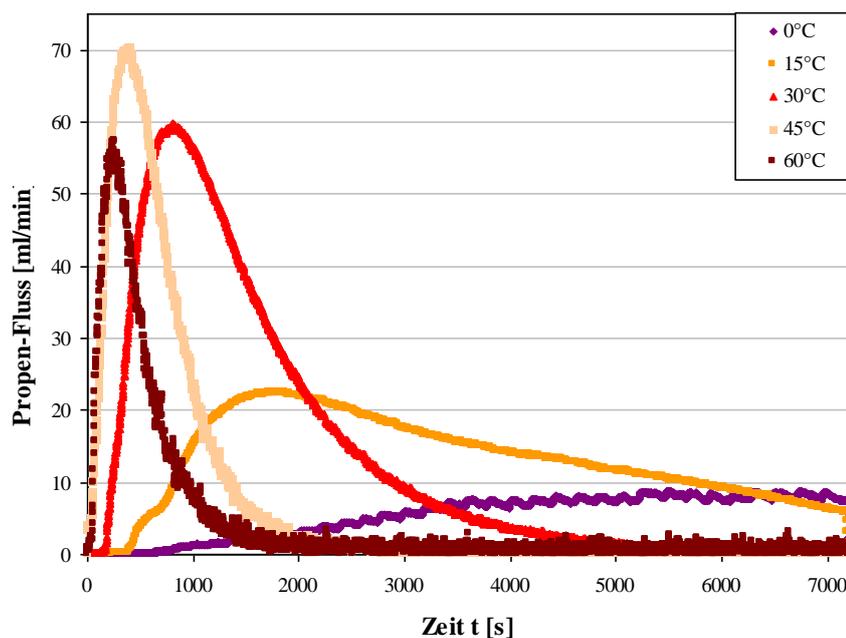


Abbildung 6.12: Propen-Fluss bei den Polymerisationen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen und einer Propenkonzentration von 1 mol/L im Ansatz für das Katalysatorsystem IndCMeBut-3-enCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**3**)/MAO.

Technisch gesehen ist ein Katalysator, der über einen langen Zeitraum eine konstante Leistung erbringt, interessanter als einer, welcher zwar eine potentiell höhere Leistung, diese aber nur für einen kurzen Zeitraum erbringen kann.

Während im Rahmen der Untersuchungen der Chrom-Komplexe für alle Polymerisationstemperaturen zur besseren, direkten Vergleichbarkeit eine Polymerisationsdauer von 2 h gesetzt wurde, würde man, hätte man sich für genauere Untersuchungen mit IndCMeBut-3-enCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**3**) bei 60°C entschieden, die Polymerisation bereits deutlich früher, in diesem Fall nach spätestens 30 min etwa, abbrechen.

### 6.2.3.2. Mikrostruktur

Ein Blick auf die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen erhaltenen Propen-Polymerisationsprodukte lieferte ein beschränktes Maß an Erkenntnissen, was nicht zuletzt daran liegt, dass zunächst nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden konnten und eine saubere Berechnung des Verhältnisses der Signalintegrale zueinander so nicht möglich war.

Bei steigender Temperatur konnte für die Chrom-Systeme eine erhöhte Tendenz zu 2,1-Insertionen mit „Chain run“ festgestellt werden; für das Cyclopentadienyl-Chrom-System (**5**)

hingegen ist nur eine gering stärkere Neigung zur Bildung von aufeinanderfolgenden  $(\text{CH}_2)_n$ -Gruppen festzustellen.

In Abbildung 6.13 ist beispielhaft ein Vergleich der Spektren der Polymere, die mit  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**) und mit  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**) bei jeweils  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $60^\circ\text{C}$  erhalten wurden, gezeigt. Deutlich zu erkennen ist in den Beispielen des unsubstituierten Indenyl-Chrom-Komplexes (**1**), dass bei höherer Polymerisationstemperatur eine Zunahme des Signales  $\beta\gamma\text{B}_1$  erfolgt, was auf mehrere (vier) aufeinanderfolgende  $\text{CH}_2$ -Gruppen hinweist. Ebenso gewinnen die Signale bei  $\delta = 30.4$  ( $S_{\gamma\delta^+}$ ) und  $30.0$  ppm ( $S_{\delta\delta^+}$ ) im Falle beider Chrom-Katalysatoren an Bedeutung, was auf eine Zunahme des Anteils von zwei oder mehr aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit jeweils anschließendem „Chain run“ hinweist.

Ebenso lässt sich erkennen, dass mit steigender Polymerisationstemperatur die Signale für  $S_{\alpha\gamma}$  und  $S_{\alpha\delta}$ , die zwischen etwa  $\delta = 37$  und  $38$  ppm liegen, an Bedeutung gewinnen, was eine Zunahme isolierten „Chain straightenings“ und damit einen Anstieg des Anteils isolierter quasi-Ethen-Einheiten belegt.

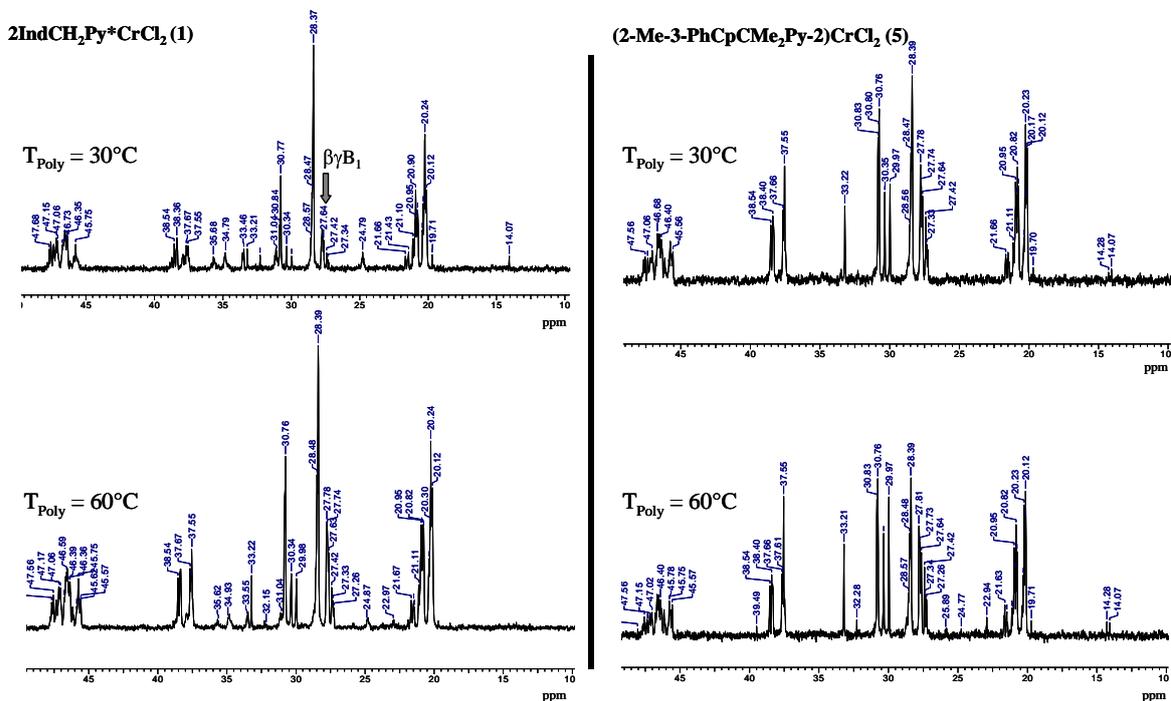


Abbildung 6.13:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere, welche mit  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**) und mit  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**)/MAO bei jeweils  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $60^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration von  $1$  mol/L erhalten wurden. Zu erkennen ist deutlich die Tendenz beider Chrom-Komplexe zur Produktion von  $(\text{CH}_2)_n$ -Kettensegmenten.

Wie bereits für die bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen im Ansatz erhaltenen Polymerisationsprodukte von Propen (vgl. Abschnitt 6.2.2.2), so ist im Folgenden auch für die Polymere der Temperaturreihe der Bereich zwischen  $\delta = 20$  und 22 ppm näher untersucht worden. Die Anteile der einzelnen drei Integrationsbereiche, die sich an den Grenzen für die Integration bei der Ermittlung der Triadenverteilung eines Polypropens orientieren, sind unter bereits erwähnten Annahmen für alle Katalysatoren angegeben (Abbildung 6.14).

Unter Berücksichtigung der im Rahmen der Konzentrationsreihe erzielten Ergebnisse wird im Folgenden auf das Vokabular der Triadenverteilung verzichtet und statt dessen der Ausdruck „Integrationsbereiche“ verwendet.

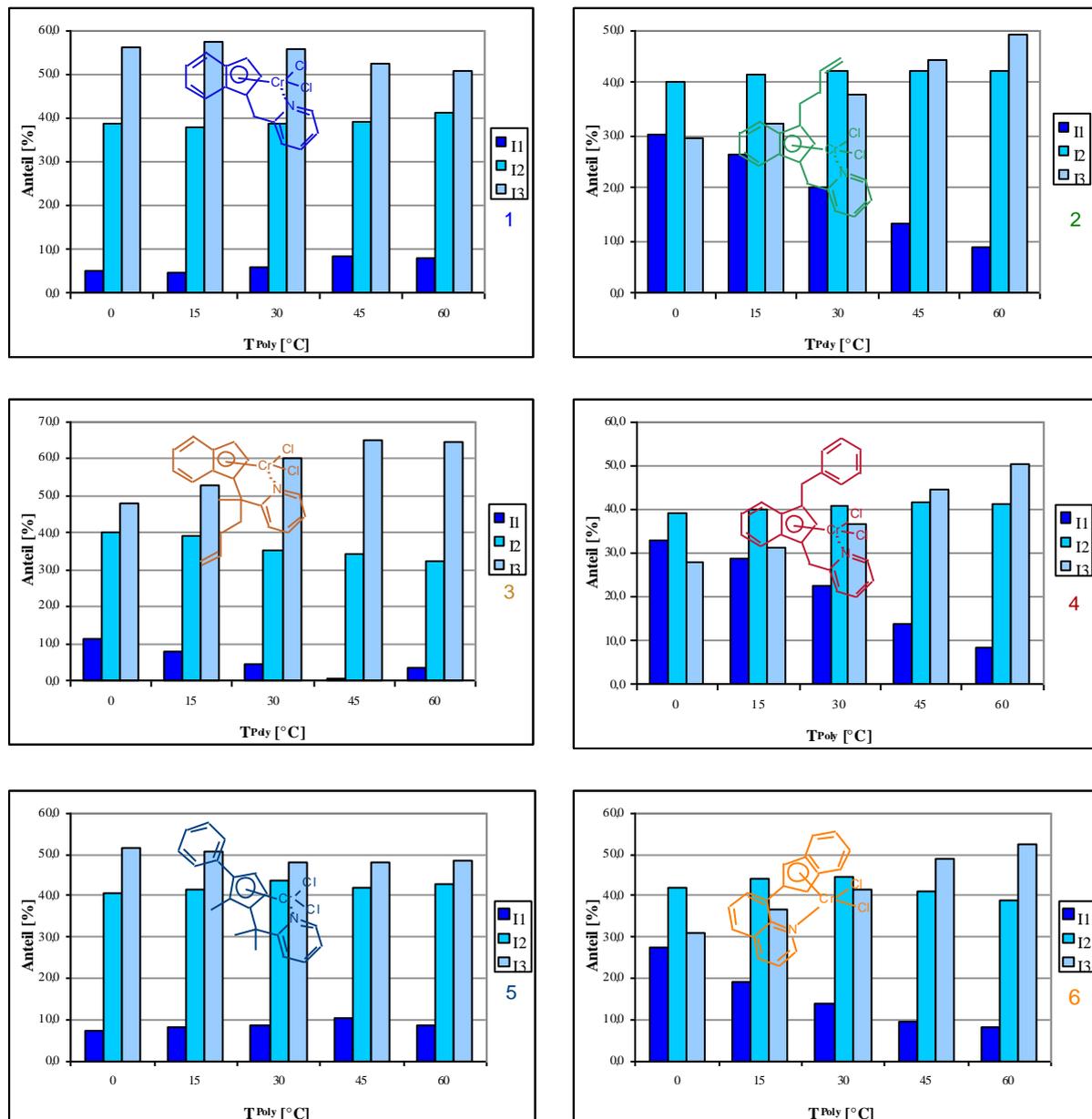


Abbildung 6.14: Anteile der drei Integrationsbereiche der bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L mit den Chrom-Komplexen (1-6) erhaltenen Polymere, bestimmt

*aus der Methyl-Region des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums. 11,12, 13:  
Integrationsbereiche 1, 2 und 3.*

Wie schon innerhalb der Konzentrationsreihe, so entsprechen sich die Anteile der Integrationsbereiche der Propen-Polymerisationsprodukte, die mit den Chrom-Komplexen (2), (4) und (6) hergestellt wurden, auch in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur qualitativ. Gleiches gilt für die Systeme (1) und (5). Im Falle des am Indenyl-Liganden Butenyl- (2) bzw. Benzyl-substituierten Chrom-Komplexes (4) sowie der Verbindung mit der Chinolylgruppe als Stickstoffdonor (6) nimmt der Anteil des Integrationsbereiches 1 von etwa 30% bei einer Polymerisationstemperatur von 0°C auf unter 10% bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C ab, während der Anteil des Integrationsbereiches 2 annähernd konstant bleibt. Jenes geschieht folglich zugunsten von Integrationsbereich 3, was auf eine mit der Polymerisationstemperatur steigende Tendenz zum „Chain straightening“ und damit Hochfeldverschiebung der Signale der Kohlenstoffatome neben  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmenten liegender Methylgruppen verweist.

Diese Vermutung wird bei näherer Betrachtung der NMR-Spektren dadurch belegt, dass beispielsweise im Falle des mit 3-BzIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4) bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C erhaltenen Polymers Signale zwar sehr geringer Intensität für S <sub>$\gamma\delta+$</sub>  und S <sub>$\delta\delta$</sub>  erhalten werden; deren Anteil jedoch nimmt deutlich zu, wenn man das Spektrum des Polymers, das bei 60°C erhalten wurde, heranzieht (vgl. Abbildung 6.15).

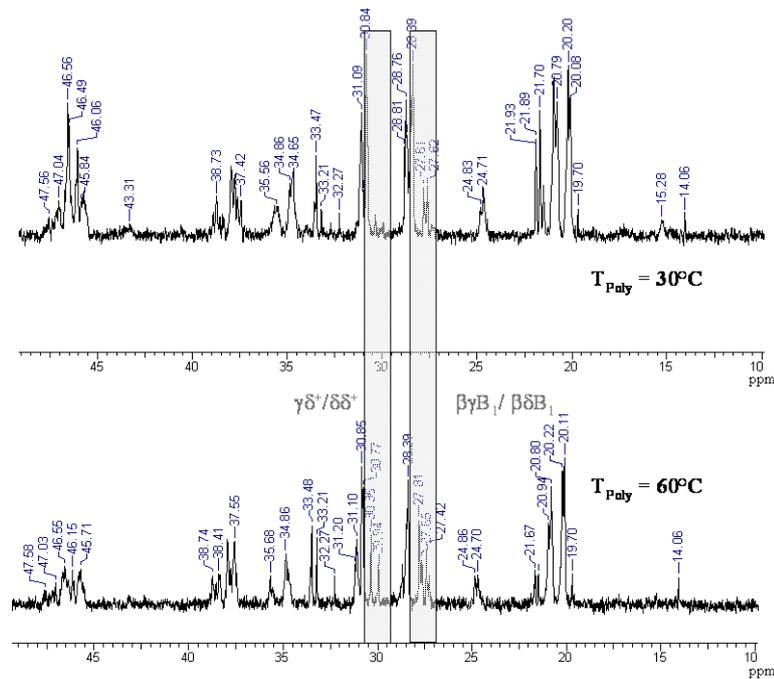


Abbildung 6.15:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere, welche mit  $3\text{-BzIndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**4**)/MAO bei jeweils  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $60^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration von  $1\text{ mol/L}$  erhalten wurden. Zu erkennen ist deutlich die mit zunehmender Polymerisationstemperatur steigende Tendenz zur Produktion von  $(\text{CH}_2)_n$ -Kettensegmenten.

Folglich nimmt hier die Neigung zu zwei und mehr aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit „Chain run“ deutlich zu.

Mit den anderen drei Katalysatoren (**1**), (**3**), (**5**) werden deutlich geringere Anteile des Integrationsbereiches 1 erreicht (i.A. unter 10%). Deren Rückgang und der Rückgang des Anteils des Integrationsbereiches 2 im Falle des in der Brücke-substituierten Katalysators (**3**) führt auch hier mit steigender Polymerisationstemperatur zu einem Anstieg des Anteils des Integrationsbereiches 3 auf etwa 65% bei einer Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$ , d.h. zu einer höheren Neigung zum „Chain straightening“. Für  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**) und  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**) ist keine starke Abhängigkeit der Intensitäten der Signale im betrachteten Bereich von ca.  $\delta = 20$  bis  $22\text{ ppm}$  von der Polymerisationstemperatur festzustellen. Mit zunehmender Polymerisationstemperatur lässt sich lediglich ein leichtes Absinken des Anteils des Integrationsbereiches 3 bemerken.

### 6.2.3.3. Molmassen und Polydispersitäten

In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ist mit den Chrom-Komplexen ebenfalls ein weiter Molmassenbereich für die Polymere zugänglich, dieses aufgrund einer teilweise starken Temperaturabhängigkeit, gleichzeitig aber auch, wie sich bereits bei den

Konzentrationsreihen gezeigt hat, durch ein bereits weites Spektrum, dass durch unterschiedliche Katalysatorstrukturen zugänglich ist.

Die erzielten Molmassen der Polymere liegen in einem recht weiten Bereich von etwa 9000 bis 320 000 g/mol (vgl. Abbildung 6.16). In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur liegen Maxima vor, und zwar je nach Katalysator um etwa 15 oder 30°C, was einhergeht mit der Entwicklung der Aktivitäten (s. Abschnitt 6.2.3.1). Der Rückgang der Molmasse bei höheren Polymerisationstemperaturen lässt sich auf das vermehrte Auftreten von Abbruchreaktionen zurückführen. Zudem ist mit zunehmender Polymerisationstemperatur die Tendenz der Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu beobachten, was wahrscheinlich auf eine höhere Neigung zu energetisch ungünstigeren „Backside“-Angriffen zurückzuführen ist, was wiederum vermehrt zu Abbruchreaktionen führt.

Auffällig ist der starke Unterschied bezüglich der Molmassen zwischen den Polymeren, die mit den Chrom-Komplexen (1) und (6) erhalten wurden. Unter Berücksichtigung, dass es sich bei den dargestellten Werten im Falle des Komplexes mit dem Chinolyl-Donorliganden (6) um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes handelt, hat dieser die höchsten Molmassen geliefert. Das ebenso sonst nicht weiter substituierte System (1) hingegen, welches statt dessen als Stickstoff-haltigen Liganden eine Pyridyl-Gruppe trägt, hat zu den deutlich niedrigeren und insgesamt geringsten Molmassen geführt.

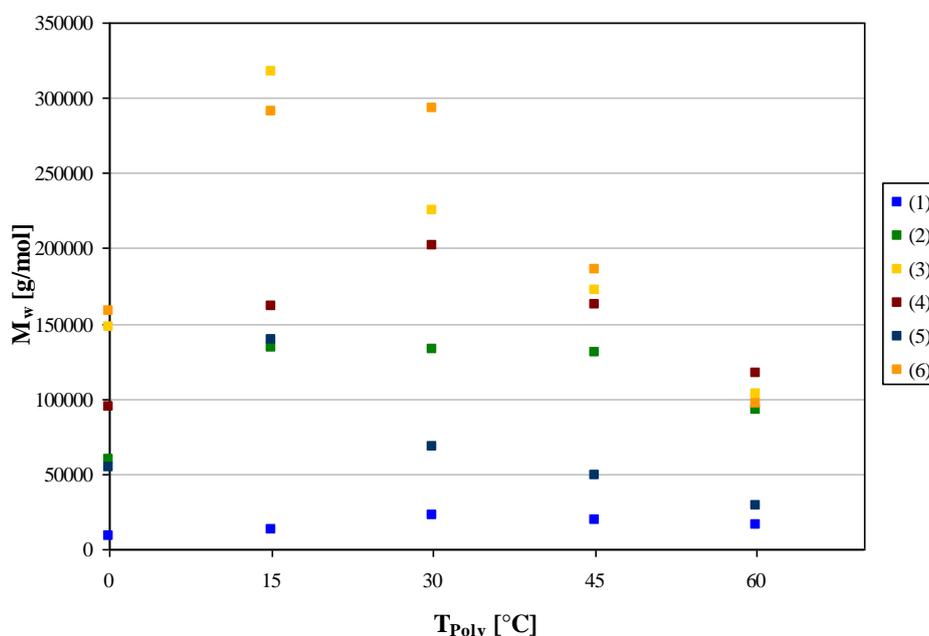


Abbildung 6.16: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes für die mit den sechs Chrom-Komplexen (1-6) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Propenkonzentration von 1 mol/L erhaltenen Polymere.

<sup>a</sup> Im Falle von Katalysator (6) handelt es sich um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes.

Besonders auffällig ist zudem das Verhalten des in der Brücke stark substituierten Chrom-Komplexes (**3**), denn mit diesem kommt es zur Ausbildung eines besonders deutlich ausgeprägten Maximums bezüglich der Molmassen der erhaltenen Polymerisationsprodukte bei einer Polymerisationstemperatur von 15°C. Zudem ist mit diesem Chrom-Komplex in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur der weiteste Molmassenbereich erschließbar (variabel um 215 000 g/mol im untersuchten Temperaturbereich), gefolgt von Chrom-Komplex (**6**).

Die Polydispersität beträgt in den meisten Fällen leicht unter zwei, lediglich bei den Polymerisationen bei  $T_{\text{Poly}} = 0^\circ\text{C}$  wurden Polymere erhalten, deren Molekulargewichtsverteilungen wesentlich enger sind, z.B. ist in dem Fall für den Chrom-Komplex 3-But-3-enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**3**)  $M_w/M_n = 1.3$ , was stärker an „Lebende Polymerisationen“ erinnert. Bemerkenswert enger waren zudem die Molekulargewichtsverteilungen aller Polymere, die das Cyclopentadienyl-Chrom-System (**5**)/MAO geliefert hat, mit Werten der Polydispersität zwischen 1.4 und 1.6.

#### 6.2.3.4. Glasübergangstemperaturen

In Abbildung 6.17 ist ein Absinken der Glasübergangstemperaturen der Polymere mit steigender Polymerisationstemperatur zu erkennen, wobei der stärkste Abfall im Falle des in der Brücke Butenyl-substituierten Chrom-Komplexes (**3**) zu beobachten ist. Während das bei  $T_{\text{Poly}} = 0^\circ\text{C}$  hergestellte Polymer eine Glasübergangstemperatur von -14.5°C aufweist, liegt die des bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C erhaltenen Propen-Polymerisationsproduktes bei -38°C.

Eine solch starke Veränderung der Glasübergangstemperatur nur durch Variation der Polymerisationstemperatur ist beachtenswert; gewöhnlich ist für das Erzielen derart ausgeprägter Effekte eine Copolymerisation erforderlich.

Die niedrigsten Glasübergangstemperaturen zeigen die Polymere, welche mit (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (**5**)/MAO erhalten wurden, gefolgt von Katalysator (**1**). Insofern ist ein Zusammenhang festzustellen: Die höhere Tendenz zum „Chain straightening“ nach 2,1-Insertionen zeigt sich in niedrigeren Glasübergangstemperaturen.

In Übereinstimmung mit den NMR-Ergebnissen sind die Glasübergangstemperaturen umso tiefer, je höher der Anteil an quasi-Ethen-Einheiten in der Polymerkette ist, d.h. je höher die Tendenz zum „chain straightening“, sei es isoliert oder mehrfach, ist. Demnach werden für die Produkte der Komplexe (**1**) und (**5**) die niedrigsten Glasübergangstemperaturen erhalten und für die von Komplex (**6**) mit die höchsten. Da der Unterschied in der Neigung zum „chain

run“ bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen im Falle der Chrom-Komplexe (2), (3), (4) und (6) wesentlich höher ist als für die Systeme (1) und (5), wird bei den mit erstgenannten Katalysatoren erhaltenen Polymeren ein deutlich weiterer Bereich an Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur durchschritten.

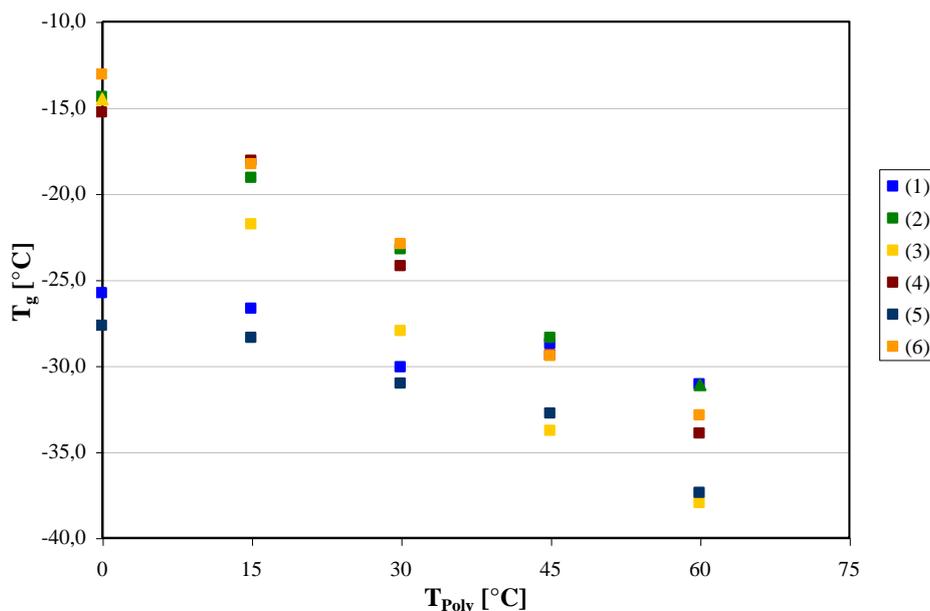


Abbildung 6.17: Glasübergangstemperaturen der mit den sechs Chrom-Komplexen (1-6) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen und  $c_{Propen} = 1 \text{ mol/L}$  erhaltenen Polymere.

#### 6.2.4. Einfluss der MAO-Menge

Aufgrund von Erfahrungen früherer Polymerisationsversuche –da kein erheblich verunreinigtes Monomer verwendet wurde und die Katalysatorkonzentration nicht ungewöhnlich hoch war– wurde eine Menge von 200 mg MAO für Polymerisationen in 200 mL Toluol, die der Untersuchung des Einflusses von Monomerkonzentration und Polymerisationstemperatur dienen, verwendet.

Es wurde zusätzlich untersucht, inwieweit dieses auch für die von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Verbindungen (1-6) zutreffend ist, indem bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen unterschiedliche Mengen MAO (200, 300, 400 mg) eingesetzt wurden. Es wurde bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L und einer Temperatur von 30°C in Toluol polymerisiert.

Hierbei hat sich gezeigt, dass die Aktivität lediglich für das unsubstituierte System (1) bei Verwendung von 200 mg MAO am höchsten ist und es zudem nur einen geringen Einfluss im untersuchten Bereich gibt, während die Aktivität im Falle der anderen Katalysatoren (2-6) mit steigender MAO-Menge ansteigend ist (Abbildung 6.18).

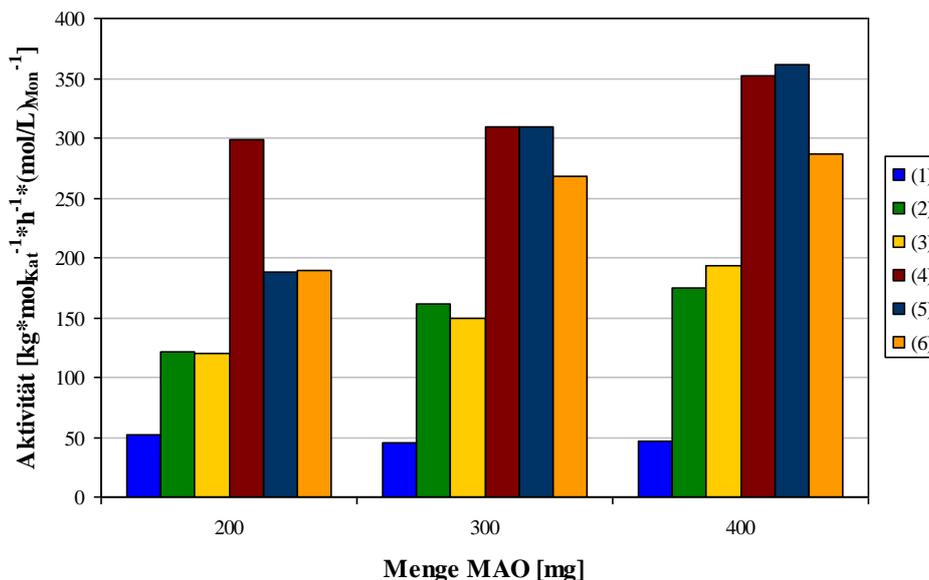


Abbildung 6.18: Aktivitäten der Propen-Polymerisationen mit den Chrom-Komplexen (1-6)/MAO bei  $T_{poly} = 30^{\circ}C$  und einer Propenkonzentration im Ansatz von 1 mol/L unter Variation der eingesetzten Menge des Cokatalysators MAO.

Da davon ausgegangen werden kann, dass 200 mg MAO zur Aktivierung von  $10^{-2}$  mmol Chrom-Komplex ausreichend sein sollten (Al:Cr-Verhältnis = 345), muss eine andere Ursache vorliegen.

Es ist am naheliegendsten, dass zusätzliches MAO zur Erzielung höherer Aktivitäten benötigt wird, um Verunreinigungen, gleich welcher Art, welche bei der Katalysatorsynthese und der späteren Aufreinigung nicht entfernt wurden, abzufangen. Die Erklärung liegt folglich in der Scavenger-Funktion des MAO, die hier gefordert ist.

Besonders stark ist der Einfluss der Menge des eingesetzten MAOs im Falle von (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5), wobei hier nahezu eine Verdopplung der Aktivität von 190 auf 360  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$  bei Erhöhung der Menge verwendeten MAOs von 200 auf 400 mg erfolgt.

Im Labormaßstab zumindest - wo tendenziell zunächst eher die Produktcharakterisierung als die Ausbeute entscheidend ist, solange ausreichend Produkt für die Charakterisierung erhalten

wird - sind hierbei Kosten aufgrund der gestiegenen Methylaluminoxanpreise und Nutzen gegeneinander abzuwägen, besonders, da die Molmasse des Polymers bei Verwendung von nur 200 mg etwa in genanntem Beispiel mit  $M_w = 68\,000$  g/mol in etwa doppelt so hoch ist wie bei Einsatz von 400 mg MAO. Für die anderen Chrom-Komplexe (**1-4**), (**6**) ist ebenfalls zu beobachten, dass mit einer Verringerung der Menge eingesetzten MAOs Polymere mit zunehmend höheren Molmassen erhalten werden (vgl. Anhang A und Abbildung 6.19).

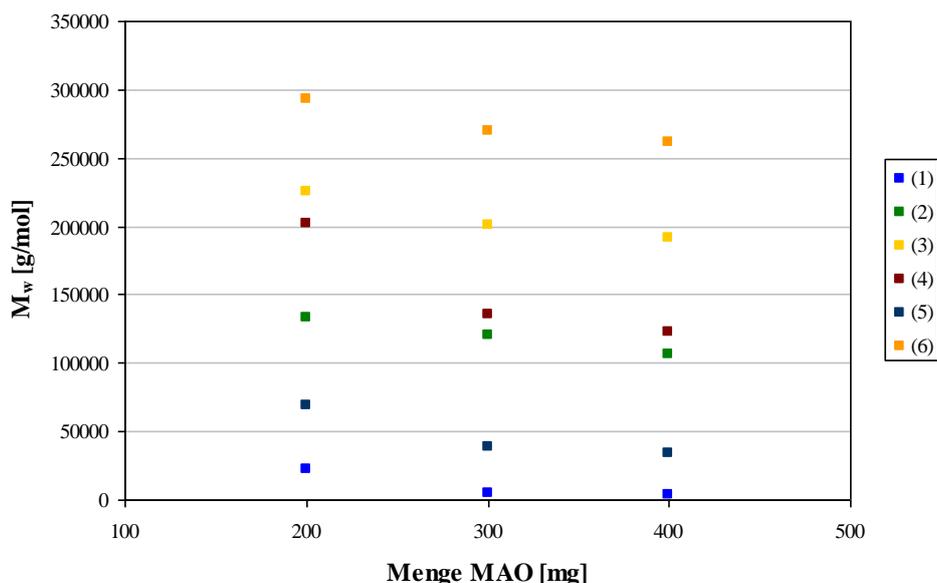


Abbildung 6.19: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der Polymere, die mit den Chrom-Komplexen (**1-6**)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration im Ansatz von 1 mol/L unter Variation der eingesetzten Menge des Cokatalysators MAO hergestellt wurden.

<sup>a</sup> Im Falle von Katalysator (**6**) handelt es sich um das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes.

Während die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Propen-Polymerisationsprodukte innerhalb der Reihen fast aller Katalysatoren annähernd konstant sind - lediglich im Falle des Cyclopentadienyl-Chrom-Systems (**5**) ist ein leichtes Absinken mit zunehmender Menge an eingesetztem MAO festzustellen -, zeigt sich für das unsubstituierte System  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (**1**) hingegen eine deutliche Abhängigkeit: Die Glasübergangstemperatur des erhaltenen Polymers sinkt von  $-30^\circ\text{C}$  bei einer eingesetzten Menge an MAO von 200 mg auf  $-46^\circ\text{C}$  bei 400 mg MAO ab (vgl. Abbildung 6.20).

Der Grund hierfür liegt vermutlich in den besonders niedrigen, mit steigender MAO-Menge abnehmenden Molmassen dieser Propen-Polymerisationsprodukte (bei Einsatz von 400 mg

MAO beträgt  $M_w = 3700$  g/mol), denn die Mikrostruktur des Polymers liefert keine Erklärung. Vielmehr lassen sich bezüglich der Mikrostruktur der hergestellten Polymere in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Methylaluminioxans keine Tendenzen feststellen.

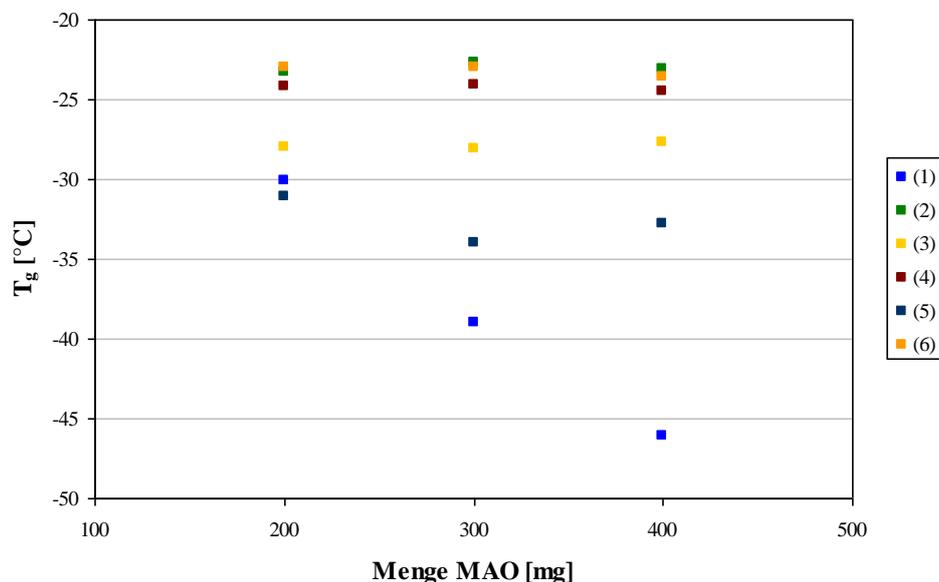


Abbildung 6.20: Glasübergangstemperaturen der Polymere, die mit den Chrom-Komplexen (**1-6**)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^\circ\text{C}$  und einer Propenkonzentration im Ansatz von 1 mol/L unter Variation der eingesetzten Menge des Cokatalysators MAO hergestellt wurden.

### 6.3. Polymerisation von 1-Buten

Die Ergebnisse zu den Propen-Polymerisationen mit den Chrom-Komplexen (**1-6**) und Methylaluminoxan als Cokatalysator, d.h. in erster Linie der Verlauf der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Abbildung 6.2), aber auch die Überprüfung der Interpretation der NMR-Spektren der Polymerisationsprodukte des Propens, verlangten zwecks des Einblickes in mechanistische Aspekte nach der Polymerisation mit einem höheren  $\alpha$ -Olefin. Es wurden daher Polymerisationen mit 1-Buten durchgeführt, um die Neigung dieser in der Forschung noch sehr jungen Übergangsmetallkomplex-Gruppe zu Fehlinsertionen im Polymerisationsverlauf zu untersuchen.

Eine Übersicht über die exakten Polymerisationsbedingungen und die Eigenschaften der erhaltenen Polymere ist dem Anhang B zu entnehmen.

### 6.3.1. Allgemeines zur Komplexität der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Von der Polymerisation von Propen ist allgemein bekannt, dass neben der begünstigten 1,2-Insertion auch eine 2,1-Insertion auftreten kann, welche einen stark reduzierenden Einfluss auf die Aktivität besitzt. Die 2,1-Insertion erfolgt um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  langsamer als die regioreguläre Insertion, was folglich zu einem „dormant state“ des aktiven Zentrums, an welchem die 2,1-Insertion erfolgt, führt. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren 1-Butens darf angenommen werden, dass sich ein regioirregulärer Insertionsschritt sogar noch stärker bemerkbar macht.<sup>[162]</sup>

Folgt einer 1,2-Insertion gleich darauf die nächste 1,2-Insertion, so erfolgt ein regulärer 1,2-Einbau. Das Polymer weist Ethylverzweigungen auf, und zwar ergibt sich bei idealem Verlauf eine Verzweigungsdichte von 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome. Auch eine 2,1-Insertion an sich führt zu Ethylverzweigungen.

Neben den zwei Insertionsmöglichkeiten der 1,2- und der 2,1-Insertion kann es bei der 1-Buten-Polymerisation zu einem „Chain run“ (oder auch „Chain walking“) kommen (vgl. Abbildung 6.21).

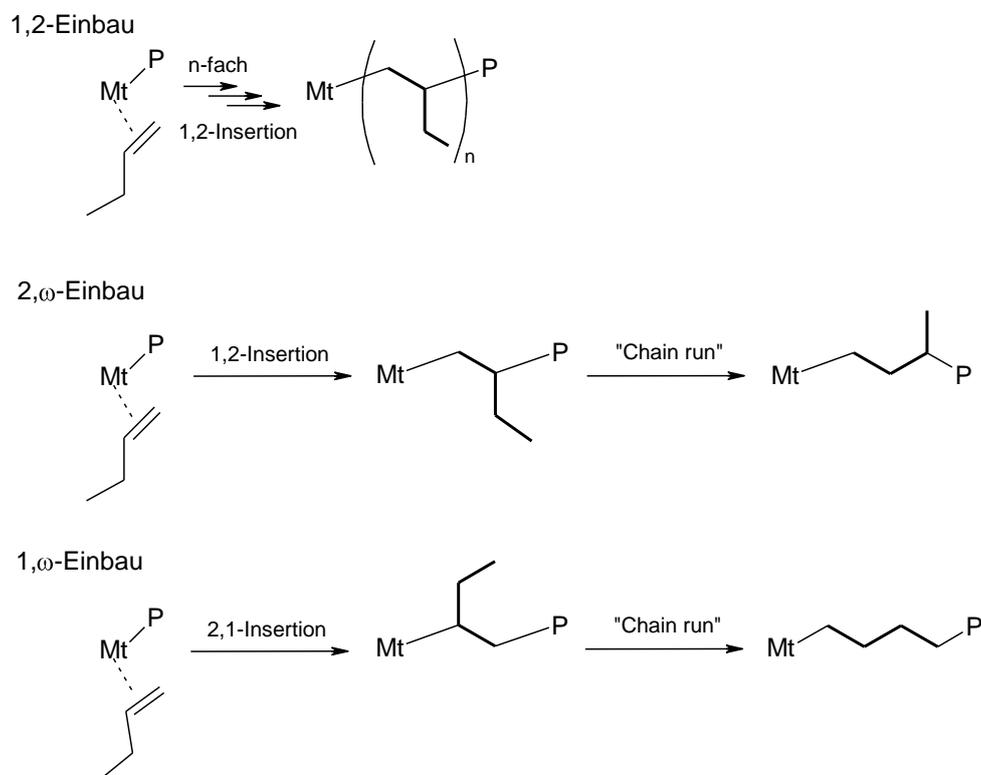


Abbildung 6.21: Möglichkeiten der Insertion von 1-Buten in die Metall-Kohlenstoffbindung und daraus resultierende Mikrostrukturen.

Ein solcher „Chain run“ kann auf 1,2-Insertionen oder aber auf 2,1-Insertionen erfolgen, was voraussetzt, dass diese Kettenisomerisierung schneller verläuft als der nachfolgende Insertionsschritt, was besonders nach einer vorausgegangenen 2,1-Insertion wahrscheinlicher sein sollte, und ermöglicht die Entstehung von Methylverzweigungen oder längerer Methylsegmente („Chain straightening“) bei der 1-Buten-Polymerisation. Bei einem „Chain run“ kann der Katalysator rückwärts oder vorwärts entlang der Polymerkette laufen. Zudem erfolgt ein „Chain run“ nicht zwangsweise regioselektiv, d.h. z.B. ausschließlich nach einer 2,1-Insertion an das C<sub>4</sub>-Atom der Buteneinheit, sondern es kann ebenso ein „Chain run“ zu dem Kohlenstoffatom C<sub>3</sub> erfolgen, was dann in einer Methylverzweigung resultiert.

Die Kettenisomerisierung mit ihren diversen Möglichkeiten kann folglich zu einer sehr komplexen Mikrostruktur der 1-Buten-Polymere führen, was zu bisher, trotz der fortgeschrittenen Auflösung von NMR-Spektren, noch nicht vollständig aufschlüsselbaren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren führt. Deren Komplexität wird zudem dadurch erhöht, dass die verschiedenen Verzweigungen zueinander unterschiedliche Konfigurationen aufweisen können.

KIESEWETTER hat sich im Rahmen seiner Dissertation, wobei er allerdings ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren verwendet hat, die Mühe gemacht, diverse mögliche Mikrostrukturen von Polymerausschnitten, die durch drei aufeinanderfolgende Insertionen mit Kettenisomerisierungen entstehen können, in einer Abbildung aufzuführen (s. Abbildung 6.22, „Nickel“ = Ni wurde hier allgemein durch „Metall“ = Mt ersetzt).<sup>[262]</sup> Hierbei ist lediglich der „Chain run“ vorwärts entlang der zuletzt insertierten Monomereinheit berücksichtigt. Ein „Chain run“ bzw. „Chain straightening“ rückwärts entlang der Hauptkette, welches zudem eine Vielzahl von denkbaren Strukturen zuließe, bleibt hierbei unberücksichtigt. Auch eine theoretisch denkbare, wenn auch eher unwahrscheinliche, Insertion von 1-Buten in eine sekundäre Kohlenstoffbindung nach rückwärtigem „Chain run“ würde die Zahl potentieller Strukturelemente weiter erhöhen. Die Abbildung zeigt nichtsdestotrotz, was für ein komplexes Produkt bei der 1-Buten-Polymerisation bei Verwendung entsprechender Katalysatoren erhalten werden kann, während Metallocene hingegen ein hochtaktisches, hoch regioereguläres Produkt liefern können.<sup>[162]</sup>

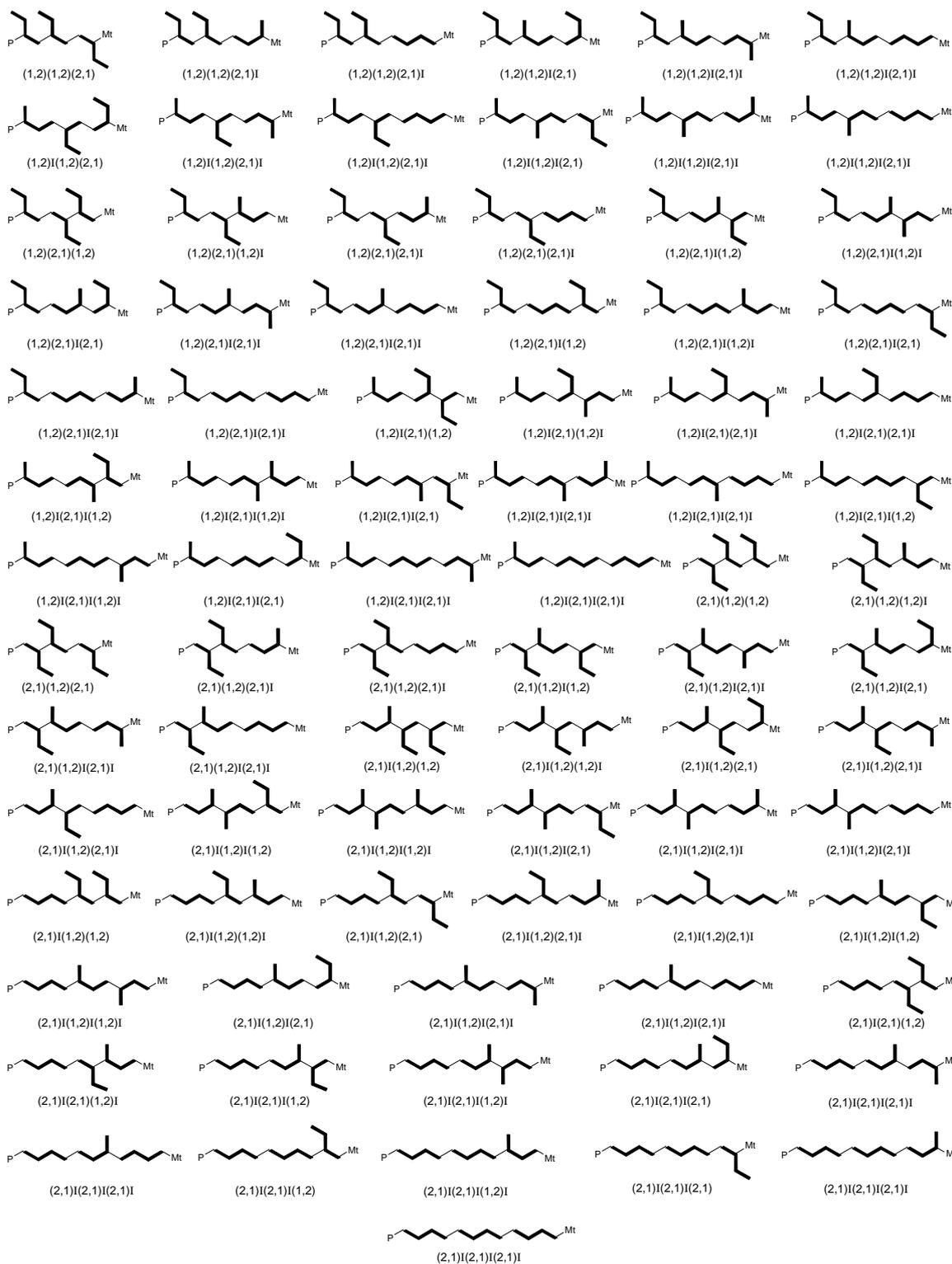


Abbildung 6.22:

Diverse mögliche Strukturelemente eines Produktes der 1-Buten-Polymerisation unter Berücksichtigung des Auftretens von 2,1-Insertionen neben den 1,2-Insertionen sowie der Möglichkeit der Kettenisomerisierung durch „Chain run“.

(1,2): 1,2-Insertion; (2,1): 2,1-Insertion, I: Kettenisomerisierung der davorstehenden insertierten Einheit durch „Chain run“.<sup>[262]</sup>

Nachdem nun bereits mehrmals die Rede von „Chain run“ mit Bildung von Methylverzweigungen sowie mit dem Ergebnis des „Chain straightenings“ war, die offensichtlich in der 1-Buten-Polymerisation eine Rolle spielen können, dieses zumindest bei ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)-Komplexen<sup>[262]</sup> und auch z.B. bei dem *Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphorano-nickel(0)-Komplex*<sup>[163]</sup>, werden nun im Folgenden zunächst die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen zur Bildung von Methylverzweigungen und unverzweigter Kettensegmente vorgestellt.

In Abbildung 6.23 ist der von Fink et al. vorgeschlagene Mechanismus der 2, $\omega$ -Polymerisation am Beispiel von 1-Buten unter Katalyse durch genannten Nickel-Komplex dargestellt.<sup>[163]</sup> Hierbei wandert das Metallatom schrittweise die Kette entlang; das Ergebnis ist eine Methylverzweigung und eine Bindung zwischen dem Metallatom und einem Kohlenstoffatom, von dem neben der Kette keine Verzweigung ausgeht.

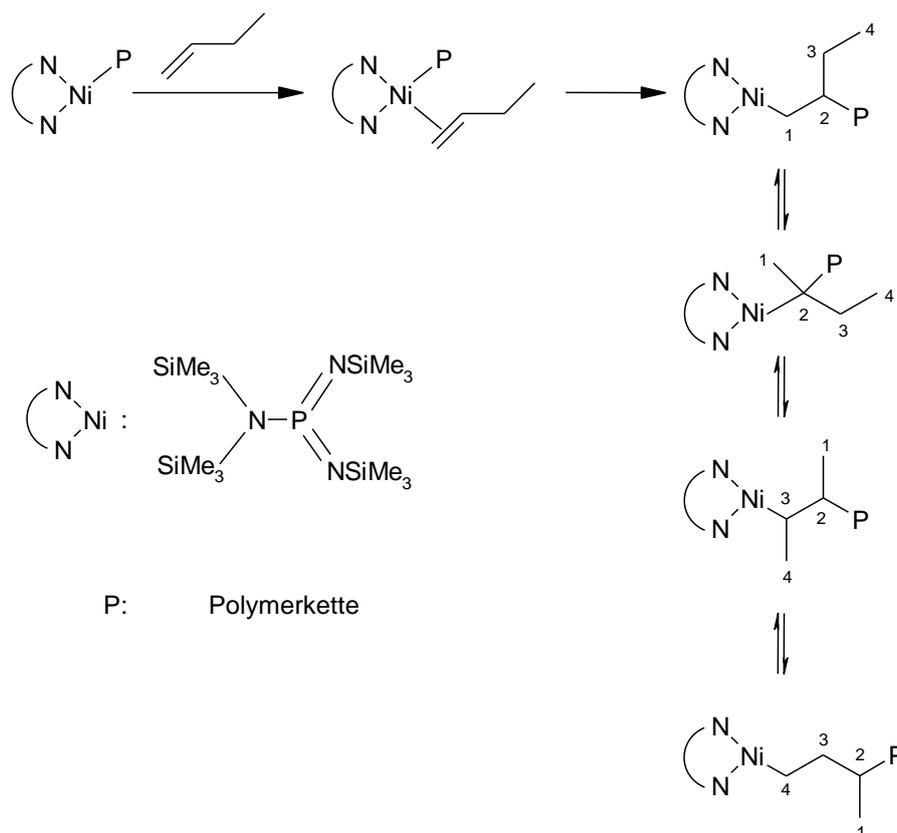


Abbildung 6.23: Von Fink et al. vorgeschlagener Mechanismus für die Entstehung von Methylverzweigungen in den Produkten der Polymerisation von 1-Buten unter Verwendung des *Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphorano-nickel(0)-Komplexes* über „Chain run“ nach 1,2-Insertion.

Als Zwischenschritte zu formuliertem Schema ist ein ständiges Lösen von gebildeten Nickel-Kohlenstoff-Bindungen unter Ausbildung von Nickel-Hydrid-Bindungen und Doppelbindungen in der wachsenden Kette und anschließender Bildung neuer Nickel-Kohlenstoff-Bindungen wahrscheinlich.

Bei dem von Fink vorgestellten System wurden bei der Polymerisation linearer  $\alpha$ -Olefine ausschließlich Produkte mit Methylverzweigungen erhalten, und zwar mit einer Anordnung entlang der Hauptkette des Polymers, welche sich nach der Länge der eingesetzten Monomere richtet.

Abbildung 6.24 zeigt das Prinzip des „Chain straightenings“, d.h. die Bildung unverzweigter Kettensegmente durch „Chain run“. Nach einer regioirregulären 2,1-Insertion erfolgt ein „Chain run“ zu dem Kohlenstoffatom C<sub>3</sub>, wodurch zunächst eine Methylverzweigung entsteht. Nachfolgender „Chain run“ zum Kohlenstoffatom C<sub>4</sub> führt dann zur „Glättung“ der Kette, zu einem unverzweigten Kettensegment.

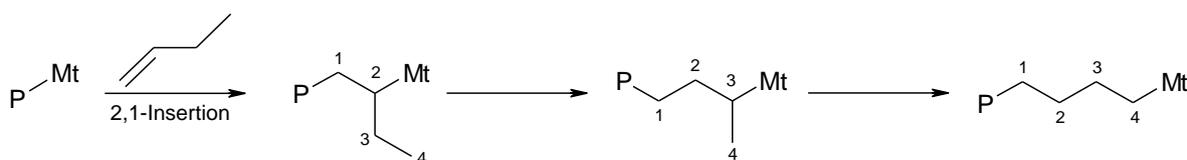


Abbildung 6.24: Mechanismus des „Chain straightenings“ über „Chain run“ nach einer 2,1-Insertion bei der 1-Buten-Polymerisation.

2,1-Insertionen bei der Propen-Polymerisation mit Komplexen früher Übergangsmetalle treten nur vereinzelt als Regiofehler auf. Bei der 1-Buten-Polymerisation werden sie in der Regel überhaupt nicht beschrieben.

Für Nickel-Komplexe aber hat Brookhart gezeigt, dass das Auftreten von 2,1-Insertionen bei verschiedenen Monomeren durchaus in stärkerem Umfang auftreten kann.<sup>[164,165]</sup>

Dieses trifft offenbar auch für die Chrom-Komplexe zu.

Neben den bereits vorgestellten Möglichkeiten zur Strukturbildung können, ebenso bekannt aus der 1-Buten-Polymerisation mit Nickel-Komplexen, zudem auch sogenannte Hyperverzweigungen auftreten. Hierbei handelt es sich um von Verzweigungen abgehende Verzweigungen, die dadurch entstehen, dass der Katalysator nicht nur die Hauptkette entlang

wandern kann, sondern zu einer Verzweigung hinwandert. Durch eine anschließende Insertion einer weiteren Monomereinheit wird dann eine Hyperverzweigung erhalten (Abbildung 6.25).

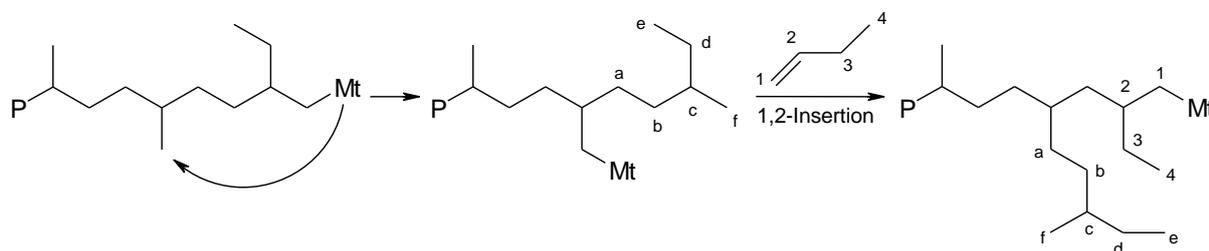


Abbildung 6.25: Bildung von Hyperverzweigungen bei der 1-Buten-Polymerisation.

### 6.3.2. Polymerisationsbedingungen

Mit den Chrom-Komplexen (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (**5**), IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (**6**) und stellvertretend für die anderen Pyridyl-substituierten Indenyl-Chrom-Komplexe mit 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**4**) wurden neben den Propen-Polymerisationen die 1-Buten-Polymerisationen durchgeführt.

Mit allen drei Verbindungen in Kombination mit MAO als Cokatalysator wurde deren Verhalten in der 1-Buten-Polymerisation bei  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $60^\circ\text{C}$  und einer Monomerkonzentration von 1 mol/L untersucht.

Für die Untersuchung eines Konzentrationseinflusses wurden Polymerisationen bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  bei  $c_{\text{Propen}} = 0.75$  mol/L und 1.0 mol/L 1-Buten im Ansatz mit dem Katalysatorsystem IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (**6**)/MAO in Toluol durchgeführt. Höhere einzukondensierende 1-Buten-Konzentrationen erschienen wegen der technischen Gegebenheiten nicht praktikabel, niedrigere ebenso wenig erstrebenswert, weil die Reproduzierbarkeit schlechter werden sollte und höhere Umsätze schnell erzielt werden, was in Hinblick auf zumindest annähernd konstante Reaktionsbedingungen vermieden werden sollte.

Wenn auch keine ganzen Reihen wie bei den Polymerisationen von Propen erstellt wurden, so wurde doch Wert darauf gelegt, dass die gewählten Polymerisationsbedingungen denen der entsprechenden Propen-Polymerisationen analog sind. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 6.14 zu entnehmen.

Tabelle 6.14: Übersicht über die Bedingungen der 1-Buten-Polymerisationen mit den Chrom-Komplexen (4), (5), (6)/MAO.

	Einfluss der Temperatur	Einfluss der Konzentration
Konzentration 1-Buten	1 mol/L	0.75, 1.0 mol/L
Polymerisationstemperatur	30, 60°C	30°C
Toluol	200 mL	200 mL
MAO	200 mg	200 mg
$n_{\text{Kat}}$	$1 \cdot 10^{-2}$ mmol	$1 \cdot 10^{-2}$ mmol
$t_{\text{Poly}}$	2h	2h

### 6.3.3. 1-Buten-Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen

Es wurden 1-Buten-Polymerisationen bei  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $60^\circ\text{C}$  bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführt. Besonderes Interesse galt der Untersuchung der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere; dieses im Hinblick vor allem darauf, über Fehlinsertionen und Kettenisomerisierungen Aufschluss zu erhalten, um hierbei neue Ansatzpunkte zur Erklärung der Ergebnisse der Propen-Polymerisationen zu gewinnen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.15 zusammengefasst, wobei zum direkten Vergleich die Ergebnisse der analogen Propen-Polymerisationen eingefügt wurden.

Tabelle 6.15: Übersicht über die Ergebnisse der 1-Buten-Polymerisationen, für welche die Chrom-Komplexe (4-6) mit MAO als Katalysator verwendet wurden.

Kat	Mon	$T_{\text{Poly}}$ [°C]	Aktivität	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]	$T_g$ [°C]
			$[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}]$			
4	1-Buten	30	66	312600	1.6	-49.8
4	1-Buten	60	36	123200	1.6	-51.6
4	Propen	30	299	202000	1.9	-24.2
4	Propen	60	170	116300	1.9	-34.0
5	1-Buten	30	131	73600	1.7	-53.3
5	1-Buten	60	77	23800	1.5	-62.9
5	Propen	30	188	68400	1.6	-31.1
5	Propen	60	184	28500	1.4	-37.4
6	1-Buten	30	163	52000	1.7	-52.4
6	1-Buten	60	40	15900	1.7	-55.2
6	Propen	30	190	292400 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	-23.0
6	Propen	60	84	96800 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	-32.9

a Viskositätsmittel des Molekulargewichtes.

b Nicht bestimmt wegen eines Defektes des GPC-Gerätes.

### 6.3.3.1. Aktivitäten

Im Rahmen der 1-Buten-Polymerisationen hat sich gezeigt, dass die Aktivitäten bei der Polymerisation von 1-Buten niedriger sind als bei der Polymerisation von Propen, was aufgrund der etwas höheren sterischen Hinderung des 1-Butens der Erwartung entspricht (vgl. Tabelle 6.15).

Im Vergleich zu den beiden anderen Chrom-Komplexen (5), (6) ist der Unterschied mit einem Faktor um fünf für das Benzyl-substituierte Indenyl-Chrom-System (4) am größten. Bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  beträgt die Aktivität für die 1-Buten-Polymerisation bei einer Monomerkonzentration von  $1 \text{ mol/L}$   $66 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ , die der entsprechenden Propen-Polymerisation hingegen etwa  $300 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ . Die Ursache hierfür ist vermutlich darin zu sehen, dass die Struktur der beiden anderen Komplexe offener ist, so dass eine Annäherung der Monomereinheit und die Anordnung der wachsenden Polymerkette weniger stark behindert ist als durch den Indenyl-Liganden an sich sowie die zusätzliche Benzylgruppe an selbigem im Falle der Chrom-Verbindung (4). Zudem, da der Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysator (5) trotz mehrfacher Substitutionen aktiver ist als das Benzyl-substituierte Indenyl-Chrom-System (4), lässt sich ableiten, dass die größere sterische Hinderung des 1-Butens im Vergleich zum Propen bei diesem kleinen denkbaren stabilen  $\pi$ -Liganden, dem Cyclopentadienylring, trotz der starken Substitution weniger stark ins Gewicht fällt als bei dem Indenyl-Liganden.

Entsprechend dem Polymerisationsverhalten der Katalysatoren gegenüber Propen sind die Aktivitäten für die Polymerisation von 1-Buten bei einer Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  niedriger als bei  $30^\circ\text{C}$ , was vornehmlich auf eine schnellere Deaktivierung der Katalysatoren zurückzuführen sein dürfte. Dieses kann hier nicht über entsprechende Massflow-Kurven belegt werden, da die Polymerisationsapparatur lediglich ein Nachdosieren und damit die Beobachtung des Monomerflusses für die Monomere Ethen und Propen gestattet.

### 6.3.3.2. Mikrostruktur

In Abbildung 6.26 und 6.27 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier 1-Buten-Polymerisationsprodukte für die Chrom-Komplexe (4) und (5) mit einer hierfür vorgeschlagenen Signalzuordnung dargestellt. Eine Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Informationen, die zusätzlich zu einem Artikel von WEHRMANN und MECKING verfügbar sind<sup>[158]</sup> in Abgleich mit  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektren (vgl. 6.18, Beispiel anhand Cr-Komplex (6)), sowie über eine Simulation der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome wahrscheinlicher Kettensegmente mittels des Programmes ACD/CNMR. Die Gesamtheit der

Ergebnisse ermöglicht eine zufriedenstellende Aufklärung des Spektrums, die gut mit der übereinstimmt, welche KIESEWETTER für mit ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)-Komplexen hergestellten Polymerisationsprodukte des 1-Butens im Rahmen seiner Dissertation vorgeschlagen hat.<sup>[262]</sup>

Die Interpretation der Spektren der Polymerisationsprodukte des 1-Butens stellte eine Stufe auf dem Wege der Spektreninterpretation der eigentlich im Mittelpunkt stehenden Polymerisationsprodukte des Propens dar. Von besonderem Interesse waren hierbei die Signale  $1B_1$  und  $1B_2$ .

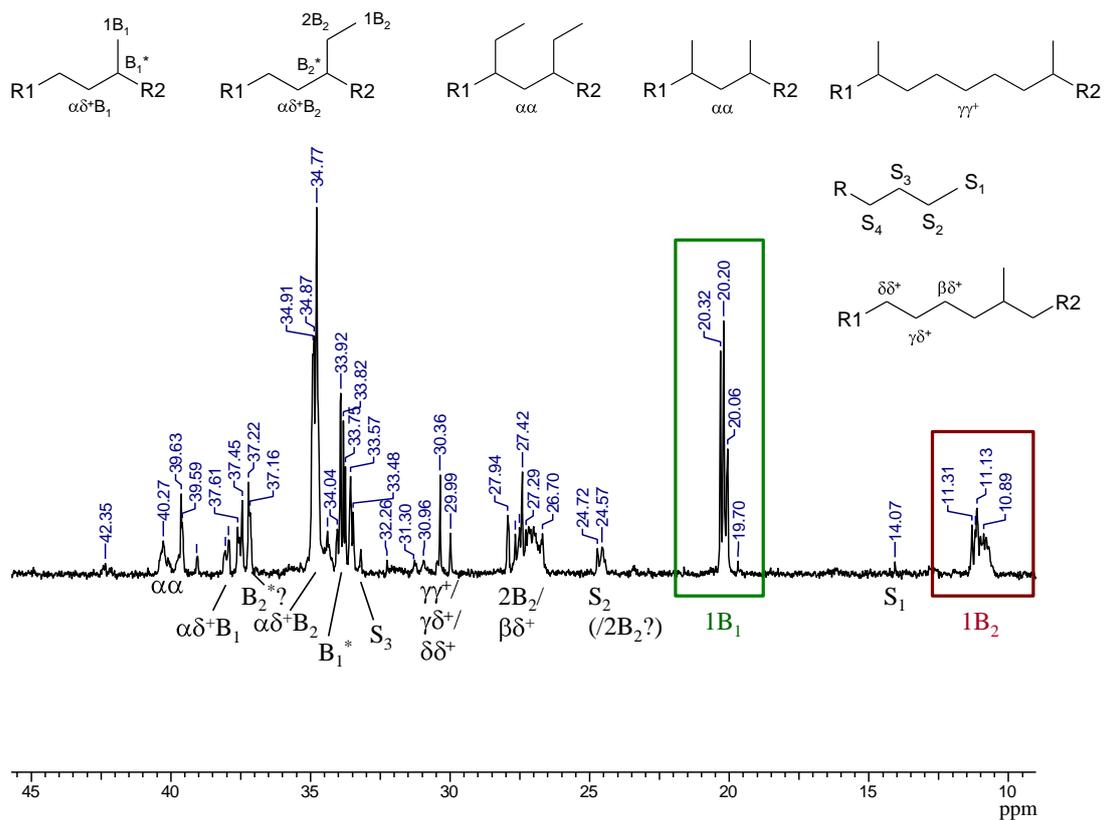


Abbildung 6.26:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  und einer 1-Buten-Konzentration von 1 mol/L mit 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**4**)/MAO erhaltenen Polymerisationsproduktes von 1-Buten mit Signalzuordnung. Hierbei ist  $1B_1$  = Methylkohlenstoffatom einer Methylverzweigung und  $1B_2$  = Methylkohlenstoffatom einer Ethylverzweigung.

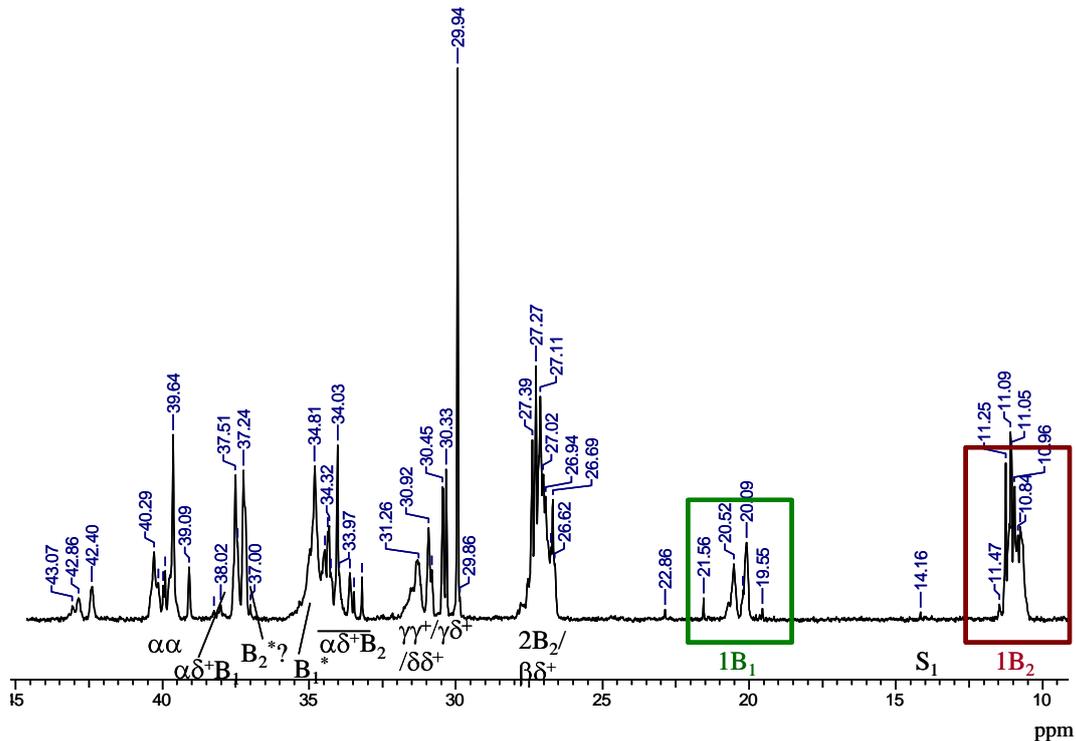


Abbildung 6.27:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  und einer 1-Buten-Konzentration von 1 mol/L mit (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO erhaltenen Polymerisationsproduktes von 1-Buten mit Signalzuordnung. Hierbei ist 1B<sub>1</sub> = Methylkohlenstoffatom einer Methylverzweigung und 1B<sub>2</sub> = Methylkohlenstoffatom einer Ethylverzweigung.

Was die Nomenklatur der Signalzuordnung betrifft, so ist diese an der für die NMR-Spektren der Polymerisationsprodukte des Propens orientiert, d.h. die griechischen Buchstaben geben wiederum die Entfernung eines sekundären Kohlenstoffatoms der Hauptkette vom nächsten Verzweigungspunkt an, wobei die Zusätze „B<sub>1</sub>“ oder „B<sub>2</sub>“ angeben, auf welche Art von Verzweigung, d.h. Methyl- oder Ethylverzweigung, sich jene Angabe bezieht.

„1B<sub>1</sub>“ bezeichnet das Kohlenstoffatom der Methylgruppe einer Methylverzweigung, hier mit einer vorangestellten „1“ versehen, um bei der NMR-Spektren-Betrachtung den schnellen Vergleich mit der Methylgruppe einer Ethylverzweigung („1B<sub>2</sub>“) zu ermöglichen. Dementsprechend bezeichnet „2B<sub>2</sub>“ das zweite vom Ende gezählte Kohlenstoffatom einer Ethylverzweigung, folglich das Methylenkohlenstoffatom der Ethylverzweigung. „S<sub>1</sub>“, „S<sub>2</sub>“, „S<sub>3</sub>“ und „S<sub>4</sub>“ bezeichnen die vom Kettenende her nummerierten Kohlenstoffatome - Methylgruppe und Methylengruppen einer unverzweigten alkyliischen Endgruppe, wobei durchaus potentiell vorliegende längere Verzweigungen ähnliche Verschiebungen aufweisen

können und mitunter mit den entsprechenden Signalen zusammenfallen, was sich anhand der NMR-Spektroskopie jedoch nicht unterscheiden lässt.

Es hat sich gezeigt, dass sich für die einzelnen Chrom-Komplexe Unterschiede in der Signalzuordnung ergeben. Wie aus den  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektren hervorgegangen ist, sind die Signale  $\text{B}_1^*$  und  $\alpha\delta^+\text{B}_2$  bei den Polymeren, die mit Cr-Komplex (5) und (6) erhalten wurden, gegenüber denen, die mit Cr-Komplex (4) erhalten wurden, vertauscht, was auf einen Unterschied in der Anzahl - damit auch der Anordnung - und der Art der verschiedenen Verzweigungen hindeutet. Die endgültige Betrachtung aller erhaltenen NMR-Ergebnisse ermöglicht eine Erklärung, dass hier tatsächlich wie bei den Polymerisationsprodukten des Propens nicht nur das Signal  $\alpha\delta^+\text{B}_2$  eine Rolle spielt, sondern ebenso auch das für  $\alpha\gamma\text{B}_2$ .

Die Spektren der erhaltenen Polymerisationsprodukte des 1-Butens lassen sich nicht mit denen der mittels Metallocenkatalyse gewonnenen Poly-1-butene vergleichen<sup>[162,166]</sup>, sondern weisen hingegen eine starke Ähnlichkeit zu den NMR-Spektren von Polymeren auf, die durch aus „Chain run“ entstanden Strukturelementen geprägt sind (vgl. Abschnitt 6.3.1), d.h. das Polymerisationsergebnis bei der Chrom-Komplex-katalysierten 1-Buten-Polymerisation ist dem der ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)- und anderer Nickel-katalysierten Reaktionen eher vergleichbar, wobei die Chrom-Komplexe eine geringere Tendenz zum „Chain straightening“ zeigen, wie ein sichtbar höherer Anteil der Methyl- und Ethyl-Verzweigungssignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt.<sup>[262]</sup>

Zieht man verschiedene Möglichkeiten eines „Chain runs“ in Betracht, können Ethylverzweigungen aus 1,2- und 2,1-Insertionen resultieren, während Methylverzweigungen auf 1,2-Insertionen - oder aber auch 2,1-Insertionen - mit „Chain run“ zurückzuführen sind.

Aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Produkte der 1-Buten-Polymerisationen, die im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit durchgeführt wurden, wird folglich deutlich, dass ein beträchtlicher Anteil der Insertionen durch 2,1-Insertionen, vorwiegend mit „Chain run“, neben den 1,2-Insertionen gebildet wird. D.h. die Struktur des Polymers wird nicht durch einen regulären 1,2-Einbau des 1-Butens dominiert, sondern der 1, $\omega$ -Einbau sowie der 2, $\omega$ -Einbau haben einen signifikanten Einfluss auf die Makromolekülstruktur.

Ein 1, $\omega$ -Einbau, d.h. eine Abfolge von Methylsegmenten, ist wiederum einzig aus 2,1-Insertionen mit „Chain run“ hervorgehend. Wie bereits erwähnt, würde eine alleinige 1,2-Insertion des 1-Butens zu einer Verzweigungsdichte von 250 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome führen. Dass dieses bei den erhaltenen Polymerisationsprodukten des 1-Butens nicht zutreffend ist, zeigt der Blick auf ein zugehöriges  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Um

dieses jedoch zu quantifizieren, ist es notwendig, die Natur der einzelnen Signale des Spektrums zu kennen, also eine Aufschlüsselung nach den Kohlenstoffatomen der Methyl-, Methylen- und Methingruppen vorzunehmen, was anhand des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrums (Abbildung 6.28) möglich ist, in welchem die Signale einer Polymerkette, die einer Methyl- oder einer Methingruppe zuzuordnen sind, aufgrund einer speziellen Pulsfolge mit positivem und die einer Methylgruppe mit negativem Vorzeichen erscheinen. Quartäre Kohlenstoffatome hingegen sind in einem  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum nicht sichtbar.

Bei dem in Abbildung 6.28 dargestellten NMR-Spektrum ist keine Signalzuordnung für die Signale zwischen 16 und 19 ppm angegeben. Das Signal bei 16 ppm ist wahrscheinlich auf 1,2-benachbarte Methylgruppen zurückzuführen.

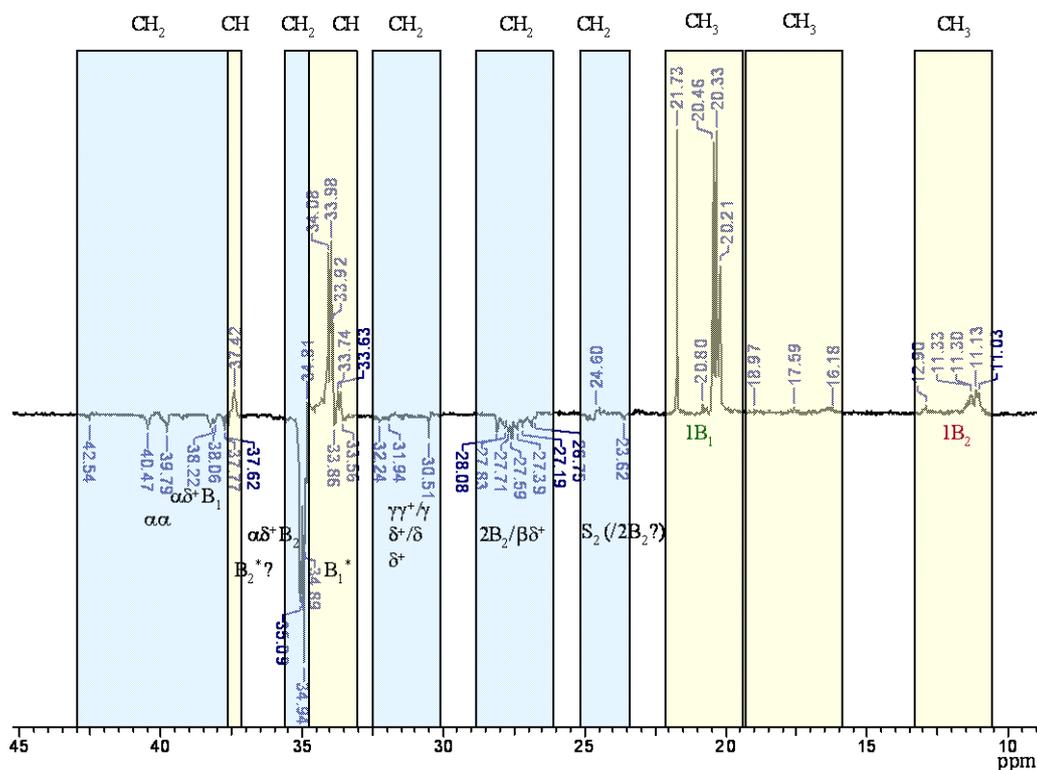


Abbildung 6.28:  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum eines bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  und einer 1-Buten-Konzentration von 1 mol/L mit  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (**6**)/MAO erhaltenen Polymerisationsproduktes von 1-Buten. Zur Berechnung der Verzweigungsdichte wurden die Signale in Integrationsbereiche eingeteilt.

Jede Verzweigung weist, unabhängig von ihrer Länge, sieht man von den, wenn überhaupt vorkommenden, zahlenmäßig eher unbedeutenden Hyperverzweigungen ab, prinzipiell eine Methylgruppe und einen Verzweigungspunkt auf. Folglich lässt sich die Verzweigungsdichte grundsätzlich über den Anteil der Methin- oder über den der Methylkohlenstoffatome

berechnen. Da die Signale der Methylgruppen im Vergleich zu denen der Methingruppen, die teilweise mit denen der Methylengruppen überlappen, isoliert und somit eindeutig integrierbar sind, bietet es sich an, im vorliegenden Fall erstgenannte zur Betrachtung der Verzweigungsdichte heranzuziehen. Aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhält man auf diese Weise die in Tabelle aufgeführten Verzweigungsdichten für die erhaltenen Polymerisationsprodukte des 1-Butens. Möglicherweise vorhandene Hyperverzweigungen bleiben hierbei unberücksichtigt, sollten aufgrund sterischer Hinderung jedoch, wenn überhaupt vorhanden, einen vernachlässigbaren Anteil ausmachen.

KIESEWETTER hat im Rahmen seiner Dissertation gezeigt, dass der NOE (Nuclear Overhauser Effect) lediglich einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Signale von Methyl- und Ethylverzweigungen besitzt. IGated-entkoppelte Messungen benötigen zudem eine sehr lange Messzeit, weshalb nur einfache Breitband-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen wurden.

Tabelle 6.16: Verzweigungsdichten für die bei  $T_{\text{Poly}} = 30$  bzw.  $60^\circ\text{C}$  mit den Chrom-Komplexen (4), (5) und (6) erhaltenen Polymerisationsprodukte des 1-Butens, bestimmt aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren über die Signale der Methylkohlenstoffatome.

$T_{\text{Poly}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	Ges.-Verzw. <sup>a</sup> / 1000 C-Atome Cr-Komplex (4)	Ges.-Verzw./ 1000 C-Atome Cr-Komplex (5)	Ges.-Verzw./ 1000 C-Atome Cr-Komplex (6)
30	217	185	232
60	180	182	206

<sup>a</sup> Ges.-Verzw. = Anzahl der gesamten Verzweigungen.

Der Tabelle (Tabelle 6.16) in Kombination mit den NMR-Spektren, die im Falle aller Chrom-Komplexe neben den Ethyl- auch das Vorhandensein deutlicher Anteile von Methylverzweigungen belegen, ist zu entnehmen, dass alle drei Cr-Komplexe (4-6) eine Isomerisierung der Kette bewirken. Besonders stark ist allerdings die Tendenz für den Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysator (5), der anstelle einer Verzweigungsdichte von 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  lediglich einen Wert von 185 liefert. D.h. dieser Chrom-Komplex führt bereits bei niedrigen Temperaturen zu Polymeren mit einem sehr hohen Anteil an  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmenten, während zwar bei dieser Temperatur auch mit den anderen beiden Chrom-Verbindungen Polymere mit einer geringeren Verzweigungsdichte als 250 auf 1000 Kohlenstoffatome erhalten werden, diese Werte liegen jedoch noch über 200. Am geringsten ist die Tendenz zum „Chain

straightening“, d.h. zur 2,1-Insertion mit „chain run“ zu  $C_4$ , für  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (**6**) mit 232 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome.

Es wird beobachtet, dass bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf  $60^\circ\text{C}$  dieses auf die Verzweigungsdichte der mit  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**) hergestellten Polymere nahezu keinen Einfluss besitzt. Mit dem Benzyl-substituierten System (**4**) wird hingegen eine dem für Cr-Komplex (**5**) vergleichbare Verzweigungsdichte bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  (180 Verzweigungen/1000 C-Atome) erzielt, während das 1-Buten-Polymerisationsprodukt, welches über Katalyse mit Cr-Komplex (**6**) erhalten wurde, immer noch einen Wert über 200 für die Verzweigungsdichte zeigt. Es wird daher vermutet, dass der sperrige Chinolyliligand durch den quasi an den Pyridyl-Ring ankondensierten Benzol-Ring im Vergleich zu den anderen Verbindungen erheblich daran gehindert ist, die Kette entlang zu wandern. Generell, wie die Ergebnisse für Cr-Komplex (**5**) trotz seiner Substitutionen zeigen, scheint es bezüglich einer hohen Tendenz zum „Chain run“ am vorteilhaftesten, wenn die Liganden, sowohl  $\pi$ -Ligand als auch der diesen substituierenden Stickstoff-Donor-Ligand, eine möglichst geringe räumliche Ausdehnung aufweisen; sonstige Substitutionen scheinen lediglich einen Einfluss zweiten Grades zu besitzen.

Neben der Gesamtverzweigungsdichte kann man zudem das Verhältnis von Methyl- zu Ethylverzweigungen der Polymere als Ergebnis unterschiedlicher Polymerisationstemperaturen beobachten.

Für  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (**6**) beträgt das Verhältnis  $1B_1:1B_2$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  etwa 4:1 und bei  $60^\circ\text{C}$  näherungsweise 1:1 (11:9), d.h. bei höherer Polymerisationstemperatur liegen im Verhältnis wesentlich mehr Ethylverzweigungen als bei  $30^\circ\text{C}$  vor, die ja durch 1,2- und 2,1-Insertionen entstehen können, während bei  $30^\circ\text{C}$  die Art der Verzweigung stark durch den „Chain run“ bestimmt wird, da die Methylverzweigungen dominieren. Bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  kommt es zu weniger 2,1-Insertionen mit bzw. ohne „Chain straightening“ (die Verzweigungsdichte ist deutlich höher als bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$ ) und die zahlreichen Methylverzweigungen können zwar aus 2,1-Insertionen mit anschließender Isomerisierung hervorgehen, aber schon in Hinblick auf die erste Feststellung ist eine 1,2-Insertion mit „chain run“, die zum  $2,\omega$ -Einbau führt, wahrscheinlicher. Bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  kommt es zu einer deutlichen Zunahme der 2,1-Insertionen mit „Chain straightening“, so dass es wahrscheinlich scheint, dass der höhere Anteil an Ethylverzweigungen auf die Zunahme des Anteils der 2,1-Insertionen zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch

unterstreichen, dass allgemein bei höheren Temperaturen eine höhere Tendenz zu energetisch ungünstigeren Fehlinsertionen besteht.

Eine ähnliche Entwicklung zeigen das Verhältnis der Methyl- zu Ethylverzweigungen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für den Benzyl-substituierten Indenyl-Chrom-Komplex (**4**).

Für 3-BzIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**4**) beträgt das Verhältnis 1B<sub>1</sub>:1B<sub>2</sub> bei T<sub>Poly</sub> = 30°C 3:2, während es bei 60°C 1:3 beträgt. Folglich werden die Verzweigungen bei T<sub>Poly</sub> = 60°C überwiegend durch 1,2-Insertionen und 2,1-Insertionen ohne „Chain run“ gebildet, während bei T<sub>Poly</sub> = 30°C die Verzweigungen zur Mehrheit aus 1,2-Insertionen und auch zu einem vermutlich vergleichsweise geringen Teil aus 2,1-Insertionen mit jeweils nachfolgenden „Chain run“ resultieren. Daraus jedoch, wie sich gezeigt hat, kann man keine höhere Tendenz zum „Chain run“ bei tieferen Polymerisationstemperaturen ableiten, denn die Berechnung der Verzweigungsdichte hat schließlich bei T<sub>Poly</sub> = 30°C höhere Werte ergeben. Würde nur eine 1,2-Insertion stattfinden, unabhängig vom Ausmaß des „Chain runs“, würde eine Verzweigungsdichte von 250 Verzweigungen/1000 C-Atome resultieren. Die geringere Verzweigungsdichte bei T<sub>Poly</sub> = 60°C ist nur mit 2,1-Insertionen erklärbar, auf die „Chain run“ folgt.

Ein deutlich von den Ergebnissen für die beiden anderen Chrom-Komplexe (**4**) und (**6**) abweichendes Verhalten zeigt die Cyclopentadienyl-Chrom-Verbindung (**5**) in der Polymerisation von 1-Buten.

Bei T<sub>Poly</sub> = 30°C beträgt das Verhältnis von den Signalen 1B<sub>1</sub>:1B<sub>2</sub> etwa 1:3, während es bei T<sub>Poly</sub> = 60°C etwa 2:1 beträgt. D.h. Für das System (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (**5**) dominieren bei T<sub>Poly</sub> = 30°C die Ethylverzweigungen und bei T<sub>Poly</sub> = 60°C die Methylverzweigungen, dieses allerdings ist zusammen mit einer von der Polymerisationstemperatur nahezu unabhängigen starken Tendenz zum „Chain straightening“ nach bereits bei T<sub>Poly</sub> = 30°C häufig auftretenden 2,1-Insertionen zu sehen.

Der hohe Anteil an Ethylverzweigungen gegenüber den Methylverzweigungen kann auf 1,2- und 2,1-Insertionen ohne „chain run“ zurückgeführt werden. Aufgrund des deutlichen Anteils von 2,1-Insertionen mit „chain run“ beim Wachstum der Polymerkette kann man auch bei der Entstehung der Ethylverzweigungen einen deutlichen Einfluss der 2,1-Insertionen vermuten. Brookhart hat allerdings bereits postuliert, dass auf eine 2,1-Insertion bei vergleichbaren Polymerisationen mit den ( $\alpha$ -Diimin)nickel(II)-Komplexen meistens ein „chain straightening“

erfolgt, und dass 2,1-Insertionen eher isoliert auftreten.<sup>[165]</sup> In Kombination mit der geringeren Verzweigungsdichte ist die Dominanz der Methylverzweigungen bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$ , die wie erwähnt auf 1,2-Insertionen und 2,1-Insertionen jeweils mit nachfolgendem „Chain run“ zurückführbar sind, am wahrscheinlichsten in einem Anstieg vorwiegend des Anteils der 2,1-Insertionen zu sehen.

Es lässt sich somit sagen, dass bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  eine höhere (oder hohe, im Fall von Verbindung (5)) Tendenz bei der 1-Buten-Polymerisation zu 2,1-Insertionen mit anschließendem „chain straightening“ besteht, wobei sich diese starke Neigung allerdings für den Cyclopentadienyl-Cr-Katalysator (5) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur nahezu unabhängig zeigt.

Für die anderen beiden Katalysatoren (4), (6) hingegen ist eine vergleichbare Aussage in dieser Form nicht möglich, denn bei höherer Polymerisationstemperatur ist zwar eine höhere Tendenz zum „Chain straightening“ gegeben, bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  jedoch ist die Kettenisomerisierung mit dem Ergebnis von Methylverzweigungen sehr dominant, d.h. hier macht sich der „Chain run“ stärker in den Verzweigungen als bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  bemerkbar.

### 6.3.3.3. Molare Massen und Polydispersitäten

Im Falle des Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexes (5) unterscheiden sich die Molmassen des Propen-Polymerisationsproduktes und des bei gleicher Temperatur erhaltenen Polymerisationsproduktes von 1-Buten kaum, wobei jedoch die Polydispersitäten der Polymerisationsprodukte des Propens etwas niedriger sind (vgl. Tabelle 6.15). So beträgt das Gewichtsmittel des bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  hergestellten Propen-Polymerisationsproduktes etwa 68 000 g/mol ( $M_w/M_n = 1.6$ ) und das des Poly-1-butens ungefähr 74 000 g/mol ( $M_w/M_n = 1.7$ ). Mit Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf  $60^\circ\text{C}$  erfolgt eine deutliche Abnahme der Molmasse auf etwa ein Drittel jenes Wertes, d.h. ungefähr auf  $M_w = 24\,000$  g/mol.

Die mit 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4) hergestellten Poly-1-butene hingegen weisen höhere Molmassen auf, als die unter den gleichen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Propen-Polymerisationsprodukte, wobei der Unterschied bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  um den Faktor 1.5 ( $M_w = 313\,000$  zu  $202\,000$  g/mol) erheblich ist. Zudem ist die Polydispersität bei den Polymerisationsprodukten des 1-Butens mit einem Wert von 1.6 deutlich niedriger als für die Polymerisationsprodukte des Propens, für welche  $M_w/M_n$  1.9 beträgt. Auch hier wiederum ist die bei der höheren Temperatur erzielte Molmasse von  $M_w = 123\,000$  g/mol erheblich niedriger als das des bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  hergestellten Polymers.

An dieser Stelle seien beispielhaft die Turnover-Frequenzen (TOF) berechnet, dieses zum einen für das Polymerisationsprodukt des 1-Butens, zum anderen für jenes des Propens, in beiden Fällen mit Chrom-Komplex (4)/ MAO bei  $T_{\text{Poly}} = 30^{\circ}\text{C}$  und einer Monomerkonzentration von 1 mol/L erhalten.

Die Turnover-Frequenz gibt die Stoffmenge an verbrauchtem Monomer pro Stoffmenge des eingesetzten Katalysators und pro Zeit an. Man erhält folglich einen Wert dafür, wie viele Monomereinheiten je aktivem Zentrum pro Zeiteinheit umgesetzt werden.

Für das Polymerisationsprodukt des 1-Butens ermittelt man:

$$\text{TOF} [\text{h}^{-1}] = (\text{Ausbeute/ molare Masse des Monomers}) \cdot (\text{Stoffmenge an Katalysator} \cdot \text{Zeit})^{-1}$$

Hierbei ist die Ausbeute in [g], die molare Masse des Monomers in [g/mol], die Stoffmenge an Katalysator in [mol] und die Zeit in [h] einzusetzen.

Damit ergibt sich:

$$\text{TOF} = (1.31 \text{ g}/56.11 \text{ g/mol})/(1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 2\text{h}) = 1550 \text{ h}^{-1}$$

$M_w$  beträgt 312600 g/mol. Teilt man diesen Wert durch die molare Masse von 1-Buten, ergibt sich ein Wert von 5571 Monomereinheiten pro durchschnittlicher Monomerkette.

Nach  $1550 \text{ h}^{-1}/5571$  erhält man einen Wert, rein mathematisch, von etwa 0.28 Ketten, die pro Stunde an einem aktiven Zentrum entstehen. Dieser Wert deutet darauf hin, dass die Chrom-Komplexe einen Hang zur Lebenden Polymerisation zeigen, was durch die verhältnismäßig niedrigen Polydispersitäten angedeutet wird.

Ein vergleichbares Ergebnis liefert die entsprechende Polymerisation mit Propen:

$$\text{TOF} = (1.195 \text{ g}/42.08 \text{ g/mol})/(1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 2\text{h}) = 1420 \text{ h}^{-1}$$

$M_w$  beträgt hier= 202000 g/mol. Dividiert durch die molare Masse von Propen, erhält man hieraus die durchschnittliche Anzahl an Monomereinheiten pro Kette, welche 4800 beträgt. Rein mathematisch betrachtet entstehen demnach  $1420 \text{ h}^{-1}/4800 = 0.3 \text{ Ketten h}^{-1}$  an einem aktiven Zentrum.

Die Molmassen der 1-Buten-Polymere, die mit  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (6) erhalten wurden, sind insgesamt am niedrigsten. Auch hier zeigt sich mit von  $T_{\text{Poly}} = 30^{\circ}\text{C}$  auf  $60^{\circ}\text{C}$  abnehmender Polymerisationstemperatur ein deutliches Absinken der Werte von  $M_w = 52\,000 \text{ g/mol}$  auf ca.  $16\,000 \text{ g/mol}$ . Unter Verwendung dieses Katalysators weisen die Propen-Polymerisationsprodukte jedoch mit einem Faktor von sechs bei beiden Polymerisationstemperaturen deutlich höhere Molmassen auf als die Polymerisationsprodukte des 1-Butens.

#### 6.3.3.4. Glasübergangstemperaturen

Bei dem Chinolyl-substituierten Indenyl-Chrom-System (**6**) ist nahezu kein Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Polymerisationsproduktes feststellbar. Bei den Polymerisationstemperaturen 30°C und 60°C weisen die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere des 1-Butens lediglich einen Unterschied von 3°C auf ( $T_g = -52.4^\circ\text{C}$  bzw.  $-55.2^\circ\text{C}$ ), wohingegen die Glasübergangstemperaturen der Polymerisationsprodukte des Propens, welche generell deutlich höher sind, eine Differenz von 10°C bei den beiden unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen zeigen. Bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  wurde ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von  $-23^\circ\text{C}$  erhalten, während die des bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  hergestellten Propen-Polymerisationsproduktes mit etwa  $-33^\circ\text{C}$  deutlich niedriger ist.

Die bei der höheren Polymerisationstemperatur niedrigeren Glasübergangstemperaturen stehen in Einklang mit den geringeren Molmassen.

Im Falle von 3-Bz-IndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (**4**) sind die Glasübergangstemperaturen der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Polymerisationsprodukte des 1-Butens ebenfalls relativ ähnlich ( $T_g = -49.8^\circ\text{C}$  und  $-51.6^\circ\text{C}$ ), was im Wesentlichen daran liegen dürfte, dass die Molmassen trotz ihrer Unterschiedlichkeit ausreichend hoch sind, um keinen Einfluss auf das thermische Verhalten des Polymers aufzuweisen. Anders jedoch sieht es für die durch Katalyse mit (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)\*CrCl<sub>2</sub> (**5**)/MAO synthetisierten Polymerisationsprodukte des 1-Butens aus, für die sich eine Differenz von fast 10°C in den Glasübergangstemperaturen ergibt. Das bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  erhaltene Produkt weist eine Glasübergangstemperatur von  $-53.3^\circ\text{C}$  und das bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  hergestellte eine deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur von  $-62.9^\circ\text{C}$  auf, was im Wesentlichen auf die besonders niedrige Molmasse von nur annähernd  $M_w = 24\,000$  g/mol zurückzuführen sein sollte.

#### 6.3.4. 1-Buten-Polymerisationen bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen

Es wurden 1-Buten-Polymerisationen bei den Monomerkonzentrationen 0.75 und 1.0 mol/L mit dem Chrom-Komplex IndQ\*CrCl<sub>2</sub> (**6**)/MAO als Katalysatorsystem durchgeführt.

Etwas überraschend ist - nicht jedoch, wenn man die Ergebnisse für die Propen-Polymerisationen mit den Chrom-Katalysatoren (**1-6**) kennt -, dass bei der höheren 1-Buten-Konzentration eine um etwa 10% niedrigere Aktivität beobachtet wird. Dieses Ergebnis stimmt mit denen der Propen-Polymerisationen überein. Es wurde bereits an entsprechender Stelle diskutiert (Abschnitt 6.2.2.1).

Es ist nur eine leichte Zunahme der Molmasse der erhaltenen Polymere von ungefähr  $M_w = 50\,000$  auf  $52\,000$  g/mol bei Erhöhung der Monomerkonzentration im Ansatz von 0.75 auf

1.0 mol/L festzustellen, im Rahmen der Messgenauigkeit gibt es bei der Glasübergangstemperatur des Polymerisationsproduktes keinen Unterschied. Dieses verwundert nicht, da die Mikrostruktur der Polymere im untersuchten Bereich auch nur kaum feststellbare Unterschiede aufweist, bei denen fraglich ist, ob diese geringen Änderungen tatsächlich auf die leicht veränderte Monomerkonzentration oder aber auf das Maß der Reproduzierbarkeit zurückzuführen sind.

Man kann feststellen, dass mit von 0.75 mol/L auf 1 mol/L steigender Monomerkonzentration der Anteil der Methylverzweigungen leicht (von 80 auf 77%) zugunsten der Ethylverzweigungen (von 20 auf 23%) sinkt (s. Abbildung 6.29). Eine Zunahme der Ethylverzweigungen zu Lasten der Methylverzweigungen scheint insofern wahrscheinlich, da bei höherer Monomerkonzentration erwartungsgemäß schneller neue Monomereinheiten das aktive Zentrum erreichen sollten und somit weniger Zeit zum „Chain run“ besteht. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit dem der entsprechenden Propen-Polymerisationen (vgl. Abschnitt 6.2.2.2).

In Abbildung 6.29 sind nicht nur die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der bei den beiden 1-Buten-Konzentrationen hergestellten Polymerisationsprodukte abgebildet, sondern es sind zudem jeweils die beiden Integrale für die Methylkohlenstoffatome der Methyl- sowie der Ethylgruppen vergleichend zueinander angegeben. Es ist zudem zu erkennen, dass auch das Integral des Signals, welches unter anderem von  $2\text{B}_2$  herrührt, also ebenso aus der Ethylverzweigung, zunimmt. Gleiches gilt auch für das Verzweigungskohlenstoffatom der Ethylverzweigung.

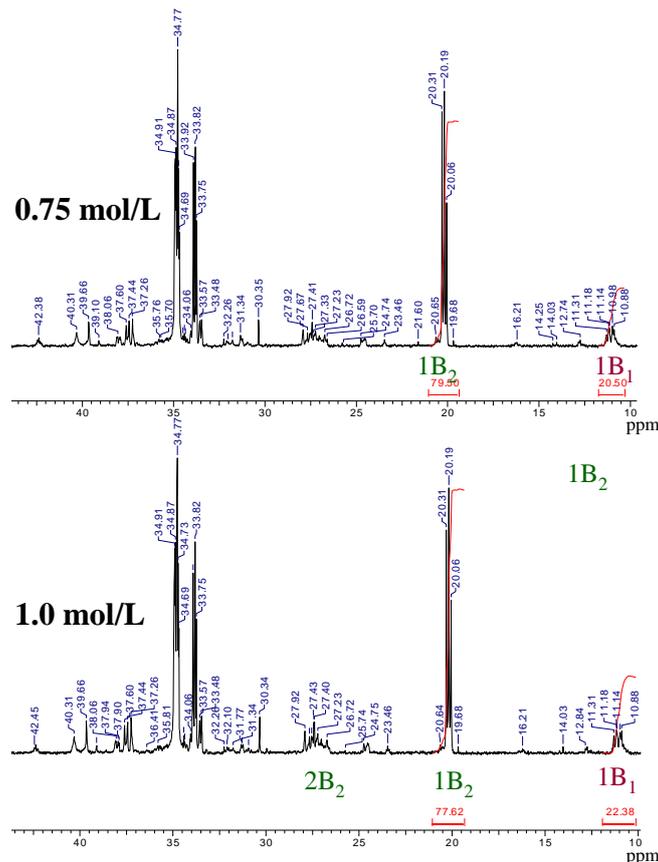


Abbildung 6.29:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymerisationsprodukte des 1-Butens, die bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  bei unterschiedlichen 1-Buten-Konzentrationen ( $C_{1\text{-Buten}} = 0.75 \text{ mol/L}$ ;  $1.0 \text{ mol/L}$ ) unter Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (**6**)/MAO erhalten wurden.

#### 6.4. Mikrostrukturbetrachtung unter Berücksichtigung der im Laufe der Untersuchungen erhaltenen Erkenntnisse

Unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass aufgrund erheblicher „Chain run“-Anteile „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymere“ erhalten wurden, sollte sich die Auswertung nach Randall zur Bestimmung der Mikrostruktur von Ethen/Propen-Copolymeren heranziehen lassen.<sup>[167]</sup>

Da sich einige Signale (vgl. Abschnitt 6.2.2.2) der erhaltenen NMR-Spektren jedoch auch anhand dieser Literatur nicht zuordnen lassen, kommt es hierbei zu einem gewissen Fehler. Nichtsdestotrotz sollten sich aber die bisher in diesem Kapitel angegebenen Abschätzungen bestätigen lassen.

Die Polymere werden an dieser Stelle wie ein Polymer, das aus der Copolymerisation von Ethen mit Propen entstanden ist, behandelt. Es sollte sich so näherungsweise angeben lassen, wie die Abfolge der Monomereinheiten quasi-Ethen und Propen in den Polymeren ist.

Über die Signalzuordnung der einzelnen Integrationsbereiche lässt sich nach der Auswertung nach Randall ableiten, welche Sequenz von Monomereinheiten jeder einzelne Integrationsbereich umschließt (Tabelle 6.17). Hierbei bleiben  $S_{\beta\gamma}$  und  $S_{\gamma\delta}$ , die bei der regioregulären Copolymerisation durch 1,2-Insertion von Propen mit Ethen nicht vorliegen, unberücksichtigt (vgl. Abbildung 6.30).

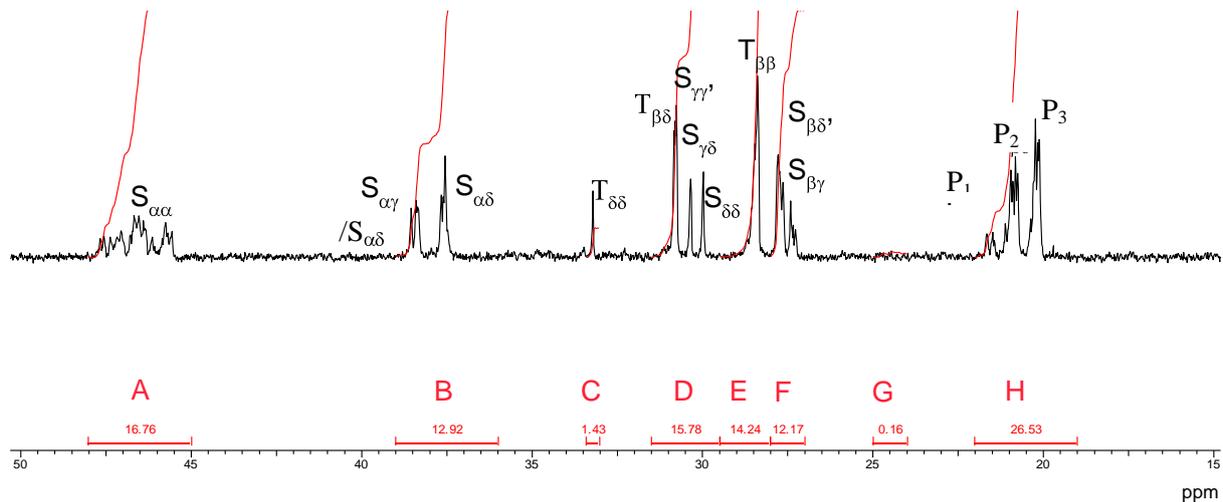


Abbildung 6.30:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines der Polymerisationsprodukte von Propen. Dieses wurde mit  $(2\text{-Me-3-PhCpCMe}_2\text{Py-2})\text{CrCl}_2$  (**5**)/MAO bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  und einer Monomerkonzentration von 1 mol/L erhalten. Das Spektrum wurde unterteilt in Integrationsbereiche in Anlehnung an Randall.

Tabelle 6.17: Zuordnung der Triaden zu den Integrationsbereichen für Ethen/Propen-Copolymere nach Randall.

$^{13}\text{C } \delta$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz <sup>a</sup>	Bereich
48.0 - 45.0	$S_{\alpha\alpha}$	PPP (1), PPE/EPP (1)	A
39.0 - 36.0	$S_{\alpha\gamma}$ , $S_{\alpha\delta}$	PPE/EPP (1), EEP/PEE (1), EPE (1), PEP (1)	B
33.5 - 33.0	$T_{\delta\delta}$	EPE (1)	C
31.5 - 29.5	$T_{\beta\delta}$ , $S_{\gamma\gamma'}$ , $S_{\delta\delta}$	PPE/EPP (2), EEP/PEE (1), EEE (2)	D
29.5 - 28.0	$T_{\beta\beta}$	PPP (1)	E
28.0 - 27.0	$S_{\beta\delta}$	EEP/PEE (2)	F
25.0 - 24.0	$S_{\beta\beta}$	PEP (1)	G
22.0 - 19.0	$P_{\beta\beta}$ , $P_{\beta\delta}$ , $P_{\delta\delta}$	PPP (1), PPE/EPP (2), EPE (1)	H

<sup>a</sup> ( ): Anzahl der C-Atome der Triade im entsprechenden Integrationsbereich

Damit ergibt sich für die Integrale folgendes:

$$I_A = k \cdot (\text{PPP} + 0.5 \cdot \text{PPE/EPP})$$

$$I_B = k \cdot (0.5 \cdot \text{PPE/EPP} + 0.5 \cdot \text{EEP/PEE} + \text{EPE} + \text{PEP})$$

$$I_C = k \cdot (\text{EPE})$$

$$I_D = k \cdot (\text{PPE/EPP} + 0.5 \cdot \text{EEP/PEE} + 2 \cdot \text{EEE})$$

$$I_E = k \cdot (\text{PPP})$$

$$I_F = k \cdot (\text{EEP/PEE})$$

$$I_G = k \cdot (\text{PEP})$$

$$I_H = k \cdot (\text{PPP} + \text{PPE/EPP} + \text{EPE})$$

Hieraus berechnen sich die Anteile der einzelnen Triaden unter der Annahme für  $k$ , dass die Summe aller Triaden gleich eins ist, wie folgt:

$$(\text{EEE}) = 0.5 \cdot (I_D + I_E + I_F + I_A + I_C + 3 \cdot I_G - I_B - 2 \cdot I_H)$$

$$(\text{EEP/PEE}) = I_H + 0.5 \cdot I_B - I_A - 2 \cdot I_G$$

$$(\text{PEP}) = I_G$$

$$(\text{EPE}) = I_C$$

$$(\text{PPE/EPP}) = 0.5 \cdot (2 \cdot I_H + I_B - 2 \cdot I_A - 4 \cdot I_C)$$

$$(\text{PPP}) = 0.5 \cdot (3 \cdot I_A + 2 \cdot I_C - 0.5 \cdot I_B - I_H)$$

Wertet man die erhaltenen Spektren hiernach aus unter Vernachlässigung der zusätzlichen Signale, wodurch bereits ein Fehler von schätzungsweise einigen Prozent entsteht, zeigt sich, dass die Auswertung für regioreguläre Ethen/Propen-Copolymere hier an ihre Grenzen stößt, da für die EEE-Triadenanteile hierbei negative Werte erhalten werden, die sich bei der Berechnung des quasi-Ethenanteils mit bis zu 12 mol% auf dessen Anteil negativ auswirken. Dieses kommt dadurch zustande, dass sich das Modell von Randall lediglich auf die reguläre 1,2-Insertion von Propen bei der Copolymerisation von Ethen bezieht, weshalb die Auswertung auf diese Weise bereits im Falle der Polymere, die mit Chrom-Komplex (5) erhalten wurden, problematisch ist, da hier auch die Kohlenstoffatome  $S_{\beta\gamma}$  und  $S_{\gamma\delta}$  vorliegen. Noch problematischer wird es für die Polymere, für die erheblich mehr Signale in den Spektren sichtbar sind.

Es muss daher auf eine andere Methode zur Quantifizierung der bei der Untersuchung der Mikrostruktur beobachteten Tendenzen gewählt werden.

Bei den Signalen, welche bisher noch vernachlässigt werden (deutlich die bei  $\delta = 43.2$  ppm, 35.7 ppm, 34.8 ppm) handelt es sich um solche, die von  $\text{CH}_2$ -Gruppen herrühren. Im Falle des Chrom-Komplexes (**1**) sind in den Spektren zudem einige zusätzliche Signale, die wahrscheinlich aus Endgruppen resultieren, zu finden.

Zusätzlich konnten bisher die Signale bei  $\delta = 33.2$  ppm und 33.5 ppm nicht zugeordnet werden, die auf ein Methinkohlenstoffatom hindeuten. Betrachtet man nun das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers, zeigt sich, dass das Signal bei  $\delta = 33.2$  ppm auf  $T_{\delta\delta}$  zurückzuführen ist und damit wird nochmals deutlich, welches Ausmaß der Anteil an „chain straightening“ mit den verwendeten Chrom-Komplexen erreichen kann.

Das von Weng et al. vorgestellte Langketten-verzweigte  $\text{PP}^{[159]}$  zeigt ebenfalls Signale bei knapp über  $\delta = 35$  ppm. Somit ließe sich die These aufstellen, dass die Signale bei  $\delta = 35.7$  ppm, 34.8 ppm und das des Methinkohlenstoffatoms bei  $\delta = 33.5$  ppm eventuell von Langkettenverzweigungen herrühren. Die Intensitäten der Signale (vgl. Abbildung 6.6) allerdings lassen dieses unwahrscheinlich erscheinen (vgl. Abschnitt 6.2.2.2). An dieser Stelle aber nun, an der das Ergebnis, dass „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymere“ erhalten wurden, vorliegt, lassen sich die Signale bei  $\delta = 35.7$  und 34.8 ppm auf  $S_{\alpha\beta}$  zurückführen, d.h. es gibt Sequenzen, wo zwei Methylverzweigungen ein  $(\text{CH}_2)_2$ -Segment umrahmen, welche entstehen können, wenn einer 1,2-Insertion von Propen eine 2,1-Insertion von Propen folgt. Bei dem Signal bei  $\delta = 33.5$  ppm handelt es sich vermutlich um  $T_{\gamma\delta}$ .

Das Signal bei  $\delta = 24.7$  ppm, welches im Falle aller Chrom-Komplexe außer für Katalysator (**5**) vorliegt, kann auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse  $S_{\beta\beta}$  zugeordnet werden. Hierbei ist fraglich, warum kein Signal für  $S_{\beta\beta}$  für die Polymere, die mit dem Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysator (**5**) erhalten wurden, detektiert werden kann, obwohl sich auf den ersten Blick sehr wohl eines  $S_{\alpha\gamma}$  zuordnen lässt. Es muss angenommen werden, dass in dem Bereich zwischen  $\delta = 37.6$  und 39 ppm mehrere Signale für  $S_{\alpha\gamma}$  und  $S_{\alpha\delta}$  vorliegen, deren chemische Verschiebung sich nach der Konfiguration der Methylgruppen der Umgebung richtet. Folglich ist es wahrscheinlich, dass es sich bei dem Signal bei  $\delta = 38.4$  ppm eher um das für  $S_{\alpha\delta}$  handelt und dass  $S_{\alpha\gamma}$  und  $S_{\alpha\delta}$  generell in der Signalhäufung bei  $\delta = 37.6$  bis 37.9 ppm zusammenfallen. „ $S_{\alpha\delta}$ “ entsteht durch die Abfolge: 1,2-Insertion - 2,1-Insertion mit „Chain run“ - 1,2-Insertion.

In Abbildung 6.20 ist beispielhaft die Einteilung des Spektrums in Integrationsbereiche nach Randall sowie die Signalzuordnung, die auf den gesamten Erkenntnissen der Mikrostruktur dieser Polymere beruht, angegeben. Die Spektren der Polymere, die mit den anderen Chrom-

Komplexen erhalten wurden, zeigen hiervon unterschiedlich stark abweichende Spektren, da diese Katalysatoren zwar auch zum „Chain run“ neigen, insgesamt aber weniger zum „Chain straightening“. In Tabelle 6.18 sind daher im Überblick die chemischen Verschiebungen der diversen auftretenden Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sowie die zugehörigen Kohlenstoffatome angegeben.

Tabelle 6.18: Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu den Kohlenstoffatomen der Produkte der Propen-Polymerisationen.

$\delta$ [ppm]	Zuordnung
48.0 - 45.0	$S_{\alpha\alpha}$
39.0 - 37.9	$S_{\alpha\gamma}, S_{\alpha\delta}$
37.6	$S_{\alpha\delta}$
35.7 - 34.6	$S_{\alpha\beta}$
33.5	$T_{\gamma\delta}$
33.2	$T_{\delta\delta}$
31.1	$T_{\beta\gamma}$
30.8	$T_{\beta\delta}$
30.4	$S_{\gamma\delta}$
30.0	$S_{\delta\delta}$
28.8 - 28.4	$T_{\beta\beta}$
27.8	$S_{\beta\gamma}$
27.4	$S_{\beta\delta}$
24.7	$S_{\beta\beta}$
22.0 - 19.5	P

Hierbei ist zu beachten, dass die Situation für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen P tatsächlich noch komplizierter ist. In obiger Abbildung (Abbildung 6.30) lassen sich hier drei Hauptsignale feststellen, die sehr unregelmäßig sind, woraus man deutlich eine Überlagerung mehrerer Signale feststellen kann. Den drei Hauptsignalen lassen sich folgende Triaden zuordnen:

P<sub>1</sub>: PPP (*mm*), d.h. P <sub>$\beta\beta$</sub>  (*mm*);

P<sub>2</sub>: PPP (*mr*), PPE (*m*), d.h. P <sub>$\beta\gamma$</sub>  (*mr*), P <sub>$\beta\beta$</sub>  (*mr*), P <sub>$\beta\delta$</sub>  (*m*);

P<sub>3</sub>: PPP (*rr*); PPE (*r*), EPE, d.h. P <sub>$\beta\delta$</sub>  (*r*); P <sub>$\gamma\gamma$</sub> , P <sub>$\beta\gamma$</sub>  (*r*), P <sub>$\beta\beta$</sub>  (*rr*).

EISENHARDT hat die Kalkulationen von CHENG dafür genutzt, um den Propen-Gehalt von Ethen/Propen-Copolymeren mit regioinvertierten Propen-Einheiten zu berechnen.<sup>[168,169]</sup> Ihre Arbeit bestätigt zudem die vorgeschlagene Signalzuordnung.

Für die Berechnung werden sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome herangezogen; der Propengehalt berechnet sich aus dem Mittel sekundärer und tertiärer Kohlenstoffatome. Der mathematische Hintergrund ist hierbei komplexer als bei Randall, und an dieser Stelle soll es genügen, nur die zur Berechnung des quasi-Ethenanteils nötigen Gleichungen anzugeben und auf die Herleitung zu verzichten. Sie kann in der genannten Literatur nachgelesen werden.

Der Propengehalt im Polymer in mol%  $x_P^*$  lässt sich demzufolge nach folgender Gleichung berechnen:

$$x_P^* = [p/(p + e)] \cdot 100 \text{ mol\%}$$

$$\text{mit } p = 0.5 \cdot [S_{\alpha\alpha} + 0.5 \cdot (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}) + T_{\gamma\gamma} + T_{\gamma\delta} + T_{\delta\delta} + T_{\beta\beta} + T_{\beta\gamma} + T_{\beta\delta}]$$

$$\text{und } e = 0.5 \cdot [S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + S_{\gamma\gamma} + S_{\gamma\delta} + S_{\delta\delta} + 0.5 \cdot (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta})]$$

Es wurden beispielhaft die „quasi-Ethengehalte“ der bei  $c_{\text{Propen}} = 1 \text{ mol/L}$  und  $2.5 \text{ mol/L}$  im Rahmen der Konzentrationsreihe und der bei  $T_{\text{Poly}} = 15$  und  $60^\circ\text{C}$  in der Temperaturreihe erhaltenen Polymere berechnet. Diese sind in den Tabellen 6.19 und 6.20 angegeben.

Tabelle 6.19: „Ethengehalte“ der Polymerisationsprodukte des Propens, die mit den Chrom-Komplexen (1-6) bei unterschiedlichen Propenkonzentrationen erhalten wurden.

	Ethengehalt [mol%]					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$c_{\text{Mon}} = 1 \text{ mol/L}$	16	9	14	10	27	8
$c_{\text{Mon}} = 2.5 \text{ mol/L}$	12	7	10	8	27	7

Tabelle 6.20: „Ethengehalte“ der Polymerisationsprodukte des Propens, die mit den Chrom-Komplexen (1-6) bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen erhalten wurden.

	Ethengehalt [mol%]					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$T_{\text{Poly}} = 15^\circ\text{C}$	12	6	9	9	24	6
$T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$	21	18	23	22	30	15

Es können auf diese Weise folgende Tendenzen für die Propen-Polymerisation bestätigt werden:

Mit steigender Polymerisationstemperatur tritt vermehrt „Chain straightening“ auf, denn der quasi-Ethenanteil ist höher.

Mit steigender Monomerkonzentration erfolgt weniger „Chain straightening“, denn der Anteil der Propeneinheiten in der Polymerkette ist höher.

Weiterhin fällt auf, dass der Einfluss der Polymerisationstemperatur wesentlich höher ist als jener der Monomerkonzentration.

In Hinblick darauf, dass lediglich Propen als Monomer verwendet wurde, ist der quasi-Ethenanteil enorm. Mit dem besonders stark zum „Chain straightening“ tendierenden Katalysator (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (**5**) wird ein Ethengehalt von bemerkenswerten 30 mol% bei einer Monomerkonzentration von 1 mol/L und einer Polymerisationstemperatur von 60°C erhalten. Doch auch das Chinolyl-substituierte System (**6**), welches die geringste „Chain straightening“-Tendenz aufweist, liefert bei diesen Polymerisationsbedingungen ein „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymer“ mit immerhin 15 mol% quasi-Ethen-Einheiten.

Die Tabellen ermöglichen zudem, eine Rangfolge der Katalysatoren mit einer von rechts nach links zunehmenden Tendenz zum „Chain straightening“ aufzustellen, die als Bestätigung der gesamten Untersuchungen zur Mikrostruktur zu sehen ist:

**(5) > (1) > (3) > (4) > (2) > (6).**

## 6.5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Polymerisationsverhalten von Donor-substituierten Halbsandwich-Chrom-Komplexen gegenüber Propen umfassend untersucht und zur tieferen mechanistischen Betrachtung wurden zudem Polymerisationen von 1-Buten durchgeführt, welche für die Interpretation der NMR-Spektren der Propen-Polymerisationen entscheidende Hinweise gaben.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit den untersuchten Chrom-Katalysatoren durch alleinige Polymerisation vom Propen „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymere“ hergestellt werden können.

Es wurden eine Vielzahl von Daten erhalten, die da anknüpfen, womit sich die bisher veröffentlichten Patente und Artikel zu derartigen Komplexen bisher noch nicht beschäftigt haben: Anstelle einzelner Polymerisationsergebnisse (überwiegend zur Polymerisation von

Ethen, vereinzelt nur zur Polymerisation von Propen) wurde der Einfluss der Polymerisationstemperatur und der Monomerkonzentration detailliert untersucht.

Es wurden ataktische, amorphe Polymerisationsprodukte von Propen erhalten, deren Glasübergangstemperaturen besonders im Hinblick darauf, dass hier lediglich die Polymerisationstemperatur oder die Propenkonzentration geändert wurde, jedoch kein Comonomer verwendet worden ist, einen bemerkenswerten Bereich umschließen.

Ein überraschend geringer Anstieg der Aktivitäten ( $\text{kg}_{\text{PP}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration resultiert bei Einberechnung selbiger in einer Aktivitätsabnahme mit steigender Monomerkonzentration, wenn man jene in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  angibt. Eine Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden, statt dessen wurden mehrere Ansatzpunkte zur Erklärung diskutiert.

Es wurde angedacht, dass die Monomerkonzentration am aktiven Zentrum aufgrund der geringen Aktivitäten keinen Engpassfaktor darstellen könnte, da jeder Schritt des langsamen Kettenwachstums neuen Monomereinheiten ausreichend Zeit zum Nachströmen zum aktiven Zentrum lassen sollte, ergo eine Erhöhung der Monomerkonzentration nicht so stark wie vielleicht erwartet die Aktivität steigert. Zudem könnte mit ansteigender Monomerkonzentration eine zunehmende Verdrängung des Donorliganden vom Chrom stattfinden, dessen Anwesenheit in der Nähe des Metallatoms zum einen notwendig für die Aktivität des Komplexes sein könnte, zum anderen wäre damit eventuell die Anlagerung eines weiteren Propen-Moleküls möglich, was eine Erhöhung der Insertionsbarriere mit sich bringen könnte. Besonders für diesen letzten Punkt wäre eine mathematische Betrachtung der energetischen Verläufe aufschlussreich.

Generell hat sich bezüglich der Leistungsfähigkeit der Chrom-Komplexe, die mäßige Aktivitäten in der Propen-Polymerisation aufweisen, gezeigt, dass jegliche Substitution am unsubstituierten Indenyl-Chrom-Komplex (**1**) zu einer Aktivitätssteigerung führt. Bereits ein Ersetzen des Pyridyl-Liganden durch einen Chinolyl-Liganden bewirkt eine deutliche Aktivitätssteigerung, was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass somit der Abstand Stickstoffatom/Chromatom geringer ist, was mit bereits in der Literatur erschienenen DFT-Berechnungen zu derartigen Chrom-Komplexen und an solche gestellte Voraussetzungen zur Polymerisationskatalysefähigkeit übereinstimmt.<sup>[133]</sup>

Als besondere Herausforderung hat sich die Aufklärung der komplexen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der erhaltenen Propen-Polymerisationsprodukte herausgestellt. Die Interpretationen der Daten sind als Thesen zu sehen. Aufgrund der Komplexität und der noch in den Kinderschuhen steckenden Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten die hiermit verbundenen Äußerungen

nicht als Fakten, sondern vielmehr als Ansatzpunkte für Diskussionen und weitere Untersuchungen gesehen werden. Die Aufklärung der Spektren geschah auf deduktivem Weg. Einzelne Beobachtungen wurden in Schlussfolgerungen übersetzt. Das Zusammensetzen aller Schlussfolgerungen lieferte letztendlich eine Interpretation, welche von unten aufgebaut und somit fundiert ist. Es konnte so schließlich eine nahezu vollständige Signalzuordnung vorgenommen werden, welche mechanistisch gedeutet wurde.

Als ein wichtiges Ergebnis hat sich gezeigt, dass alle untersuchten Chrom-Komplexe (**1-6**) zu einem „Chain run“ neigen, wobei aber System (**1**) und vor allem Chrom-Komplex (**5**) eine weitaus höhere Tendenz zu zwei und besonders mehr als zwei aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit jeweils nachfolgendem „Chain run“ aufweisen.

Für die Chrom-Komplexe (**2**), (**3**), (**4**) und (**6**) konnten bei 30°C nur geringe Anteile an den Insertionen von maximal zwei aufeinanderfolgenden 2,1-Insertionen mit jeweils nachfolgendem „Chain run“ festgestellt werden, wobei nur System (**4**), und dieses in kaum nennenswerten Maße, überhaupt mehr als zwei Insertionen dieser Art zeigte. Gleichwohl ist auch hier der Anteil einzelner Insertionen dieser Art bemerkenswert.

Es konnte durch Zusammensetzen vieler einzelner Ergebnisse letztendlich eine Rangfolge der Katalysatoren bezüglich ihrer Tendenz zum „chain straightening“, letztlich also zum 3,1-Einbau, aufgestellt werden: (**5**) > (**1**) > (**3**) > (**4**) > (**2**) > (**6**), wobei Chrom-Komplex (**6**) die geringste Tendenz zum „Chain straightening“ zeigt.

Mit ansteigender Polymerisationstemperatur wurde insgesamt eine deutliche Zunahme der Neigung zu 2,1-Insertionen festgestellt.

In diesem Zusammenhang, d.h. der Herstellung von „Pseudo-Ethen/Propen-Copolymeren“ wurde eine gute Übereinstimmung der Glasübergangstemperaturen mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen festgestellt: Je höher der Anteil an quasi-Ethen-Einheiten in der Polymerkette ist, umso tiefer sind die Glasübergangstemperaturen. Folglich erfolgt mit steigender Polymerisationstemperatur und damit einhergehender Zunahme der quasi-Ethen-Einheiten in der Polymerkette, d.h. auch solcher, die isoliert sind, bei Verwendung aller Chrom-Komplexe eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperaturen. Hierüber lässt sich zudem der Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit steigender Monomerkonzentration erklären: Die Tendenz zum „Chain run“ nimmt mit dieser ab, da stärker nachdrängendes Monomer die Wahrscheinlichkeit einer direkt auf eine Insertion folgenden weiteren Insertion, d.h. ohne dazwischenliegenden „Chain run“, erhöht.

Im Rahmen des Aufklärungsprozesses der NMR-Spektren der Polymerisationsprodukte des Propens, und letztlich auch zum Beleg der Ergebnisse, wurden deutliche Fortschritte dank der

Polymerisationen des 1-Butens erzielt, wodurch nicht weniger komplexe Spektren erhalten wurden; diese zeigten sich jedoch zunächst reicher an leicht zugänglichen mechanistischen Aspekten. Es gelang eine Spektreninterpretation, welche für die Propen-Polymerisationsprodukte und die Polymerisationsprodukte des 1-Butens in Einklang steht.

Neben der Neigung zu 2,1-Insertionen und der starken Tendenz zum „Chain run“, resultierend im Auftreten des 1, $\omega$ -Mechanismus bei der 1-Buten-Polymerisation, wurden so deutliche Beweise dafür erhalten, dass neben jenem und der regulären 1,2-Insertion zudem der 2, $\omega$ -Mechanismus eine große Rolle spielt.

Während besonders Chrom-Komplex (5) auch hier eine Kettenisomerisierung bewirkte, war die Neigung der Verbindung (6) zu einem „Chain straightening“ am geringsten.

Als Frage offen verbleibt, ob lediglich die Hauptkette bei den Propen-Polymerisationen die  $(\text{CH}_2)_n$ -Segmente aufweist, oder ob nicht doch mit dem System (5) Langkettenverzweigungen gebildet werden. Ziel zukünftiger Untersuchungen auf dem Gebiet dieser Chrom-Katalysatoren sollte es folglich auch sein, größere Ansätze herzustellen, dieses zum Zweck rheologischer Untersuchungen.

## 7. COPOLYMERISATION VON PROPEN MIT STERISCH GEHINDERTEN MONOMEREN

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Propen mit den sterisch gehinderten Monomeren 3-Methyl-1-buten und Norbornen copolymerisiert.

### 7.1. Allgemeines zu sterisch gehinderten Monomeren

Bei der Copolymerisation von Ethen oder Propen mit sterisch anspruchsvollen Monomeren kommt es mit zunehmendem Anteil des Comonomers im Ansatz gewöhnlich zu einem starken Aktivitätsverlust, der am wahrscheinlichsten darauf zurückzuführen ist, dass zum einen die Insertion des Comonomers selbst kinetisch benachteiligt ist, zum anderen sollte die nachfolgende Insertion durch das sperrige neu entstandene Kettenende erschwert sein, dieses nicht nur für den Fall einer weiteren potentiellen Insertion des Comonomers, sondern bereits für die Insertion eines Ethen- oder Propenmoleküls.

Nichtsdestotrotz sind derartige Copolymere ein interessantes Forschungsgebiet, da es möglich ist, die Eigenschaften von Polymeren durch den Einbau ganz geringer Mengen Comonomer bereits stark zu verändern. Schmelzpunkte werden durch den Einbau sterisch gehinderter Monomere erniedrigt, was die Verarbeitbarkeit erleichtert; die Dichten der Polymere werden reduziert. Zudem ist ein starker Einfluss auf mechanische Eigenschaften wie z.B. die Schlagzähigkeit gegeben.

Man unterscheidet zwischen zwei bedeutenden Klassen sterisch gehinderter Monomere in der Olefinpolymerisation. Dieses sind zum einen cyclische Monomere, zum anderen verzweigte Olefine, in der Regel  $\alpha$ -Olefine, beispielsweise 4-Methyl-1-penten und 3-Methyl-1-buten.

Die cyclischen Olefine sind z.B. Norbornen, Cyclopenten und Cycloocten. Mit ihnen lassen sich sogenannte Cycloolefin-Copolymere (COCs) herstellen.

Bei der Copolymerisation von Ethen oder Propen mit cyclischen Olefinen kommt es bei der Verwendung klassischer Ziegler-Natta-Katalysatoren in vielen Fällen zu einer Ringöffnenden-Metathese-Polymerisation (ROMP) mit dem Ergebnis elastomerer Materialien, während bei der Katalyse durch Metallocene lediglich die Doppelbindung aufgebrochen und der Zyklus in die Polymerkette eingebaut wird. So ist mit Metallocenen eine grundlegend andere Polymerklasse zugänglich, wobei man taktische, teilkristalline Polymere erhalten kann.

Für nähere Informationen zum Stand der Forschung und den Eigenschaften der in diesem Teil der Arbeit im Focus stehenden Copolymere sei auf die Abschnitte 7.1.1 und 7.1.2 verwiesen.

### 7.1.1. Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere: Stand der Forschung

Während zu Cycloolefin-Copolymeren eine Vielzahl von Veröffentlichungen in der Literatur vorliegen, sind verzweigte  $\alpha$ -Olefine wie 3-Methyl-1-buten und 4-Methyl-1-penten als Comonomere, aber auch als Monomere für die Homopolymerisation, deutlich weniger untersucht.

Gleichwohl gibt es auch hier noch Abstufungen. Zu dem Stichwort 4-Methyl-1-penten gibt es durchaus eine Reihe von Veröffentlichungen, wobei aber vorwiegend das Homopolymere Poly(4-methyl-1-penten) Anwendung findet, und zwar als Membran in diversen Geräten im medizinischen Bereich. Einen negativen Beigeschmack hat dieses Material bekommen, da es sich herausgestellt hat, dass es bei Verwendung für eine Membran in einer Herz-Lungen-Maschine für volatile Anästhetika praktisch undurchlässig ist, was die Gefahr eines Blutdruckanstiegs der Patienten und insbesondere auch deren intraoperative Wachheit mit sich bringt.<sup>[170]</sup>

3-Methyl-1-buten als Comonomer hingegen ist, was die Forschung an diesem ( $\omega$ -1)-Methylverzweigten  $\alpha$ -Olefin betrifft, ein wenig vernachlässigt worden. Dieses Olefin wurde bisher fast ausschließlich mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert, zumeist in einer Homopolymerisation.<sup>[171,172]</sup>

Ein besonderes Interesse gilt diesem Material aufgrund seines außerordentlich hohen Schmelzpunktes von bis zu 305°C; es liegen diverse Veröffentlichungen zu den Eigenschaften von mittels Ziegler-Natta-Katalyse synthetisiertem Poly-3-methyl-1-buten vor.<sup>[173,174]</sup> Ebenso wurde bereits mit Metallocenen isotaktisches Poly(3-methyl-1-buten) hergestellt; allerdings lag der Schmelzpunkt hier bei nur etwa 280°C.<sup>[175,176]</sup>

Auch als Comonomer bei der Ethen-Polymerisation wurde 3-Methyl-1-buten bereits eingesetzt, allerdings in der Mehrheit durch heterogene Katalyse.<sup>[177]</sup> Hierbei ist ein Artikel von TINCUL hervorzuheben, der seinen Schwerpunkt auf die Eigenschaften von Ethen/3-Methyl-1-buten- und anderen Copolymeren legt.<sup>[178]</sup>

Seine Untersuchungen haben ergeben, dass 3-Methyl-1-buten, eingebaut in Copolymere, bezüglich der Dichte des Polymers im Vergleich zum Polyethen stärker reduzierend wirkt als das entsprechende lineare  $\alpha$ -Olefin 1-Penten.

Mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren ist TINCUL ein Einbau von bis zu 10% gelungen, wobei bereits ab einem geringen Einbau von 1.3% ein Maximum in der

Stoßfestigkeit erzielt wird, d.h. bei höheren Einbauraten ist allerdings eine Abnahme der Stoßfestigkeit zu beobachten. Bei linearen  $\alpha$ -Olefinen steigt die Schlagzähigkeit mit höheren Einbauraten des Comonomers, um schließlich ein Niveau zu erreichen.

Was die Verwendung von 3-Methyl-1-buten als Comonomer in der Olefin-Polymerisation bei Einsatz eines Katalysatorsystems Metallocen/MAO betrifft, so liegen bestem Wissen nach erst zwei Veröffentlichungen zu diesem Thema vor, wobei beide aus dem Arbeitskreis von KAMINSKY stammen. In einer hiervon, mit dem Titel „Copolymerization of ethylene and propylene with the sterically hindered monomer 3-methyl-1-butene by homogeneous catalysis“ werden detaillierte Ergebnisse zu Polymerisationsreihen mit diversen Katalysatoren vorgestellt.<sup>[179]</sup> Zudem wurde von BEULICH und KAMINSKY 2001 ein Artikel veröffentlicht, der sich mit der Copolymerisation von Ethen und 3-Methyl-1-buten unter Katalyse mit den  $C_1$ -symmetrischen Katalysatorsystemen  $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2$  bzw.  $[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$  und MAO beschäftigt.<sup>[180]</sup>

Veröffentlichungen zu Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen liegen bislang nicht vor.

### 7.1.2. Propen/Norbornen-Copolymere: Der Weg dorthin

Cycloolefin-Copolymere (COC) sind aufgrund ihrer Eigenschaften, d.h. einer hohen Transparenz, einer guten chemischen und Hitzebeständigkeit, hohen Glasübergangstemperaturen und gleichzeitig einer guten Verarbeitbarkeit, attraktive Materialien.

Daher verwundert es nicht, dass eine Vielzahl an Veröffentlichungen zum Thema COCs vorliegt.<sup>[181-184]</sup>

Wie stets, wenn das Potential einer neuen Produktklasse erkannt wird, galt seitdem besonderes Interesse der Verbesserung des Herstellungsprozesses.<sup>[185-187]</sup>

Das Ergebnis sind kommerziell erhältliche Produkte, von denen wohl TOPAS<sup>®</sup> (ein Ethen/Norbornen-Copolymer der Ticona, Kapazität in Oberhausen: 30 000 t/a) das bekannteste ist.

TOPAS<sup>®</sup>, dessen Markteinführung im Jahre 2000 erfolgte, zeichnet sich durch eine hohe Transparenz, hohe Reinheit und Steifigkeit, eine sehr gute Wärmebeständigkeit, ausgezeichnete Wasserdampfbarriere und gute Dimensionsstabilität aus. Aufgrund dieser Eigenschaften wird es unter anderem für Lebensmittelverpackungen, medizinische Produkte wie Spritzen und optische Elemente von LCDs verwendet.<sup>[188]</sup>

Bis zur Entwicklung derartiger, erfolgreicher Produkte war es jedoch ein langer Weg.

Bereits in den 50er Jahren wurde Norbornen mittels eines  $\text{TiCl}_4$ -haltigen Katalysatorsystems zu einem Produkt mit einem Schmelzpunkt von über  $300^\circ\text{C}$  umgesetzt<sup>[189]</sup>, einige Jahre später wurde gezeigt, dass bei der Polymerisation ungesättigte Polymere mit Monozyklen, herrührend von einer Ringöffnung, erhalten werden.<sup>[190]</sup>

Während diverse Ethen/Cycloolefin-Copolymere mit Ziegler-Natta-Systemen hergestellt wurden<sup>[191]</sup>, u.a. auch Ethen/Norbornen-Copolymere mit dem System Vanadiumacetylacetonat und Diethylaluminiumchlorid<sup>[192]</sup>, war es bis zur Homopolymerisation von Norbornen ohne Ringöffnung noch ein weiter Weg.

Das erste Cycloolefin, welches zu einem hochkristallinen Homopolymer unter Zyklenerhalt umgesetzt werden konnte, war das Cyclobuten. Mit Vanadiumtetrachlorid und Trihexylaluminium wurde 1962 ein hochmolekulares Produkt via vinylischer Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung von NATTA erhalten.<sup>[193]</sup> Begünstigt wurde diese Reaktion durch die Ringspannung des Cyclobutens, welches durch den Polymerisationsschritt in eine energetisch günstigere Konformation übergeht. Vier Jahre später gelang auch die Homopolymerisation von Cyclopenten unter Zyklenerhalt, allerdings wies das Produkt einen nicht unerheblichen Anteil ungesättigter Anteile auf (etwa 30-50%) und die Aktivitäten waren sehr niedrig.<sup>[194]</sup>

In den 70er Jahren gelang es Wissenschaftlern der VEB-Leuna-Werke mittels modifizierter Ziegler-Natta-Katalysatoren, Ethen/Norbornen-Copolymere und Polynorbornen in einer Polymerisation ohne Ringöffnung herzustellen, wenn auch mit mäßigen Aktivitäten.<sup>[195]</sup>

Erst durch die Metallocene in Kombination mit MAO als Katalysatorsystem wurden Cycloolefin-Copolymere und auch Homopolymere wirklich für die Industrie interessant, weil ökonomisch in hoher Qualität produzierbar. In der zweiten Hälfte der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde von KAMINSKY hochkristallines, isotaktisches Cyclopenten mit den Systemen [Ethylen-*bis*(1-indenyl)]-zirkoniumdichlorid und [Ethylen-*bis*(tetrahydroindenyl)]-zirkoniumdichlorid erhalten.<sup>[196]</sup> Collins et al. zeigten 1992, dass der Einbau des Cyclopentens über eine *cis*-1,3-Insertion erfolgt.<sup>[197]</sup>

In der Folgezeit konnten weitere cyclische Olefine wie Cyclohepten und Cycloocten bei hohen Aktivitäten polymerisiert werden.<sup>[182]</sup> Ebenso gab es bezüglich der Copolymerisation Fortschritte. Liganden etc. wurden kontinuierlich optimiert, was in noch höheren Aktivitäten und gesteigerten molaren Massen resultierte.<sup>[198,199]</sup>

Von allen Cycloolefin-Copolymeren sind es besonders die Ethen/Norbornen-Copolymere, denen wirtschaftliches Interesse gilt, da ihre Glasübergangstemperatur über einen weiten

Bereich variabel einstellbar ist. Sie sind damit den meisten Verarbeitungstechniken (Spritzguss, Extrusion, Coextrusion, Extrusionsblasen, Sprühblasen) zugänglich.

Nach dem kommerziellen Durchbruch dieser Copolymere richtete eine überschaubare Anzahl von Forschungsgruppen ihre Aufmerksamkeit auf die Untersuchung von Copolymerisationen von Norbornen mit Propen. Aufgrund einer viel höheren Glasübergangstemperatur von Polypropen im Vergleich zu Polyethen erwartete man nun ebenso höhere Glasübergangstemperaturen für die entsprechenden Copolymere.

ARNOLD veröffentlichte zuerst Ergebnisse zu Propen/Norbornen-Copolymeren, welche durch Metallocenkatalyse synthetisiert worden waren. Mit dem System  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  gelang es ihm, amorphe Copolymere mit Einbauraten bis zu 98 mol% herzustellen, die Glasübergangstemperaturen von über 240°C aufweisen.<sup>[200]</sup>

Es folgten mehrere Veröffentlichungen zu Propen/Norbornen-Copolymeren vom ISMAC Mailand (Institute of Macromolecular Studies) sowie von IKEDA und SHIONO, die ihren Schwerpunkt auf detaillierte NMR-Untersuchungen, d.h. Signalzuordnung und Einbaubestimmung, legten.<sup>[201-204]</sup>

Wirklich breite Untersuchungen zu den Eigenschaften dieser Copolymere in verschiedener Zusammensetzung liegen jedoch aufgrund geringer Aktivitäten praktisch nicht vor. Generell beschränken sich die Veröffentlichungen zu mittels Metallocen-Katalyse hergestellten Propen/Norbornen-Copolymeren auf die hier aufgeführten Quellen.<sup>[205-207]</sup>

## 7.2. Polymerisationsbedingungen

In Tabelle 7.1 sind die Polymerisationsbedingungen sowohl für die Propen/3-Methyl-1-buten- als auch für die Propen/Norbornen-Copolymerisationen aufgeführt.

Hierbei wurde Wert darauf gelegt, dass die Polymerisationen so weit möglich bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. Aufgrund geringerer Aktivitäten war es allerdings erforderlich, die Propen/Norbornen-Copolymerisationen über einen Zeitraum von vier anstelle von einer Stunde durchzuführen sowie eine größere Katalysatorstoffmenge zu verwenden.

Des weiteren wurden bei den Propen/Norbornen-Copolymerisationen nur 200 mg MAO, bei den Copolymerisationen mit 3-Methyl-1-buten aber 400 mg MAO eingesetzt. Die größere Menge eingesetzten Methylaluminoxans bei den Copolymerisationen mit 3-Methyl-1-buten hat zwei Gründe. Zum einen knüpft die Arbeit an Ethen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen an, bei denen 400 mg MAO verwendet worden waren, die MAO-Menge war zumindest ein Parameter, den man zur besseren Vergleichbarkeit in dieser

Größenordnung übernehmen konnte. Grundlegend für den Einsatz einer relativ großen MAO-Menge war, dass im Rahmen der Diplomarbeit herausgefunden worden ist, dass es starke qualitative Schwankungen des kommerziell erhältlichen 3-Methyl-1-butens gibt. Es hat sich gezeigt, dass es Chargen gibt, die nicht so einfach polymerisierbar sind und zunächst durch Rühren mit TIBA und doppeltes Umkondensieren gereinigt werden müssen, andere waren wiederum ohne eine Reinigung mit einer relativ guten Aktivität polymerisierbar. Um sicherzustellen, dass das 3-Methyl-1-buten so rein wie möglich zur Polymerisation in Toluol vorliegt, wurde eine deutlich größere Menge MAO gewählt, als zur Aktivierung des Metallocen-Katalysators erforderlich sein sollte, was auf die Funktion von MAO als Scavenger abzielte.

Da 3-Methyl-1-buten bzw. Norbornen vorgelegt wurde und nur Propen nachdosiert werden konnte, wurde der Umsatz des Comonomers zumindest der Copolymerisationen im Falle von 3-Methyl-1-buten unter 5 mol% gehalten. Im Falle der Propen/Norbornen-Copolymerisationen hingegen war es aufgrund sehr hoher Einbauraten des Norbornens sehr schwierig, die Umsätze niedrig zu halten, und dieses bereits bei sehr geringen Anteilen des Norbornens im Ansatz. Es wurden daher zusätzlich innerhalb der Molenbruchreihe Copolymerisationen mit wesentlich geringeren Polymerisationszeiten durchgeführt, um einen Hinweis darauf zu erhalten, wie sehr sich die Eigenschaften des erhaltenen Polymers ändern. Generell sind hohe Umsätze des Comonomers problematisch, da sich die Eigenschaften des Copolymers mit Veränderung der Reaktionsbedingungen ebenso verändern, d.h. über die Polymerisationsdauer wird ein sich veränderndes Produkt erhalten. Die durchgeführten Polymerisationen mit Propen und Norbornen sind in und in der Breite ihrer Bedingungen ein Kompromiss zwischen einer für die vollständige Analytik ausreichenden Ausbeute sowie einem so gering wie möglich gehaltenen Norbornen-Umsatz. Die Reaktionsbedingungen im Detail sind Anhang D zu entnehmen.

Der Aggregatzustand des 3-Methyl-1-butens - mit einem Siedepunkt von 20°C bei Raumtemperatur an der Grenze von flüssig zu gasförmig - lieferte ebenfalls Beschränkungen bei der Wahl der Reaktionsbedingungen. Die mittels Unterdruck in den Reaktor einkondensierbare Menge an 3-Methyl-1-buten ist begrenzt, weil es während des Einkondensierens zu einem Abbau des Unterdrucks im Reaktorinnenraum kommt; es ließen sich hierbei maximal etwa 15 g einkondensieren. Bei niedrigen Molenbrüchen von 3-Methyl-1-buten im Ansatz ist die einsetzbare Monomerkonzentration durch den Propen-Druck stark beschränkt, der verwendete Glasreaktor kann einem Innendruck bis zu 6 bar standhalten. Zudem ist eine Mindestmenge 3-Methyl-1-buten einzukondensieren. Die minimal benötigte

Menge, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, beträgt etwas 1 g. Wird umgekehrt der Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz sehr groß, ist ebenfalls der Propendruck beschränkend, da dieser nicht beliebig klein gewählt werden kann, wenn man zu reproduzierbaren Ergebnissen gelangen möchte.

Table 7.1: Polymerisationsbedingungen der Copolymerisationen von Propen mit 3-Methyl-1-buten bzw. Norbornen.

	Molenbruchreihe	Temperaturreihe
$X_{\text{Com}}$	0.00; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80; 1.00	0.80
$p_{\text{Propen}}$	0.7 bar (bei $X_{\text{Com}} = 0.80$ : 0.35 bar)	0.3 bar
$T_{\text{Poly}}$	30°C	15; 30; 45; 60°C
<b>Toluol</b>	200 mL <sup>a</sup>	200 mL <sup>a</sup>
<b>MAO</b>	200 mg (Norbornen)/ 400 mg (3MB1)	200 mg (Norbornen)/ 400 mg (3MB1)
$n_{\text{Kat}}$	$2 \cdot 10^{-3}$ mmol (3MB1)/ $1 \cdot 10^{-2}$ mmol (Norbornen)	$2 \cdot 10^{-3}$ mmol (3MB1)/ $1 \cdot 10^{-2}$ mmol (Norbornen)
$t_{\text{Poly}}$	1h (3MB1)/ 4h (Norbornen)	1h (3MB1)/ 4h (Norbornen)

<sup>a</sup> Bei den Propen/Norbornen-Copolymerisationen wurde nach Beschickung des Reaktors mit MAO das Norbornen eingefüllt. Anschließend wurde mit Toluol auf ein Gesamtvolumen von 200 mL aufgefüllt. Die Ermittlung der Propenkonzentration erfolgte unter der Annahme, dass die Löslichkeit von Propen in Toluol und Norbornen in etwa gleich ist.

<sup>b</sup> Ausnahmen siehe Anhang C.

Es wurden jeweils eine Reihe, in welcher die Monomerverhältnisse des Comonomers und Propens variiert wurden (Molenbruchreihe) sowie eine Reihe, in der die Polymerisationstemperatur verändert wurde (Temperaturreihe), erstellt.

Zur Erstellung der Molenbruchreihe wurde bei den unterschiedlichen Molenbrüchen des Comonomers im Ansatz  $X_{\text{Com}} = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$  und  $1.00$  bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  polymerisiert. Für die Temperaturreihe wurde ein Molenbruch des Comonomers im Ansatz von  $0.80$  gewählt, da der Einfluss der Polymerisationstemperaturen auf die Werte beim Einbau hier aufgrund deren Höhe am besten sichtbar sein sollte. Es wurde bei  $T_{\text{Poly}} = 15, 30, 45$  und  $60^\circ\text{C}$  polymerisiert.

Die Polymerisationen wurden zur Überprüfung der Ergebnisse reproduziert. Bei den dargestellten Ergebnissen handelt es sich um Mittelwerte.

Als Katalysatoren wurden  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) und  $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**) (Abbildung 7.1) im Kombination mit MAO verwendet.

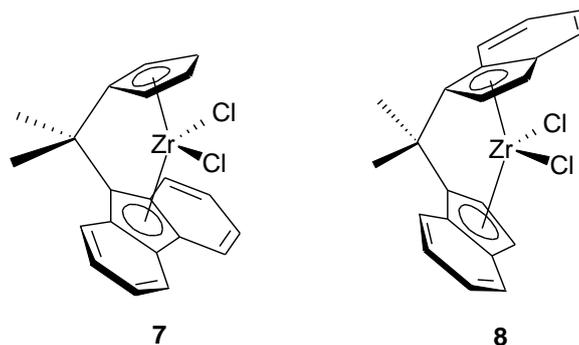


Abbildung 7.1: Für die Copolymerisationen von Propen mit 3-Methyl-1-buten bzw. Norbornen verwendete Metallocene.

Es handelt sich hierbei um den jeweils einfachsten  $C_5$ - bzw.  $C_2$ -symmetrischen Katalysator. Mit Verwendung dieser Katalysatoren wurde beabsichtigt, eine definierte Stereoinformation in die Polymerkette einzubringen, da diese Katalysatoren bekanntermaßen syndio- bzw. isotaktisches Polypropen liefern.

Für die Bestimmung der Einbauraten wurden sowohl im Falle der Propen/3-Methyl-1-buten- als auch der Propen/Norbornen-Copolymere  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Vergleichende  $^{13}\text{C}$ -IGated Messungen wurden durchgeführt, um den Einfluss des NOE (vgl. Abschnitt 8.2.1) auf die Richtigkeit der quantitativen Untersuchungen zu überprüfen. Es hat sich gezeigt, dass die wesentlich höheren Messzeiten der  $^{13}\text{C}$ -IGated Messungen in diesen beiden Fällen nicht gerechtfertigt sind, da die Abweichung der Einbauraten im Rahmen der Auswertegenauigkeit der Spektren ( $\pm 1$  mol%) liegt. Auch für Ethen/Norbornen-Copolymere ist gezeigt worden, dass der Unterschied des NOE auf die einzelnen Gruppen der für die Einbaubestimmung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu integrierenden Signale so gering ist, dass i. A. auf die IGated-Messungen mit ihren wesentlich höheren Messzeiten verzichtet werden kann.<sup>[208]</sup>

### 7.3. Copolymerisation von Propen mit 3-Methyl-1-buten

Zur Erweiterung der im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens von 3-Methyl-1-buten wurden nach der Herstellung entsprechender Copolymere mit Ethen nun - soweit bekannt erstmalig - auch solche mit Propen hergestellt.

Es wurde sowohl der Einfluss unterschiedlicher Monomerverhältnisse im Ansatz bei konstanter Polymerisationstemperatur als auch die Abhängigkeit der Copolymereigenschaften von unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen bei vorgegebener Ansatzzusammensetzung untersucht.

Die Polymercharakteristika in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung bzw. der Polymerisationstemperatur sind zur Übersicht in den Tabellen 7.2 und 7.5 dargestellt.

Es wurden teilkristalline Produkte erhalten, welche trotz der im Falle der mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**) produzierten geringen Molmassen aufgrund einer verhältnismäßig hohen Stereoregularität fest, allerdings auch spröde, sind. Die Produkte, welche bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens von 0.80 hergestellt wurden, sind transparent.

Exakte Reaktionsbedingungen für die einzelnen Polymerisationen sind Anhang C zu entnehmen.

*Tabelle 7.2: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/3-Methyl-1-buten-Polymerisationen mit dem Katalysatorsystem [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (**7**)/MAO für die Reihe mit Variation der Ansatzzusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.*

X <sub>3MB1</sub>	Aktivität <sup>a</sup>	x <sup>*</sup> <sub>3MB1</sub> <sup>b</sup>	T <sub>m1</sub> /T <sub>m2</sub> /T <sub>g</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
0.00	2019	0	133.3/122.2/0.7	66100	1.7
0.20	1976	< 0.5	134.5/123.8/1.4	78000	1.6
0.40	1114	< 0.5	132.0/120.5/-0.7	68300	1.7
0.60	318	<1	131.2/119.0/-2.0	65400	1.7
0.80	73	<1	116.2/102.0/-5.0	51200	1.7
1.00	2	100	n.b.	n.b. <sup>e</sup>	n.b.

- <sup>a</sup> in kg<sub>Pol</sub> · mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> · (mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>  
<sup>b</sup> in mol%  
<sup>c</sup> in °C  
<sup>d</sup> in g/mol  
<sup>e</sup> nicht bestimmt wegen Unlöslichkeit

Tabelle 7.3: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$  (8)/MAO für die Reihe mit Variation der Ansatzzusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

$X_{3MBI}$	Aktivität <sup>a</sup>	$x_{3MBI}^*$ <sup>b</sup>	$T_m/T_g$ <sup>c</sup>	$M_w$ <sup>d</sup>	$M_w/M_n$
0.00	4088	0.0	133.9	9300	1.9
0.20	4230	0.0	130.3	8200	1.8
0.40	3376	1.0	125.1	8100	1.7
0.60	1967	3.5	116.9/-10.2	7600	1.9
0.80	1103	8.9	88.5/-12.5	6800	1.3
1.00	15	100	295.2	n.b. <sup>e</sup>	n.b. <sup>e</sup>

- a in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$   
b in mol%  
c in °C  
d in g/mol  
e nicht bestimmt wegen Unlöslichkeit

Tabelle 7.4: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{3MBI} = 0.80$ .

$T_{Poly}$ <sup>a</sup>	Aktivität <sup>b</sup>	$x_{3MBI}^*$ <sup>c</sup>	$T_{m1}/T_{m2}/T_g$ <sup>a</sup>	$M_w$ <sup>d</sup>	$M_w/M_n$
15	49	<1	128.5/117.2/-1.1	68000	1.7
30	156	<1	118.6/105.0/-0.8	59600	1.8
45	158	<1	97.5/-1.5	39700	1.6
60	68	<1	96.8/-0.5	23000	1.5

- a in °C  
b in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$   
c in mol%  
d in g/mol

Tabelle 7.5: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$  (8)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{3MBI} = 0.80$ .

$T_{Poly}$ <sup>a</sup>	Aktivität <sup>b</sup>	$x_{3MBI}^*$ <sup>c</sup>	$T_m/T_g$ <sup>a</sup>	$M_w$ <sup>d</sup>	$M_w/M_n$
15	517	8.5	88.5/-13.2	14500	1.6
30	843	9.3	91.1/-9.8	8200	1.8
45	1534	10.0	89.4/-10.2	7500	3.9
60	2283	9.1	66.3/-17.5	8700	1.6

- a in °C  
b in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$   
c in mol%  
d in g/mol

### 7.3.1. Einbaubestimmung und Einbauraten

Zur Bestimmung der Einbauraten der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere, welche mit dem C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocen *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**) und MAO als Cokatalysator erhalten wurden, wurde die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, welche generell eine sehr leistungsfähige Methode zur Bestimmung der Comonomerzusammensetzung ist, herangezogen.

Da es keinen Bericht über Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere in der Literatur gibt, war es zunächst notwendig, die Signale in den Breitband-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unter Berücksichtigung der <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Experimente zuzuordnen. Zudem wurde die Zuordnung durch Spektren-Simulation mit dem Programm ACD/CNMR (Version 2.51) überprüft.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Signalzuordnung ist Abbildung 7.2 zu entnehmen. Bei der Nomenklatur stehen die Indizes P und C für Propen bzw. das Comonomer 3-Methyl-1-buten. „(CH)<sub>P</sub>“ meint folglich das Methin-Kohlenstoffatom einer Propeneinheit, also das Kohlenstoffatom in der Hauptkette, von welchem Methyl-Verzweigungen ausgehen. Bei Methylengruppen geben mindestens 2 Indizes in Kombination an, zwischen welchen Verzweigungen sich die CH<sub>2</sub>-Gruppe befindet. „(CH<sub>2</sub>)<sub>CC</sub>“ bedeutet, dass es sich um eine Methyleneinheit zwischen zwei Isopropylgruppen, welche idealerweise vom Comonomer herrühren, handelt. Ein zusätzlicher Index berücksichtigt hierbei auch noch eine darauffolgend insertierte Monomereinheit.

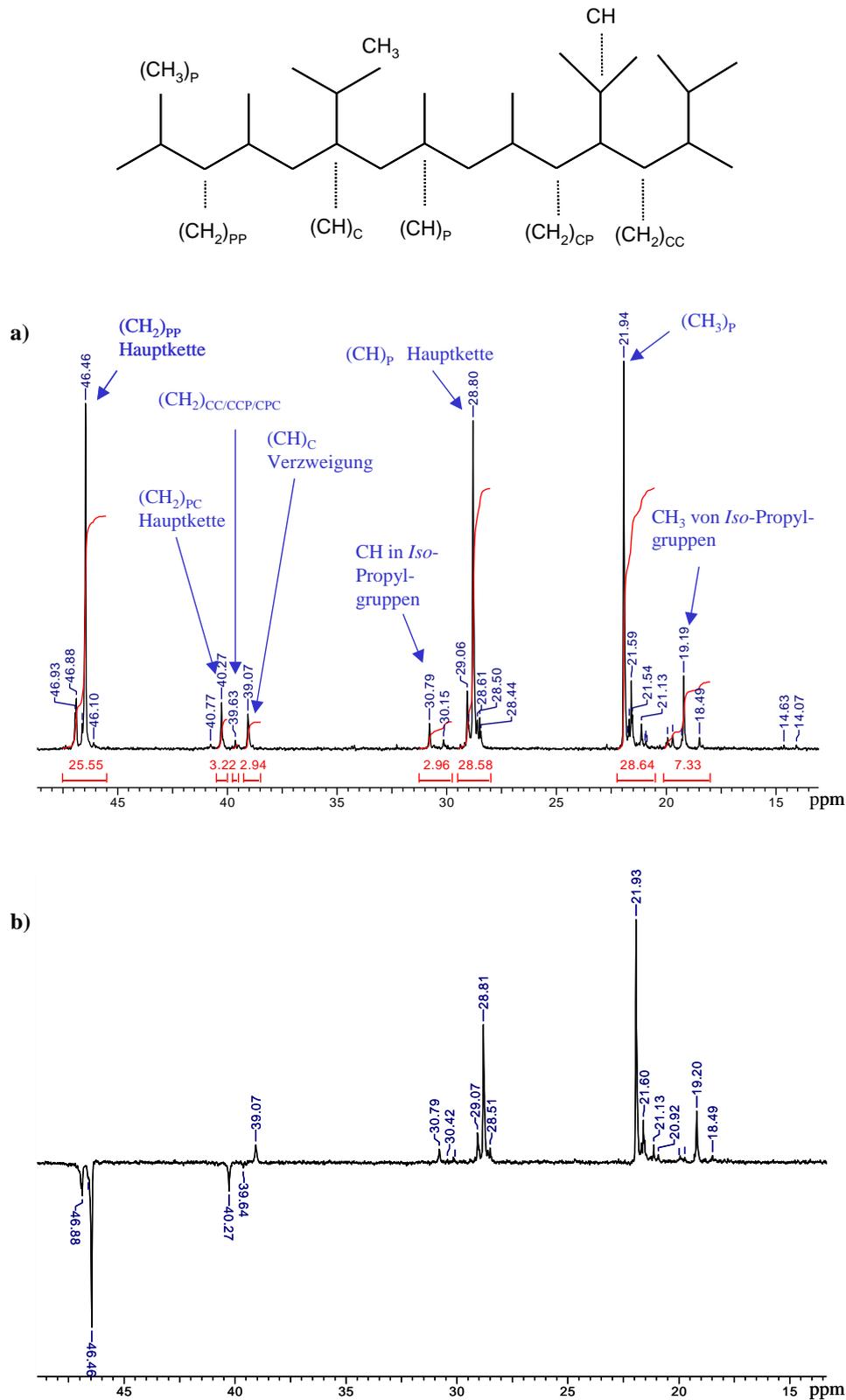


Abbildung 7.2: Vorgeschlagene Signalzuordnung der Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymers. Das Copolymer wurde unter Verwendung von  $\text{rac}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8)/MAO als Katalysatorsystem bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  erhalten.

Die Einbaurrate wurde über das Signal für die Kettenverzweigung zu einer Isopropylgruppe, also über das von einer 3-Methyl-1-buten-Einheit stammende Methin-Kohlenstoffatom ( $\delta = 39.1$  ppm) in Relation zu dem Signal der tertiären Kohlenstoffatome des Propenanteils ( $\delta = 28.0$ - $29.1$  ppm) bestimmt.

Im Falle der Copolymere, welche mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO synthetisiert wurden, war es nicht möglich, eine Information über die Einbauraten des Comonomers aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erhalten. Obschon in den Spektren keine Signale, die auf insertiertes 3-Methyl-1-buten zurückzuführen waren, detektiert werden konnten, galt es bereits aufgrund der absinkenden Molmassen und Schmelztemperaturen (vgl. Abschnitt 7.3.3 und 7.3.4) als wahrscheinlich, dass nicht bloß reines Polypropen, sondern durchaus Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere erhalten wurden, dies aber mit einem sehr geringen Comonomereinbau, so dass entsprechende Signale im NMR-Spektrum im Rauschen untergehen.

Für eine erfolgreiche Copolymerisation sprach auch das Faktum, dass die Homopolymerisation nachweisbar, wie aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ersichtlich ist, gelungen war (vgl. Abbildung 7.3). Die Zuordnung der Signale des Poly(3-methyl-1-butens) erfolgte anhand einer Veröffentlichung und eines Patentes, wobei das dargestellte Spektrum des Homopolymers, welches mit dem gleichen Metallocen in Kombination mit MAO erhalten wurde, im Patent allerdings stark vereinfacht ist.<sup>[209,210]</sup>

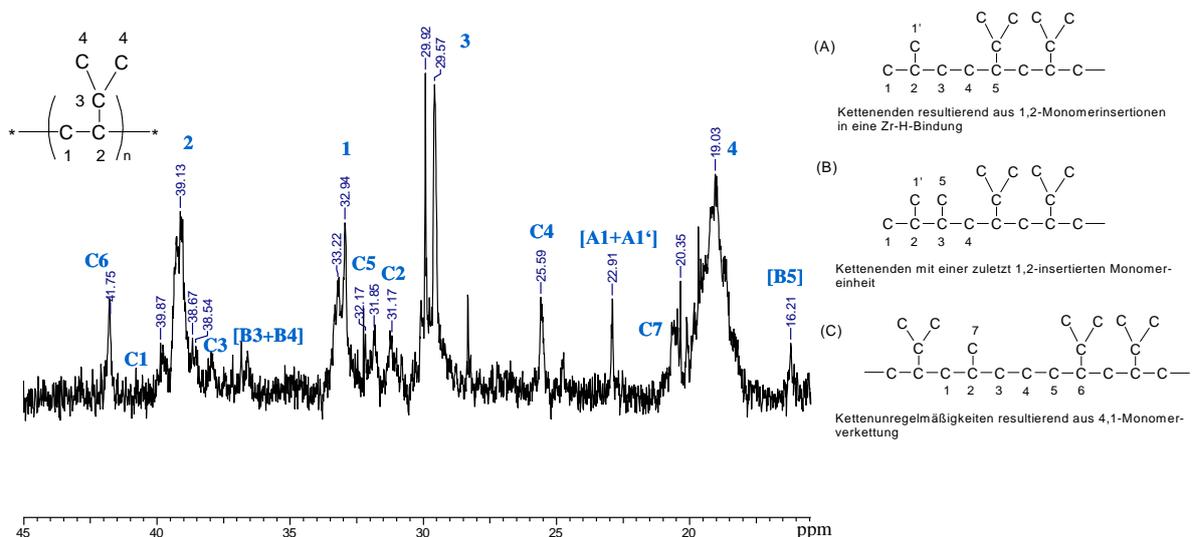


Abbildung 7.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Poly(3-methyl-1-butens), hergestellt mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ , einschließlich Signaluordnung. „A“, „B“ und „C“ geben an, auf welchen beispielhaften Strukturausschnitt (s. rechts) sich die Indexierung im Spektrum bezieht.

Ein Nachweis für den Einbau von 3-Methyl-1-buten in das mit dem  $C_5$ -symmetrischen Metallocen (**7**) erhaltene Polymer konnte mittels Pyro-GC/MS erbracht werden, eine Methode, die zur Einbaubestimmung von Ethen/Norbornen-Copolymeren von DONNER verwendet wurde.<sup>[211]</sup> Über jeweils einen charakteristischen Peak für beide Homopolymere und aus deren Verhältnis in den Copolymer-Chromatogrammen lassen sich anhand der Peakverhältnisse und der über  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Einbauraten für die mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**) hergestellten Copolymere Rückschlüsse auf die Menge des eingebauten Comonomers ziehen. Demnach wurden zwar Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere erhalten, der Einbau allerdings ist mit abschätzungsweise nur weit unter einem Prozent selbst für das bei  $X_{3MB1} = 0.80$  erhaltene Copolymere äußerst gering.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei den Pyro-GC/MS-Untersuchungen dargestellt.

Das Polymer wurde bei  $T = 700^\circ C$  im Pyrolysator des Pyro-GC/MS-Gerätes depolymerisiert. Nach Verlassen des Pyrolysators erfolgt die Trennung der Pyrolyseprodukte im Gaschromatographen. Die Detektion geschieht mittels eines Massenspektrometers. Die genauen Messparameter sind dem experimentellen Teil (Abschnitt 9.7) zu entnehmen.

Man erhält über einen angeschlossenen PC ein Pyrogramm, in welchem der sogenannte TIC (total ion current), also der Gesamtionenstrom, als Funktion der Retentionszeit wiedergegeben ist. Für jeden Zeitpunkt des Pyrogramms ist ein Massenspektrum aufgenommen worden und abrufbar.

In Abbildung 7.4 sind die Pyrogramme von reinem Polypropen, reinem Poly(3-methyl-1-buten) und einem Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymer ( $X_{3MB1} = 0.80$ ), alle erhalten mit [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (**7**)/MAO, dargestellt.

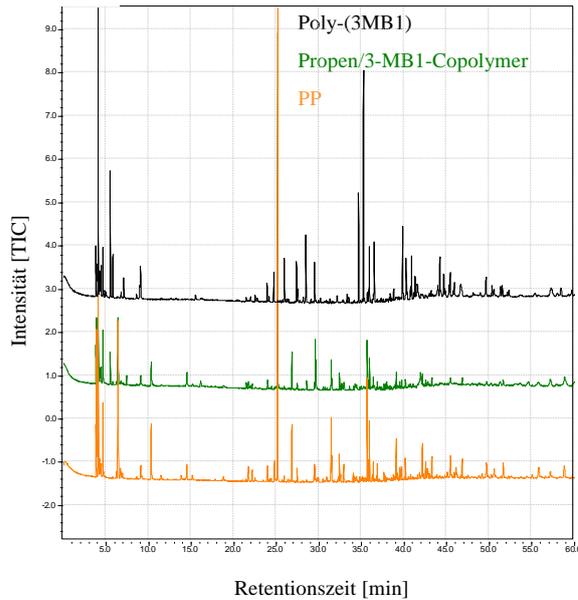


Abbildung 7.4: Pyrogramme verschiedener Polymere, die mit dem Katalysatorsystem  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ C$  erhalten wurden. Das Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymer wurde bei  $X_{3MB1} = 0.80$  hergestellt.

Hier galt es nun, jeweils einen Peak für jedes der beiden Homopolymere zu finden, welcher für das Polymer spezifisch ist. Bei Polypropen sind spezifische Depolymerisationsprodukte Propen (Peak bei  $t = 4.1$  min) und das  $C_9$ -Fragment 2,4-Dimethyl-1-hepten (Peak bei  $t = 25.1$  min).

Im Falle des Poly(3-methyl-1-butens) treten bei  $t = 5.5$  und  $5.8$  min zwei Peaks auf (Abbildung 7.5), die im Pyrogramm des Polypropens nicht zu finden sind. Bei dem Peak bei  $t = 5.5$  min handelt es sich um 2-Methyl-1-buten oder 2-Penten, der andere Peak kann 2-Methyl-1-butan anhand des Massenspektrums über eine angeschaltete Datenbank zugeordnet werden. Die jeweiligen Massenspektren, anhand derer die Zuordnung erfolgte, sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

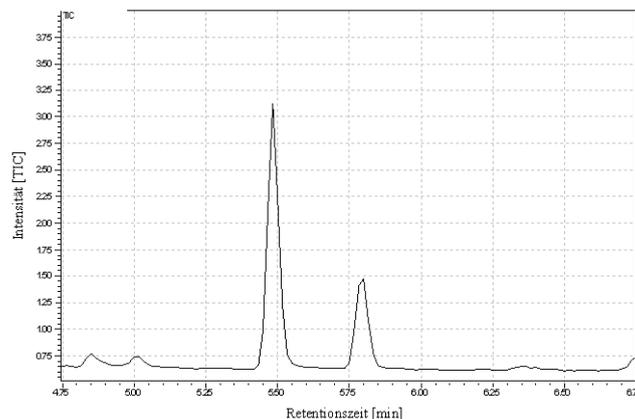
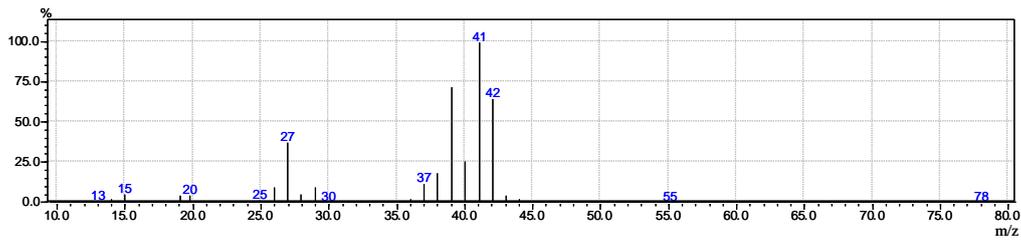
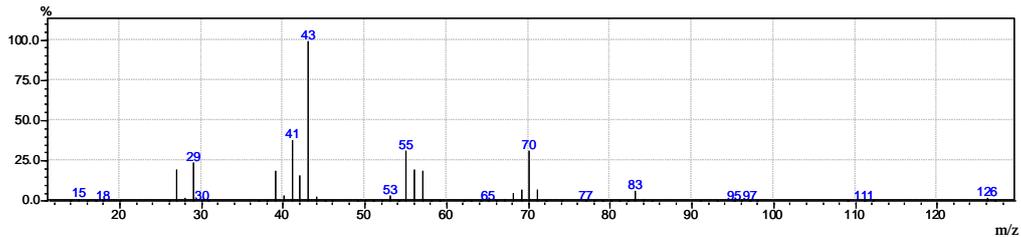


Abbildung 7.5: Ausschnitt aus dem Pyrogramm des Poly(3-methyl-1-butens).

Zum PP:

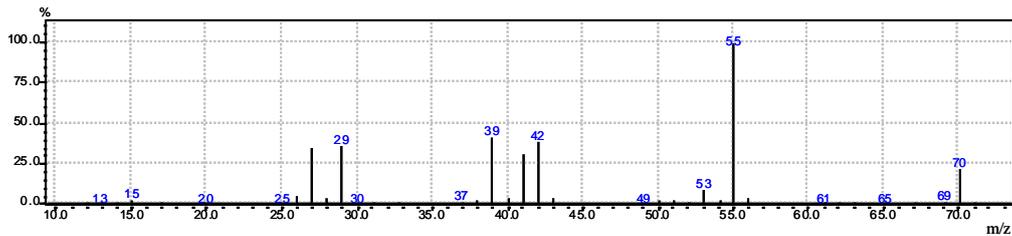


Peak bei  $t = 4.1$  min: Propen

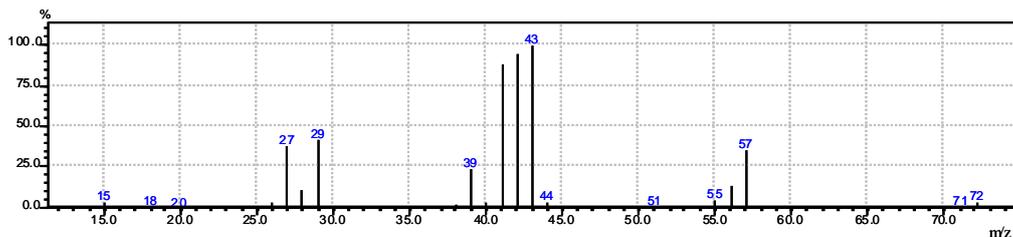


Peak bei  $t = 25.1$  min: 2,4-Dimethyl-1-hepten

Zum Poly(3MB1):



Peak bei  $t = 5.5$  min: 2-Methyl-1-buten oder 2-Penten



Peak bei  $t = 5.8$  min: 2-Methyl-butan

Abbildung 7.6: Die bei der Pyro-GC/MS zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Massenspektren der ausgewählten Peaks.

Da beim Polypropen der Peak des Zersetzungsproduktes 2,4-Dimethyl-1-hepten gegenüber dem von Propen dominiert und beim Poly(3-methyl-1-buten) der Peak bei  $t = 5.5$  min der intensivere ist, wurden diese beiden Peaks herangezogen, um sie in den Pyrogrammen der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymeren ins Verhältnis zu setzen.

Gleiche Berechnungen wurden für die ebenfalls vermessenen Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere durchgeführt, die mit dem  $C_2$ -symmetrischen Katalysator hergestellt worden waren und deren Einbauraten an 3-Methyl-1-buten mittels  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. Ein Vergleich dieser Wertepaare, die bis zu dem Copolymer mit einem 3-Methyl-1-butengehalt von etwa 9 mol% näherungsweise auf einer Gerade liegen, mit den Peakverhältnissen der Copolymere, deren Einbauraten nicht mittels  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnten, ermöglicht eine Abschätzung des 3-Methyl-1-buten-Gehaltes.

Demnach handelt es sich bei den Polymeren, die mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (**7**)/MAO erhalten wurden, definitiv um Copolymere von Propen und 3-Methyl-1-buten, und die Polymere, welche bei  $X_{3MB1} = 0.20$  und  $X_{3MB1} = 0.40$  hergestellt wurden, weisen einen 3-Methyl-1-buten-Gehalt von  $x_{3MB1} < 0.5$  mol% auf, für die Polymere, die bei  $X_{3MB1} = 0.60$  und  $X_{3MB1} = 0.80$  hergestellt wurden, ergibt sich ein nur gering höherer Einbau von immer noch  $x_{3MB1} < 1$  mol%.

Die Einbauraten, welche sich für die Copolymere, die mit dem  $C_2$ -symmetrischen Metallocen (**8**) produziert wurden, in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung ergeben, sind in Abbildung 7.7 wiedergegeben.

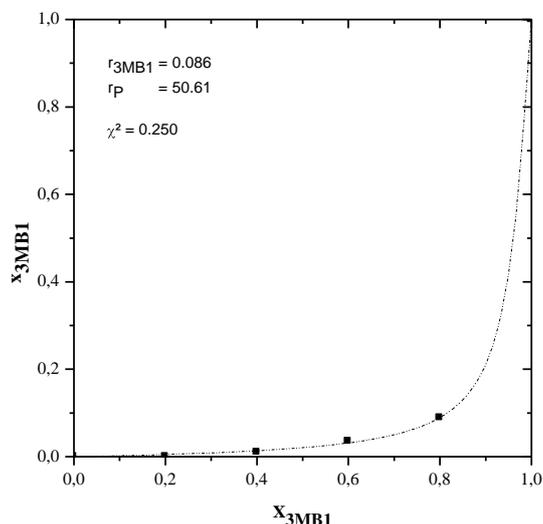


Abbildung 7.7: Copolymerisationsdiagramm für die Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere, welche mit  $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$  (**8**)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ C$  hergestellt wurden. Die Regressionskurve ist nach dem Markov-Modell 1. Ordnung angepasst worden.

Den experimentell ermittelten Einbauraten lässt sich ein nicht-linearer Kurven-Fit nach Markov 1. Ordnung sehr gut anpassen. Modellierung nach Markov 2. Ordnung führt aufgrund der geringen Anzahl von Datenpunkten - dieses auch nur im Bereich niedriger Einbauraten - zu keinen anderen Copolymerisationsparametern. Die Copolymerisationsparameter wurden den experimentell ermittelten Daten durch eine nicht-lineare Regression angepasst, dieses unter Berücksichtigung einer Minimierung der Fehlerquadratsumme. Die Copolymerisationsparameter  $r_{3MB1} = 0.085$  und  $r_P = 50.6$  zeigen, dass das verzweigte  $\alpha$ -Olefin 3-Methyl-1-buten erheblich schlechter als Propen eingebaut wird, was nicht verwundert, da zum einen das Monomer selbst wesentlich sperriger als Propen ist und folglich eine Annäherung ans Metallzentrum in erster Linie wegen räumlicher Behinderung durch die  $\pi$ -Liganden erschwert ist, zum anderen ragt, wenn ein 3-Methyl-1-buten-Molekül insertiert wurde, eine Isopropylgruppe aus der Kette heraus, was ebenfalls zu einer räumlich angespannten und damit energetisch benachteiligten Situation am aktiven Zentrum führt. Das Produkt der Copolymerisationsparameter liefert einen Wert von 4.3, was an sich auf eine Tendenz zur Blockbildung hindeutet. Allerdings war es nicht möglich, höhere Einbauraten des 3-Methyl-1-butens in dem zur Verfügung stehenden Reaktor zu erreichen (vgl. Abschnitt 7.2), nicht zuletzt aufgrund sehr geringer Aktivitäten, die sich bereits bei  $X_{3MB1} = 0.80$  bei Werten von unter  $100 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  befanden. Bei dem höchsten verwendeten Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz,  $X_{3MB1} = 0.80$ , wurde ein Einbau von nur etwa  $x_{3MB1} = 9 \text{ mol\%}$  erzielt. Höhere Einbauraten wären durchaus interessant zur Überprüfung, ob das gewählte Copolymerisationsmodell auch dann noch verlässliche Werte liefert.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnten Signale identifiziert werden, die potentiell auf zwei aufeinanderfolgende 3-Methyl-1-buten-Einheiten hindeuten, oder aber, im Hinblick auf die Copolymerisationsparameter wahrscheinlicher, auf zwei Insertionen des Comonomers, zwischen denen eine Propen-Insertion liegt, schließlich ist der Copolymerisationsparameter von Propen nach Markov 1. Ordnung etwa um den Faktor 600 größer als der von 3-Methyl-1-buten.

Da die Einbauraten mit dem  $C_5$ -symmetrischen Katalysator so gering sind, lassen sich auch für die Temperaturreihe keine konkreten Werte angeben, es lässt sich allerdings auch hier feststellen, dass der Anteil von 3-Methyl-1-buten im Polymer weniger als 1 mol% beträgt.

Bei Verwendung des Katalysatorsystems *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**)/MAO zeigt sich keine klare Abhängigkeit der Comonomereinbauraten von der Polymerisationstemperatur. Für den Einbau an 3-Methyl-1-buten erhält man schwankende Werte zwischen 8.5 und 10 mol%,

deren Abweichung noch im Rahmen der Auswertegenauigkeit liegen. Von daher lässt sich festhalten, dass eine Veränderung der Polymerisationstemperatur im untersuchten Bereich nahezu keinen Einfluss auf den Comonomereinbau besitzt.

Aufgrund der geringen und nicht genauer detektierbaren Einbauraten für die Polymere, die mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) erhalten wurden, wird auf eine Darstellung der Polymereigenschaften in Abhängigkeit von jenen für die Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere in Diagrammen verzichtet. Die Abbildungen in diesem Abschnitt geben die jeweiligen Größen im Folgenden als Funktion der Molenbruches des 3-Methyl-1-butens im Ansatz wieder. Für einen schnellen Überblick über die einzelnen Polymereigenschaften in Beziehung zu den anderen Eigenschaften sei auf die Tabellen 7.2 bis 7.5 verwiesen.

### 7.3.2. Aktivitäten

Die Aktivitäten für die Copolymerisationen von 3-Methyl-1-buten mit Propen sind wesentlich niedriger als die, welche mit Ethen erhalten wurden.<sup>[179]</sup>

Für  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) in Kombination mit MAO ergibt sich mit zunehmendem Anteil des 3-Methyl-1-butens im Ansatz ein deutlicher Rückgang der Aktivität von etwa  $2000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol}/\text{L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei der reinen Propen-Polymerisation auf etwa  $73 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol}/\text{L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei einem Anteil des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 80 mol% (Abbildung 7.8). Die Homopolymerisation des 3-Methyl-1-butens verläuft mit einer äußerst geringen Aktivität von  $2 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol}/\text{L})_{\text{Mon}}^{-1}$ .

Bezogen auf die Polymerisationstemperatur ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich ( $T_{\text{Poly}} = 15$  bis  $60^\circ\text{C}$ ) ein Aktivitätsmaximum zwischen  $T_{\text{Poly}} = 30$  und  $45^\circ\text{C}$ . (Abbildung 7.9). Die Erklärung für die Ausbildung eines Maximums in diesem Zusammenhang ist darin zu sehen, dass es generell nach dem Gesetz von Arrhenius zu einem Aktivitätsanstieg mit steigender Polymerisationstemperatur kommt. Ab einer bestimmten Temperatur jedoch überwiegen die ständig zunehmenden Abbruchreaktionen sowie eine raschere Deaktivierung des Katalysators.

Auch für *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**) lässt sich insgesamt mit zunehmendem Anteil des 3-Methyl-1-butens im Ansatz ein deutliches Absinken der Aktivität feststellen, obschon die Aktivitäten insgesamt höher als für den  $C_S$ -symmetrischen Katalysator (**7**) sind. Besonders auffällig ist hier die noch vergleichsweise hohe Aktivität bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  mit einem Wert von ungefähr  $1100 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol}/\text{L})_{\text{Mon}}^{-1}$ , welche etwa dem fünfzehnfachen Wert, der unter gleichen Bedingungen mit dem anderen Metallocen erhalten wurde, entspricht.

Zudem liegt ein leichter Comonomereffekt vor, d.h. bei geringen Anteilen des 3-Methyl-1-butens im Ansatz ist die Aktivität etwas höher als bei einer Propen-Homopolymerisation.

Auch mit diesem Metallocen ist die Homopolymerisation von 3-Methyl-1-buten gelungen, sogar mit einer leicht höheren Aktivität von  $15 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ .

Was die Aktivität bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen betrifft, so ist diese im untersuchten Temperaturbereich ansteigend. Von  $T_{\text{Poly}} = 15^\circ\text{C}$  mit einer Aktivität von ungefähr  $500 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  erfährt sie bis  $60^\circ\text{C}$  mit etwa  $2300 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  nahezu eine Verfünfachung.

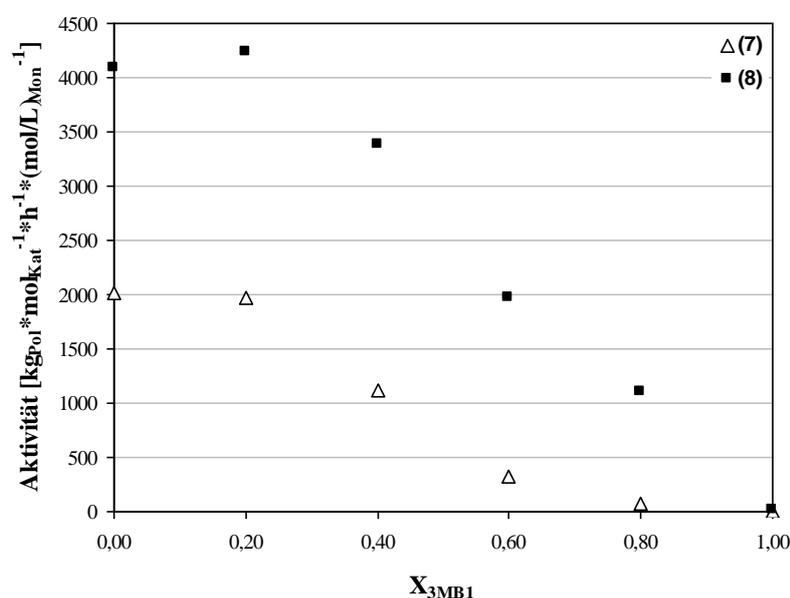


Abbildung 7.8: Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung bei den Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen bei  $T_{\text{Pol}} = 30^\circ\text{C}$  für  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) in Kombination mit MAO.

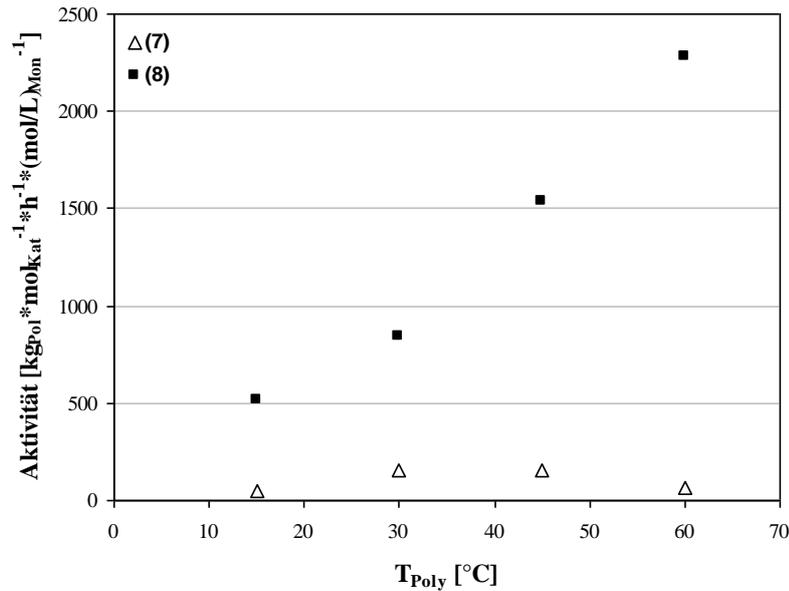


Abbildung 7.9: Vergleich der Aktivitäten bei den Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und  $X_{3MB1} = 0.80$  für  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7) und  $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$  (8) in Kombination mit MAO.

Eine Betrachtung der kinetischen Verläufe der Reaktionen - der Propenverbrauch während der Reaktion wurde über einen Massflow-Controller, der in die Propen-Versorgungslinie des Reaktors eingebaut ist, registriert - zeigt Zusammenhänge, die gut mit den erhaltenen Aktivitätswerten übereinstimmen. Für beide Katalysatorsysteme erfolgt mit höherem Anteil des 3-Methyl-1-butens im Ansatz eine Verschiebung der Flusskurven mit der Zeit: Eine merkliche Aktivierung findet zunehmend später statt. Zudem setzt eine Aktivierung bei mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7) katalysierten Reaktionen generell später ein. Zwischen beiden Katalysatoren ist ein bedeutender qualitativer Unterschied gegeben: Wenn bei den mit dem  $C_2$ -symmetrischen Metallocen (8) katalysierten Reaktionen einmal das Maximum im Propenverbrauch erreicht ist, bleibt der Monomerfluss während der Polymerisationszeit auf diesem Maximalwert konstant. Im Falle des  $C_S$ -symmetrischen Katalysators (7) hingegen erfolgt zwar ebenfalls ein rascher Anstieg des Propenverbrauches, doch ebenso schnell erfolgt ein deutlicher Abfall des Monomerflusses, um nach einer gewissen Zeit gegen einen annähernd konstanten Wert zu divergieren.

### 7.3.3. Molmassen und Polydispersitäten

Für beide Metallocene lässt sich mit zunehmendem Anteil des 3-Methyl-1-butens im Ansatz und somit auch im Polymer ein Rückgang des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes  $M_w$  der hergestellten Polymere feststellen (Abbildung 7.10).

Die Molekulargewichtsverteilungen sind eng ( $M_w/M_n < 2$ ), lediglich bei  $T_{\text{Poly}} = 45^\circ\text{C}$  und  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  ergab sich aus unerfindlichen Gründen mit dem *Bis*(indenyl)-System eine Polydispersität von nahezu 4, was reproduziert worden ist.

Eine Bestimmung der Molmassen der Poly(3-methyl-1-butene) mittels GPC oder Viskosimetrie war aufgrund der Unlöslichkeit der Polymere in diversen Lösungsmitteln auch bei starkem Erwärmen nicht möglich.

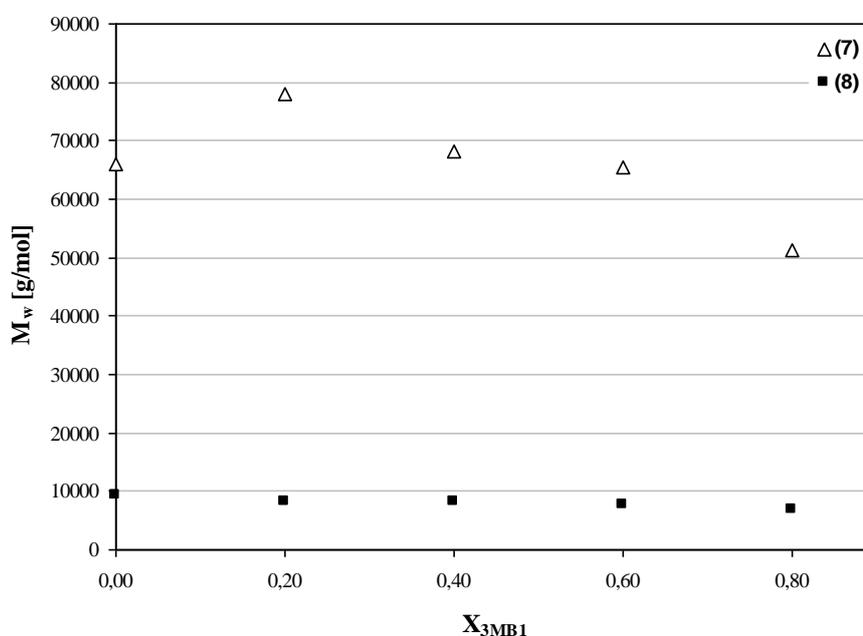


Abbildung 7.10: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Molenbrüchen des 3-Methyl-1-butens im Ansatz bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  erhaltenen Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere.

#### $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (7)

Ein direkter Vergleich der Molmassen mit den Einbauraten ist für Metallocen (7) nicht möglich, da die Einbauraten des 3-Methyl-1-butens nicht quantitativ analysierbar niedrig waren; festgehalten werden kann jedoch, dass  $M_w$  unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen von einem Wert von 66 100 g/mol für das Polypropen

allmählich mit zunehmendem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz auf  $M_w = 51\,200$  g/mol bei  $X_{3MB1} = 0.80$  absinkt.

Für mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (**7**) produzierte Polymere ist ein Absinken von  $M_w$  mit steigender Polymerisationstemperatur zu verzeichnen (Abbildung 7.11). Der wahrscheinlichste hierfür ist in vermehrten Abbruchreaktionen in Form von  $\beta$ -Hydrideliminierungen zu sehen.

Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Polymereigenschaften ist an dieser Stelle sehr stark, Die Molmasse fällt von  $M_w = 68\,000$  g/mol bei einer Polymerisationstemperatur von  $15^\circ C$  auf etwa ein Drittel ( $M_w = 23\,000$  g/mol) bei einer Polymerisationstemperatur von  $60^\circ C$  ( $X_{3MB1} = 0.80$ ) ab.

#### *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (**8**)

Im Falle von *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$  (**8**)/MAO liegt die Molmasse für alle resultierenden Produkte für alle Anteile an 3-Methyl-1-buten im Ansatz unter den gewählten Polymerisationsbedingungen unter  $M_w = 10\,000$  g/mol. Die Produkte sind daher folglich noch eher als Oligomere denn als Polymere zu bezeichnen. Auch hier lässt sich ein leichtes Absinken der Molmassen von  $9300$  g/mol für das Polypropen mit einer Zunahme des Molenbruches des 3-Methyl-1-butens im Ansatz auf  $M_w = 6800$  g/mol bei  $X_{3MB1} = 0.80$  feststellen.

Was die Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationstemperatur betrifft, so ist für Komplex (**8**) prinzipiell die gleiche Tendenz wie bei Metallocen (**7**) gegeben (Abbildung 7.11): Das Polymer, welches bei einer Polymerisationstemperatur von  $15^\circ C$  erhalten wurde, weist nahezu den doppelten Wert von dem auf, was sich für die bei anderen Temperaturen erhaltenen Copolymere ergeben hat. Allerdings liegen die erhaltenen Molmassen der drei bei höheren Temperaturen hergestellten Polymere um ein Plateau schwankend bei etwa  $M_w = 7500$  bis  $8700$  g/mol. Eine Tendenz wie eine Zunahme oder Abnahme der Werte mit der Polymerisationstemperatur ist nicht mehr gegeben. Hier ist die Verbindung zu den Einbauraten des 3-Methyl-1-butens zu sehen, welche bei einer Polymerisationstemperatur von  $15^\circ C$  mit einem Wert von  $X_{3MB1} = 8.5$  mol% am niedrigsten ist, während bei einer Polymerisationstemperatur von  $30$ ,  $45$  oder  $60^\circ C$  auch bei den Einbauraten kein klarer Trend vorliegt, sondern die Werte im Bereich  $9.1$  bis  $10$  mol% schwanken.

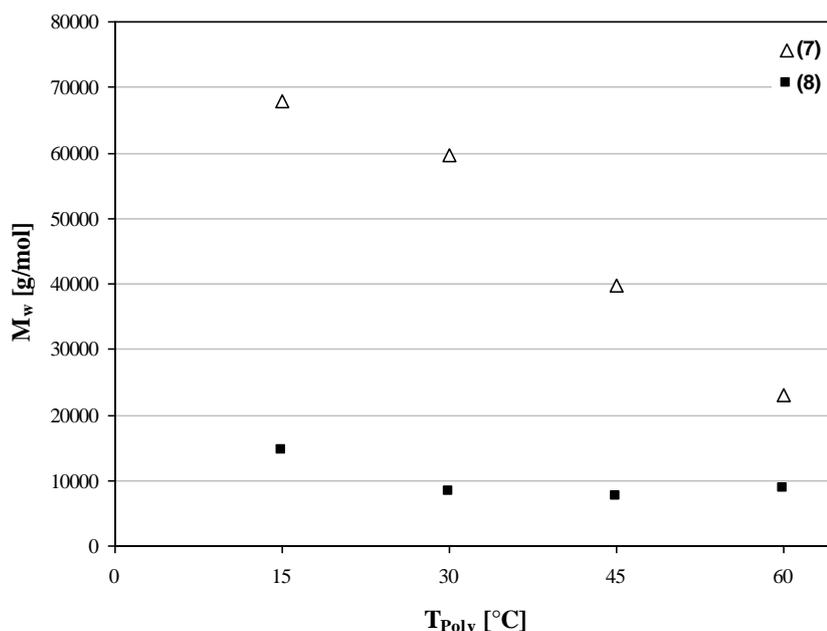


Abbildung 7.11: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  erhaltenen Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymeren.

### 7.3.4. Thermisches Verhalten

#### $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (7)

Bei den Polymeren, welche mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) synthetisiert wurden, fällt in den über DSC erhaltenen Thermogrammen sofort auf, dass nicht bloß ein, sondern zwei Schmelzpeaks vorliegen, die ineinander übergehen. Dieses Phänomen ist aus der Literatur für syndiotaktisches Polypropen bekannt und wird manchmal mit verschiedenen kristallinen Phasen, manchmal mit Rekristallisationsprozessen während der DSC-Messungen erklärt.<sup>[212,213]</sup>

Zusätzlich sind schwach ausgeprägte Glasübergänge detektiert worden, welche auf das Vorliegen amorpher Bereiche hindeuten. Obwohl Polymere zumeist teilkristallin sind, sind häufig Glasübergänge in den DSC-Thermogrammen nicht sichtbar, zumeist aufgrund hoher Kristallinitäten oder einer zu langsamen Aufheizrate.

Obwohl mit diesem Metallocen nur äußerst geringe Einbauraten an 3-Methyl-1-buten von unter 1 mol% erzielt wurden, lässt sich ein Absinken der Schmelztemperatur von ungefähr  $133^{\circ}\text{C}$  für das reine Polypropen bis auf ca.  $116^{\circ}\text{C}$  für das Polypropen, welches bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  bei  $T_{\text{Poly}} = 30^{\circ}\text{C}$  erhalten wurde, feststellen (Abbildung 7.12). Die Glasübergangstemperatur sinkt hierbei von knapp über  $0^{\circ}\text{C}$  auf  $-5^{\circ}\text{C}$  ab, aufgrund der schwachen Ausprägung selbiger dürften diese Werte aber mit einem deutlichen Fehler

behaftet sein. Reines Poly(3-methyl-1-buten) lag nicht in ausreichender Menge zur Untersuchung des thermischen Verhaltens vor.

Auch mit steigender Polymerisationstemperatur und einem damit verbundenem Absinken der Molmassen ist eine Abnahme der Schmelztemperaturen festzustellen, dieses um bemerkenswerte 20°C von etwa 117°C bei einer Polymerisationstemperatur von 15°C auf  $T_m = 97^\circ\text{C}$  für das Copolymer, welches bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 0.80 erhalten wurde (Abbildung 7.13).

In beiden Fällen gilt es als wahrscheinlich, dass das Absinken der Schmelztemperaturen auf geringere Kristallinitäten zurückzuführen ist, die bei höheren Polymerisationstemperaturen vermutlich aus einer Zunahme von Stereofehlern resultieren, und bei höheren Anteilen des 3-Methyl-1-butens im Ansatz, folglich auch im Polymer, aus einer Störung der Kristallisationsfähigkeit und Kristallitstrukturen durch aus der Polymerkette ragende, sperrige Isopropylgruppen.

#### *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**)

Die gleichen Zusammenhänge wie eben beschrieben sind auch für das C<sub>2</sub>-symmetrische Metallocen (**8**) gegeben, wenngleich hier lediglich ein Schmelzpeak vorliegt und Glasübergangstemperaturen erst ab einer minimalen Einbaurrate von 3.5 mol% 3-Methyl-1-buten im Polymer detektiert werden konnten. Die Absenkung der Schmelztemperatur durch insertiertes 3-Methyl-1-buten ist in Relation nicht so ausgeprägt wie bei dem Metallocen, welches syndiotaktisches Polypropen liefert, doch ist der Unterschied von ca. 45°C von reinem Polypropen ( $T_m = 133.9^\circ\text{C}$ ) zu dem Copolymeren mit einem Gehalt von 9 mol% 3-Methyl-1-buten ( $T_m = 88.5^\circ\text{C}$ ) bemerkenswert. 3.5 mol% an 3-Methyl-1-buten im Polymer liefern bereits eine Schmelztemperatur von nur 117°C (Abbildung 7.12). Reines Poly(3-methyl-1-buten) weist mit  $T_m = 295^\circ\text{C}$  trotz einer vermutlich relativ geringen Molmasse unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit diesem Katalysator eine erstaunlich hohe Schmelztemperatur auf, was im Wesentlichen durch eine hohe Kristallinität erklärt werden kann, eine Eigenschaft, auf welche auch die Unlöslichkeit der Probe hindeutet. In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ist auch bei dieser Eigenschaft keine ganz eindeutige Tendenz gegeben. Zwischen  $T_{\text{Poly}} = 15$  und 45°C liegen die Schmelztemperaturen bei etwa 90°C, bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C allerdings kommt es zu einem drastischen Abfall auf ungefähr  $T_m = 66^\circ\text{C}$  (Abbildung 7.13). Eine Parallele zu den Molmassen lässt sich nicht ziehen, ebenso wenig zu der Comonomereinbaurrate. Eine Erklärung jedoch könnte in der Mikrostruktur, der Stereoregularität der Polymerkette zu

sehen sein, welche wiederum Einfluss auf die Kristalliteigenschaften besitzt (vgl. Abschnitt 7.3.5.). Hierauf deuten die Kristallisationsenthalpien hin, die einen Abwärtstrend mit steigender Polymerisationstemperatur aufweisen ( $T_{\text{Poly}} = 15^\circ\text{C}$ :  $\Delta H \approx 46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$ :  $\Delta H \approx 36 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

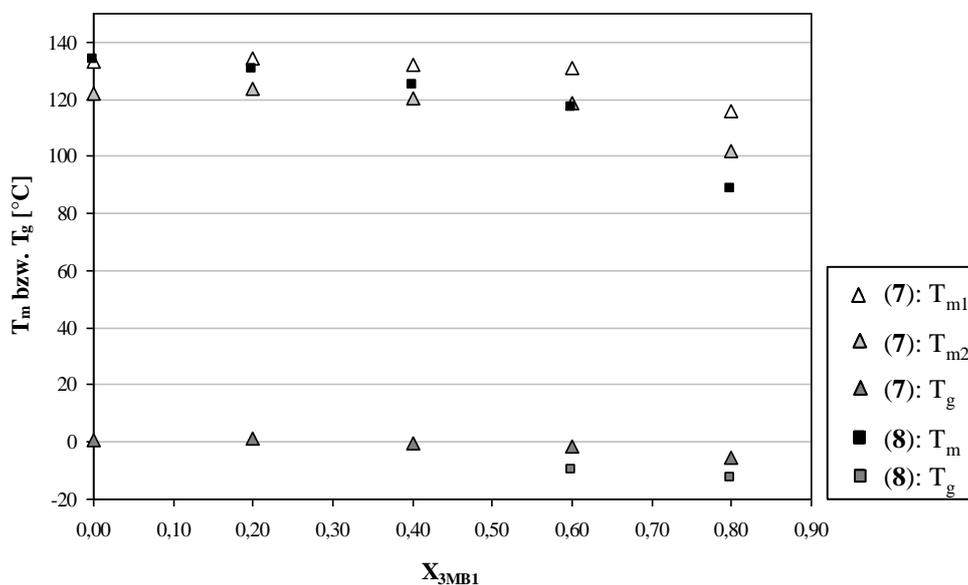


Abbildung 7.12: Thermisches Verhalten der mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) bzw.  $\text{rac}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) und MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Molenbrüchen des 3-Methyl-1-butens im Ansatz bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  erhaltenen Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere.

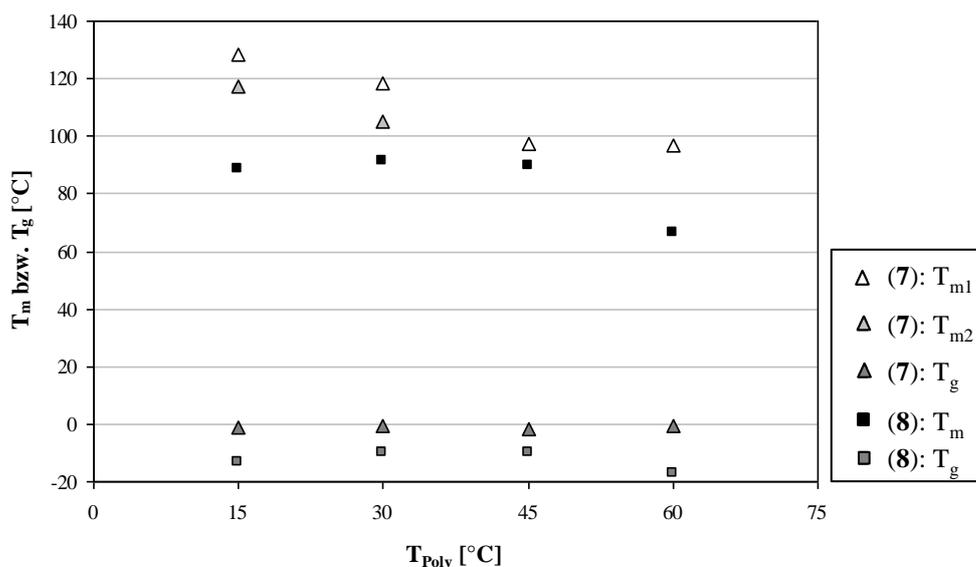


Abbildung 7.13: Thermisches Verhalten der mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen bei  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  erhaltenen Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymere.

### 7.3.5. Mikrostruktur

Bezüglich der Mikrostruktur hat sich herausgestellt, dass die Taktizität des Polypropenanteils durch insertiertes 3-Methyl-1-buten gestört wird.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen beträgt die Isotaxie des mit (8)/MAO erhaltenen Polypropens 90%. Dieser Wert sinkt bis auf 71% für das Copolymer mit einem Gehalt von etwa 9 mol% 3-Methyl-1-buten ab (Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Einfluss der Ansatzzusammensetzung bzw. des 3-Methyl-1-buten-Gehaltes des Copolymers auf den Anteil an rrrr- bzw. mmmm-Pentaden des Polypropenteils im Polymer, ermittelt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Metallocen	$X_{3\text{MB1}}$	$x_{3\text{MB1}}$ [ ]	Taktizität <sup>a</sup> [%]
(7)	0.00	0.00	82.3
(7)	0.20	< 0.005	81.2
(7)	0.40	< 0.005	78.4
(7)	0.60	< 0.01	77.2
(7)	0.80	< 0.01	70.0
(8)	0.00	0.00	90.0
(8)	0.20	>0.00	78.0
(8)	0.40	0.01	76.5
(8)	0.60	0.035	74.7
(8)	0.80	0.089	71.0

<sup>a</sup> Unter ausschließlicher Berücksichtigung der insertierten Propeneinheiten.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die genannten Zahlenwerte zur Taktizität unter der Vereinfachung bestimmt worden sind, dass keine Signale, welche vom Comonomer herrühren, in der Methyl-Region des Polypropens im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen. Zusätzlich wurde angenommen, dass der Shift des Signals des Methyl-Kohlenstoffatoms des Propen-Anteils sich auf einen Abfall der Taktizität anstelle einer Heterosequenz, herrührend von einer Insertion des Comonomers 3-Methyl-1-buten, zurückführen lässt. Der geringe Einfluss von Heterosequenzen wurde vernachlässigt.

Als Konsequenz sind die Daten in diesem Zusammenhang in quantitativer Hinsicht mit Vorsicht zu behandeln, obschon die Tendenz der Taktizitätsabnahme qualitativ aufgrund folgender Begründungen belegt ist:

Eine Heterosequenz sollte entweder eine Verschiebung zu höherem oder zu tieferem Feld verursachen, unabhängig von der Stereoregularität des Polymers. Daher, wäre solch ein Einfluss einer Heterosequenz gegeben, sollte folglich die bestimmte Taktizität entweder des mit dem  $C_S$ -symmetrischen Katalysator (7) oder die des mit dem  $C_2$ -symmetrischen Katalysator (8) produzierten Polymers zunehmen und für den dann anderen Katalysator abnehmen.

In beiden Fällen jedoch, mit den zwei Metallocenen unterschiedlicher Symmetrie, sinkt die Taktizität des erhaltenen Polymers jedoch mit zunehmendem Anteil an eingebautem 3-Methyl-1-buten. Eine zusätzliche Untermauerung zur Rechtfertigung der gemachten Annahmen und des Ergebnisses ist durch das folgende Faktum gegeben: Die Abnahme der Taktizität des Copolymeren, welches bei  $X_{3MB1} = 0.80$  mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7) erhalten wurde, gegenüber dem reinen Polypropen mit einer Differenz von 12% (82% gegenüber 70%) ist enorm, obwohl die Einbaurrate mit unter 1 mol% sehr niedrig ist.

So bleibt festzuhalten, dass Heterosequenzen definitiv einen Einfluss auf die angegebenen Werte der Taktizität haben, der Hauptgrund für beschriebene Zusammenhänge jedoch scheint in einer Störung des stereoregulären Einbaus des Propens durch 3-Methyl-1-buten zu liegen, d.h. durch die aus der wachsenden Polymerkette ragenden Isopropylgruppen.

#### 7.4. Copolymerisation von Propen mit Norbornen

Im Anschluss an die Copolymerisationen von Propen mit 3-Methyl-1-buten erwuchs die Idee, ein weiteres sterisch gehindertes Monomer in der Propen-Copolymerisation zu verwenden. Es lag nahe, eines aus der Gruppe der cyclischen Olefine zu verwenden, um die andere, bedeutende Gruppe sterisch gehinderter Monomere einzubeziehen und zunächst überhaupt kennenzulernen. Die Wahl fiel auf Norbornen, da dieses in der Copolymerisation mit Ethen anwendungstechnisch und wirtschaftlich äußerst interessante Copolymere liefert, in der Copolymerisation mit Propen bisher allerdings nur in sehr überschaubaren Ausmaßen verwendet worden ist. Als Motivation findet sich in entsprechenden Literaturstellen stets der Bezug auf die hohen Glasübergangstemperaturen der Ethen/Norbornen-Copolymere und dieses mit dem Hinweis, man erwarte für Propen/Norbornen-Copolymere aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur des Propens im Vergleich zum Ethen für diese Copolymere sogar noch höhere Werte. Die Motivation in dieser Arbeit zur Bearbeitung dieses Bereiches zielte jedoch nicht auf den wirtschaftlichen Aspekt aufgrund irgendwelcher potentiell interessanter Eigenschaften der Polymere ab, sondern vielmehr auf die Forschung an sich zur

Erweiterung der spärlichen in der Literatur vorliegenden Datenmenge zu den Propen/Norbornen-Copolymeren.

Die Ergebnisse der Copolymerisationen (oder treffender: Cooligomerisationen) sind in den Tabellen 7.7 bis 7.10 aufgeführt. Tabellen, welche die Produkteigenschaften, Polymerisationsaktivitäten und Polymerisationsbedingungen verknüpfen, sind in Anhang D aufgeführt. Die Molmassen mussten wegen eines technischen Defektes des GPC-Gerätes mittels Viskosimetrie bestimmt werden.

Während mit dem  $C_S$ -symmetrischen Metallocen aufgrund der extrem niedrigen Molmassen zähe, klebrige, transparente Produkte erhalten wurden, sind die Polymere (bzw. treffendererweise: Oligomere), welche mit dem *Bis*(indenyl)-System erhalten wurden, spröde und glasartig und erinnern stark an für CD-Beschichtungen oder Linsen verwendete Ethen/Norbornen-Copolymere.

*Tabelle 7.7: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO für die Reihe mit Variation der Ansatzzusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ C$ .*

$x_N$	$t_{Poly}^a$	Aktivität <sup>b</sup>	$x_N$	$T_g^c$	$M_\eta^d$
0.00	4.0	706	0.0	$T_m: 122.2/133.3$	61500
0.20	4.0	97	0.36	e	990
0.40	4.0	94	0.57	e	730
0.60	4.0	68	0.71	e	820
0.80	4.0	48	0.81	e	e
1.00	4.0	5	1.00	e	f
0.00	0.5	2950	0.00	$T_m: 123.2/133.8$	117800
0.20	0.5	384	0.42	e	5190
0.40	0.75	300	0.56	e	630
0.60	1.0	196	0.73	e	140

a

in h

b

in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

c

in  $^\circ C$

d

in g/mol

e

nicht bestimmt, Erklärung s. Abschnitt 7.4.4

f

nicht bestimmt wegen Unlöslichkeit

Tabelle 7.8: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $\text{rac-[Me}_2\text{C(Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$  (8)/MAO für die Reihe mit Variation der Ansatzzusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ .

$x_N$	$t_{\text{Poly}}^a$	Aktivität <sup>b</sup>	$x_N$	$T_g^c$	$M_n^d$
0.00	4.0	4100	0.00	$T_m$ : 137.0	9700
0.20	4.0	186	0.28	37.9	5000
0.40	4.0	61	0.44	123.5	5300
0.60	4.0	32	0.67	159.3	4200
0.80	4.0	31	0.80	206.6	3600
1.00	4.0	5	1.00	e	f
0.00	0.5	4550	0.00	$T_m$ : 133.2	10800
0.20	0.5	380	0.40	82.5	6400
0.40	1.0	182	0.61	107.7	6500
0.60	1.0	55	0.76	135.7	4000
0.80	1.0	41	0.92	167.3	4500

- a in h  
b in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$   
c in  $^\circ\text{C}$   
d in g/mol  
e nicht detektiert  
f nicht bestimmt wegen Unlöslichkeit

Tabelle 7.9: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Me}_2\text{C(Cp)(Flu)]ZrCl}_2$  (7)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{3MB1} = 0.80$ .

$T_{\text{Poly}}^a$	Aktivität <sup>b</sup>	$x_N$	$T_g^c$	$M_n^d$
15	48	0.85	e	550
30	47	0.83	e	450
45	41	0.84	e	870
60	25	0.84	e	2120

- a in  $^\circ\text{C}$   
b in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$   
c in  $^\circ\text{C}$   
d in g/mol  
e nicht detektiert

Tabelle 7.10: Übersicht über die Ergebnisse der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $\text{rac-[Me}_2\text{C(Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$  (8)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{3\text{MBI}} = 0.80$ .

$T_{\text{Poly}}^{\text{a}}$	Aktivität <sup>b</sup>	$x_{\text{N}}$	$T_{\text{g}}^{\text{c}}$	$M_{\text{n}}^{\text{d}}$
15	9	0.85	191.9	2600
30	20	0.81	200.4	3000
45	37	0.76	204.1	3300
60	67	0.69	205.8	3600

<sup>a</sup> in °C

<sup>b</sup> in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$

<sup>c</sup> in °C

<sup>d</sup> in g/mol

#### 7.4.1. Einbaubestimmung und Einbauraten

Die Menge an eingebautem Comonomer ist sehr entscheidend für die Eigenschaften des resultierenden Polymers. Die vielversprechendste Methode zur Bestimmung des Comonomer-Einbaus ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Die Spektren der Propen/Norbornen-Copolymere zeigen besonders in der vorliegenden Arbeit eine hohe Komplexität aufgrund verschiedener Monomer-Sequenzen in der Polymerkette, welche Norbornen-Blockstrukturen unterschiedlicher Länge enthält und dabei eine variable stereochemische Orientierung des Norbornens in Mikroblöcken und alternierenden Strukturen aufweist. Die Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren sind bereits recht komplex, doch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Propen/Norbornen-Copolymere gewinnen noch an Kompliziertheit wegen der Methylgruppe des Propens, durch welche weitere Stereoinformation in die Polymerkette eingebracht wird.

In Ethen/Norbornen-Copolymeren, welche über Metallocen-Katalyse erhalten werden, erfolgt die Insertion von Norbornen vinylich unter Doppelbindungsöffnung. Der Bizyklus bleibt hierbei erhalten. Die Norbornen-Einheit liegt in der Kette in 2,3-*cis-exo*-Orientierung vor. An den Kohlenstoffatomen 2 und 3 liegen, wie der Abbildung 7.14 entnommen werden kann, zwei stereogene Zentren vor. Die unterschiedlichen Konformationsmöglichkeiten alternierender Sequenzen und von Norbornen-Blockstrukturen sowie die Monomersequenz an sich erklären die Komplexität der Spektren.<sup>[207,214]</sup> Die 2,3-*cis-exo*-Norbornen-Insertion wird auch in der Polymerisation mit Propen als wahrscheinlich angenommen.

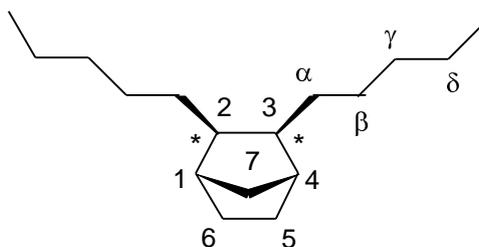


Abbildung 7.14: Ein Segment einer Ethen/Norbornen-Copolymerkette mit einer isolierten Norbornen-Einheit. Das Norbornen in dieser Zeichnung ist 2,3-cis-exo-insertiert. Die Bezifferung der Kohlenstoffatome ist der Zeichnung zu entnehmen.

Während bei Ethen/Norbornen-Copolymeren die Signalzuordnung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Hinblick auf die Mikrostruktur mittlerweile detailliert aufgeschlüsselt ist, ist die Gewinnung von Informationen über die Stereochemie in Propen/Norbornen-Copolymeren bisher allerdings nur in Anfängen möglich. Sichere Schlussfolgerungen über die Taktizität sowie über die Regio-Regularität der Propen-Insertion in Nachbarschaft zu einer Norbornen-Einheit können aufgrund der Komplexität der Spektren gegenwärtig nicht gezogen werden. Selbst bezüglich der Bestimmung des Norborneneinbaus gehen die Meinungen in der Literatur noch auseinander.

Im Falle der Copolymere, welche mit dem  $\text{C}_2$ -symmetrischen Metallocen (**8**) erhalten wurden, ist eine Signalzuordnung entsprechend der bereits erwähnten Literatur, speziell nach einem Artikel von TRITTO<sup>[7338]</sup>, in Abbildung 7.15 vorgeschlagen.  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Experimente (vgl. Abbildung 7.16) wurden zur Bestätigung durchgeführt. Hierbei sei angemerkt, dass die in der Literatur abgebildeten Spektren um etwa 2 ppm zu höherem Feld verschoben sind, was besonders bei Betrachtung der Methyl-Region zunächst sehr irritiert. Nicht vollständig geklärt werden konnte, ob es sich bei dem Signal bei  $\delta = 23.5$  ppm tatsächlich auch um  $\text{P}_\beta$ , also um eine Methylgruppe einer Propeneinheit in direkter Nachbarschaft zu einer Norborneneinheit, handelt.

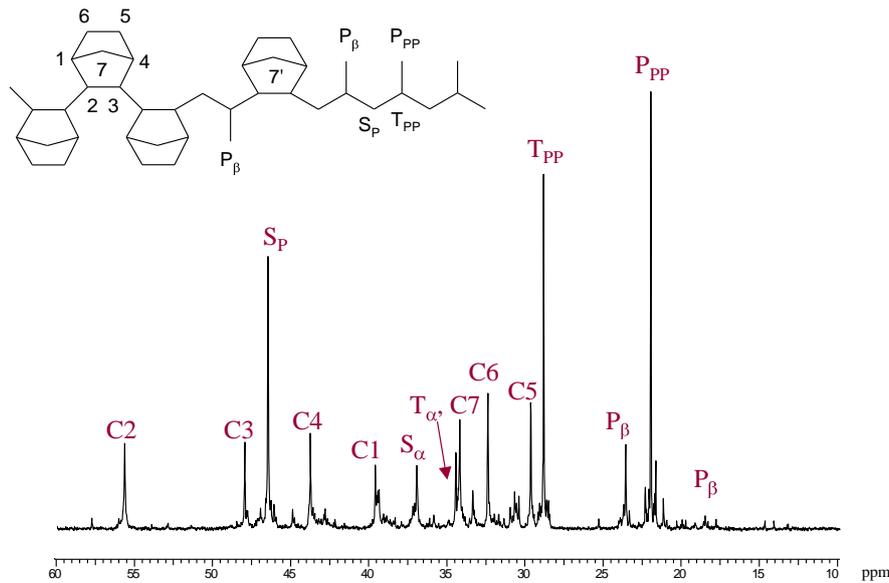


Abbildung 7.15:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit Signalzuordnung eines Propen/Norbornen-Copolymers, welches mit  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO bei  $X_N = 0.20$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  erhalten wurde.

Abbildung 7.15 ist zum einen die Bezifferung der Kohlenstoffatome der Norbornen-Bizykli zu entnehmen, zum anderen die Nomenklatur der insertierten Propen-Einheiten.

$P$  steht für primäre Kohlenstoffatome, d.h.  $\text{CH}_3$ -Gruppen,  $S$  für sekundäre C-Atome, also  $\text{CH}_2$ -Segmente, und  $T$  für tertiäre C-Atome, hier: Verzweigungskohlenstoffatome, die das Kohlenstoffatom der Hauptkette darstellen, von welchem eine Methylgruppe abzweigt.

Methylgruppen, die aus einer in Nachbarschaft zu einer Norborneneinheit insertierten Propeneinheit resultieren, sind mit dem Index  $\beta$  versehen. Der Index  $PP$  bezeichnet eine Propeneinheit, der eine Insertion von Propen vorausgeht und eine weitere folgt.

Die Spektren zeigen eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen  $\delta = 14$  und  $58$  ppm.

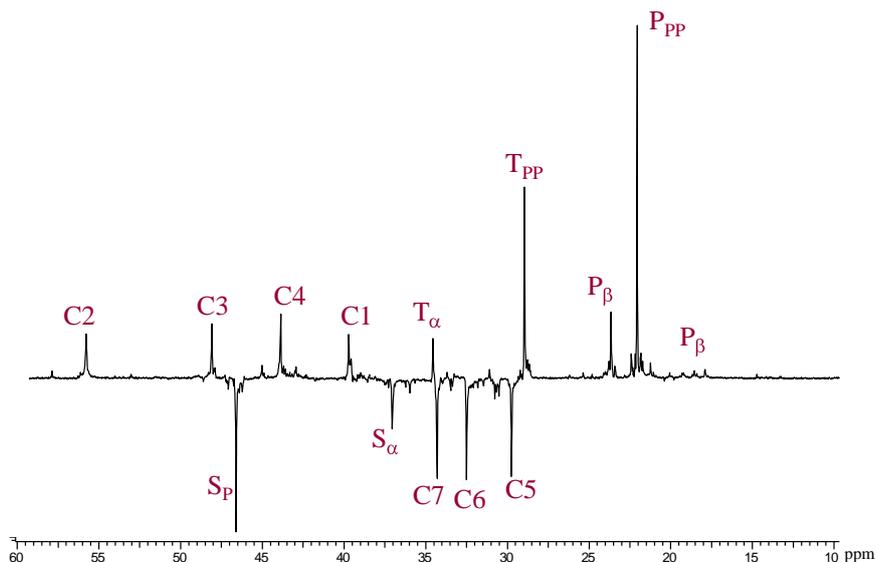


Abbildung 7.16:  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum eines Propen/Norbornen-Copolymers, welches mit  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO bei  $X_N = 0.20$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  erhalten wurde.

Der molare Anteil von Norbornen im Polymer wurde aus der Peakfläche der Signale nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{F_P}{F_N} = \frac{I_{\text{CH}_3}}{(I_{\text{tot}} - 3 \cdot I_{\text{CH}_3})/7}.$$

Hierbei ist  $F_P$  der Molanteil von Propen,  $F_N$  der Molanteil von Norbornen im Polymer,  $I_{\text{CH}_3}$  die Peakfläche der Methylgruppen-Kohlenstoffatome und  $I_{\text{tot}}$  die Summe der Flächen aller Peaks.

Folglich wurde zur Einbaubestimmung eine Korrelation des Signalbereiches des Methylgruppen-Kohlenstoffatoms des Propenanteiles im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit der Gesamtpeakfläche zur indirekten Bestimmung der Norbornen-Einbaurrate durchgeführt.

Zu beachten ist, dass die Spektren mit höheren Einbauraten zunehmend komplizierter werden und Signale stärker ineinander übergehen. Es war jedoch auch bei hohen Einbauraten die Bestimmung selbiger anhand genannter Gleichung möglich, da die Peaks der Methylgruppen-Kohlenstoffatome gut von den anderen zu differenzieren waren.

Ein gewisser Fehler ergibt sich dadurch, dass Endgruppensignale aufgrund der geringen Molmassen von etwa 5000 g/mol sichtbar sein sollten. Diese werden in der Formel zur Berechnung der Norbornen-Einbaurrate nicht berücksichtigt, tragen jedoch vermutlich stark zur Komplexität der Spektren bei. Ein von TRITTO in einer Veröffentlichung abgebildetes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Propen-Norbornen-Copolymers mit etwa der dreifachen Molmasse des

Produktes, welches mit *rac*-[Et(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> hergestellt wurde, zeigt die gleichen Signale und damit die gleiche Komplexität.<sup>[201]</sup>

Als noch deutlich problematischer wegen der noch niedrigeren Molmassen (< 1000 g/mol) stellte sich die Bestimmung der Einbauraten der Cooligomere heraus, die mit [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (**7**)/MAO synthetisiert wurden.

Kettenendgruppen sind hier in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit einer den anderen Signalen ähnelnden Intensität in den Bereichen zwischen  $\delta = 10$  bis 28 und 32 bis 40 ppm sichtbar, können jedoch aufgrund der zu diesem Zeitpunkt nicht möglichen Signalzuordnung nicht bei der Berechnung der Einbaurate berücksichtigt werden. D.h. es ist gegenwärtig mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Mitteln nicht möglich, die exakte Einbaurate des Norbornens zu bestimmen, dieses aufgrund der enormen Komplexität der Spektren, was in Abbildung 7.17 gezeigt wird.

Daher sollten die angegebenen Einbauraten der Oligomere, welche mit Metallocen (**7**) erhalten wurden, als Tendenzen, niemals jedoch als Absolutwerte gesehen werden. Aufgrund der Fehlerbehaftung der Einbauraten sind in diesem Teil der Arbeit keine Reaktivitätsverhältnisse der Comonomere zueinander angegeben. Ebenso wenig kann eine Schlussfolgerung über den Anteil von 2,1- oder 3,1-Fehlerinsertionen des Propens gezogen werden.

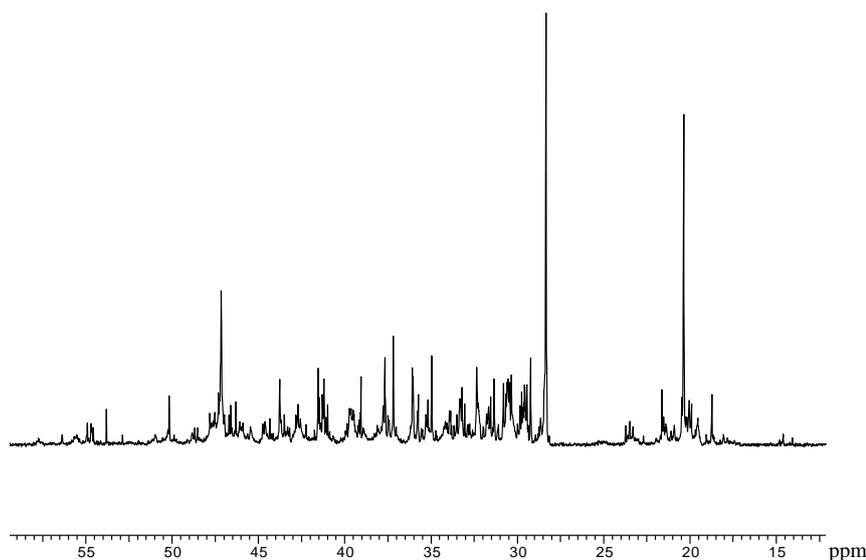


Abbildung 7.17: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Propen/Norbornen-Copolymers, welches mit [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (**7**)/MAO bei  $X_N = 0.20$  und  $T_{Poly} = 30^\circ\text{C}$  erhalten wurde. Das Spektrum weist bereits darauf hin, dass neben einer komplexen Stereochemie oligomere Strukturen erhalten wurden.

In anderen Publikationen wird eine Bestimmung des Norbornengehaltes in den Polymeren über die Signale der Norborneneinheiten präsentiert, was offensichtlich in den vorliegenden Fällen nicht möglich ist aufgrund der Komplexität der Spektren mit einer Vielzahl überlappender Signale, wobei jene keine Aufschlüsselung der Signale gestattet.<sup>[207]</sup>

So groß der Fehler bei der Einbaubestimmung auch sein mag, so bleibt es doch sicher festzustellen, dass die Insertion von Norbornen gegenüber der von Propen mit beiden Metallocenen eindeutig bevorzugt ist; lediglich bei hohen Anteilen des Norbornens im Ansatz und damit hohen Einbauraten werden Propen und Norbornen im Falle des  $C_5$ -symmetrischen Metallocens (**7**) annähernd gleich gut entsprechend der Ansatzzusammensetzung inseriert.

Die Einbauraten des Norbornens sind bemerkenswert hoch. Mit beiden Katalysatorsystemen wird bei einem Molanteil des Norbornens im Ansatz von 80 mol% ein Norborneneinbau von ungefähr der gleichen Höhe erreicht. Bereits bei 20 mol% Norbornen im Ansatz wird mit Metallocen (**8**) ein Einbau von 28 mol% erzielt, mit Metallocen (**7**) beträgt der (unvermeidbar stark fehlerbehaftete) Einbau sogar 36 mol% bei einer Polymerisationsdauer von 4h (vgl. Abbildungen 7.18, 7.19).

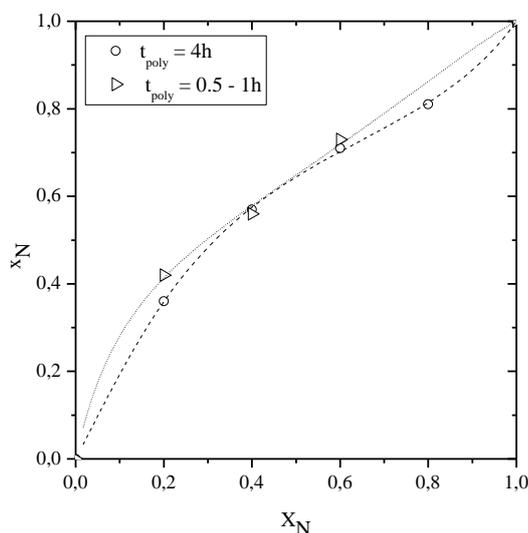


Abbildung 7.18: Copolymerisationsdiagramm für die Propen/Norbornen-Cooligomere, welche mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (**7**)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ C$  hergestellt wurden. Die Regressionskurve ist nach dem Markov-Modell 1. Ordnung angepasst worden.

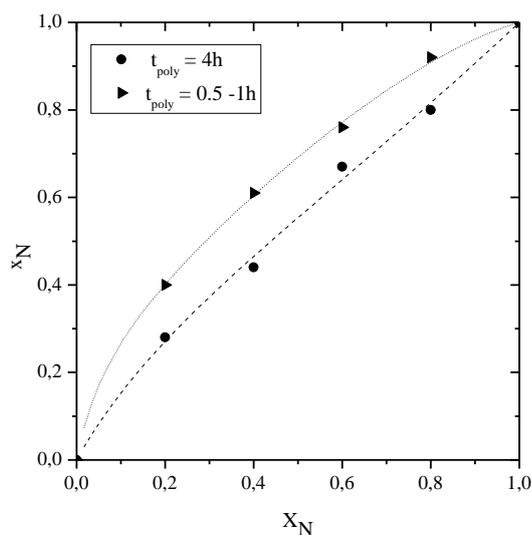


Abbildung 7.19: Copolymerisationsdiagramm für die Propen/Norbornen-Cooligomere, welche mit  $\text{rac-[Me}_2\text{C(Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$  (**8**)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. Die Regressionskurve ist nach dem Markov-Modell 1. Ordnung angepasst worden.

Kürzere Polymerisationszeiten als 4h (z.B. 1h) liefern Polymere mit sogar noch höheren Einbauraten, was darauf zurückzuführen ist, dass bei einer Polymerisationszeit von 4h sehr hohe Norbornen-Umsätze erzielt werden (bis zu 54% bei  $X_N = 0.20$  und  $t_{\text{poly}} = 4\text{h}$  für Katalysator (**8**)), womit folglich ein sinkender Anteil an Comonomer im Ansatz, der einpolymerisiert werden kann, zur Verfügung steht.

Die Polymerisationstemperatur hat im untersuchten Bereich unter Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{C(Cp)(Flu)]ZrCl}_2$  (**7**)/MAO keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung, soweit es die Genauigkeit unter vorherigen Einschränkungen bezüglich der Auswertung zulässt. Bei  $X_N = 0.80$  beträgt die Einbaurate des Norbornens für alle Polymerisationstemperaturen um 84 mol%. Im Falle des  $\text{C}_2$ -symmetrischen Metallocens (**8**) jedoch sinkt die Einbaurate des Comonomers Norbornen von 85 mol% bei  $T_{\text{Poly}} = 15^\circ\text{C}$  auf 69 mol% bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$ .

Mit steigender Polymerisationstemperatur sinkende Einbauraten des Comonomers sind nicht ungewöhnlich in der Metallocen-katalysierten Olefin-Polymerisation.

Ein Ergebnis in bezug auf die erzielten Einbauraten jedoch ist bemerkenswert:

Ohne Kenntnis verfügbarer Literatur, in welcher Norbornen als Comonomer gegenüber Propen erstaunliche Einbauraten erreicht, würde man vermutlich erwarten, dass der Einbau

des sperrigen Norbornens gegenüber dem des Propens benachteiligt ist und dass eine höhere Polymerisationstemperatur dem sterisch gehinderten Monomer helfen würde, die Insertionsbarriere zu überwinden. Tatsächlich aber hat sich gezeigt, dass Norbornen das reaktivere Monomer ist.

Jetzt besteht die Frage, was eigentlich ein Grund für den favorisierten Einbau des sperrigen Norbornens gegenüber dem Propen sein könnte. Eine naheliegende Erklärung über energetische Zusammenhänge ist, dass die freigesetzte Energie, freigesetzt aufgrund einer reduzierten Ringspannung durch Ringöffnung der Doppelbindung hin zu einer Einzelbindung, den Einfluss der Insertionsbarriere durch die Sperrigkeit des Norbornens überwiegt.

#### 7.4.2. Endgruppenanalyse der Produkte

Eine Betrachtung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit starken Resonanzen bei 4.9 und 5.7 ppm zeigt einen hohen Anteil vinylischer Endgruppen für die Produkte, welche mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**)/MAO erhalten wurden (Abb. 7.20). Die vinylischen Endgruppen sind die bei weitem dominierenden Endgruppen in den Spektren ( $X_{\text{N}} = 0.20$ : 90%); folglich ist die  $\beta$ -Methyleliminierung die dominierende Terminierungsreaktion. Mit zunehmendem Einbau des Norbornens, d.h. mit einem zunehmendem Anteil des Norbornens im Ansatz bis hin zu  $X_{\text{N}} = 0.80$ , kann man eine weitere Zunahme entsprechender Signalintensitäten feststellen (bis auf etwa 99%). Es wurden zudem in geringem Maße trisubstituierte Endgruppen, internes-Olefin-Endgruppen und Vinyliden-Endgruppen sowie aliphatische Endgruppen detektiert, d.h. zusätzlich zur  $\beta$ -Methyleliminierung treten Alkylübertragungsreaktionen als Kettenwachstumsterminierung auf; neben den 1,2-Insertionen kommt es zu 2,1-Insertionen.

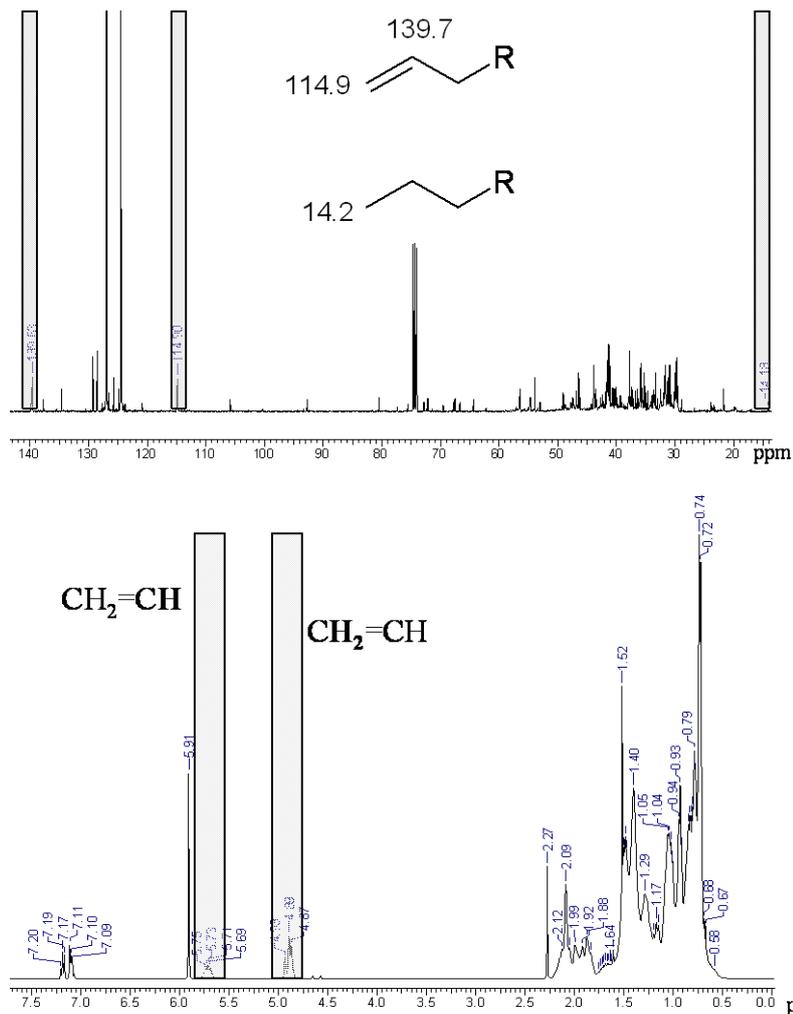


Abbildung 7.20: Endgruppenanalyse der Produkte, die mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) und MAO erhalten wurden. Die Abbildung zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Substanz, die bei  $X_N = 0.20$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  erhalten wurde. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum stammt von einem bei  $X_N = 0.80$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  hergestellten Produkt.

Für die Produkte hingegen, welche mit  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**)/MAO hergestellt wurden, lassen sich fast nur aliphatische Endgruppen detektieren.

### 7.4.3. Aktivitäten

Aufgrund der sperrigen Form des Comonomers Norbornen waren die Erwartungen dahingehend, dass die Aktivitäten sehr gering sein müssen.

Die Insertion einer Monomereinheit in eine Metall/tertiäres Kohlenstoffatom-Bindung (Abbildung 7.21), wie sie nach einer Norbornen-Insertion stattfinden muss, ist aus sterischen Gründen energetisch stärker gehindert als nach einer regioirregulären (2,1)-Insertion von Propen, was bereits eine stark reduzierende Wirkung auf Aktivitätswerte aufweist.<sup>[202,215]</sup>

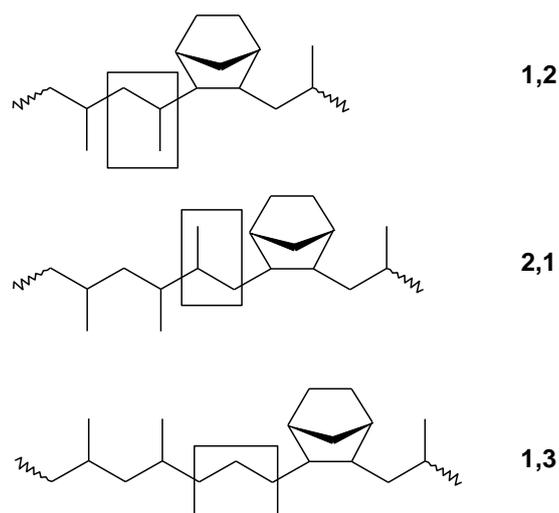


Abbildung 7.21: Mögliche 1,2-, 2,1- und 1,3-Propen-Insertionen in die Metall/Norbornen-Bindung.

Der Einfluss des Comonomers auf die Polymerisationsaktivitäten war aufgrund überraschend hoher Einbauraten sogar noch größer als erwartet.

Es ist offenkundig, dass ein sterisch gehindertes Monomer wie Norbornen, eingebaut in die wachsende Polymerkette, den nächsten Insertionsschritt erschwert. Dies ist bei den vorliegenden Ergebnissen ausgedrückt durch das Faktum, dass die Aktivität bereits bei einem Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.20 auf einen Bruchteil des Wertes der Propen-Homopolymerisation absinkt, dieses im Falle des Metallocens  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) um Faktor 7 von etwa 700 auf  $100 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  und bei Verwendung von  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**) sogar um Faktor 22 von 4100 auf  $186 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ .

Die Norbornen-Homopolymerisation mit einer Aktivität von  $5 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  lieferte in beiden Fällen nur geringe Ausbeuten an Poly(norbornen) (Abbildung 7.22).

Die Werte der Polymerisationen, die über einen geringeren Zeitraum als 4h durchgeführt wurden, zeigen eine höhere Aktivität, was auf eine Deaktivierung des Katalysators über die Reaktionszeit zurückzuführen ist. Die über den Massflow-Controller registrierten Verläufe des Propen-Verbrauches zeigen auch bei diesen Copolymerisationen eine raschere Deaktivierung des  $\text{C}_s$ -symmetrischen Metallocens. Besonders bei der reinen Propen-Polymerisation zeigt sich hier der Effekt, denn bei einer Polymerisationszeit von 0.5h ist die Aktivität über Faktor vier höher als bei einer Polymerisationsdauer von 4h.

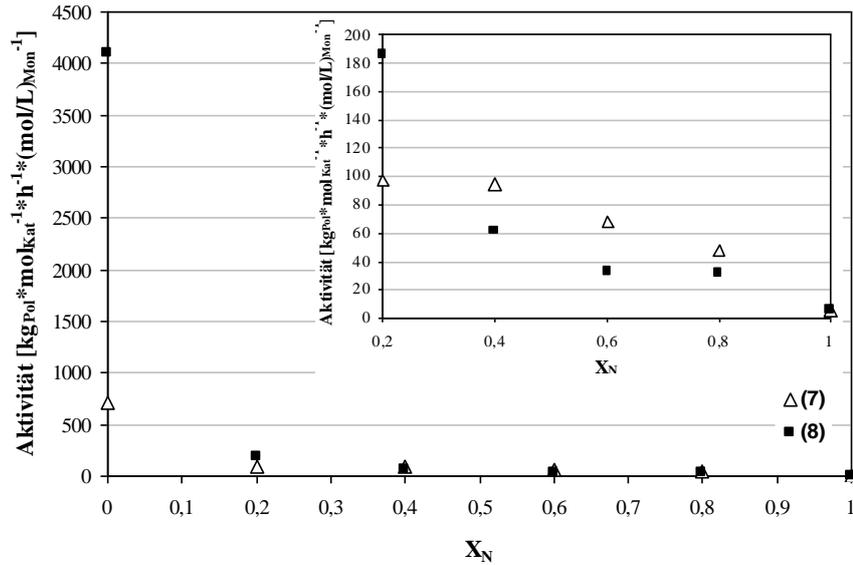


Abbildung 7.22: Vergleich der Aktivitäten bei den Propen/Norbornen-Cooligomerisationen bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  für  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) in Kombination mit MAO bei einer Polymerisationsdauer von 4h.

Ein Vergleich der Aktivitäten für beide Metallocene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur zeigt ein einander gegensätzliches Verhalten. Während die Aktivitäten für Metallocen (8) von  $9 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $15^\circ\text{C}$  um den Faktor 7,5 auf  $67 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  ansteigen, sinken die Aktivitäten innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches für das  $\text{C}_5$ -symmetrische Metallocen (7) um die Hälfte von 48 auf  $25 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  (vgl. Abbildung 7.23).

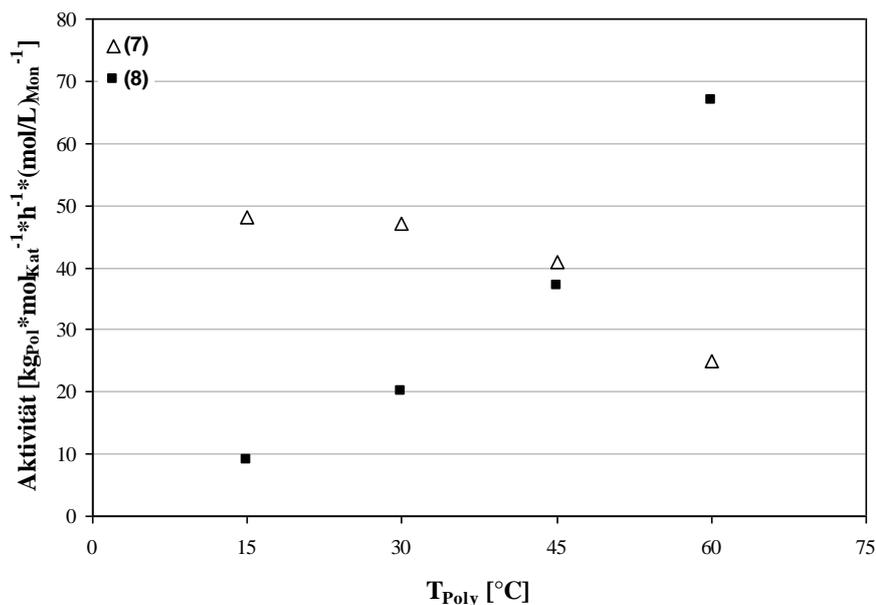


Abbildung 7.23: Vergleich der Aktivitäten bei den Propen/Norbornen-Cooligomerisationen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und  $X_{3\text{MBI}} = 0.80$  für  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) und  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) in Kombination mit MAO.

Ein Aktivitätsanstieg ist über das Gesetz von Arrhenius erklärbar, nach welchem die Aktivität exponentiell von der Polymerisationstemperatur abhängt. Zudem sei - mit Vorsicht - die These aufgestellt, dass möglicherweise Isomerisierungsprozesse des racemischen *Bis*(indenyl)-Systems (8) in einer aktiven Spezies mit einer weniger sterisch gehinderten Koordinationsseite resultieren, so dass der Einbau des räumlich anspruchsvollen Norbornens erheblich erleichtert wird.

Für den Aktivitätsverlust bei Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (7) mit steigender Polymerisationstemperatur scheint eine Erklärung nur über eine Zersetzung des Katalysators nicht ausreichend, da frühere Polymerisationsexperimente - allerdings nicht in der Copolymerisation mit Norbornen - die höchsten Aktivitäten nicht bei 15°C, sondern bei höheren Polymerisationstemperaturen gezeigt haben.<sup>[122,179,216]</sup>

Der Anteil der 2,1-Insertionen, welche energetisch benachteiligt sind, sollte mit steigender Polymerisationstemperatur zunehmen. Hieraus erklärt sich häufig eine Aktivitätsabnahme. Die Insertion des Monomers ist im Folgenden dann kinetisch stark gehemmt, was gewöhnlich zu einem vermehrten Kettenabbruch über  $\beta$ -Hydrid- oder  $\beta$ -Methyleliminierung führt. Hieraus nun folgt eine Abnahme der Molmassen mit steigender Polymerisationstemperatur. Interessanterweise kommt es aber in den durchgeführten Versuchsreihen gleichzeitig zur

Aktivitätsabnahme zu einem Anstieg der Molmassen mit steigender Polymerisationstemperatur (Tabelle 7.9, 7.10).

#### 7.4.4. Molmassen und Polydispersitäten

Die Molmassen der Propen/Norbornen-Polymere bzw. -Oligomere wurden mittels Viskosimetrie ermittelt.

##### $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (7)

Insgesamt sind die Molmassen sehr niedrig, besonders für die Cooligomere, die mit  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO erhalten wurden, wohingegen das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes des Polypropens abhängig von der Polymerisationszeit bei 61 500 g/mol (4h) bzw. 120 000 g/mol (0.5h) liegt. Alle Molmassen der bei einer Polymerisationsdauer von 4 h mit diesem Katalysatorsystem erhaltenen Cooligomere liegen unter 1000 g/mol. Die oligomere Struktur kann als eine Erklärung für die Komplexität der NMR-Spektren gesehen werden. Eine kürzere Polymerisationsdauer bewirkt nur für einen Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.20 eine Erhöhung der Molmasse bis auf 5200 g/mol (Tabelle 7.7).

Die in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur höchste Molmasse ist die des bei 60°C hergestellten Propen/Norbornen-Cooligomers mit einem Wert von etwa 2100 g/mol, während jene der Cooligomere, welche bei geringeren Polymerisationstemperaturen hergestellt wurden, mit Werten von unter 1000 g/mol überraschenderweise deutlich niedriger liegen (Tabelle 7.9).

##### $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (8)

Die Molmassen der Produkte, die mit dem *Bis*(indenyl)-System erhalten wurden, sind etwas höher, mit Werten um 5000 g/mol jedoch immer noch als Oligomere zu bezeichnen. Für diese Oligomere ist mit steigendem Anteil eingebauten Norbornens ein Rückgang der Molmassen zu verzeichnen. Das Oligomere, welches eine Norbornen-Einbaurate von 80 mol% aufweist, hat eine viskosimetrisch bestimmte Molmasse von 3600 g/mol (Tabelle 7.8). Dieses ließe sich am einfachsten dadurch erklären, dass durch die Insertion einer Norborneneinheit die nachfolgende Insertion aufgrund des sperrigen Kettenteiles kinetisch gehemmt ist, d.h. die Insertionsbarriere nach einer Norbornen-Insertion ist erhöht, und zwar soweit, dass Kettenabbruchreaktionen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Allerdings führen kürzere

Polymerisationszeiten zu Produkten mit höheren Molmassen trotz höherer Einbauraten des Norbornens in die Polymerkette.

In Einklang mit den Einbauraten, also mit steigenden Einbauraten des Norbornens, sinken die Molmassen mit abfallender Polymerisationstemperatur (Tabelle 7.10).

Das Oligomere, welches bei  $T_{\text{Poly}} = 15^{\circ}\text{C}$  erhalten wurde, hat eine Molmasse von nur 2600 g/mol, während das bei  $T_{\text{Poly}} = 60^{\circ}\text{C}$  produzierte Propen/Norbornen-Copolymerisat eine Molmasse von 3600 g/mol aufweist. Die Insertion nach einer Norborneneinheit ist energetisch ungünstiger als die nach einer Propen-Insertion, was aber, unter Berücksichtigung der anderen vorliegenden Ergebnisse, nicht bedeutet, dass die Reaktivität des Norbornens gegenüber der von Propen niedriger ist.

#### 7.4.5. Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der Produkte der Propen/Norbornen-Oligomerisationen wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht.



Für die Oligomere mit den niedrigen Molmassen, die mit dem  $C_s$ -symmetrischen Metallocen (7) erhalten wurden und deren NMR-spektroskopische Untersuchung sich bereits als schwierig herausgestellt hat, war auch das thermische Verhalten komplex. Trotz diverser Versuche unter Variation der Messparameter war es nicht möglich, einen Glasübergang zu detektieren, und dies, obwohl ein Bereich zwischen  $-100$  und  $350^{\circ}\text{C}$  untersucht worden ist.

Was sich bei den Messungen ergeben hat, sind Thermogramme mit einer unregelmäßigen Entwicklung kleinerer, stark gedehnter, nicht auswertbarer Stufen.

Im Hinblick auf die geringen Molmassen und vor allem auf die hohen Umsatzraten des Norbornens auch bei kürzeren Polymerisationszeiten, welche an der Grenze des Vertretbaren liegen (s. Anhang), womit sich über die Dauer der Polymerisation entsprechend veränderte Reaktionsbedingungen ergeben, ist eine plausible Erklärung vor allem darin zu sehen, dass kein einheitliches Produkt erhalten wurde, sprich auch die thermischen Eigenschaften der einzelnen Oligomere stark differieren. Bei derart geringen Molmassen von unter 1000 g/mol macht es sich durchaus deutlich bemerkbar, ob ein Molekülstrang drei Monomereinheiten mehr oder weniger aufweist, und dieses äußert sich in den thermischen Eigenschaften.

Glasübergangstemperaturen sind in bestimmten Bereichen von den Molmassen abhängig<sup>[217]</sup>; es wird vermutet, dass die Vielzahl der Glasübergänge der leicht unterschiedlichen Produkte

zu deren Überlappung in den Thermogrammen führt, wodurch sich kein klarer Glasübergang, der auswertbar wäre, erkennen lässt. Aufgrund der Konsistenz des Produktes lässt sich allerdings ableiten, dass ein Glasübergang unterhalb von Raumtemperatur liegen muss.

*rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**)

Anders jedoch verhält es sich mit den Propen/Norbornen-Oligomeren, welche mit dem C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocen (**8**) mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurden.

Der Norbornengehalt der Produkte zeigt hier einen starken Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen (Abbildung 7.24). Eine zunehmende Einbaurrate des Norbornens in das Oligomer bewirkt einen nahezu linearen Anstieg der Glasübergangstemperaturen bis auf etwa 207°C bei  $x_N = 0.80$  und  $t_{\text{poly}} = 4\text{h}$ , während die Glasübergangstemperatur bei 28 mol% Norbornen im Oligomer “nur“ 38°C beträgt. Eine so hohe Glasübergangstemperatur (207°C) bei einer so geringen Molmasse ( $\approx 4000\text{ g/mol}$ ) ist bemerkenswert. Eine gute Parallele ist an dieser Stelle zu einer Veröffentlichung von ARNOLD gegeben, in welcher er das System [Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO in der Propen/Norbornen-Polymerisation behandelt und dabei ein Polymer mit einer vergleichbaren Molmasse und entsprechender Einbaurrate sowie Glasübergangstemperatur erhalten hat. ( $x_N = 81\text{ mol\%}$ ,  $T_g = 204^\circ\text{C}$ ).<sup>[200]</sup>

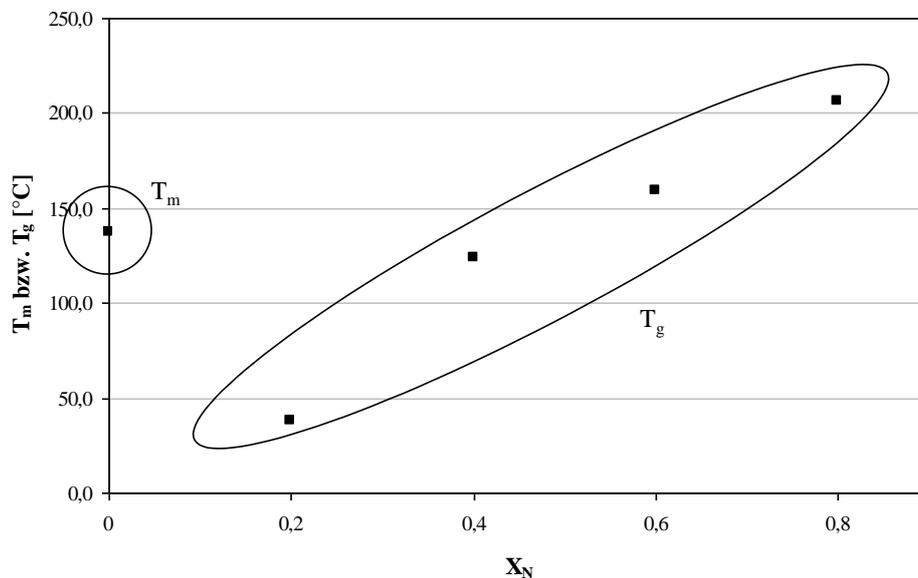


Abbildung 7.24: Thermisches Verhalten der mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**8**) und MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Molenbrüchen des Norbornens im Ansatz bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C erhaltenen Propen/Norbornen-Cooligomere.

Wurde eine kürzere Reaktionszeit gewählt, so waren die Glasübergangstemperaturen trotz höherer Einbauraten und höherer Molmassen bei vergleichbaren Anteilen von Norbornen im Ansatz niedriger. Der Grund hierfür muss in der Mikrostruktur der Oligomere liegen, was aber an dieser Stelle nicht entschlüsselt werden kann, da mit den gegenwärtigen Möglichkeiten nur eine begrenzte Signalzuordnung möglich ist.

Mit ansteigender Polymerisationstemperatur und damit sinkenden Einbauraten des Norbornens ist ebenfalls ein Anstieg der Glasübergangstemperaturen der Copolymerisate festzustellen (Abbildung 7.25). Dieser Trend ist dem der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Ansatzzusammensetzung entgegengesetzt, in welcher gezeigt wurde, dass ein steigender Einbau des Norbornens ein Ansteigen der Glasübergangstemperaturen bewirkt. Die mit steigender Polymerisationstemperatur ansteigenden Glasübergangstemperaturen sind vermutlich auf die höheren Molmassen zurückzuführen, die folglich an dieser Stelle der dominierende Faktor sind.

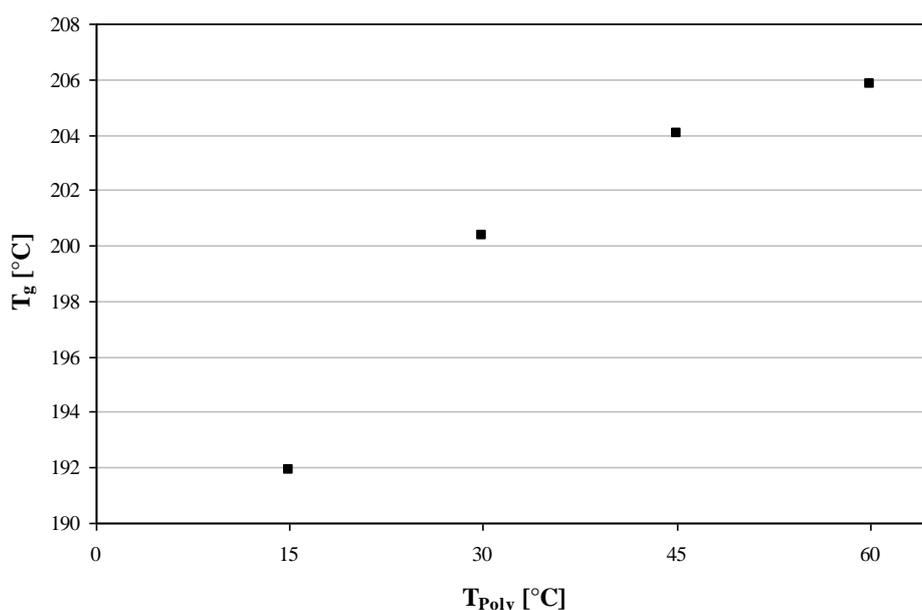


Abbildung 7.25: *Thermisches Verhalten der mit  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (8) mit MAO als Cokatalysator bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen bei  $X_{3\text{MBI}} = 0.80$  erhaltenen Propen/Norbornen-Cooligomere.*

Die Schmelzpunkte der Polynorbornene konnten nicht detektiert werden.

## 7.5. Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit den Systemen  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) und *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  (**8**) in Kombination mit dem Cokatalysator MAO Propen/Norbornen-Cooligomere herstellen lassen, und dieses aufgrund der hohen Reaktivität des cyclischen Monomers Norbornen trotz seiner Sperrigkeit mit leicht zugänglichen hohen Einbauraten, im Gegensatz zu Ethen/Norbornen-Copolymeren.

Während die Molmassen der mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  (**7**) erhaltenen Produkte mit unter 1000 g/mol sehr gering sind und letztlich ein analytisch schwer zu charakterisierendes Produkt vorliegt, liefert das *Bis*(indenyl)-System (**8**) Produkte mit zwar immer noch dem oligomeren Bereich zuzuordnenden Molmassen, wenngleich auch höhere, aber einer makroskopischen Erscheinungsform, die auf ein nicht zu unterschätzendes Potential aufgrund seiner Andersartigkeit im Vergleich zu diversen anderen Copolymeren hindeutet. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die für die geringen Molmassen vergleichsweise hohen Glasübergangstemperaturen, welche mit dem Anteil an eingebautem Norbornen stark ansteigen.

Nichtsdestotrotz wird auf diesem Gebiet noch einiges zu erforschen sein, besondere Priorität sollte hierbei der NMR-Analyse zukommen. Ein Verständnis der Spektren in Richtung Sequenzanalyse und auch Taktizität wäre erstrebenswert und unabdingbar, damit Erklärungen der Produkteigenschaften unternommen werden können.

Ohne eine Abklärung des Potentials der Copolymerisate aus industrieller Sicht anhand der in Veröffentlichungen bereits vorliegenden Daten scheint allerdings eine umfassende Behandlung des Gebietes unwahrscheinlich. TRITTO und BOGGIONI werden voraussichtlich noch zur Strukturaufklärung beitragen, insgesamt aber, so lange es nur um Grundlagenforschung geht, wird die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet überschaubar bleiben, da die Aktivitäten insgesamt mäßig sind und mit zunehmendem Anteil des Norbornens im Ansatz stark absinken. Dass die Anzahl der Veröffentlichungen zu Propen/Norbornen-Copolymerisaten gegenwärtig noch sehr gering ist, liegt neben den mäßigen Aktivitäten wahrscheinlich auch daran, dass dieses Gebiet diverse Fragen nach dem Einfluss einer Größe auf eine andere aufwirft, die zum jetzigen Zeitpunkt ohne vollständige NMR-Aufklärung noch nicht beantwortet werden können. Komplexe analytische Ergebnisse, die vom Bekannten abweichen, wirken im Hinblick auf ein Vorankommen in der Forschung für manchen uninteressant, davon sollte man sich bei diesem Gebiet nicht bremsen lassen.

Als weiteres sterisch gehindertes Comonomer bei der Polymerisation von Propen wurde 3-Methyl-1-buten verwendet, wobei im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezüglich dieser Copolymere „Pionierarbeit“ geleistet wurde. In Zusammenhang mit der Charakterisierung der erhaltenen Copolymere wurde für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine Signalzuordnung zwecks Einbaubestimmung vorgeschlagen. Die weitere Untersuchung und Deutung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymeren wäre für einige Forschungsgruppen, die sich überwiegend mit der NMR-Spektroskopie an Polymeren beschäftigen, sicherlich noch ein ergiebiges Thema.

Mit den gleichen Metallocenen wie bei den Propen/Norbornen-Polymerisationen (7), (8) und MAO als Cokatalysator wurden teilkristalline Polymere mit einem weiten Eigenschaftsbereich erhalten. Unter Verwendung von *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)]ZrCl<sub>2</sub> (8) wurden Copolymere mit einem 3-Methyl-1-buten-Gehalt bis zu 9 mol% erhalten, die Molmassen waren allerdings mit Werten unter 10 000 g/mol sehr niedrig. Eine gleichzeitig relativ hohe Taktizität führte zu bei höheren Einbauten (ab 4 mol%) spröden Produkten, welche hierbei durchsichtig waren. Die Molmassen der mit [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (7) erhaltenen Polymere lagen etwas höher; sie betragen bis zu  $M_w = 78\,000$  g/mol. Auch diese Polymere waren überwiegend durchsichtig, jedoch wesentlich elastischer.

Bei diesen Polymerisationsprodukten war es bemerkenswert, dass die Schmelztemperatur für  $X_{3\text{MB1}} = 0.80$  bis auf 116°C absank, während der Einbau an Comonomer so niedrig war, dass eine Detektion mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht möglich war, d.h. unter 1 mol%. Mittels Pyro-GC/MS und charakteristischer Zersetzungsprodukte gelang der Nachweis des Vorliegens von Copolymeren.

Das Absinken der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Anteil des Comonomers im Ansatz war im Falle beider Katalysatoren (7), (8) für die Propen/3-Methyl-1-buten-Polymerisationen nicht so schnell wie bei den Propen/Norbornen-Copolymerisationen, was den Erwartungen aufgrund einer geringeren sterischen Hinderung entspricht. Bei der Homopolymerisation von 3-Methyl-1-buten waren die Aktivitäten für Katalysator (7) kaum messbar ( $2 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ ).

Es wurden aufgrund einer vermutlich sehr hohen Kristallinität (die aufgrund der geringen Produktmengen allerdings nicht untersucht werden konnte) in 1,2,4-Trichlorbenzol und Decalin sehr schwerlösliche Polymere des 3-Methyl-1-butens erhalten. Das mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)]ZrCl<sub>2</sub> (8) hergestellte Homopolymer zeigte eine bemerkenswert hohe Schmelztemperatur von ungefähr 295°C.

## 8. COPOLYMERISATION VON ETHEN MIT ( $\omega$ -1)-METHYL-VERZWEIGTEN $\alpha$ -OLEFINEN UND DEN ISOMEREN LINEAREN $\alpha$ -OLEFINEN

Im Rahmen eines von der Evonik Oxeno GmbH initiierten Projektes war das Verhalten von 1-Hexen bzw. 1-Octen als Comonomer in der Polymerisation mit Ethen mit dem der entsprechenden isomeren ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten  $\alpha$ -Olefine 4-Methyl-1-penten bzw. 6-Methyl-1-hepten zu vergleichen. Das Interesse genannter Firma beruht darauf, dass sie einen relativ eleganten Herstellungsprozess unter Ausnutzung vorhandener Ressourcen für die Synthese derartiger verzweigter Olefine entwickelt hat und es nun um deren Einsetzbarkeit für Neues, aber auch als Ersatz für andere Verbindungen geht.

Als Katalysator für die Polymerisationen wurde  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**) gewählt (s. Abbildung 8.1), da dieses Metallocen im Allgemeinen zu hohen Molmassen und guten Comonomereinbauten bei der Ethen-Polymerisation bei vergleichsweise hohen Aktivitäten führt.<sup>[218,219]</sup>

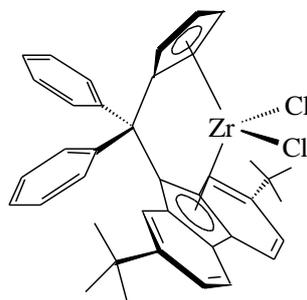


Abbildung 8.1: *Das für die Copolymerisationen von Ethen mit 1-Hexen bzw. 1-Octen und 4-Methyl-1-penten bzw. 6-Methyl-1-hepten in Kombination mit MAO als Cokatalysator als Katalysator verwendete Metallocen  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**).*

### 8.1. Allgemeines

LLDPE (linear low density polyethylene) ist ein weit verbreiteter Kunststoff. Mit einer weltweiten Produktion von 18.4 Millionen Tonnen im Jahre 2006 handelt es sich um ein industriell wichtiges Produkt, dessen Marktanteil an den PE-Sorten 28.7% (2006) betrug. Der LLDPE-Markt wächst mit einer Rate zwischen 15 und 20 % pro Jahr.<sup>[220]</sup>

Die Entwicklung begann 1977, als die Union Carbide Corporation ein kurzkettenverzweigtes Niederdruck-Polyethen vorstellte, welches durch ihr für HDPE entwickeltes Gasphasen-Verfahren, den UNIPOL Prozess, hergestellt werden konnte.<sup>[221]</sup>

Man erhält diese Art von Polyethen, indem man Ethen mit einem höheren  $\alpha$ -Olefin, wie gebräuchlicherweise 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen, copolymerisiert.

LLDPE besitzt eine ähnliche Dichte wie LDPE (0.92 bis 0.93 g/cm<sup>3</sup> oder auch niedriger), weist aber gleichzeitig Charakteristika von HDPE auf und so kann es sowohl für geschmeidige als auch für feste Produkte verwendet werden. Mit Metallocenen hergestelltes LLDPE (auch: mLLDPE) mit seiner zufälligen Comonomerverteilung, der engen Molekulargewichtsverteilung und der starken Ähnlichkeit der einzelnen Ketten weist eine hohe Zugfestigkeit, Durchstoßfestigkeit und Zähigkeit, eine geringere Spannungsrisanfälligkeit als LDPE, eine hohe Formfestigkeit, eine hohe Transparenz und gute Barriereigenschaften auf. Aus diesem Grund ist es vor allem für die Herstellung von Folien attraktiv, deren Markt es dominiert. Neben den Stretchfolien wird LLDPE vor allem für Gefrierbeutel und Schwergutsäcke verwendet.<sup>[222]</sup>

Kommerziell erhältliche mLLDPE sind z.B. ENGAGE<sup>®</sup> (Dow Chemical Company), AFFINITY<sup>®</sup> (Dow Chemical Company), EXACT<sup>®</sup> (Exxon Mobil) und LUFLEXEN<sup>®</sup> (Basell Polyolefin GmbH).

Die durch Einpolymerisation der höheren  $\alpha$ -Olefine entstehenden Kurzkettenverzweigungen stören die Kristallisation. Bereits geringe Anteile an eingebautem Comonomer haben einen starken Einfluss auf die physikalischen (vor allem auf die Dichte) und auch mechanischen Eigenschaften.<sup>[223]</sup> Wenn der Comonomergehalt ausreichend groß ist, kann es zu einer Kristallisation der Seitenketten kommen, wenn diese eine ausreichende Länge aufweisen.<sup>[224,225]</sup>

## 8.2. Polymerisationsbedingungen

Sowohl bei den durch  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO katalysierten Copolymerisationen von Ethen mit den isomeren Hexenen als auch bei denen mit den Octenen wurde der Einfluss der Ansatzzusammensetzung als auch jener der Polymerisationstemperatur auf die Aktivitäten sowie die Eigenschaften der resultierenden Polymere untersucht.

Der folgenden Tabelle (Tabelle 8.1) sind die jeweiligen Reaktionsbedingungen zu entnehmen. Der Molenbruch des Comonomers im Ansatz wurde zwischen 0.00 und 0.40 variiert. Höhere Anteile des Comonomers im Ansatz waren unattraktiv, da sich bei im Vorwege

durchgeführten Polymerisationen herausgestellt hat, dass damit ein so starker Aktivitätsrückgang einhergeht, dass dieser Bereich im Rahmen des Industrieprojektes wirtschaftlich nicht interessant ist. Zudem ist der Bereich der geringen Einbauraten der technisch zumeist geforderte. Geringe Einbauraten senken die Schmelztemperaturen merklich und erleichtern die Verarbeitbarkeit; mechanische Eigenschaften können durch geringe Anteile des Comonomers im PE aufgrund der aus der Hauptkette ragenden Verzweigungen drastisch verändert werden.

Der Einfluss der Temperatur wurde mittels Polymerisationen bei 30, 45 und 60°C untersucht; dieser relativ geringe Bereich ist ausreichend, um Tendenzen aufzuzeigen.

Tabelle 8.1: Polymerisationsbedingungen der Copolymerisationen von Ethen mit den verzweigten bzw. unverzweigten  $C_6$ - und  $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen.

	Molenbruchreihe	Temperaturreihe
$X_{Com}$	0.00; 0.10; 0.20; 0.30; 0.40	0.40
$P_{Propen}$	3.5 bar	3.7 bar
$T_{Poly}$	30°C	30; 45; 60°C
Toluol	200 mL <sup>a</sup>	200 mL <sup>a</sup>
MAO	200 mg	200 mg
$n_{Kat}$	25 · 10 <sup>-5</sup> mmol 5 · 10 <sup>-5</sup> mmol (1-Octen)	bei 30°C: 25 · 10 <sup>-5</sup> mmol (1-Octen: 5 · 10 <sup>-5</sup> mmol) bei 45, 60°C: 5 · 10 <sup>-5</sup> mmol (1-Octen: 1.25 · 10 <sup>-5</sup> mmol)
$t_{Poly}$	15 min bis 1 h	1 h

<sup>a</sup>

Anmerkung: Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde das flüssige Comonomer im Argon-Gegenstrom mittels einer Perfectum-Spritze eingefüllt. Anschließend wurde mit Toluol auf ein Gesamtvolumen von 200 mL aufgefüllt. Die Ermittlung der Ethen-Konzentration erfolgte unter der Annahme, dass die Löslichkeit von Ethen in Toluol und dem Comonomer in etwa gleich ist.

Für die jeweils exakten Reaktionsbedingungen zu den einzelnen Polymerisationen sei auf die Anhänge E und F verwiesen.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Stoffmenge des eingesetzten Katalysators nicht bei allen durchgeführten Polymerisationen die gleiche ist.

Für die Polymerisationen von 1-Octen mussten beispielsweise andere, weitaus niedrigere Mengen Katalysator eingesetzt werden als für die Copolymerisationen von Ethen mit den anderen Olefinen, was auf die hohen Aktivitäten bei den Ethen/1-Octen-Copolymerisationen zurückzuführen ist. Damit einhergehend – aufgrund eines unterschiedlich starken Viskositätsanstieges über die Zeit - war zudem eine Variation der Polymerisationszeiten

erforderlich. Gleiches gilt auch für die Änderungen der Katalysator-Stoffmenge bei den Polymerisationen innerhalb der Temperaturreihe.

### 8.3. Copolymerisation von Ethen und isomeren Hexenen

Poly(4-methyl-1-penten) ist von allen Thermoplasten dasjenige mit der geringsten Dichte ( $0.83 \text{ g/cm}^3$ ). Es ist ein glasklarer, harter, teilkristalliner Thermoplast, welcher u.a. für Folien im Medizin- und Verpackungssektor, für bis  $-10^\circ\text{C}$  flexible Kabelisolierungen sowie für sterilisierbare Formteile verwendet wird. Besonders zu erwähnen sind die Diffusionsmembranen aus Poly(4-methyl-1-penten) zur Sicherstellung eines ausreichend hohen Blutflusses im extrakorporalen Lungenunterstützungsverfahren.<sup>[226]</sup>

Ein kommerziell erhältliches Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymer ist das INNOVEX® der BP.

Zwar gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen zur Polymerisation bzw. Copolymerisation von 4-Methyl-1-penten, doch sind diese immer noch überschaubar. Damit einhergehend ist das Datenmaterial sichtlich begrenzt und es kommt hinzu, dass sich ein Großteil der Veröffentlichungen nicht auf Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisate bezieht, sondern vor allem auf die Homopolymere des 4-Methyl-1-pentens.

So wird die Polymerisation mittels heterogener Katalyse von 4-Methyl-1-penten bereits in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts beschrieben.<sup>[227,228]</sup> Es wird von der Herstellung von amorphem, isotaktischem Poly(4-methyl-1-penten) mittels Katalyse durch einen *tert*-Butyl-Cyclopentadienylamido-Komplex berichtet<sup>[229]</sup>, sowie die Kinetik der 4-Methyl-1-penten-Polymerisation mittels Ziegler-Natta-Systemen untersucht.<sup>[230]</sup>

Es gibt mehrere eher allgemeingehaltene Patente, die sich mit 4-Methyl-1-penten für die Co- oder die Homopolymerisation beschäftigen.<sup>[231-234]</sup>

Während zumeist Ziegler-Natta-Systeme zur Katalyse der Polymerisation von 4-Methyl-1-penten verwendet wurden, gibt es auch Veröffentlichungen, die hierfür die Verwendung von Metallocen/MAO-Systemen beschreiben. KAMINSKY et al. beschreiben in einem Artikel über die Copolymerisation sterisch gehinderter Monomere die Copolymerisation von Ethen und 4-Methyl-1-penten mit den Katalysatoren  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ , wobei der Schwerpunkt auf eine grundsätzliche Charakterisierung der erhaltenen Produkte gelegt wird. Es wurde hierbei auch das Homopolymer von 4-Methyl-1-penten hergestellt, welches vermutlich aufgrund einer geringen Stereoregularität eine auffallend niedrige Schmelztemperatur zwischen 180 und

220°C zeigte, während isotaktisches, mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestelltes Poly(4-methyl-1-penten) Schmelztemperaturen um 240°C aufweist.<sup>[180]</sup>

Andere Artikel beschäftigen sich intensiv mit der Signalzuordnung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und der Bestimmung des Comonomereinbaus.<sup>[235,236]</sup>

Mit eher anwendungstechnischen Eigenschaften von Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymeren beschäftigt sich eine Veröffentlichung von TINCUL. Es wird gezeigt, dass sich die Dichte von Polymeren durch Einpolymerisation verzweigter  $\alpha$ -Olefine wesentlich stärker erniedrigen lässt als durch die entsprechenden linearen  $\alpha$ -Olefine. Er hat zudem gezeigt, dass das Maximum in der Schlagfestigkeit bei Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymeren bei geringeren Einbauraten als in der Copolymerisation mit 1-Hexen erreicht wird (etwa 2.5 gegenüber ungefähr 4 mol%) und zudem bei einem höheren Wert liegt (ca. 50 kJ/m<sup>2</sup> gegenüber 35 kJ/m<sup>2</sup>).<sup>[178]</sup>

Im Gegensatz zu 4-Methyl-1-penten, welches noch sehr selten für die Herstellung von LLDPE Verwendung findet, wird 1-Hexen hierfür häufig verwendet. Beispielsweise ist das Produkt EXACT<sup>®</sup> 3131 (Exxon Mobil) ein Ethen/1-Hexen-Copolymer. Diese Polymergruppe wurde bereits umfassend erforscht und es gibt Veröffentlichungen, die über die allgemeinen Grundlagen der Charakterisierung einer Copolymerspezies hinausreichen, wie beispielsweise die Untersuchung des Einflusses der Verzweigungsdichte auf Kristallisationskinetiken und das Schmelzverhalten.<sup>[237]</sup>

Zum einleitenden Überblick sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erbrachten Ergebnisse zu den Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen in den Tabellen 8.2 bis 8.5 dargestellt. Eine weitergehende Zusammenfassung mit den exakten Polymerisationsbedingungen findet sich im Anhang E.

Es wurden teilkristalline Polymere erhalten, die bei den geringeren Anteilen des Comonomers im Ansatz sehr hart und reißfest sind. Bei  $X_{\text{Com}} = 0.40$  hingegen wurden Polymere mit einem folienartigen Erscheinungsbild erhalten.

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei unterschiedlichen Anteilen des Comonomers im Ansatz und einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ .

$X_{4\text{MP1}}$	Aktivität <sup>a</sup>	$X_{4\text{MP1 a}}^*$ <sup>b</sup>	$X_{4\text{MP1 b}}^*$ <sup>c</sup>	$X_{4\text{MP1 c}}^*$ <sup>d</sup>	$T_m^e$	$T_g^e$	$M_w^f$	$M_w/M_n$
0.00	29300	0.0	0.0	0	137.1		2360000	2.4
0.10	52300	1.3	2.1	1.5	115.1		1144000	3.5
0.20	28200	2.5	3.7	3.1	103.3		1240000	3.1
0.30	14200	3.9	4.9	4.8	92.3	-27.4	1079000	3.0
0.40	11300	6.3	9.1	7.4	76.3	-34.9	806500	3.0

a in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$

b in mol%, nach Beulich<sup>[238]</sup>

c in mol%, nach Tritto<sup>[236]</sup>

d in mol%, nach De Pooter<sup>[235]</sup>

e in  $^\circ\text{C}$

f in g/mol

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei unterschiedlichen Anteilen des Comonomers im Ansatz und einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ .

$X_{1\text{-Hexen}}$	Aktivität <sup>a</sup>	$X_{1\text{-Hexen a}}^*$ <sup>b</sup>	$X_{1\text{-Hexen b}}^*$ <sup>c</sup>	$T_m^d$	$T_g^d$	$M_w^e$	$M_w/M_n$
0.00	29300	0.0	0.0	137.1		2360000	2.4
0.10	27200	2.7	2.0	110.3		1480000	3.6
0.20	21600	5.6	4.5	93.3		890500	5.0
0.30	11200	8.1	7.1	76.2	-43.1	580500	3.0
0.40	6700	13.1	11.6	58.9	-48.9	541500	2.4

a in  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$

b in mol% nach Randall<sup>[239]</sup>

c in mol% van Reenen<sup>[240]</sup>

d in  $^\circ\text{C}$

e in g/mol

Tabelle 8.4: Übersicht über die Ergebnisse der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{4MP1} = 0.40$ .

$T_{Poly}^a$	Aktivität <sup>b</sup>	$X_{4MP1}^c$ a	$X_{4MP1}^c$ b	$X_{4MP1}^c$ c	$T_m^f$	$T_g^f$	$M_w^g$	$M_w/M_n$
30	7500	6.4	7.9	7.1	75.7	-34.6	751000	2.4
45	61100	4.0	6.5	4.7	92.1		674000	2.7
60	174600	3.2	5.1	3.5	98.1		688000	2.9

a in °C

b in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

c in mol%, nach Beulich<sup>[238]</sup>

d in mol%, nach Tritto<sup>[236]</sup>

e in mol%, nach De Pooter<sup>[235]</sup>

f in °C

g in g/mol

Tabelle 8.5: Übersicht über die Ergebnisse der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{1-Hexen} = 0.40$ .

$T_{Poly}^a$	Aktivität <sup>b</sup>	$X_{1-Hexen}^c$ a	$X_{1-Hexen}^c$ b	$T_m^e$	$T_g^e$	$M_w^f$	$M_w/M_n$
30	6100	12.4	11.4	58.7	-48.4	525000	2.4
45	37100	8.8	8.3	76.5	-47.4	558500	2.6
60	129500	6.4	5.2	87.6	-44.8	501500	2.6

a in °C

b in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

c in mol% nach Randall<sup>[239]</sup>

d in mol% van Reenen<sup>[240]</sup>

e in °C

f in g/mol

### 8.3.1. Einbaubestimmung und Einbauraten

Bei Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren (u.a.) ist es zur Einbaubestimmung wichtig, den NOE (Nuclear Overhauser Effect, Kern-Overhauser-Effekt) zu berücksichtigen, wenn man Wert darauf legt, Copolymere mit verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen direkt zu vergleichen. Während bei der Continuous Wave-NMR-Spektroskopie die Intensität eines Resonanzsignales der Zahl der zur Resonanz beitragenden Kerne proportional ist, sorgt der NOE bei Einstrahlung einer weiteren Resonanzfrequenz neben der des gemessenen Kerns für eine Zunahme der Signalintensitäten bis zu 200%. Der NOE sorgt bei der Breitband-entkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, also bei zusätzlichem Einstrahlen der Protonensättigungsfrequenz, für eine Änderung der Besetzungsverhältnisse der  $^{13}C$ -Kerne zugunsten des energieärmeren Zustandes, in anderen Worten: für eine Beschleunigung der dipolaren Relaxation. Dadurch

können die Kerne mehr Energie aufnehmen, was folglich zu verstärkten Signalintensitäten führt. Neben der Stärke des Magnetfeldes ist es vor allem die Kernart, welche die Höhe des NOE bestimmt. Die Erhöhung der Signalintensität wird unter ausschließlicher Berücksichtigung der dipolaren Relaxation durch den Verstärkungsfaktor  $\eta$  beschrieben:

$$\eta = \frac{\gamma_H}{2\gamma_C} = \frac{268T^{-1}s^{-1}}{2 \cdot 67T^{-1}s^{-1}} = 2$$

Hierbei ist  $\gamma_H$  das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, der entkoppelt wird, folglich  $^1\text{H}$ , und  $\gamma_C$  das gyromagnetische Verhältnis des  $^{13}\text{C}$ -Kerns. Als Verstärkungsfaktor erhält man den Wert 2, also 200%.

Während der NOE sich vor allem bei der Struktur- und Konformationsaufklärung sowie der Interaktion komplizierter Biomoleküle als sehr nützlich erwiesen hat, sorgt er bei einer quantitativen Auswertung von  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für große Fehler bei unterschiedlichen Sorten von Kohlenstoffkernen.<sup>[241]</sup>

Zur Erhöhung der Quantifizierbarkeit in protonenentkoppelten Spektren hat man prinzipiell zwei Möglichkeiten:

Zum einen kann man der Probe ein Relaxationsreagenz, z.B. Chromacetylacetonat, hinzufügen, um die Zeiten der longitudinalen Relaxationszeit zu senken, was im optimalen Fall dazu führt, dass alle Kerne vor Einstrahlen eines neuen Pulses wieder vollständig relaxiert sind und es zudem zu keinem NOE kommt, weil die Relaxation durch Wechselwirkung mit den Elektronenspins das Relaxationsverhalten vollständig dominiert. Allerdings hat sich gezeigt, dass diese Methode durchaus bei großen Molekülen ihre Grenzen haben kann, wenn nämlich die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipol-Dipol-Relaxation erfolgreich mit der Relaxation durch Wechselwirkung mit dem Chromacetylacetonat konkurrieren kann, so dass es nur zu einer unvollständigen Unterdrückung des NOE kommt.<sup>[242]</sup>

Zum anderen hat man die Möglichkeit, Spektren nach der IGated-Technik (inverse gated decoupling) aufzunehmen. Hierbei ist der Entkoppler während der Aufnahme des FID eingeschaltet, während der Wartezeit aber aus. Die Pulswiederholzeit, also die Summe aus Aufnahmezeit und Wartezeit, muss in der Größenordnung das 3- bis 5-fache der Spin-Gitter-Relaxationszeit des am langsamsten relaxierenden Kohlenstoffatoms betragen.

Standardmäßig ist es möglich, im Institut  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nach IGated-Technik mit einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 s aufnehmen zu lassen.

Dieses geschah für alle erhaltenen Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere.

*Bestimmung der Comonomereinbauten bei den Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymeren*

In Abbildung 8.2 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  und einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  erhaltenen Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymers dargestellt. Die Signalzuordnung erfolgte anhand vorliegender Literatur und wurde anhand des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrums überprüft. [235,236,238]

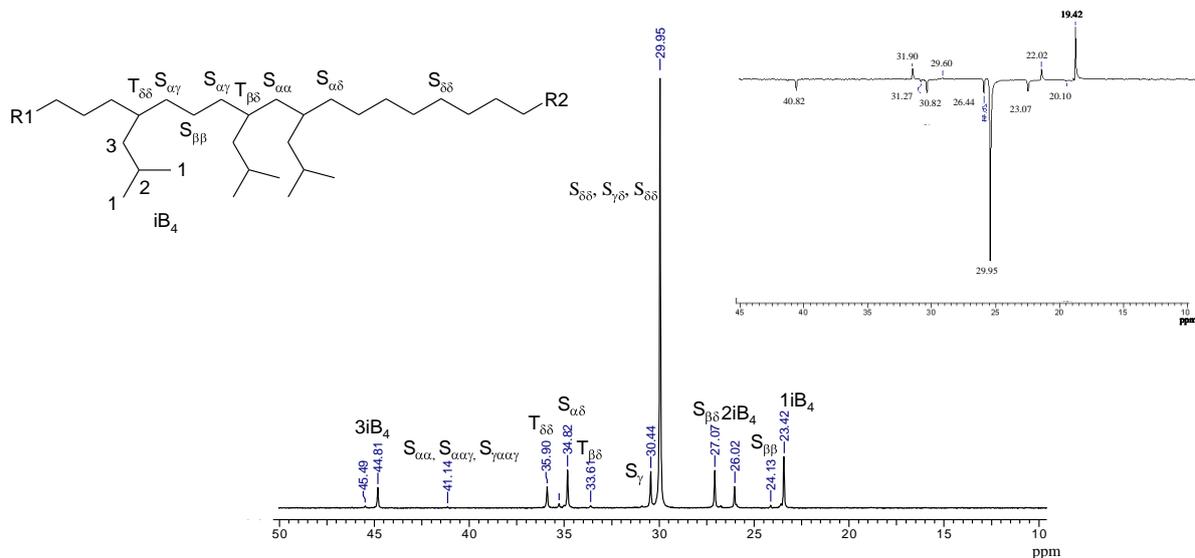


Abbildung 8.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO hergestellten Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymers mit Signalzuordnung. Zusätzlich ist auf der rechten Seite das  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum dargestellt.

Die Seitenkette, bei Einbau von 4-Methyl-1-penten eine Isobutyl-Gruppe, wurde in obiger Nomenklatur mit „iB<sub>4</sub>“ abgekürzt. Kohlenstoffatome von Methylengruppen, d.h. sekundäre Kohlenstoffatome, sind mit einem „S“ bezeichnet, für Verzweigungskohlenstoffatome wiederum steht das „T“ für tertiäre Kohlenstoffatome. Die Entfernung eines Kohlenstoffatoms zum nächsten Verzweigungspunkt ist mit den griechischen Buchstaben „ $\alpha$ “, „ $\beta$ “, „ $\gamma$ “ und „ $\delta$ “ angegeben, wobei das „ $\delta$ “ eine Entfernung von mindestens (d.h. auch mehr) vier Kohlenstoffatomen bis zum nächsten Verzweigungspunkt bedeutet. Diese Nomenklatur wurde ursprünglich von Carman und Wilkes vorgeschlagen. [243]

Während in der vorliegenden Literatur Einigkeit über die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum herrscht, gibt es jedoch verschiedene Möglichkeiten zur Berechnung des Comonomereinbaus.

Für die Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere wurde der Einbau nach BEULICH<sup>[238]</sup>, nach TRITTO et al.<sup>[236]</sup> und nach DE POOTER et al.<sup>[235]</sup> berechnet. Im Folgenden wird der jeweilige Weg der Einbaubestimmung kurz beschrieben.

BEULICH hat eine Aufteilung des Spektrums in verschiedene Integrationsbereiche vorgenommen. Diesen Bereichen wurden jeweils einzelne Kohlenstoffatome des in Abbildung 8.2 beispielhaft angegebenen Ausschnittes eines Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymers zugeordnet (s. Tabelle 8.6). Nun ist es so, dass nicht alleine das Vorhandensein einer bestimmten Gruppe über seine chemische Verschiebung entscheidet, sondern auch die Umgebung des Kohlenstoffatoms in seiner betrachteten Gruppe ist von Relevanz. In der vorgestellten Auswertung erfolgt eine Unterscheidung auf Triadenniveau, d.h. es werden drei aufeinanderfolgende Monomereinheiten berücksichtigt, wobei die mittlere diejenige des betrachteten zentralen Kohlenstoffatoms ist.

Tabelle 8.6: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere mit einer Einteilung in verschiedene Integrationsbereiche nach Beulich.

$^{13}\text{C}$ $\delta$ [ppm]	Zuordnung	Triaden <sup>a</sup>	Bereich
47 - 45.5	3iB <sub>4</sub>	CCC (1)	A
45.5 - 45.2	3iB <sub>4</sub>	CCE/ECC (2)	B
45.2 - 44	3iB <sub>4</sub>	ECE (1)	C
43.3 - 40.5	S <sub><math>\alpha\alpha</math></sub> , S <sub><math>\alpha\alpha\gamma</math></sub> , S <sub><math>\gamma\alpha\alpha\gamma</math></sub>	CCC (1), ECC/CCE (1)	D
36.5 - 34.5	T <sub><math>\delta\delta</math></sub> , S <sub><math>\alpha\gamma</math></sub> , S <sub><math>\alpha\delta</math></sub>	ECE (2), CEC (1), CEE/EEC (1), EEC/CEE (1)	E
33.7	T <sub><math>\beta\delta</math></sub>	ECC/CCE (2)	F
33 - 31	T <sub><math>\beta\beta</math></sub>	CCC (1)	G
31 - 29	S <sub><math>\delta\delta</math></sub> , S <sub><math>\gamma\delta</math></sub> , S <sub><math>\gamma\gamma</math></sub>	EEE (2), EEC/CEE (1)	H
28 - 26.6	S <sub><math>\beta\delta</math></sub>	EEC/CEE (2)	I
26.6 - 25.5	2iB <sub>4</sub>	CCC (1), ECC/CCE (2), ECE (1)	J
24.15	S <sub><math>\beta\beta</math></sub>	CEC (1)	K
24 - 22.5	1iB <sub>4</sub>	CCC (2) + ECC/CCE (4) + ECE (2)	L

<sup>a</sup> „C“ steht für das Comonomer 4-Methyl-1-penten.

<sup>b</sup> ( ): Anzahl der C-Atome im entsprechenden Integrationsbereich

Man erhält als Zusammenhang zwischen den Integralen und den Triaden:

$$I_A = k \cdot (\text{CCC})$$

$$I_B = k \cdot (\text{CCE/ECC})$$

$$I_C = k \cdot (\text{ECE})$$

$$I_D = k \cdot (\text{CCC} + 0.5 \cdot \text{ECC/CCE})$$

$$I_E = k \cdot (2 \cdot \text{ECE} + \text{CEC} + 0.5 \cdot \text{CEE/EEC} + 0.5 \cdot \text{EEC/CEE})$$

$$I_F = k \cdot (\text{ECC/CCE})$$

$$I_G = k \cdot (\text{CCC})$$

$$I_H = k \cdot (2 \cdot \text{EEE} + 0.5 \cdot \text{EEC/CEE})$$

$$I_I = k \cdot (\text{EEC/CEE})$$

$$I_J = k \cdot (\text{CCC} + \text{ECC/CCE} + \text{ECE})$$

$$I_K = k \cdot (\text{CEC})$$

$$I_L = k \cdot (2 \cdot (\text{CCC} + \text{ECC/CCE} + \text{ECE}))$$

Aus den Integrationsbereichen und obiger Zuordnung lässt sich die Triadenverteilung unter der Annahme für  $k$ , dass die Summe aller Triaden gleich eins ist, ermitteln:

$$(\text{CCC}) = I_A = I_G = I_D - \frac{1}{2} I_B$$

$$(\text{CCE/ECC}) = I_B = I_F = 2 [I_D - I_A] = 2 [I_D - I_G]$$

$$(\text{ECE}) = I_C$$

$$(\text{CEC}) = I_K$$

$$(\text{EEC/CEE}) = I_I$$

$$(\text{EEE}) = \frac{1}{2} I_H - \frac{1}{4} I_I$$

Über die 4-Methyl-1-penten zentrierten Triaden errechnet sich dann die Einbaurrate wie folgt:

$$x_{4\text{MPI}} = \text{ECE} + \text{ECC/CCE} + \text{CCC}$$

Über selbige Gleichung erfolgt auch die Einbaubestimmung nach **TRITTO**, nur ist der Weg zur Berechnung der Triaden ein anderer. Es erfolgt eine Integration jedes einzelnen Signals anstelle der Bereiche. Z.B. ist der Integrationsbereich H nach **BEULICH** bei **TRITTO** aufgespalten in drei einzelne Signale für  $S_{\delta\delta}$ ,  $S_{\gamma\delta}$  und  $S_{\gamma\gamma}$  mit deren resultierenden Integralen.

Während zur Berechnung der CCC-Triade bei **BEULICH** der Mittelwert aus drei verschiedenen Möglichkeiten gebildet wird, wird bei **TRITTO** nur der bei **BEULICH** als Integrationsbereich G bezeichnete Bereich herangezogen und für die CCE/ECC-Triade ist es nur der in obiger Tabelle als Integrationsbereich F aufgeführte Bereich.

Während bei **BEULICH** die Triade ECE über den Integrationsbereich C, also über die Methylengruppe der Seitenkette bestimmt wird, geschieht dieses bei **TRITTO** über den Anteil

des Verzweigungskohlenstoffatoms  $T_{\delta\delta}$ . Während die Berechnung der Triade CEC bei beiden Methoden auf gleichem Wege erfolgt, geschieht dieses bei BEULICH für EEC/CEE über  $S_{\beta\delta}$  und bei TRITTO über  $S_{\alpha\delta}$ . Der Anteil der EEE-Triaden wird in letzterem Fall über die Integrale der Signale  $S_{\delta\delta}$  und  $S_{\gamma\delta}$  ( $0.5 S_{\delta\delta} + 0.25 S_{\gamma\delta}$ ) bestimmt.

Wiederum eine andere Unterteilung des Spektrums in Integrationsbereiche findet sich bei DE POOTER (vgl. Tabelle 8.7).

*Tabelle 8.7: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere mit einer Einteilung in verschiedene Integrationsbereiche nach De Pooter.*

$^{13}\text{C}$ $\delta$ [ppm]	Zuordnung	Bereich
46.5 - 43.5	3iB <sub>4</sub>	A
43.0 - 41.8		B
41.8 - 40.5	$S_{\alpha\alpha}, S_{\alpha\alpha\gamma}$	C
37.5 - 34.2	$T_{\delta\delta}, S_{\alpha\gamma}, S_{\alpha\delta}$	D
33.7	$T_{\beta\delta}$	E
33.2 - 25.2	$T_{\beta\beta}, S_{\delta\delta}, S_{\gamma\delta}, S_{\gamma\gamma}, S_{\beta\delta}, 2iB_4$	F + G
28.0 - 25.2	$S_{\beta\delta}, 2iB_4$	G
24.1	$S_{\beta\beta}$	H

Hier erfolgt die Einbauberechnung folgendermaßen:

$$\begin{aligned} (4\text{MP1})_1 &= \alpha\text{-Kohlenstoffatome} + \text{Verzweigungskohlenstoffatome} \\ &= (2 B + C + D + 1.5 E)/3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (4\text{MP1})_2 &= 3iB_4 \\ &= A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (4\text{MP1}) &= \text{Durchschnittliche Mole 4-Methyl-1-penten} \\ &= [(MP_1)_1 + (MP_1)_2]/2 \end{aligned}$$

Mol Ethen

$$E = \{[(F + G) - (2 B + 1.5 E + G + H)]/2\} + 1.5 (4\text{MP1})$$

Der Anteil von 4-Methyl-1-penten  $x_{4\text{MP1}}^*$  im Polymer in mol% ergibt sich dann nach:

$$x_{4\text{MP1}}^* = 100\% \cdot (4\text{MP1})/(4\text{MP1} + E)$$

Aufgrund unterschiedlicher Ansatzpunkte dieser Methoden kommt es zu gewissen Abweichungen der auf jene drei Arten bestimmten Comonomereinbauraten.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren an sich sind nur mit einer begrenzten Genauigkeit - je nach Signal/Rausch-Verhältnis und der Trennung oder eben der Überlappung der Signale - auswertbar. Hinzu kommt, dass die Signale häufig nicht exakt in dem Verhältnis zueinander stehen, welches zu erwarten ist (aufgrund von Fehlinsertions- und Endgruppensignalen mit ähnlicher Verschiebung oder aufgrund des NOEs), sondern dass es Abweichungen gibt. Eine solche Abweichung bei den Spektren der erhaltenen LLDPE wurde dadurch so klein wie möglich zu halten versucht, dass NMR-Messungen nach der IGated-Technik aufgenommen wurden.

Im Rahmen der Einbaubestimmungen im Falle der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere ist aufgefallen, dass eine bereits sehr lange Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 s bei dem verzweigten Monomer 6-Methyl-1-hepten nicht ausreichend ist, obwohl dieses eine Standard-Einstellung zur Bestimmung der Einbauraten bei diversen LLDPE und auch bei der Bestimmung des Anteiles von Langkettenverzweigungen ist. Für die Copolymere der unverzweigten Comonomere 1-Hexen und 1-Octen ergab sich an dieser Stelle kein Problem, denn die Relation der Integrale der einzelnen Signale im NMR-Spektrum entsprach hier mit einer vernachlässigbaren, im Rahmen der Messgenauigkeit liegenden Abweichung den zu erwartenden Werten.

Es wurde daher für ein bei  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  hergestelltes Polymer ein weiteres  $^{13}\text{C}$ -IGated-NMR-Spektrum, dieses Mal jedoch bei einer Relaxationszeit von 20 s, aufgenommen. Hierbei hat sich gezeigt, dass dieses zu einer deutlichen Verbesserung bezüglich der Annäherung der auf drei verschiedene Wege ermittelten Einbauraten führt (s. Tabelle 8.8), wenngleich die Abweichung der Ergebnisse bei längerer (20 s) und der für IGated-Messungen eigentlich gängigen Zeit (10 s) zwischen zwei Pulsen nicht so enorm ist, wie dieses bei Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymeren der Fall ist (vgl. Abschnitt 8.4.1).

*Tabelle 8.8: Vergleich der Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -IGated-NMR-Messungen mit einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 bzw. 20 s für ein bei  $X_{4\text{MP1}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  hergestelltes Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymer.*

	Zeit zwischen zwei Pulsen	
	10 s	20 s
$X_{4\text{MP1}}^*$ nach Beulich [mol%]	6.3	8.8
$X_{4\text{MP1}}^*$ nach Tritto [mol%]	9.1	7.5
$X_{4\text{MP1}}^*$ nach De Pooter [mol%]	7.4	8.3

Neben der Annäherung der Werte sind hier besonders die deutlich niedrigeren über die Methode nach TRITTO et al. bestimmten Einbauraten zu erwähnen, welche über die Integrale aller Signale einzeln verläuft. Allerdings bedeutet dieses nicht, dass es gerade diese Methode ist, die den Wert liefert, der dem wahren am nächsten kommt, denn die Integration an einigen Stellen ist nicht sauber möglich, da die Signale dort ineinander übergehen. Umgekehrt steigen die 4-Methyl-1-penten-Einbauraten nach den Berechnungen nach DE POOTER und vor allem nach BEULICH bei einer Wartezeit von 20 s zwischen zwei Pulsen an.

Da die Werte, die nach DE POOTER erhalten wurden, sich am wenigsten von der Puls-Verzögerungszeit abhängig zeigen, scheint es sinnvoll, sich an diesen Werten für die Einbauraten zu orientieren.

#### *Bestimmung der Comonomereinbauraten bei den Ethen/1-Hexen-Copolymeren*

Wie bereits für die Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere, so ist im Folgenden für die Ethen/1-Hexen-Copolymere der Weg zur Bestimmung der Einbauraten des Comonomers angegeben. Hierbei konnte auf in der Literatur bereits vorgegebene Methoden zurückgegriffen werden.

Zunächst war es erforderlich, die Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zuzuordnen. Das Spektrum eines Copolymers, welches bei einem Molenbruch des 1-Hexens im Ansatz von 0.40 und einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  erhalten wurde, einschließlich der Signalzuordnung, ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Signalzuordnung wurde anhand des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrums überprüft. Die Verzweigung, im Falle von 1-Hexen eine Butyl-Gruppe, ist mit „B<sub>4</sub>“ bezeichnet.

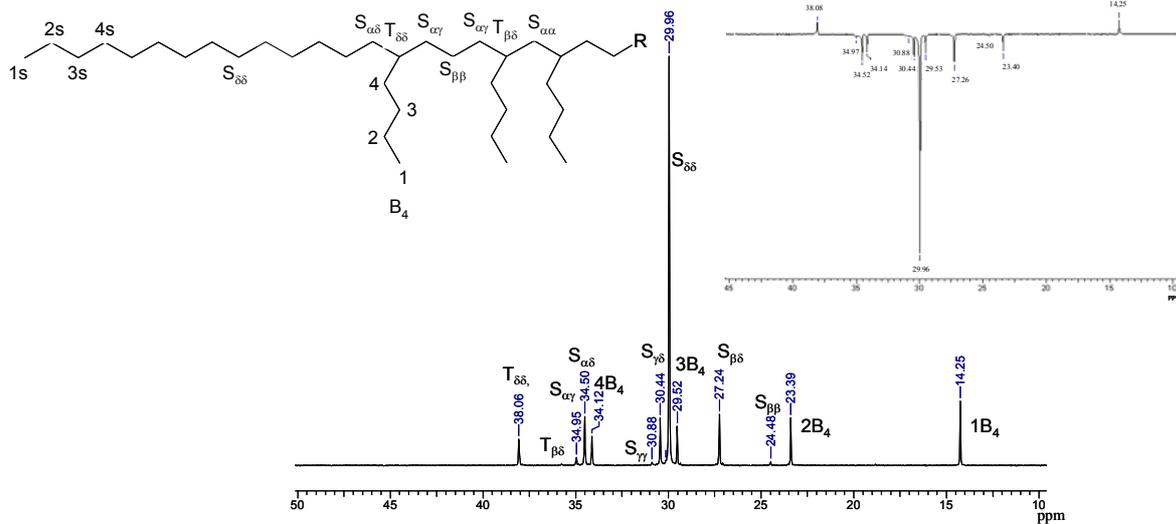


Abbildung 8.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $X_{1\text{-Hexen}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO hergestellten Ethen/1-Hexen-Copolymers mit Signalzuordnung. Zusätzlich ist auf der rechten Seite das  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum dargestellt.

Zur Bestimmung der Einbauraten des 1-Hexens im Copolymer wurde zum einen die Methode nach RANDALL herangezogen <sup>[239]</sup>, zum anderen wurde die Auswertung nach VAN REENEN <sup>[240]</sup> vorgenommen.

Nach RANDALL erfolgt zunächst eine Unterteilung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in verschiedene Integrationsbereiche, welche in Tabelle 8.9 angegeben sind.

Tabelle 8.9: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome der Ethen/1-Hexen-Copolymere mit einer Einteilung in verschiedene Integrationsbereiche nach Randall.

$^{13}\text{C}$ $\delta$ [ppm]	Zuordnung	Bereich
41.4 - 40.2	$S_{\alpha\alpha}$	A
38.1	$T_{\delta\delta}$ , $T_{\beta\delta}$	B
35.9 - 33.5	$4B_4$ , $S_{\alpha\gamma}$ , $S_{\alpha\delta}$	C
30.9 - 29.2	$3B_4$ , $S_{\gamma\gamma}$ , $S_{\gamma\delta}$ , $S_{\delta\delta}$	D
27.3 - 27.1	$S_{\beta\delta}$	E
24.5 - 24.2	$S_{\beta\beta}$	F
23.4	$2B_4$	G
14.1	$1B_4$	H

Da die zugeordneten Kohlenstoffatome mit bestimmten Sequenzen zusammenhängen, ergibt sich der relative Anteil der einzelnen Triaden nun nach folgenden Gleichungen, wobei „C“ für das Comonomer 1-Hexen steht:

$$k \cdot (\text{CCC}) = 2 I_A + I_B - I_G$$

$$k \cdot (\text{CCE/ECC}) = 2 (I_G - I_B - I_A)$$

$$k \cdot (\text{ECE}) = I_B$$

$$k \cdot (\text{CEC}) = I_F$$

$$k \cdot (\text{EEC/CEE}) = 2 (I_G - I_A - I_F)$$

$$k \cdot (\text{EEE}) = \frac{1}{2} (I_A + I_D + I_F - 2 I_G)$$

Der Anteil des 1-Hexens im Polymer in der Einheit mol% ergibt sich unter der Annahme, dass die Summe aller Triaden gleich eins ist, aus der Summe der 1-Hexen-zentrierten Triaden nach:  $x_{1\text{-Hexen}} = \text{ECE} + \text{ECC/CCE} + \text{CCC}$ .

Auf ganz andere, wesentlich zeitsparendere Weise erfolgt die Einbaubestimmung nach **VAN REENEN** et al..

Demnach errechnet sich der Comonomergehalt in mol% aus dem Quotienten des doppelten Integrals der Verzweigungskohlenstoffatome und der Summe der Integrale der Hauptketten-Kohlenstoffatome (Backbone), multipliziert mit 100.

$$\text{Comonomergehalt}[\text{mol}\%] = \frac{2 \int \text{Verzweigungskohlenstoffatome}}{\sum \int \text{Backbone-Kohlenstoffatome}} \cdot 100$$

Der Faktor „2“ erklärt sich dadurch, dass sich zwei der Kohlenstoffatome jedes Comonomermoleküls, nämlich die an der Doppelbindung des 1-Hexens, in der Hauptkette des Makromoleküls wiederfinden.

Für beide Copolymergruppen wurden weder Endgruppen noch Fehleinbauten in Form von 2,1-Insertionen detektiert.

In Abbildung 8.4 sind die auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Einbauraten an höherem  $\alpha$ -Olefin in den Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymeren in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung dargestellt.

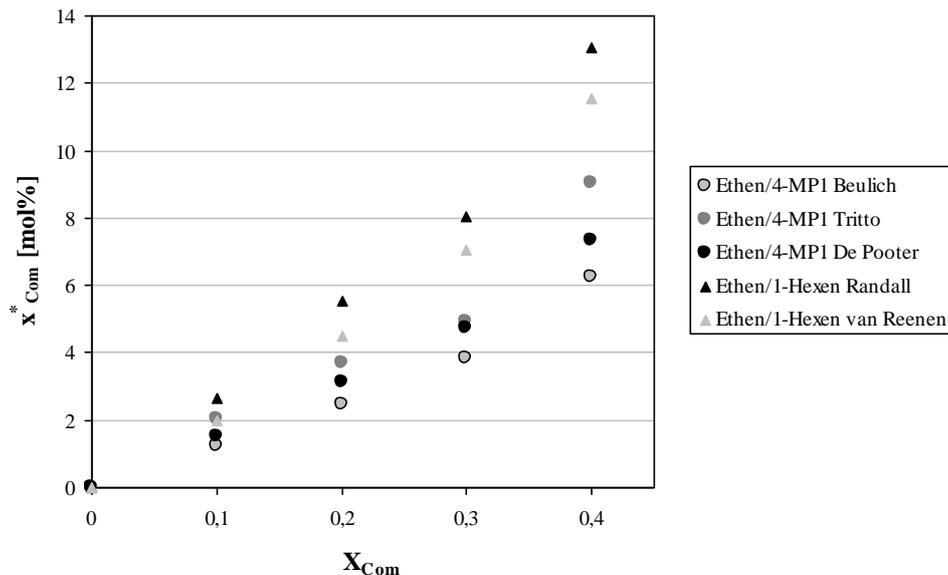


Abbildung 8.4: Einbauraten in mol% für die mit  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO bei  $T_{Poly} = 30^\circ C$  hergestellten Ethen/4-Methyl-1-penten- und die Ethen/1-Hexen-Copolymere in Abhängigkeit vom als Molenbruch ausgedrückten Anteil des Comonomers in Ansatz. Es sind alle mit jeweils verschiedenen Bestimmungsansätzen erhaltenen Einbauraten zum Vergleich angegeben.

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass das unverzweigte Comonomer 1-Hexen deutlich besser inseriert wird als das verzweigte isomere  $\alpha$ -Olefin 4-Methyl-1-penten, was aufgrund dessen sterischer Hinderung zu erwarten war. Zu beachten ist der bei einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz von 0.40 relativ hohe Einbau des 1-Hexens von etwa 12 mol%, wenn man berücksichtigt, dass im Vergleich hierzu das Olefin-Molekül Ethen klein und ungehindert ist. Die Einbaurate des 4-Methyl-1-pentens hingegen liegt bei gleichem Anteil des Comonomers im Ansatz um einige Prozent darunter. Der langsamere Anstieg der Einbauraten des 4-Methyl-1-pentens mit steigendem Gehalt des Comonomers im Ansatz hat eine geringere Empfindlichkeit der Polymereigenschaften bei Prozess-bedingten Schwankungen der Ansatzzusammensetzung zur Folge.

Auf die Angabe von Copolymerisationsparametern wird für alle Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisationsreihen dieser Arbeit verzichtet, da nur ein kleiner Ausschnitt möglicher Molenbruchverhältnisse der Comonomere zueinander untersucht worden ist.

Mit steigender Polymerisationstemperatur ist das allgemein bei Copolymerisationen von Ethen übliche Verhalten eines geringeren Comonomereinbaus festzustellen (s. Abbildung 8.5).<sup>[211,223]</sup>

Bei höheren Temperaturen und damit höheren Aktivitäten (vgl. Abschnitt 8.3.2) in den vorliegenden Fällen, d.h. schneller aufeinanderfolgenden Insertionsschritten, steigt die Wahrscheinlichkeit der Koordination eines kleineren, „wendigeren“ Ethen-Moleküls am aktiven Zentrum und damit auch dessen Insertion.

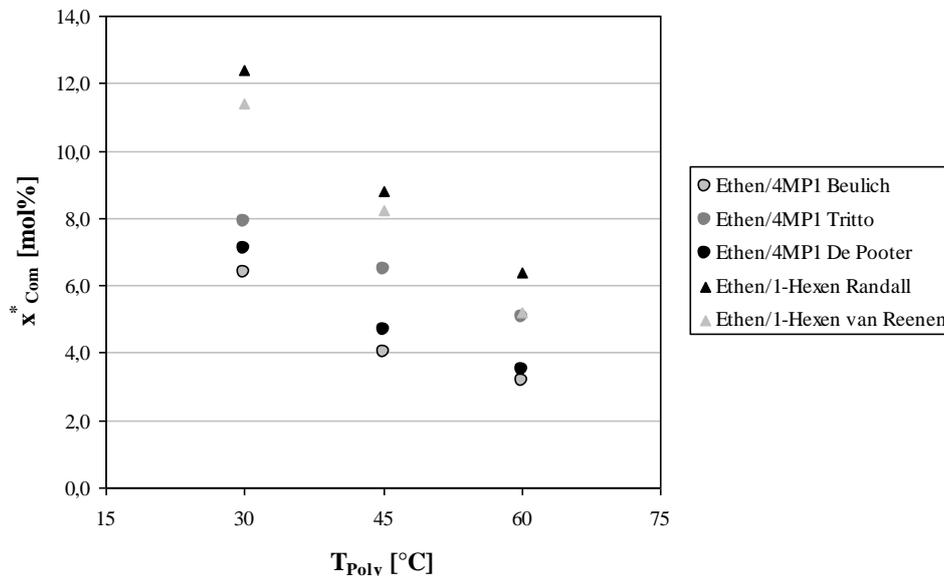


Abbildung 8.5: Einbauraten in mol% für die mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO bei  $X_{\text{Com}} = 0.40$  hergestellten Ethen/4-Methyl-1-penten- und die Ethen/1-Hexen-Copolymere in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Es sind alle mit jeweils verschiedenen Bestimmungsansätzen erhaltenen Einbauraten zum Vergleich angegeben.

Neben dem Ermöglichen einer Bestimmung der Einbaurate geben die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zudem Aufschluss über die Comonomerverteilung in der Polymerkette.

Wie die NMR-Spektren der Copolymere sowohl im Falle der Ethen/1-Hexen- als auch die der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere gezeigt haben, treten auch bei den höchsten erreichten Einbauraten nahezu keine Zweierblöcke des Comonomers in der Kette auf. Sogar der Anteil der Comonomer-Einheiten, die lediglich durch eine Ethen-Einheit getrennt sind, ist, wie aus den Spektren ersichtlich, sehr gering. Die Comonomereinheiten sind entsprechend ihres Anteils statistisch in der Polymerkette verteilt und folglich in der Regel durch eine größere Anzahl Ethen-Einheiten voneinander getrennt. Dieses belegt der sichtbar geringe Anteil des Signales  $S_{\beta\beta}$  am Gesamtintegral, auf dessen einzelne Integration an dieser Stelle aufgrund seines schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses verzichtet wird, sowie die Dominanz des mit  $S_{\delta\delta}$  markierten Signals in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Copolymerarten.

### 8.3.2. Aktivitäten

Die Aktivitäten bei den Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen sind zufriedenstellend und zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung (s. Abbildung 8.6).

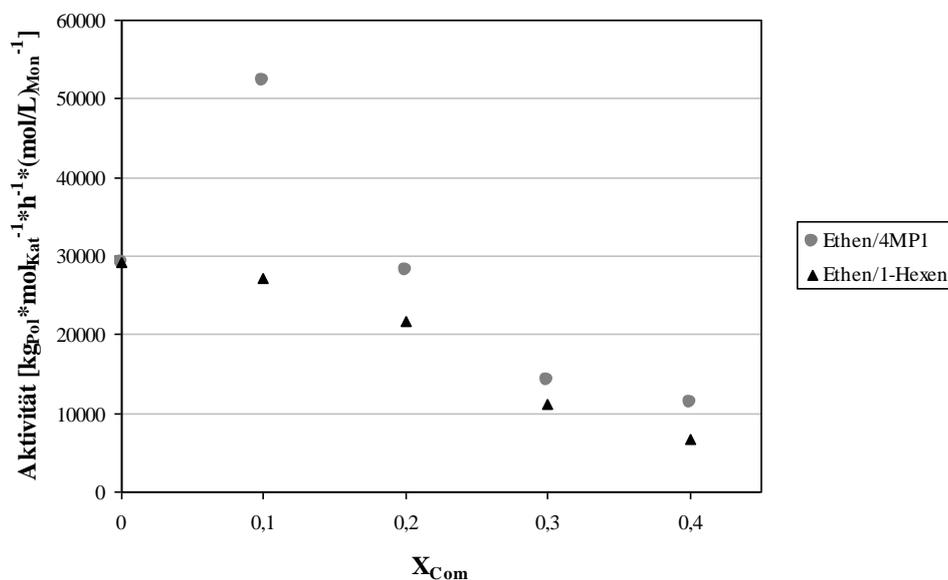


Abbildung 8.6: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung bei den bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO durchgeführten Ethen/4-Methyl-1-penten- und den Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen.

Bei höheren Anteilen des Comonomers im Ansatz, hier ab  $X_{\text{Com}} = 0.30$ , bedingt bereits auch ab  $X_{\text{Com}} = 0.20$ , lässt sich kein gravierender Unterschied in den Aktivitäten bei den Copolymerisationen von Ethen mit 1-Hexen einer- und mit 4-Methyl-1-penten andererseits feststellen. Mit dem Monomer 1-Hexen werden nur leicht geringere Aktivitäten erzielt, wobei die Ursache in den bei gleicher Ansatzzusammensetzung etwas höheren erzielten Einbauraten des höheren  $\alpha$ -Olefins zu sehen ist (vgl. Abbildung 8.4).

Bemerkenswert allerdings ist die bei geringen Anteilen des Comonomers im Ansatz deutlich höhere Aktivität bei den Copolymerisationen mit 4-Methyl-1-penten gegenüber denen mit 1-Hexen, wobei sich für das verzweigte Olefin ein stark ausgeprägter Comonomereffekt zeigt, wohingegen die Aktivitäten bei den Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit steigendem Anteil des 1-Hexens im Ansatz von der Ethen-Homopolymerisation an kontinuierlich sinken. Dieser unterschiedliche Einfluss der Comonomere auf die Aktivitäten zeigt sich klar in den Werten der Polymerisationen bei  $30^\circ\text{C}$  bei einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz

von 0.10: Hier beträgt die Aktivität für die Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisation etwa  $52\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  gegenüber der reinen Ethenpolymerisation mit  $29\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ , für die Ethen/1-Hexen-Copolymerisation mit einem Wert von ca.  $27\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  hingegen nur etwa die Hälfte im Vergleich zu der Polymerisation mit dem verzweigten, isomeren Hexen.

In der Abbildung 8.7 sind die Aktivitäten für die Copolymerisationen von Ethen mit den isomeren Hexenen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur dargestellt.

Es findet ein enormer Anstieg der Polymerisationsaktivität mit steigender Temperatur statt.

Von  $30^\circ\text{C}$  auf  $60^\circ\text{C}$  vervielfachen sich die Aktivitäten bei den Ethen/4-Methyl-1-penten- und den Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen um den Faktor 23 bzw. 21.

Dieser starke Aktivitätsanstieg mit steigender Polymerisationstemperatur verwundert nicht, hat diese doch laut der Gleichung von Arrhenius einen signifikanten Einfluss.<sup>[244]</sup>

Der enorme beobachtete Anstieg lässt jedoch vermuten, dass zu  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  hin die Zunahme der Abbruchreaktionen eine im Vergleich zu anderen Systemen (vgl. Abbildung 6.11) geringe Rolle spielt. Diese Erwartung, dass über die Polymerisationsdauer eine eher langsame Deaktivierung des Katalysators stattfindet, wird durch Abbildung 8.8 bestätigt. Sie zeigt den über einen Mass-Flow-Controller mit angeschlossenem Datenschreiber aufgezeichneten Ethen-Fluss in den Reaktor während der Polymerisation, also den Ethen-Verbrauch.

Bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  ist der Ethen-Verbrauch nach Erreichen des Maximalwertes über die Dauer der Polymerisation nahezu konstant. Erhöht man die Polymerisationstemperatur auf  $60^\circ\text{C}$ , stellt man ein allmähliches Absinken des Ethen-Verbrauches, und damit die fortschreitende Deaktivierung des Katalysators bei dieser Temperatur, fest, wobei sich deren Geschwindigkeit im Rahmen der Aussagemöglichkeit unabhängig davon zeigt, ob das Comonomer verzweigt oder linear ist.

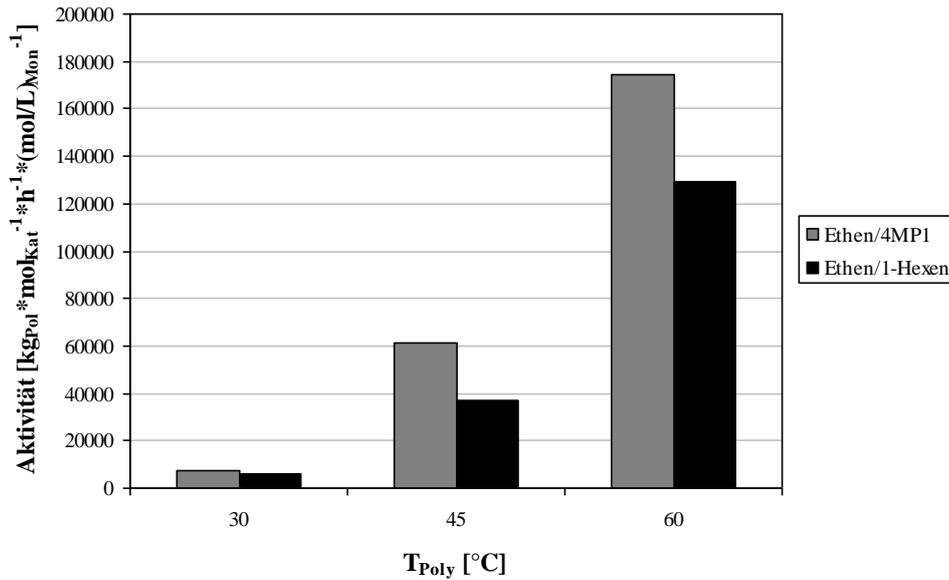


Abbildung 8.7: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für bei  $X_{Com} = 0.40$  mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO durchgeführte Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen.

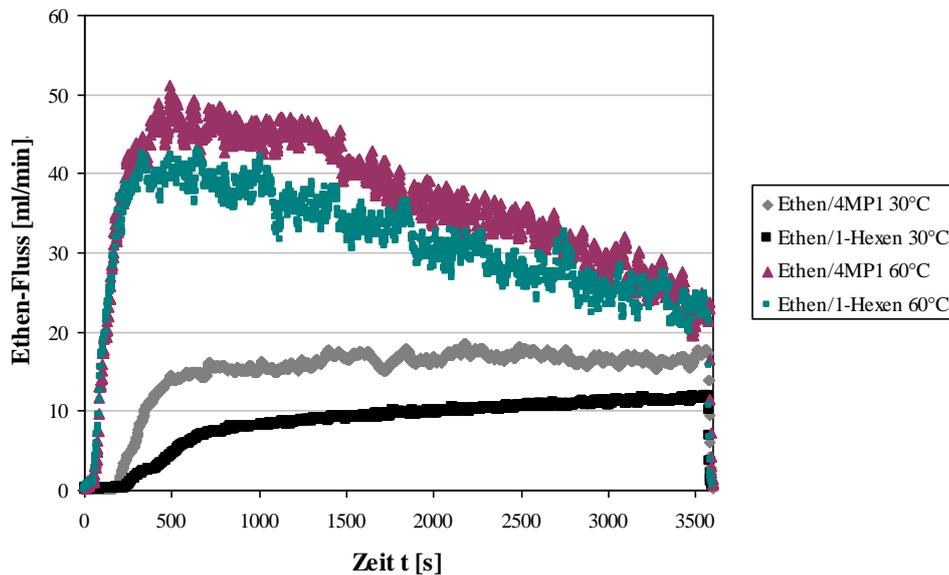


Abbildung 8.8: Ethen-Fluss in den Reaktor während bei  $X_{Com} = 0.40$  mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO durchgeführter Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen. Hierbei sind die bei verschiedenen Temperaturen eingesetzten unterschiedlichen Stoffmengen an Katalysator zu beachten (vgl. Anhang E).

### 8.3.3. Molmassen und Polydispersitäten

Mit zunehmendem Anteil des Comonomers im Ansatz, d.h. mit steigendem Comonomereinbau, ist ein deutlicher Abfall der Molmassen zu verzeichnen. Für das reine Polyethen liegt  $M_w$  über 2 000 000 g/mol. Bei einem Comonomereinbau von etwa 4.5 mol% wird sowohl für das Ethen/4-Methyl-1-penten- als auch für das Ethen/1-Hexen-Copolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von ungefähr 1 000 000 g/mol erzielt. Aus der Abbildung 8.9 ist ersichtlich, dass der Effekt der eingebauten Menge Comonomer auf die Molmasse im Fall des linearen  $\alpha$ -Olefins 1-Hexen dem des ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten isomeren  $\alpha$ -Olefins 4-Methyl-1-penten entspricht. Es muss allerdings erwähnt werden, dass für die Ethen/1-Hexen-Copolymere bis zu einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz von 0.40 starke Schultern in den Elugrammen zu beobachten waren. Ein klarer Peak beim 2. Aufheizen in den DSC-Thermogrammen gab jedoch keinen Hinweis auf eine vorhandene Bimodalität der erhaltenen Polymere, wenngleich es hier zu einer nicht erkennbaren Überlappung kommen kann. Die Katalysatorlösung wurde während der Erstellung der Copolymerisationsreihe wiederholt angesetzt, wobei zudem die Polymerisationen reproduziert wurden. Alterungsprozesse der Katalysatorlösung als Ursache scheinen insofern ausgeschlossen. Es ist zudem so, dass es sich bei Molmassen um die Werte handelt, die am schwersten zu reproduzieren sind.

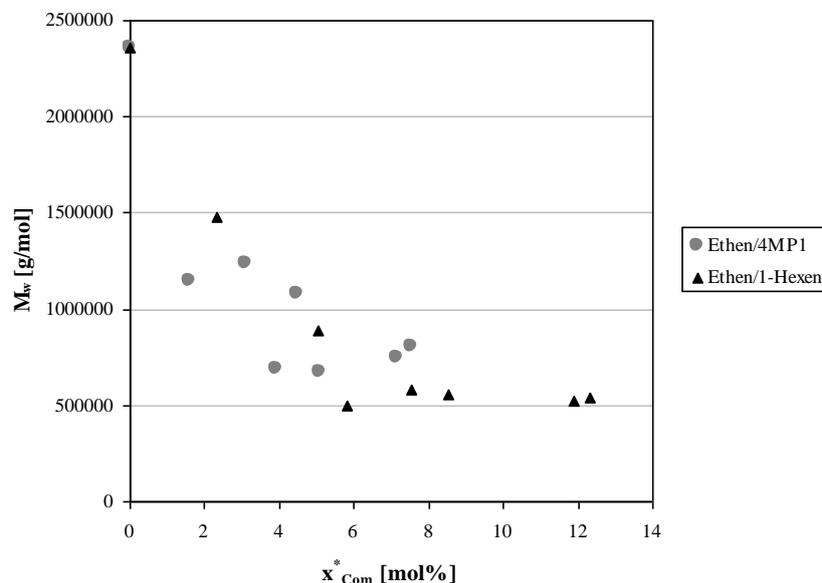


Abbildung 8.9: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO erhaltenen Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomergehalt. Die verwendeten Einbauraten sind Mittelwerte der nach verschiedenen Methoden ermittelten Einbauraten.

Die Ursache für das Absinken der Molmassen mit steigender Einbaurate des Comonomers in das Polymer ist wahrscheinlich darin zu sehen, dass insertierte Comonomereinheiten mit ihren räumlich anspruchsvollen Seitenketten eine Annäherung und Koordination einer nachfolgenden Monomereinheit an das aktive Zentrum erschweren und Kettenübertragungsschritte so aus kinetischen und thermodynamischen Gründen erleichtert sind.

Die Polydispersitäten sind vergleichsweise hoch für Polymere, die mit einem Metallocen hergestellt wurden; gewöhnlich erhält man Polydispersitäten mit Werten um 2, hier jedoch liegt die Mehrheit der Werte um 3. Noch höhere Werte werden für die Comonomere erreicht, die bei einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz von 0.10 erhalten wurden (3.5 für das Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymer, 3.6 für das Ethen/1-Hexen-Copolymer). Besonders hoch (5.0) ist  $M_w/M_n$  für das Ethen/1-Hexen-Copolymer, dass bei einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz von 0.20 erhalten wurde.

Mit steigender Polymerisationstemperatur erwartet man aufgrund der abnehmenden Bedeutung der Differenz der Aktivierungsenergien von Kettenwachstums- und Kettenübertragungsschritten, d.h einer Zunahme des Anteils der Kettenabbruchreaktionen, ein Absinken der Molmassen. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl für die Ethen/4-Methyl-1-penten- als auch für die Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem gewählten Katalysatorsystem bei Betrachtung von  $M_n$  (bei Betrachtung von  $M_w$  Ausreißer bei 45°C, vgl. Anhang E). Zudem ist mit steigender Polymerisationstemperatur ein leichter Anstieg der Polydispersität festzustellen.

#### **8.3.4. Thermisches Verhalten**

Ein wesentliches Charakteristikum von Polymeren ist deren thermisches Verhalten, welches durch die Größen Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur beschrieben wird.

Für die durchgeführten Copolymerisationsreihen hat sich ergeben, dass mit steigendem Anteil des Comonomers im Ansatz eine zunehmende Schmelztemperaturerniedrigung des resultierenden Polymers zu beobachten ist (vgl. Tabellen 8.2 und 8.3), was auf den steigenden Comonomergehalt im Polymer zurückzuführen ist. Die Seitenketten stören die Kristallisationsfähigkeit, nichtsdestotrotz liegen bei mittels Metallocen-Katalyse erhaltenen Polymeren immer noch relativ enge Lamellendicken-Verteilungen vor.<sup>[245]</sup> Die Glasübergangstemperaturen hingegen sinken mit steigendem Comonomereinbau. Eine

Erklärung ist in dem hier dominierenden Effekt zu sehen, dass die Seitenketten quasi als Abstandhalter fungieren. Je mehr Seitenketten sich an der Hauptkette befinden, d.h. je höher der Comonomereinbau ist, umso schlechter können sich die Ketten ganz nah aneinander lagern, umso mehr Raum besteht folglich für eine Kettenbewegung und umso niedriger ist folglich die Glasübergangstemperatur.

Entsprechend erfolgt mit steigender Polymerisationstemperatur ein Anstieg der Schmelztemperaturen der Polymere, da deren Comonomergehalt zunehmend niedriger ist und somit ist zumindest auch bei den Ethen/1-Hexen-Copolymeren bezüglich der Glasübergangstemperaturen eine steigende Tendenz gegeben. Allerdings hat sich insgesamt gezeigt, dass Glasübergangstemperaturen ab Einbauraten des Comonomers von ungefähr 4 mol% (4-Methyl-1-penten) bzw. 6 mol% (1-Hexen) detektiert werden können. In Übereinstimmung damit konnten teilweise keine Glasübergangstemperaturen detektiert werden.

Aufgrund der bei gleichem Molenbruch des Comonomers im Ansatz unterschiedlichen Einbauraten des Comonomers zeigen die Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere bei gegebener Ansatzzusammensetzung aufgrund des niedrigeren Comonomergehaltes des Polymers höhere Schmelz- und auch höhere Glasübergangstemperaturen als die Ethen/1-Hexen-Copolymere.

Eine Auftragung von Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen gegen den Comonomergehalt - aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden mehrfach dargestellt - zeigt, dass es außer der bereits im Falle der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere bei geringeren Einbauraten detektierbaren Glasübergänge keinen signifikanten Unterschied bezüglich des Einflusses der Art des Comonomers - sei es linear oder verzweigt - auf die thermischen Eigenschaften des Polymers gibt (vgl. Abbildung 8.10). Es ist lediglich festzustellen, dass die Glasübergangstemperaturen der Copolymere des unverzweigten Monomers 1-Hexen bei gleicher Einbaurate wie die Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere etwas niedriger liegen, was sich wahrscheinlich darauf zurückführen lässt, dass die Isobutyl-Seitenketten insertierter 4-Methyl-1-penten-Einheiten leichter zu einer Verhakung der Ketten führen und zudem durch ihre Sperrigkeit auch so der Hauptkette weniger Bewegungsraum lassen.

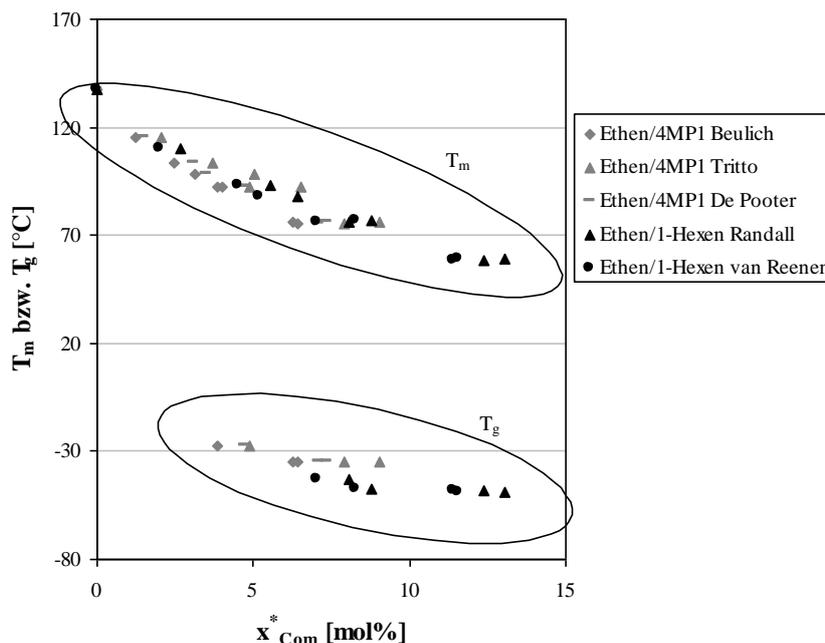


Abbildung 8.10: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO hergestellten Ethen/4-Methyl-1-penten- und Ethen/1-Hexen-Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomergehalt.

#### 8.4. Copolymerisation von Ethen und isomeren Octenen

Copolymere von 6-Methyl-1-hepten sind aus der Literatur bisher nicht bekannt. Stellt man sich die Frage nach der Ursache, so wird man die Behauptung, dass das Durchtesten von Monomeren irgendwann ein Forschen nur um der Forschung willen, wird, schnell wieder ad acta legen, wurden doch bei den wesentlich intensiver untersuchten linearen  $\alpha$ -Olefinen solche unterschiedlichster Kettenlängen verwendet und hierbei erst dadurch sehr wohl interessante Eigenschaften entdeckt, wie beispielsweise die Seitenkettenkristallisation mit hiervon stark beeinflussten Materialeigenschaften wie Härte, Steifigkeit und Dichte bei Verwendung von etwa Dodecen.<sup>[223]</sup> Vielmehr zeigen unzählige Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Olefin-Polymerisation den bisher ungebremsten Forschungsdrang von Wissenschaftlern auf der ganzen Welt.

Die Ursache für die stiefmütterliche Behandlung dieses Olefins muss folglich an anderer Stelle liegen und dieses ist die Verfügbarkeit und damit der Preis. Die Bezugsmöglichkeiten für 6-Methyl-1-hepten sind begrenzt und die Preise sind für eine umfassende Untersuchung dieses Monomers in der Copolymerisation, wenn kommerziell bezogen, abschreckend.

Neben ChemSampCo wird dieses verzweigte  $\alpha$ -Olefin von MP Biomedicals offeriert, zu einem Preis von fast 1600 £ für 10 g, d.h. zum gegenwärtigen Zeitpunkt für etwa 2300 €.

Wenn es nun einem chemischen Unternehmen gelingt, dieses Olefin zu einem vergleichbaren Preis wie das lineare  $\alpha$ -Olefin zu produzieren, erweckt es das Interesse, fällt es aufgrund von Kreislaufwirtschaft und/oder Ausnutzung zur Verfügung stehender Ressourcen an, wird es konkurrenzfähig; zeigen mit ihm herstellbare Polymere zudem andere Eigenschaften als mit dem linearen  $\alpha$ -Olefin hergestellte, ergibt sich vielleicht ein neuer Markt.

Zur Erforschung des Potentials dieses ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten  $\alpha$ -Olefins bestand die von der Evonik Oxeno GmbH gestellte Aufgabe, jenes mit Ethen zu copolymerisieren und im Rahmen der Möglichkeiten in einen direkten Vergleich mit 1-Octen, dem unverzweigten Isomeren, zu stellen.

1-Octen hingegen ist ein zur Herstellung von LLDPE verwendetes Markt-dominierendes  $\alpha$ -Olefin, dessen Copolymerisationsprodukte unter Namen wie AFFINITY® (Dow Chemical Company) oder EXACT® (Exxon Mobil) kommerziell verfügbar sind.

Zudem sind elastomere Materialien aus Ethen/1-Octen-Copolymeren wie ENGAGE® 8150 und 8180 auf dem Markt erhältlich, die zunehmend in den Gummimarkt vordringen und traditionelle Elastomere ersetzen. Neben einer engen Molekulargewichtsverteilung weisen sie eine gute Prozessierbarkeit auf und können in ihrem Eigenschaftsprofil mit hochleistungsfähigen Ethen/Propen-Elastomeren konkurrieren.<sup>[246]</sup>

In den Tabellen 8.10 bis 8.13 finden sich die Ergebnisse für die Copolymerisationsreihen der Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymerisationen, bei denen zum einen die Ansatzzusammensetzung, zum anderen die Polymerisationstemperatur variiert wurde.

Eine Übersicht dieser Ergebnisse unter Einbeziehung der jeweiligen exakten Reaktionsbedingungen findet sich in Anhang F.

*Tabelle 8.10: Ergebnisse der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei unterschiedlichen Anteilen des Comonomers im Ansatz und  $T_{Poly} = 30^\circ C$ .*

$X_{6MH1}$	Aktivität <sup>a</sup>	$x_{6MH1}^*$ <sup>b</sup>	$T_m$ <sup>c</sup>	$M_w$ <sup>d</sup>	$M_w/M_n$
0.00	29300	0.0	137.1	2360000	2.4
0.10	34400	1.8	111.0	1735000	2.7
0.20	17300	3.7	98.2	1290000	2.8
0.30	11700	5.9	80.3	1020000	2.5
0.40	4100	8.6	65.8	852000	2.3

<sup>a</sup> in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

<sup>b</sup> in mol%

<sup>c</sup> in  $^\circ C$

<sup>d</sup> in g/mol

Tabelle 8.11: Ergebnisse der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei unterschiedlichen Anteilen des Comonomers im Ansatz und  $T_{Poly} = 30^\circ C$ .

$X_{1-Octen}$	Aktivität <sup>a</sup>	$X_{1-Octen}^*$ <sup>b</sup>	$T_m$ <sup>c</sup>	$T_g$ <sup>c</sup>	$M_w$ <sup>d</sup>	$M_w/M_n$
0.00	29300	0.0	137.1		2360000	2.4
0.10	45000	2.1	109.3		1955000	2.3
0.20	73000	4.1	91.5		1365000	2.3
0.30	117500	6.9	76.2	-42.1	1034000	2.2
0.40	79000	10.4	60.7	-48.0	820500	2.1

<sup>a</sup> in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

<sup>b</sup> in mol%

<sup>c</sup> in  $^\circ C$

<sup>d</sup> in g/mol

Tabelle 8.12: Übersicht über die Ergebnisse der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{4MPI} = 0.40$ .

$T_{Poly}$ <sup>a</sup>	Aktivität <sup>b</sup>	$X_{6MHI}^*$ <sup>c</sup>	$T_m$ <sup>d</sup>	$M_w$ <sup>e</sup>	$M_w/M_n$
30	6800	8.8	65.8	901000	2.3
45	54800	6.5	77.5	1020500	2.1
60	132300	5.0	89.7	734000	2.4

<sup>a</sup> in  $^\circ C$

<sup>b</sup> in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

<sup>c</sup> in mol%

<sup>d</sup> in  $^\circ C$

<sup>e</sup> in g/mol

Table 8.13: Übersicht über die Ergebnisse der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO für die Temperaturreihe bei  $X_{1-Octen} = 0.40$ .

$T_{Poly}$ <sup>a</sup>	Aktivität <sup>b</sup>	$x_{1-Octen}^*$ <sup>c</sup>	$T_m$ <sup>d</sup>	$T_g$ <sup>d</sup>	$M_w$ <sup>e</sup>	$M_w/M_n$
30	120900	10.4	59.8	-46.0	657500	2.2
45	360000	7.6	72.6	-44.8	721000	2.0
60	545100	6.1	86.0	-37.4	835000	2.2

<sup>a</sup> in °C

<sup>b</sup> in  $kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}$

<sup>c</sup> in mol%<sup>1</sup>

<sup>d</sup> in °C

<sup>e</sup> in g/mol

#### 8.4.1. Einbaubestimmung und Einbauraten

Wie bereits zuvor für die Copolymere von Ethen mit den anderen beiden höheren  $\alpha$ -Olefinen (vgl. Abschnitt 8.3.1), so findet sich im Folgenden eine genauere Betrachtung der  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Ethen/6-Methyl-1-hepten- sowie jener der Ethen/1-Octen-Copolymere.

##### *Bestimmung der Comonomereinbauraten bei den Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymeren*

Da bisher keine Literatur zu Ethen/6-Methyl-hepten-Copolymeren und damit schon gar nicht zu deren Analyse mittels NMR-Spektroskopie vorliegt, war es zunächst erforderlich, die Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zuzuordnen und eine Methode zur Bestimmung der Einbaurate des Comonomers vorzuschlagen.

Dieses geschah unter Heranziehen von  $^{13}C$ -DEPT-NMR-Spektren, Spektrensimitation mittels des Programmes ACD/CNMR und über einen Vergleich der Spektren der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere mit denen der Copolymere aus Ethen und den Hexenen sowie denen der Ethen/1-Octen-Copolymere.

Die  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurden mittels IGated-Technik mit einer Relaxationszeit von 10 s aufgenommen. Das Spektrum eines auf diese Weise bei  $X_{6MH1} = 0.40$  und  $T_{Poly} = 30^\circ C$  erhaltenen Copolymers zeigt Abbildung 8.11.

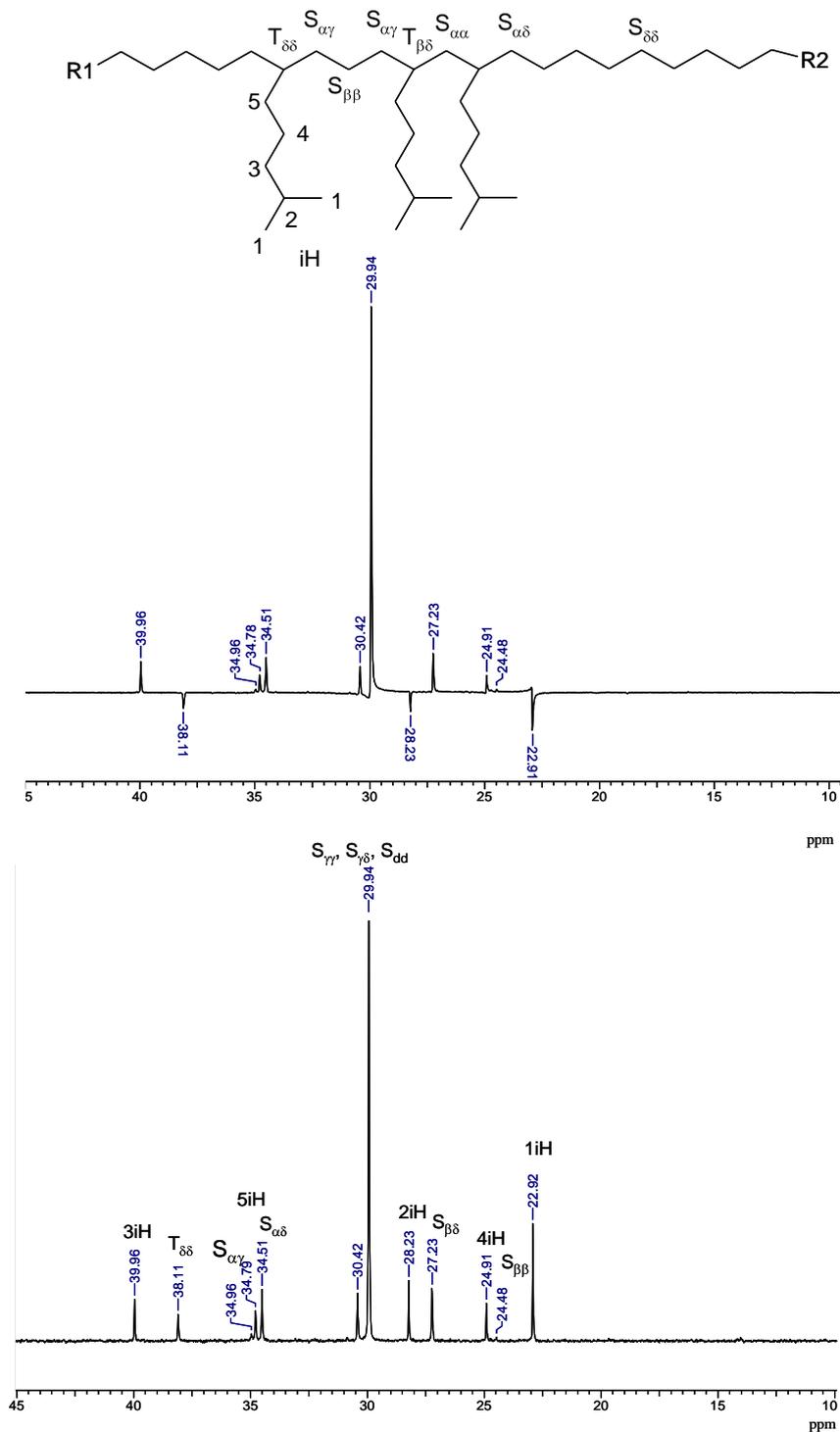


Abbildung 8.11:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $X_{6\text{MH1}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO hergestellten Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymers mit Signalzuordnung. Bei dem oberen Spektrum handelt es sich um das  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum.

Durch Copolymerisation von Ethen mit 6-Methyl-1-hepten erhält man eine aus Methylengruppen bestehende Hauptkette, aus welcher als Kurzkettenverzweigungen Isohexyl-Gruppen, benannt mit „iH“, ragen.

Die Nomenklatur der Kohlenstoffatome in der Hauptkette erfolgt wie bereits in Abschnitt 8.3.1 beschrieben, ebenso verläuft die Nomenklatur innerhalb der Seitenkette analog, d.h. die Nummerierung erfolgt vom Seitenkettenende aus und diesen Zahlen ist jeweils „iH“ nachgestellt, um kenntlich zu machen, dass es sich um Kohlenstoffatome der Seitenkette handelt.

Bei näherer Betrachtung der Spektren erwiesen sich zunächst allerdings die Integrale einzelner Signale in den Spektren als nicht stimmig (s. Abbildung 8.12). Während die Integrale der Peaks für  $T_{\delta\delta}$ , 5iH und 4iH annähernd gleich groß waren und für 3iH nur etwas größer, war das Integral des Signals für 2iH etwa 1.5mal so groß und passend zu diesem hatte das Integral für 1iH hiervon die doppelte Größe. Dieses wurde als Bestätigung dafür gewertet, dass sich der NOE in den Spektren bemerkbar macht, d.h. dass nicht alle Kohlenstoffatome vor Einstrahlen eines neuen Pulses vollständig relaxiert waren, dieses trotz der in der Literatur häufig für verschiedenste Copolymere gewählten gängigen Verzögerung von 10 s.

Es war folglich nicht klar, welches Signal ( $T_{\delta\delta}$  oder 2iH in Verhältnis zu den Signalen des Backbones) heranzuziehen war und ob die aufgenommenen Spektren überhaupt sinnvoll auswertbar waren, differierte das Ergebnis doch um den Faktor 1.5. Es wurde daher eine Probe mit einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 20 s vermessen, was eine deutliche Verbesserung der Verhältnisse der einzelnen Integrale zueinander brachte (vgl. Abbildung 8.12). Hierbei hat sich gezeigt, dass sich das Verhältnis von 2iH und 1iH, nahezu aber nicht das von  $T_{\delta\delta}$  in Relation zu den Backbone-Signalen änderte, d.h. eine Einbaubestimmung über  $T_{\delta\delta}$  in Relation zu den Backbonesignalen liefert für das Spektrum, welches bei einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 s aufgenommen wurde und für das, welches bei einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 20 s aufgenommen wurde, in guter Näherung denselben Wert, wohingegen man bei Heranziehen des Signales für 2iH bei einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 s den um Faktor 1.5 erhöhten Wert für den Comonomereinbau erhält.

Da also das Verhältnis von  $T_{\delta\delta}$  zu den Backbone-Kohlenstoffatomen nahezu unabhängig davon ist, ob eine Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 oder 20 s gewählt worden ist, wurden die Spektren, die bereits bei einer Verzögerung von 10 s gemessen worden waren, zur Einbaubestimmung herangezogen. Eine Aufnahme aller Spektren mit einer Verzögerung von 20 s war impraktikabel, da bei einer Scanzahl von 4k, auf welche aufgrund eines angemessenen Signal/Rausch-Verhältnisses Wert gelegt wurde, die Aufnahme eines einzigen solchen Spektrums 24h dauern würde, was im Institut aufgrund der beschränkten Messzeit für die einzelnen Arbeitskreise nicht realisierbar war.

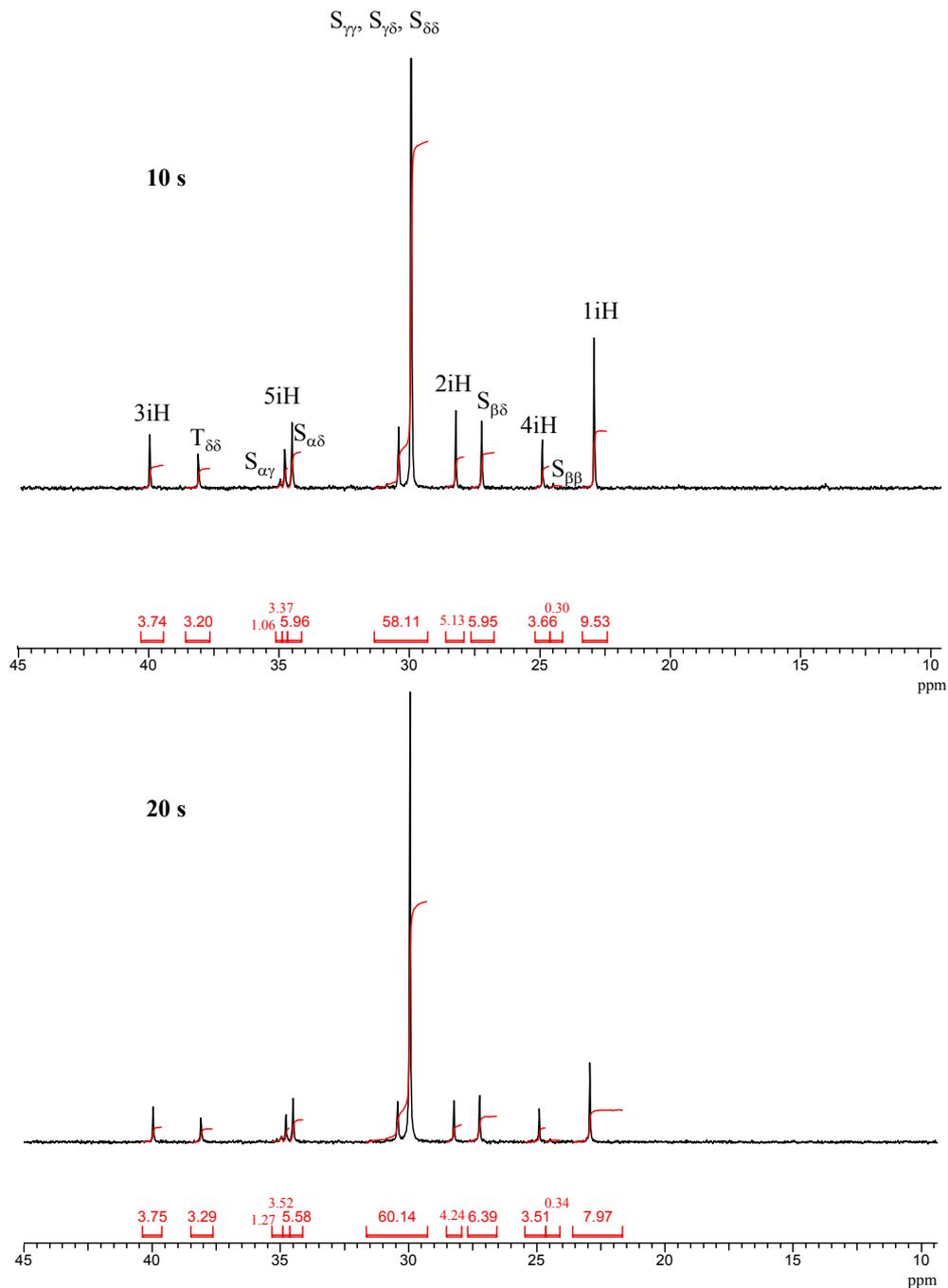


Abbildung 8.12:  $^{13}\text{C}$ -IGated-NMR-Spektren des Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymers, welches bei  $30^\circ\text{C}$  bei einem Molanteil des Comonomers im Ansatz von 40% mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO erhalten wurde, aufgenommen mit verschiedenen Zeiten (10 s, 20 s) zwischen zwei Pulsen.

Die Berechnung des Comonomergehaltes erfolgte nach folgender Formel:

$$\text{Comonomergehalt}[\text{mol}\%] = \frac{2 \int \text{Verzweigungskohlenstoffatome}}{\sum \int \text{Backbonekohlenstoffatome}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot \int T_{\delta\delta}}{\sum \int (T_{\delta\delta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta} + (S_{\delta\delta}, S_{\gamma\delta}, S_{\gamma\gamma}) + S_{\beta\delta} + S_{\beta\beta})} \cdot 100$$

D.h. das Verzweigungskohlenstoffatom, das eindeutig zugeordnet werden kann und dessen Signal im NMR-Spektrum isoliert ist, wird zur Berechnung des Comonomergehaltes herangezogen. Da sich zwei Kohlenstoffatome einer Comonomereinheit im Backbone wiederfinden, wird das Integral des Verzweigungskohlenstoffatoms in obiger Gleichung mit Zwei multipliziert. Im Nenner findet sich die Summe der Integrale der Kohlenstoffatome des Backbones.

Neben der Möglichkeit des Heranziehens von IGated-Messungen mit längeren Zeiten zwischen zwei Pulsen zur Beseitigung des NOE besteht zum anderen die Möglichkeit, der NMR-Probe ein Relaxationsagens, etwa Chromacetylacetonat, zuzusetzen (vgl. Abschnitt 8.3.1).

Dieses wurde beispielhaft bei einer Probe durchgeführt und diese wurde mit einer Scanzahl von 4k mittels IGated-Technik vermessen (s. Abbildung 8.13). Im Wesentlichen hat dieses einen nennenswerten Einfluss auf das Integral des Signals der Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Seitenkette „1H“, denn das Verhältnis des Integrales dieses Signales relativ zu den Backbone-Signalen wird dadurch weiter verkleinert. Zum Vergleich wurde zudem eine Probe angesetzt, ebenfalls unter Zusetzung des Relaxationsagenzes, welche ganz gewöhnlich mit einer Zeit zwischen zwei Pulsen von 5 s  $^{13}\text{C}$ -Breitband-entkoppelt vermessen wurde. Obwohl bereits dadurch eine deutliche Verbesserung der Verhältnisse der Signalintegrale erzielt werden konnte, hat sich für die Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere die Kombination aus Zusetzung des Relaxationsagenzes Chromacetylacetonat in Kombination mit der IGated-Methode als am wirkungsvollsten zur Beseitigung des NOE erwiesen.<sup>[247]</sup> Ein zusätzliches Heraufsetzen der Zeit zwischen zwei Pulsen von 10 auf 20 s sollte hier ein vollends zufriedenstellendes Ergebnis liefern.

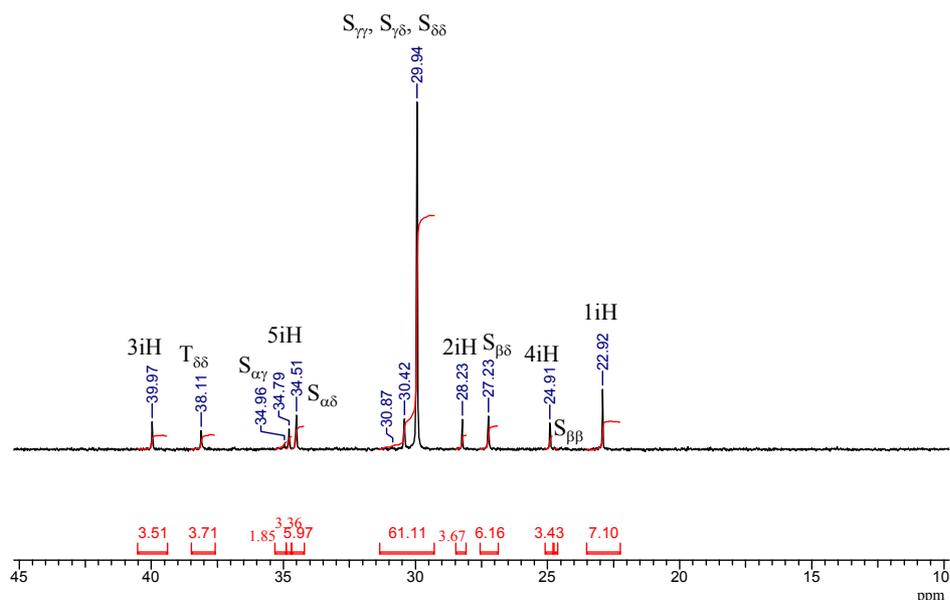


Abbildung 8.13:  $^{13}\text{C}$ -IGated-NMR-Spektrum eines bei  $X_{6\text{MHI}} = 0.40$  und  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO erhaltenen Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymers, aufgenommen mit einer Zeit von 10 s zwischen zwei Pulsen. Der NMR-Probe wurde das Relaxationsagens Chromacetylacetonat zugesetzt.

#### Bestimmung der Comonomereinbautraten bei den Ethen/1-Octen-Copolymeren

Die Signalzuordnung in den Spektren der Ethen/1-Octen-Copolymere wurde anhand diverser Veröffentlichungen zu diesen bereits gut erforschten Polymeren durchgeführt.<sup>[248-250]</sup> Eine Bestimmung des Comonomergehaltes erfolgte nach DE POOTER.<sup>[235]</sup>

DE POOTER unterteilt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Ethen/1-Octen-Copolymers in verschiedene Integrationsbereiche, deren Grenzen in Tabelle 8.14 angegeben sind.

Tabelle 8.14: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome der Ethen/1-Octen-Copolymere mit einer Einteilung in verschiedene Integrationsbereiche nach De Pooter.

$^{13}\text{C}$ $\delta$ [ppm]	Zuordnung	Bereich
41.5 - 40.5	$S_{\alpha\alpha\gamma}$	A
40.5 - 39.5	$S_{\alpha\alpha}$	B
39.5 - 37.0	$T_{\delta\delta}$	C
35.8	$T_{\beta\delta}$	D
36.8 - 33.2	$T_{\beta\delta}$ , 6H, $S_{\alpha\gamma}$ , $S_{\alpha\delta}$ , $T_{\beta\beta}$	D + E
33.2 - 25.5	3H, $S_{\gamma\gamma}$ , $S_{\gamma\delta}$ , $S_{\delta\delta}$ , 4H, $S_{\beta\delta}$ , 5H	F + G + H
28.5 - 26.5	$S_{\beta\delta}$ , 5H	H
25.0 - 24.0	$S_{\beta\beta}$	I
24.0 - 22.0	2H	P



Olefin-Copolymeren relativ niedrig waren. Der aus sterischen Gründen eher unwahrscheinliche Fall zweier aufeinanderfolgender Insertionen des höheren  $\alpha$ -Olefins ist damit anhand entsprechender Signale wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses kaum festzustellen. Eine Integration entsprechender Bereiche ist mit einem so hohen relativen Fehler belastet, dass eine darauffolgende Berechnung der Triadenverteilung keine sinnvollen Ergebnisse liefern würde.

Eine genauere Betrachtung des Spektrums hingegen liefert Aufschluss über die Blockbildung von Comonomereinheiten in der Hauptkette. So lassen sich für ein Ethen/1-Octen-Copolymer mit einer Einbaurrate von 10.4 mol% (hergestellt bei  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$ ) keine Signale, die auf 1-Octen-Dreierblöcke hindeuten, detektieren. Bei  $\delta = 40.3$  ppm ( $S_{\alpha\alpha}$ ) und  $\delta = 35.8$  ( $T_{\beta\delta}$ ) wurden allerdings kaum gegen das Rauschen abscheidbare Signale gefunden, die auf einen äußerst geringen Anteil an 1-Octen-Zweierblöcken hinweisen.

Der prozentuale Einbau des Comonomers in die Polymerkette in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung ist für das lineare und das verzweigte isomere  $\alpha$ -Olefin sehr ähnlich (Abbildung 8.15). Der Einbau des 6-Methyl-1-heptens erfolgt allerdings etwas schlechter, gegenüber den 10.4 mol% eingebautem 1-Octen bei 40 mol% des Comonomers im Ansatz und einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  wurde ein Wert von  $x_{6\text{MH1}}^* = 8.6$  mol% für das 6-Methyl-1-hepten erzielt. Dieses Verhalten, ein leicht schlechterer Einbau für das 6-Methyl-1-hepten, war aufgrund der sterischen Hinderung dieses Olefins zu erwarten, denn dieses bedeutet einen höheren energetischen Unterschied bezüglich der Insertionsbarriere eines Ethens- und eines 6-Methyl-1-hepten-Moleküls.

Mit steigender Polymerisationstemperatur ist das allgemein bei Copolymerisationen von Ethen übliche Verhalten eines geringeren Comonomereinbaus festzustellen (Abbildung 8.16). Hier sinken die Einbauraten sowohl im Falle der Ethen/6-Methyl-1-hepten- als auch der Ethen/1-Octen-Copolymere um etwa 4 mol%, wenn man die Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  auf  $60^\circ\text{C}$  erhöht, dieses bei einem Anteil des Comonomers im Ansatz von 40 mol%, so dass der Comonomergehalt des Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymers bei  $T_{\text{Poly}} = 60^\circ\text{C}$  nurmehr 5 mol% beträgt, während man für das Ethen/1-Octen-Copolymere einen Wert von  $x_{1\text{-Octen}}^* = 6.1$  mol% ermittelt.

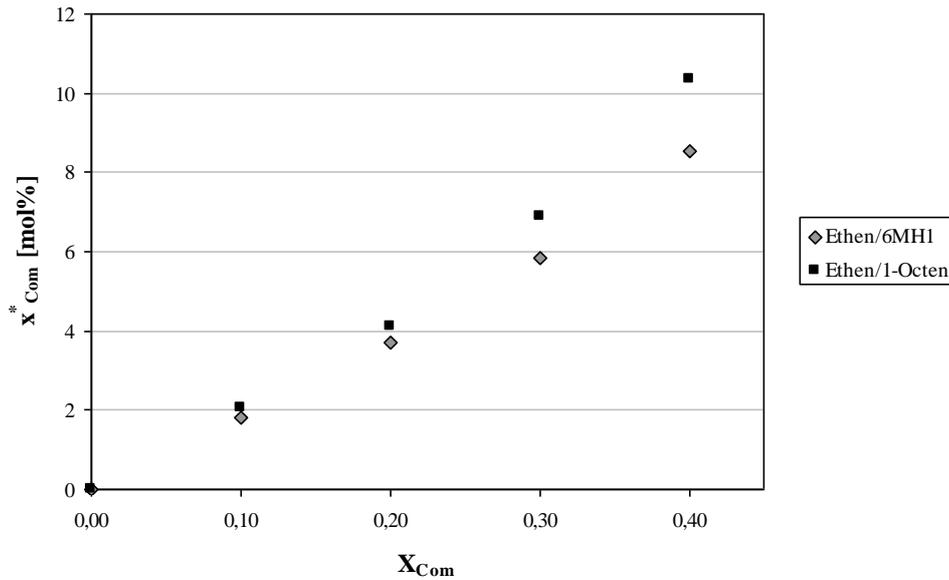


Abbildung 8.15: Comonomergehalt der hergestellten Polymere in Abhängigkeit vom Molenbruch des Comonomers im Ansatz für die Copolymerisationen von Ethen mit 1-Octen bzw. 6-Methyl-1-hepten mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

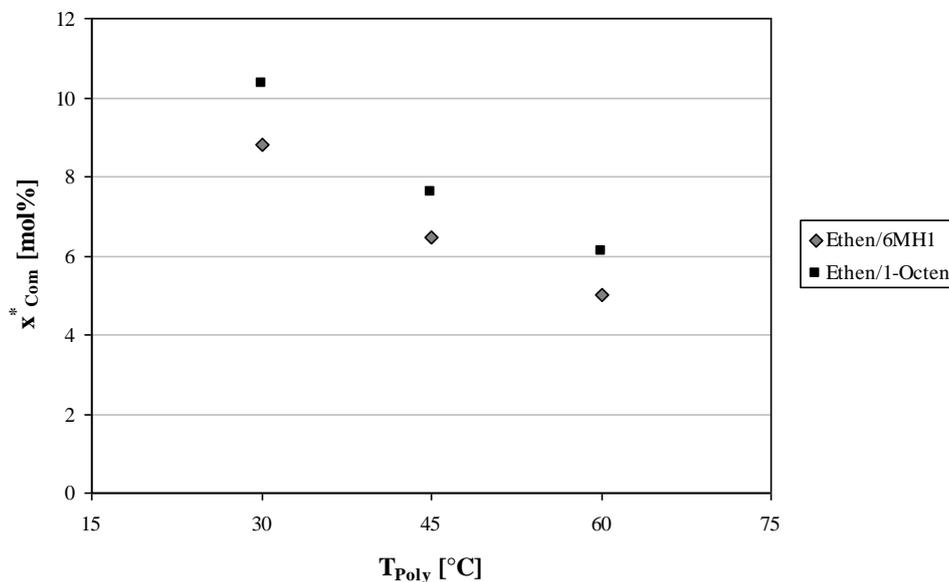


Abbildung 8.16: Comonomergehalt der hergestellten Polymere in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für die Copolymerisationen von Ethen mit 1-Octen bzw. 6-Methyl-1-hepten mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO bei einem Molenbruch des Comonomers im Ansatz von 0.40.

### 8.4.2. Aktivitäten

Wie bereits für die Copolymerisationen von Ethen mit 4-Methyl-1-penten ist auch bei der Verwendung von 6-Methyl-1-hepten als Comonomer ein Comonomereffekt zu beobachten (Abbildung 8.17), allerdings ist dieser weniger stark ausgeprägt. Zudem ist die Aktivität bereits bei einem Molenbruch des 6-Methyl-1-heptens im Ansatz von 0.20 deutlich abgesunken, auf etwa  $17\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ , während sie bei der Ethen-Homopolymerisation unter den gewählten Reaktionsbedingungen etwa  $29\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  und bei einem Molenbruch von 0.10 des Comonomers im Ansatz  $34\,400 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  beträgt. Ist für die Copolymerisationen mit 1-Hexen kein Comonomereffekt zu beobachten, so verhält es sich vollkommen anders bei den Polymerisationen mit 1-Octen, wo ein stark ausgeprägter Comonomereffekt vorliegt. Bis zu einem Molenbruch von 1-Octen im Ansatz von 0.30 erfolgt ein Aktivitätsanstieg auf beinahe  $120\,000 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ , mit höherem Anteil des Comonomers im Ansatz sinkt die Aktivität wieder. 1-Octen hat sich folglich bei den Copolymerisationen mit Ethen als das Monomer erwiesen, das insgesamt bei vergleichbaren Einbauraten zu den höchsten Aktivitäten führt.

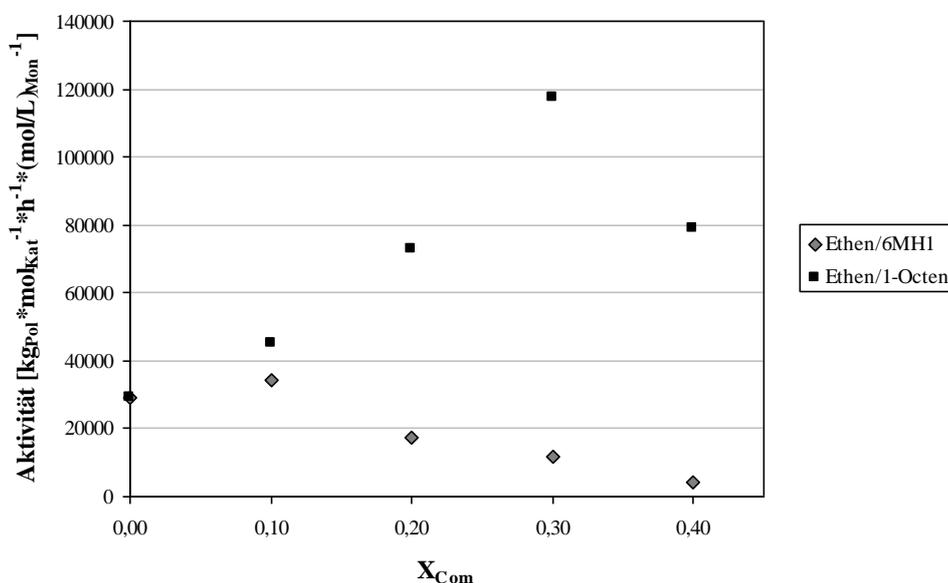


Abbildung 8.17: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung bei den bei  $30^\circ\text{C}$  mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO durchgeführten Ethen/6-Methyl-1-hepten- und den Ethen/1-Octen-Copolymerisationen.

Wie Abbildung 8.18 zu entnehmen ist, ist in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur wie bei den Copolymerisationen von Ethen mit 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen (vgl. Abbildung 8.7), so auch für die Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymerisationen ein bemerkenswerter Anstieg der Aktivitäten festzustellen.

Mit 1-Octen als Comonomer wird bei einem Molenbruch des 1-Octens im Ansatz von 0.40 und einer Polymerisationstemperatur von 60°C eine sehr hohe Aktivität von beinahe 550 000  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  beobachtet. Für die Copolymerisationen von Ethen mit 6-Methyl-1-hepten werden zwar keine so selten hohen Aktivitäten beobachtet, doch ist der Unterschied zwischen  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  beachtlich: Die Aktivität erhöht sich ca. um den Faktor 19 von 6800  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$  auf 132 300  $\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mol/L})_{\text{Mon}}^{-1}$ .

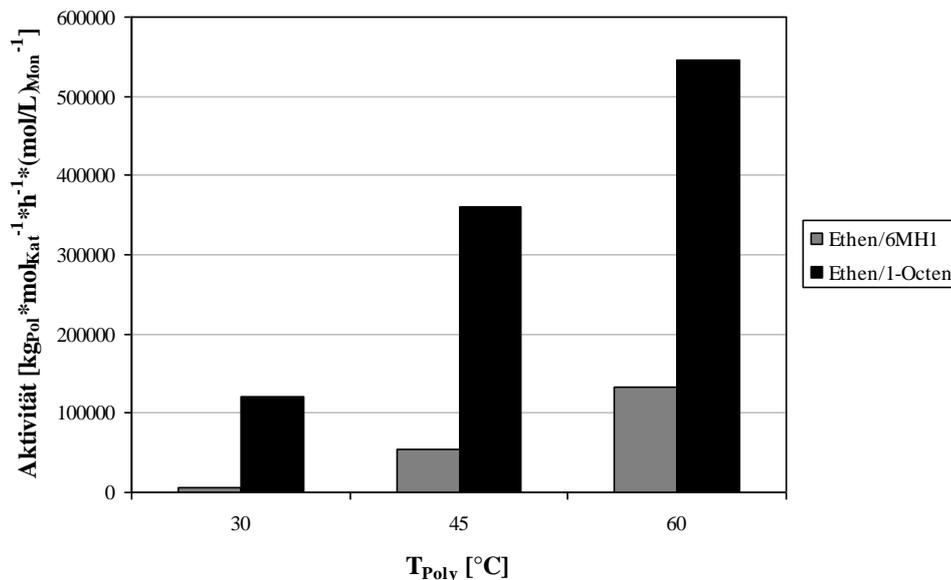


Abbildung 8.18: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für bei  $X_{\text{Com}} = 0.40$  mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO durchgeführte Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymerisationen.

### 8.4.3. Molmassen und Polydispersitäten

Betrachtet man die Molmassen in Abhängigkeit von der Ansatzzusammensetzung (Abbildung 8.19), ergibt sich der gleiche Verlauf wie bei den Copolymerisationen von Ethen mit den isomeren Hexenen: Mit steigendem Anteil des Comonomers im Ansatz ist ein deutlicher Rückgang des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes zu verzeichnen, wobei die Molmassen auch bei  $X_{\text{Com}} = 0.40$ , d.h. Einbauraten von ungefähr 9 mol% (Ethen/6-Methyl-1-

hepten-Copolymer) oder 10 mol% (Ethen/1-Octen-Copolymer), immer noch mit Werten von über 800 000 g/mol sehr hoch sind und so potentiell durch Regulation mit Wasserstoff Polymere, die einen sehr weiten Bereich an Molmassen abdecken, zugänglich sind.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Ethen/1-Octen-Copolymere bei vergleichbaren Einbauraten etwas höhere Molmassen aufweisen, wobei diese Feststellung mit Vorsicht behandelt werden sollte, da die Bestimmung der Comonomereinbauraten mittels NMR-Spektroskopie mit einem gewissen Fehler behaftet ist.

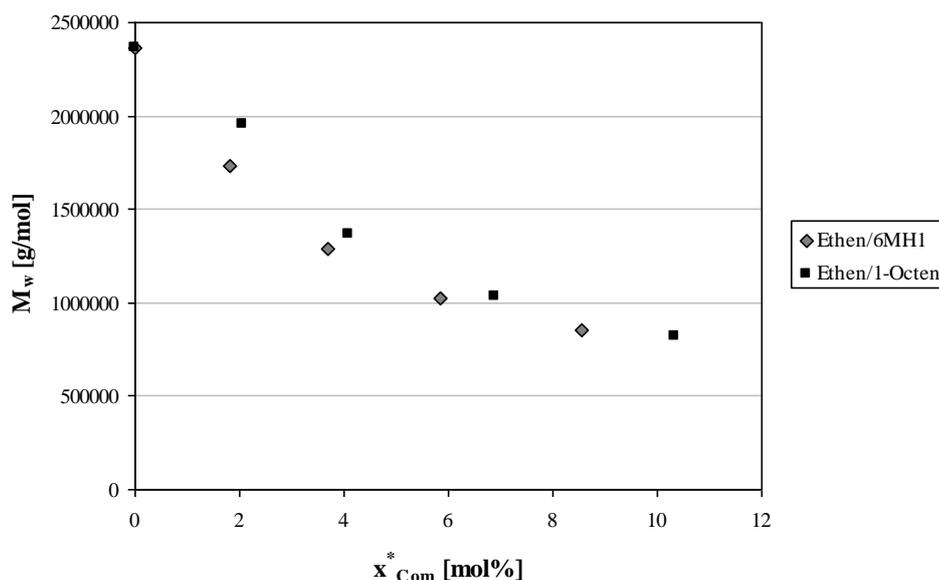


Abbildung 8.19: *Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO erhaltenen Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymere, die bei unterschiedlichen Anteilen des Comonomers im Ansatz bei  $T_{Poly} = 30^\circ C$  erhalten wurden, in Abhängigkeit vom Comonomergehalt.*

Mit steigender Polymerisationstemperatur lässt sich für die Ethen/1-Octen-Copolymere ein Anstieg der Molmassen feststellen, was im Einklang mit abnehmenden Einbauraten des 1-Octens mit steigender Polymerisationstemperatur steht, während für die Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere kein klarer Trend zu erkennen ist (vgl. Tabelle 8.12, 8.13). Für die Copolymere mit den isomeren Hexenen hingegen zeigte sich mit steigender Polymerisationstemperatur, in diesem Fall also mit abnehmendem Comonomereinbau, ein Rückgang der Molmassen, was sich durch die mit steigender Polymerisationstemperatur abnehmende Bedeutung des Unterschiedes zwischen den Aktivierungsenergien von Kettenwachstums- und Kettenabbruchreaktionen erklären lässt.

Eine Deutung dieses Ergebnisses ist aufgrund der bei verschiedenen Temperaturen erzielten unterschiedlichen Comonomereinbauraten eine mit Vorsicht zu behandelnde Angelegenheit. Wollte man beschriebenes Verhalten aufklären, wäre es sinnvoll, bei den verschiedenen Polymerisationstemperaturen Polymere mit annähernd gleichen Einbauraten herzustellen.

In Zusammenhang mit der Betrachtung der Molmassen hat sich gezeigt, dass die Polydispersitäten der Ethen/6-Methyl-1-Copolymere mit Werten bis zu 2.8 etwas höher liegen als die der Ethen/1-Octen-Copolymere, für welche  $M_w/M_n$  maximal 2.3 beträgt.

#### 8.4.4. Thermisches Verhalten

In den Tabellen 8.10 bis 8.13 ist das thermische Verhalten der erhaltenen Copolymere unter Variation ausgewählter Reaktionsparameter, d.h. in Abhängigkeit des Molenbruches des Comonomers im Ansatz bzw. der Polymerisationstemperatur, aufgeführt. Im Falle der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere konnten keine Glasübergangstemperaturen bestimmt werden, da die Glasübergänge im Thermogramm nur schwach ausgeprägt und gleichzeitig sehr lang gezogen sind.

Mit steigendem Anteil der Comonomere im Ansatz ist eine deutliche Abnahme der Schmelztemperaturen der Polymere zu beobachten. Während die Schmelztemperatur des reinen Polyethens bei 137.1°C liegt, bewirkt der Einbau von etwa 10 mol% Comonomer in das Polymer eine Absenkung der Schmelztemperatur um mehr als 70°C.

Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur hingegen bewirkt eine Zunahme der Schmelztemperaturen, da mit der Temperaturerhöhung ein verminderter Einbau der Comonomere erfolgt.

In Abbildung 8.20 sind die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen aller erhaltenen Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymere in Abhängigkeit von dem prozentualen Anteil an Comonomer im Polymer angegeben.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Beschaffenheit des Comonomers, d.h. ob selbiges linear oder verzweigt ist, bei gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome nicht unterschiedlich auf die Schmelztemperaturen auswirkt; die gleiche Einbauraten beider Comonomere bewirkt die gleiche Absenkung der Schmelztemperatur.

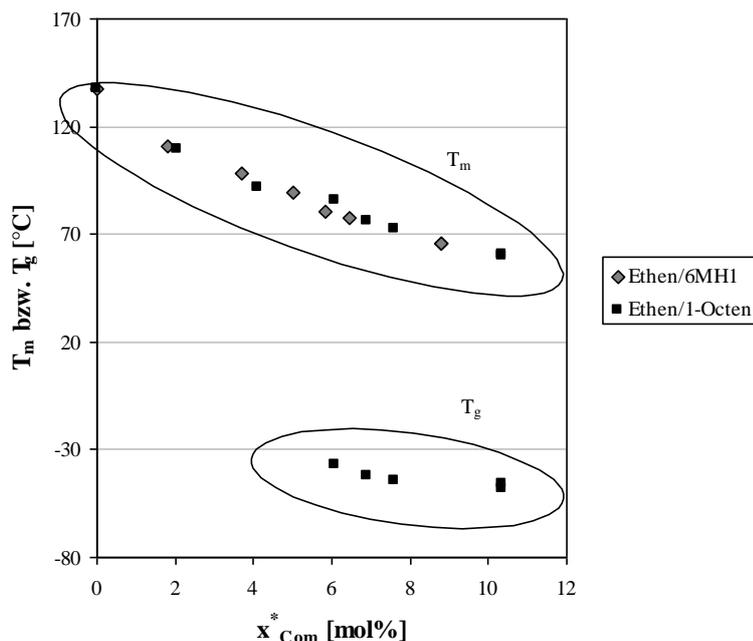


Abbildung 8.20: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**)/MAO hergestellten Ethen/6-Methyl-1-hepten- und Ethen/1-Octen-Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomergehalt.

## 8.5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen der vergleichenden Untersuchungen zur Verwendung linearer und ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigter  $\alpha$ -Olefine wurden Ethen/1-Hexen-, Ethen/4-Methyl-1-penten-, Ethen/1-Octen- und erstmals auch Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere hergestellt, mit teilweise folienähnlichem Erscheinungsbild, teilweise sehr hartem, reißfestem Charakter.

Die Polymere wurden mittels NMR-Spektroskopie, DSC und GPC bzw. Viskosimetrie charakterisiert. In diesem Zusammenhang wurde eine Signalzuordnung für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymeren als Teil einer Methode zur Bestimmung der Einbauraten des Comonomers vorgeschlagen.

Das als Katalysator gewählte Metallocen,  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (**9**), entspricht den Erwartungen bezüglich guter Aktivitäten und hoher Molmassen, durch die mit Werten von über 800 000 g/mol für nahezu alle Copolymere - im Falle der Ethen/1-Hexen-Copolymere mit einer Untergrenze von etwa 500 000 g/mol - aufgrund der Möglichkeit der Regelung der Molmasse mittels Wasserstoff ein weiter Bereich unterschiedlich verwendbarer Polymere erschlossen wird. Die Aktivitäten bei den Copolymerisationen von Ethen mit 1-Octen waren signifikant höher als bei denen mit den anderen  $\alpha$ -Olefinen. Zudem zeigte sich ein ausgeprägter Comonomereffekt unter Verwendung dieses Comonomers bei einem Anteil des

1-Octens im Ansatz von 40 mol%. Die bei den Copolymerisationen mit den anderen  $\alpha$ -Olefinen erreichten Aktivitäten waren deutlich niedriger und hierbei aufgrund eines Comonomereffektes bei geringen Molenbrüchen des Comonomers im Ansatz für die Copolymerisationen mit 4-Methyl-1-penten am höchsten. Eine Erklärung dieser Unterschiede, d.h. weshalb die Aktivitäten für 1-Octen so sichtlich aus der Reihe fallen und warum sich bei fast allen Monomeren ein Comonomereffekt ergibt, bei der Verwendung von 1-Hexen aber nicht, kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die Ursachen des Comonomereffektes sind bisher umstritten und es muss angenommen werden, dass bei den ermittelten Aktivitätsverläufen für die Copolymerisationen mit den vier  $\alpha$ -Olefinen und Ethen verschiedene Faktoren wie Viskositätsänderungen und somit Diffusionseffekte sowie die Reinheit der Monomere eine Rolle spielen. Folglich ist hierbei stets zu berücksichtigen, woher die als Comonomere verwendeten Olefine bezogen wurden. Eventuell würde eine Betrachtung der Herstellungsprozesse der verwendeten Monomere Erklärungsansätze liefern. Sinnvoll wäre es, für jedes Comonomer ein oder zwei weitere Versuchsreihen mit anderweitig erworbenen Comonomerchargen durchzuführen, um eine Bestätigung der Kurvenverläufe als generell für diese Comonomere gültig zu erhalten.

Bemerkenswert ist die enorme Aktivitätserhöhung in allen untersuchten Fällen der Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation, wenn man die Temperatur erhöht, so dass teilweise eine Verzwanzigfachung der Werte erreicht wird.

Während 6-Methyl-1-hepten gegenüber 1-Octen nur geringfügig schlechter eingebaut wird, ist der Unterschied zwischen 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen größer. Eine Erklärung ist darin zu sehen, dass sich hier die Methylverzweigung des 4-Methyl-1-pentens sterisch noch stärker aufgrund der kürzeren Kette und der somit größeren Nähe der Verzweigung zur Doppelbindung bemerkbar macht, so dass ein verminderter Einbau resultiert. Es ist anzunehmen, dass nicht nur die Koordination eines solchen Monomers an das aktive Zentrum gehindert ist, sondern dass nach Insertion einer solchen Einheit zudem die Annäherung eines Ethen-Moleküls zur Insertion wesentlich wahrscheinlicher ist als die eines weiteren sterisch gehinderten Olefin-Moleküls, d.h. das wachsende Ende der Polymerkette selbst nimmt Einfluss. Es lassen sich zudem zwei Tendenzen feststellen, dieses auch unter Heranziehen der Ergebnisse zu den Ethen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen<sup>[179]</sup>: Für die ( $\omega$ -1)-Methyl-verzweigten  $\alpha$ -Olefine gilt, dass diese umso schlechter insertiert werden, je kürzer sie sind, was sich auf die sterische Hinderung durch die Verzweigung zurückführen lässt. Für die 1-Olefine ohne Verzweigung hingegen wurde beobachtet, dass sie umso besser insertiert

werden, je kürzer sie sind, weil wiederum aus der Kette des Olefins an sich eine sterische Hinderung herrührt.

Betrachtet man die Schmelztemperaturen der erhaltenen Polymere, so stellt man fest, dass nicht nur zwischen den isomeren  $\alpha$ -Olefinen, sondern zwischen allen vier untersuchten  $C_6$ - und  $C_8$ -Olefinen kein nennenswerter Unterschied besteht, was deren Einfluss auf die Schmelztemperaturen bei gleichen Einbauraten betrifft.

Die Unterschiede sind so marginal, dass Aussagen über Tendenzen schwierig sind und die folgenden Feststellungen mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln sind. Es hat den Anschein, dass leicht geringere Einbauraten des verzweigten Comonomers erforderlich sind, um dieselbe Erniedrigung der Schmelztemperatur wie durch Einbau des linearen  $\alpha$ -Olefins zu erreichen. Zudem gilt, dass von den Monomeren mit weniger Kohlenstoffatomen ( $C_6$ ), d.h. 4-Methyl-1-penten und 1-Hexen, mehr Einheiten insertiert werden müssen, um den gleichen Effekt bezüglich der Absenkung der Schmelztemperatur zu erzielen wie mit den  $C_8$ -Monomeren.

Neben den Schmelztemperaturen sind bei Untersuchung des thermischen Verhaltens der Polymere die Glasübergangstemperaturen von Interesse. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperaturen der Ethen/1-Hexen-Copolymere um einige Grad Celsius niedriger liegen als die der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere. Zudem konnten für erstgenannte Glasübergänge erst bei um 2 mol% höheren Einbauraten bestimmt werden.

Die erstellten Versuchsreihen bestätigen bekannte Zusammenhänge und aufgrund der möglichst analogen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des gleichen Katalysators liefern sie miteinander vergleichbare Daten. Wegen der geringen Unterschiede bezüglich des thermischen Verhaltens der synthetisierten Copolymere wäre eine genauere Betrachtung mechanischer, aber auch physikalischer Größen, wie der Dichte, Permeabilität oder aber der Zugfestigkeit etc. der nächstliegende Schritt, denn hier sollte sich die Verwendung einerseits linearer, andererseits isomerer verzweigter Monomere deutlich bemerkbar machen. Einzelne Ergebnisse hierzu sind zwar in der Literatur zu finden, doch fehlt ein Vergleich von Polymeren, die unter möglichst gleichen Bedingungen erhalten wurden.

Eine Zunahme der Seitenkettenlänge und Vorhandensein einer Verzweigung sollten die Permeabilität erhöhen und die Dichte erniedrigen, wobei TINCUL gleichzeitig auf eine erhöhte Schlagfestigkeit der Copolymere, welche die verzweigten Comonomere enthalten, hinweist.<sup>[178]</sup>

## 9. EXPERIMENTELLER TEIL

### 9.1. Allgemeines

Aufgrund der hohen Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit des verwendeten Methylaluminoxans und der Katalysatorkomplexe war die Arbeit unter einer Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik, hier unter Argon, und die Verwendung der Gloveboxtechnik (MBraun LabMaster 130) erforderlich. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mit einem Heißluftgebläse unter Vakuum ausgeheizt und mehrmals mit Argon gespült. Für die Überführung von Flüssigkeiten bzw. Katalysatorlösungen in den Reaktor wurden Perfectum<sup>TM</sup>- und Hamilton-Spritzen verwendet. Spritzen und Kanülen wurden zu Beginn stets mindestens neun Mal gespült.

### 9.2. Chemikalien

#### *Inertgas*

Argon, verwendet als Inertgas, wurde von der Firma Linde in einer Reinheit von 99.996% bezogen und zur weiteren Reinigung durch eine Oxisorp-Patrone der Firma Messer Griesheim geleitet.

#### *Lösungsmittel*

Das für Polymerisationen und Stammlösungen benötigte Toluol wurde von der Firma Merck in einer Reinheit von 99.5% bezogen. Es wurde für mindestens drei Tage über Kaliumhydroxid-Plätzchen gelagert, filtriert und entgast, bevor es im Argon-Gegenstrom in einen 4 l-Toluolvorratsbehälter gefüllt wurde. Von diesem aus wurde das Toluol über zwei Säulen (700 x 60 mm) geleitet.

Die erste Säule enthielt Molekularsieb 4 Å zur Entfernung von Wasserspuren, die zweite Säule war zur Entfernung von Schwefel- und Sauerstoffspuren mit dem Kupferkatalysator R3-11 der BASF befüllt.

1,2,4-Trichlorbenzol für die GPC-Proben wurden von der Firma Merck in einer Reinheit von 98 % bezogen.

1,1,2,2-Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> (Deuterierungsgrad 99 %) als Lockmittel und Hexachlor-1,3-butadien in einer Reinheit von über 97 % als Lösungsmittel für die NMR-Proben wurden von der Firma Deutero bzw. der Firma Fluka (über Aldrich) bezogen.

Decahydronaphthalin (Decalin) als Lösungsmittel für die Viskosimetrieproben wurde von der Firma Merck bezogen und zur Reinigung destilliert.

### *Monomere*

Die Monomergase Ethen (99.8%, Firma Linde) und Propen (> 99.8%, Firma Messer; > 99.95%, Firma Messer) wurden ähnlich dem Toluol zur weiteren Reinigung über zwei Säulen (2000 x 50 mm) geleitet. Zur Entfernung von Wasserspuren war die erste Säule mit Molsieb 3 Å befüllt, die zweite wiederum mit dem Kupferkatalysator R3-11 der BASF.

1-Buten von der Firma Gerling, Holz & Co (99.6%) wurde für die Polymerisationen mit den Katalysatoren (4) und (5) verwendet. Für die Polymerisationen mit dem Chrom-Komplex (6) wurde 1-Buten von der Firma Fluka in einer Reinheit von 99% ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3-Methyl-1-buten (etwa 100 g) in einer Reinheit von 99.5% von der Firma Aldrich wurde in einen eisgekühlten Kolben einkondensiert, 4h mit TIBA (15 ml) gerührt und anschließend in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Lecture-Bottle einkondensiert.

Die flüssigen Monomere 1-Hexen (>99%, Firma Aldrich), 1-Octen (98%, Firma Aldrich) und 4-Methyl-1-penten (>97%, Firma Fluka) wurden entgast und in einem Kolben unter Argon über Molekularsieb 4 Å gelagert. 6-Methyl-1-hepten wurde von der Firma Evonik Oxeno GmbH zur Verfügung gestellt. Der Anteil an endständigen gegenüber internen Doppelbindungen wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Er betrug etwa 92%.

Norbornen wurde in einer Reinheit von >95% von der Firma Fluka bezogen, 2 Tage lang mit TIBA (5 ml pro 100 g Norbornen) in Toluol bei 50°C gerührt und dann abdestilliert. Das Norbornen wurde als toluolische Lösung in einer Konzentration von 6 bis 7 mol/L verwendet. Die Konzentration der Lösung wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### *Methylaluminoxan*

Der Cokatalysator Methylaluminoxan wurde als 10%ige toluolische Lösung von der Firma Crompton bezogen.

Die Lösung wurde über eine D4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Trimethylaluminium wurden bei 40°C im Vakuum abkondensiert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde zwei Tage lang im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend in der Glovebox aufbewahrt. Das MAO wurde als Feststoff eingesetzt.

### *Komplexverbindungen*

Die sechs Chrom-Komplexe (1-6) wurden von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellt. Abgesehen von dem fernblauen Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex (5) handelte es sich um dunkelgrüne Feststoffe, die mehr oder minder löslich in Toluol waren. Die

toluolischen Katalysatorlösungen bzw. -suspensionen wurden daher vor Verwendung intensiv mittels eines Magnetrührers gerührt. Die Ergebnisse der Polymerisationen waren ebenso gut reproduzierbar wie bei Verwendung vollständig löslicher Katalysatoren. Zur beispielhaften Herstellung von  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (**6**) sei auf das Patent WO2001012641<sup>[252]</sup> verwiesen.

Die Basell Polyolefin GmbH selbst hat bei Polymerisationsversuchen vor Einbringen der Katalysatorlösung in den Reaktor diese auf 75°C erwärmt, um eine homogene Lösung zu erhalten.

[Isopropyliden-(1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(9- $\eta^5$ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid (**7**)<sup>[253]</sup> und *rac*-[Isopropyliden-*bis*-(1- $\eta^5$ -indenyl)]-zirkoniumdichlorid (**8**)<sup>[254]</sup> wurden im Arbeitskreis von Prof. Kaminsky nach Literaturvorschrift synthetisiert.

[Diphenylmethyl-(1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(9-(2,7-di<sup>tert</sup>butyl)- $\eta^5$ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid (**9**) wurde erstmals von A. Hopf im Arbeitskreis von Prof. Kaminsky hergestellt.<sup>[255]</sup>

Aufgrund der unter Lichteinfluss stattfindenden Isomerisierung dieses Katalysators wurde der Kolben mit dessen toluolischer Lösung unter Ausschluss von Licht durch Umwickeln des Schlenkkolbens mit Aluminiumfolie aufbewahrt. Zudem wurde alle zwei bis drei Tage eine neue Katalysatorlösung angesetzt.

## 9.3. Sicherheit und Entsorgung

Tabelle 9.1: Sicherheitsdaten zu den verwendeten Chemikalien. <sup>[256,257]</sup>

	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze
<b>Lösungsmittel</b>			
Aceton	F, X <sub>i</sub>	11-36-66-67	9-16-26
Decalin	C, N	20-34-51/53	26-36/37/39-45-61
Ethanol	F	11	7-16
Hexachlor-1,3-butadien	T	24/25-34-40	26-36/37/39-45
Propan-2-ol	F, X <sub>i</sub>	11-36-67	7-16-24/25-26
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d <sub>2</sub>	T <sup>+</sup> , N	26/27-51/53	38-45-61
Toluol	F, X <sub>n</sub>	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62
1,2,4-Trichlorbenzol	X <sub>n</sub> , N	22-36/38-50/53	61
<b>Gase</b>			
Argon		-	9-23
1-Buten	F <sup>+</sup>	12	9-16-33
Ethen	F <sup>+</sup>	12	9-16-23
3-Methyl-1-buten (Sdp. 20°C)	F <sup>+</sup> , X <sub>n</sub>	12-36/37/38-65	16-26-62
Propen	F <sup>+</sup>	12	9-16-33
<b>Flüssige Monomere</b>			
1-Hexen	F, X <sub>n</sub>	11-65	9-16-29-33-62
6-Methyl-1-hepten	F, X <sub>n</sub> , N	11-36/38-51/53-65	9-16-33-61-62
4-Methyl-1-penten	F	11	16-23.2-24/25
Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)	F	11	9-16-33
1-Octen	F, X <sub>n</sub> , N	11-36/38-51/53-65	9-33-61-62
<b>sonstige Chemikalien</b>			
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol		53	61
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Methylaluminooxan	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Salzsäure >25%	C	34-37	26-36/37/39-45
Triisobutylaluminium (TIBA)	F, C	11-14-17-34-48/20	16-26-36/37/39-43-45

Bei allen verwendeten Katalysatoren, d.h. bei den Metallocenen und Halbsandwich-Chrom-Komplexen, handelt es sich um nicht vollständig geprüfte Stoffe.

Die Entsorgung und die Handhabung der Chemikalien erfolgte entsprechend den gesetzlichen Bestimmungen nach dem Chemikaliengesetz (ChemG) <sup>[258,259]</sup> und der Gefahrstoffverordnung <sup>[260,261]</sup>. Halogenfreie und halogenhaltige Lösungsmittel wurden getrennt in die vorgesehenen Sammelbehälter gegeben, um anschließend von einem Entsorgungsunternehmen verwertet zu werden.

Kontaminierte Betriebsmittel, kontaminierter Glasbruch sowie Filtermassen wurden ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehältnisse gegeben und der fachgerechten Entsorgung

zugeführt. Die Entsorgung der pyrophoren Aluminiumalkyle erfolgte unter Argonatmosphäre durch Verdünnung mit Toluol und anschließender vorsichtiger Umsetzung mit Propan-2-ol, dann mit Ethanol, Wasser und verdünnter Salzsäure. Nach Trennung der organischen von der wässrigen Phase wurden diese getrennt entsorgt.

#### 9.4. Polymerisationsapparatur

Abbildung 9.1 (Zeichnung nach J. KIESEWETTER<sup>[262]</sup>, bearbeitet) gibt den Aufbau des für alle Polymerisationen verwendeten Reaktors wieder.

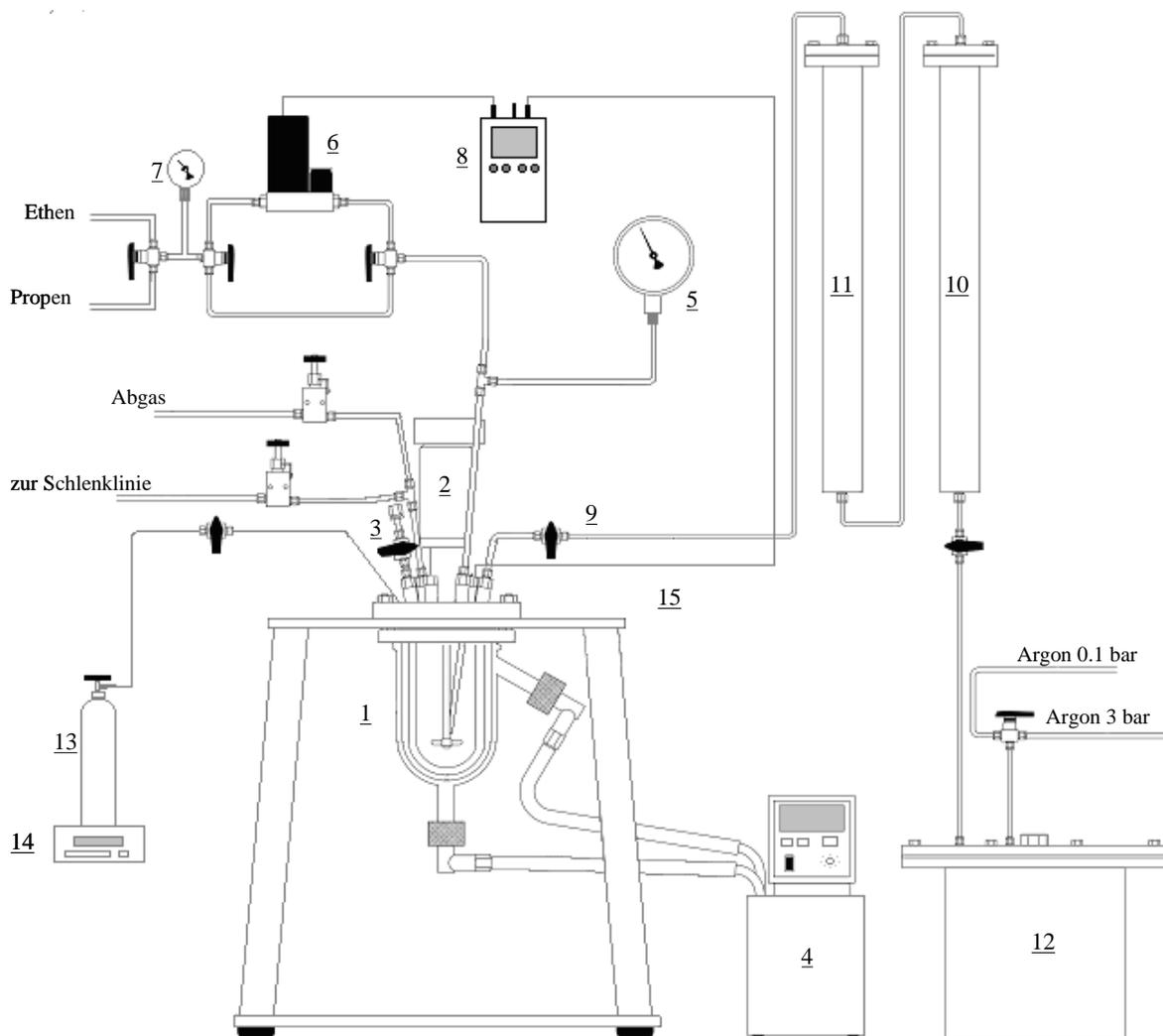


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des verwendeten Polymerisationsreaktors. (1) Glasautoklav mit Temperiermantel, (2) Rührmotor mit Impellerrührer, (3) Septum-gedichtetes Kugelventil, (4) Thermostat, (5) Manometer, (6) Massenflusscontroller, (7) Druckminderer, (8) Datenlogger, (9) Toluol-Linie, (10) Toluol-Reinigungssäule mit Molekularsieb, (11) Toluol-Reinigungssäule mit Kupfer-Katalysator, (12) Toluol-Vorratsbehälter, (13) Lecture-Bottle, (14) Waage.

Es handelt sich hierbei um einen 1L Glasautoklaven (BEP280) der Firma Büchi (1) aus Borosilikatglas, der sich durch Stahlverschraubungen gasdicht an der Edelstahldeckelplatte, welche diverse Anschlüsse aufweist, verschrauben lässt. Zum Personenschutz im Falle von Explosionen ist der Autoklav mit einem Edelstahlgestell umgeben, welches mit abnehmbaren Polycarbonatscheiben versehen ist. Laut Herstellerangabe ist in diesem Reaktor bei Drücken bis zu 6 bar gasdicht zu arbeiten.

Zur Temperierung des Reaktorraumes ist der Glasautoklav mit einem Temperiermantel umgeben, welcher an einen Thermostaten (4) angeschlossen ist. Dieses System ermöglicht es, die gewünschte Temperatur während der Polymerisation bis auf eine Abweichung von etwa 0.5°C konstant zu halten.

Die Durchmischung erfolgt mittels eines durch Magnetkupplung indirekt angetriebenen Impellerrührers (2) mit 500 U/min.

Der Druck im Reaktorinnenraum kann anhand eines Manometers (5) verfolgt werden.

Das entgaste Toluol wird unter Argon in einem 4L Vorratsbehälter (12) gelagert, von dem aus es über eine Edelstahlleitung mit Argondruck zu den Reinigungssäulen geleitet wird. Die erste Säule (10) beinhaltet Molekularsieb 4 Å zur Entfernung von Wasserspuren, die zweite (11) ist mit dem Kupferkatalysator R3-11 der BASF zur Entfernung weiterer sauerstoff- oder schwefelhaltiger Katalysatorgifte befüllt.

Die Befüllung des Reaktors mit Toluol erfolgt über eine Edelstahlleitung (9), die direkt mit den Reinigungssäulen verbunden ist.

Ethen oder Propen können während der Reaktion aufgrund des Aufbaus kontinuierlich nachdosiert werden. Die Einstellung des gewünschten Druckes erfolgt über einen Druckminderer (7). Ethen bzw. Propen können über einen Bypass direkt in den Reaktor geleitet werden, was beim Sättigen der Reaktionslösung mit dem jeweiligen Monomer zu einer bedeutenden Zeitersparnis führt.

Zur Überprüfung des Abschlusses der Sättigung und zur Verfolgung des Monomerverbrauches während der Polymerisation wird das Monomer über einen Massenflussregler (Brooks, 5850TR, maximaler Durchfluss: 200 ml/min) (6) geleitet, der mit einem Ahlborn Almemo 2390-5 Datenlogger (8), welcher wiederum die erhaltenen Messwerte an einen PC weiterleitet, verbunden ist. Der Datenlogger empfängt zudem über einen angeschlossenen Heizfühler (15) Werte für die Temperatur im Reaktorinnenraum.

Bei gewünschter Verwendung eines anderen gasförmigen Monomers als Ethen oder Propen kann eine entsprechende Lecture-Bottle (13) angeschlossen werden, wobei die gewünschte Menge über Gewichtskontrolle mittels einer unter der Flasche stehenden Waage (14)

einkondensiert wird. Hierbei muss eine Spirale zwischen der Edelstahlleitung zum Reaktor und der Lecture-Bottle installiert sein, um sonst aufgrund der Rührerbewegung auftretende starke Schwankungen der Werte zu vermeiden. Eine Nachdosierung aus der Lecture-Bottle während der Polymerisation ist nicht möglich.

Zum Starten der Polymerisation wird Katalysatorlösung durch ein Septum-gedichtetes Kugelventil (3) eingespritzt. Es ist zudem eine weitere verschraubbare Öffnung zum Reaktor vorhanden, um den Reaktor mit MAO und gegebenenfalls flüssigen Monomeren im Argon-Gegenstrom zu beschicken. Monomere außer Ethen und Propen können während der Polymerisation nicht nachdosiert werden. Bei den Copolymerisationen wurde daher der Umsatz des Comonomers nach Möglichkeit gering (< 5%) gehalten, um ein annähernd konstantes Comonomerverhältnis zu gewährleisten.

## 9.5. Standardisierte Polymerisationsdurchführung

Je nach verwendetem Monomer bzw. Monomeren war es erforderlich, von dem Standardablauf einer Polymerisationsdurchführung ein wenig abzuweichen.

Im Folgenden finden sich daher Beschreibungen zur allgemeinen Durchführung der diversen ausgeführten Homo- und Copolymerisationen, die stets dem jeweiligen Schema - lediglich unter Variation der Polymerisationstemperatur, Monomerkonzentrationen und gegebenenfalls MAO-Mengen - folgten.

### 9.5.1. Ethen- oder Propen-Homopolymerisation

Vor jeder Polymerisation wurde der Autoklav mindestens 1 h bei 95°C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und dabei mehrmals mit Argon gespült. Nach Einstellen der gewünschten Versuchstemperatur erfolgte die Befüllung mit 200 mg (bzw. 300 oder 400 mg) MAO, ein kurzes Nachevakuiieren und anschließend die Befüllung mit 200 mL Toluol. Es wurde mit dem gewünschten Propendruck (Ethendruck) gesättigt und die Polymerisation durch Injizierung der toluolischen Katalysatorlösung mittels einer gasdichten Spritze durch Einspritzen durch das Septum gestartet.

Die Nachdosierung des Propens (Ethens) während der Polymerisation erfolgte mittels eines Druckminderers, wobei der Propenverbrauch (Ethenverbrauch) über einen an einen Rechner angeschalteten Massenflussregler kontrolliert werden konnte.

Der Polymerisationsabbruch erfolgte durch Unterbrechung der Propenzufuhr (Ethenzufuhr), Zerstörung des Katalysators durch Einspritzen von Ethanol und Ablassen des Überdrucks.

Die Reaktionslösung wurde in ein Becherglas überführt.

### **9.5.2. 1-Buten-Homopolymerisation**

Zur Durchführung einer 1-Buten-Polymerisation wurde im Reaktorinnenraum nach dessen Beschickung mit MAO und Toluol ein Unterdruck hergestellt. Durch diesen wurde nach Öffnung entsprechender Ventile das 1-Buten aus der Lecture-Bottle in den Reaktorinnenraum gezogen, wobei die gewünschte Menge über Kontrolle des Gewichtes der Lecture-Bottle über eine Waage dosiert wurde. Mit Argon wurde wieder der Normaldruck hergestellt. Anschließend wurde die Polymerisation durch Einspritzen der toluolischen Katalysatorlösung gestartet.

Eine Kontrolle des Monomerverbrauches war folglich nicht möglich, da der Versuchsaufbau eine Nachdosierung des Monomers entsprechend seinem Verbrauch nicht ermöglichte.

Die Polymerisation wurde durch Einspritzen von Ethanol beendet.

### **9.5.3. Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisation**

Der Reaktor wurde mit 400 mg MAO und 200 ml Toluol befüllt. Anschließend wurde im Autoklaven ein Unterdruck hergestellt. Über Gewichtskontrolle wurde die gewünschte Menge des 3-Methyl-1-butens im Toluol gelöst, bevor wieder mit Argon der Normaldruck hergestellt wurde. Es wurde mit dem gewünschten Propendruck gesättigt und die Polymerisation durch Injizierung der toluolischen Metallocenlösung gestartet.

Die Nachdosierung des Propens während der Polymerisation erfolgte mittels eines Massenflusscontrollers, wobei der Propenverbrauch über einen an jenen und an einen Rechner angeschlossenen Datenlogger kontrolliert werden konnte. Da die Apparatur kein kontinuierliches Nachdosieren des Comonomers gestattet, wurden die Polymerisationsbedingungen so gehalten, dass der Umsatz an 3-Methylbuten nicht mehr als etwa 5 % betrug.

Der Polymerisationsabbruch erfolgte durch Unterbrechung der Propenzufuhr, Zerstörung des Katalysators durch Einspritzen von Ethanol und Ablassen des Überdruckes.

### **9.5.4. Copolymerisation von Ethen oder Propen mit flüssigen Monomeren**

Der Reaktor wurde im Argongegenstrom mit 200 mg MAO (an dieser Stelle wurde nachevakuiert) und der gewünschten Menge an Comonomer – d.h. 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen oder 6-Methyl-1-hepten bzw. Norbornen - im Argon-Gegenstrom befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Lösungsvolumen von 200 mL aufgefüllt. Nach Einstellung der gewünschten Polymerisationstemperatur wurde mit dem gewünschten Ethen- bzw. Propendruck gesättigt und die Polymerisation durch Injizierung der toluolischen

Katalysatorlösung mittels einer Hamilton-Spritze durch Einspritzen durch das Septum gestartet.

Die Nachdosierung des Ethens bzw. des Propens je nach Verbrauch während der Polymerisation erfolgte über einen Massenflusscontroller, über welchen der Ethen- bzw. der Propenverbrauch mittels eines mit dem Datenlogger verbundenen PCs kontrolliert werden konnte.

Der Polymerisationsabbruch erfolgte durch Unterbrechung der Ethen- bzw. Propenzufuhr, Zerstörung des Katalysators durch Ethanolzugabe und Ablassen des Überdrucks.

## 9.6. Polymeraufarbeitung

Zum Herauslösen von Katalysatorresten wurde die Reaktionslösung über Nacht in einer Lösung aus konzentrierter Salzsäure, Ethanol und Wasser im Mischungsverhältnis 1:2:7 gerührt. Anschließend wurde mit 5%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und schließlich durch dreimaliges Waschen mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen. Die toluolunlöslichen Polymere wurden über einen Büchnertrichter mit einer an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Saugflasche abfiltriert. Im Falle von toluollöslichen Polymeren oder solchen, die sich beim Abfiltrieren als problematisch erwiesen, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Alle Polymere wurden bis zur Massenkonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

## 9.7. Polymeranalytik

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie*

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Avance Ultrashield-400 Spektrometer der Firma Bruker bei 400.15 MHz aufgenommen.

Zur Probenvorbereitung wurden mindestens 20 mg Polymer in reinem 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> in einem 5 mm Probenröhrchen gelöst. Die Proben wurden je nach Löslichkeit der Polymere bei Raumtemperatur oder 100°C vermessen.

In Tabelle 9.2 sind die Mess-Parameter für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren angegeben.

Tabelle 9.2: Parameter der  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen.

<b>NMR-Röhrchen</b>	Durchmesser 5 mm
<b>Polymer</b>	mindestens 20 mg
<b>Lösungsmittel</b>	1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$
<b>Frequenz</b>	400.15 MHz
<b>Messtemperatur</b>	RT oder 100°C
<b>Scanzahl</b>	128
<b>Pulswinkel</b>	20°
<b>Zeit zwischen zwei Pulsen</b>	1 s
<b>Sweep-Weite</b>	8278 Hz

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Avance Ultrashield-400 der Firma Bruker mit einem 10 mm Probenkopf bei 100°C aufgenommen. Die genauen Messbedingungen sind in Tabelle 9.3 angegeben.

Zur Probenvorbereitung wurden jeweils etwa 200 mg Polymer eingewogen, welche in einem NMR-Röhrchen (Wilmad 513-5-PP-8) mit 10 mm Durchmesser in 2.5 mL Hexachlor-1,3-butadien und 0.5 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  als interner Standard gelöst wurden.

Die chemische Verschiebung wurde demnach auf Tetrachlorethan- $d_2$  bei  $\delta = 74.24$  ppm bezogen.

Die Spektren-Auswertung erfolgte mittels des Programmes SpecView (Version 3.50) von ACD.

Tabelle 9.3: Parameter der verschiedenen durchgeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen.

	$^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt	DEPT	IGated
<b>Pulsprogramm</b>	Waltz16	dept135	IGated100
<b>NMR-Röhrchen</b>	Durchmesser 10 mm	Durchmesser 10 mm	Durchmesser 10 mm
<b>Polymer</b>	ungefähr 200 mg	ungefähr 200 mg	ungefähr 200 mg
<b>Lösungsmittel</b>	2.5 mL Hexachlor-1,3-butadien	2.5 mL Hexachlor-1,3-butadien	2.5 mL Hexachlor-1,3-butadien
<b>Frequenz</b>	100.62 MHz	100.62 MHz	100.62 MHz
<b>Messtemperatur</b>	100°C	100°C	100°C
<b>Scanzahl</b>	2048	2048	4096
<b>Pulswinkel</b>	60°	135°	60°
<b>Zeit zwischen zwei Pulsen</b>	5 s	5 s	10 s
<b>Sweep-Weite</b>	25126 Hz	23981 Hz	25126 Hz

Wurden weitere Parameter bei den NMR-Messungen variiert, finden sich im Hauptteil der vorliegenden Arbeit entsprechende Anmerkungen.

### DSC

Zur Bestimmung der Schmelztemperaturen und Glasübergangstemperaturen stand ein Mettler Toledo DSC 821<sup>e</sup>-Gerät zur Verfügung.

Es erfolgte eine Fünfpunktkalibrierung mit *n*-Heptan ( $T_m = -90.6^\circ\text{C}$ ), Quecksilber ( $T_m = -38.8^\circ\text{C}$ ), Gallium ( $T_m = 29.8^\circ\text{C}$ ), Indium ( $T_m = 156.6^\circ\text{C}$ ) und Zink ( $T_m = 419.5^\circ\text{C}$ ).

Zur Vorbereitung der Messungen wurden je 7 - 10 mg des Polymers in ein Aluminiumpfännchen eingewogen.

Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  in einem Bereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+200^\circ\text{C}$  vermessen. Von den durch zweimaliges Aufheizen erhaltenen Daten wurden die des zweiten Aufheizens verwendet. Im Falle nur schwach ausgeprägter Glasübergänge wurden die Proben nochmals mit einer langsameren Aufheizrate ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) vermessen.

Zur Auswertung der Thermogramme diente die Software STARE, Version 8.01, der Firma Mettler Toledo.

Bei der DSC wird im Thermogramm die spezifische Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  als Funktion der Temperatur gemessen.

Hierbei gilt folgende Relation:

$$c_p(t) = \frac{Q(t)}{T}$$

Die Probe und die Referenzsubstanz befinden sich zur Messung in einem Blockofen, welcher durch Zufuhr der Wärmemenge  $Q_1$  mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt wird.

Bei Zustandekommen einer Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Vergleichssubstanz wird diese sofort durch Zufuhr zusätzlicher Wärme  $Q_2$  kompensiert.

Diese Wärmemenge ist dem Unterschied der spezifischen Wärmen von Probe und Referenzsubstanz proportional. Im Thermogramm werden Schmelzvorgänge durch einen endothermen Peak wiedergegeben, Glasübergänge zeigen sich in Stufen. Zwischen dem Integral des Schmelzpeaks und der Schmelzenthalpie besteht ein proportionaler Zusammenhang.

Mit dem Aufheizen der Probe erfolgt eine Abnahme der Kristallinität des polymeren Werkstoffes. Der Schmelzpunkt ist erreicht, wenn die Probe vollständig aufgeschmolzen ist.<sup>[264]</sup>

### GPC 1

Für die Messung der Molmassen und Ermittlung von  $M_w/M_n$  stand zeitweise das Hochtemperatur-GPC-Gerät Alliance GPC 2000 der Firma Waters (drei HT-Säulen mit den

Durchmessern 100  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und 100 nm und den Porengrößen  $10^6$ ,  $10^4$  und  $10^3$  Å) mit angeschlossenem Visko-Detektor und Brechungsindex-Detektor zur Verfügung. Die Kombination dieser beiden Detektoren gestattet die Berechnung der Mark-Houwink-Konstanten  $K$  und  $\alpha$  für jedes Polymer.

Da die GPC keine Absolutmethode ist, war eine Kalibrierung mit Polymeren enger Molekulargewichtsverteilung (Polystyrol-, Polyethen-, Polypropenstandards der Firma PSS) erforderlich.

Zur Probenvorbereitung wurden 5-7 mg der Probe eingewogen und über Nacht bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank in 1,2,4-Trichlorbenzol, der mobilen Phase, gelöst. Als Stabilisator wurde 1 % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol hinzugefügt.

Die Messungen wurden bei  $140^\circ\text{C}$  und einem Fluss von 1 mL/min durchgeführt.

Die Auswertung der Signale zur Bestimmung von Zahlen- und Gewichtsmittel der molaren Massen und der Polydispersitäten erfolgte mittels der Software Waters Millennium32 Version 3.20.

### GPC 2

Aufgrund eines mehrmonatigen Defektes des GPC-Gerätes wurden die Proben im Falle der Ethen/1-Hexen- und Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymere sowie der Ethen/1-Octen- und Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymere an die Firma PSS zur Auftragsmessung geschickt; die Analysenbedingungen differieren folglich.

Es wurde eine Kalibrierkurve mit Polystyrol-Standards erstellt.

Die eingewogenen Proben wurden in 3 mL 1,2,4-Trichlorbenzol über eine Dauer von einer Stunde bei  $150^\circ\text{C}$  gelöst. Zur Messung wurden 150  $\mu\text{L}$  injiziert.

Die Parameter lauteten wie folgt:

Vorsäule:	PSS Polefin 10 $\mu\text{m}$ , 1000 Å, ID 8.0 mm x 50 mm
	PSS Polefin 10 $\mu\text{m}$ , 1000 Å, ID 8.0 mm x 300 mm
	PSS Polefin 10 $\mu\text{m}$ , $10^5$ Å, ID 8.0 mm x 300 mm
	PSS Polefin 10 $\mu\text{m}$ , $10^6$ Å, ID 8.0 mm x 300 mm
Pumpe:	Waters 150C
Fluss:	1.0 ml/min

Temperatur:	140°C
Injektionssystem:	Waters 150C mit $\mu\text{L}$ Injektionsvolumen
Detektoren:	Waters 150C RI (Differentialrefraktometer)

Die Auswertung erfolgte mittels PSS-WinGPC Unity Version 7.20.

### *Viskosimetrie*

Im Falle der Propen/Norbornen-Copolymere und der Polypropene, die mit Katalysator (6) hergestellt wurden, wurden die Molmassen wegen eines langwierigen Defektes des GPC-Gerätes mittels Viskosimetrie unter Verwendung eines Ubbelohde Viskosimeters (Kapillare 0a, Innendurchmesser: 0.53 mm, Viskosimeterkonstante = 0.005) bestimmt. Die Laufzeiten wurden mit Hilfe eines Viscoboy 2 von Lauda registriert.

Zur Probenvorbereitung wurde eine angemessene Menge Polymer in 50 ml Decahydronaphthalin bei 135°C über Nacht gelöst. Zur thermischen Stabilisierung wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (1 g/L) hinzugegeben.

Vor Messung der Durchlaufzeiten wurden die Proben zur Entfernung unlöslicher Bestandteile, welche die Laufzeiten verfälschen würden, heiß filtriert. Die Kapillare wurde zudem einmal mit der heißen Probenlösung gespült.

Die Berechnung der molaren Massen erfolgte mit den Konstanten für Polypropen, welche unter den gegebenen Bedingungen folgendermaßen lauten:  $K = 0.234 \text{ ml/g}$  und  $a = 0.725$ . Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass dieses, speziell im Falle der Propen/Norbornen-Copolymere, für welche sehr hohe Comonomereinbauraten erzielt wurden, zu nennenswerten Abweichungen führt, so dass die erhaltenen Werte nicht als Absolutwerte, sondern in Relation zueinander betrachtet werden sollten.

Nimmt man für die Polymerlösung und das reine Lösungsmittel, welches eine Durchlaufzeit  $t_0$  aufweist, vereinfachend bei nicht zu hohen Polymerkonzentrationen die gleiche Dichte an, erhält man für die spezifische Viskosität  $\eta_{\text{sp}}$ , die reduzierte Viskosität  $\eta_{\text{red}}$  und die intrinsische Viskosität die Gleichungen:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$$

Hierbei wird die Konzentration  $c$  in g/100 ml angegeben.

Nach Schulz und Blaschke<sup>[263]</sup> besteht folgende empirische Beziehung, aufgrund der es nicht erforderlich ist, für jede Polymerprobe zunächst  $\eta_{\text{red}}$  als Funktion der Konzentration bei verschiedenen Konzentrationen zu messen und diese Werte anschließend auf  $c = 0$  zu extrapolieren, um die intrinsische Viskosität zu erhalten:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{red}}}{(1 + 0,267 \cdot \eta_{\text{sp}})}$$

Hierbei ist 0.267 die sogenannte Schulz-Blaschke-Konstante.

Einen Zusammenhang zwischen der intrinsischen Viskosität und dem Viskositätsmittel des Molekulargewichtes in g/mol stellt die Mark-Houwink-Beziehung dar:

$$[\eta] = K \cdot M_{\eta}^a$$

Diese Beziehung ist für einen weiten Konzentrationsbereich zu verwenden. Die Konstanten  $K$  und  $a$  sind vom Lösungsmittel, der Temperatur und dem Polymer abhängig.

### Pyro-GC/MS

Die Pyro-GC/MS-Messungen wurden mit einem GC-17A/QP5000 Gerät von Shimadzu, ausgestattet mit einem Pyr-4A Pyrolyseofen, durchgeführt. Die Pyro-GC/MS-Anlage ist in Abbildung 9.2 dargestellt.

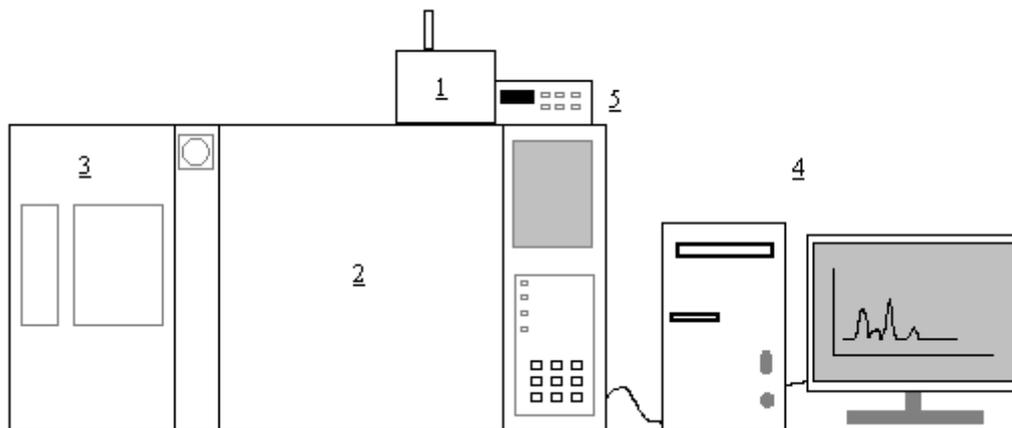


Abbildung 9.2: Schematische Darstellung der Pyro-GC/MS-Anlage.  
 (1) Pyrolyseofen, (2) Gaschromatograph, (3) Massenspektrometer, (4) Rechner mit Monitor, (5) Temperaturcontroller der Pyrolyseeinheit.

Die Kalibration erfolgte mittels eines PFTBA-Standards. Die Ionisierung wurde durch Elektronenstoß bei 70 eV erzielt. Trägergas war Helium. Die Depolymerisation fand bei

700°C statt. Ungefähr 100 µg Polymer wurden in einen Schmelztiegel aus Platin überführt und über dem Pyrolysator eingehängt.

Nach einer kurzen Inertisierungsphase wurde die Halterung des Schmelztiegels geöffnet und simultan dazu das Massenspektrometer sowie das Temperaturprogramm des Gaschromatographen gestartet.

Die Messparameter sind in Tabelle 9.4 dargestellt.

*Tabelle 9.4: Parameter der Pyro-GC/MS-Messungen.*

<b>Ionisierung</b>	Elektronenstoß (70 eV)
<b>Trägergas</b>	Helium, Vordruck: 30 kPa
<b>Massenbereich</b>	10 - 500 m/z
<b>Scangeschwindigkeit</b>	500 amu/s
<b>Detektorspannung</b>	1 kV
<b>Scanintervall</b>	1 s
<b>Trennsäule</b>	J&W Scientific DB-5ms
<b>Säulenfluss</b>	1.1 ml/min
<b>Split</b>	1:80
<b>Pyrolysetemperatur</b>	700°C
<b>Interfacetemperatur</b>	300°C
<b>Probeneinwaage</b>	100 µg

Zur Aufzeichnung der Messdaten diente das Programm CLASS5K V.2.23 und zur Auswertung das Programm GCMS Solution V.2.20 der Firma Shimadzu.

**10. LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen und deren Erzeugung*, Frankfurt/Main, Download unter: <http://www.vke.de/de/infomaterial/download>.
- [2] E. W. Fawcett, R. U. Gibson (ICI), GB 471590 **1937**, [*Chem. Abstr.* **1937**, 32, 9463].
- [3] A. Parkes, US 0819 **1881/1882**, [*Chem. Abstr.* **1906**, 0, 134752].
- [4] J. W. Hyatt, US 0228 **1881**, [*Chem. Abstr.* **1906**, 0, 134167].
- [5] O. Krätz, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, 38(2), 133-137.
- [6] G. Collin, *Erdoel, Erdgas, Kohle* **2004**, 120(2), 86-91.
- [7] W. H. Carothers, US 2130947 **1938**, [*Chem. Abstr.* **1938**, 32, 67738].
- [8] W. H. Carothers, US 2191556 **1940**, [*Chem. Abstr.* **1940**, 34, 29413].
- [9] P. Schlack, US 2142007 **1938**, [*Chem. Abstr.* **1938**, 33, 18697].
- [10] R. J. Plunkett, US 2230654 **1941**, [*Chem. Abstr.* **1941**, 35, 21000].
- [11] M. Hagedorn, US 2020642 **1935**, [*Chem. Abstr.* **1936**, 30, 3884].
- [12] I. G. Farbenindustrie AG, FR 709141 **1931**, [*Chem. Abstr.* **1932**, 26, 15040].
- [13] B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. J. Kleiner, L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers of higher  $\alpha$ -Olefins*, Hanser Publ., New York, **1997**, 243.
- [14] N. Rohse, P. Bailey, S. Ohlsson, *Kunststoffe* **1997**, 87(10), 1374-1378.
- [15] Plastics Europe Deutschland, *Plastics Business Data and Charts*, Webversion **2005**, <http://www.vke.de>.
- [16] Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., *Kunststoffherzeugung in Deutschland 2006*, Frankfurt/Main, **2007**, Download unter: <http://www.vke.de/de/infomaterial/download>.
- [17] H. Kindler, A. Nikles, *Kunststoffe* **1980**, 70(12), 802-807.
- [18] E. Bamberger, F. Tschirner, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1900**, 33, 955-959.
- [19] *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [20] M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams US 2153553 **1939**, [*Chem. Abstr.* **1939**, 33, 39345].
- [21] E. W. Fawcett, R. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams, US 2188465 **1940**, [*Chem. Abstr.* **1940**, 34, 24330].
- [22] K. S. Whiteley in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, 5. Auflage (Eds.: W. Gerhartz, B. Elvers), VCH, Weinheim, **1992**, 488-517.
- [23] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67(19/20), 541-547.
- [24] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77(6), 1708-1710.
- [25] G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, 16(1), 77-80.
- [26] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, 87, 528-548.
- [27] G. Natta, P. J. Corradini, *Pol. Sci.* **1956**, 20(95), 251-266.
- [28] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, (4), 197-208.
- [29] Internet: <http://www.chem.tu-freiberg.de/~boehme/lehre/polymerisation/zieglerkat.pdf>, Webversion **2007**.
- [30] W. Kaminsky, H. R. Kricheldorf (Hrsg.), *Handbook of Polymer Synthesis Part A*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, **1992**.
- [31] K. Soga, T. Shiono, *Prog. Pol. Sci.* **1997**, 22(7), 1503-1546.

- [32] A. K. Yaluma, P. J. T. Tait, J. C. Chadwick, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **2006**, *44*(5), 1635-1647.
- [33] J. C. Chadwick, F. P. T. van der Burgt, S. Rastogi, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, J. J. R. Heere, *Macromolecules* **2004**, *37*(26), 9722-9727.
- [34] J. C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Mingozi, E. Albizzati, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*(4), 1181-1188.
- [35] J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), US 2825721 **1958**, [*Chem. Abstr.* **1958**, 52, 8621].
- [36] A. Zletz (Standard Oil Co.), US 2692257 **1954**, [*Chem. Abstr.* **1955**, 49, 2777].
- [37] E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconi, *Polypropylene Handbook* (Ed. E. G. Moore), Hanser, München, **1996**.
- [38] M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Noristi, *Macromolecules* **1991**, *24*(26), 6823-6826.
- [39] V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, V. Savino, *Makromol. Chem.* **1985**, *186*(6), 1279-1288.
- [40] J. C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J. J. R. Heere, I. Mingozi, F. Testoni, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*(10), 1995-2002.
- [41] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(10), 2428-2436.
- [42] A. S. Hoffman, B. A. Fries, P. C. Condit, *J. Pol. Sci.: Part C: Pol. Symp.* **1963**, *4*(1), 109-126.
- [43] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.* **1957**, *39*, 1032-1033.
- [44] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*(18), 5072-5073.
- [45] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*(5), 396-402.
- [46] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(21), 6355-6364.
- [47] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*(6), 507-508.
- [48] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(18), 6255-6256.
- [49] A. O. Starzewski, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*(1), 47-55.
- [50] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714-719.
- [51] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(4), 1479-1493.
- [52] A. Sen, S. Borkar, *J. Orgmet. Chem.* **2007**, *692*(15), 3291-3299.
- [53] S. Das, V. V. Shertukde, *Popular Plast. Packag.* **2005**, *50*(2), 78-83.
- [54] W. Kaminsky, A. Funck, K. Wiemann, *Macromol. Symp.* **2006**, *239*(1), 1-6.
- [55] E. Kontou, M. Niaounakis, *Polymer* **2006**, *47*(4), 1268-1280.
- [56] J. A. M. Canich (Exxon), US 5026798 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 60284].
- [57] J. A. M. Canich, G. F. Licciardi (Exxon), US 5057475 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 234679].
- [58] J. A. M. Canich (Exxon), EP 0420436 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 184145].
- [59] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt (Dow), EP 0416815 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93163].
- [60] J. C. Stevens, D. R. Neidhamer (Dow), EP 0418044 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 50503].
- [61] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*(3), 867-869.
- [62] G. Xu, D. Cheng, *Macromolecules* **2001**, *34*(7), 2040-2047.
- [63] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, *32*(9), 2816-2825.
- [64] F. G. Sernetz, R. Muelhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*(3), 1071-1083.
- [65] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chemical Reviews* **1998**, *98*(7), 2587-2598.

- [66] S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens (Dow), WO 08221 **1993**, [*Chem. Abstr.* **1994**, 120, 193218].
- [67] S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens (Dow), US 5278272 **1994**, [*Chem. Abstr.* **1994**, 120, 219206].
- [68] J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 11-20.
- [69] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113(3), 550-557.
- [70] W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56(11), 850-853.
- [71] W. Keim et al., NL 7018382 **1971**, [*Chem. Abstr.* **1972**, 76, 15196].
- [72] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(23), 6414-6415.
- [73] M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, S. Caróço, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. Mano, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Polym. Int.* **2001**, 50(5), 579-587.
- [74] S. Fernandes, M. M. Marques, S. G. Correia, J. Mano, J. C. W. Chien, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201(17), 2566-2572.
- [75] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(5), 888-899.
- [76] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, 169(1), 163-176.
- [77] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463-469.
- [78] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chemie* **1980**, 92(5), 396-402.
- [79] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88(20), 689-690.
- [80] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt (Uni Hamburg, BASF AG), DE 3007725 **1981**, [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 187927].
- [81] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99-149.
- [82] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(12), 4971-4984.
- [83] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 27-52.
- [84] H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. von Thienen, A. Harder, W. Hagerdorf, B. Heitmann, E. Haupt, *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer-Verlag, Berlin, **1990**, 105-122.
- [85] J. L. Eilertsen, *Dissertation*, Technisch-Naturwissenschaftliche Universität Trondheim, **2000**.
- [86] M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng, *J. Pol. Sci: Part A: Pol. Chem.* **2000**, 38(17), 3106-3127.
- [87] H. Li, D. C. Neckers, *Can. J. Chem.* **2003**, 81(6), 758-763.
- [88] M. Schlögl, S. Riethmueller, C. Troll, M. Möller, B. Rieger, *Macromolecules* **2004**, 37(11), 4004-4007.
- [89] M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, (3), 255-270.
- [90] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325-387.
- [91] C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(3), 1112-1114.
- [92] W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Cat.* **1992**, 74(1-3), 109-119.
- [93] F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Pol. Sci: Part C: Pol. Symp.* **1967**, (16), 2333-2339.
- [94] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108(23), 7410-7411.
- [95] U. Wieser, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 63-68.
- [96] A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, D. Vereecke, K. D. Daw, J. L. Atwood, U. Thewalt, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 345-367.

- [97] A. Razavi, V. Bellia, D. Baekelmans, M. Slawinsky, S. Sirol, L. Peters, U. Thewalt, *Kin. Cat.* **2006**, 47(2), 257-267.
- [98] J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organomet. Chem.* **1995**, 497(1-2), 91-104.
- [99] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, (14), 604-606.
- [100] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1-124.
- [101] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250(1), 395-408.
- [102] N. Pasquini (Hrsg.), *Polypropylene Handbook*, 2. Auflage, Hanser Verlag, München, **2005**.
- [103] G. Erker, C. Fritze, *Angew. Chem.* **1992**, 104(2), 204-206.
- [104] J. A. Byers, J. E. Bercaw, *Proc. Nat. Ac. Sci. USA* **2006**, 103(42), 15303-15308.
- [105] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100(4), 1223-1252.
- [106] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1991**, 24(8), 1784-1790.
- [107] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Kaga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(22), 8687-8694.
- [108] S. Tomasi, A. Razavi, T. Ziegler, *Organometallics* **2007**, 26(8), 2024-2036.
- [109] T. Uozumi, K. Miyazawa, T. Sano, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18(9), 883-889.
- [110] T. N. Choo, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(16), 4188-4189.
- [111] W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2001**, 34(25), 8619-8625.
- [112] Y. van der Leek, K. Angermund, M. Reffke, R. Kleinschmidt, R. Goretzki, G. Fink, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(4), 585-591.
- [113] P. Corradini, I. Cavallo, G. Guerra in *Metallocene Catalysts* (Hrsg. W. Kaminsky, H. Schiers), Vol. 2, Wiley, New York, **1999**.
- [114] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, 25(15), 3576-3592.
- [115] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100(4), 1253-1345.
- [116] Internet: <http://www.idw-online.de>
- [117] H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd.1. Grundlagen*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1990**.
- [118] M. Arndt-Rosenau, *Habilitation*, Universität Hamburg, **2001**.
- [119] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594-1601.
- [120] F. P. Price, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 209-218.
- [121] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Pol. Sci.* **1946**, (1), 75-82.
- [122] M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1135-1152.
- [123] J. K. Cann, M. Zhang, J. F. Cevallos-Candan, J. H. Moorhouse, M. G. Goode, D. P. Zilker, M. Apecteche, WO 060923 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, 144, 124134].
- [124] E. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, GB 2271116 **1994**, [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 188414].
- [125] H. W. Boone, M. J. Mullins, P. N. Nickias, V. Suelgrove, WO 042313 **2002**, [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 6585].
- [126] H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, J. Huang, *Organometallics* **2004**, 23(24), 5681-5688.
- [127] M. P. McDaniel, D. C. Rohlfing, E. A. Benham, *Polym. React. Engin.* **2003**, 11(2), 101-132.
- [128] DE 200600338, angemeldet
- [129] F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. Dow, R. N. Johnson, W. L. Garrick, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **1972**, 10(9), 2621-2637.
- [130] G. L. Karapinka, Ger. Offen., DE 1808388 **1970**, [*Chem. Abstr.* **1970**, 72, 80105].
- [131] P. W. Jolly, K. Jonas, G. P. J. Verhovnik, A. Döhring, J. Gohre, J. C. Weber, WO

- 9804570 **1998**, [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 167817].
- [132] P. W. Jolly, A. Döhring, J. Göhre, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*(4), 388-402.
- [133] P. W. Jolly, V. R. Jensen, K. Angermund, *Organometallics* **2000**, *19*(4), 403-410.
- [134] P. W. Jolly, A. Döhring, V. R. Jensen, W. Thiel, J. C. Weber, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 117-121.
- [135] M. Enders, P. Fernández, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*(24), 5005-5007.
- [136] H. Ikeda, T. Monoi, K. Ogata, H. Yasuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*(9), 1806-1811.
- [137] J. Huang, W. Chen, H. Zhang, G. Zheng, Y. Qian, X. Xu, D. Liu, B. Qio (China Pet. and Chem. Coop.), CN 1618822 **2005**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *144*, 108777].
- [138] J. Huang, H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, CN 1626541 **2005**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *144*, 213180].
- [139] Z. Cheng, J. Sun, Y. Li, S. Xu, B. Wang, *J. Wuhan Univ. Tech., Mat. Sci. Ed.* **2006**, *21*(2), 50-55.
- [140] C. W. Hoganson, D. J. Doren, K. H. Theopold, *Macromolecules* **2004**, *37*(2), 556-572.
- [141] S. Mihan, D. Lilge, P. De Lange, G. Schweier, M. Schneider, U. Rief, U. Handrich, J. Hack, M. Enders, G. Ludwig, R. Rudolph, WO 2001012641 **2001**, [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 178977].
- [142] S. Mihan, R. D. Kohn, M. Enders, D. Lilge, H. Maas, P. Fernández, G. Ludwig, D. Smith, B. Schichtel, G. Kociok-Koehn, *PMSE Prepr.* **2002**, *86*, 311-312.
- [143] S. Mihan, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin GmbH), WO 024982 **2003**, [*Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 255648].
- [144] S. Mihan, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin GmbH), WO 056482 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 89550].
- [145] S. Mihan, M. Enders, I. Nifant'ev, C. Nicoara (Basell Polyolefin GmbH), WO 056481 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 89549].
- [146] S. Mihan, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin GmbH), *Ger. Offen.* DE 10261109 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 72043].
- [147] S. Mihan, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin GmbH), WO 020479 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 236213].
- [148] S. Mihan (Basell Polyolefin GmbH), WO 018489 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 218246].
- [149] S. Mihan, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin GmbH), *Ger. Offen.* DE 10237646 **2004**, [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 181977].
- [150] S. Mihan, M. Enders, P. Fernández (Basell Polyolefin GmbH), WO 058928 **2005**, [*Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 78678].
- [151] S. Mihan, A. Haufe, P. Koelle, J. Wulff-Doering, I. Treffkorn, G. Funk (Basell Polyolefin GmbH), WO 123792 **2005**, [*Chem. Abstr.* **2005**, *144*, 70235].
- [152] S. Mihan, M. Enders, P. Fernández (Basell Polyolefin GmbH), WO 058983 **2005**, [*Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 78676].
- [153] S. Mihan (Basell Polyolefin GmbH), WO 018264 **2006**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *144*, 331957].
- [154] S. Mihan (Basell Polyolefin GmbH), WO 063826 **2006**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 63362].
- [155] S. Mihan, B. Bildstein, G. Steiner (Basell Polyolefin GmbH), WO 100004 **2006**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 377675].
- [156] S. Mihan, B. Bildstein, A. Solchinger, L. Koelling (Basell Polyolefin GmbH), WO 062790 **2007**, [*Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 31554].
- [157] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581-587.
- [158] P. Wehrmann, S. Mecking, *Macromolecules* **2006**, *39*(18), 5963-5964.
- [159] W. Weng, W. Hu, A. H. Dekmezian, C. J. Ruff, *Macromolecules* **2002**, *35*(10), 3838-3843.
- [160] T. Shiono, S. M. Azad, T. Ikeda, *Macromolecules* **1999**, *32*(18), 5723-5727.

- [161] W. Kaminsky, G. Schupfner, *Macromol. Symp.* **2002**, 177, 61-69. *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1990**, 32(6), 457-460.
- [162] V. Busico, R. Cipullo, A. Borriello, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16(4), 269-274. [178] D. Joubert, I. Tincul, *Macromol. Symp.* **2002**, 178, 69-79.
- [163] V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, 97(11), 982-984. [179] S. Derlin, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2007**, 40(12), 4130-4137.
- [164] C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17(5), 333-338. [180] W. Kaminsky, I. Beulich, M. Arndt-Rosenau, *Macromol. Symp.* **2001**, 173, 211-225.
- [165] E. F. McCord, S. J. McLain, L. T. J. Nelson, S. D. Arthur, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, L. K. Johnson, D. Tempel, C. M. Killian, M. Brookhart, *Macromolecules* **2001**, 34(3), 362-371. [181] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83-93.
- [166] A. Rossi, G. Odian, J. Zhang, *Macromolecules* **1995**, 28(6), 1739-1749. [182] W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **1989**, 190(3), 515-526.
- [167] J. C. Randall, *J. Macromol. Sci. C, Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, 29(2&3), 201-317. [183] W. Kaminsky, P.-D. Tran, R. Werner, *Macromol. Symp.* **2004**, 213, 101-108.
- [168] A. Eisenhardt, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **2003**. [184] W. Kaminsky, M. Arndt, A. Bark, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1991**, 32(1), 467-468.
- [169] H. N. Cheng, *Anal. Chem.* **1982**, 54(11), 1828-1833. [185] F. P. Alt, W. Heitz, *Acta Polym.* **1998**, 49(9), 477-481.
- [170] R. Tassani-Prell, U. Böckler, G. Wiesner, R. Lange, *Anästh. Intensiv-med* **2005**, 46, 146-155. [186] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31(15), 4681-4683.
- [171] F. P. Reding, E. W. Wise, US 19600727 **1965**, [Chem. Abstr. **1965**, 63, 17264]. [187] W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, 20(2), 257-272.
- [172] K. Endo, K. Fujii, T. Otsu, *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* **1991**, 29(13), 1991-1993. [188] Internet: <http://www.ticona.com>.
- [173] N. A. Nechitailo, P. I. Sanin, T. I. Bevza, N. A. Pokatilo, *Plast. Massy* **1964**, (4), 3-6. [189] A. W. Anderson, N. G. Merckling (DuPont de Nemours), US 2721189 **1955**, [Chem. Abstr. **1956**, 50, 14596].
- [174] I. Kirshenbaum, W. L. Feist, R. B. Isaacson, *J. Appl. Pol. Sci.* **1965**, 9(9), 3023-3031. [190] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montagne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337-2340.
- [175] A. Borriello, V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, O. Sudmeijer, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17(8), 589-597. [191] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, BE 619877 **1962**, [Chem. Abstr. **1963**, 58, 53817].
- [176] W. Hu, H. Hagihara, T. Miyoshi, *Macromolecules* **2007**, 40(5), 1763-1766. [192] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, P. A. Giustinani (Montecatini) BE 616851 **1962**, [Chem. Abstr. **1963**, 58, 15167].
- [177] B. N. Bobrov, L. G. Echevskaya, V. I. Kleiner, V. A. Zakharov, B. A. Krentsel, [193] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1962**, 56(1), 224-227.
- [194] J. Boor, E. A. Joungman, M. Dimbat, *Makromol. Chem.* **1966**, 90(1), 26-37.

- [195] J. P. Koinzer, U. Langbein, E. Taeger (VEB Leuna-Werke), DE 2421838 **1975**, [Chem. Abstr. **1976**, 84, 60227].
- [196] W. Kaminsky, A. Bark, R. Spiehl, L. Möller-Lindenhof, *Transition Met. Organomet. Catal. Olefin Polym.* (Meeting 1987) **1988**, 291-301.
- [197] S. Collins, W. M. Kelly, *Macromolecules* **1992**, 25(6), 233-237.
- [198] W. Kaminsky, A. Noll, *Polym. Bull.* **1993**, 31(2), 175-182.
- [199] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7(22-23), 2375-2381.
- [200] O. Henschke, F. Köller, M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18(7), 617-623.
- [201] L. Boggioni, F. Bertini, G. Zannoni, I. Tritto, P. Carbone, M. Ragazzi, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2003**, 36(3), 882-890.
- [202] P. Carbone, M. Ragazzi, I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro, *Macromolecules* **2003**, 36(3), 891-899.
- [203] L. Boggioni, I. Tritto, M. Ragazzi, P. Carbone, D. R. Ferro, *Macromol. Symp.* **2004**, 218(1), 39-50.
- [204] T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *Macromolecules* **2005**, 38(4), 1071-1074.
- [205] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **2006**, 39(6), 2031-2033.
- [206] N. Naga, Y. Imanishi, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **2003**, 41(3), 441-448.
- [207] I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250(1-2), 212-241.
- [208] P.-D. Tran, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **2003**.
- [209] A. Borriello, V. Busico, R. Cipullo, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17(8), 589-597.
- [210] T. Asanuma, Y. Tamai, JO 03200812 **1991**, [Chem. Abstr. **1992**, 17, 8705].
- [211] M. Donner, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **2006**.
- [212] C. De Rosa, F. Auriemma, V. Vinti, M. Galimberti, *Macromolecules* **1998**, 31(18), 6206-6210.
- [213] S. M. Graef, U. M. Wahner, A. J. Van Reenen, R. Brüll, R. D. Sanderson, H. Pasch, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **2002**, 40(1), 128-140.
- [214] J. Kieseewetter, B. Arikan, W. Kaminsky, *Polymer* **2006**, 47(10), 3302-3314.
- [215] A. Carvill, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi, *Macromolecules* **1997**, 30(23), 7056-7062.
- [216] U. Weingarten, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **1999**.
- [217] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe, Band 1*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [218] A. Hopf, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **2002**.
- [219] W. Kaminsky, A. Hopf, C. Piel, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684(1-2), 200-205.
- [220] Internet:  
<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.1320>.
- [221] Internet:  
<http://www.unioncarbide.com/history/index.htm>.
- [222] D. M. Fiscus, *J. Plast. Film & Sheeting* **2004**, 20(2), 105-148.
- [223] C. Piel, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **2005**.
- [224] C. Piel, P. Starck, J. V. Seppala, W. Kaminsky, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **2006**, 44(5), 1600-1612.
- [225] X.-B. Zhang, Z.-S. Li, Z.-Y. Lu, C.-C. Sun, *Polymer* **2002**, 43(11), 3223-3227.
- [226] T. Bein, A. Philipp, M. Zimmermann, T. Mueller, F.-X. Schmid, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **2007**, 132(10), 488-491.
- [227] (Imp.Chem. Ind. Ltd.), BE 638896 **1964**, [Chem. Abstr. **1965**, 62, 44375].

- [228] L. G. Bunyat-Zade, L. G. Avakyan, E. L. Bulatnikova, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1973**, *15*(8), 578-580.
- [229] D. A. Kisun'koa, D. A. Lemenovskii, A. M. Aladysheva, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **2006**, *48*(12), 2085-2091.
- [230] R. Balaji, H. Kothandaraman, D. Rajarathnam, *J. Appl. Pol. Sci.* **2003**, *88*(10), 2468-2477.
- [231] S. S. Ivanchev, V. K. Badaev, N. I. Ivancheva, E. A. Chernyshev, P. A. Storozhenko, A. S. Frenkel, A. E. Mal'shikov, B. V. Molchanov, RU 2161626 **2001**, [*Chem. Abstr.* **2002**, *136*, 386571].
- [232] K. Shimizu, H. Fujitaka, T. Kimura, JP 03199275 **1991**, [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 43237].
- [233] T. Kunisada, Y. Katsuki, WO 109631 **2006**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 419875].
- [234] K. Yasuda, T. Hasegawa, T. Tanaka, JP 6291020 **2006**, [*Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 419883].
- [235] M. De Pooter, P. B. Smith, K. K. Dohrer, F. K. Bennett, M. D. Meadows, C. G. Smith, H. P. Schouwenaars, R. A. Geerards, *J. Appl. Pol. Sci.* **1991**, *42*(2), 399-408.
- [236] S. Losio, I. Tritto, G. Zannoni, M. C. Sacchi, *Macromolecules* **2006**, *39*(26), 8920-8927.
- [237] J. Qiu, Z. Wang, Q. Zhou, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **2007**, *48*(1), 946-947.
- [238] I. Beulich, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Universität Hamburg, **1999**.
- [239] J. C. Randall, E. T. Hsieh, *Macromolecules* **1982**, *15*(5), 1402-1406.
- [240] H. J. Assumption, J. P. Vermeulen, W. L. Jarrett, L. J. Mathias, A. J. van Reenen, *Polymer* **2006**, *47*(1), 67-74.
- [241] F. El-Shahed, K. Doerffler, R. Radeaglia, *J. f. prakt. Chem.* **1979**, *321*(5), 859-864.
- [242] G. C. Levy, U. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(16), 4482-4485.
- [243] C. J. Carman, C. E. Wilkes, *Rubber Chem. Tech.* **1971**, *44*(3), 781-804.
- [244] *Römpp Basislexikon Chemie. Kompaktausgabe: 4 Bände* (Hrsg.: H. Römpp, J. Falbe, M. Regitz), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1999**.
- [245] Y. Imanishi, N. Naga, *Progr. Pol. Sci.* **2001**, *26*(8), 1147-1198.
- [246] L. Fanichet, T. Clayfield (DuPont DOW Elastomers S.A.), *Elastomery* **1997**, *1*(4), 16-21.
- [247] P. J. Adriaensens, F. G. Karssenberg, J. M. Gelan, V. B. F. Mathot, *Polymer* **2003**, *44*(12), 3483-3489.
- [248] G. Xu, E. Ruckenstein, *Macromolecules* **1998**, *31*(15), 4724-4729.
- [249] A. L. Bailey, L. T. Kale, W. J. Tchir, *J. Appl. Pol. Sci.* **1994**, *51*(3), 547-554.
- [250] R. Quijada, G. B. Galland, R. S. Mauler, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*(10), 3091-3098.
- [251] J. C. Randall, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, *C29*(2-3), 201-317.
- [252] S. Mihan, D. Lilge, P. De Lange, G. Schweier, M. Schneider, U. Rief, U. Handrich, J. Hack, M. Enders, G. Ludwig, R. Rudolph, WO 012641 **2001**, [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 178997].
- [253] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255-6256.
- [254] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, *14*(6-7), 499-503.
- [255] A. Hopf, W. Kaminsky, *Cat. Comm.* **2002**, *3*(10), 459-464.
- [256] Merck KG, Katalog-Datenbank unter: <http://de.chemdat.info/mda/de>
- [257] CLAKS Scientific Data Explorer, LCI Publisher GmbH, Hamburg.
- [258] *BGBl. I*, 25.7.1994, S. 1703.
- [259] *BGBl. I*, 14.5.1997, S. 1060.
- [260] *BGBl. I*, 26.10.1993, S. 1782, 2049.

[261] *BGBI. I*, 15.4.1997, S. 782.

[262] J. Kiesewetter, *Dissertation*, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg, 2005.

[263] G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **1941**, 158(1-8), 130-135.

[264] B. Tiede, *Makromolekulare Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, 1997, 224-226.

Zusätzlich wurden einzelne Abschnitte des Theorieteils aus der Diplomarbeit übernommen.



**Nahezu alle Polymerisationen wurden reproduziert. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte.**

Anhang A **Propen-Polymerisationen mit den von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Katalysatoren (1-6).**

Tabelle A.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (I)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ .

Kat	$T_{\text{Poly}}$ [°C]	$p_{\text{Propen}}$ [bar]	$c_{\text{Propen}}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{Toluol}}$ [mL]	$m(\text{MAO})$ [mg]	$n_{\text{Kat}}$ [mmol]	Al:Cr [ ]	$t_{\text{Poly}}$ [h]	Aktivität <sup>a</sup> [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(1)	30	0.85	0.5	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	73	-35.6	9200	5600	1.6
(1)	30	1.54	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	52	-30.1	21800	12000	1.8
(1)	30	2.14	1.5	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	38	-27.1	15200	8400	1.8
(1)	30	2.67	2.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	29	-23.7	15400	9200	1.7
(1)	30	3.15	2.5	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	26	-24.1	16400	10600	1.5

<sup>a</sup> berechnet nach: Aktivität [kg<sub>Pol</sub> · mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> · (mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>] = Ausbeute [g]/( $n_{\text{Kat}}$  [mol] ·  $t_{\text{Poly}}$  [h] ·  $c_{\text{Mon}}$  [mol/L])  
mit  $c_{\text{Mon}}$  [mol/L] =  $n_{\text{Mon}}$  [mol] · (1/0,2L) =  $n_{\text{Mon}}$  [mol] · 5 L<sup>-1</sup>  
Bsp.:  $c_{\text{Propen}} = 2$  mol/L,  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$ : Aktivität = 1.16 g / ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol · 2h · 2 mol/L) = 29 kg<sub>Pol</sub> · mol<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> · (mol/L)<sub>Mon</sub><sup>-1</sup>

Tabelle A.2: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator  $2\text{IndCH}_2\text{Py}^*\text{CrCl}_2$  (I)/MAO.

Kat	$T_{\text{Poly}}$ [°C]	$p_{\text{Propen}}$ [bar]	$c_{\text{Propen}}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{Toluol}}$ [mL]	$m(\text{MAO})$ [mg]	$n_{\text{Kat}}$ [mmol]	Al:Cr [ ]	$t_{\text{Poly}}$ [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(1)	0	0.75	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	4	-25.8	8700	5900	1.5
(1)	15	1.1	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	17	-26.7	12400	6200	2.0
(1)	30	1.54	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	52	-30.1	21800	12000	1.8
(1)	45	2.25	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	73	-28.8	18600	10900	1.7
(1)	60	3.1	1.0	200	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	2	34	-31.1	15400	9800	1.6

Tabelle A.3: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator 3-But-3enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (2)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(2)	30	0.85	0.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	176	-25.3	109200	64500	1.7
(2)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	121	-23.3	132600	77900	1.7
(2)	30	2.14	1.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	90	-21.2	139000	79200	1.8
(2)	30	2.67	2.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	72	-20.3	159100	93000	1.7
(2)	30	3.15	2.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	62	-19.8	155900	95400	1.6

Tabelle A.4: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator 3-But-3enIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (2)/MAO.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(2)	0	0.75	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	22	-14.4	59000	45200	1.3
(2)	15	1.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	107	-19.1	133700	87800	1.5
(2)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	121	-23.3	132600	77900	1.7
(2)	45	2.25	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	87	-28.4	130500	78300	1.7
(2)	60	3.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	68	-31.1	92500	55400	1.7

Tabelle A.5: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator IndCMeBut-3-enPy\*CrCl<sub>2</sub> (3)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(3)	30	0.85	0.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	167	-34.2	137100	79200	1.7
(3)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	120	-28.0	225000	122000	1.8
(3)	30	2.14	1.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	101	-25.3	312800	153000	2.0
(3)	30	2.67	2.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	75	-23.8	351000	165400	2.1
(3)	30	3.15	2.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	62	-22.1	292300	145600	2.0

Tabelle A.6: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator IndCMeBut-3-enPy\*CrCl<sub>2</sub> (3)/MAO.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(3)	0	0.75	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	75	-14.5	147900	119500	1.2
(3)	15	1.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	143	-21.8	317400	174400	1.8
(3)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	120	-28.0	225000	122000	1.8
(3)	45	2.25	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	77	-33.8	171700	93800	1.8
(3)	60	3.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	59	-38.0	103100	56000	1.8

Tabelle A.7: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator 3-BzIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(4)	30	0.85	0.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	493	-27.7	126100	70100	1.8
(4)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	299	-24.2	202000	106500	1.9
(4)	30	2.14	1.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	227	-22.8	188900	102800	1.8
(4)	30	2.67	2.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	177	-21.4	181800	99800	1.8
(4)	30	3.15	2.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	139	-20.3	190700	102600	1.9

Tabelle A.8: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator 3-BzIndCH<sub>2</sub>Py\*CrCl<sub>2</sub> (4)/MAO.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(4)	0	0.75	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	38	-15.3	94700	59000	1.6
(4)	15	1.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	86	-18.1	160800	95000	1.7
(4)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	299	-24.2	202000	106500	1.9
(4)	45	2.25	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	177	-29.4	162800	86500	1.9
(4)	60	3.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	170	-34.0	116300	60500	1.9

Tabelle A.9: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(5)	30	0.85	0.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	314	-33.6	54700	35100	1.6
(5)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	188	-31.1	68400	44000	1.6
(5)	30	2.14	1.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	153	-30.1	92100	58000	1.6
(5)	30	2.67	2.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	133	-29.2	98100	60300	1.6
(5)	30	3.15	2.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	103	-28.2	190100	116200	1.6

Tabelle A.10: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator (2-Me-3-PhCpCMe<sub>2</sub>Py-2)CrCl<sub>2</sub> (5)/MAO.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(5)	0	0.75	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	36	-27.7	54000	38800	1.4
(5)	15	1.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	220	-28.4	139100	85200	1.6
(5)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	188	-31.1	68400	44000	1.6
(5)	45	2.25	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	145	-32.8	48900	32600	1.5
(5)	60	3.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	84	-37.4	28500	20400	1.4

Tabelle A.11: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (6)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>η</sub> [g/mol]
(6)	30	0.85	0.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	255	-27.6	234200
(6)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	190	-23.0	292400
(6)	30	2.14	1.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	147	-20.6	321800
(6)	30	2.67	2.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	115	-19.6	352900
(6)	30	3.15	2.5	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	100	-18.0	382700

Tabelle A.12: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der bei einer Propenkonzentration von 1 mol/L durchgeführten Temperaturreihe der Propen-Polymerisationen mit dem Chrom-Katalysator  $\text{IndQ}^*\text{CrCl}_2$  (6)/MAO.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>η</sub> [g/mol]
(6)	0	0.75	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	38	-13.1	157900
(6)	15	1.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	129	-18.3	290500
(6)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	190	-23.0	292400
(6)	45	2.25	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	133	-29.5	185700
(6)	60	3.1	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	84	-32.9	96800

Tabelle A.13: Übersicht über die Aktivitäten der Konzentrationsreihe der Propen-Polymerisationen in der Einheit  $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$  mit den Chrom-Komplexen (1-6)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$ .

$c_{\text{Propen}}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	Aktivität $[\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]^a$					
	Komplex (1)	Komplex (2)	Komplex (3)	Komplex (4)	Komplex (5)	Komplex (6)
0.5	37	88	84	246	157	128
1.0	52	121	120	299	188	190
1.5	57	134	151	341	229	220
2.0	58	144	149	354	265	229
2.5	65	154	154	348	258	250

a

berechnet nach:

$$\text{Aktivität } [\text{kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}] = \text{Ausbeute [g]} / (n_{\text{Kat}} [\text{mol}] \cdot t_{\text{Poly}} [\text{h}])$$

Bsp.: Cr-Komplex (1),  $c_{\text{Propen}} = 2 \text{ mol/L}$ ,  $T_{\text{Poly}} = 30^\circ\text{C}$ :

$$\text{Aktivität} = 1.16 \text{ g} / (1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 2 \text{ h}) = 58 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

 $n_{\text{Kat}}$ ,  $t_{\text{Poly}}$  s. Tabelle A1

Tabelle A.14: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der Propen-Polymerisationen bei 30°C und einer Propenkonzentration von 1 mol/L im Ansatz mit den Chrom-Katalysatoren (1-6)/MAO, bei denen die Menge des eingesetzten MAOs variiert wurde.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	p <sub>Propen</sub> [bar]	c <sub>Propen</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	V <sub>Toluol</sub> [mL]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Cr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(1)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	52	-30.1	21800	12000	1.8
(1)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	46	-39.0	5200	3100	1.7
(1)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	47	-46.1	3700	2600	1.4
(2)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	121	-23.3	132600	77900	1.7
(2)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	162	-22.7	120000	72300	1.7
(2)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	175	-23.1	106200	60400	1.8
(3)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	120	-28.0	225000	122000	1.8
(3)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	149	-28.1	200300	110300	1.8
(3)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	193	-27.7	191100	108400	1.8
(4)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	299	-24.2	202000	106500	1.9
(4)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	310	-24.1	135800	77600	1.8
(4)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	352	-24.5	122300	70700	1.7
(5)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	188	-31.1	68400	44000	1.6
(5)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	310	-34.0	38200	26100	1.5
(5)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	362	-32.8	33900	23500	1.4
(6)	30	1.54	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	190	-23.0	292400 <sup>a</sup>	b	b
(6)	30	1.54	1.0	200	300	1 · 10 <sup>-2</sup>	517	2	268	-23.0	269400 <sup>a</sup>	b	b
(6)	30	1.54	1.0	200	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	2	287	-23.6	261200 <sup>a</sup>	b	b

<sup>a</sup> M<sub>n</sub>: Viskosimetrisch bestimmt wegen eines langwierigen Defektes des GPC-Gerätes.

<sup>b</sup> Nicht bestimmt wegen eines langwierigen Defektes des GPC-Gerätes.

Anhang B **1-Buten-Polymerisationen mit den von der Basell Polyolefin GmbH zur Verfügung gestellten Chrom-Katalysatoren (4-6).**

*Tabelle B.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse der 1-Buten-Polymerisationen mit den Chrom-Katalysatoren (4-6)/MAO.*

<b>Kat</b>	<b>T<sub>Poly</sub></b> [°C]	<b>m<sub>1-Buten</sub></b> [g]	<b>c<sub>1-Buten</sub></b> [mol · L <sup>-1</sup> ]	<b>V<sub>Toluol</sub></b> [mL]	<b>m(MAO)</b> [mg]	<b>n<sub>Kat</sub></b> [mmol]	<b>Al:Cr</b> [ ]	<b>t<sub>Poly</sub></b> [h]	<b>Aktivität</b> [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	<b>T<sub>g</sub></b> [°C]	<b>M<sub>w</sub></b> [g/mol]	<b>M<sub>n</sub></b> [g/mol]	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b> [ ]	<b>1B<sub>1</sub>:1B<sub>2</sub></b>
(4)	30	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	66	-49.8	312600	197800	1.6	3:2
(4)	60	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	36	-51.6	123200	75100	1.6	1:3
(5)	30	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	131	-53.3	73600	43200	1.7	1:3
(5)	60	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	77	-62.9	23800	16000	1.5	2:1
(6)	30	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	163	-52.4	52000	30100	1.7	4:1
(6)	60	11.22	1.0	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	40	-55.2	15900	9600	1.7	11:9
(6)	30	8.42	0.75	200	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	2	180	-52.2	49800	30100	1.7	≈ 4:1

Anhang C **Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen.**Tabelle C.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>3MB1</sub>	T <sub>Poly</sub>	m <sub>3MB1</sub>	n <sub>3MB1</sub>	p <sub>Propen</sub>	n <sub>Propen</sub>	V <sub>Tol</sub>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>3MB1</sub>
	[ ]	[°C]	[g]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(7)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	-
(7)	0.20	30	1.40	0.02	0.7	0.80	200	0.50	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	< 1
(7)	0.40	30	3.74	0.05	0.7	0.80	200	0.67	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	< 1
(7)	0.60	30	8.42	0.12	0.7	0.80	200	1.00	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	< 1
(7)	0.80	30	10.66	0.15	0.35	0.38	200	0.95	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	2.0	< 1
(7)	1.00	30	8.00	0.11	0.0	0.00	200	0.57	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	5.0	< 1

Tabelle C.2: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>3MB1</sub>	x <sub>3MB1</sub>	Aktivität	T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Anteil rrrr-Pentaden
	[ ]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]	[%]
(7)	0.00	0	2019	133.3	122.2	0.7	66100	38300	1.7	82.3
(7)	0.20	<0.005	1976	134.5	123.8	1.4	78000	48200	1.6	81.2
(7)	0.40	<0.005	1114	132.0	120.5	-0.7	68300	39200	1.7	78.4
(7)	0.60	<0.01	318	131.2	119.0	-2.0	65400	39300	1.7	77.2
(7)	0.80	<0.01	73	116.2	102.0	-5.0	51200	30600	1.7	70.0
(7)	1.00	1.00	2	a	a	a	b	b	b	b

<sup>a</sup> Nicht bestimmt.<sup>b</sup> Aufgrund von Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht bestimmt.

Tabelle C.3: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 0.80.

Kat	$x_{3MB1}$	$T_{Poly}$	$m_{3MB1}$	$n_{3MB1}$	$p_{Propen}$	$n_{Propen}$	$V_{Tol}$	$c_{ges}$	$m(MAO)$	$n_{Kat}$	Al:Zr	$t_{Poly}$	Umsatz $_{3MB1}$
	[ ]	[°C]	[g]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(7)	0.80	15	13.66	0.19	0.3	0.049	200	1.22	400	$2 \cdot 10^{-3}$	3450	1.0	-
(7)	0.80	30	8.98	0.13	0.3	0.032	200	0.80	400	$2 \cdot 10^{-3}$	3450	1.0	< 1
(7)	0.80	45	6.73	0.10	0.3	0.024	200	0.60	400	$2 \cdot 10^{-3}$	3450	1.0	< 1
(7)	0.80	60	4.94	0.07	0.3	0.018	200	0.44	400	$2 \cdot 10^{-3}$	3450	1.0	< 1

Tabelle C.4: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 0.80.

Kat	$T_{Poly}$	$x_{3MB1}$	Aktivität	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$T_g$	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
	[°C]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]
(7)	15	<0.01	49	128.5	117.2	-1.1	68000	41100	1.7
(7)	30	<0.01	156	118.6	105.0	-0.8	59600	33500	1.8
(7)	45	<0.01	158	97.5	-	-1.5	39700	24300	1.6
(7)	60	<0.01	68	96.8	-	-0.5	23000	15600	1.5

Tabelle C.5: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>3MB1</sub>	T <sub>Poly</sub>	m <sub>3MB1</sub>	n <sub>3MB1</sub>	p <sub>Propen</sub>	n <sub>Propen</sub>	V <sub>Tot</sub>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>3MB1</sub>
	[ ]	[°C]	[g]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]		[h]	[mol%]
(8)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	0
(8)	0.20	30	1.40	0.02	0.7	0.80	200	0.50	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	<1.0
(8)	0.40	30	3.74	0.05	0.7	0.80	200	0.67	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	1.2
(8)	0.60	30	8.42	0.12	0.7	0.80	200	1.00	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	1.7
(8)	0.80	30	10.66	0.15	0.35	0.38	200	0.95	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	2.0	1.7
(8)	1.00	30	8.00	0.11	0.0	0.00	200	0.57	400	1 · 10 <sup>-2</sup>	690	6.0	6.4

Tabelle C.6: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>3MB1</sub>	X <sub>3MB1</sub>	Aktivität	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Anteil <i>mmmm</i> -Pentaden
	[ ]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]	[%]
(8)	0.00	0.00	4088	133.9		9300	5000	1.9	90.0
(8)	0.20	0.00 <sup>a</sup>	4230	130.3		8200	4600	1.8	78.0
(8)	0.40	0.01	3376	125.1		8100	4900	1.7	76.5
(8)	0.60	0.035	1967	116.9	-10.2	7600	4000	1.9	74.7
(8)	0.80	0.089	1103	88.5	-12.5	6800	5200	1.3	71.0
(8)	1.00	1.00	15	295.2		a	a	a	b

<sup>a</sup> Etwas größer 0, aber nicht exakt bestimmbar.

<sup>b</sup> Nicht bestimmt.

Tabelle C.7: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 0.80.

Kat	X <sub>3MB1</sub>	T <sub>Poly</sub>	m <sub>3MB1</sub>	n <sub>3MB1</sub>	p <sub>Propen</sub>	n <sub>Propen</sub>	V <sub>Tol</sub>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>3MB1</sub>
	[ ]	[°C]	[g]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(8)	0.80	15	13.66	0.19	0.3	0.049	200	1.22	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	0.8
(8)	0.80	30	8.98	0.13	0.3	0.032	200	0.80	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	1.4
(8)	0.80	45	6.73	0.10	0.3	0.024	200	0.60	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	2.7
(8)	0.80	60	4.94	0.07	0.3	0.018	200	0.44	400	2 · 10 <sup>-3</sup>	3450	1.0	3.7

Tabelle C.8: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Propen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 3-Methyl-1-butens im Ansatz von 0.80.

Kat	T <sub>Poly</sub>	x <sub>3MB1</sub>	Aktivität	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	[°C]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]
(8)	15	0.085	517	88.5	-13.2	14500	9300	1.6
(8)	30	0.093	843	91.1	-9.8	8200	4600	1.8
(8)	45	0.10	1534	89.4	-10.2	7500	1900	3.9
(8)	60	0.091	2283	66.3	-17.5	8700	5600	1.6

Anhang D **Propen/Norbornen-Copolymerisationen.**

Tabelle D.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2(7)/MAO$ , durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von  $30^\circ C$ .

Kat	$X_N$	$T_{Poly}$	$V_N^a$	$n_N$	$p_{Propen}$	$n_{Propen}$	$V_{ges}^b$	$c_{ges}$	$m(MAO)$	$n_{Kat}$	Al:Zr	$t_{Poly}$	Umsatz <sub>N</sub>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(7)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	200	$1 \cdot 10^{-3}$	3450	4.0	0
(7)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	200	$1 \cdot 10^{-3}$	3450	0.5	0
(7)	0.20	30	3.10	0.02	0.7	0.80	200	0.50	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	50.6
(7)	0.20	30	3.10	0.02	0.7	0.80	200	0.50	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	0.5	28.4
(7)	0.40	30	8.25	0.05	0.7	0.80	200	0.67	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	37.8
(7)	0.40	30	8.25	0.05	0.7	0.80	200	0.67	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	0.75	22.6
(7)	0.60	30	18.60	0.12	0.7	0.80	200	1.00	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	23.0
(7)	0.60	30	18.60	0.12	0.7	0.80	200	1.00	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	1.0	18.1
(7)	0.80	30	23.50	0.15	0.35	0.38	200	0.95	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	13.8
(7)	1.00	30	15.00	0.10	0.0	0.00	200	0.48	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	1.3

<sup>a</sup> Norbornen in Toluol.  $c = 6.453 \text{ mol/L}$ .

<sup>b</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle D.2: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$x_N$	$t_{Poly}$	$x_N$	Aktivität	$T_m$	$T_g$	$M_n$
	[ ]	[h]	[ ]	$[kg_{Pol} \cdot mol_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot (mol/L)_{Mon}^{-1}]$	[°C]	[°C]	[g/mol]
(7)	0.00	4.0	0.00	706	133.3/122.2		61500
(7)	0.00	0.5	0.00	2950	133.8/123.2		117800
(7)	0.20	4.0	0.36	97	-	a	990
(7)	0.20	0.5	0.42	384	-	a	5190
(7)	0.40	4.0	0.57	94	-	a	730
(7)	0.40	0.75	0.56	300	-	a	630
(7)	0.60	4.0	0.71	68	-	a	820
(7)	0.60	1.0	0.73	196	-	a	140
(7)	0.80	4.0	0.81	48	-	a	c
(7)	1.00	4.0	1.00	5	b	a	d

<sup>a</sup> Nicht bestimmt, Erklärung s. Abschnitt 7.4.4.

<sup>b</sup> Nicht detektiert.

<sup>c</sup> Nicht bestimmt.

<sup>d</sup> Aufgrund von Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht bestimmt.

Tabelle D.3: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.80.

Kat	$x_N$	$T_{Poly}$	$V_N^a$	$n_N$	$p_{Propen}$	$n_{Propen}$	$V_{ges}^b$	$c_{ges}$	$m(MAO)$	$n_{Kat}$	Al:Zr	$t_{Poly}$	Umsatz <sub>N</sub>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(7)	0.80	15	30.20	0.19	0.3	0.049	200	1.22	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	14.5
(7)	0.80	30	19.80	0.13	0.3	0.032	200	0.80	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	14.0
(7)	0.80	45	14.90	0.10	0.3	0.024	200	0.60	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	12.3
(7)	0.80	60	10.90	0.07	0.3	0.018	200	0.44	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	7.5

<sup>a</sup> Norbornen in Toluol.  $c = 6.453$  mol/L.

<sup>b</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle D.4: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$  (7)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.80.

Kat	$T_{Poly}$	$x_N$	Aktivität	$T_m$	$T_g$	$M_n$
	[°C]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]
(7)	15	0.85	48	-	<sup>a</sup>	550
(7)	30	0.83	47	-	<sup>a</sup>	450
(7)	45	0.84	41	-	<sup>a</sup>	870
(7)	60	0.84	25	-	<sup>a</sup>	2120

<sup>a</sup> Nicht detektiert.

Tabelle D.5: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>N</sub>	T <sub>Poly</sub>	V <sub>N</sub> <sup>a</sup>	n <sub>N</sub>	p <sub>Propen</sub>	n <sub>Propen</sub>	V <sub>ges</sub> <sup>b</sup>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>N</sub>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(8)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	200	1 · 10 <sup>-3</sup>	3450	4.0	0.0
(8)	0.00	30	0.00	0.00	0.7	0.80	200	0.40	200	1 · 10 <sup>-3</sup>	3450	0.5	0.0
(8)	0.20	30	3.10	0.02	0.7	0.80	200	0.50	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	4.0	54.1
(8)	0.20	30	3.10	0.02	0.7	0.80	200	0.50	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	0.5	20.1
(8)	0.40	30	8.25	0.05	0.7	0.80	200	0.67	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	4.0	19.2
(8)	0.40	30	8.25	0.05	0.7	0.80	200	0.67	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	1.0	14.7
(8)	0.60	30	18.60	0.12	0.7	0.80	200	1.00	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	4.0	7.7
(8)	0.60	30	18.60	0.12	0.7	0.80	200	1.00	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	1.0	3.7
(8)	0.80	30	23.50	0.15	0.35	0.38	200	0.95	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	4.0	6.6
(8)	0.80	30	23.50	0.15	0.35	0.38	200	0.95	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	1.0	2.5
(8)	1.00	30	15.00	0.10	0.0	0.00	200	0.48	200	1 · 10 <sup>-2</sup>	345	4.0	1.1

<sup>a</sup> Norbornen in Toluol. c = 6.453 mol/L.

<sup>b</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle D.6: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (8)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>N</sub>	t <sub>Poly</sub>	x <sub>N</sub>	Aktivität	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>η</sub>
	[ ]	[h]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]
(8)	0.00	4.0	0.00	4100	137.0	-	9700
(8)	0.00	0.5	0.00	4550	133.2	-	10800
(8)	0.20	4.0	0.28	186	-	37.9	5000
(8)	0.20	0.5	0.40	380	-	82.5	6400
(8)	0.40	4.0	0.44	61	-	123.5	5300
(8)	0.40	1.0	0.61	182	-	107.7	6500
(8)	0.60	4.0	0.67	32	-	159.3	4200
(8)	0.60	1.0	0.76	55	-	135.7	4000
(8)	0.80	4.0	0.80	31	-	206.6	3600
(8)	0.80	1.0	0.92	41	-	167.3	4500
(8)	1.00	4.0	1.00	5	a	a	b

<sup>a</sup> Nicht detektiert.

<sup>b</sup> Aufgrund von Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht bestimmt.

Tabelle D.7: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $\text{rac-[Me}_2\text{C(Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$  (8)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.80.

Kat	$x_N$	$T_{\text{Poly}}$	$V_N^a$	$n_N$	$p_{\text{Propen}}$	$n_{\text{Propen}}$	$V_{\text{ges}}^b$	$c_{\text{ges}}$	$m(\text{MAO})$	$n_{\text{Kat}}$	Al:Zr	$t_{\text{Poly}}$	Umsatz <sub>N</sub>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%]
(8)	0.80	15	30.20	0.19	0.3	0.049	200	1.22	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	2.0
(8)	0.80	30	19.80	0.13	0.3	0.032	200	0.80	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	4.3
(8)	0.80	45	14.90	0.10	0.3	0.024	200	0.60	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	8.0
(8)	0.80	60	10.90	0.07	0.3	0.018	200	0.44	200	$1 \cdot 10^{-2}$	345	4.0	12.3

<sup>a</sup> Norbornen in Toluol.  $c = 6.453 \text{ mol/L}$ .

<sup>b</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle D.8: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Propen/Norbornen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $\text{rac-[Me}_2\text{C(Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$  (8)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des Norbornens im Ansatz von 0.80.

Kat	$T_{\text{Poly}}$	$x_N$	Aktivität	$T_m$	$T_g$	$M_n$
	[°C]	[ ]	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]
(8)	15	0.85	9	-	191.9	2600
(8)	30	0.81	20	-	200.4	3000
(8)	45	0.76	37	-	204.1	3300
(8)	60	0.69	67	-	205.8	3600

Anhang E **Copolymerisation von Ethen mit isomeren Hexenen.**Tabelle E.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{1-Hexen}$ [ ]	$T_{Poly}$ [°C]	$V_{1-Hexen}$ [mL]	$n_{1-Hexen}$ [mol]	$p_{Ethen}$ [bar]	$n_{Ethen}$ [mol]	$V_{ges}^a$ [mL]	$c_{ges}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$m(MAO)$ [mg]	$n_{Kat}$ [mmol]	Al:Zr [ ]	$t_{Poly}$ [h]	Umsatz $_{1-Hexen}^b$ [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.00	30	0.0	0.000	3.5	0.082	200	0.41	200	$15 \cdot 10^{-5}$	23000	0.25	0.0
(9)	0.10	30	1.14	0.009	3.5	0.082	200	0.46	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	0.25	2.4
(9)	0.20	30	2.6	0.021	3.5	0.082	200	0.51	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	0.25	2.0
(9)	0.30	30	4.4	0.035	3.5	0.082	200	0.59	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	4.2
(9)	0.40	30	6.8	0.055	3.5	0.082	200	0.68	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	3.1

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

<sup>b</sup> Berechnet aus dem Mittelwert der bestimmten Comonomer-Einbausraten.

Tabelle E.2: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{1-Hexen}$ [ ]	$X_{1-Hexen}$ nach Randall	$X_{1-Hexen}$ nach van Reenen	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(9)	0.00	0.000	0.000	29300	137.1		2360000	973000	2.4
(9)	0.10	0.027	0.020	27200	110.3		1480000	408500	3.6
(9)	0.20	0.056	0.045	21600	93.3		890500	176500	5.0
(9)	0.30	0.081	0.071	11200	76.2	-43.1	580500	195000	3.0
(9)	0.40	0.131	0.116	6700	58.9	-48.9	541500	226000	2.4

Tabelle E.3: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 1-Hexens im Ansatz von 0.40.

Kat	$X_{1-Hexen}$ [ ]	$T_{Poly}$ [°C]	$V_{1-Hexen}$ [mL]	$n_{1-Hexen}$ [mol]	$p_{Ethen}$ [bar]	$n_{Ethen}$ [mol]	$V_{ges}^a$ [mL]	$c_{ges}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$m(MAO)$ [mg]	$n_{Kat}$ [mmol]	Al:Zr [ ]	$t_{Poly}$ [h]	Umsatz <sub>1-Hexen</sub> <sup>b</sup> [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.40	30	7.2	0.058	3.7	0.087	200	0.72	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	2.7
(9)	0.40	45	5.8	0.047	3.7	0.070	200	0.58	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	2.4
(9)	0.40	60	5.0	0.040	3.7	0.060	200	0.50	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	5.6

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

<sup>b</sup> Berechnet aus dem Mittelwert der bestimmten Comonomer-Einbauraten.

Tabelle E.4: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 1-Hexens im Ansatz von 0.40.

Kat	$T_{Poly}$ [°C]	$X_{1-Hexen}$ nach Randall	$X_{1-Hexen}$ nach van Reenen	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(9)	30	0.124	0.114	6100	58.7	-48.4	525000	219000	2.4
(9)	45	0.088	0.083	37100	76.5	-47.4	558500	211000	2.6
(9)	60	0.064	0.052	129500	87.6	-44.8	501500	189500	2.6

Tabelle E.5: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>4MP1</sub>	T <sub>Poly</sub>	V <sub>4MP1</sub>	n <sub>4MP1</sub>	p <sub>Ethen</sub>	n <sub>Ethen</sub>	V <sub>ges</sub> <sup>a</sup>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>4MP1</sub> <sup>b</sup>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.00	30	0.0	0.000	3.5	0.082	200	0.41	200	15 · 10 <sup>-5</sup>	23000	0.25	0.0
(9)	0.10	30	1.16	0.009	3.5	0.082	200	0.46	200	25 · 10 <sup>-5</sup>	13800	0.25	3.7
(9)	0.20	30	2.6	0.021	3.5	0.082	200	0.51	200	25 · 10 <sup>-5</sup>	13800	0.25	3.1
(9)	0.30	30	4.5	0.035	3.5	0.082	200	0.59	200	25 · 10 <sup>-5</sup>	13800	0.67	2.5
(9)	0.40	30	6.9	0.055	3.5	0.082	200	0.68	200	25 · 10 <sup>-5</sup>	13800	1.0	3.8

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

<sup>b</sup> Berechnet aus dem Mittelwert der bestimmten Einbauraten des Comonomers.

Tabelle E.6: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	X <sub>4MP1</sub>	x <sub>4MP1</sub>	x <sub>4MP1</sub>	x <sub>4MP1</sub>	Aktivität	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	[ ]	nach Beulich	nach Tritto	nach De Pooter	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]
(9)	0.00	0.000	0.000	0.000	29300	137.1		2360000	973000	2.4
(9)	0.10	0.013	0.021	0.015	52300	115.1		1144000	325500	3.5
(9)	0.20	0.025	0.037	0.031	28200	103.3		1240000	399500	3.1
(9)	0.30	0.039	0.049	0.048	14200	92.3	-27.4	1079000	357500	3.0
(9)	0.40	0.063	0.091	0.074	11300	76.3	-34.9	806500	267500	3.0

Tabelle E.7: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 4-Methyl-1-pentens im Ansatz von 0.40.

Kat	X <sub>4MP1</sub>	T <sub>Poly</sub>	V <sub>4MP1</sub>	n <sub>4MP1</sub>	p <sub>Ethen</sub>	n <sub>Ethen</sub>	V <sub>ges</sub> <sup>a</sup>	c <sub>ges</sub>	m(MAO)	n <sub>Kat</sub>	Al:Zr	t <sub>Poly</sub>	Umsatz <sub>4MP1</sub> <sup>b</sup>
	[ ]	[°C]	[mL]	[mol]	[bar]	[mol]	[mL]	[mol · L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol]	[ ]	[h]	[mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.40	30	7.3	0.058	3.7	0.087	200	0.72	200	25 · 10 <sup>-5</sup>	13800	1.0	2.4
(9)	0.40	45	5.9	0.047	3.7	0.070	200	0.58	200	5 · 10 <sup>-5</sup>	69000	1.0	2.8
(9)	0.40	60	5.1	0.040	3.7	0.060	200	0.50	200	5 · 10 <sup>-5</sup>	69000	1.0	7.0

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

<sup>b</sup> Berechnet aus dem Mittelwert der bestimmten Comonomer-Einbauraten.

Tabelle E.8: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 4-Methyl-1-pentens im Ansatz von 0.40.

Kat	T <sub>Poly</sub>	X <sub>4MP1</sub>	X <sub>4MP1</sub>	X <sub>4MP1</sub>	Aktivität	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	[°C]	nach Beulich	nach Tritto	nach De Pooter	[kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[g/mol]	[g/mol]	[ ]
(9)	30	0.064	0.079	0.071	7500	75.7	-34.6	751000	313000	2.4
(9)	45	0.040	0.065	0.047	61100	92.1		674000	246000	2.7
(9)	60	0.032	0.051	0.035	174600	98.1		688000	235000	2.9

Anhang F **Copolymerisation von Ethen mit isomeren Octenen.**Tabelle F.1: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{1-Octen}$ [ ]	$T_{Poly}$ [°C]	$V_{1-Octen}$ [mL]	$n_{1-Octen}$ [mol]	$p_{Ethen}$ [bar]	$n_{Ethen}$ [mol]	$V_{ges}^a$ [mL]	$c_{ges}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$m(MAO)$ [mg]	$n_{Kat}$ [mmol]	Al:Zr [ ]	$t_{Poly}$ [h]	Umsatz <sub>1-Octen</sub> [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.00	30	0.0	0.000	3.5	0.082	200	0.41	200	$15 \cdot 10^{-5}$	23000	0.25	0.0
(9)	0.10	30	1.4	0.009	3.5	0.082	200	0.46	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	3.4
(9)	0.20	30	3.2	0.020	3.5	0.082	200	0.51	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	0.5	2.7
(9)	0.30	30	5.5	0.035	3.5	0.082	200	0.59	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	0.5	4.8
(9)	0.40	30	8.6	0.055	3.5	0.082	200	0.68	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	7.3

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle F.2: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{1-Octen}$ [ ]	$x_{1-Octen}$ [ ]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(9)	0.00	0.000	29300	137.1		2360000	973000	2.4
(9)	0.10	0.021	45000	109.3		1955000	860000	2.3
(9)	0.20	0.041	73000	91.5		1365000	582500	2.3
(9)	0.30	0.069	117500	76.2	-42.1	1034000	467700	2.2
(9)	0.40	0.104	79000	60.7	-48.0	820500	386000	2.1

Tabelle F.3: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 1-Octens im Ansatz von 0.40.

Kat	X <sub>1-Octen</sub> [ ]	T <sub>Poly</sub> [°C]	V <sub>1-Octen</sub> [mL]	n <sub>1-Octen</sub> [mol]	p <sub>Ethen</sub> [bar]	n <sub>Ethen</sub> [mol]	V <sub>ges</sub> <sup>a</sup> [mL]	c <sub>ges</sub> [mol · L <sup>-1</sup> ]	m(MAO) [mg]	n <sub>Kat</sub> [mmol]	Al:Zr [ ]	t <sub>Poly</sub> [h]	Umsatz <sub>1-Octen</sub> [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.40	30	9.1	0.058	3.7	0.087	200	0.72	200	5 · 10 <sup>-5</sup>	69000	1.0	11.2
(9)	0.40	45	7.3	0.047	3.7	0.070	200	0.58	200	1.25 · 10 <sup>-5</sup>	275900	1.0	6.1
(9)	0.40	60	6.3	0.040	3.7	0.060	200	0.50	200	1.25 · 10 <sup>-5</sup>	275900	1.0	7.4

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle F.4: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Ethen/1-Octen-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (**9**)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch 1-Octens im Ansatz von 0.40.

Kat	T <sub>Poly</sub> [°C]	x <sub>1-Octen</sub> [ ]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [ ]
(9)	30	0.104	120900	59.8	-46.0	657500	295500	2.2
(9)	45	0.076	360000	72.6	-44.8	721000	360000	2.0
(9)	60	0.061	545100	86.0	-37.4	835000	376000	2.2

Tabelle F.5: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Konzentrationsreihe der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{i\text{ert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{6\text{MH1}}$ [ ]	$T_{\text{Poly}}$ [°C]	$V_{6\text{MH1}}$ [mL]	$n_{6\text{MH1}}$ [mol]	$p_{\text{Ethen}}$ [bar]	$n_{\text{Ethen}}$ [mol]	$V_{\text{ges}}^a$ [mL]	$c_{\text{ges}}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$m(\text{MAO})$ [mg]	$n_{\text{Kat}}$ [mmol]	Al:Zr [ ]	$t_{\text{Poly}}$ [h]	Umsatz <sub>6MH1</sub> [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.00	30	0.0	0.000	3.5	0.082	200	0.41	200	$15 \cdot 10^{-5}$	23000	0.25	0.0
(9)	0.10	30	1.4	0.009	3.5	0.082	200	0.46	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	0.25	2.8
(9)	0.20	30	3.2	0.020	3.5	0.082	200	0.51	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	5.7
(9)	0.30	30	5.5	0.035	3.5	0.082	200	0.59	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	4.1
(9)	0.40	30	8.6	0.055	3.5	0.082	200	0.68	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	1.6

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle F.6: Übersicht über die Ergebnisse der Konzentrationsreihe der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di}^{i\text{ert}}\text{BuFlu})]\text{ZrCl}_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C.

Kat	$X_{6\text{MH1}}$ [ ]	$x_{6\text{MH1}}$ [ ]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(9)	0.00	0.000	29300	137.1	2360000	973000	2.4
(9)	0.10	0.018	34400	111.0	1735000	651500	2.7
(9)	0.20	0.037	17300	98.2	1290000	468000	2.8
(9)	0.30	0.059	11700	80.3	1020000	412000	2.5
(9)	0.40	0.086	4100	65.8	852000	365500	2.3

Tabelle F.7: Übersicht über die Polymerisationsbedingungen der Temperaturreihe der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch des 6-Methyl-1-heptens im Ansatz von 0.40.

Kat	$x_{6MH1}$ [ ]	$T_{Poly}$ [°C]	$V_{6MH1}$ [mL]	$n_{6MH1}$ [mol]	$p_{Ethen}$ [bar]	$n_{Ethen}$ [mol]	$V_{ges}^a$ [mL]	$c_{ges}$ [mol · L <sup>-1</sup> ]	$m(MAO)$ [mg]	$n_{Kat}$ [mmol]	Al:Zr [ ]	$t_{Poly}$ [h]	Umsatz <sub>6MH1</sub> [mol%] <sup>b</sup>
(9)	0.40	30	9.1	0.058	3.7	0.087	200	0.72	200	$25 \cdot 10^{-5}$	13800	1.0	2.7
(9)	0.40	45	7.4	0.047	3.7	0.070	200	0.58	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	3.2
(9)	0.40	60	6.3	0.040	3.7	0.060	200	0.50	200	$5 \cdot 10^{-5}$	69000	1.0	5.9

<sup>a</sup> Nach Beschickung des Reaktors mit MAO wurde dieser mit dem Comonomer befüllt. Mit Toluol wurde auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Tabelle F.8: Übersicht über die Ergebnisse der Temperaturreihe der Ethen/6-Methyl-1-hepten-Copolymerisationen mit dem Katalysator  $[Ph_2C(Cp)(2,7-di^{tert}BuFlu)]ZrCl_2$  (9)/MAO, durchgeführt bei einem Molenbruch 6-Methyl-1-heptens im Ansatz von 0.40.

Kat	$T_{Poly}$ [°C]	$x_{6MH1}$ [ ]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> · mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · (mol/L) <sub>Mon</sub> <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [ ]
(9)	30	0.086	6800	65.8	901000	400000	2.3
(9)	45	0.065	54800	77.5	1020500	486000	2.1
(9)	60	0.050	132300	89.7	734000	306000	2.4



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Stefanie Derlin  
Geburtsdatum: 10.02.1981  
Geburtsort: Hamburg

## Schulbildung

1987 - 1991 Grundschule Mühlenredder in Reinbek  
1991 - 2000 Sachsenwaldschule Gymnasium Reinbek

## Hochschulausbildung

10/2000 - 09/2002 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg  
09/2002 - 07/2005 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg  
Schwerpunkt Technische und Makromolekulare Chemie  
02/2005 - 07/2005 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky an der  
Universität Hamburg, Thema: „Copolymerisation von Ethen mit dem  
sterisch gehinderten Monomer 3-Methyl-1-buten“  
10/2005 – 02/2008 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky

## Beruflicher Werdegang

04/2003 - 01/2005 Patentbeobachtung und Erfassung der Daten in einer Datenbank für die  
Beiersdorf AG  
04/2005 - 09/2005 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie an der Universität Hamburg  
11/2005 – 03/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W.  
Kaminsky an der Universität Hamburg

## *Projektarbeiten*

Basell Polyolefin GmbH Projekt: „Untersuchung neuartiger Donor-  
substituierter Halbsandwich-Chrom-Komplexe bezüglich ihres  
Polymerisationsverhaltens gegenüber Propen (und 1-Buten)“

Evonik Oxeno GmbH Projekt: „Copolymerisation von Ethen und Propen mit 3-Methyl-1-buten“

Evonik Oxeno GmbH Projekt: „Vergleich linearer und ( $\omega$ -1)-Methylverzweigter  $\alpha$ -Olefine in der Copolymerisation mit Ethen“

### ***Lehre***

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

Wahlpflicht-Praktikum („Wochenarbeit“) in Technischer und Makromolekularer Chemie für Chemie-Studenten im Hauptstudium

Ferner:

Betreuung von Schülerpraktikanten,

Betreuung im Praktikum „Chemie für Nebenfächler“

### **Sonstiges**

- |                   |  |
|-------------------|--|
| 2000              | Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie für die Leistung im Chemie-Abitur               |
| 10/2000 - 09/2002 | „Jubiläumstipendium“ des Verbandes der Chemischen Industrie für die maximale Förderungsdauer |
| Sommer 2006       | Teilnahme an der 56. Lindau Nobelpreisträger-Tagung  |
| Dezember 2007     | Teilnahme an der „10th Pacific Polymer Conference“ in Kobe (Japan)                           |

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

### FACHZEITSCHRIFTEN

W. Kaminsky, S. Derlin, "Copolymerization of ethylene and propylene with the sterically hindered monomer 3-methyl-1-butene", *Macromolecules* **2007**, 40(12), 4130-4137.

W. Kaminsky, M. Hoff, S. Derlin, "Tailored branched polyolefins by metallocene catalysis", *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1341-1348.

W. Kaminsky, S. Derlin, M. Hoff, "Copolymerization of propylene and norbornene with different metallocene catalysts", *Polymer* **2007**, 48, 7271-7278.

### PATENTE

M. Grass, F. Nierlich, W. Kaminsky, S. Derlin, K.-D. Wiese, D. Ortmann, PCT WO2008006636A1, AN 2008:69869.

Anmeldungen: DE102006031960 A1

CN200710136013.1

WO PCT/EP2007/054580

## Erklärung

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

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

Hamburg, im November 2007

Stefanie Derlin