

*Homo-, Co- und Terpolymerisation
von Ethen, Propen und Dien
mit Metallocen/MAO-Katalysatoren*

Dissertation

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

Vorgelegt von

Ulrich Weingarten

aus Hamburg

Hamburg 2000

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky
- Prof. Dr.-Ing. E. Thorn-Csányi

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 8.12.2000

Meinen Eltern
und Saskia

Unmöglich ist nur,
was man nicht versucht,
möglich zu machen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis Oktober 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg und an der Technischen Universität Eindhoven durchgeführt.

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

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung der Arbeitskreis- und Institutsmitglieder. Mein Dank gilt:

- Katharina für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihres Schwerpunktpraktikums,
- Thorsten, Frank, Inken, Marc, Isabel, Mattis, André und Andreas für das Vermessen aller NMR-Proben,
- Christian, Constantin, Andrea und Stefan für die GPC-Messungen,
- Stefan und Maike für die Viskosimetrie-Messungen,
- Volker, David, Oliver, Mattis und Phu für die DSC-Messungen,
- Michael für die Möglichkeit, seine Daten zu verwenden,
- Frau Hagemeister für die Verbrennungsanalysen,
- Peter für die Glasarbeiten,
- Holger für die Elektronikarbeiten,
- Klaus und Herrn Fischer für das reibungslose Bestell- und Einkaufswesen,
- dem Team der Werkstatt für die stets schnell und solide durchgeführten feinmechanischen Arbeiten und besonders Herrn Horbaschk, der die Umsetzung aller unmöglichen Ideen - nicht nur am schönsten Reaktor des Arbeitskreises - möglich machte.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Kooperationspartnern für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei Rüdiger und Herrn Dr. Nentwig von der Bayer AG, Dirk aus dem Arbeitskreis Schumann (TU Berlin) für die Metallocene, Peter aus dem Arbeitskreis Niemantsverdriet (TU Eindhoven) für die Möglichkeit, seinen Reaktor zu verwenden und Joachim aus dem Arbeitskreis Lemstra (TU Eindhoven) für die schönen Bilder und die Einführung in die interessante Welt der Polymerphysik.

Der Bayer AG gilt mein Dank für die Finanzierung während der Arbeit.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	1
2	Abkürzungsverzeichnis.....	4
3	Zusammenfassung/Summary	8/13
4	Einleitung	18
4.1	Ziegler-Natta-Katalysatoren - Entdeckung und Entwicklungen	18
4.2	Reaktionsmechanismus	21
4.3	Stereospezifität	24
4.4	Elastomere - EP(D)M	26
5	Ethen/Propen-Copolymerisation.....	28
5.1	Zielsetzung und Durchführung.....	28
5.1.1	Einfluß von Metallocen- und Aluminiumkonzentration sowie des Al/Zr-Verhältnisses.....	30
5.1.2	Einfluß der Polymerisationsdauer	33
5.2	Ergebnisse.....	37
5.3	Aktivitäten	44
5.4	Mikrostruktur der Copolymere und Copolymerisationsmodelle	48
5.4.1	Bestimmung der Mikrostruktur	50
5.4.2	Theorie der Copolymerisationsmodelle.....	52
5.4.3	Mikrostrukturen und Reaktionsmechanismen	64
5.5	Einbauraten – Copolymerisationsdiagramme.....	92
5.6	Molmassen	101
5.7	Schmelz- und Glasübergangstemperaturen, Kristallinitäten.....	105
6	Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation.....	108
6.1	Zielsetzung und Durchführung.....	108
6.2	Katalysatorvergleich.....	108

6.2.1	Aktivitäten.....	109
6.2.2	Monomereinbau.....	115
6.2.3	Molmassen	126
6.2.4	Schmelztemperaturen und –enthalpien sowie Glasübergangstemperaturen.....	130
6.3	Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationen mit [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO	132
6.3.1	Aktivitäten.....	132
6.3.2	Einbauraten.....	135
6.3.3	Molmassen	140
6.3.4	Schmelztemperaturen und -enthalpien sowie Glasübergangstemperaturen.....	141
6.4	Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisationen mit [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO.....	143
6.4.1	Aktivitäten.....	144
6.4.2	Einbauraten.....	144
6.4.3	Molmassen	145
7	Neue alkyl- und alkenyl-substituierte Zirkoniumkatalysatoren .	147
7.1	Zielsetzung.....	147
7.2	Ergebnisse.....	149
8	Propen-Homopolymerisationen.....	159
8.1	Zielsetzung und Durchführung.....	159
8.2	Aktivitäten/Aktivierungsenergien	160
8.3	Molmassen	164
8.4	Mikrostruktur	165
8.5	Schmelztemperaturen.....	168
8.6	Kristallinitäten	169
8.7	Morphologie	170
8.8	Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick.....	176
9	Schmelzverhalten nativer Polyolefine	177
9.1	Einführung und Zielsetzung	177
9.2	Ergebnisse.....	178

9.3	Diskussion und Modelle	186
9.4	Oberflächenmodell zur katalytischen Darstellung nativer Polyolefine	189
10	Experimenteller Teil	197
10.1	Allgemeines	197
10.2	Chemikalien	197
10.2.1	Inertgas	197
10.2.2	Lösungsmittel	197
10.2.3	Metallocene	197
10.2.4	Cokatalysator.....	198
10.2.5	Monomere	198
10.3	Polymerisationen	199
10.3.1	Apparatur und Durchführung	199
10.3.2	Polymeraufarbeitung	205
10.4	Polymeranalytik	205
10.4.1	Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie (NMR).....	205
10.4.2	Infrarot-Spektroskopie (IR).....	206
10.4.3	Viskosimetrie	207
10.4.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	208
10.4.5	Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)	209
10.4.6	Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS).....	209
10.4.7	Temperaturabhängige Röntgenklein- und Röntgenweitwinkelstreuung (SAXS/WAXS) am Deutschen Elektronen Synchrotron	209
10.4.8	Veraschungsanalyse	210
10.4.9	Raman-Spektroskopie	210
10.4.10	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	210
10.4.11	Atomkraftmikroskopie (AFM)	210
10.4.12	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	210
10.5	Entsorgung	211
10.6	Sicherheitsdaten	212
11	Literaturverzeichnis	213

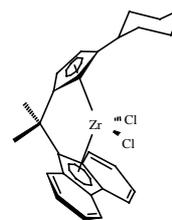
2 Abkürzungsverzeichnis

ΔH_m	Schmelzenthalpie
ξ	$[P(EP+PE)/2]/[P(P)\cdot P(E)]$, Verhältnis der Diaden mit alternierender Monomerabfolge zum Produkt der Einbauraten
η	Haptizität
a	amorph
A	Mark-Houwink-Konstante
AFM	Atomkraftmikroskopie
AK	Arbeitskreis
BR	Butadien-Kautschuk
BzoInd	BenzoIndenyl
c	Konzentration
Cp	Cyclopentadienyl
dest.	destilliert
DSC	Differentialkalorimetrie
E	Ethen
E	„entgegen“
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ENB	5-Ethyliden-2-norbornen
EPDM	Ethen/Propen/Dien-Terpolymer ^[1]
EPM = EPR	Ethen/Propen-Kautschuk ^[2]
GPC	Gelpermeationschromatographie
1,4-HD	1,4-Hexadien
HDPE = PE-HD	Polyethen hoher Dichte ^[1]
hkl	Netzebenen
+I-Effekt	induktiver Effekt – elektronenschiebend
IR	Isopren-Kautschuk
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie
K	Mark-Houwink-Konstante
LDPE = PE-LD	Polyethen niedriger Dichte ^[1]
ln	natürlicher Logarithmus
Log	dekadischer Logarithmus
M_n	Zahlenmittel der Molmasse

M_w	Massenmittel der Molmasse
M_η	Viskositätsmittel der Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
MO	Molekülorbital
n	<i>endo</i>
N	Norbornen
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektiert
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
NR	Naturkautschuk
P	Propen
P	Wahrscheinlichkeit
p	<i>para</i>
p	Druck
PE	Polyethen ^[1]
PP	Polypropen ^[1]
PS	Polystyrol ^[1]
Q	Polydispersität
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
TU	Technische Universität
UHMWPE	PE sehr hoher Molmasse
V	Volumen
VCH	Vinylcyclohexen
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
x	<i>exo</i>
x	Stoffmengenanteil im Polymer
X	Stoffmengenanteil im Ansatz
Z	„zusammen“

[Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂

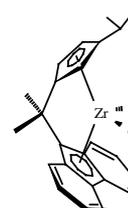
[Isopropyliden(1-(3-cyclohexyl)-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-
zirkoniumdichlorid

**[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂**

[Isopropyliden(1-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid

**[Me₂C(3-*iso*PrCp)(Flu)]ZrCl₂**

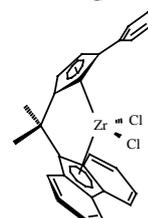
[Isopropyliden(1-(3-*iso*propyl)-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-
zirkoniumdichlorid

**[Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂**

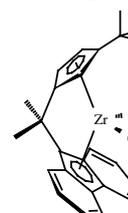
[Isopropyliden(1-(3-methyl)-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-
zirkoniumdichlorid

**[Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂**

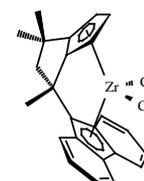
[Isopropyliden(1-(3-phenyl)-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-
zirkoniumdichlorid

**[Me₂C(3-*tert*BuCp)(Flu)]ZrCl₂**

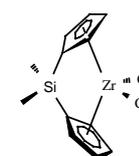
[Isopropyliden(1-(3-*tert*butyl)-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-
zirkoniumdichlorid

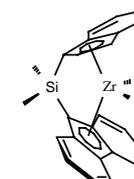
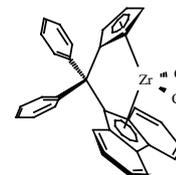
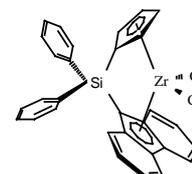
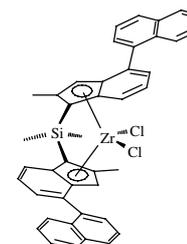
**[Me₃Pen(Flu)]ZrCl₂**

[1-(9-η⁵-Fluorenyl)-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,3-trimethyl-η⁵-pentalenyl]-
zirkoniumdichlorid

**[Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂**

[Dimethylsilylbis(1-η⁵-cyclopentadienyl)]-zirkoniumdichlorid



[Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂[Dimethylsilyl(1-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid**[Me₂Si(Flu)₂]ZrCl₂**[Dimethylsilylbis(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid**[Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂**[Dimethylsilyl(1-η⁵-indenyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid**[Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂**[Diphenylmethyliden(1-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid**[Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂**[Diphenylsilyl(1-η⁵-cyclopentadienyl)(9-η⁵-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid***rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂***rac*-[Dimethylsilylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-η⁵-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

3 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Metallocen/MAO-katalysierten Homo-, Co- und Terpolymerisation von Ethen, Propen und Dien mit der Zielsetzung, ein den bisher verwendeten Katalysatoren überlegenes System zu finden. Es gelang, Katalysatorsysteme zu finden^[3], die mit Aktivitäten bis $265000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die klassischen, industriell eingesetzten Vanadium-Systeme, für die Aktivitäten von $2000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{V}} \cdot \text{h})$ angegeben werden^[4], um Größenordnungen übertreffen. Es ist mit Hilfe dieser Metallocen/MAO-Systeme außerdem möglich, die Materialeigenschaften der entstehenden Polymere zu beeinflussen, indem man durch Kenntnis des Polymerisationsmechanismus‘ die Mikrostruktur des Polymers maßschneidert, wodurch z. B. die Glasübergangstemperatur um über $10 \text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden kann^[5].

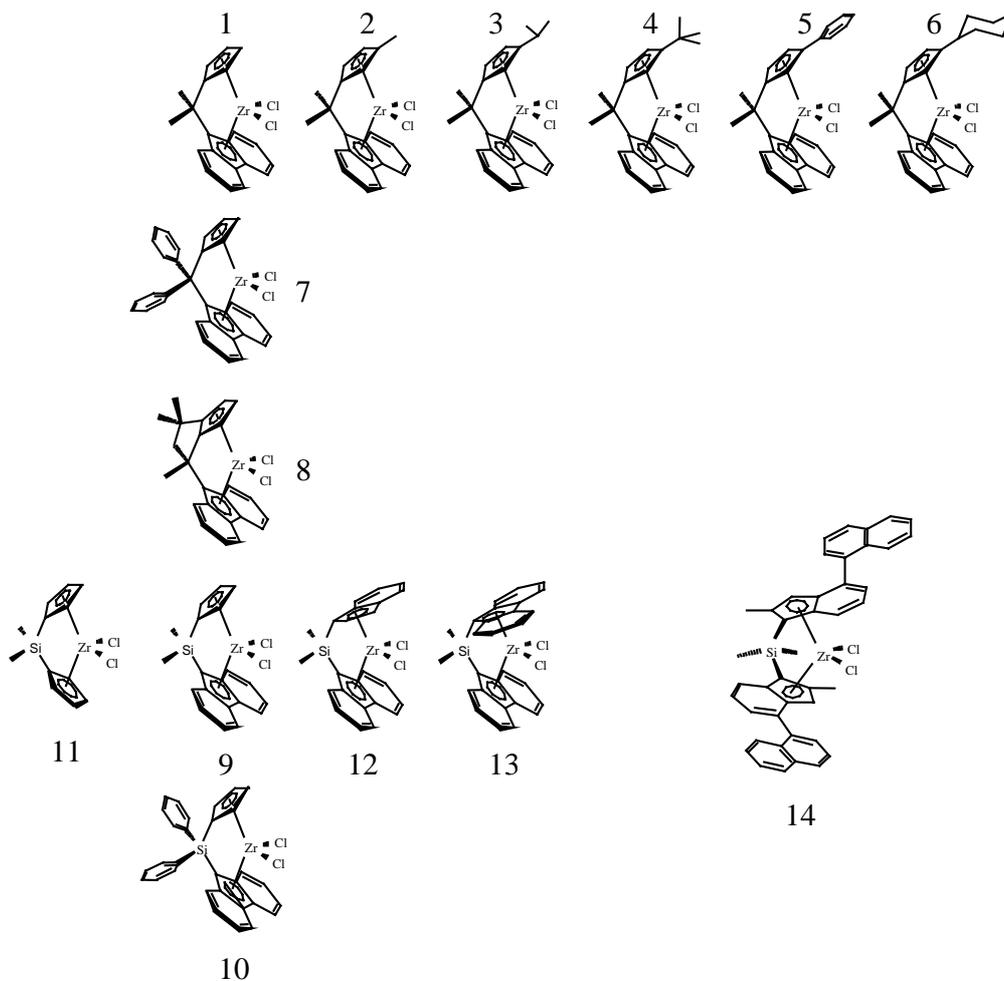


Abbildung 4.1-1 In dieser Arbeit verwendete Metallocene zur EP(D)M-Herstellung

Führt man mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1) Ethen/Propen-Copolymerisationen durch, so erhält man im technisch relevanten Zusammensetzungsbereich Polymere, die Molmassen von ca. 200000 g/mol aufweisen. Wird außerdem ein Dien terpolymerisiert, sinken die Molmassen auf wenige 1000 g/mol ab, - für eine technische Anwendung sind diese Werte viel zu gering. Hauptaufgabe war es daher zunächst, Systeme zu finden, die Polymere mit hohen Molmassen produzieren. Die Grundlage dafür und damit der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Auswirkungen einer systematischen Variation von Strukturelementen von Metallocenen auf deren Polymerisationseigenschaften. Hierzu wurden die in Abbildung 4.1-1 gezeigten Metallocene untersucht.

Als am effektivsten zur Steigerung der Molmassen hat sich die Veränderung der Brückenstruktur erwiesen:

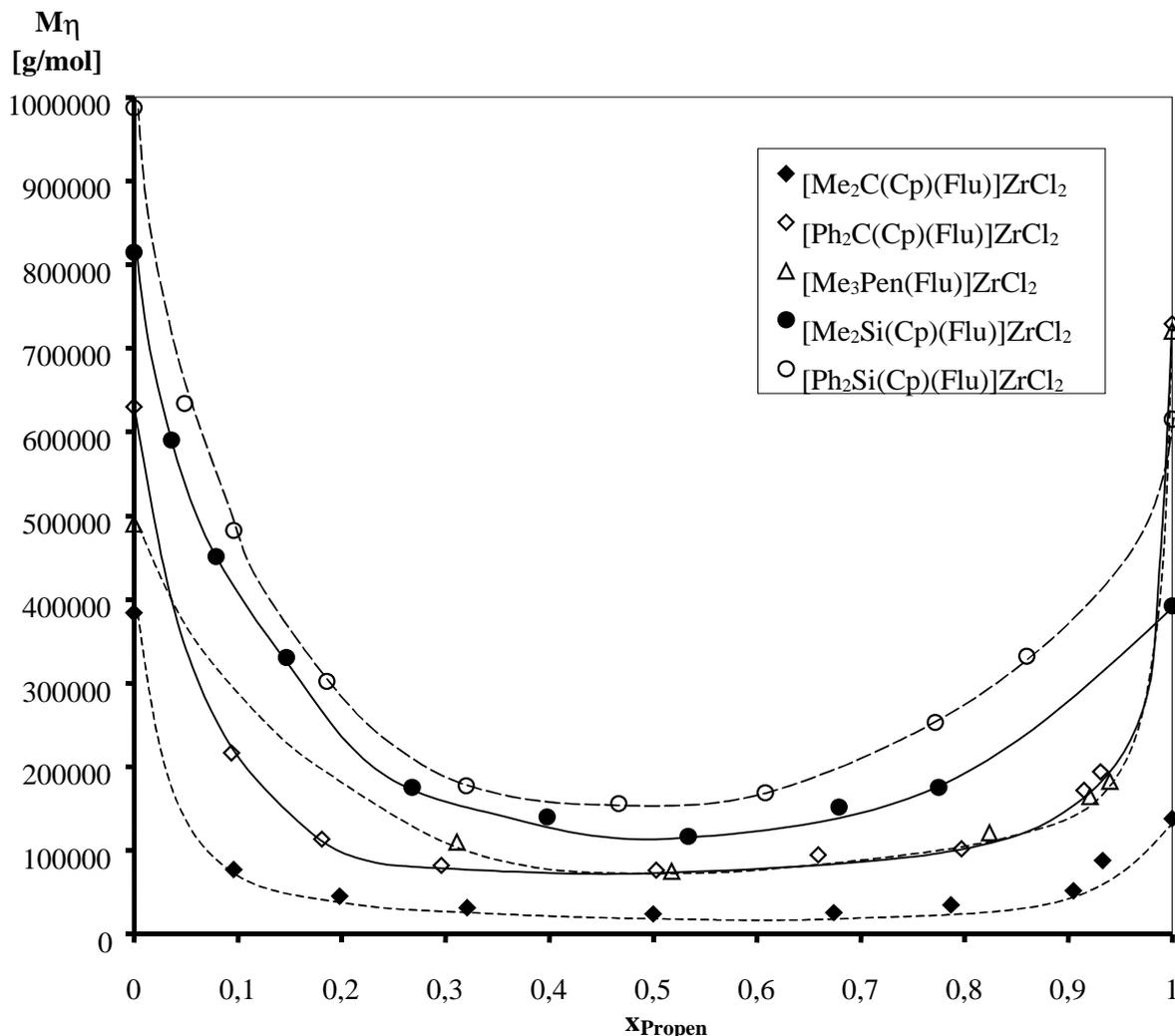


Abbildung 4.1-2 Molmassen von Ethen/Propen-Copolymeren: Variation der Verbrückung der Metallocene

Ein weiterer wichtiger Aspekt im Hinblick auf einen industriellen Einsatz ist die Aktivität des Katalysators. Ausgehend von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1) mit einem Maximalwert von $23000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ konnte mit dem System, welches die Polymere mit den höchsten Molmassen herstellt - $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (10) - mit einem Wert von $265000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die Aktivität ebenfalls erheblich gesteigert werden.

Neben dieser starken Verbesserung der Aktivität gegenüber dem konventionellen aspezifischen Vanadium-System bieten Metallocen/MAO-Systeme aber noch in anderer Hinsicht einen bemerkenswerten Vorteil: Es ist möglich, die Mikrostruktur der Polymere zu steuern, d.h. es können gezielt z.B. alternierende Strukturen aufgebaut werden, während es mit den klassischen Systemen nur möglich ist, Polymere mit statistischer Abfolge der Monomere entlang der Kette herzustellen. Welche positiven Auswirkungen dies auf die Glasübergangstemperatur hat, die die Untergrenze des Einsatzbereiches eines Polymers als Elastomer darstellt und daher eine sehr wichtige Größe ist, zeigt Abbildung 4.1-3:

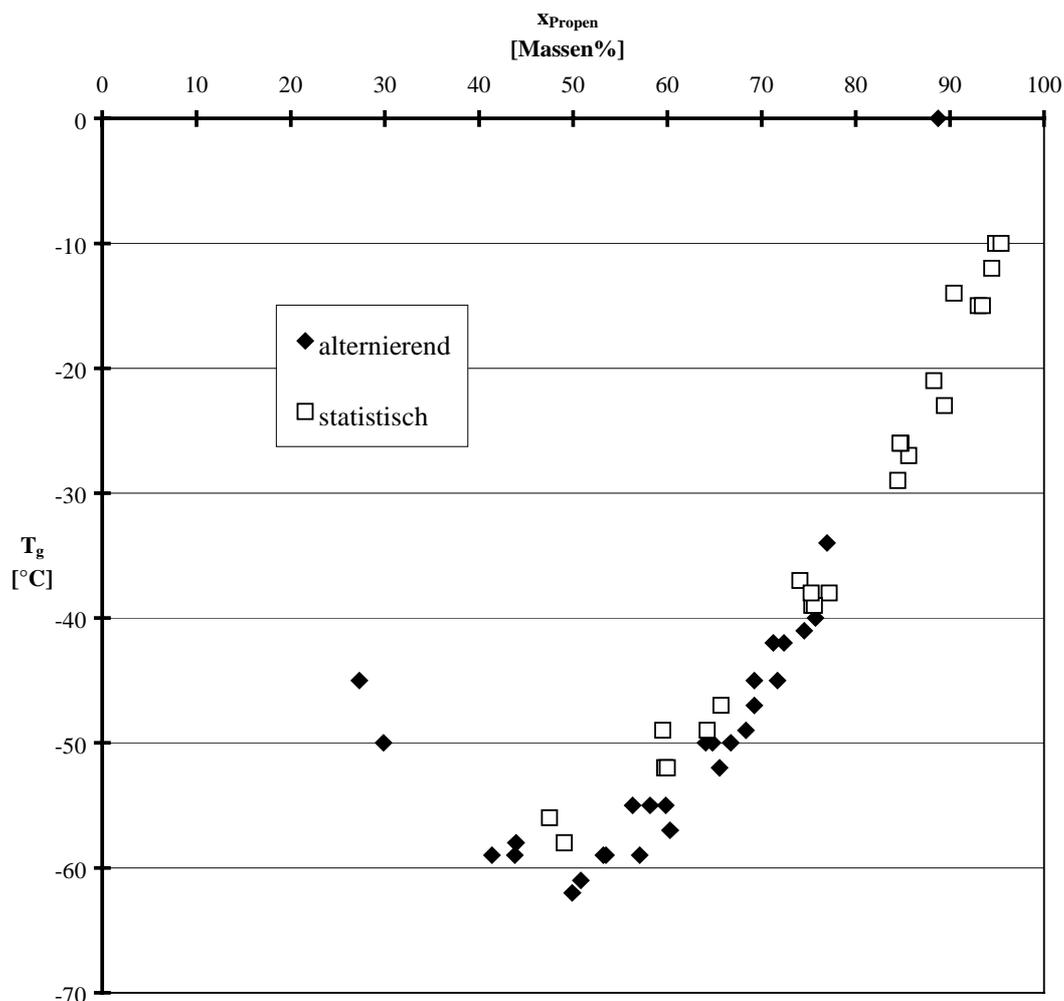


Abbildung 4.1-3 Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen-Copolymeren unterschiedlicher Mikrostrukturen in Abhängigkeit vom Propengehalt

Um Ethen/Propen-Copolymere mit einem hohen Anteil alternierender Sequenzen herzustellen, wurde die Ligandenstruktur bei Dimethylsilyl-Verbrückung verändert, wobei durch Ersatz des Cyclopentadienyl- durch einen Indenyl-Liganden mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (12) ein Katalysator vorliegt, mit dem es möglich ist, bei einem Propengehalt im Polymer von 51,6 %, einen Anteil der alternierenden Triaden EPE + PEP von 85 % zu erzielen. Abbildung 4.1-4 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum eines solchen Polymers:

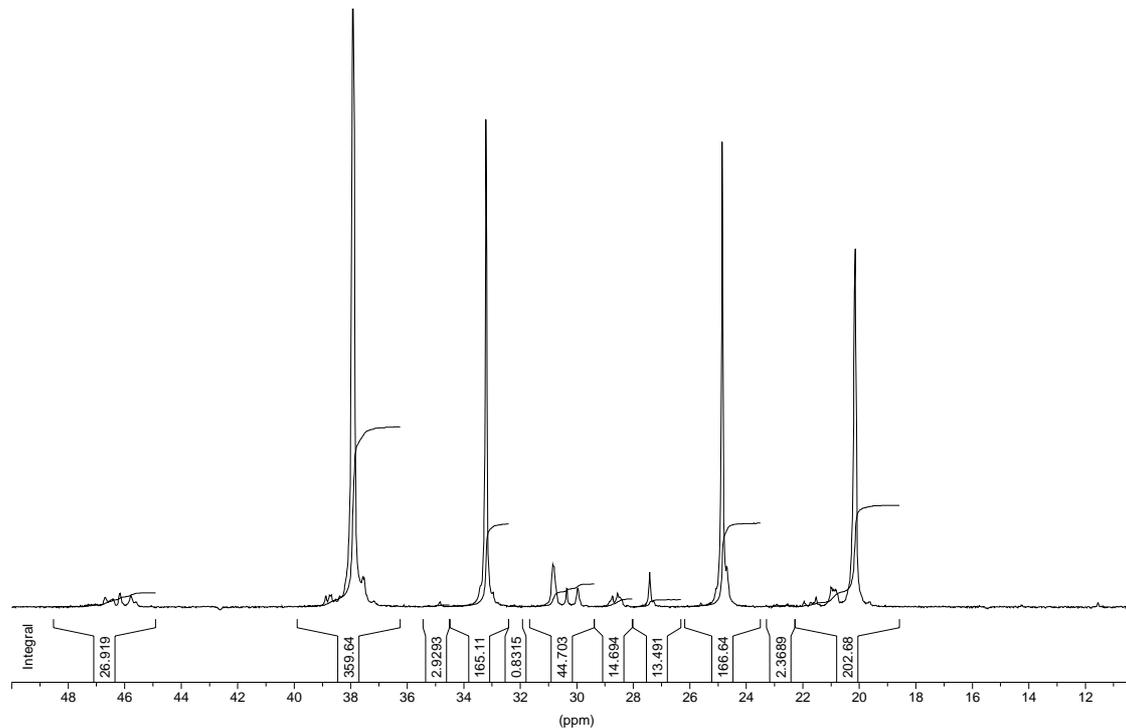


Abbildung 4.1-4 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers mit 85 % alternierender Triaden

Neben diesen Untersuchungen der Copolymerisation von Ethen und Propen wurde auch geprüft, inwieweit mit den entsprechenden Katalysatorsystemen Terpolymere, bestehend aus Ethen, Propen und ENB, hergestellt werden können. Auch hier zeigte die Veränderung der Metallocenstruktur den gewünschten Erfolg:

Es können mit Aktivitäten bis $150000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/1)$ EPDMs mit Molmassen von 133000 g/mol im technisch relevanten Zusammensetzungsbereich hergestellt werden. Auch der Einbau von Vinylcylohexen oder 1,4-Hexadien als Terkomponente anstelle von ENB konnte realisiert werden.

Die beschriebenen Co- und Terpolymere werden technisch entweder in Lösung oder in flüssigem Propen hergestellt. Ob diese Verfahren die für Metallocen/MAO-Katalysatoren optimalen sind, wurde am Beispiel der Propen-Homopolymerisation untersucht. Dazu wurden die Reaktionscharakteristika der Polymerisation in Lösung und in flüssigem Propen, jeweils

mit geträgertem und ungeträgertem Katalysator, sowie die Polymerisation in der Gasphase bei Verwendung unterschiedlicher Bettmaterialien miteinander verglichen:

Tabelle 4.1-1 Vor- und Nachteile der Polymerisationsverfahren^[6]

Verfahren	Produktivität	Abtrennung des Lösungsmittels	Reactor fouling	Temperatur- kontrolle
Lösung	+++	-	-	+
Masse	+++	+	-	+
Slurry	+	-	0	+
SlurryMasse	+	+	+	+
Gasphase _{NaCl}	+	+	+	+++
Gasphase _{PE}	++	+	+	+++

+++ : hervorragend, ++ : sehr gut, + : gut, 0 : befriedigend, - : nachteilig

Die hierbei erhaltenen thermischen Daten der Polypropene dienten gleichzeitig als erste Grundlage der Untersuchung des nativen Zustandes von Polyolefinen. Im weiteren Verlauf wurden mehrere hundert Proben auf Unterschiede im thermischen Verhalten im nativen und im schmelzkristallisierten Zustand untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, Aussagen über die Kristallstrukturen von Polymeren in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren machen zu können, was für die Verarbeitungseigenschaften der Materialien von eminenter Bedeutung ist. Es wurde ein auf kinetischen Betrachtungen basierendes Modell entwickelt, welches qualitative Vorhersagen ermöglicht^[7]. Um weitere Einblicke in die Natur des nativen Zustandes von Polyolefinen zu gewinnen, wurde ein neues Modellkatalysatorsystem entwickelt, das die Polymere weiteren Untersuchungsmethoden aus dem Bereich der Oberflächenanalytik zugänglich macht.

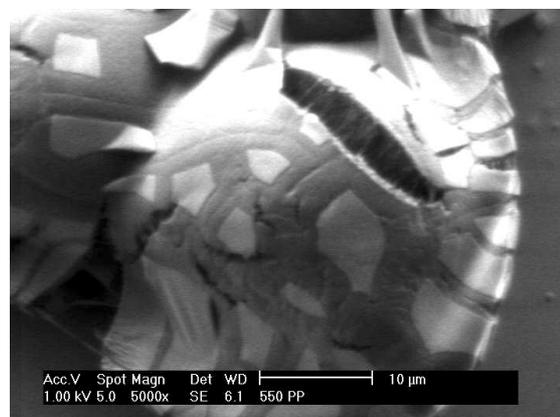
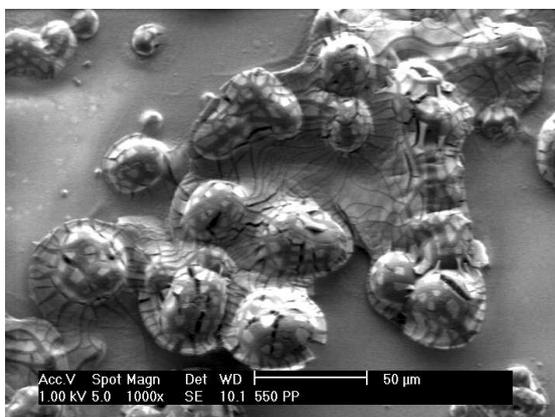


Abbildung 4.1-5 Auf einem Silizium-Wafer aufgewachsenes natives Polypropen, hergestellt mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO

Summary

This work deals with the homo-, co- and terpolymerisation of ethene, propene and diene using metallocene/MAO catalysts, with the aim being to find a system that is superior to those in use today. Catalysts were found^[3] with activities up to $265000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$ surpassing the traditional, industrially used catalysts based on vanadium with reported activities of $2000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{V}} \cdot \text{h})$ ^[4] by orders of magnitude. In addition, it is possible to influence the properties of the resulting materials by using these metallocene/MAO systems. Knowing the polymerisation mechanism it is possible to tailor the microstructure of the polymer, leading to polymers with glass transition temperatures lowered by more than $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[5].

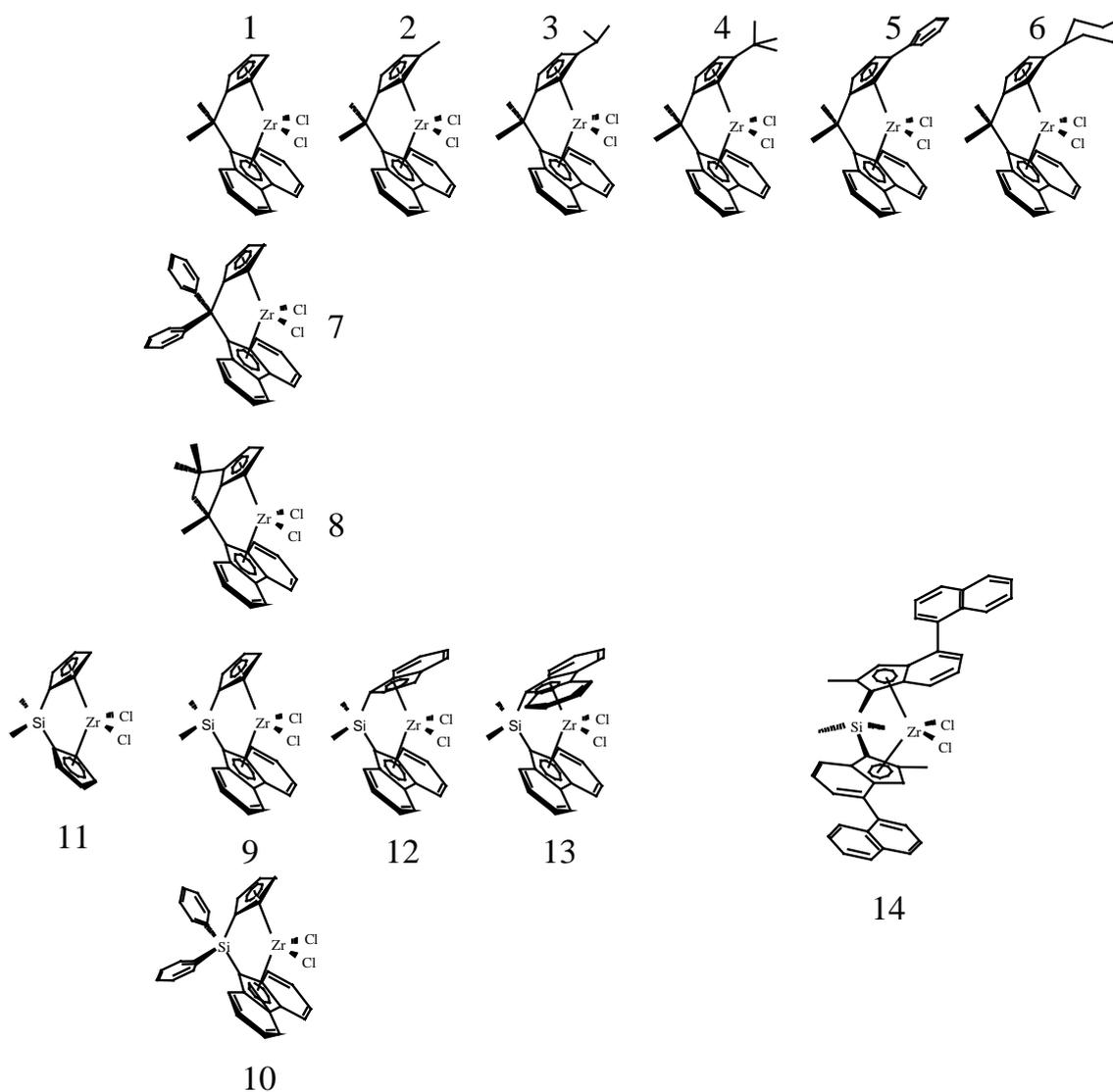


Figure 4.1-6 Metallocenes for EP(D)M production used in this study

The polymers obtained by copolymerisations of ethene and propene with $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ having a monomeric composition that is technically relevant exhibit molar masses of approximately 20000 g/mol. Upon terpolymerisation of a diene, the molar masses even decrease to values of several 1000 g/mol, - too low for industrial use. Because potential industrial applicability is of utmost importance, one of the most fundamental aims of this work was to find systems which produce polymers with high molar masses. In order to accomplish this, this work focusses on the determination of how polymerisation properties of metallocenes are influenced by changes of structural elements, with these structural elements being varied systematically. The metallocenes shown in Figure 4.1-6 were examined.

The most effective way to increase the molar masses was to change the bridging structures of the metallocenes:

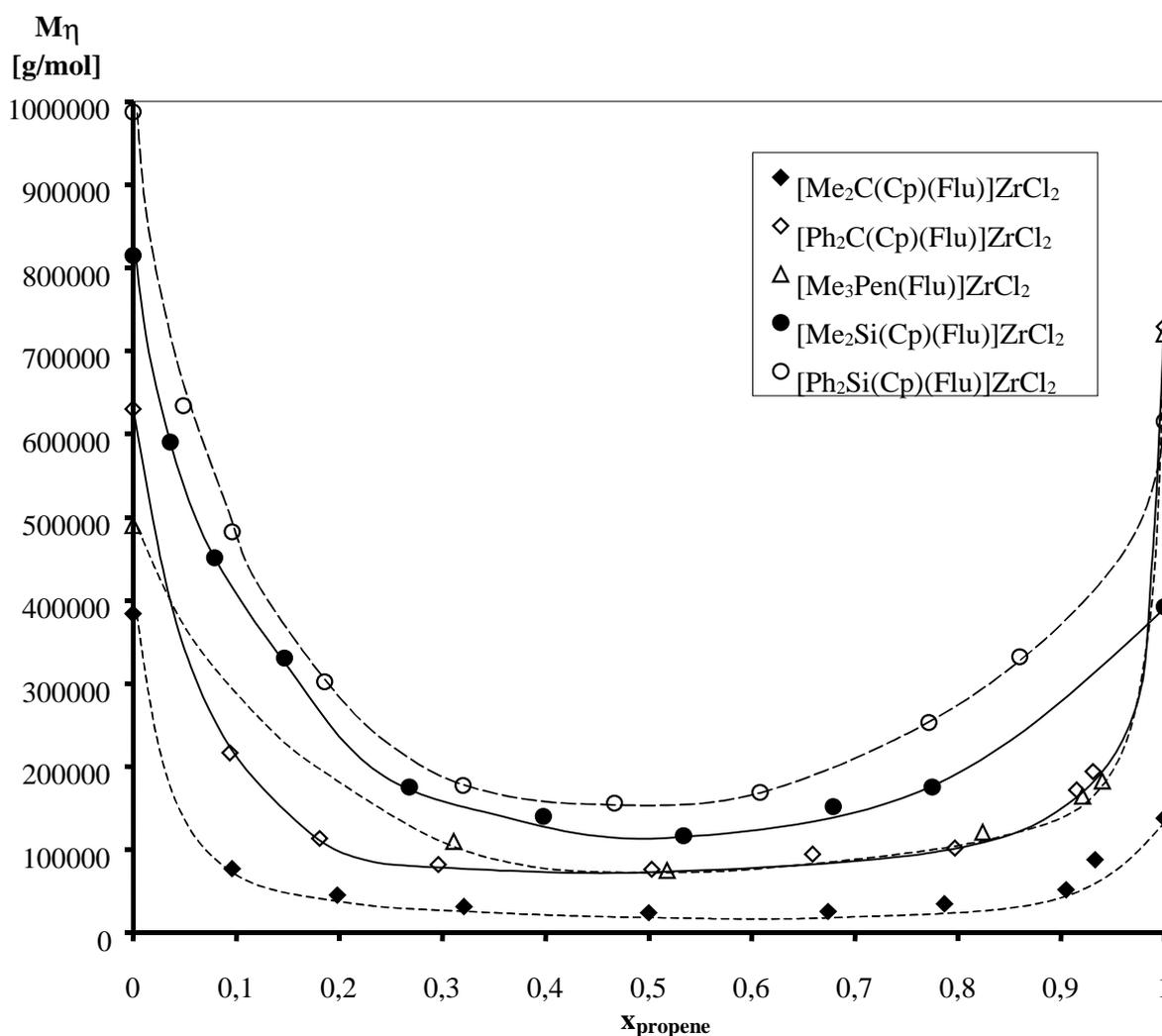


Figure 4.1-7 Molar masses of ethene/propene copolymers: changing of the bridging structure

With industrial applicability in mind, another crucial factor is the activity of the catalyst. Starting with $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, having a maximum activity of 23000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$, it was possible to reach a value of 265000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$ using $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, the system that at the same time produces the polymers with the highest molar masses.

Besides this huge increase in activity compared to the traditional non-specific vanadium-based systems, metallocene/MAO systems offer another great advantage:

With these systems it is possible to tailor the microstructure of the polymers, i. e. polymers with alternating structures are accessible, whereas the classical systems only allow production of polymers with a statistical succession of monomers along the chain. Figure 4.1-8 shows the positive effect of the tailored microstructure on the glass transition temperature which represents the lowest temperature of a material to be used as an elastomer and, as such, is a very important value:

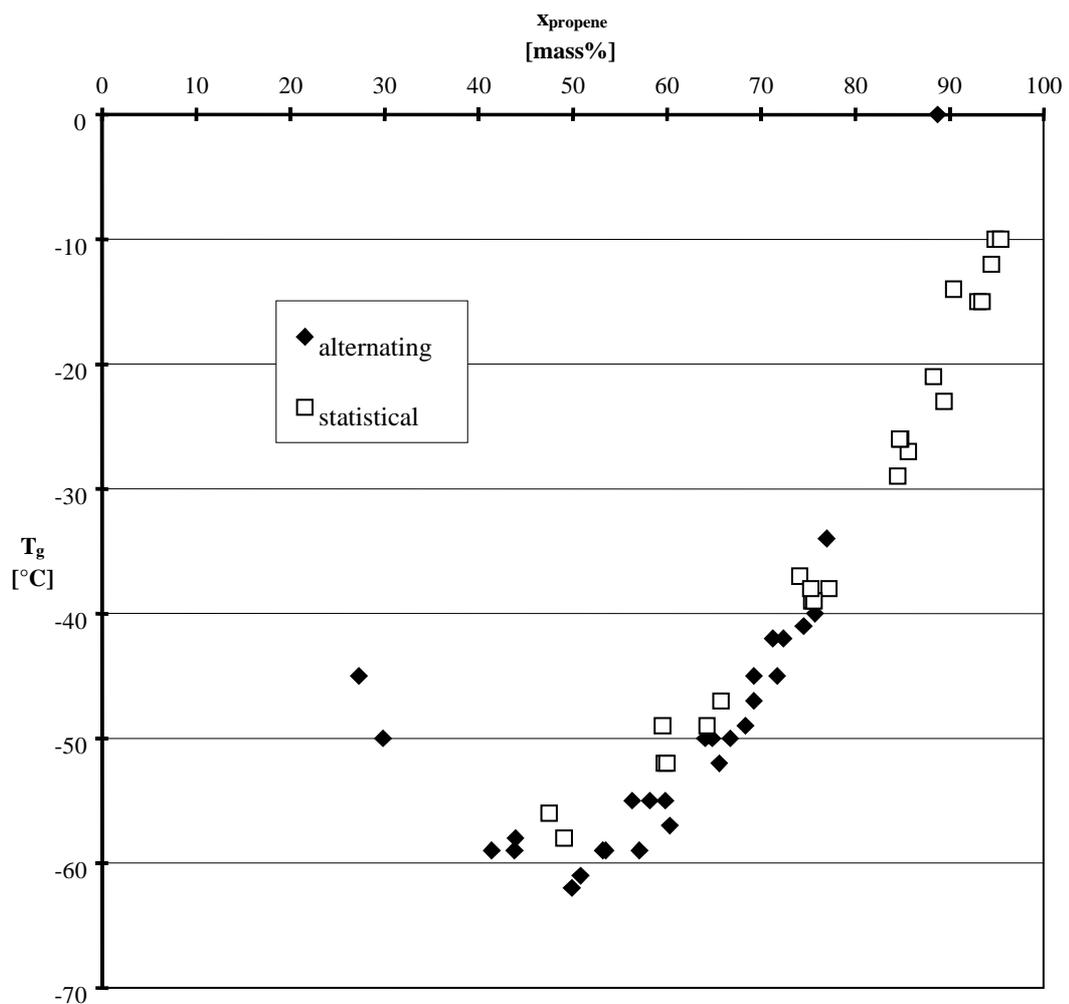


Figure 4.1-8 Glass transition temperatures of ethene/propene copolymers with different microstructures in relation to the propene content

To produce ethene/propene copolymers with a high degree of alternating sequences, the ligand structure of metallocenes having dimethylsilyl bridges was changed. Substitution of cyclopentadienyl by indenyl gives the metallocene $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. The corresponding system $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ produces a copolymer, the alternating sequences EPE and PEP of which add up to 85 %, while having a propene content of 51,6 %. Figure 4.1-9 represents the ^{13}C -NMR-spectra of such a polymer:

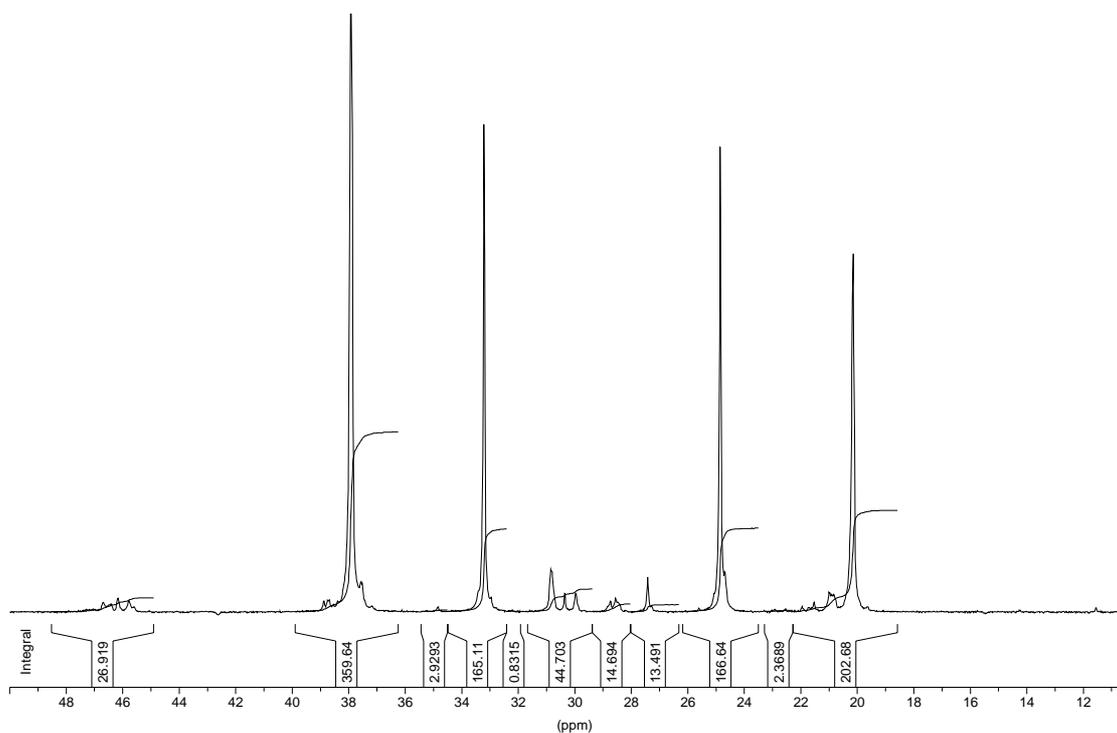


Figure 4.1-9 ^{13}C -NMR-spectra of an ethene/propene copolymer with 85 % alternating triads

Besides the investigation of the copolymerisation of ethene and propene, the ability of these catalysts to produce terpolymers consisting of ethene, propene and ENB was also examined. Similarly, the change in the structure of the metallocene proved to be successful. It is possible to produce EPDMs having molar masses of 133000 g/mol with monomeric compositions that are technically relevant, with activities of up to 150000 $\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}/\text{l})$. Even the incorporation of vinylcyclohexene or 1,4-hexadiene as tercomponents instead of ENB is possible.

In industry, the described co- and terpolymerisations are performed in solution or in liquid propene. Whether these processes are optimal for metallocene/MAO catalysts was looked at using the example of the homopolymerisation of propene. To do so the characteristics of reaction for the polymerisation in solution and in liquid propene using heterogenized and homogeneous catalyst in both cases as well as for the polymerization in the gas phase using different bed materials were compared:

Table 4.1-2 Advantages and disadvantages of polymerisation processes^[6]

Process	Productivity	Separation of solvent	Reactor fouling	Temperature control
Solution	+++	-	-	+
Liquid propene	+++	+	-	+
Slurry	+	-	0	+
Slurry _{liquid propene}	+	+	+	+
Gas phase _{NaCl}	+	+	+	+++
Gas phase _{PE}	++	+	+	+++

+++: extraordinarily good, ++: very good, +: good, 0: satisfactory, -: disadvantageous

The thermal data from this study also form the basis of an examination of the nascent state of polyolefins. In the course of this study, some hundred samples were tested with regard to differences in the thermal behaviour of the nascent and the melt crystallized state. The aim of this examination was to express the dependance of the crystal structures of polymers on the polymerisation process, which is quite important in regard to the processing properties of the materials. A model based on a kinetic point of view was developed, that facilitates qualitative predictions^[7]. To get further insight into the nature of the nascent state of polyolefins, a new model catalyst system was developed, which makes the polymers accessible to further analysis methods from the field of surface sciences.

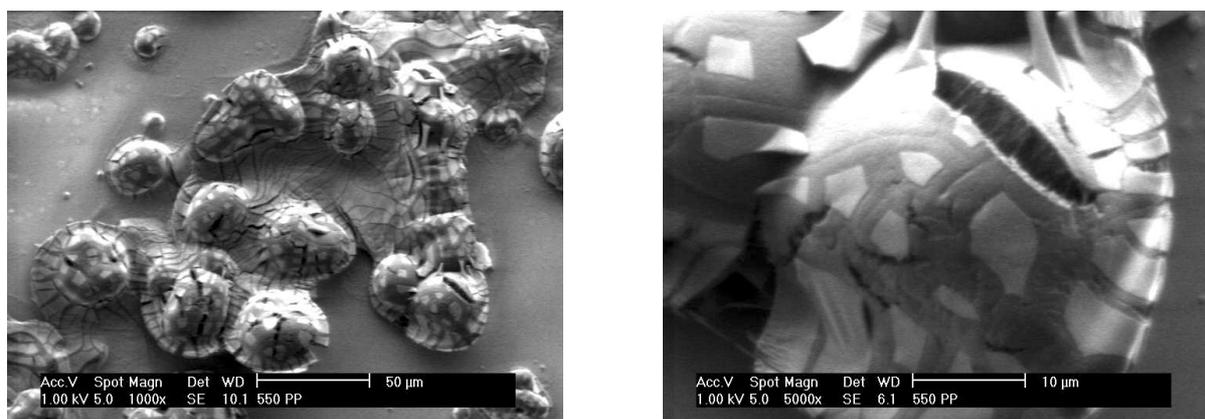


Abbildung 4.1-10 Nascent polypropene on a silica-wafer, produced by rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO

4 Einleitung

„Kunststoffe sind Werkstoffe nach Maß.“^[8] Diese Aussage trifft auf Polyolefine nicht nur wegen ihrer vielfältigen Materialeigenschaften und der damit einhergehenden universellen Verwendbarkeit für die verschiedensten Anwendungsbereiche zu, sondern auch deshalb, weil sie energiesparend hergestellt und problemlos wiederverwertet werden können.

4.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren - Entdeckung und Entwicklungen

Die zur Herstellung derartiger Polyolefine benutzten Ziegler-Natta-Katalysatoren können in zwei Gruppen unterteilt werden: In heterogene und in homogene Systeme.

Bei den heute verwendeten *heterogenen Katalysatoren* handelt es sich um TiCl_4 , welches auf feingemahlenem MgCl_2 als Träger sorbiert und nach Zusetzen einer Lewis-Base mit Et_3Al aktiviert wird^[9, 10]. Die Aktivität dieser Systeme ist so groß, daß auf eine spätere Abtrennung vom Polymer verzichtet werden kann^[11].

Nachdem Ziegler 1953 bei der Untersuchung von Aufbaureaktionen^[12] bemerkte, daß Ethen durch Zusatz von TiCl_4 und Et_3Al auch bei niedrigen Drücken und Temperaturen polymerisierbar ist^[13] und dabei ein PE (HDPE) erhielt, welches sich vom bisher bekannten radikalisch hergestellten PE^[14, 15] (LDPE) deutlich in seinen Eigenschaften unterschied^[16], gelang es Natta 1954, mit diesem Katalysatorsystem Propen und andere α -Olefine sowie Styrol zu polymerisieren^[17, 18], wobei das erhaltene PP aus isotaktischen und ataktischen Anteilen bestand^[19, 20, 21, 22, 23, 24], da die Reaktion regioselektiv, aber nur teilweise stereoselektiv verlief. Die Verfahren zur Herstellung von PE (HDPE) und dem radikalisch nicht zugänglichen^[25] PP wurden zügig zur Prozeßreife entwickelt^[26]. Für die Produkteigenschaften war es zunächst nötig, die ataktischen Anteile (beim PP) sowie den Katalysator abzutrennen^[27, 28], weshalb dieser in der Folge ständig hinsichtlich Aktivität und Stereospezifität verbessert wurde: Bei Verwendung von TiCl_3 , das durch Reduktion von TiCl_4 mit Wasserstoff^[29, 30, 31] erhalten wurde, vergrößerte sich der isotaktische Anteil. Wurde die Reduktion mit Aluminiumpulver^[32] durchgeführt, erhöhte sich durch die große Oberfläche der sich ausbildenden Struktur einer festen Lösung von AlCl_3 in $\delta\text{-TiCl}_3$ zudem noch die Aktivität^[26]. Der Zusatz von Estern, Ketonen oder Aminen bewirkte eine weitere Steigerung

der Stereospezifität, da diese in ihrer Funktion als Lewis-Basen in der Lage sind, aspezifisch arbeitende Zentren zu blockieren, bzw. in isospezifisch arbeitende zu verwandeln. Die Trägerung auf MgCl_2 führte dann nochmals zu einer Aktivitätssteigerung, da die Zahl der aktiven Zentren erheblich erhöht werden konnte.

Die katalytischen Eigenschaften dieser Systeme hängen sehr stark von den Festkörpereigenschaften ab, weshalb sich für mechanistische Untersuchungen die **homogenen Katalysatoren** besser eignen, da sie nur eine aktive Spezies bilden (single site catalysts)^[33]. Deren Strukturen sind häufig aus Röntgenstrukturanalysen bekannt, und sie sind den hochauflösenden analytischen Verfahren wie ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie zugänglich, wodurch wertvolle Informationen über Struktur, Reaktivität und Kinetik erhalten werden. So wurden bereits 1957 die ersten löslichen Katalysatorsysteme von Natta^[34] und Breslow^[35] beschrieben. Diese Katalysatoren, wie auch eine Reihe weiterer Systeme, von denen einige in der Lage waren, syndiotaktisches PP herzustellen, was Natta 1962 berichtete^[36], waren lange Zeit allerdings nur von akademischem Interesse, da sie in ihren Polymerisationsaktivitäten und ihrer Stereospezifität nicht an die heterogenen Systeme heranreichen.

1973 bemerkte Reichert^[37], daß der Zusatz von geringen Mengen Wasser die Aktivität von $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$ erheblich steigert, was von Breslow^[38] für $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ bestätigt wurde.

1976 gelang dann der Durchbruch, als Sinn und Kaminsky^[39] fanden, daß Metallocene durch Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) für die Polymerisation von Ethen und höheren α -Olefinen aktiviert werden können. Die Darstellung von MAO erfolgt durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium an gekühlten Eisflächen^[40] oder mit kristallwasserhaltigen Salzen^[41]. Die sehr komplexe Struktur des MAOs ist bis heute nicht aufgeklärt. Nach Hähnsen und Sinn^[41] liegen in toluolischer Lösung vermutlich Oligomere vor, die aus Ketten und Ringen mit $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]_n$ -Einheiten mit $n = 8-20$ bestehen.

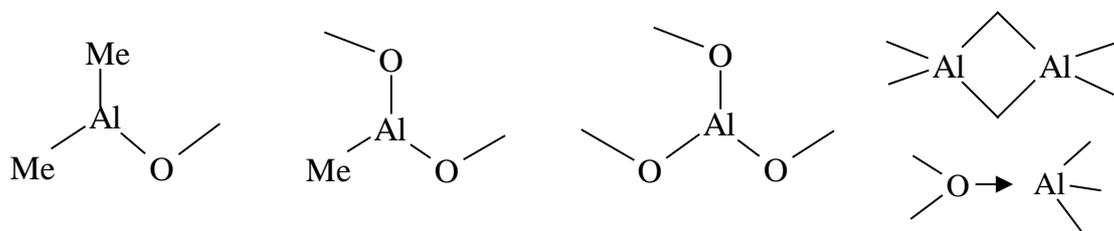


Abbildung 4.1-1 Mögliche Strukturelemente des Methylaluminoxans

Bei den von Barron mit Hilfe der Röntgenbeugung für *tert*-Butylaluminoxan, mit welchem man deutlich schlechtere Polymerisationsaktivitäten als mit MAO erhält^[42], gefundenen Strukturen

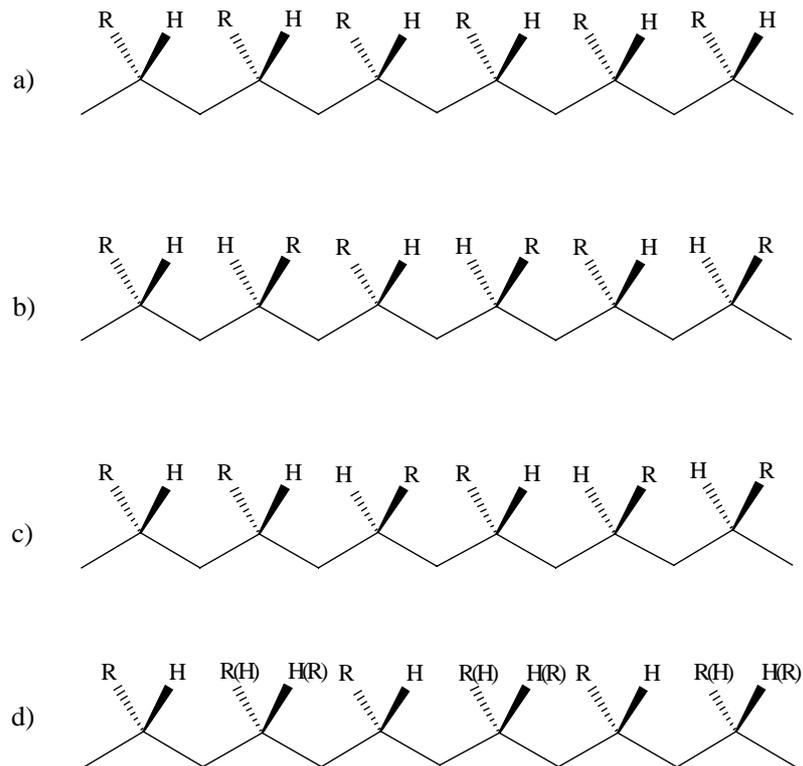
handelt es sich um clusterartige Verbindungen^[43]. Diese Ergebnisse sind aber nicht direkt auf das MAO übertragbar, da dieses zu Assoziations- und Disproportionierungsreaktionen neigt^[44, 45], - außerdem befindet sich immer ein Anteil freien Trimethylaluminiums im MAO^[44]. Neuere Untersuchungen von Sinn^[46] lassen auf folgende Zusammensetzung schließen:



Die ersten löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugten, außer bei sehr tiefen Temperaturen, nur ataktische Polymere, da, wie bereits 1957 von Natta^[17] postuliert, zur Erreichung einer regulären Stereostruktur eine chirale Umgebung des Katalysatorzentrums erforderlich ist, was bei den C_{2v} -symmetrischen Katalysatoren wie Cp_2ZrCl_2 gar nicht und bei den C_2 -symmetrischen Katalysatoren wie $(^{\text{tert}}\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ durch Fluktuation der Ringe bei höheren Temperaturen^[47] ebenfalls nicht gegeben ist.

Der Durchbruch gelang 1982 Brintzinger^[48] mit der Synthese stereorigider chiraler *ansa*-Metalloene, mit denen Ewen Propen polymerisierte^[49], wobei er ein Gemisch der Diastereomere *rac*-/*meso*- $[\text{C}_2\text{H}_4(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2]\text{TiCl}_2$ einsetzte und feststellte, daß die chirale *rac*-Form isotaktisches PP und die achirale *meso*-Form ataktisches PP produzierte. Brintzinger synthetisierte in der Folge *rac*- $[\text{C}_2\text{H}_4(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ ^[50], welches von Kaminsky zur Propenpolymerisation eingesetzt wurde, wobei hochisotaktisches PP mit enger Molmassenverteilung erhalten wurde^[51, 52]. Durch Variation des Ligandensystems (Substitutionen am Indenylsystem, Ersatz der Ethyliden- durch eine Dimethylsilylenbrücke)^[53, 54, 55] konnten diese Katalysatoren so weit optimiert werden, daß sie die Leistungen der heterogenen Katalysatoren übertreffen, - die bisher besten Katalysatoren für die Synthese von isotaktischem PP wurden mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ und ähnlich substituierten Systemen 1994 von Spaleck^[56] gefunden.

Mit der Synthese von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ durch Ewen und Razavi^[57] wurde 1988 ein C_s -symmetrischer Katalysator erhalten, der Propen^[57] und höhere α -Olefine^[58] syndiospezifisch polymerisiert. Durch Substitution einer Position des Cp-Ringes ergeben sich C_1 -symmetrische Katalysatoren, die in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Substituenten Polypropene unterschiedlicher Mikrostruktur produzieren; so liefert z.B. $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hemiisotaktisches Polypropen^[59, 60], $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hingegen isotaktisches^[61].

Abbildung 4.1-2 Mikrostrukturen von Poly- α -olefinen

a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) ataktisch, d) hemiisotaktisch

4.2 Reaktionsmechanismus

Reaktionsmechanismus und Struktur der aktiven Spezies bei der Ziegler-Natta-Katalyse sind bis heute nicht vollständig geklärt. Es wurden sowohl bimetallische (Patat, Sinn)^[62, 63] als auch monometallische aktive Zentren (Cossée, Arlmann)^[64, 65, 66] postuliert und sowohl ionische^[67, 68] als auch Insertionsmechanismen^[69] diskutiert. Allgemein akzeptiert ist das Modell des Kettenwachstums durch *cis*-Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoffbindung^[70].

Nach heutigem Kenntnisstand hat die aktive Spezies die allgemeine Form $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)^[71, 72] und stellt damit ein d^0 -System dar. Dieses ist extrem Lewis-sauer und hochreaktiv, weshalb es leicht von Verunreinigungen deaktiviert wird^[73]. Das MAO fängt diese in seiner Funktion als Scavenger (Dreckfänger) ab und bildet in seiner Funktion als Cokatalysator aus dem Metallocen die erste aktive Spezies $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$, indem es zunächst das Metallocendichlorid zweifach methyliert und dann eine Methylgruppe abstrahiert^[74]. Das System liegt wahrscheinlich in einem Gleichgewichtszustand aus Kontaktionenpaar und getrenntem Ionenpaar vor^[75]. Zwischen dem MAO und dem Kation liegt dabei nur eine

schwache Koordination vor^[70], so daß ein α -Olefin das Anion von seiner Koordinationsstelle am Metallzentrum verdrängen kann^[70]. Daß die Koordinationstendenz des Cokatalysators nicht zu groß sein darf, zeigt sich auch darin, daß das System $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ Alkene mit Aktivitäten polymerisiert, die denen MAO-haltiger Systeme vergleichbar sind^[76, 77], während die Polymerisationsaktivität von $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ schon deutlich darunter liegt^[78].

Die Reaktion verläuft nach Cossée und Arlmann unter Bildung eines π -Komplexes (B und E) mit anschließender Insertion über einen viergliedrigen Übergangszustand (C und F)^[Abbildung 4.2-1].

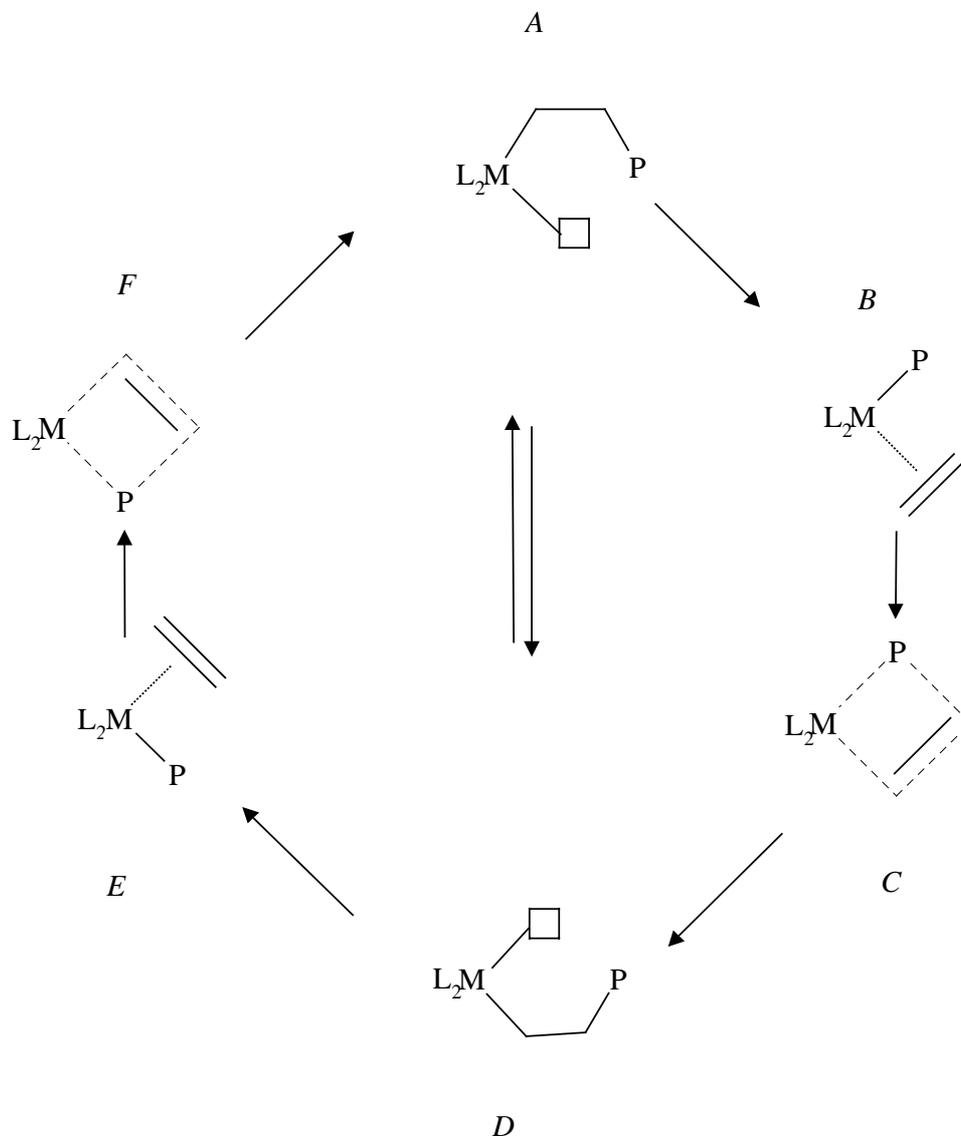


Abbildung 4.2-1 Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung,

Polymerkette wandert bei jeder Insertion (Reaktionsfolge A-B-C-D-E-F-A),

Isomerisierung zwischen zwei Insertionen (Reaktionsfolge A-B-C-D-A oder A-D-E-F-A),

P = Polymerkette, □ = freie Koordinationsstelle

Der Insertionsmechanismus wurde unter Annahme vereinfachter Komplexe mit einigen MO-theoretischen Berechnungen untersucht^[79], Morokuma unternahm erste Untersuchungen mit verbrückten Strukturen^[80]. Die Insertion verläuft ohne Aktivierung entlang eines stetig fallenden Energieprofils mit einer Insertionszeit von 150 fs sehr schnell^[79]. Der $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+$ -Komplex wird, wie Brintzinger feststellte^[81], bei der Etheninsertion über eine α -agostische Wechselwirkung stabilisiert. Das Produkt der Insertion, ein Propylzirkonocenkation, stabilisiert sich über eine γ -agostische oder über die energetisch noch günstigere β -agostische Wechselwirkung^[82]. Ziegler untersuchte die Etheninsertion und kam von einem Ethylzirkoniumkation ausgehend zu dem Ergebnis, daß die Insertion auch von der Rückseite erfolgen kann^[83].

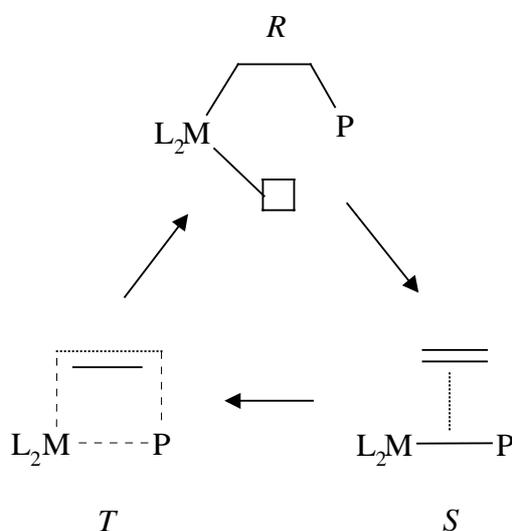
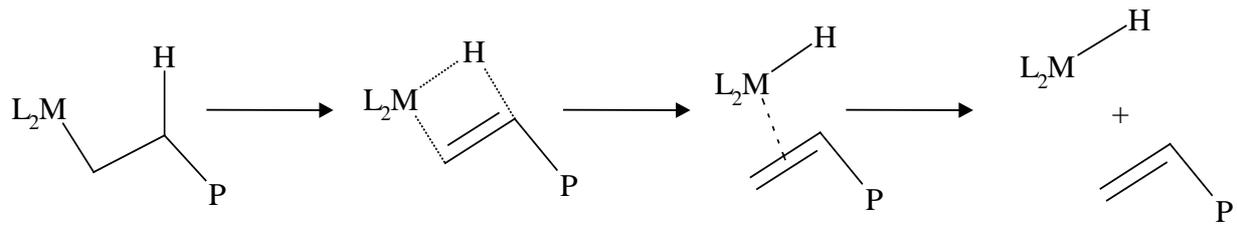
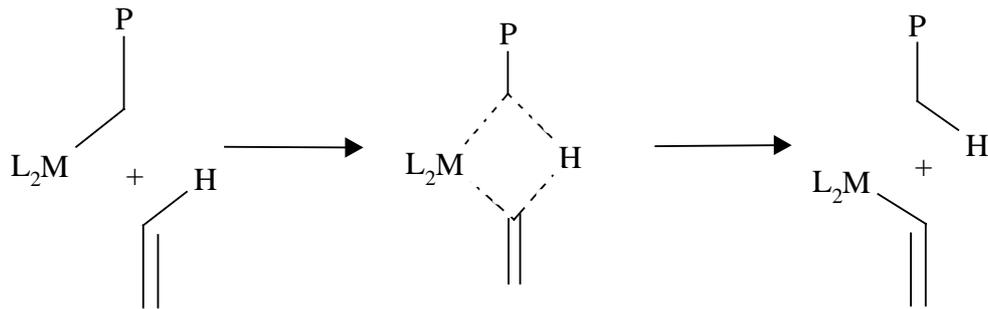
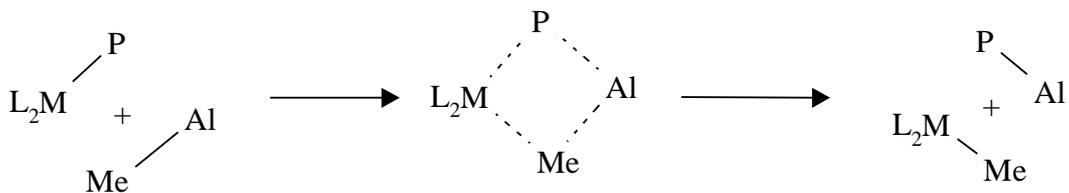


Abbildung 4.2-2 Insertionsmechanismus ohne Kettenwanderung mit Angriff des Olefins von der Rückseite der Polymerkette (Reaktionsfolge R-S-T-R),
P = Polymerkette, \square = freie Koordinationsstelle^[83]

Weiterhin offen bleibt, ob die Polymerkette bei jeder Insertion wandert (migratory insertion), so daß die kettenträgende Koordinationsstelle frei wird, oder ob es zwischen zwei Insertionen zu einer Isomerisierung (site isomerization) kommt, oder ob die Polymerkette bei der Insertion immer auf einer Seite bleibt (stationary insertion)^[84, 85, 86]. In der engen Molmassenverteilung von $M_w/M_n = 2$ zeigt sich nach der Schulz-Flory-Statistik, daß es nur eine aktive Katalysatorspezies gibt, und daß die Kettenwachstum- und die Kettenabbruchgeschwindigkeiten in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Eine Übersicht über mögliche Kettenabbruch- und -übertragungsreaktionen gibt Abbildung 4.2.3. Dabei folgt die β -Hydrid-Eliminierung als Nebenreaktion aus der β -agostischen Stabilisierung der aktiven Spezies^[25, 87, 88, 89, 90].

 **β -Hydrid-Eliminierung** **σ -Bindungsmetathese****Alkylgruppenaustausch****Abbildung 4.2-3 Mögliche Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen**

4.3 Stereospezifität

Die Kontrolle der Taktizität hängt von der Fähigkeit des Katalysators ab, zwischen den prochiralen Seiten eines α -Olefins unterscheiden zu können. Dies kann durch die Struktur des Metallocens (enantiomorphic site control) oder, wie im Falle der achiralen homogenen Katalysatoren bei tiefen Temperaturen, durch Kontrolle der zuletzt insertierten Einheit (chain end control) geschehen^[49]. Welcher Kontrollmechanismus für die Taktizität verantwortlich ist, kann aus der n-aden-Verteilung (bei PP üblicherweise Pentaden) im ¹³C-NMR-Spektrum^[91] entnommen werden. Dabei deuten Diadenfehler (mrrm) auf Kettenend- und Triadenfehler (mrrm) auf Katalysatorkontrolle hin.

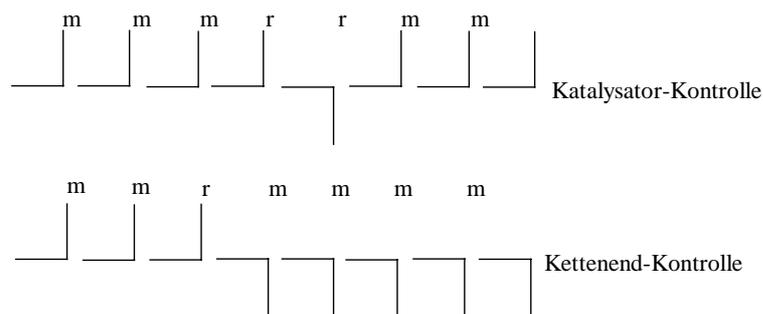


Abbildung 4.3-1 Mögliche Fehlinsertionen in isotaktischem Polypropylen

Da die Koordinationsstellen bei C_2 -symmetrischen Katalysatoren homotop sind, läuft die Olefininsertion auf beiden Seiten mit gleicher enantiofacialer Bevorzugung ab. Man erhält isotaktisches Polypropylen, wobei nur Triadenfehler auftreten^[49, 51]. Da bei diesen Katalysatoren eine Insertion sowohl mit als auch ohne Kettenwanderung zu den gleichen Produkten führt, kann zwischen diesen beiden Mechanismen nicht unterschieden werden.

Bei den syndiospezifisch polymerisierenden C_S -symmetrischen Katalysatoren sind die Koordinationsstellen enantiotop^[57, 92]. Das syndiotaktische Polypropylen weist neben Triaden- auch Diadenfehler auf.

C_1 -symmetrische Katalysatoren vom Typ $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ besitzen diastereotope Koordinationsstellen und produzieren in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Substituenten hemiisotaktisches ($\text{R} = \text{Me}$)^[59, 60] bzw. isotaktisches ($\text{R} = \text{tert}\text{-Bu}$)^[61] Polypropylen. Für die Isospezifität des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ existieren zwei mögliche Erklärungen: Zum einen kann sich die Stereoselektivität bei der Olefininsertion unter Kettenwanderung im Vergleich zum unsubstituierten System auf einer Seite umkehren, zum anderen könnte durch die räumliche Abschirmung einer Katalysatorseite die Wanderung der Polymerkette stark eingeschränkt sein und die Insertion auf nur einer Seite erfolgen^[85, 86].

Die Chemo­selektivität, das bedeutet die selektive Insertion eines Monomers in Gegenwart mehrerer verschiedener Monomere, ist dabei nicht auf die zuletzt insertierte Einheit beschränkt. Sowohl für Ethen/ α -Olefin- als auch für Ethen/Cycloolefin-Copolymerisationen wurde auch ein Einfluß der vorletzten Einheit auf die Mikrostruktur gefunden (penultimate effect)^[93, 94].

Damit hängt es also von vielen Faktoren ab, welche Mikrostruktur die Polymerkette besitzt. Die sich überlagernden Einflüsse des zuletzt bzw. der beiden zuletzt insertierten Monomere und der Struktur des Katalysators auf den Insertionsmechanismus sind dabei unterschiedlich stark ausgeprägt^[95].

4.4 Elastomere - EP(D)M

Elastomere sind weitmaschig vernetzte, hochmolekulare Werkstoffe, die sich bei niedrigen Temperaturen stahlelastisch verhalten, auch bei hohen Temperaturen nicht viskos fließen und von einer Temperatur -20 °C bis zur Zersetzungstemperatur gummielastisch sind^[96, 97, 98]. Im Gegensatz zu diesen „klassischen“ Elastomeren sind thermoplastische Elastomere nicht kovalent vernetzt, sondern bilden eine physikalische, thermisch reversible Vernetzung (Pseudovernetzung) aus, wodurch sie den etablierten Verarbeitungstechniken wie Spritzguß, Blasformen und Extrusion zugänglich sind und daher gerade in Kombination mit neuen Techniken wie der sequentiellen 3D-Coextrusion den vulkanisierten Kautschuken überlegen sind^[99, 100, 101, 102, 103]. Die wichtigsten Kautschuke sind NR, SBR, BR, IR, sowie EPDM^[104]. Von ihnen wurden 1997 ca. 16 Mio. t verbraucht, wovon etwa 60 % auf die Synthesekautschuke entfielen^[105]. Hauptabnehmer war mit über 70 % die Automobilindustrie^[106].

EPM und EPDM zeichnen sich als Vertreter der M-Gruppe^[97, 107], d.h. als Kautschuke mit gesättigter Hauptkette vom Methylen-Typ durch hervorragende Witterungs- und Ozonbeständigkeit, gute bis sehr gute Alterungs- und Hitzebeständigkeit sowie ausreichende Beständigkeit gegen polare Chemikalien aus^[108, 109, 110]. Um die Rohkautschuke in Elastomere zu überführen, müssen diese vernetzt werden. Dies geschieht bei den EPMs peroxidisch, bei den EPDMs mit Schwefel^[111]. Um die für die Schwefelvernetzung notwendigen Doppelbindungen zu erhalten, werden Ethen und Propen mit nichtkonjugierte Doppelbindungen tragenden Dienen terpolymerisiert. Das bevorzugte Termonomer ist 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB), da es eine hohe Reaktivität und niedrige Kosten im Vergleich zu anderen nichtkonjugierten Dienen bietet^[112]. Neben ENB und Dicylopentadien^[104] wird auch noch das lineare 1,4-Hexadien^[113] eingesetzt. Dieses geht keine kationischen Nebenreaktionen, welche zu chain-branching führen, ein. Polymere mit 1,4-Hexadien als Terkomponente besitzen Eigenschaften, die denen des EPRs näher kommen als es bei ENB-haltigen Polymeren der Fall ist^[114].

Um die für die gewünschten Eigenschaften erforderlichen Polymercharakteristika wie einheitliche statistische Verteilung der Monomere, hohe Molmasse und enge Molmassenverteilung zu erhalten, stehen mehrere Katalysatortypen zur Auswahl^[115].

Die industriell genutzten, aspezifischen Vanadiumkatalysatoren wie VCl_4 oder $\text{VOCl}_3 / \text{Et}_2\text{AlCl}$ ^[114] produzieren bei mittlerer bis geringer Aktivität EPDMs mit enger Molmassenverteilung und Verteilung der Monomerzusammensetzung bei statistischer

Verteilung der Monomere auch unter 2,1-Insertion des Propens^[116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127].

Die traditionellen, industriell eingesetzten, heterogenen, isospezifischen Titankatalysatoren stellen keine Alternative dar, denn sie produzieren zwar EPDMs mit guter Aktivität, die erhaltenen Polymere zeichnen sich aber durch eine breite Molmassenverteilung, eine breite Verteilung der Zusammensetzung, Blockstrukturen und hochisotaktische Propensequenzen ohne 2,1-Insertion aus, was zu unerwünschter Kristallinität führt^[121, 124, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135].

Eine Alternative zu den etablierten, aber toxikologisch bedenklichen Vanadiumkatalysatoren sollten die potentiell deutlich aktiveren Metallocen/MAO-Systeme^[136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144] bieten. Mit diesen Systemen, die bei steigendem ENB-Gehalt im Ansatz deutlich geringere Aktivitätseinbrüche zeigen als die ohnehin schon weniger aktiven Vanadiumkatalysatoren, sind aber nicht nur EPDMs mit höheren ENB-Gehalten herstellbar, sondern durch Copolymerisation mit höheren α -Olefinen auch Materialien mit ganz neuen Eigenschaften^[145, 146, 147].

5 Ethen/Propen-Copolymerisation

5.1 Zielsetzung und Durchführung

Es ist Stand der Technik, EPM und EPDM mit Katalysatoren auf der Basis von Ziegler-Natta-Systemen herzustellen, wofür zumeist Vanadium-haltige Katalysatoren eingesetzt werden. Die Verfahren werden in Lösung, Suspension oder der Gasphase durchgeführt. Der Einsatz von Metallocenen als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen ist ebenfalls beschrieben^[148, 149, 150, 151], und stellt eine interessante Alternative dar, da Metallocene im Bereich der Homopolymerisationen von Ethen und Propen sehr hohe Aktivitäten erreichen und dabei Polymere mit sehr guten Materialeigenschaften erhalten werden. Im Bereich der Copolymerisation ermöglichen Metallocene darüberhinaus die gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur der Polymere. Generell besitzen die in diesem Bereich erhaltenen Produkte bei Verwendung der bisher beschriebenen Metallocen/MAO-Systeme aber Schwächen in der Molmasse, so daß häufig Öle oder Wachse erhalten werden, die nicht technisch verwendbar sind. Weiterhin sind die Aktivitäten dieser Katalysatoren nicht ausreichend, um in einem wirtschaftlichen Verfahren eingesetzt werden zu können.

Aufgabe war es daher, Metallocen/MAO-Systeme zu finden, die die genannten Nachteile nicht aufweisen; dazu wurden ausgehend von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ insgesamt 14 Metallocen/MAO-Systeme auf ihre Katalyseeigenschaften in der Ethen/Propen-Copolymerisation untersucht:

Zunächst wurde die mit Schauwienold^[5] begonnene Untersuchung (Abbildung 5.1-1 # 1-4) des Einflusses von Liganden an 3-Position des Cp-Ringes abgeschlossen. Dazu wurden nach den alkyl-substituierten Systemen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mit $\text{R} = \text{Me}$, *iso*Pr und *tert*Bu die beiden neu synthetisierten Systeme^[3] $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 5) und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 6) eingesetzt, so daß nun auch aryl- und cycloalkyl-Substitution als Einflußgröße beschrieben werden können.

Desweiteren wurde die Struktur der Brücke variiert, wobei neben $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 1, 7) das neu entwickelte System^[3] $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 8) sowie die beiden den erstgenannten Silizium-analogen Systeme $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 9, 10) eingesetzt wurden.

Außerdem wurde das Gesamtligandensystem der Metallocene variiert, dabei fanden die Systeme $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 5.1-1 # 11, 9, 12 und 13) Verwendung.

Das System rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO (Abbildung 5.1-1 # 14) schließlich, welches sich durch hervorragende Eigenschaften in der Homopolymerisation von Propen auszeichnet (s. Kap. 8), wurde ebenfalls verwendet, - auf Grund seines für die Anforderungen der Propenpolymerisation optimierten Substitutionsmusters nimmt es in der Reihe der Ligandensystemvariation allerdings eine Sonderstellung ein.

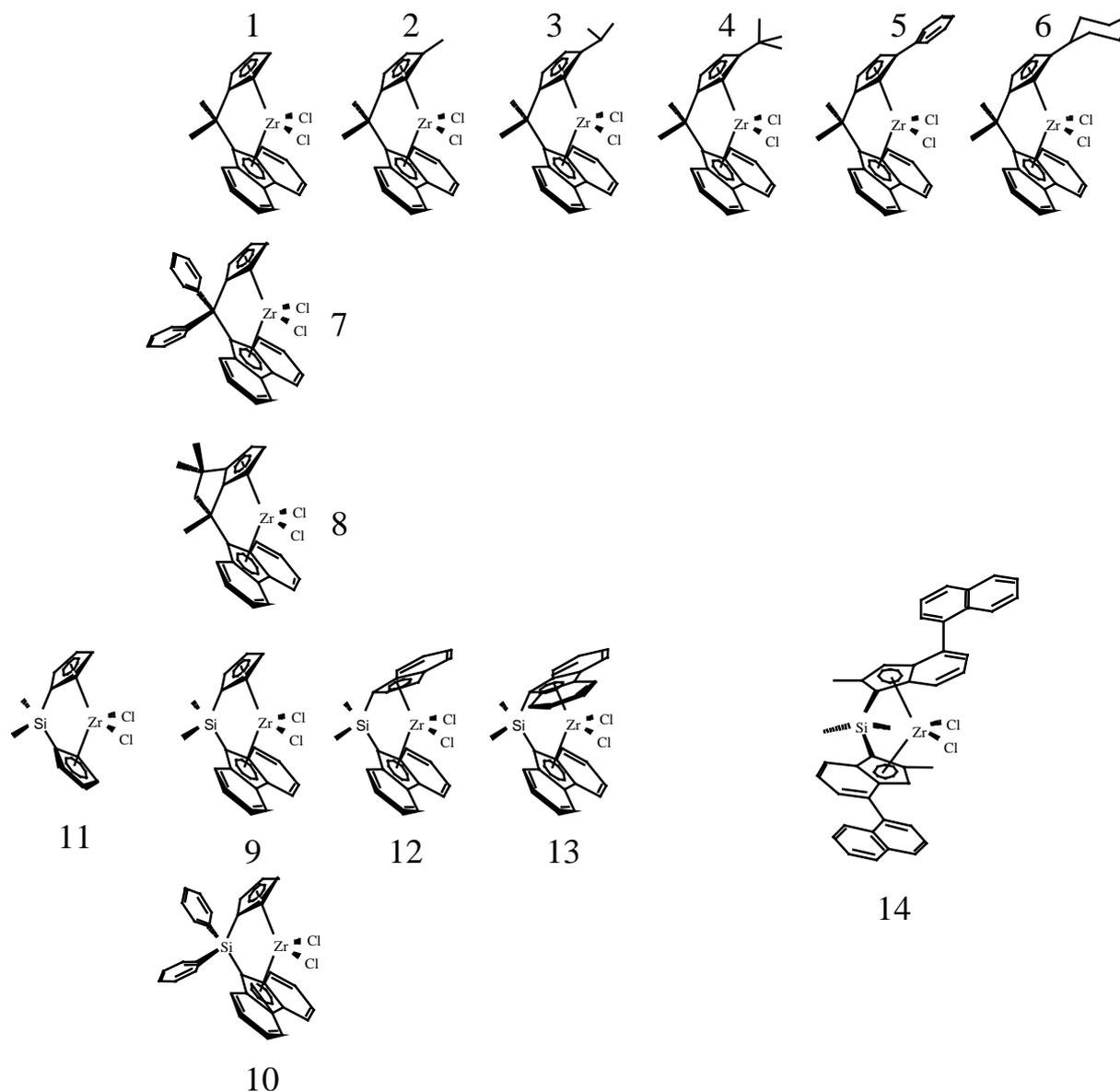


Abbildung 5.1-1 Übersicht über die in der Ethen/Propen-Copolymerisation eingesetzten Metallocene

Mit diesen Metallocen/MAO-Katalysatoren wurden Ethen/Propen-Copolymerisationsreihen durchgeführt, die so angelegt waren, daß jeweils der gesamte Zusammensetzungsbereich analysiert wurde. Dazu wurden Versuche mit folgenden Anteilen Propen im Ansatz durchgeführt X_{Propen} : 0 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 0,9 / 0,95 / 0,98 / 0,99 und 1.

Um die Ergebnisse sowohl innerhalb einer Copolymerisationsreihe als auch untereinander vergleichen zu können, ist es wichtig, möglichst alle Größen, die einen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten haben können, konstant zu halten.

Dies ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich:

Die untersuchten Katalysatorsysteme unterscheiden sich in ihren Polymerisationsaktivitäten mit Werten von 330 bis 2320000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ zum Teil erheblich voneinander. Auch innerhalb einer Copolymerisationsreihe sind durchaus Aktivitätsunterschiede bis zu einem Faktor von 10 zu beobachten. Um bei allen Polymerisationen ungefähr gleiche Mengen an Polymer zu erhalten, wurden die Menge des Katalysators und die Reaktionszeiten variiert. Beide Änderungen können prinzipiell Einfluß auf die Polymerisation haben; wie diese Einflüsse minimiert bzw. in der Auswertung berücksichtigt werden können ist in Kap. 5.1.1 und 5.1.2. beschrieben.

Da während der Ethen/Propen-Copolymerisation nur ein Monomer nachdosiert werden kann - es wurde stets Ethen nachdosiert, da dieses besser als Propen insertiert wird - , aber beide verbraucht werden, ändert sich deren Verhältnis während der Polymerisation. Soll dieser Fehler minimiert werden, muß der Umsatz des vorgelegten Propens sehr gering sein. Um Umsätze an Propen $\leq 5\%$ während der Polymerisation zu realisieren, aber gleichzeitig eine für die Analytik ausreichende Polymermenge - ca. 1 g Polymer - zu erhalten, wurde mit einer Gesamtmonomerkonzentration von 1 mol/l in 500 ml Toluol gearbeitet.

Auf Grund der begrenzten Einstellgenauigkeit für die Monomerdrücke wurden für die Versuche mit sehr geringen Ethengehalten ($X_{\text{Propen}} = 0,98$ und $0,99$) Gesamtmonomerkonzentrationen von 2 mol/l gewählt. Diese Erhöhung der Monomerkonzentration steigert die Molmasse der resultierenden Polymere. Da bei diesen Ansatzzusammensetzungen aber sowieso Polymere erhalten werden, die außerhalb des technisch relevanten Zusammensetzungsbereiches liegen - der Molmasse also nicht das Hauptaugenmerk gilt - , auf Grund der höheren Genauigkeit aber gesichertere Aussagen bezüglich des Polymerisationsmechanismus‘ gemacht werden können, wurde dieser Erhöhung der Gesamtmonomerkonzentration der Vorzug gegenüber einheitlichen Versuchsbedingungen gegeben.

5.1.1 Einfluß von Metallocen- und Aluminiumkonzentration sowie des Al/Zr-Verhältnisses

Wie bereits beschrieben, ist es auf Grund der großen Aktivitätsunterschiede der verschiedenen Metallocene untereinander und der einzelnen Metallocene bei verschiedenen Ansatzzusammensetzungen unumgänglich, die Katalysatorkonzentration zu variieren. Die Konzen-

tration von Metallocen, MAO und ihr Verhältnis haben aber bekanntermaßen einen Einfluß auf die Polymerisation^[152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159], leider wird bei der Diskussion nicht immer zwischen den einzelnen voneinander abhängigen Variablen $c_{\text{Metallocen}}$, $c_{\text{Aluminium}}$ und Al/Zr unterschieden.

Bei der Untersuchung von Ethen-Homopolymerisationen mit den Systemen $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $\text{CpZrCl}_3/\text{MAO}$ wurde festgestellt, daß die Polymerisationsaktivität vor allem von der Zr-Konzentration, aber auch von der Aluminium-Konzentration abhängt^[155]; es ergaben sich außerdem Unterschiede zwischen den untersuchten Systemen.

Die Auswirkungen des Al/Zr-Verhältnisses in der Propenpolymerisation wurden mit den beiden - auch in dieser Arbeit verwendeten Systemen - $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ sowie weiteren Zirkonocenen untersucht. Wurde die MAO-Menge variiert und bei konstanter Zr-Konzentration gearbeitet, so ergab sich ein glockenförmiger Aktivitätsverlauf, dessen schmales Maximum für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei einem Al/Zr-Verhältnis von 250 bis 1000 liegt^[156].

Bei konstanter MAO-Menge und einer Variation des Al/Zr-Gehalts über die Zr-Konzentration hingegen wurde eine über weite Bereiche konstant bleibende Aktivität festgestellt^[156].

Das System $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-BzoInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, welches Metallocen #14 (Abbildung 5.1-1) sehr ähnlich ist, wurde ebenfalls untersucht^[159]; eine Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität wurde nur in bezug auf die Aluminium-Konzentration festgestellt: Bei konstanten Al/Zr-Verhältnissen, aber unterschiedlichen MAO-Mengen im Reaktor wurden deutliche Aktivitätsunterschiede festgestellt, während bei der Veränderung der Metallocen-Menge kein Einfluß erkennbar war. Das Aktivitätsmaximum für dieses System wurde bei $5 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}$ gefunden, wobei die Aktivität zu beiden Seiten hin deutlich einbricht. Weitere Untersuchungen mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(4,5\text{-BzoInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ führten zu ähnlichen Ergebnissen, - hier wurde das deutlich weniger stark ausgeprägte Aktivitätsmaximum bei einer Aluminiumkonzentration von $20 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}$ gefunden^[160].

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Aktivität, je nach verwendetem Metallocen/MAO-System, mehr oder weniger deutlich von der MAO-Menge im Reaktor und, wenn davon abhängig, mittelbar auch vom Al/Zr-Verhältnis abhängt. Um die für die in Abbildung 5.1-1 aufgeführten Metallocen/MAO-Katalysatoren optimalen Reaktionsbedingungen herauszufinden, wurden zusammen mit Schauwienold^[5] für das System $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Ethen-Homopolymerisationen durchgeführt: Dazu wurde bei

konstant gehaltenem Al/Zr-Verhältnis die MAO-Menge variiert und bei konstanter MAO-Menge die Katalysatormenge verändert:

**Tabelle 5.1-1 Ethen-Homopolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $\text{Al/Zr} = 7800$
Variation der MAO-Konzentration^[5]**

c_{MAO} [g/l]	Aktivität [kg _{Pol} /(mol _{Zr} •h•mol _{Mon} /l)]	Molmasse M_n [g/mol]
0,24	1720	469000
0,48	1260	392000
1	5590	352000
1	4920	392000
2	7520	316000
2	7770	307000
2	6970	275000
2	7060	274000
3	5800	274000
4	5040	234000
10	3300	146000

Bei den Versuchen in denen bei einem konstanten Al/Zr-Verhältnis von 7800 gearbeitet wurde, zeigte sich ein Aktivitätsmaximum bei einer MAO-Konzentration von 2 g/l. Bei niedrigeren MAO-Konzentrationen ($< 1 \text{ g}_{\text{MAO}}/\text{l}$) bricht die Aktivität stark ein. Ausgehend vom Maximalwert bei 2 $\text{g}_{\text{MAO}}/\text{l}$ fällt die Aktivität in Richtung höherer MAO-Konzentrationen zwar moderater ab, liegt aber bei einer MAO-Konzentration von 10 g/l nur noch bei 45 % der Maximalaktivität.

Daß ein derartiges Aktivitätsmaximum auftritt, kann durch die Wechselwirkung von Metallocen und MAO erklärt werden:

Durch Methylierung und Methylabstraktion wird das Metallocendichlorid in die aktive Spezies umgewandelt. Bei den geringen Metallocen- respektive MAO-Konzentrationen läuft dieser Vorgang offenbar nur unvollständig ab. Da das Al/Zr-Verhältnis dasselbe ist, wie in den anderen Versuchen, gibt es zwei Möglichkeiten dafür, daß die Aktivität niedriger ist:

Zum einen wird die Menge des zur Alkylierung des Metallocens zur Verfügung stehenden MAOs durch seine Funktion als Scavenger in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Verunreinigungen stark reduziert, zum anderen ist es denkbar, daß das Metallocen durch diese Verunreinigungen zerstört wird. Für die erste Begründung spricht, daß auch die sogenannten

basenfreien Katalysatorsysteme, die unter entsprechenden Reaktionsbedingungen eingesetzt werden, eines Aluminiumalkyls als Scavenger bedürfen^[161, 162]. Gegen die zweite spricht, daß die Aktivität durch späteres Injizieren weiterer MAO-Lösung deutlich gesteigert werden kann. Da der der Gesamt-MAO-Konzentration entsprechende Aktivitätswert allerdings nicht ganz erreicht wird, muß angenommen werden, daß eine Zerstörung des Metallocens ebenfalls, wenn auch in recht geringem Maße abläuft.

Zur Reduzierung der experimentellen Unsicherheit als Folge der beschriebenen Abhängigkeit der Aktivitäten im Bereich niedriger MAO-Konzentrationen von Einflüssen wie der Lösungsmittel- und Monomerqualität, die sich z. B. auch darin äußert, daß die Aktivität bei der niedrigsten MAO-Konzentration größer ist als bei der zweitniedrigsten, wird in dieser Arbeit bei einer MAO-Konzentration von 2 g/l gearbeitet, da bei diesem Wert die reproduzierbar höchsten Aktivitäten erzielt werden und eine Unabhängigkeit von äußeren Einflüssen wie Chemikalienreinheiten gegeben ist, was sich in der mit ungefähr 10 % recht geringen Abweichung der einzelnen Versuche vom Mittelwert zeigt.

5.1.2 Einfluß der Polymerisationsdauer

Bei Polymerisationstemperaturen von über 30 °C ist eine starke Abhängigkeit der zur Beschreibung eines Katalysators relevanten Größe „Aktivität“ von der Polymerisationszeit gegeben. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden alle Versuche bei 30 °C durchgeführt,- die Polymerisationsaktivität kann aber trotzdem nicht immer direkt aus der Polymerisationsdauer, der entstandenen Produktmenge und den eingesetzten Metallocen- und Monomerkonzentrationen berechnet werden.

Während der Polymerisation wurde die Monomeraufnahme des Systems mit Hilfe eines „pressflow controllers“ verfolgt. Dieser gibt eine integrale Flußmessung wieder, d.h., daß eine Polymerisation mit konstanter Aktivität durch eine Gerade mit positiver Steigung dargestellt wird. Bei Reaktionen, in deren Verlauf die Aktivität absinkt, wird, um die Aktivitäten der einzelnen Systeme untereinander besser vergleichen zu können, die Maximalaktivität ermittelt.

Diese kann durch Extrapolation aus dem Bereich der maximalen Steigung der Kurve ermittelt werden, so wie es Abbildung 5.1-2 zeigt. Wie man der Abbildung außerdem entnehmen kann, gibt es zu Beginn der Polymerisation eine Totzeit. Diese Zeit zwischen der Injektion der Metallocenlösung und dem Beginn der Monomernachdosierung differiert von Versuch zu Versuch. Zu Beginn der Polymerisation muß das Metallocen vom MAO aktiviert werden,- diese Aktivierung ist aber nicht die Ursache für diese Induktionsperiode:

Der Farbumschlag bei der Vereinigung von Metallocen- und MAO-Lösung ist sofort zu beobachten und Versuche, in denen Metallocen und MAO extern vorreagierten und dann die so generierte aktive Spezies in die mit Monomer gesättigte Lösung injiziert wurde, zeigten dieselben Verzögerungen wie die Versuche, in denen das Metallocen ohne Vorreaktion eingesetzt wurde. Auch in den Polymerisationsaktivitäten ergaben sich keinerlei Unterschiede.

Monomerverbrauch
[1]

BDS: Wein 135

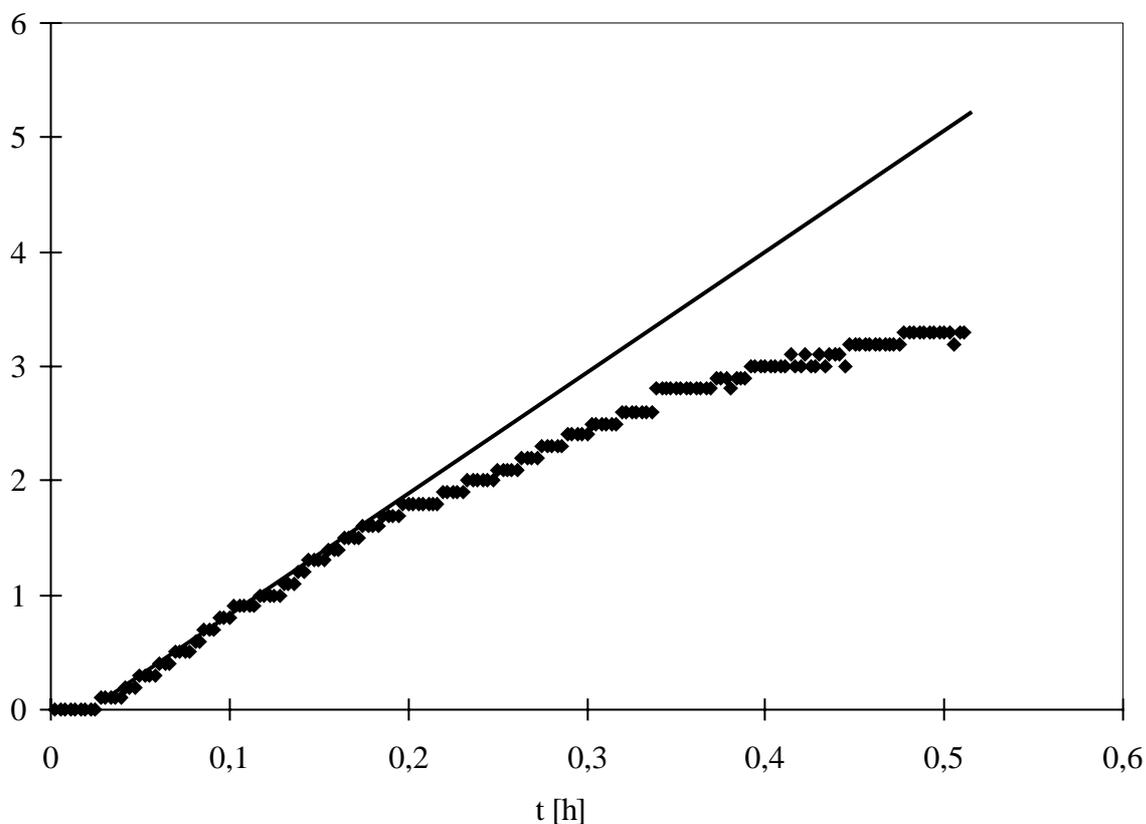


Abbildung 5.1-2 Summenkurve des Monomerverbrauchs in einer Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und Bestimmung der Maximalaktivität durch Extrapolation des Monomerverbrauchs

Es ist daher anzunehmen, daß der Aufbau eines Konzentrationsgefälles zu Beginn der Reaktion zu dieser Totzeit führt. Hierfür spricht zum einen die Beobachtung, daß die Länge der Totzeit von dem Verbrauch abhängt, d.h. je höher der Verbrauch an Monomer während der Reaktion ist, desto kürzer ist die Totzeit, und zum anderen die Beobachtung, daß die Länge der Totzeit von dem eingesetzten Monomer abhängt; so ist bei vergleichbarem Verbrauch die Totzeit in der Ethen-Homopolymerisation geringer als in der Propen-

Homopolymerisation, da sich wegen der geringeren Löslichkeit von Ethen im Vergleich zu Propen schneller ein für die Nachdosierung erforderliches Druckgefälle ergibt.

Desweiteren können sich Ungenauigkeiten durch die Injektion der an Monomer ungesättigten Metallocen-Lösung ergeben,- bei der Injektion derselben wird zum einen der Druck erhöht, zum anderen muß das hinzukommende Lösungsmittel mit Monomer gesättigt werden. Die Konzentration der Metallocenlösung wurde daher so gewählt, daß maximal 1 ml Lösung injiziert werden mußte, so daß der Fehler bei einem Lösungsvolumen von 500 ml als vernachlässigbar angesehen werden kann.

Wird eine Bestimmung der Maximalaktivität nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen, wird als Startpunkt der Polymerisation das Einsetzen der Nachdosierung gewählt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, an die erhaltenen Werte eine Funktion anzupassen und diese dann abzuleiten. Man erhält so die differentielle Aktivität, deren Maximalwert nach entsprechender Normierung auf die Polymerausbeute direkt ablesbar ist:

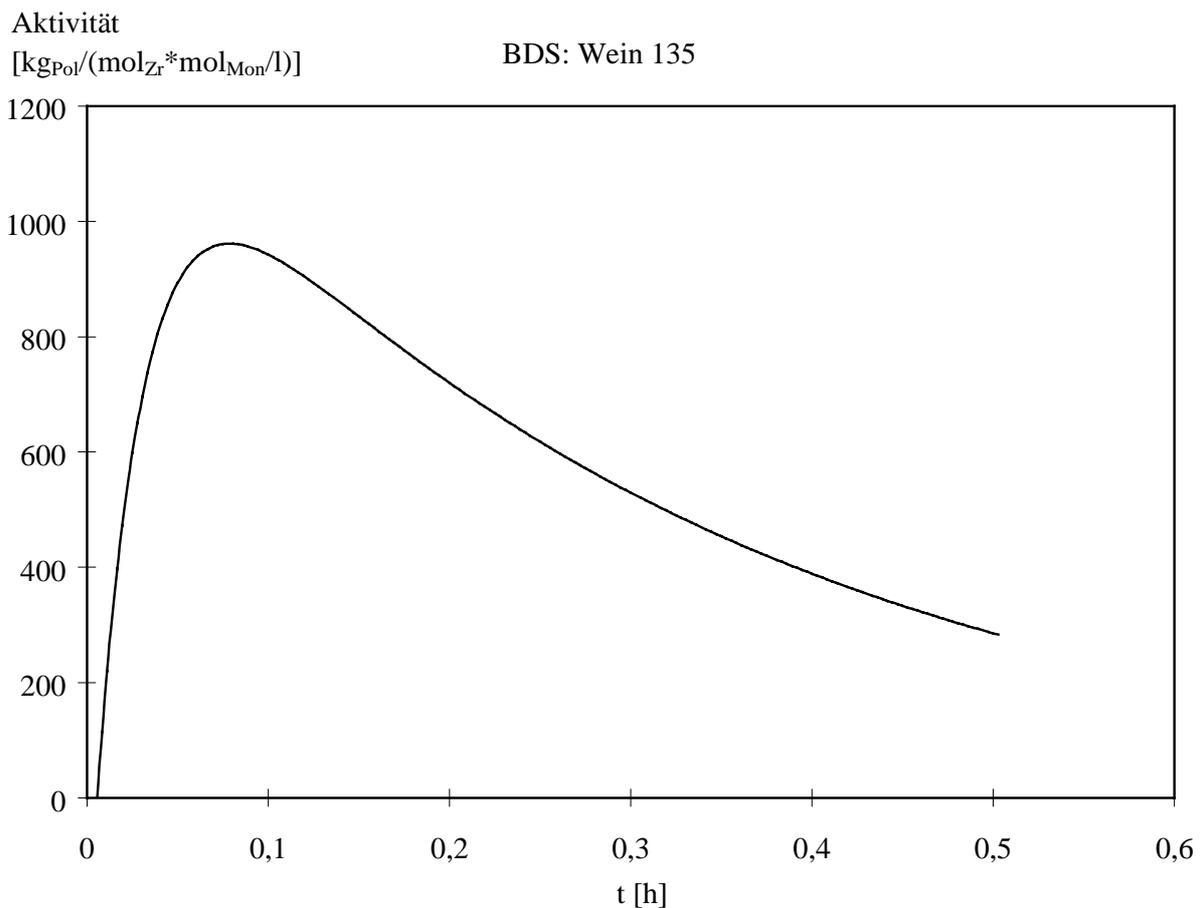


Abbildung 5.1-3 Differentielle Kurve des Monomerverbrauchs in einer Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO

Der Kurvenverlauf bei Deaktivierung läßt sich üblicherweise sehr gut durch die Summe zweier Exponentialfunktionen darstellen, - eine beschreibt das Deaktivierungsverhalten ausgehend von dem Maximalwert, die andere das Verhalten zu Beginn der Polymerisation:

$$y = y_0 + A_1 \cdot \left[1 - e^{-\frac{x}{t_1}} \right] + A_2 \cdot \left[1 - e^{-\frac{x}{t_2}} \right].$$

Nach Anpassung dieser Funktion, Ableitung derselben und Normierung auf die Polymerausbeute ergibt sich der in Abbildung 5.1-3 gezeigte Verlauf, - der Maximalwert kann direkt abgelesen werden.

Die Deaktivierung kann verschiedene Gründe haben:

Zum einen kann es, insbesondere für solche Polymerisationen, bei denen das Polymer aus der Lösung ausfällt, durch Diffusionseffekte zu einer Verringerung des Verbrauchs kommen. Dieser Effekt kann durch die Variation der Metallocenkonzentration untersucht werden: Bei sehr hohen Umsätzen in der Homopolymerisation von Ethen ist er deutlich zu beobachten, wie Abbildung 5.1-4 zeigt:

Monomerverbrauch

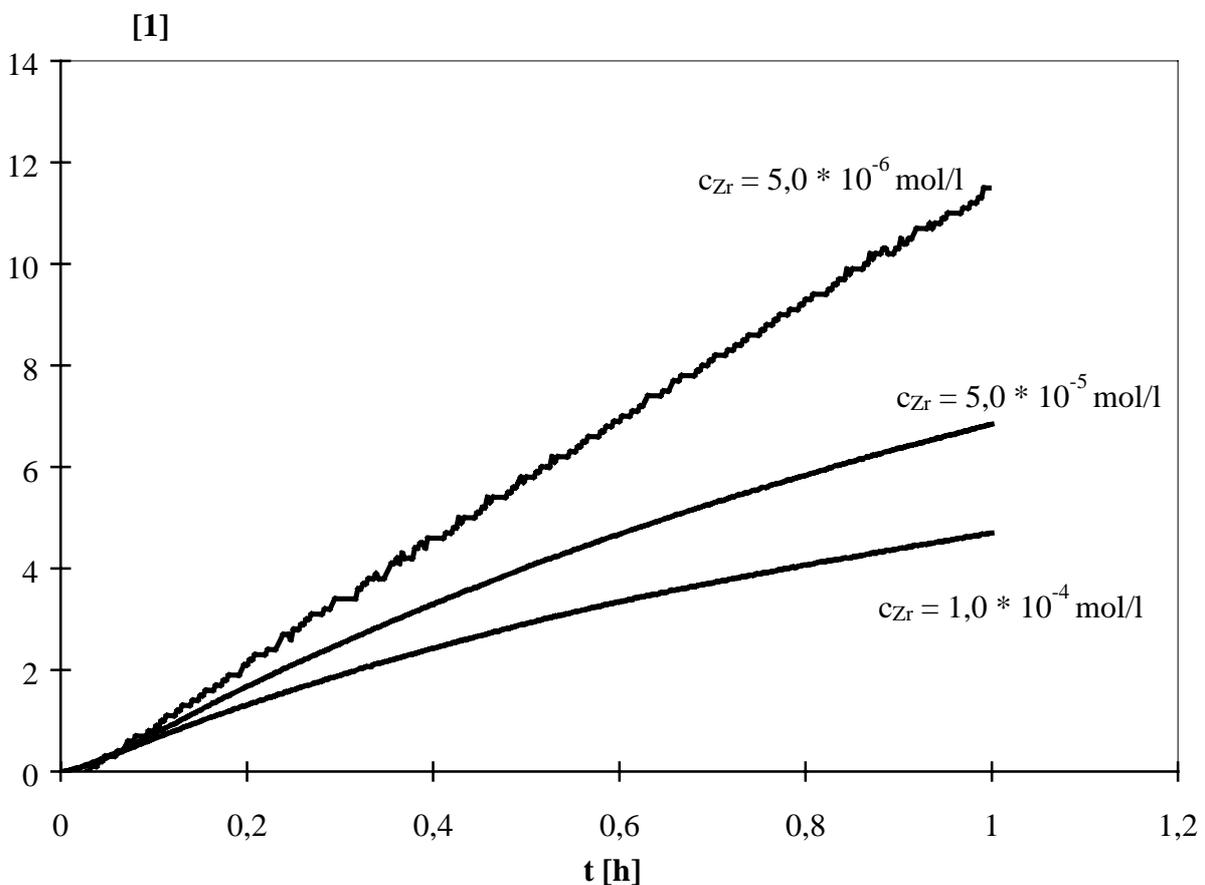


Abbildung 5.1-4 Monomerverbrauch – Vergleich des Deaktivierungsverhaltens in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration

Für Polymerisationen mit geringen Umsätzen, die im Copolymerisationsbereich aus den oben genannten Gründen sowieso realisiert werden mußten, und insbesondere für die zumeist entstehenden toluollöslichen Polymere sollte dieser Effekt aber von untergeordneter Bedeutung sein.

Weitere Möglichkeiten für den sinkenden Monomerverbrauch während der Reaktion sind die Abnahme der Anzahl der aktiven Zentren oder eine Umwandlung dieser in weniger aktive. Gegen letzteres spricht die Tatsache, daß stets einheitliche Produkte erhalten wurden. Der Zusammenstoß zweier aktiver Zentren als Ursache für die Verringerung dieser, sollte nach Untersuchungen von Schauwienold auszuschließen sein^[5], da sich die Kinetik nur unzureichend nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung bezüglich des Metallocens beschreiben läßt.

5.2 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Polymerisationsergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisationen, die mit den in Abbildung 5.1-1 dargestellten Metallocenen unter Verwendung von MAO als Cokatalysator durchgeführt wurden, dargestellt. Diese werden in den folgenden Kapiteln unter verschiedenen Aspekten diskutiert.

Tabelle 5.2-1 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-1 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	X_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	5400	0	384000	137	152	n.d.
0,2	13800	0,096	77100	87	82	-41
0,4	22900	0,198	45500	43	20	n.d.
0,6	17400	0,321	31600	-22	1	n.d.
0,8	18100	0,500	24400	a	-	-52
0,9	16900	0,674	25800	a	-	-39
0,95	13000	0,787	35000	a	-	-26
0,98	11400	0,905	51700	a	-	-15
0,99	8100	0,933	87900	98	13	-10
1	6500	1	138000	144	41	n.d.

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-2 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-2 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	X_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	8500	0	248000	135	146	n.d.
0,2	30000	0,076	53900	95	81	n.d.
0,4	42200	0,167	40800	49	27	n.d.
0,6	31400	0,278	28900	-9	2	n.d.
0,8	18700	0,408	21200	a	-	-61
0,9	15600	0,503	22200	a	-	-57
0,95	12300	0,559	22300	a	-	-52
0,98	4000	0,590	21700	a	-	-49
0,99	4300	0,628	24000	a	-	-45
1	2300	1	32200	a	-	-3

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-3 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{i\text{so}}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-3 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{i\text{so}}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	X_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	51500	0	194000	136	148	n.d.
0,2	81000	0,056	116000	109	98	n.d.
0,4	113000	0,133	67800	73	79	n.d.
0,6	67300	0,243	55600	15	4	n.d.
0,8	37500	0,385	50300	a	-	-58
0,9	23600	0,481	55700	a	-	-55
0,95	13400	0,551	62200	a	-	-50
0,98	7300	0,600	101000	a	-	-45
0,99	6500	0,661	107000	a	-	-41
1	2400	1	42100	a	-	-3

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-4 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-4 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	290000	0	270000	136	158	n.d.
0,2	371000	0,051	112000	105	112	n.d.
0,4	468000	0,091	117000	88	62	n.d.
0,6	173000	0,191	75000	47	26	n.d.
0,8	56000	0,376	73300	a	-	-56
0,9	15300	0,545	70700	a	-	-49
0,95	15400	0,693	68400	a	-	-38
0,98	10900	0,784	123000	a	-	-29
0,99	13400	0,849	220000	a	-	-23
1	1400	1	82000	132	31	n.d.

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-5 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-5 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	48300	0	530000	138	158	n.d.
0,2	102000	0,094	54000	91	80	n.d.
0,4	39000	0,181	45800	32	36	-47
0,6	27000	0,297	23300	a	-	-54
0,8	44600	0,460	16700	a	-	-55
0,9	28400	0,542	18100	a	-	-50
0,95	13100	0,635	18200	a	-	-42
0,98	6080	0,752	23500	a	-	-28
0,99	15000	0,838	26600	a	-	-20
1	7500	1	60000	a	-	-3

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-6 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-6 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_{η} [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	37500	0	268000	138	139	n.d.
0,2	25900	0,033	109000	117	132	n.d.
0,4	46000	0,130	48900	73	63	n.d.
0,6	37500	0,232	33200	6	3	-44
0,8	24200	0,383	33400	a	-	-57
0,9	16400	0,488	38000	a	-	-52
0,95	11300	0,571	40000	a	-	-48
0,98	10100	0,656	55500	a	-	-38
0,99	1310	0,736	49100	a	-	-28
1	650	1	101000	a	-	-5

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-7 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-7 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_{η} [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	7920	0	630000	138	140	n.d.
0,2	58100	0,094	216000	89	59	-37
0,4	37500	0,181	114000	42	19	-47
0,6	39200	0,296	82300	a	-	-56
0,8	28400	0,503	76600	a	-	-50
0,9	41600	0,659	94500	a	-	-32
0,95	36400	0,797	102000	a	-	-22
0,98	35200	0,915	172000	93	5	-9
0,99	28000	0,931	194000	99	12	1
1	8370	1	729000	138	37	6

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-8 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-8 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_{η} [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	2700	0	490000	135	152	n.d.
0,2	4900	n.b.	n.b.	120	130	n.d.
0,4	1200	n.b.	n.b.	118	80	n.d.
0,6	1100	0,310	110000	106	12	-50
0,8	550	0,518	75100	81	5	-41
0,9	420	n.b.	n.b.	a	-	-29
0,95	650	0,824	121000	a	-	-16
0,98	350	0,921	164000	a	-	-5
0,99	330	0,940	183000	a	-	-2
1	4000	1	720000	134	33	8

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-9 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-9 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_{η} [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	27300	0	815000	136	146	n.d.
0,2	19800	0,036	590000	114	89	n.d.
0,4	94700	0,079	451000	95	69	n.d.
0,6	80600	0,147	331000	66	50	n.d.
0,8	82200	0,268	176000	a	-	-50
0,9	34200	0,398	140000	a	-	-56
0,95	9300	0,534	117000	a	-	-47
0,98	6500	0,679	152000	a	-	-33
0,99	5500	0,775	175000	a	-	-22
1	2800	1	392000	a	-	1

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-10 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-10 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	20300	0	987000	139	110	n.d.
0,2	68100	0,049	634000	110	80	n.d.
0,4	265000	0,096	482000	85	15	n.d.
0,6	158000	0,186	302000	47	28	-45
0,8	96700	0,320	177000	a	-	-55
0,9	20500	0,467	156000	a	-	-53
0,95	7650	0,608	169000	a	-	-41
0,98	6770	0,772	253000	a	-	-24
0,99	3300	0,860	332000	a	-	-15
1	1350	1	615000	105	19	5

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-11 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-11 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	18400	0	27000	137	137	n.d.
0,2	86300	n.b.	n.b.	116	132	n.d.
0,4	129000	0,091	24700	92	123	n.d.
0,6	75000	n.b.	n.b.	a	-	-38
0,8	52300	0,293	5300	a	-	-60
0,9	40100	n.b.	n.b.	a	-	-61
0,95	15100	0,613	2000	a	-	-75
0,98	8900	0,720	2100	a	-	-39
0,99	4300	0,807	1900	a	-	-36
1	650	1	610	a	-	-56

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-12 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-12 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	26000	0	457000	137	159	n.d.
0,2	31900	0,058	97200	103	114	n.d.
0,4	47700	0,121	105000	76	85	n.d.
0,6	32100	0,200	29600	a	-	-45
0,8	32700	0,320	24300	a	-	-59
0,9	21800	0,399	16300	a	-	-62
0,95	20300	0,470	13400	a	-	-59
0,98	13500	0,533	13400	a	-	-57
0,99	11400	0,571	12700	a	-	-50
1	420	1	36700	a	-	-8

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-13 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

Tabelle 5.2-13 Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Propen}	Aktivität a)	x_{Propen}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]
0	29500	0	851000	138	131	n.d.
0,2	159000	0,061	240000	103	76	n.d.
0,4	92500	0,130	176000	71	50	-34
0,6	55800	0,221	109000	a	-	-50
0,8	48600	0,343	82000	a	-	-59
0,9	50700	0,432	59200	a	-	-59
0,95	35800	0,502	53800	a	-	-52
0,98	10400	0,623	57600	a	-	-42
0,99	4400	0,690	63000	a	-	-34
1	2500	1	208000	a	-	3

a) $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

Tabelle 5.2-14 zeigt die Polymerisationsergebnisse bei Verwendung des Katalysatorsystems rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO:

Tabelle 5.2-14 Ethen/Propen-Copolymerisation mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol

X _{Propen}	Aktivität a)	x _{Propen}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]
0	1170000	0	1090000	135	131	n.d.
0,2	1800000	0,094	392000	81	55	-74
0,4	2320000	0,287	148000	a	-	-40
0,6	1790000	0,493	103000	a	-	-46
0,8	1640000	0,781	132000	60	7	-26
0,9	1470000	0,859	174000	111	35	-17
0,95	928000	0,923	307000	129	54	-19
0,98	511000	0,979	431000	147	78	-7
0,99	447000	0,968	617000	151	82	-3
1	217000	1	1020000	164	90	2

a) [kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

5.3 Aktivitäten

Für die Aktivitäten, die, wie in Kap. 5.1 beschrieben, bestimmt wurden, ergeben sich folgende Trends in Abhängigkeit von der Metallocenstruktur:

Abbildung 5.3-1 zeigt zunächst den Einfluß des Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring:

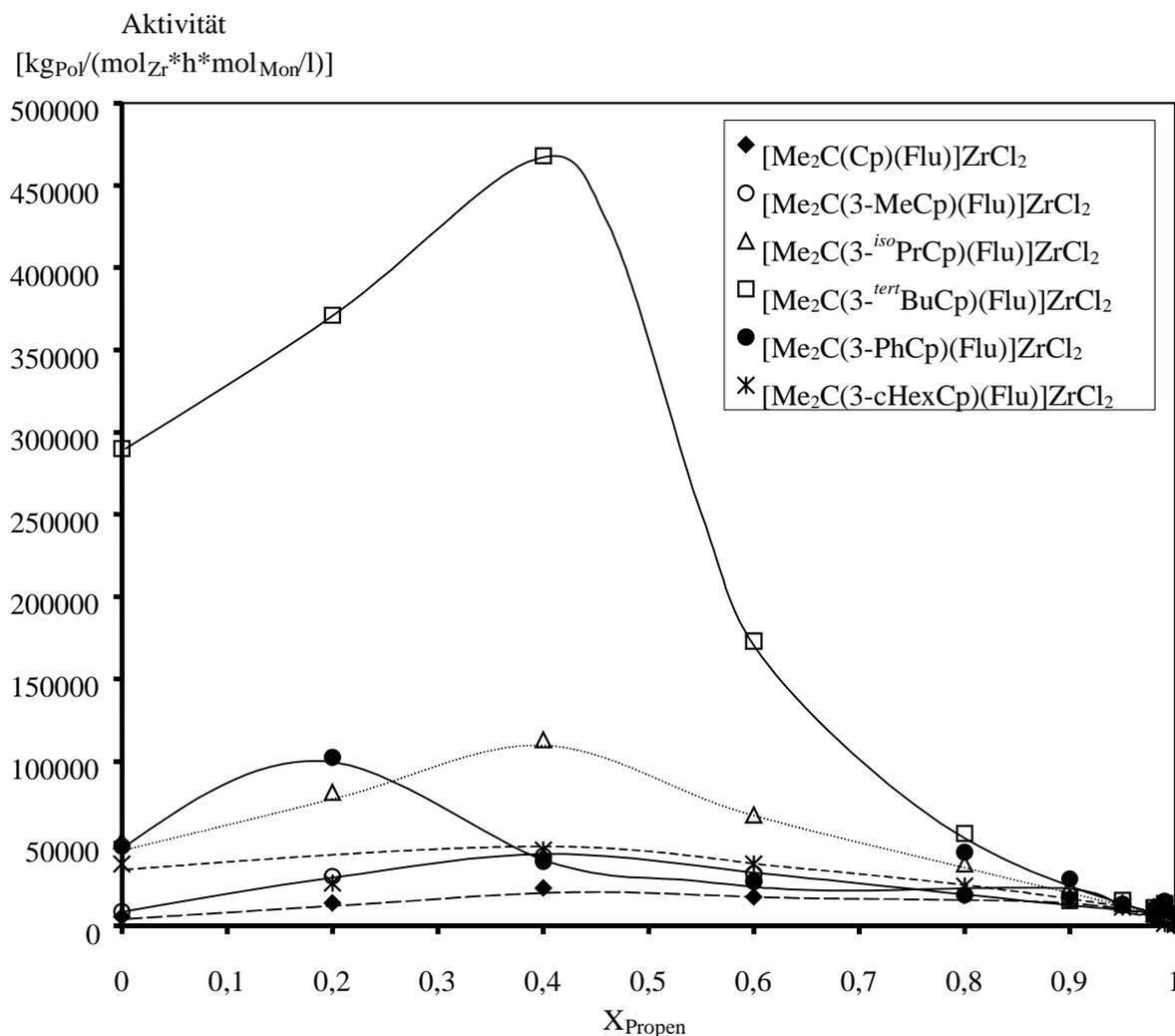
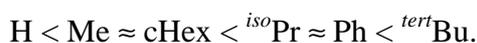


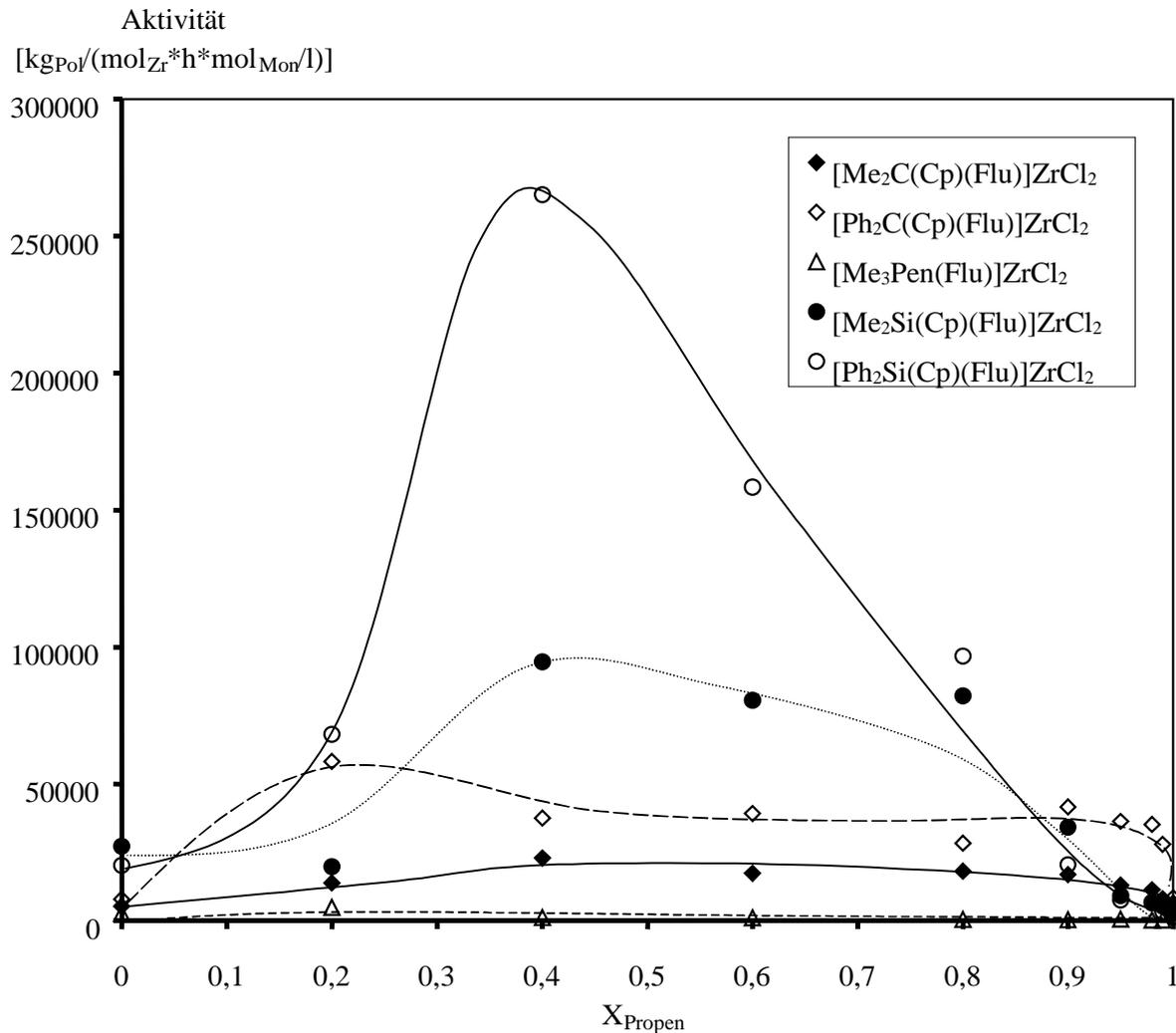
Abbildung 5.3-1 Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol:
Variation des Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring der Metallocene

Vergleicht man zunächst die Aktivitäten der Verbindungen # 1-4 miteinander, so stellt man fest, daß diese mit wachsender Größe des Alkyl-Liganden steigen, wie es bereits von Schauwienold beschrieben wurde^[5]. Dabei werden mit dem Katalysatorsystem [Me₂C(3-*tert*BuCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO Aktivitäten von maximal 468000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l) erzielt. Die Aryl-substituierte Verbindung [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ # 5, die erstmalig von Werner synthetisiert wurde^[3], liefert Aktivitäten die denen der *iso*Propyl-substituierten Verbindung # 3 nahekommen. Die neue, ebenfalls von Werner synthetisierte^[3], Verbindung [Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂ liegt in den Aktivitäten eher im Bereich der Methyl-substituierten Verbindung # 2.

Die Aktivitäten steigen in der folgenden Reihe der Substituenten:



Ähnlich deutliche Unterschiede in den Aktivitäten der einzelnen Metallocene ergeben sich bei Variation der Verbrückung, wie Abbildung 5.3-2 zeigt:



**Abbildung 5.3-2 Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol:
Variation der Verbrückung der Metallocene**

Ausgehend vom Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, mit welchem Aktivitäten bis $23000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ erzielt wurden, ist die Aktivität steigerbar, wenn die Methylgruppen der Brücke durch Phenyl-Gruppen ersetzt werden, wie es bei $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Metallocen # 7) realisiert ist. Auf diese Weise sind Aktivitäten bis $58000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ zu erzielen. Die Verwendung einer Pentalen-Verbrückung führt hingegen zu einer Senkung der Aktivität. Eine deutliche Aktivitätssteigerung wiederum bewirkt der Ersatz der Isopropyliden-Verbrückung durch eine Dimethylsilylen-Verbrückung. Mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ist mit Aktivitäten bis $95000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ eine Steigerung dieser um den Faktor vier gegenüber dem System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ möglich. Setzt man schließlich das Katalysatorsystem

$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ein, welches mit einer Silylen-Verbrückung und Phenyl-Substituenten in der Brücke die Kombination der Strukturelemente der beiden besten Metallocene in dieser Reihe (# 7 und # 9) darstellt, so wird mit Aktivitäten bis 265000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ sogar eine Steigerung um den Faktor 12 gegenüber dem Ausgangssystem # 1 erzielt.

Bei der Variation der Gesamtliganden-Geometrie sind die Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Systemen nicht so ausgeprägt und es sind, wie Abbildung 5.3-3 zeigt, kaum Aussagen möglich, die das Verhalten über den gesamten Copolymerisationsbereich beschreiben:

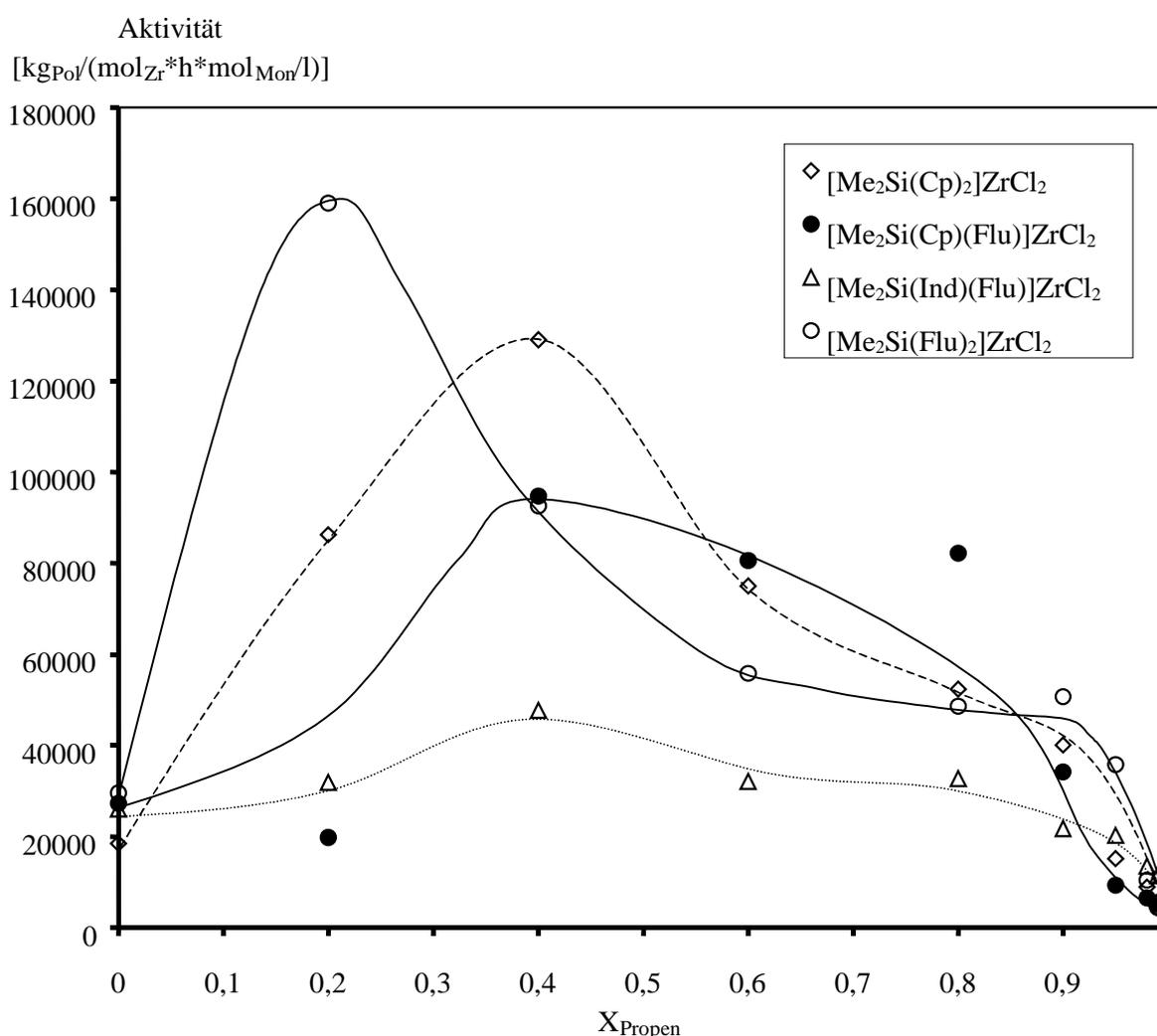


Abbildung 5.3-3 Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol:
Variation der Ligandenstruktur der Metallocene

Im Bereich hoher Ethen-Gehalte im Ansatz werden mit Werten bis 159000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die höchsten Aktivitäten bei Verwendung des Bisfluorenyl-Systems

13 erhalten, im Bereich mittlerer Ethen-Gehalte wird die Spitzenstellung vom Biscyclopentadienyl-System # 11 eingenommen und im Bereich hoher Propen-Gehalte im Ansatz dominiert schließlich das Cyclopentadienyl-Fluorenyl-System # 9. Das C_1 -symmetrische Indenyl-Fluorenyl-System besitzt im gesamten Copolymerisationsbereich die niedrigsten Aktivitäten mit Werten bis maximal $48000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$.

Das Katalysatorsystem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO zeigt mit bis zu $2320000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die mit Abstand höchsten Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation. In Abbildung 5.3-3 ist es dennoch nicht mit aufgeführt, da es auf Grund der Substituenten nicht direkt mit den anderen Systemen vergleichbar ist.

5.4 Mikrostruktur der Copolymere und Copolymerisationsmodelle

Die Materialeigenschaften von Polymeren, seien es mechanische, thermische oder optische, hängen nicht nur vom Comonomergehalt, sondern in erheblichem Maße von der Mikrostruktur, d.h. von der Verteilung der beiden Monomere entlang der Polymerkette, ab.

Sind die beiden verschiedenen Monomere z.B. in hinreichend großen Blöcken angeordnet, so können die Copolymere kristallin sein, während ein Copolymer entsprechender Einbaurate, aber einer statistischen oder alternierenden Verteilung der beiden Monomere entlang der Polymerkette, amorph ist.

Das Copolymerisationsverhalten wird außer durch die momentanen Monomerkonzentrationen durch die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Insertion am aktiven Zentrum des Metallocens bestimmt. Diese hängen von folgenden Größen ab:

- 1) von dem zu insertierenden Monomer,
also Ethen oder Propen,
- 2) von den Koordinationsstellen des Metallocens bedingt durch dessen Ligandenstruktur,
also diastereotopen oder enantiotopen Koordinationsstellen gegeben durch
Cp, 3-RCp, Pen, Ind, Flu als Liganden und Me₂C, Ph₂C, Pen, Me₂Si, Ph₂Si als Brücke,
- 3) von der Seite, mit der sich das prochirale Monomer dem aktiven Zentrum nähert, - dies gilt nicht bei C_{2v} -symmetrischen Katalysatoren und
- 4) von der bisherigen Polymerstruktur,
also dem Einfluß des letzten bzw. der beiden letzten insertierten Monomere.

Da Punkt 3) analytisch nicht zugänglich ist, findet, wenn die Stereoselektivität nicht 100 % beträgt, stets eine Mittelung zwischen den sich von der *si*- und den sich von der *re*-Seite her nähernden Propen-Molekülen statt.

Es ist möglich, die übergangsmetallkatalysierte Copolymerisation auf Basis kinetischer Modelle, die ursprünglich für die radikalische Copolymerisation entwickelt wurden^[163], zu beschreiben. Eine Einordnung der Copolymerisation kann mit Hilfe der Copolymerisationsparameter und deren Produkt erfolgen. Diese sind wie folgt definiert:

r_E und r_P geben mit $r_E = k_{EE}/k_{EP}$ und $r_P = k_{PP}/k_{PE}$ das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Homopolymerisationsschritt (k_{EE} bzw. k_{PP}) zur Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Copolymerisationsschritt (k_{EP} bzw. k_{PE}) an.

Einen Überblick über die Beschreibung verschiedener Copolymere durch die Copolymerisationsparameter und deren Produkt gibt Tabelle 5.4-1. Um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen, werden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen durchgeführt und die resultierenden Copolymere bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. Die Parameter erhält man dann entweder durch verschiedene Linearisierungen der Copolymerisationsgleichung, wie von Fineman-Ross^[164], Kelen-Tüdös^[165] oder Mayo-Lewis^[166] vorgeschlagen, oder durch nichtlineare Regression mit einem Simplex-Algorithmus.

Tabelle 5.4-1 Charakterisierung der Copolymerisation mittels Copolymerisationsparametern

r_E	r_P	$r_E \cdot r_P$	Charakter der Copolymerisation
> 0	$= 0$	$= 0$	Copolymere vom Polyethen bis zum alternierenden Ethen/Propen-Copolymer möglich; kein Polypropen darstellbar
$= 0$	> 0	$= 0$	Copolymere vom Polypropen bis zum alternierenden Ethen/Propen-Copolymer möglich; kein Polyethen darstellbar
$\neq 0$	$\neq 0$	< 1	Trend zu alternierendem Copolymer
$= 1/r_P$	$= 1/r_E$	$= 1$	statistische Copolymerisation
$= 1$	$= 1$	$= 1$	ideale Copolymerisation, d.h. die Monomerzusammensetzung des Polymers ist gleich der des Ansatzes
$\neq 0$	$\neq 0$	> 1	Trend zu Blockcopolymeren
$\neq 0$	$\neq 0$	$\gg 1$	Blendbildung, d.h. es wird Polyethen neben Polypropen aber kein Ethen/Propen-Copolymer gebildet

Sollen Aussagen über den Polymerisationsmechanismus gemacht werden, indem für verschiedene kinetische Modelle Parameter angepaßt werden, so muß die Mikrostruktur der Ethen/Propen-Copolymere bekannt sein. Man erhält diese auf Triadenniveau aus ¹³C-NMR-Spektren.

5.4.1 Bestimmung der Mikrostruktur

Zur Bestimmung der Triadenverteilung aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum müssen diese zunächst den einzelnen Signalen des Spektrums zugeordnet werden. Während eine Zuordnung der grundlegenden Methylenarten problemlos mit Hilfe unterschiedlicher Techniken möglich ist, bereitet die Zuordnung von Signalen, deren chemische Verschiebung auf Grund von Unterschieden in der Chiralität oder einer spezifischen Sensitivität gegenüber n-aden-Sequenzen höherer Ordnung innerhalb von Sequenzen desselben Basistyps, von diesen abweicht, Schwierigkeiten. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers wie es Abbildung 5.4-1 zeigt, gibt direkt quantitative Information bezüglich sechs verschiedener Pentaden, zehn verschiedener Tetraden und drei unterschiedlicher Triaden.

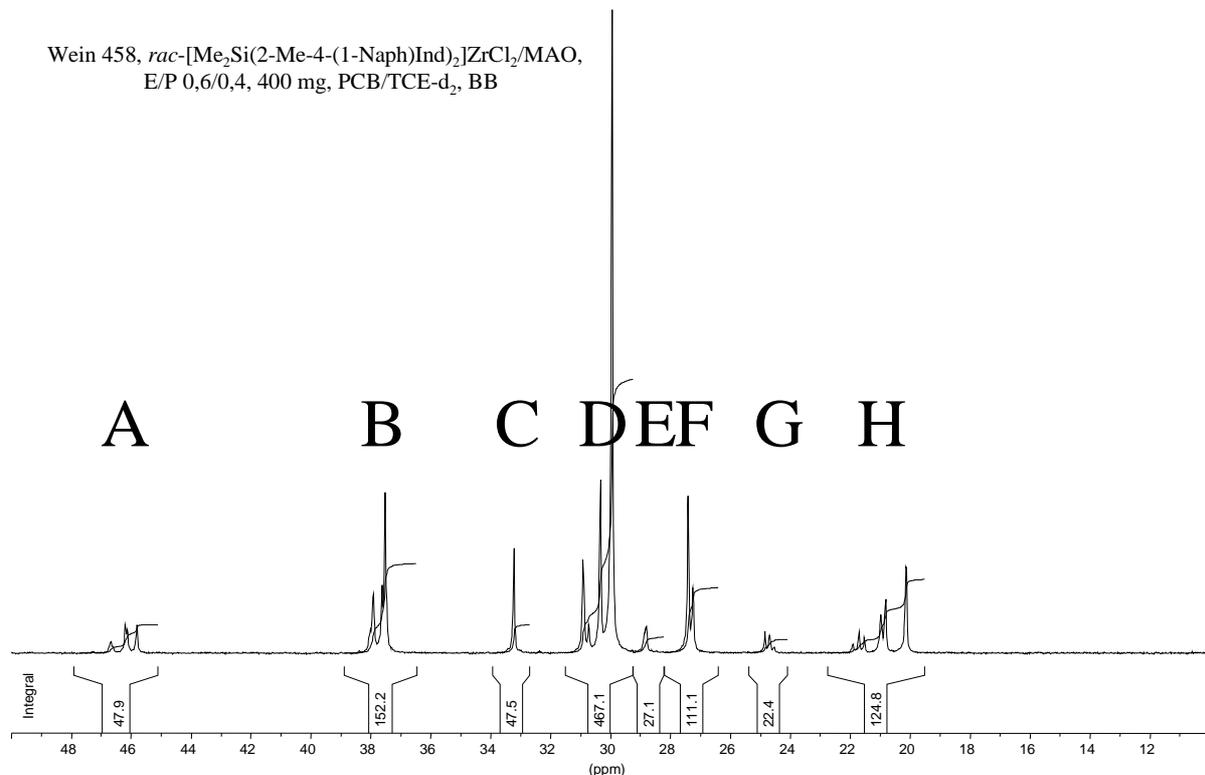


Abbildung 5.4-1 Breitbandenkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers hergestellt mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO

Eine komplette n-aden Verteilung kann also weder auf Pentaden- oder Tetraden- noch auf Triadenniveau direkt bestimmt werden. Da diese n-aden aber durch bestimmte Zusammenhänge miteinander verknüpft sind, ist es möglich, durch Kombination spezifischer Signale eine vollständige Triadenverteilung aus gut aufgelösten Regionen des Spektrums zu erhalten. Randall^[167] schlägt folgende Grenzen zur Integration vor:

Tabelle 5.4-2 Integrationsbereiche in ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Propen-Copolymeren nach Randall^[167]

Integrationsbereich #	Integrationsbereich im Spektrum	Zusammenhang zwischen Integrationsbereich und Triaden
T _A	45,0 – 48,0 ppm	$k(\text{PPP} + 0,5 \cdot (\text{PPE} + \text{EPP}))$
T _B	36,0 – 39,0 ppm	$k(\text{PEP} + 0,5 \cdot (\text{EEP} + \text{PEE}) + \text{EPE} + 0,5 \cdot (\text{PPE} + \text{EPP}))$
T _C	33,3 ppm	$k(\text{EPE})$
T _D	29,1 – 31,5 ppm	$k(2 \cdot \text{EEE} + (\text{PPE} + \text{EPP}) + 0,5 \cdot (\text{EEP} + \text{PEE}))$
T _E	28,0 – 29,5 ppm	$k(\text{PPP})$
T _F	27,0 – 28,0 ppm	$k(\text{EEP} + \text{PEE})$
T _G	24,0 – 25,0 ppm	$k(\text{PEP})$
T _H	19,0 – 22,0 ppm	$k(\text{PPP} + (\text{PPE} + \text{EPP}) + \text{EPE})$

Überprüft man dieses Verfahren z.B. an Hand des abgebildeten Spektrums auf systematische Fehler, so kann dies durch die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Berechnung einzelner Triaden-Werte geschehen. So läßt sich die PPE + EPP-Triade auf fünf verschiedene Weisen berechnen:

Tabelle 5.4-3 Fehler bei der Triadenbestimmung nach Randall^[167]

$k(\text{PPE} + \text{EPP})$	$= 2 \cdot T_A - 2 \cdot T_E$	41,6
	$= T_B - 2 \cdot T_C$	57,2
	$= T_H - T_E - T_C$	50,2
	$= 2 \cdot T_G + T_F - 2 \cdot T_C$	60,9
	$= 2 \cdot T_H - 2 \cdot T_C - 2 \cdot T_A$	58,8

Wie man Tabelle 5.4-3 entnehmen kann, stimmen die Werte nur bei drei der fünf möglichen Berechnungsarten gut überein. In den beiden Fällen, in denen deutlich niedrigere Werte als im Durchschnitt erhalten werden, ist zur Berechnung des Triaden-Wertes die Größe des Integrationsbereiches E zu subtrahieren. Da das entsprechende Integral (wie man auch dem Spektrum Abbildung 5.4-1 entnehmen kann) von der Region D nicht grundliniengetrennt ist, beinhaltet diese Auswertung einen systematischen Fehler. Dieser kann minimiert werden, indem die drei kritischen Bereiche D, E und F zu einem Integrationsbereich zusammengefaßt werden. Es ergibt sich $T_{\text{DEF}} = k(2 \cdot \text{EEE} + [\text{PPE} + \text{EPP}] + 1,5 \cdot [\text{EEP} + \text{PEE}] + \text{PPP})$ und damit:

Tabelle 5.4-4 Bestimmung der Triadenverteilung von Ethen/Propen-Copolymeren nach Randall^[167]

k(EEE)	$0,5 \cdot (T_{DEF} + T_A + T_C + 3 \cdot T_G - T_B - 2 \cdot T_H)$
k(EEP + PEE)	$T_H + 0,5 \cdot T_B - T_A - 2 \cdot T_G$
k(PEP)	T_G
k(EPE)	T_C
k(PPE + EPP)	$0,5 \cdot (2 \cdot T_H + T_B - 2 \cdot T_A - 4 \cdot T_C)$
k(PPP)	$0,5 \cdot (3 \cdot T_A + 2 \cdot T_C - 0,5 \cdot T_B - T_H)$

Die Triadenwahrscheinlichkeiten selbst erhält man dann, indem die NMR-Konstante k durch Normalisierung eliminiert wird. Auch mit dieser Verbesserung kann es aber passieren, daß bei der Auswertung negative Triadenanteile erhalten werden, außerdem bleibt die notwendige Bedingung:

$$2 \cdot (\text{PEP}) + (\text{EEP}) = 2 \cdot (\text{EPE}) + (\text{EPP})$$

unberücksichtigt.

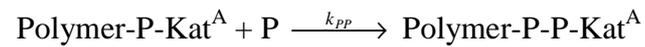
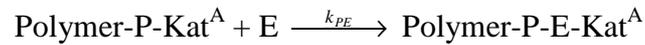
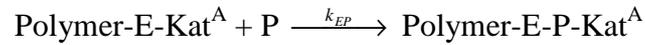
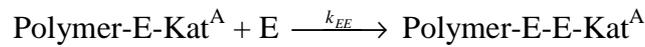
Daher wurde die Berechnung der Triadenwahrscheinlichkeiten in dieser Arbeit von Arndt-Rosenau mit Hilfe eines Programms durchgeführt, welches die Triadenverteilung optimal, d.h. mit der kleinsten Summe der Fehlerquadrate, an die Integralbereiche anpaßt, dabei die oben genannte Beziehung zwischen den Triaden berücksichtigt und nur positive Werte für die Triadenwahrscheinlichkeiten zuläßt^[5].

5.4.2 Theorie der Copolymerisationsmodelle

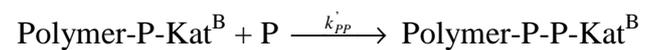
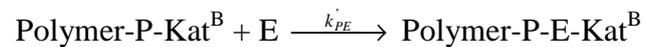
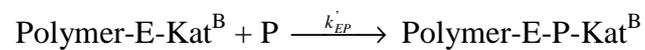
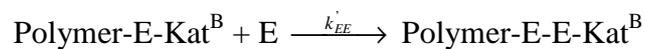
Die Lösung eines **universellen Copolymerisationsmodells** für die Beschreibung einer Ethen/Propen-Copolymerisation mittels metallorganischer Katalysatoren mit diastereotopen Seiten (Kat^A und Kat^B) ist auf Grund der vielen unabhängigen Parameter schwierig. Ein derartiges Modell muß neben der Möglichkeit der Insertion unter Kettenwanderung und der Insertion ohne Kettenwanderung auch die Möglichkeit einer Isomerisierung beinhalten und den Einfluß der letzten insertierten Monomereinheit berücksichtigen.

Dieses Modell wurde von Arndt-Rosenau beschrieben^[5]; das Reaktionsschema für Ethen und Propen sieht folgendermaßen aus:

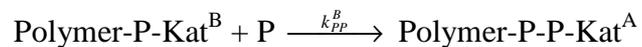
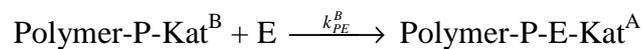
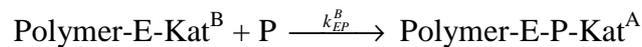
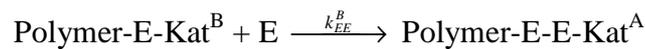
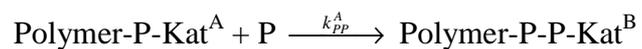
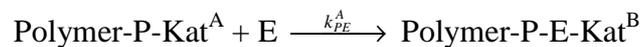
Retentionsmechanismus, Seite A:



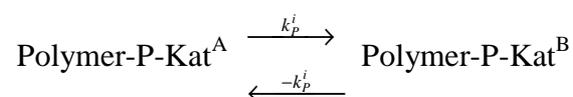
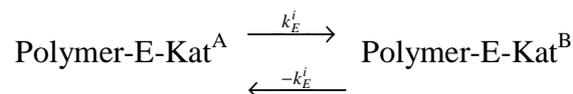
Retentionsmechanismus, Seite B:



Alternanzmechanismus, Seiten A und B:



Isomerisierung:

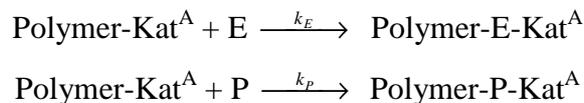


Aus diesem universellen Copolymerisationsmodell können nun unter Vorgabe bestimmter Randbedingungen vereinfachte Modelle abgeleitet werden, die leichter zu lösen sind; dabei wird die Anzahl der Parameter auf vier reduziert, und die Gültigkeit dieser Spezialfälle kann einzeln überprüft werden.

Betrachtet man einen reinen Retentionsmechanismus, nimmt man an, daß die Insertion der Monomere nur an einer der beiden Seiten des Metallocens erfolgt, d.h., daß weder ein Wechsel der Polymerkette zur anderen Seite während eines Insertionsschrittes ohne nachfolgende Isomerisierung noch eine Isomerisierung ohne vorangegangenen Insertionsschritt unter Seitenwechsel stattfindet. Besitzt das Metallocen zwei gleichartige Seiten, kann zwischen einem Mechanismus mit Insertionen nur auf einer Seite und einem Mechanismus mit Insertionen unter Seitenwechsel nicht unterschieden werden.

Den wiederum einfachsten Fall erhält man, wenn die Struktur der wachsenden Polymerkette keinen Einfluß auf die Insertionsgeschwindigkeiten besitzt, - er wird beschrieben durch das **Markov Modell 0. Ordnung** bzw. das **Bernoulli-Modell**.

Das Reaktionsschema für diesen Fall lautet:



Unter Vernachlässigung der Start- und Abbruchreaktionen ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Monomere:

$$\begin{aligned} -\frac{d[E]}{dt} &= k_E \cdot [E] \\ -\frac{d[P]}{dt} &= k_P \cdot [P]. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Änderung der Monomerkonzentrationen als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und der Monomerkonzentrationen zu^[168]:

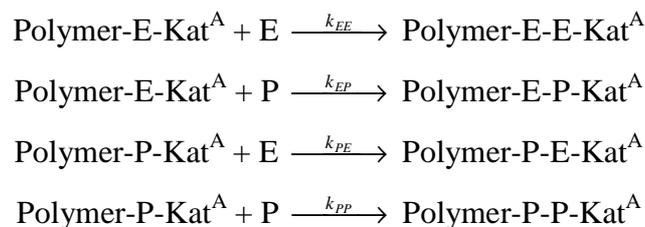
$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{k_P \cdot [P]}{k_E \cdot [E]}.$$

Umgeformt in Molenbrüche ergibt sich:

$$x_P = \frac{1}{\frac{k_E}{k_P} \cdot \left(\frac{1 - X_P}{X_P} \right) + 1}.$$

Die Sequenzverteilung ist in diesem Fall rein statistisch und nur von der Monomerzusammensetzung des Ansatzes abhängig.

Nimmt man einen Retentionsmechanismus an, und hat die zuletzt insertierte Monomereinheit einen Einfluß auf das Kettenwachstum, so sieht das Reaktionsschema, das die Grundlage für das **Markov Modell 1. Ordnung** bildet, folgendermaßen aus:



Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden, wenn eine Vernachlässigung der Start- und Abbruchreaktionen erfolgt, durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} -\frac{d[E]}{dt} &= k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [E] + k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [E] \\ -\frac{d[P]}{dt} &= k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [P] + k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [P]. \end{aligned}$$

Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip kann auf die Konzentration der aktiven Zentren, die ethen- bzw. propenterminierte Ketten tragen, angewandt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Polymer-E-Kat}^A]}{dt} &= \frac{d[\text{Polymer-P-Kat}^A]}{dt} = 0, \\ \text{d.h. } k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [E] &= k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [P]. \end{aligned}$$

Durch Umformen erhält man die erstmalig von Mayo und Lewis^[166] beschriebene Copolymerisationsgleichung für das Markov Modell 1. Ordnung:

$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{[P]}{[E]} \cdot \frac{\frac{k_{PP} \cdot [P]}{k_{PE} \cdot [E]} + 1}{\frac{[P]}{[E]} + \frac{k_{EE}}{k_{EP}}}$$

Der Propengehalt des Copolymers x_P in Abhängigkeit von den Copolymerisationsparametern - mit $r_E = k_{EE}/k_{EP}$ und $r_P = k_{PP}/k_{PE}$ - und dem Propengehalt des Ansatzes X_P ergibt sich damit zu:

$$x_P = \frac{\frac{k_{PP}}{k_{PE}} \cdot \frac{X_P}{1 - X_P} + 1}{\frac{k_{PP}}{k_{PE}} \cdot \frac{X_P}{1 - X_P} + \frac{k_{EE}}{k_{EP}} \cdot \frac{1 - X_P}{X_P} + 2}$$

Aus den Copolymerisationsparametern läßt sich die Sequenzverteilung für beliebige Monomerzusammensetzungen des Polymerisationsansatzes berechnen. Dazu werden zunächst die bedingten Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ij} errechnet; diese geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit nach Insertion des Monomers i das Monomer j insertiert wird^[169]:

$$P_{EE} = \frac{k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [E]}{k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [E] + k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [P]} = \frac{r_E}{\frac{[P]}{[E]} + r_E} = 1 - P_{EP},$$

$$P_{EP} = \frac{k_{EO} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [P]}{k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [E] + k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}] \cdot [P]} = \frac{1}{r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1} = 1 - P_{EE},$$

$$P_{PE} = \frac{k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [E]}{k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [P] + k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [E]} = \frac{1}{r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1} = 1 - P_{PP},$$

$$P_{PP} = \frac{k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [P]}{k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [P] + k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}] \cdot [E]} = \frac{r_P}{\frac{[E]}{[P]} + r_P} = 1 - P_{PE}.$$

Daraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten für ethen- bzw. propenterminierte Ketten am aktiven Zentrum zu:

$$P_E = \frac{P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = \frac{r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}{r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 2} = 1 - P_P,$$

$$P_P = \frac{P_{EP}}{P_{PE} + P_{EP}} = \frac{r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}{r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 2} = 1 - P_E.$$

Aus diesen Werten lässt sich die Triadenverteilung in Abhängigkeit von Copolymerisationsparametern und Monomerzusammensetzung des Ansatzes wie folgt berechnen:

$$(EEE) = P_E \cdot P_{EE} \cdot P_{EE} = \frac{P_{PE} \cdot (1 - P_{EP})^2}{P_{PE} + P_{EP}} = X_E \cdot \frac{\left(r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^2}{\left(r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

$$(EEP) = 2 \cdot P_E \cdot P_{EE} \cdot P_{EP} = \frac{2 \cdot P_{PE} \cdot (1 - P_{EP}) \cdot P_{EP}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_E \cdot \frac{2 \cdot r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}}{\left(r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

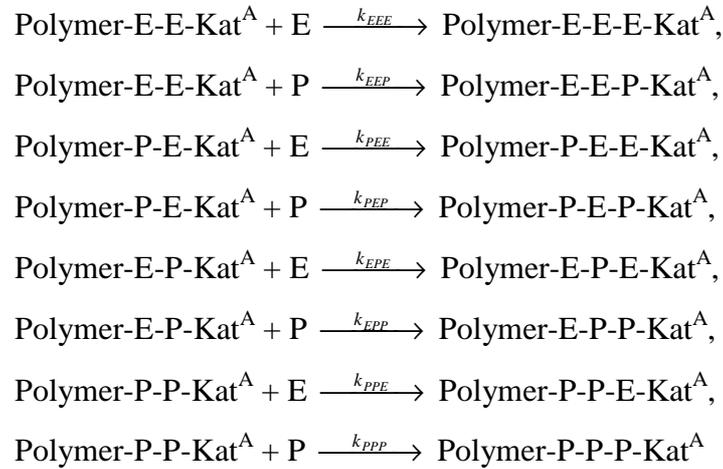
$$(PEP) = P_P \cdot P_{PE} \cdot P_{EP} = \frac{P_{EP}^2 \cdot P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_E \cdot \frac{1}{\left(r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_E \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

$$(EPE) = P_E \cdot P_{EP} \cdot P_{PE} = \frac{P_{EP} \cdot P_{PE}^2}{P_{PE} + P_{EP}} = X_P \cdot \frac{1}{\left(r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1},$$

$$(EPP) = 2 \cdot P_E \cdot P_{EP} \cdot P_{PP} = \frac{2 \cdot P_{EP} \cdot (1 - P_{PE}) \cdot P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_P \cdot \frac{2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}}{\left(r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1},$$

$$(PPP) = P_P \cdot P_{PP} \cdot P_{PP} = \frac{P_{EP} \cdot (1 - P_{PE})^2}{P_{PE} + P_{EP}} = X_P \cdot \frac{\left(r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^2}{\left(r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}.$$

Hat auch die vorletzte insertierte Monomereinheit einen Einfluß auf das Kettenwachstum, so muß das beschriebene Modell zum **Markov Modell 2. Ordnung** bzw. zum **penultimativen Modell** erweitert werden. Es ergibt sich ein Reaktionsschema aus acht Einzelreaktionen:



Es treten also acht Geschwindigkeitskonstanten auf, und damit ergeben sich vier Copolymerisationsparameter:

$$r_{EE} = \frac{k_{EEE}}{k_{EPP}}, \quad r_{PE} = \frac{k_{PEE}}{k_{PEP}}, \quad r_{EP} = \frac{k_{EPP}}{k_{EPE}} \quad \text{und} \quad r_{PP} = \frac{k_{PPP}}{k_{PPE}}.$$

Die analog zum Markov Modell 1. Ordnung abzuleitende Copolymerisationsgleichung ergibt sich nach Alfrey Merz und Golfinger^[170] zu:

$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{\frac{r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]} \cdot \left(1 + r_{PP} \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)}{1 + r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]}}}{\frac{r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]} \cdot \left(1 + r_{EE} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)}{1 + r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]}}}.$$

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ijk} , die die Wahrscheinlichkeit der Insertion des Monomers k nach der Insertion der Monomere i und j angeben, lauten:

$$P_{EEE} = 1 - P_{EEP},$$

$$P_{EEP} = \frac{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-E-E-Kat}] \cdot [P]}{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-E-E-Kat}] \cdot [E] + k_{EEP} \cdot [\text{Polymer-E-E-Kat}] \cdot [P]} = \frac{1}{\frac{[E]}{[P]} \cdot r_{EE} + 1},$$

$$P_{PEE} = \frac{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-P-E-Kat}] \cdot [E]}{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-P-E-Kat}] \cdot [E] + k_{EEP} \cdot [\text{Polymer-P-E-Kat}] \cdot [P]} = \frac{\frac{[E]}{[P]} \cdot r_{PE}}{\frac{[E]}{[P]} \cdot r_{PE} + 1},$$

$$P_{PEP} = 1 - P_{PEE},$$

$$P_{EPE} = 1 - P_{EPP},$$

$$P_{EPP} = \frac{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-E-P-Kat}] \cdot [E]}{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-E-P-Kat}] \cdot [E] + k_{EEP} \cdot [\text{Polymer-E-P-Kat}] \cdot [P]} = \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{EP}}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{EP} + 1},$$

$$P_{PPE} = \frac{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-P-P-Kat}] \cdot [E]}{k_{EEE} \cdot [\text{Polymer-P-P-Kat}] \cdot [E] + k_{EEP} \cdot [\text{Polymer-P-P-Kat}] \cdot [P]} = \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{PP} + 1},$$

$$P_{PPP} = 1 - P_{PPE}.$$

Aus den P_{ijk} ergeben sich die P_{ij} :

$$P_{EE} = 1 - P_{EP},$$

$$P_{EP} = \frac{P_{EEP}}{P_{EEP} + P_{PEE}} = \frac{\frac{[E]}{[P]} \cdot r_{PE} + 1}{\left(\frac{[E]}{[P]}\right)^2 \cdot r_{PE} \cdot r_{EE} + 2 \cdot \frac{[E]}{[P]} \cdot r_{PE} + 1},$$

$$P_{PE} = \frac{P_{PPE}}{P_{EPP} + P_{PPE}} = \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{EP} + 1}{\left(\frac{[P]}{[E]}\right)^2 \cdot r_{EP} \cdot r_{PP} + 2 \cdot \frac{[P]}{[E]} \cdot r_{EP} + 1},$$

$$P_{PP} = 1 - P_{PE}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit der Kettenenden ergibt sich in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung des Ansatzes und der Copolymerisationsparameter:

$$P_E = 1 - P_P,$$

$$P_P = \frac{1}{\frac{r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]} \cdot \left(1 + r_{EE} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)}{1 + \frac{1 + r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]}}{r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]} \cdot \left(1 + r_{PP} \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)} + 1}}.$$

Daraus ergibt sich für die Wahrscheinlichkeiten der Triaden:

$$(EEE) = P_E \cdot P_{EE} \cdot P_{EEE} = X_E \cdot \frac{r_{EE} \cdot r_{PE} \cdot \left(\frac{[E]}{[P]}\right)^2}{r_{EE} \cdot r_{PE} \cdot \left(\frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

$$(EEP) = 2 \cdot P_E \cdot P_{EE} \cdot P_{EEP} = X_E \cdot \frac{2 \cdot r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]}}{r_{EE} \cdot r_{PE} \cdot \left(\frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

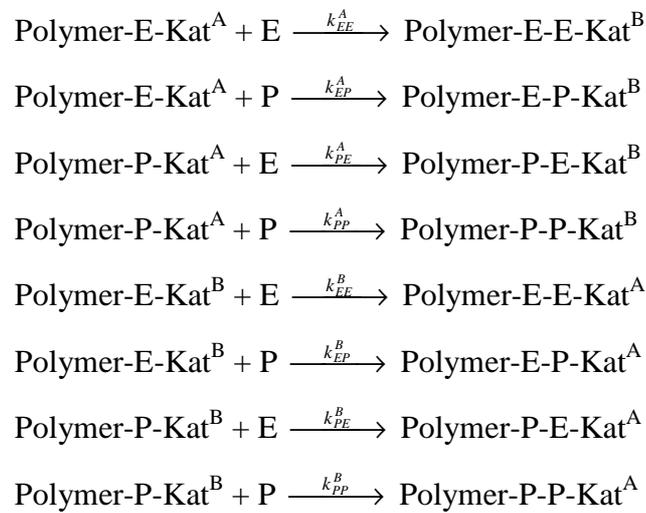
$$(PEP) = P_E \cdot P_{PE} \cdot P_{PEP} = X_E \cdot \frac{1}{r_{EE} \cdot r_{PE} \cdot \left(\frac{[E]}{[P]}\right)^2 + 2 \cdot r_{PE} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1},$$

$$(EPE) = P_P \cdot P_{EP} \cdot P_{EPE} = X_P \cdot \frac{1}{r_{EP} \cdot r_{PP} \cdot \left(\frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1},$$

$$(EPP) = 2 \cdot P_P \cdot P_{PP} \cdot P_{PPE} = X_P \cdot \frac{2 \cdot r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]}}{r_{EP} \cdot r_{PP} \cdot \left(\frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1},$$

$$(PPP) = P_P \cdot P_{PP} \cdot P_{PPP} = X_P \cdot \frac{r_{EP} \cdot r_{PP} \cdot \left(\frac{[P]}{[E]}\right)^2}{r_{EP} \cdot r_{PP} \cdot \left(\frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_{EP} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}.$$

Ein Modell, dessen Voraussetzungen die der Markov Modelle negieren, ist das **Two Sites Alternating Mechanism Modell** (TSAM-Modell); dieses ist ebenfalls im universellen Copolymerisationsmodell implementiert. Man nimmt an, daß die Insertion unter Kettenwanderung abläuft und zwischen zwei Insertionen keine Isomerisierung stattfindet. Das Modell zur Beschreibung einer Ethen/Propen-Copolymerisation, die alternierend an den beiden Seiten eines diastereotopen Metallocens abläuft, wurde von Arndt-Rosenau aufgestellt. Es berücksichtigt wie das Markov Modell 1. Ordnung den Einfluß der jeweils zuletzt insertierten Monomereinheit, - da dies an beiden Vakanzen der Fall ist, ergeben sich acht mögliche Reaktionsschritte, die durch vier Copolymerisationsparameter beschrieben werden:



$$r_E^A = \frac{k_{EE}^A}{k_{EP}^A}, \quad r_P^A = \frac{k_{PP}^A}{k_{PE}^A}, \quad r_E^B = \frac{k_{EE}^B}{k_{EP}^B}, \quad r_P^B = \frac{k_{PP}^B}{k_{PE}^B}.$$

Die Copolymerisationsgleichung lautet:

$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{-2 + 2 \cdot \frac{r_E^A}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^A} \cdot \frac{r_E^B}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^B} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^A} \cdot \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^B + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^B} \cdot \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^A + 1}}{-2 + 2 \cdot \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^A}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^A + 1} \cdot \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^B}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^B + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^B} \cdot \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^A + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} + r_E^A} \cdot \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_P^B + 1}}.$$

Nach einer Insertion gibt es vier mögliche Zustände in denen der Katalysator vorliegen kann:

1: Polymer-E-Kat^A,

2: Polymer-P-Kat^A,

3: Polymer-E-Kat^B,

4: Polymer-P-Kat^B.

Die Wahrscheinlichkeiten P_{ij} der Übergänge von einem Zustand i zum anderen j durch Insertion betragen:

$$P_{11} = 0 \quad P_{12} = 0 \quad P_{13} = \frac{r_P^A \cdot \frac{[P]}{[E]}}{r_P^A \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}, \quad P_{14} = 1 - P_{13},$$

$$P_{21} = 0 \quad P_{22} = 0 \quad P_{23} = \frac{1}{r_E^A \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}, \quad P_{24} = 1 - P_{23},$$

$$P_{31} = \frac{r_P^B \cdot \frac{[P]}{[E]}}{r_P^B \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}, \quad P_{32} = 1 - P_{31}, \quad P_{33} = 0 \quad P_{34} = 0$$

$$P_{41} = \frac{1}{r_E^B \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}, \quad P_{42} = 1 - P_{41} \quad P_{43} = 0 \quad P_{44} = 0.$$

Für die Wahrscheinlichkeiten P_i , daß sich der Katalysator im Zustand i befindet, gilt:

$$P_1 = \frac{P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)},$$

$$P_2 = \frac{P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)},$$

$$P_3 = \frac{P_{14} \cdot P_{41} + P_{24} \cdot P_{42} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)},$$

$$P_4 = \frac{P_{13} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{32} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)}.$$

Daraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Triaden zu:

$$(EEE) = P_1 \cdot P_{13} \cdot P_{31} + P_3 \cdot P_{31} \cdot P_{13},$$

$$(EEP) = P_1 \cdot P_{13} \cdot P_{32} + P_3 \cdot P_{31} \cdot P_{14} + P_2 \cdot P_{23} \cdot P_{31} + P_4 \cdot P_{41} \cdot P_{13},$$

$$(PEP) = P_2 \cdot P_{23} \cdot P_{32} + P_4 \cdot P_{41} \cdot P_{14},$$

$$(EPE) = P_1 \cdot P_{14} \cdot P_{41} + P_3 \cdot P_{32} \cdot P_{23},$$

$$(EPP) = P_1 \cdot P_{14} \cdot P_{42} + P_3 \cdot P_{32} \cdot P_{24} + P_2 \cdot P_{24} \cdot P_{41} + P_4 \cdot P_{42} \cdot P_{23},$$

$$(PPP) = P_2 \cdot P_{24} \cdot P_{42} + P_4 \cdot P_{42} \cdot P_{24}.$$

Bei den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM handelt es sich um Grenzfälle des universellen Copolymerisationsmodells. Um zu überprüfen, wie gut das Copolymerisationsverhalten eines Metallocens durch eines dieser Modelle beschrieben wird, wurden von Arndt-Rosenau für alle drei Modelle die Copolymerisationsparameter auf Basis eines Simplex-Algorithmus` angepaßt^[5]. Grundlage dafür bilden die experimentell ermittelten Triadenverteilungen. Da von den sechs Triaden nur vier linear unabhängig sind, sowohl für das Markov Modell 2. Ordnung als auch für das TSAM-Modell aber auch vier Parameter anzupassen sind, werden für jedes untersuchte Metallocen alle Versuche gleichzeitig zur Bestimmung der Parameter herangezogen.

Die Güte der Anpassung, die Auskunft darüber gibt, welches Modell die Wirklichkeit am besten beschreibt, kann mit Hilfe der Fehlerquadratsumme FQS:

$$FQS = \sum [(Triade)_{errechnet} - (Triade)_{gemessen}]^2$$

zwar quantifiziert werden, da aber sowohl das TSAM-Modell als auch das Markov Modell 2. Ordnung Erweiterungen des Markov Modells 1. Ordnung sind und dieses daher enthalten, müssen ihre Fehlerquadratsummen stets kleiner oder gleich der des Markov Modells 1. Ordnung sein. Zur Beurteilung der Güte der einzelnen Modelle wird aus diesem Grund die Rechengröße FQSR eingeführt:

$$FQSR = \frac{FQS}{Zahl\ d.\ unabh.\ Triaden (= 4) \cdot Zahl\ d.\ Polymere - Zahl\ d.\ Parameter},$$

diese berücksichtigt neben der Anzahl der Parameter des jeweiligen Copolymerisationsmodells auch die Anzahl der in Form von linear unabhängigen Triaden zur Anpassung verfügbaren Daten.

Anhand der Copolymerisationsparameter und der korrigierten Fehlerquadratsummen FQSR werden in Kap. 5.4.3 Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus gezogen.

5.4.3 Mikrostrukturen und Reaktionsmechanismen

Tabelle 5.4-5 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,096	0,726	0,171	0,007	0,090	0,005	0,000
0,4	0,198	0,487	0,273	0,042	0,161	0,035	0,002
0,6	0,321	0,239	0,344	0,096	0,220	0,097	0,004
0,8	0,500	0,069	0,242	0,189	0,212	0,196	0,092
0,9	0,674	0,003	0,125	0,198	0,123	0,277	0,274
0,95	0,787	0,000	0,061	0,151	0,056	0,252	0,479
0,98	0,905	0,000	0,005	0,089	0,016	0,151	0,738
0,99	0,933	0,000	0,002	0,065	0,008	0,117	0,808
1	1	0	0	0	0	0	1

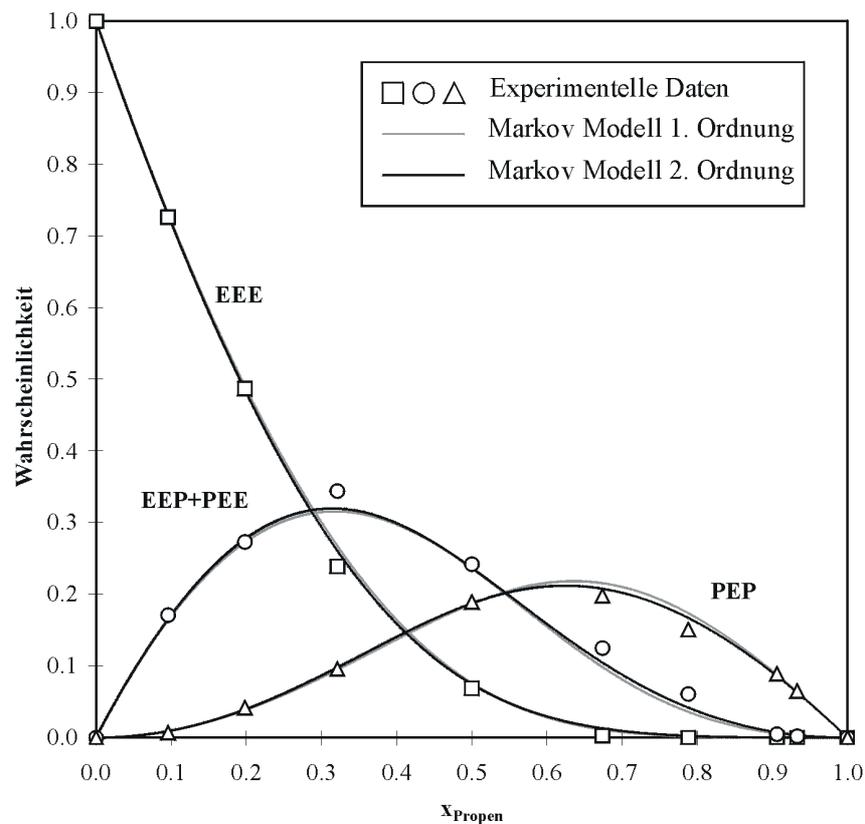


Abbildung 5.4-2 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-6 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$4,2 \cdot 10^{-4}$
	2,52	0,159			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	2,50	2,45	0,117	0,203	

Man sieht an den Fehlergrößen, daß die $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalysierte Ethen/Propen-Copolymerisation am besten durch das Markov-Modell 2. Ordnung beschrieben wird, wobei ein penultimativer Effekt nur bei Propen als zuletzt inserierter Einheit auftritt. Dies zeigt sich an der deutlich besseren Anpassung des Markov Modells 2. Ordnung an die experimentellen Daten der propenzentrierten Triaden.

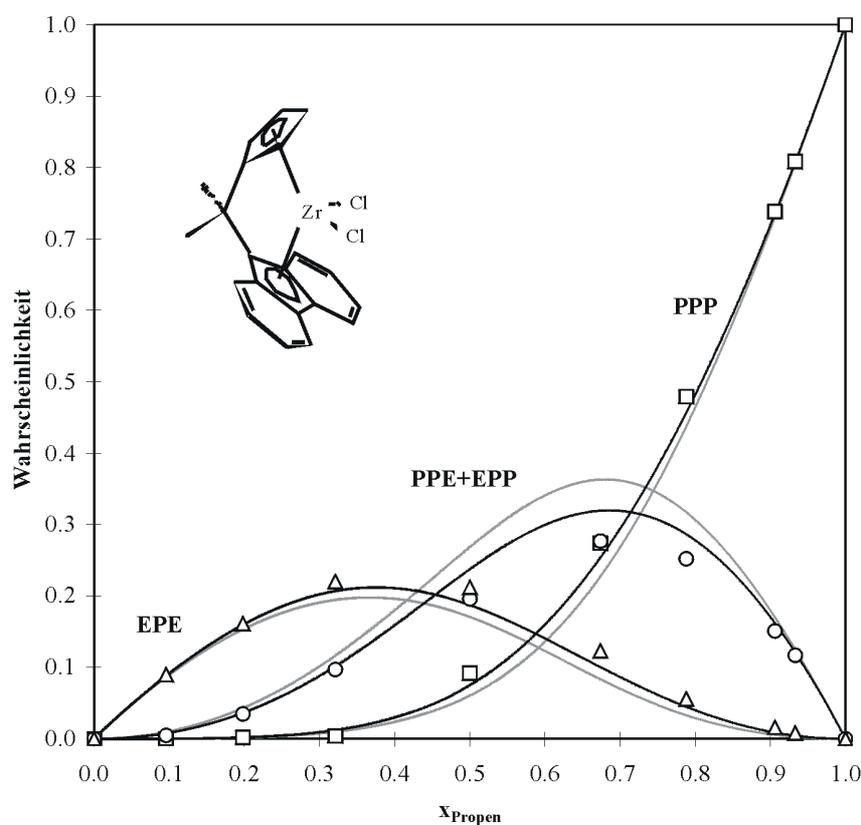


Abbildung 5.4-3 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-7 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,076	0,778	0,138	0,007	0,076	0,000	0,000
0,4	0,167	0,547	0,255	0,032	0,151	0,016	0,000
0,6	0,278	0,312	0,314	0,095	0,226	0,052	0,000
0,8	0,408	0,109	0,265	0,217	0,293	0,113	0,002
0,9	0,503	0,023	0,160	0,314	0,310	0,169	0,024
0,95	0,559	0,009	0,078	0,355	0,298	0,193	0,068
0,98	0,590	0,000	0,057	0,353	0,278	0,205	0,107
0,99	0,628	0,002	0,037	0,333	0,245	0,214	0,169
1	1	0	0	0	0	0	1

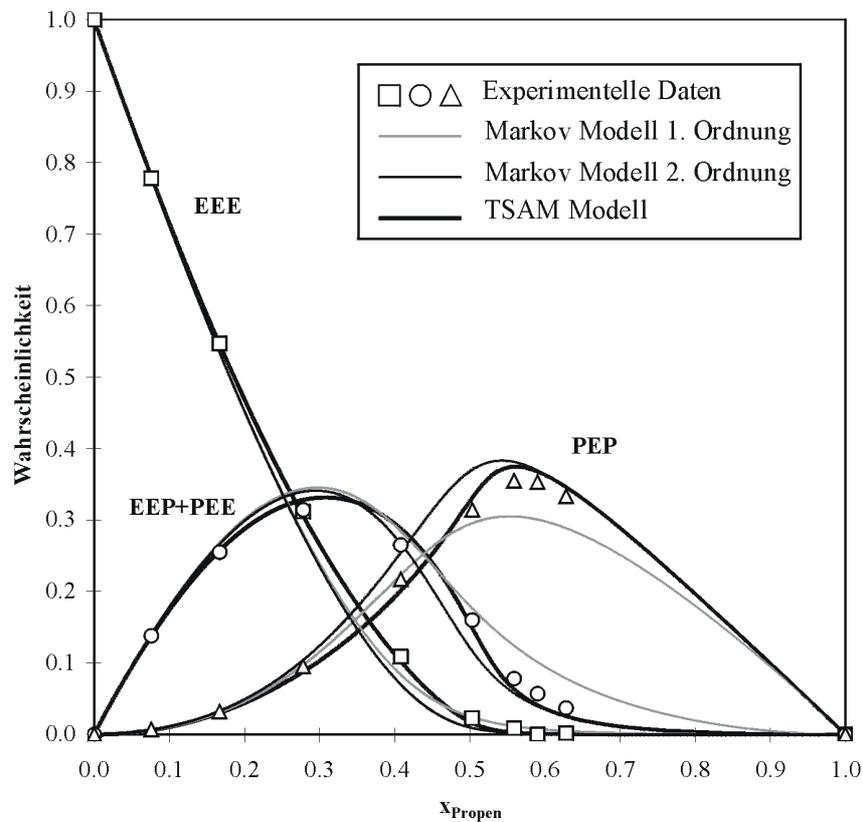


Abbildung 5.4-4 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-8 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$2,2 \cdot 10^{-3}$
	2,74	0,010			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	3,01	3,26	0,009	0,017	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	2,72	0,183	2,65	0,005	

Die Fehlergrößen zeigen ebenso deutlich wie die Diagramme, daß die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ am besten durch das TSAM-Modell beschrieben wird. Die Insertion der Monomere läuft also alternierend auf beiden Seiten des Metallocens ab.

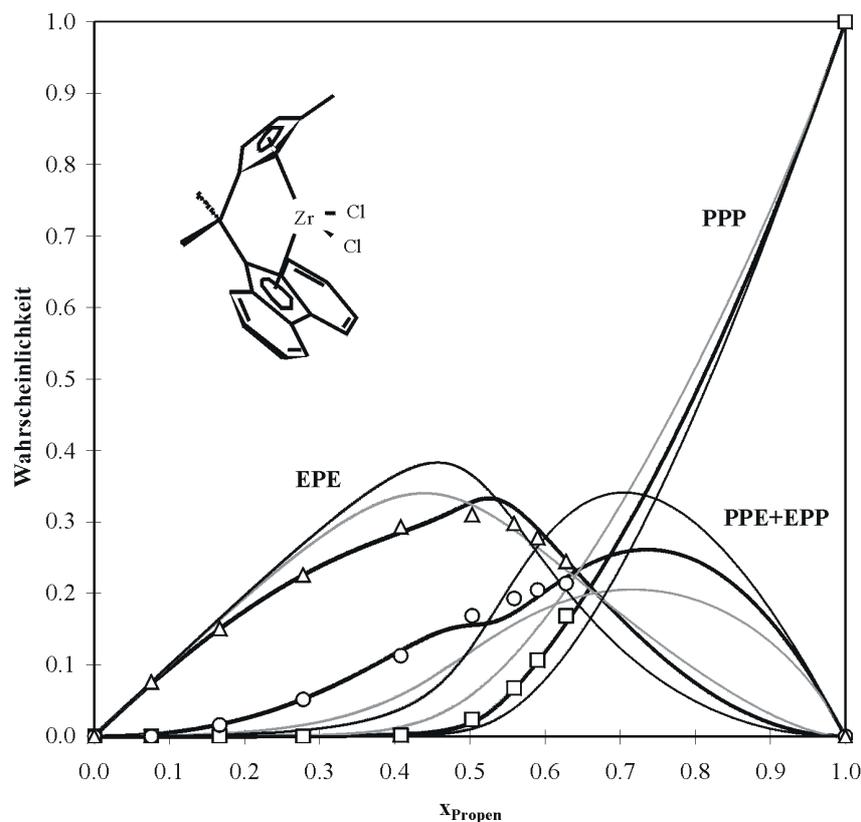


Abbildung 5.4-5 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-9 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,056	0,838	0,103	0,003	0,055	0,000	0,001
0,4	0,133	0,637	0,209	0,022	0,120	0,013	0,000
0,6	0,243	0,384	0,306	0,067	0,198	0,045	0,000
0,8	0,385	0,153	0,281	0,181	0,263	0,116	0,006
0,9	0,481	0,036	0,210	0,273	0,296	0,164	0,021
0,95	0,551	0,009	0,101	0,339	0,290	0,198	0,063
0,98	0,600	0,000	0,058	0,341	0,267	0,204	0,129
0,99	0,661	0,000	0,027	0,313	0,222	0,210	0,229
1	1	0	0	0	0	0	1

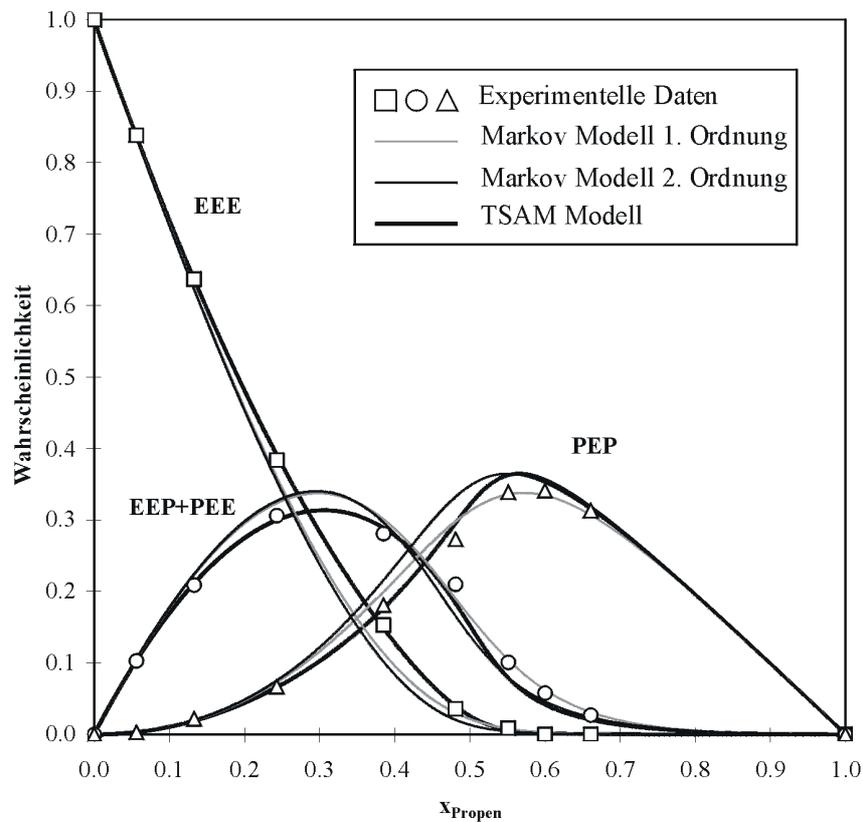


Abbildung 5.4-6 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-10 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$2,1 \cdot 10^{-3}$
	3,95	0,010			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	3,65	3,64	0,010	0,022	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	3,20	0,320	5,31	0,005	

Die $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalysierte Copolymerisation von Ethen und Propen läuft nach einem alternierenden Mechanismus ab. Erkennbar ist dies an der deutlich besseren Wiedergabe der experimentellen Daten durch das TSAM-Modell im Vergleich zu den Markov Modellen.

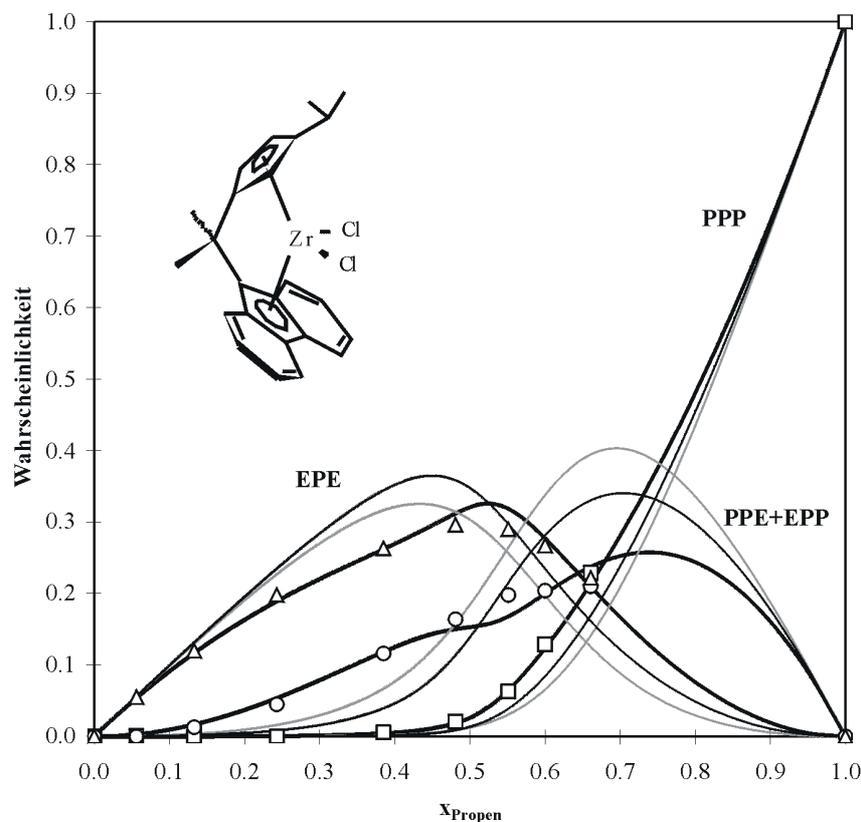


Abbildung 5.4-7 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-11 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,051	0,853	0,093	0,003	0,050	0,000	0,001
0,4	0,091	0,749	0,150	0,010	0,078	0,013	0,000
0,6	0,191	0,515	0,259	0,035	0,140	0,049	0,002
0,8	0,376	0,227	0,284	0,114	0,177	0,158	0,041
0,9	0,545	0,063	0,220	0,171	0,153	0,256	0,136
0,95	0,693	0,002	0,124	0,180	0,096	0,291	0,306
0,98	0,784	0,000	0,058	0,158	0,059	0,255	0,470
0,99	0,849	0,000	0,023	0,128	0,036	0,207	0,606
1	1	0	0	0	0	0	1

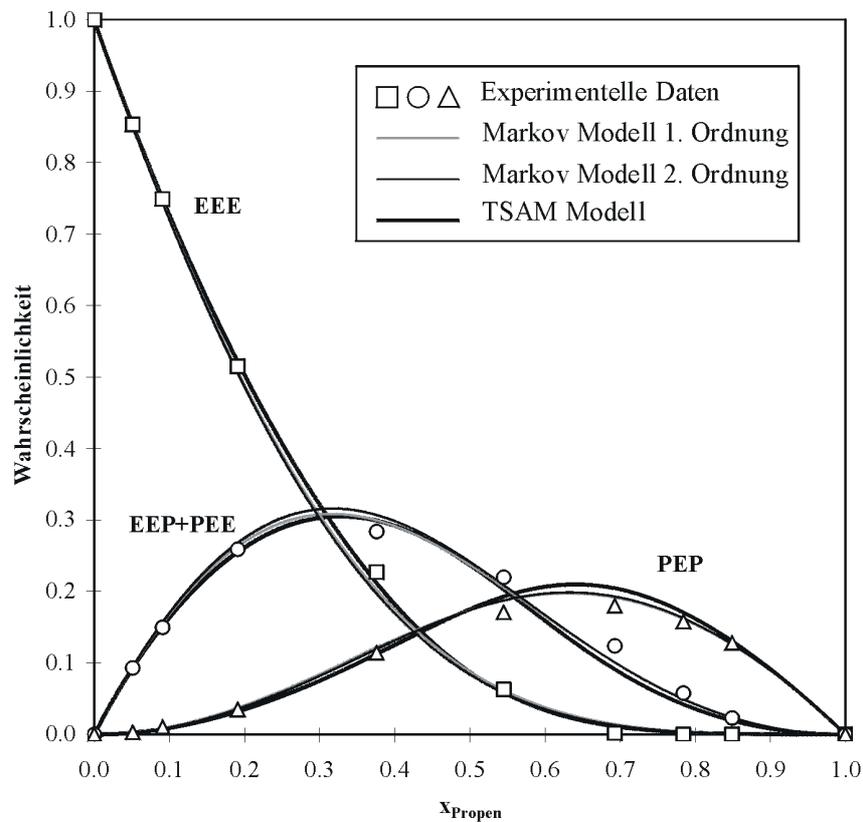


Abbildung 5.4-8 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-12 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$3,2 \cdot 10^{-4}$
	5,81	0,083			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	6,30	5,74	0,089	0,080	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	5,08	0,369	6,11	0,040	

Die Ethen/Propen-Copolymerisation läuft bei Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ nach einem Retentionsmechanismus ab. Dies zeigt sich in der etwas besseren Beschreibung der experimentellen Daten durch das Markov Modell 2. Ordnung im Vergleich zum TSAM-Modell.

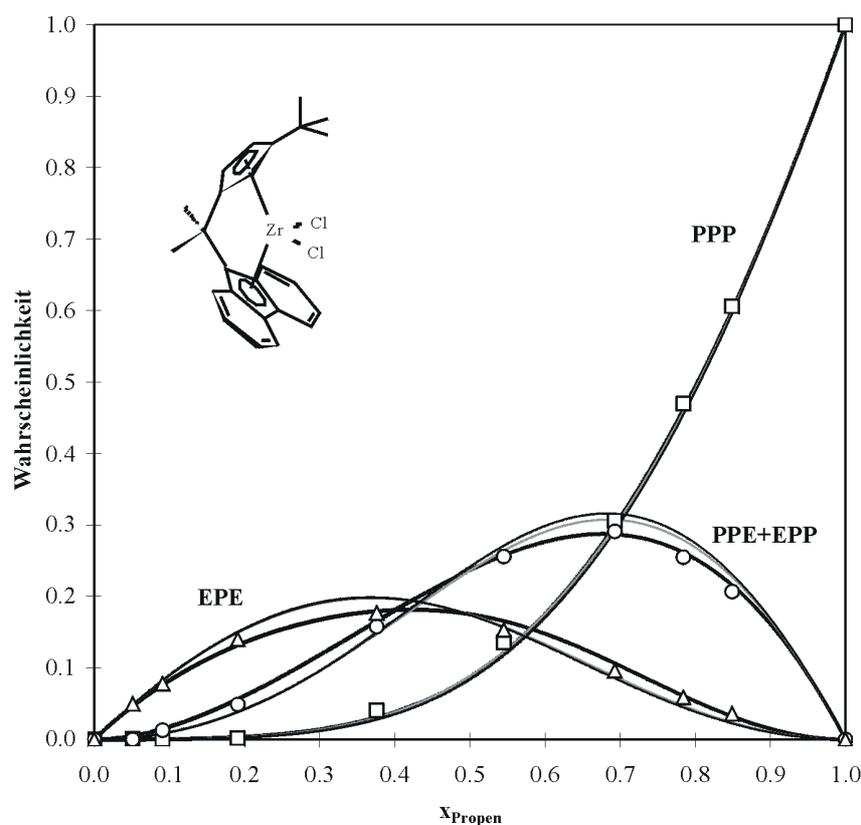


Abbildung 5.4-9 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-13 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,094	0,732	0,166	0,007	0,090	0,000	0,004
0,4	0,181	0,512	0,268	0,039	0,167	0,014	0,000
0,6	0,297	0,277	0,327	0,099	0,231	0,066	0,000
0,8	0,460	0,068	0,250	0,222	0,262	0,172	0,026
0,9	0,542	0,020	0,164	0,274	0,245	0,222	0,075
0,95	0,635	0,004	0,082	0,279	0,195	0,249	0,191
0,98	0,752	0,000	0,029	0,219	0,113	0,239	0,400
0,99	0,838	0,000	0,013	0,149	0,058	0,195	0,585
1	1	0	0	0	0	0	1

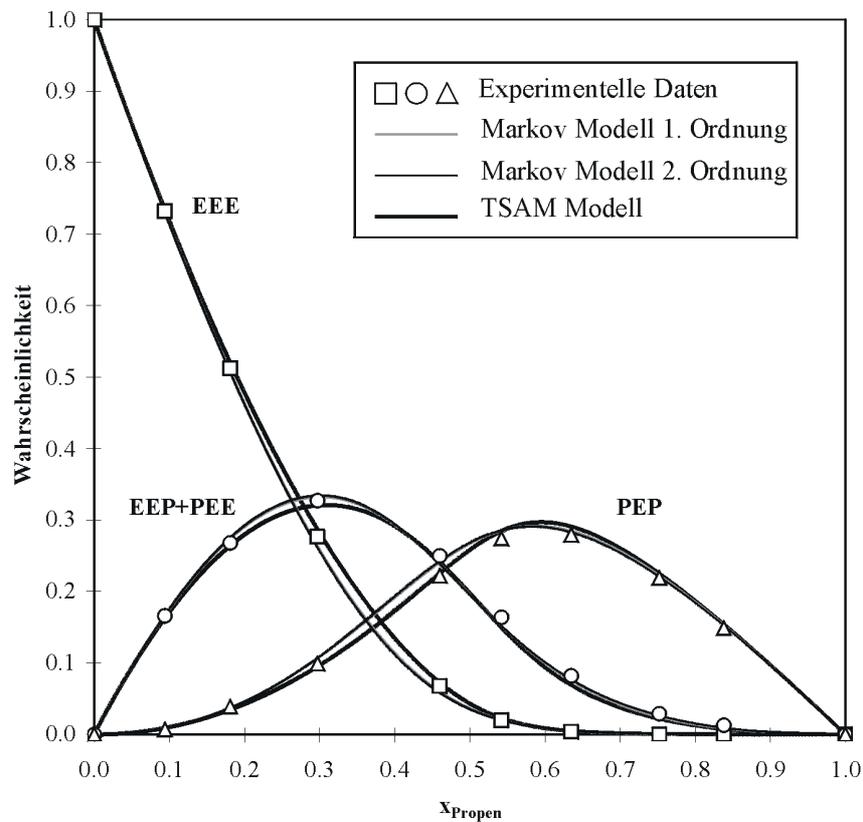


Abbildung 5.4-10 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-14 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$2,5 \cdot 10^{-2}$
	2,51	0,053			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$6,2 \cdot 10^{-4}$
	2,57	2,52	0,044	0,058	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	2,84	0,025	2,21	0,342	

Mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem läuft die Ethen/Propen-Copolymerisation nach einem alternierenden Mechanismus ab. Die bessere Wiedergabe der experimentellen Daten durch das TSAM-Modell zeigt sich nicht nur in der kleineren Fehlergröße, sondern auch bei der Betrachtung der Diagramme.

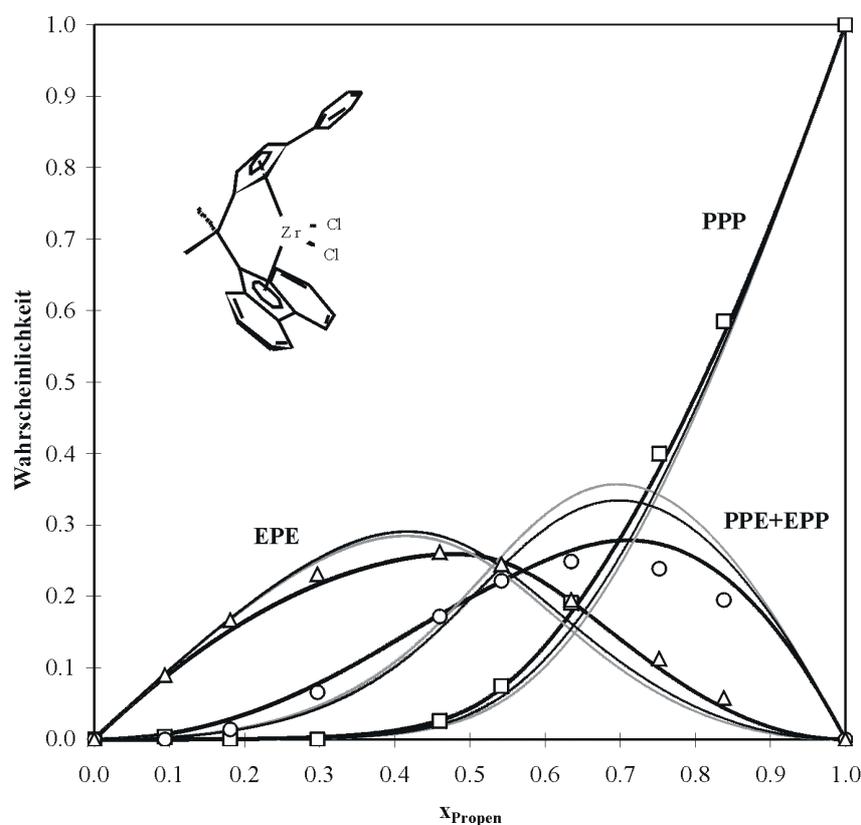


Abbildung 5.4-11 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-15 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,033	0,900	0,066	0,000	0,033	0,000	0,000
0,4	0,130	0,638	0,211	0,021	0,123	0,007	0,000
0,6	0,232	0,408	0,301	0,059	0,186	0,046	0,000
0,8	0,383	0,151	0,305	0,160	0,246	0,133	0,004
0,9	0,488	0,044	0,213	0,256	0,266	0,192	0,030
0,95	0,571	0,006	0,120	0,303	0,248	0,230	0,093
0,98	0,656	0,000	0,047	0,296	0,204	0,230	0,222
0,99	0,736	0,001	0,025	0,237	0,132	0,234	0,370
1	1	0	0	0	0	0	1

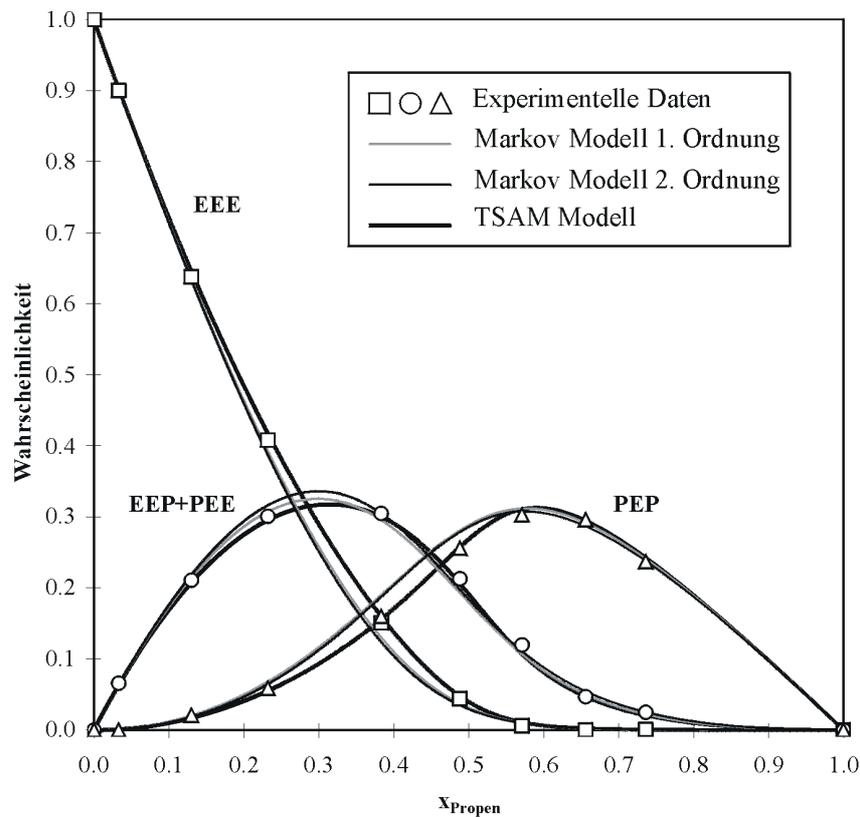


Abbildung 5.4-12 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-16 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$1,7 \cdot 10^{-3}$
	4,14	0,025			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	4,32	3,81	0,021	0,028	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	4,77	0,011	3,73	0,302	

Die Ethen/Propen-Copolymerisation läuft unter Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ nach einem alternierenden Mechanismus ab. Die bessere Beschreibung der experimentellen Daten bei Verwendung des TSAM-Modells zeigt sich zum einen in der geringeren Fehlergröße und zum anderen in den Diagrammen.

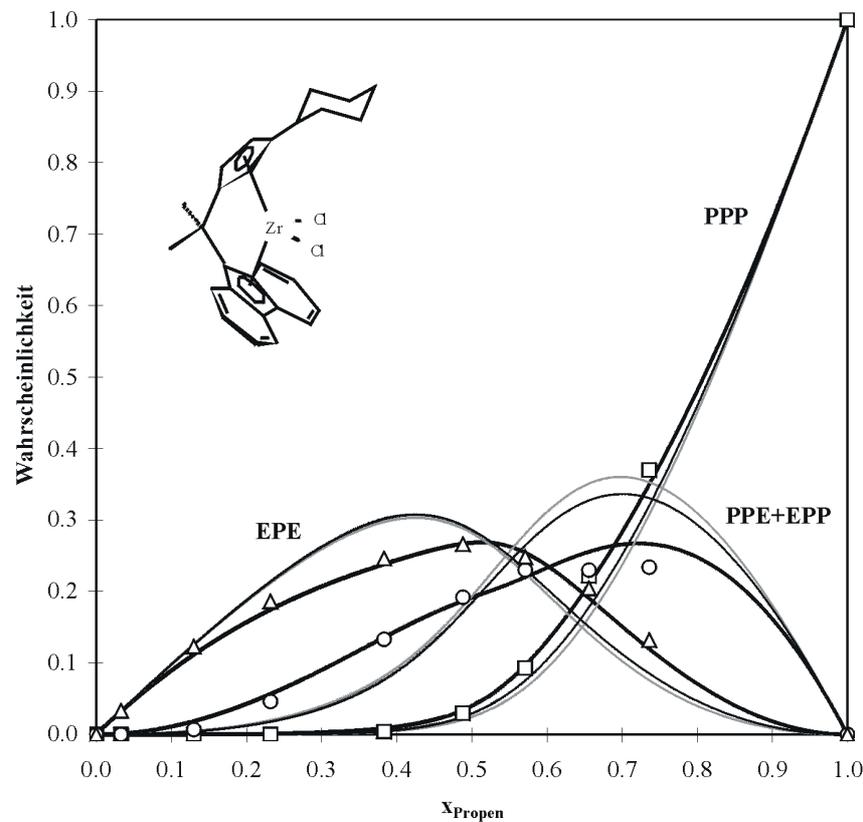


Abbildung 5.4-13 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-17 Triadenverteilungen der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,094	0,734	0,159	0,012	0,091	0,000	0,003
0,4	0,181	0,525	0,256	0,038	0,156	0,021	0,004
0,6	0,296	0,296	0,306	0,101	0,229	0,051	0,016
0,8	0,503	0,070	0,228	0,198	0,212	0,200	0,091
0,9	0,659	0,017	0,116	0,208	0,133	0,265	0,261
0,95	0,797	0,002	0,037	0,163	0,058	0,248	0,491
0,98	0,915	0,000	0,009	0,076	0,007	0,147	0,761
0,99	0,931	0,000	0,006	0,063	0,006	0,120	0,805
1	1	0	0	0	0	0	1

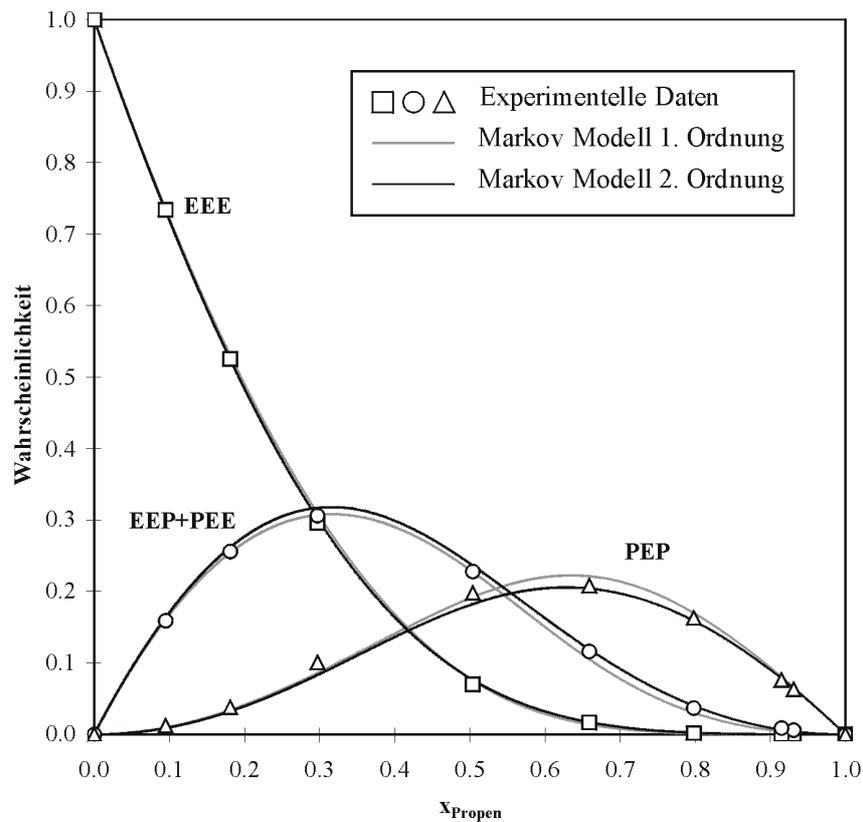


Abbildung 5.4-14 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-18 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$9,0 \cdot 10^{-4}$
	2,47	0,177			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	2,59	2,30	0,114	0,208	

Die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem wird durch das Markov Modell 2. Ordnung nur wenig besser beschrieben als durch das 1. Ordnung. Ein penultimativer Effekt ist auch nur bei Propen als zuletzt insertierter Einheit zu erkennen, wie aus der graphischen Darstellung der Modellanpassungen erkennbar ist.

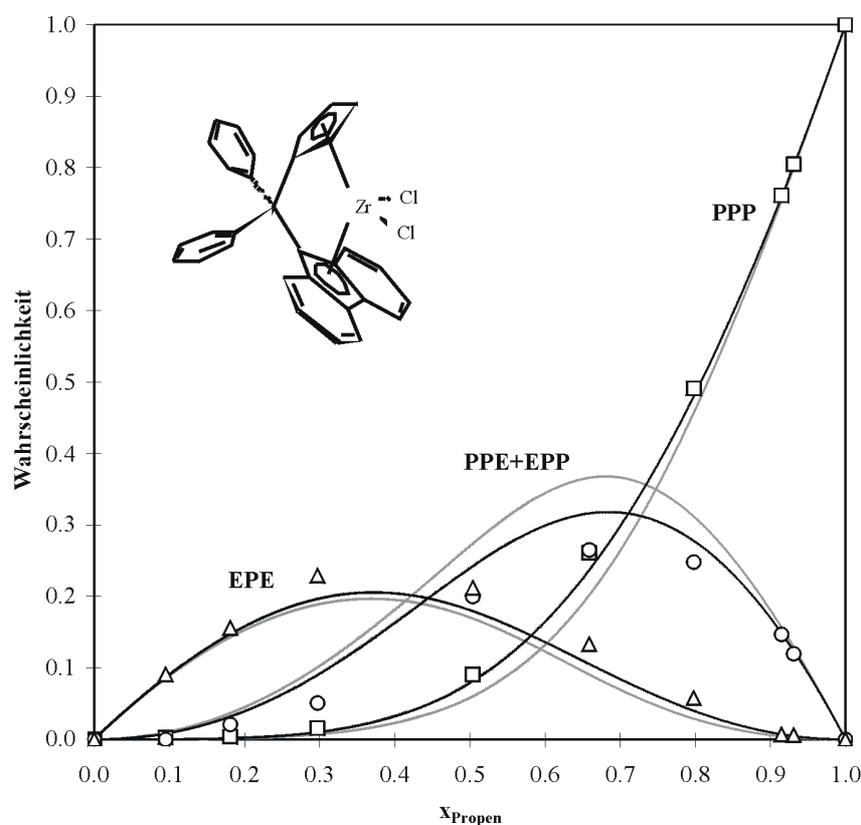


Abbildung 5.4-15 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-19 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,4	0,310	0,326	0,271	0,092	0,173	0,108	0,029
0,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,8	0,518	0,138	0,193	0,152	0,143	0,210	0,165
0,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,95	0,824	0,019	0,049	0,108	0,034	0,198	0,592
0,98	0,921	0,000	0,015	0,065	0,012	0,120	0,789
0,99	0,940	0,000	0,008	0,052	0,007	0,097	0,836
1	1	0	0	0	0	0	1

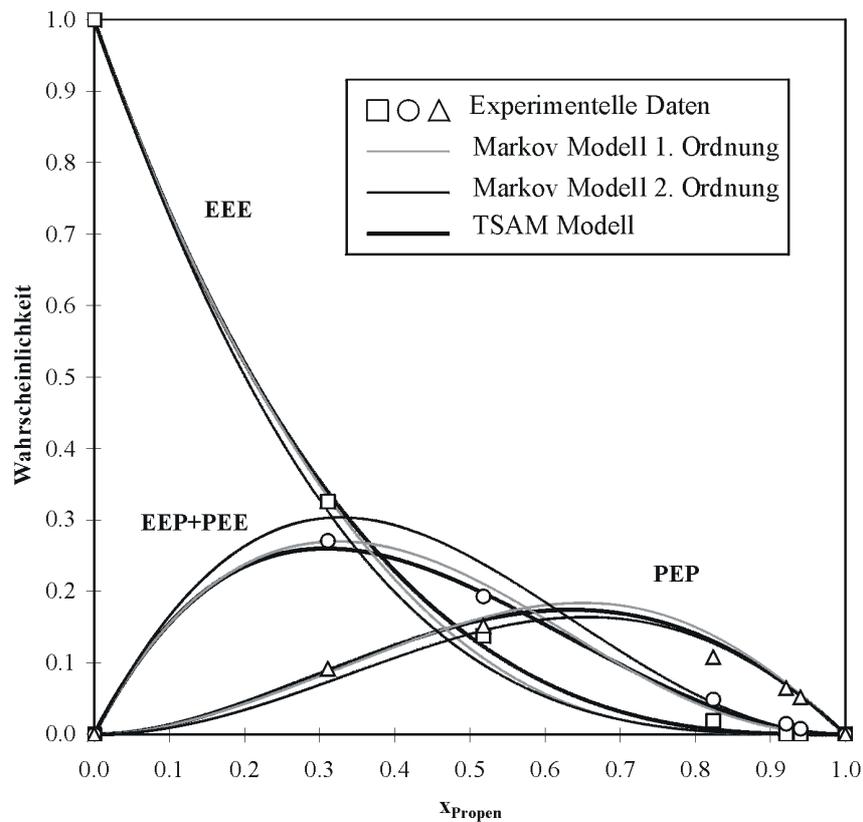


Abbildung 5.4-16 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-20 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$1,4 \cdot 10^{-2}$
	3,02	0,260			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	3,96	2,51	0,200	0,277	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	1,99	1,29	12,1	0,138	

Die Ethen/Propen-Copolymerisation bei Verwendung des neuen Katalysatorsystems $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ läuft nach einem alternierenden Mechanismus ab. Die Beschreibung der experimentellen Daten durch das TSAM-Modell ist besser als die durch die Markov Modelle.

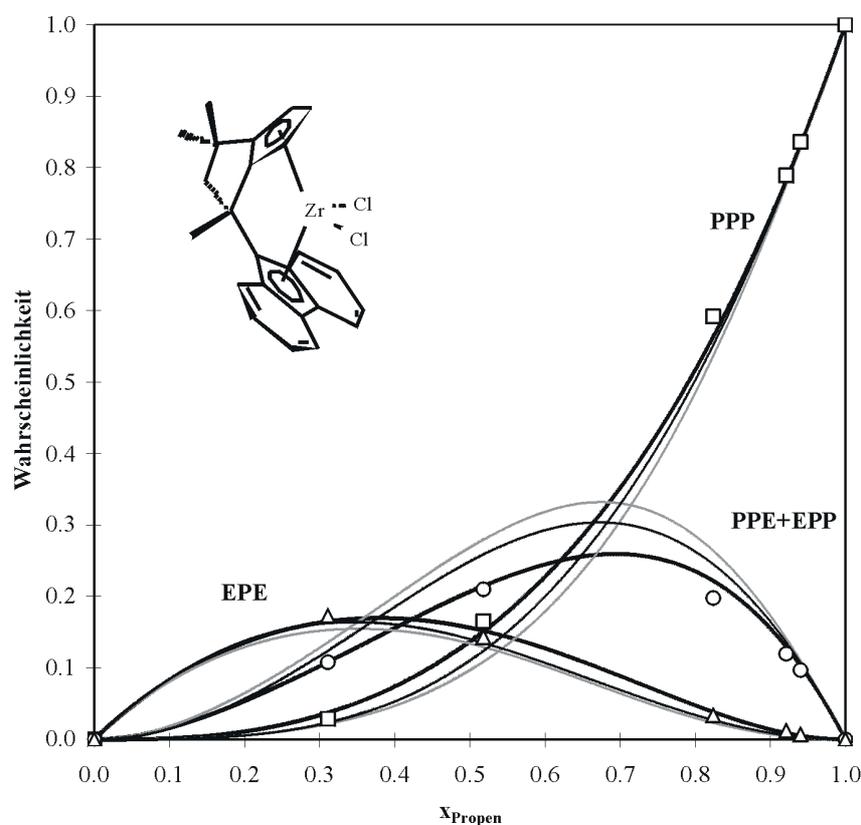


Abbildung 5.4-17 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-21 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,036	0,893	0,072	0,000	0,036	0,000	0,000
0,4	0,079	0,774	0,138	0,010	0,079	0,000	0,000
0,6	0,147	0,599	0,234	0,020	0,131	0,012	0,004
0,8	0,268	0,324	0,311	0,097	0,237	0,030	0,001
0,9	0,398	0,133	0,282	0,187	0,277	0,102	0,019
0,95	0,534	0,040	0,174	0,252	0,246	0,187	0,101
0,98	0,679	0,007	0,082	0,232	0,150	0,246	0,283
0,99	0,775	0,007	0,036	0,181	0,086	0,226	0,463
1	1	0	0	0	0	0	1

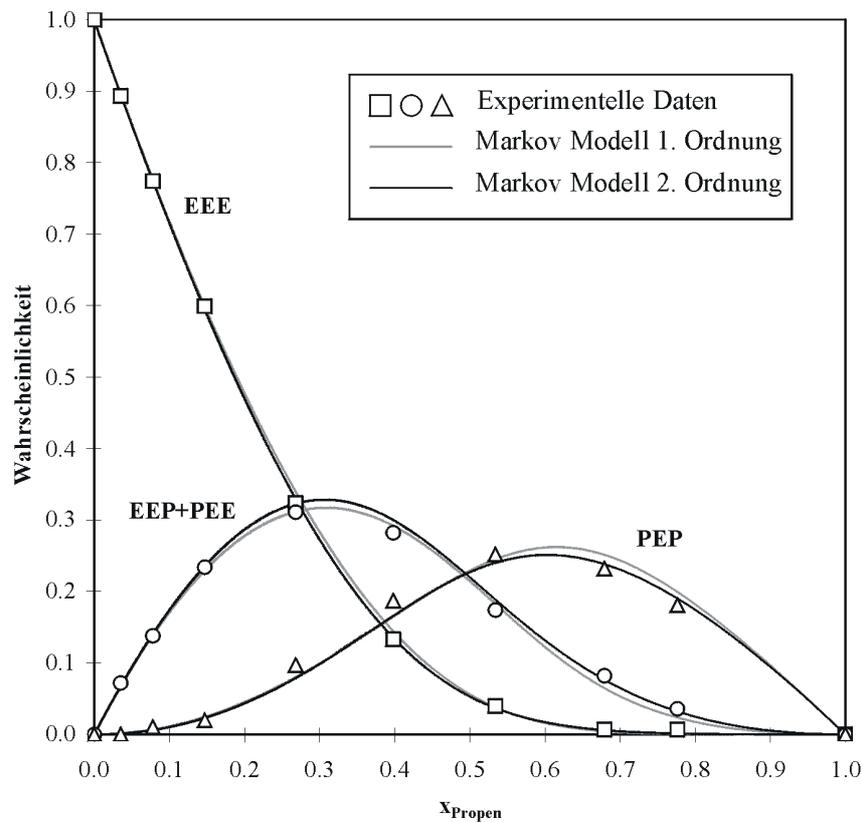


Abbildung 5.4-18 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-22 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$8,9 \cdot 10^{-4}$
	7,55	0,031			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	7,79	6,95	0,019	0,041	

In der Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysator-system stellt man einen penultimativen Effekt fest, - die Wiedergabe der experimentellen Daten erfolgt durch das Markov Modell 2. Ordnung besser als durch das 1. Ordnung. Den Diagrammen ist zu entnehmen, daß sich dieser Effekt besonders deutlich bei den propenzentrierten Triaden zeigt, also wenn als letzte Einheit Propen insertiert wurde.

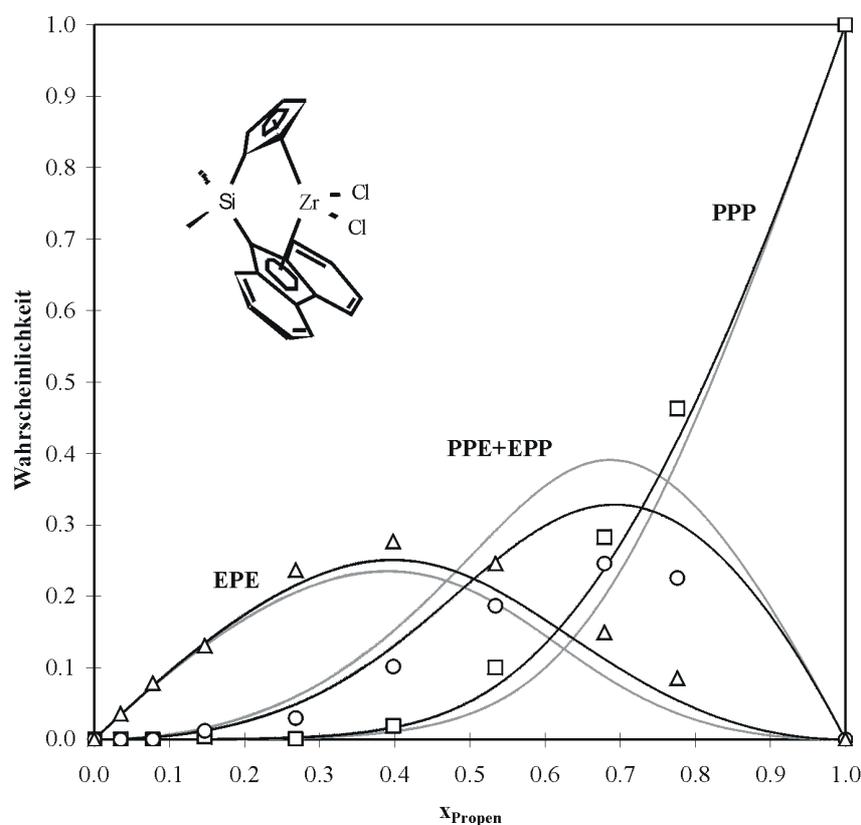


Abbildung 5.4-19 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-23 Triadenverteilungen der mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,049	0,854	0,094	0,002	0,049	0,000	0,000
0,4	0,096	0,729	0,165	0,011	0,094	0,000	0,002
0,6	0,186	0,503	0,265	0,046	0,173	0,013	0,000
0,8	0,320	0,244	0,311	0,125	0,251	0,059	0,010
0,9	0,467	0,080	0,236	0,217	0,258	0,153	0,056
0,95	0,608	0,019	0,129	0,243	0,188	0,239	0,181
0,98	0,772	0,000	0,044	0,183	0,081	0,248	0,443
0,99	0,860	0,000	0,017	0,123	0,036	0,191	0,633
1	1	0	0	0	0	0	1

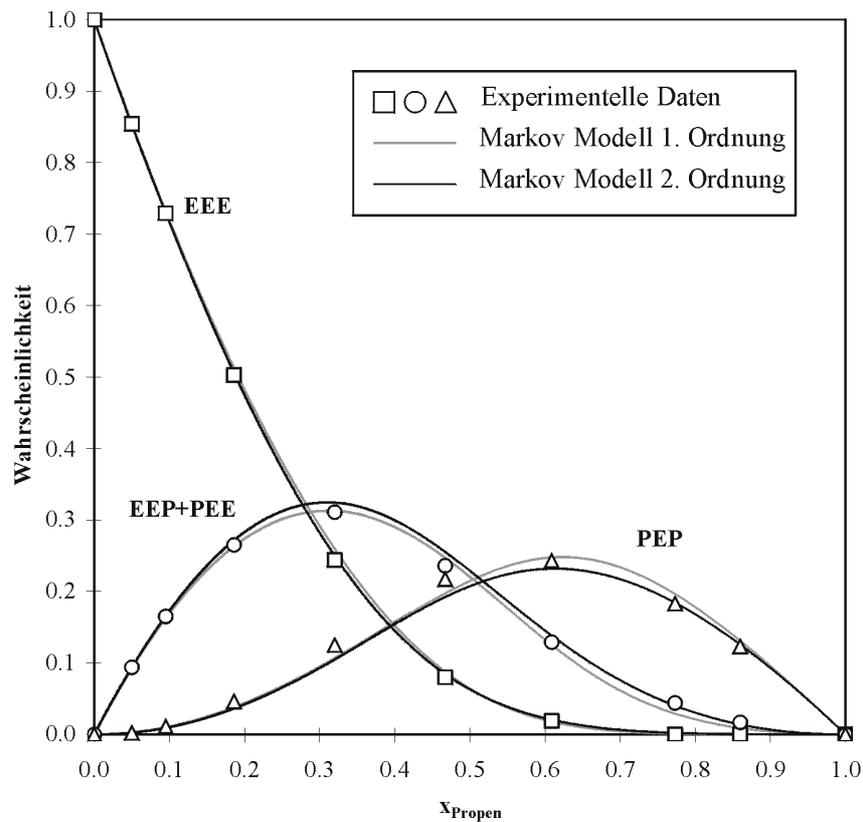


Abbildung 5.4-20 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-24 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$7,9 \cdot 10^{-4}$
	5,54	0,055			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	5,70	5,02	0,033	0,070	

Auch bei Verwendung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem in der Ethen/Propen-Copolymerisation findet man einen penultimativen Effekt, wenn es sich bei dem zuletzt insertierten Monomer um Propen handelt. So gibt das Markov Modell 2. Ordnung im Falle der propenzentrierten Triaden die experimentellen Daten deutlich besser wieder als das Markov Modell 1. Ordnung.

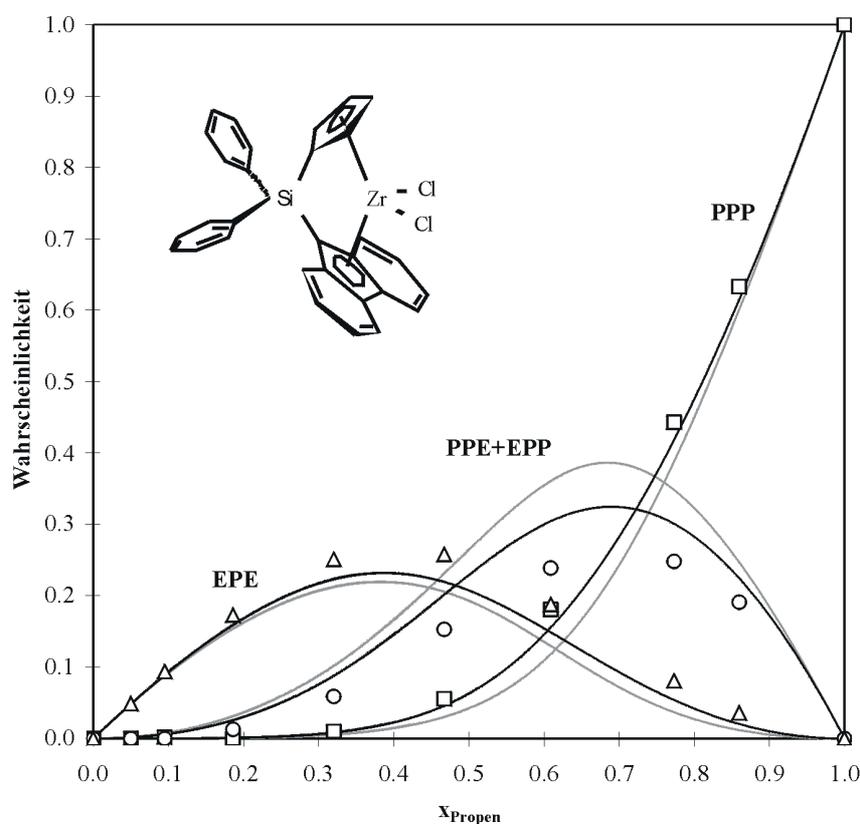


Abbildung 5.4-21 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-25 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	1	1	0	0	0	0	0
0,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,4	0,924	0,729	0,186	0,009	0,070	0,000	0,006
0,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,8	0,702	0,276	0,315	0,111	0,245	0,053	0,000
0,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,95	0,356	0,018	0,098	0,240	0,197	0,218	0,228
0,98	0,245	0,009	0,040	0,196	0,124	0,229	0,402
0,99	0,152	0,000	0,015	0,137	0,078	0,226	0,543
1	0	0	0	0	0	0	1

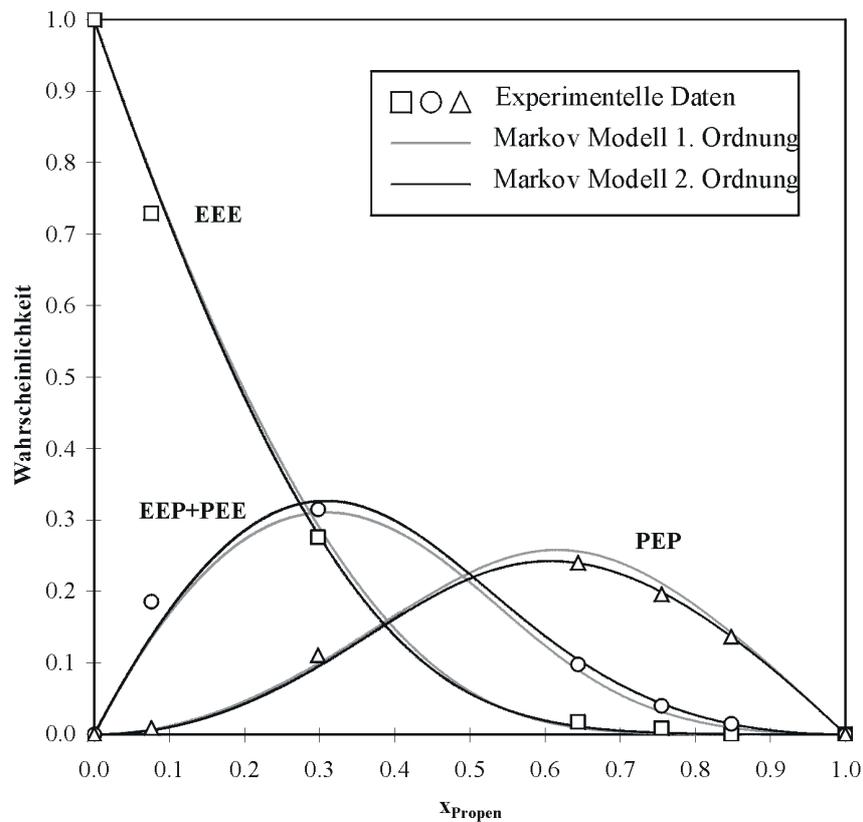


Abbildung 5.4-22 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-26 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$1,6 \cdot 10^{-3}$
	5,38	0,049			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	5,99	4,98	0,029	0,059	

Bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem in der Ethen/Propen-Copolymerisation finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum auf Grund der geringen Molmassen der Polymere neben den sonst üblichen Polymer-Signalen noch Endgruppen-Signale. Wertet man die Spektren mit den Zuordnungen von Randall^[171] aus, ergibt sich für beide Modelle keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es kann daher nicht entschieden werden, ob ein penultimativer Effekt vorliegt.

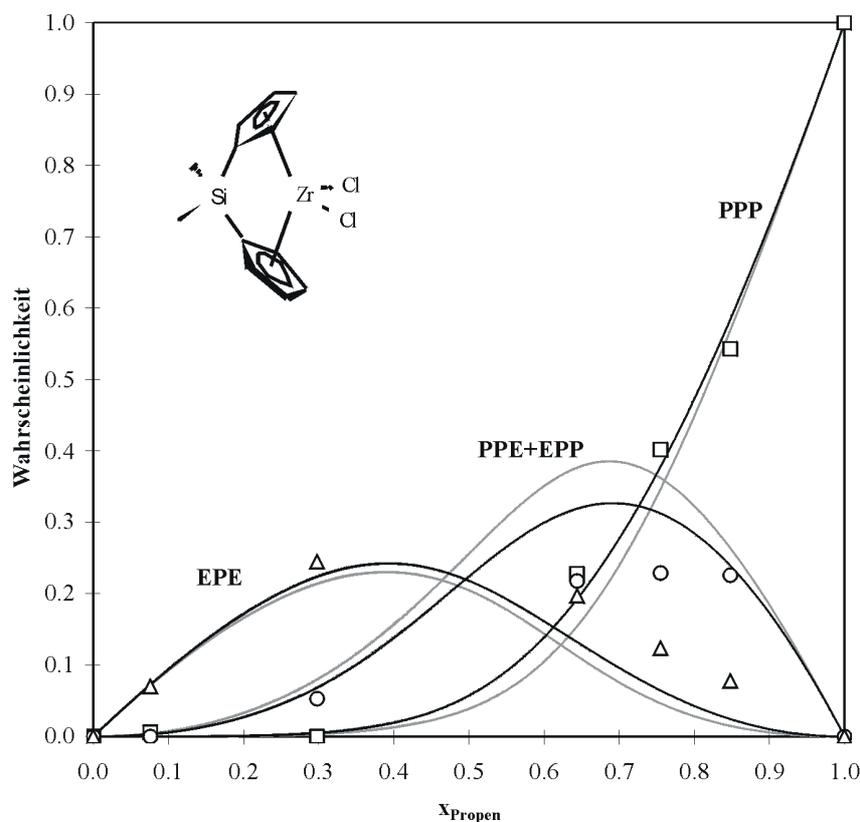


Abbildung 5.4-23 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-27 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,058	0,836	0,100	0,006	0,056	0,000	0,002
0,4	0,121	0,665	0,188	0,025	0,119	0,000	0,002
0,6	0,200	0,477	0,247	0,076	0,200	0,000	0,000
0,8	0,320	0,240	0,251	0,188	0,308	0,012	0,000
0,9	0,399	0,121	0,190	0,290	0,373	0,026	0,000
0,95	0,470	0,050	0,129	0,350	0,380	0,069	0,021
0,98	0,533	0,007	0,060	0,400	0,378	0,104	0,051
0,99	0,571	0,001	0,032	0,395	0,323	0,175	0,073
1	1	0	0	0	0	0	1

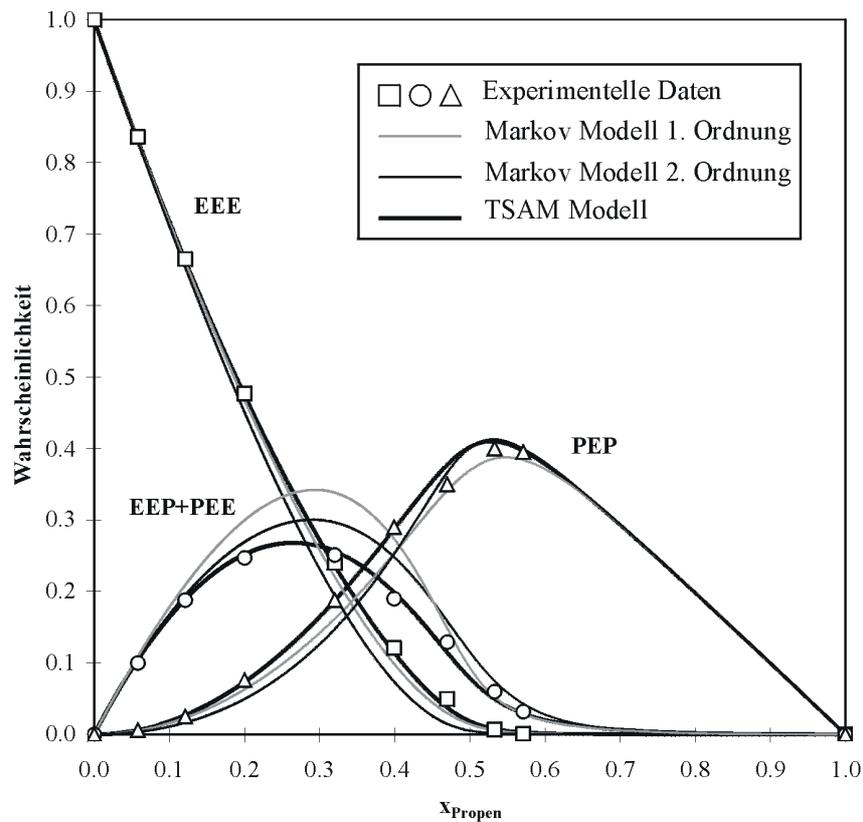


Abbildung 5.4-24 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-28 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung sowie TSAM für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$1,2 \cdot 10^{-3}$
	4,52	0,003			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	5,37	3,30	0,003	0,009	
alternierend	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	2,40	0,044	43,5	0,002	

Die Ethen/Propen-Copolymerisation bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem läuft nach einem alternierenden Mechanismus ab. Die Wiedergabe der experimentellen Daten durch das TSAM-Modell ist deutlich besser als die durch die Markov Modelle.

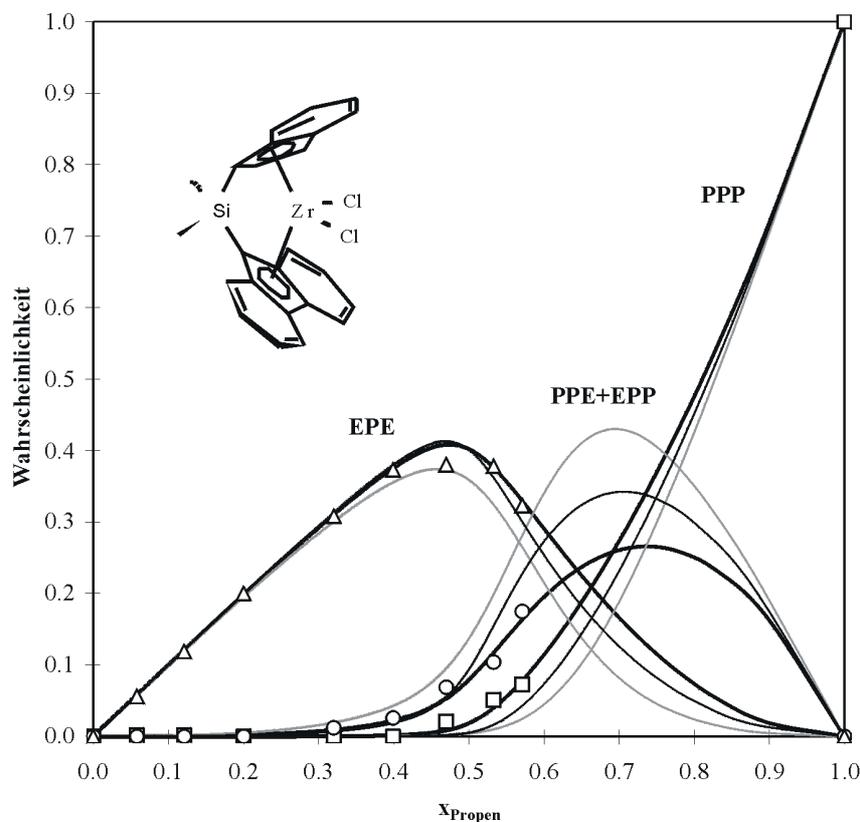


Abbildung 5.4-25 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung sowie TSAM berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-29 Triadenverteilungen der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,061	0,823	0,112	0,005	0,061	0,000	0,000
0,4	0,130	0,632	0,217	0,021	0,130	0,000	0,000
0,6	0,221	0,408	0,306	0,066	0,216	0,005	0,000
0,8	0,343	0,166	0,317	0,174	0,322	0,021	0,000
0,9	0,432	0,056	0,231	0,281	0,362	0,070	0,000
0,95	0,502	0,018	0,138	0,342	0,339	0,143	0,020
0,98	0,623	0,000	0,047	0,330	0,223	0,262	0,138
0,99	0,690	0,000	0,025	0,284	0,154	0,286	0,250
1	1	0	0	0	0	0	1

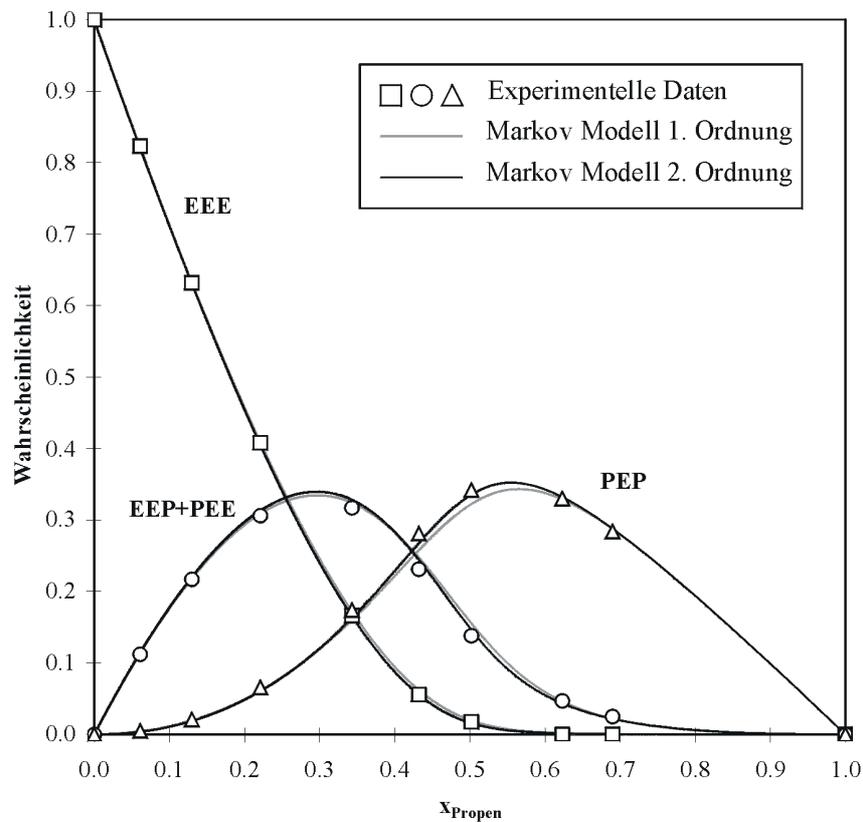


Abbildung 5.4-26 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-30 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			$2,9 \cdot 10^{-4}$
	3,83	0,013			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	$8,2 \cdot 10^{-5}$
	3,90	3,72	0,011	0,018	

Bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ als Katalysatorsystem für die Ethen/Propen-Copolymerisation findet man einen penultimativen Effekt im Falle von Propen als dem zuletzt insertierten Monomer. Wie den Diagrammen zu entnehmen ist, beschreibt das Markov Modell 2. Ordnung nur im Falle der propenzentrierten Triaden die experimentellen Daten besser als das Markov Modell 1. Ordnung.

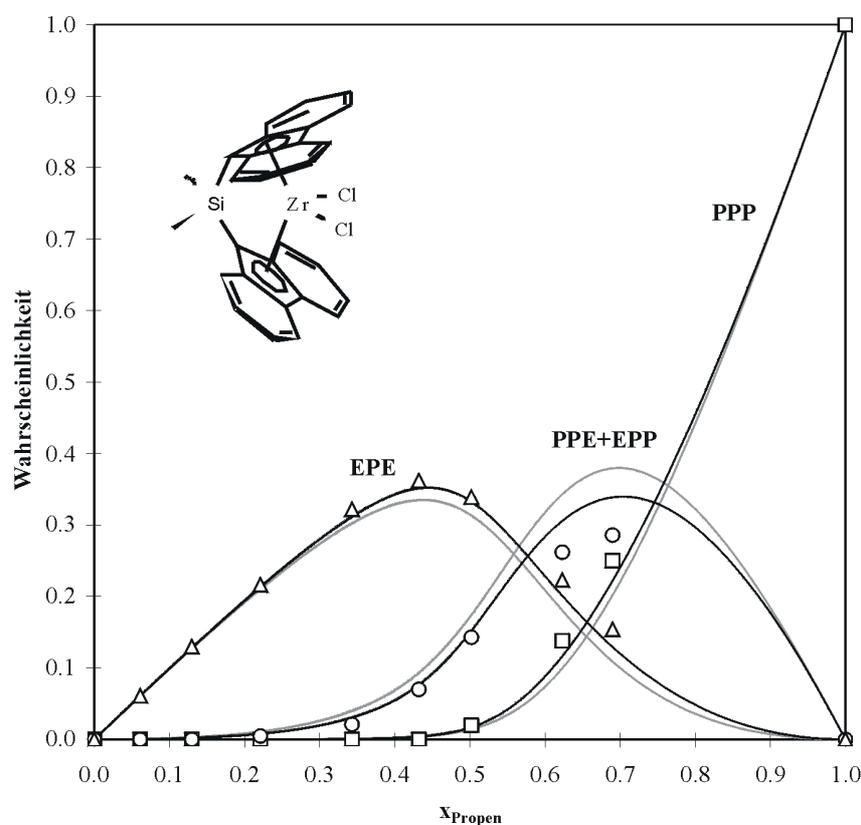


Abbildung 5.4-27 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-31 Triadenverteilungen der mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

X_{Propen}	x_{Propen}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
0	0	1	0	0	0	0	0
0,2	0,094	0,759	0,136	0,011	0,076	0,007	0,011
0,4	0,287	0,413	0,252	0,047	0,115	0,116	0,056
0,6	0,493	0,188	0,225	0,094	0,105	0,204	0,184
0,8	0,781	0,024	0,096	0,100	0,035	0,227	0,519
0,9	0,859	0,028	0,037	0,077	0,025	0,141	0,693
0,95	0,923	0,018	0,010	0,048	0,013	0,079	0,831
0,98	0,979	0,000	0,001	0,020	0,000	0,042	0,937
0,99	0,968	0,017	0,000	0,015	0,010	0,011	0,948
1	1	0	0	0	0	0	1

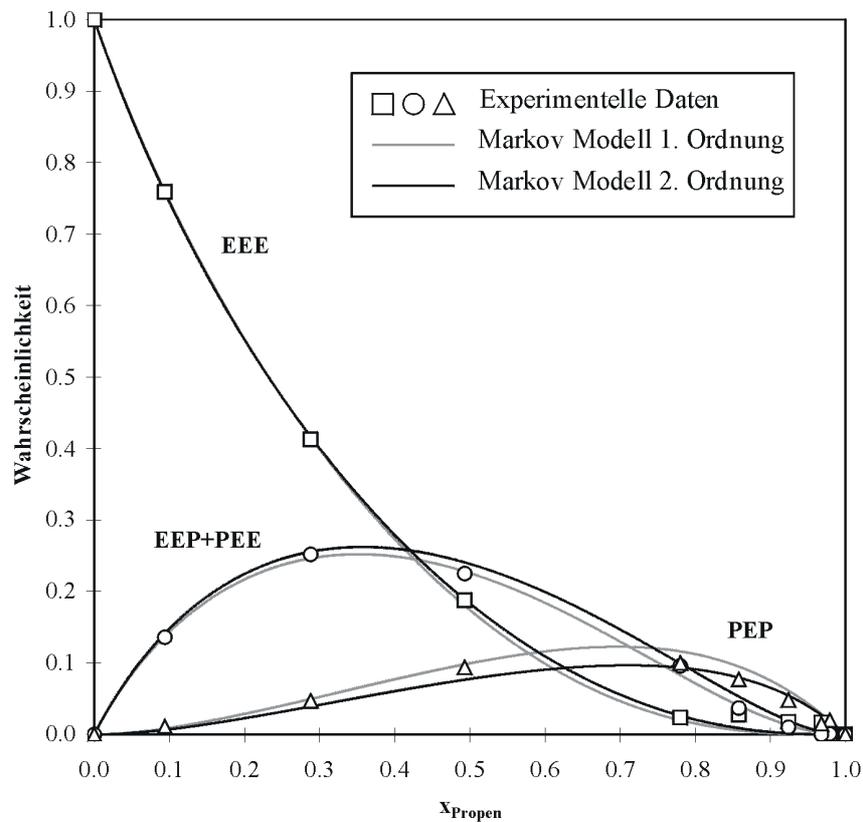


Abbildung 5.4-28 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

Tabelle 5.4-32 Copolymerisationsparameter nach Markov-Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/ Propen-Copolymerisation mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	r_E	r_P			2,3 • 10 ⁻⁴
	2,34	1,01			
Markov 2	r_{EE}	r_{PE}	r_{EP}	r_{PP}	1,6 • 10 ⁻⁴
	2,46	1,81	0,726	1,06	

Bei Verwendung von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO als Katalysatorsystem in der Ethen/Propen-Copolymerisation werden die experimentellen Daten sowohl im Falle der ethen- als auch der propenzentrierten Triaden durch beide Markov Modelle ungefähr gleich gut wiedergegeben. Ein penultimativer Effekt ist nicht zu erkennen.

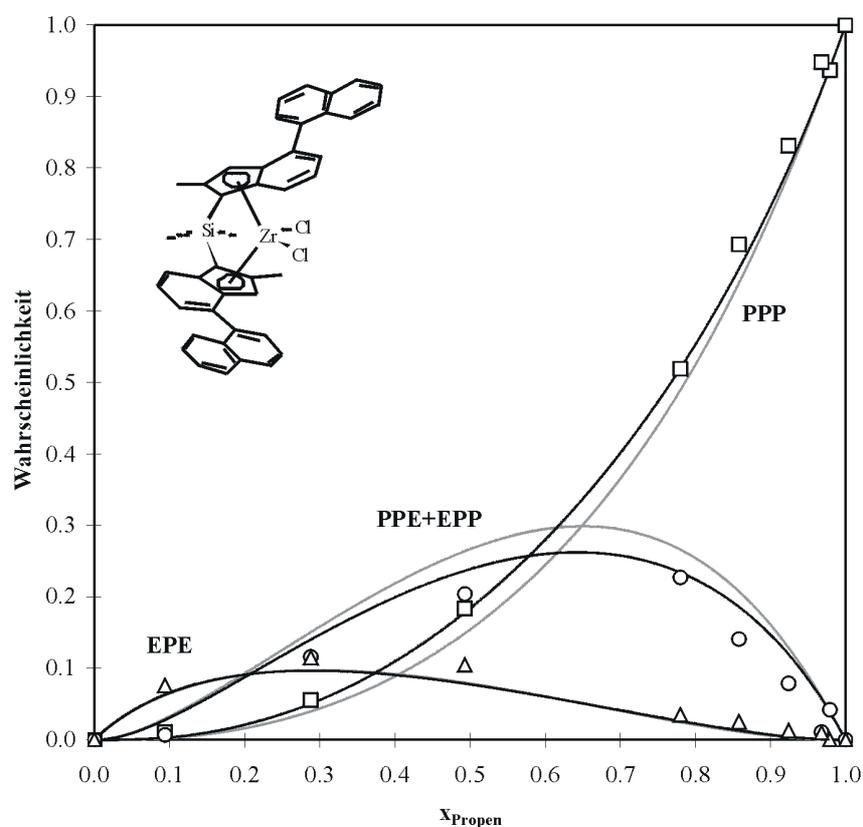


Abbildung 5.4-29 Nach den Modellen Markov 1. und 2. Ordnung berechnete und experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Propen-Copolymere

5.5 Einbauraten – Copolymerisationsdiagramme

Abbildung 5.5-1 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

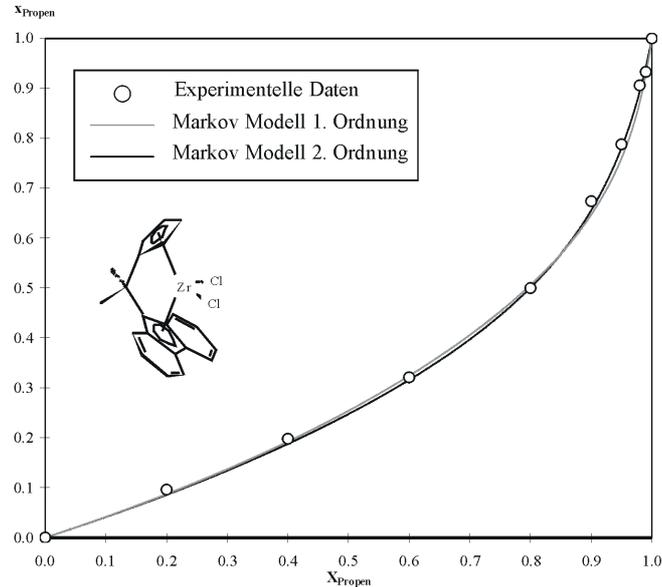


Abbildung 5.5-1 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-2 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

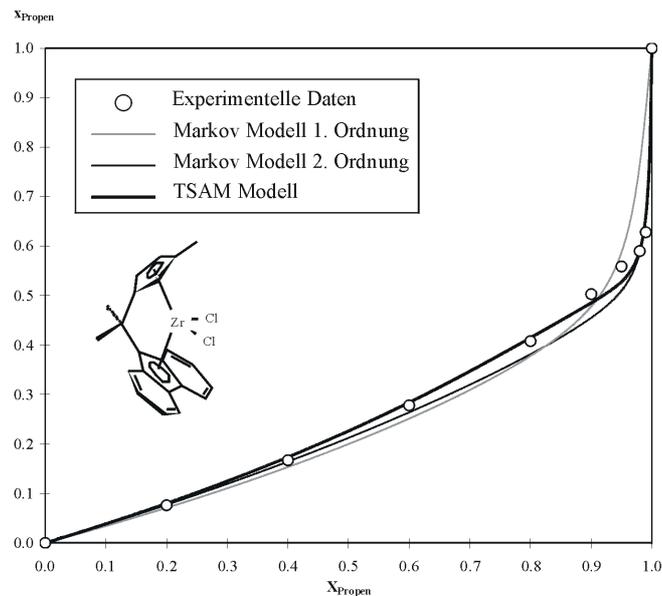


Abbildung 5.5-2 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-3 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

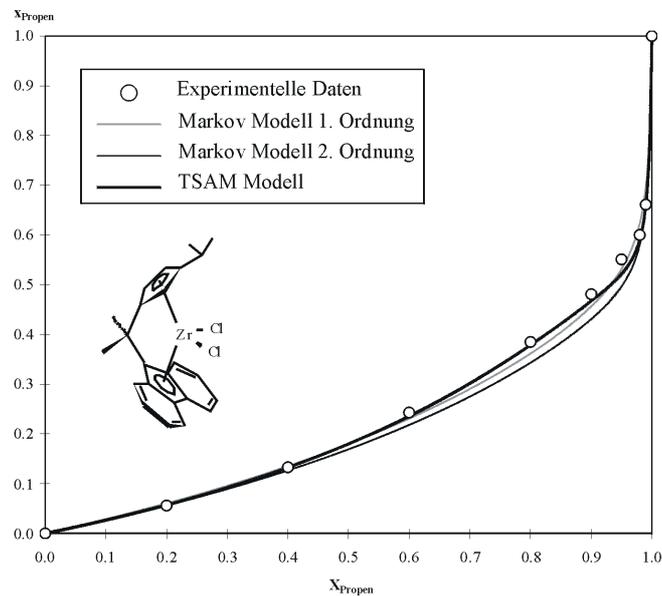


Abbildung 5.5-3 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-4 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

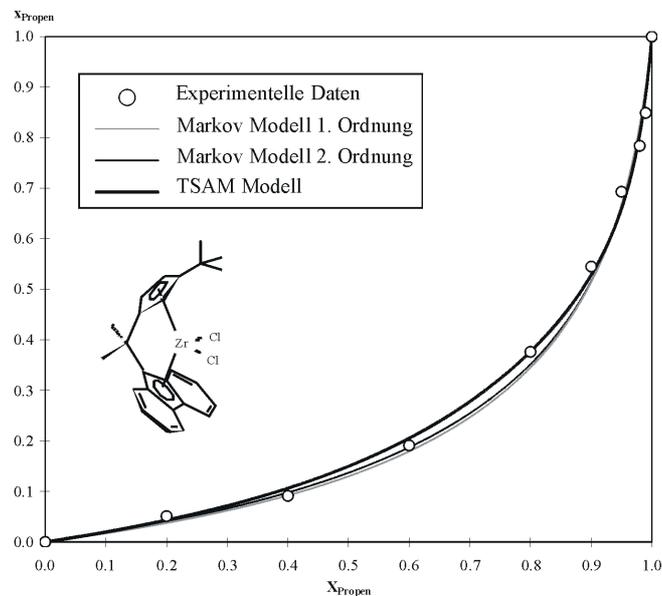


Abbildung 5.5-4 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-5 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

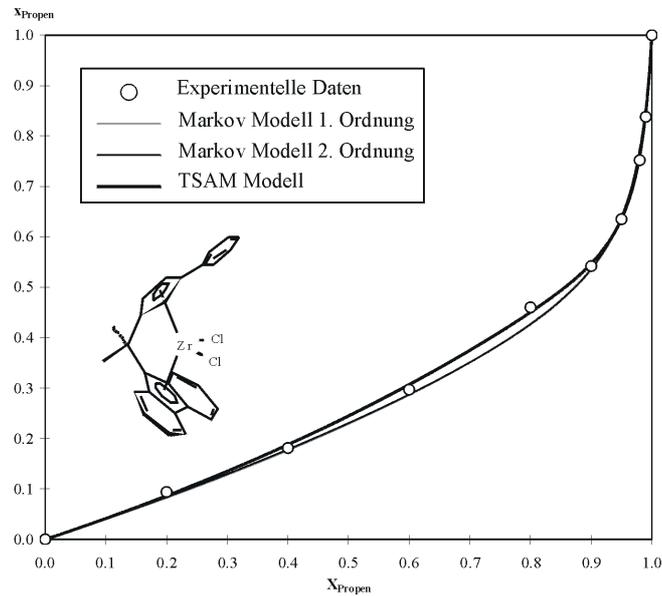


Abbildung 5.5-5 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-6 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

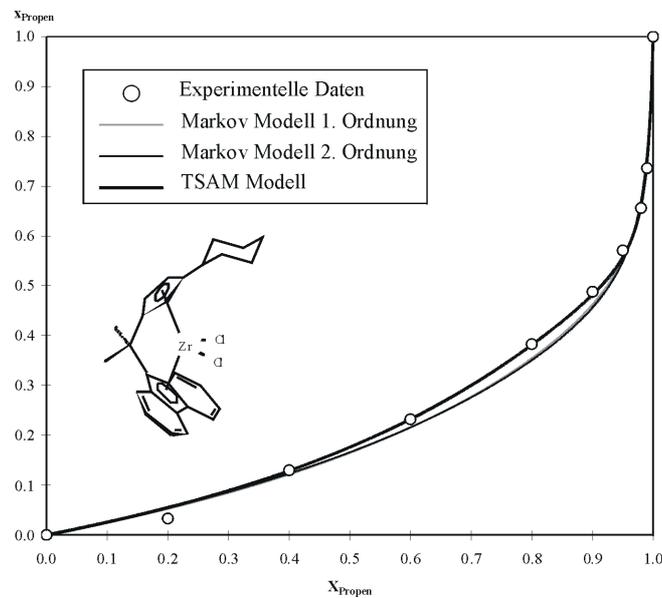


Abbildung 5.5-6 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-7 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

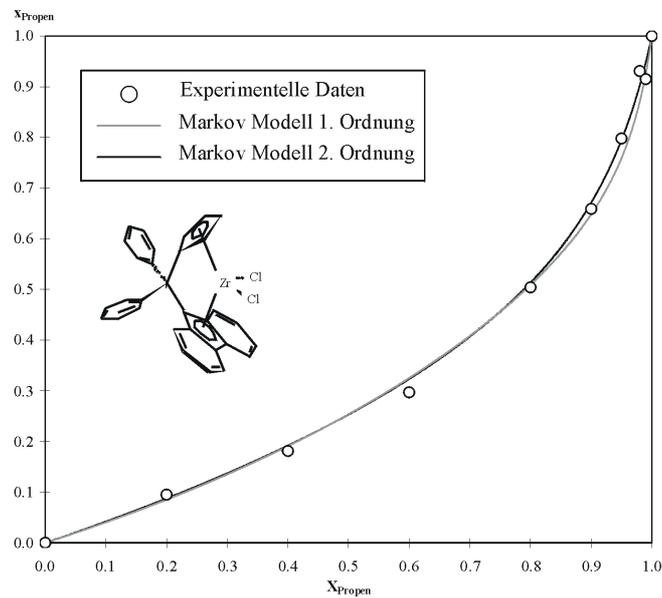


Abbildung 5.5-7 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-8 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

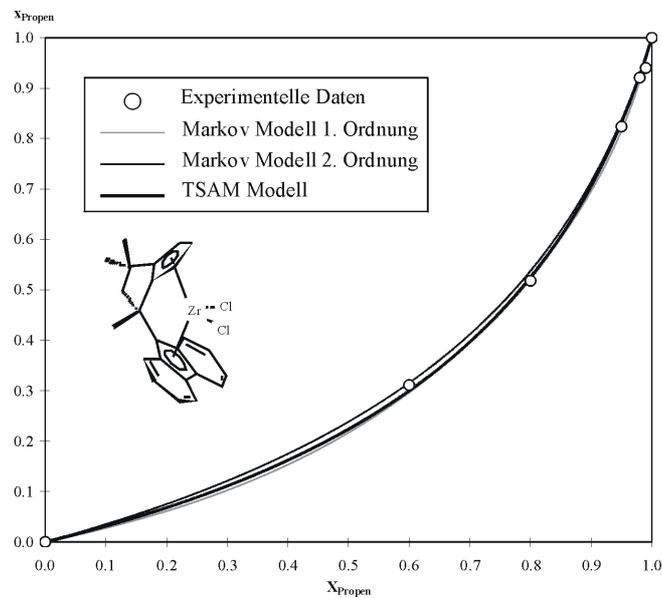


Abbildung 5.5-8 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-9 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

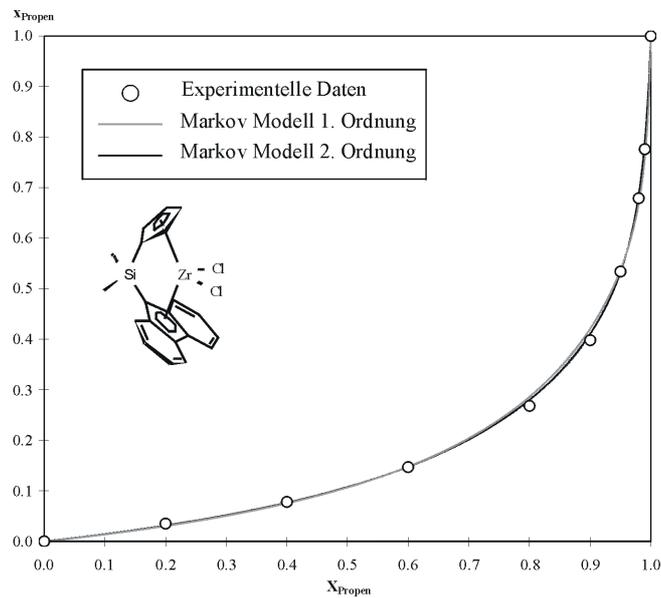


Abbildung 5.5-9 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-10 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

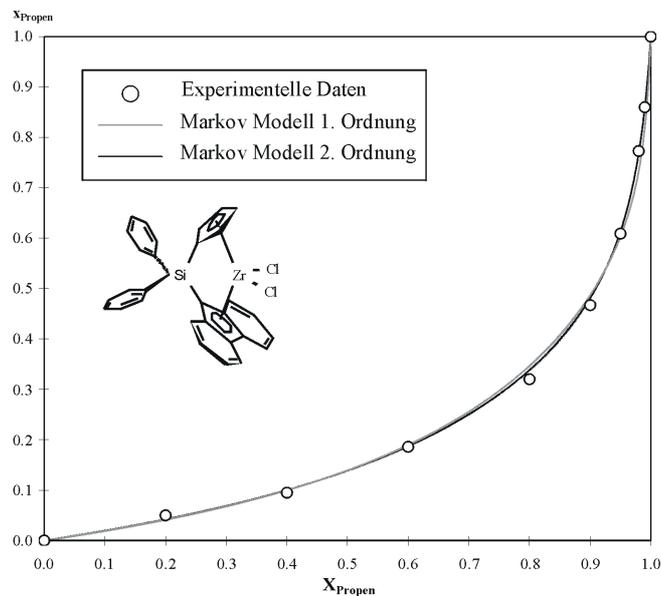


Abbildung 5.5-10 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-11 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

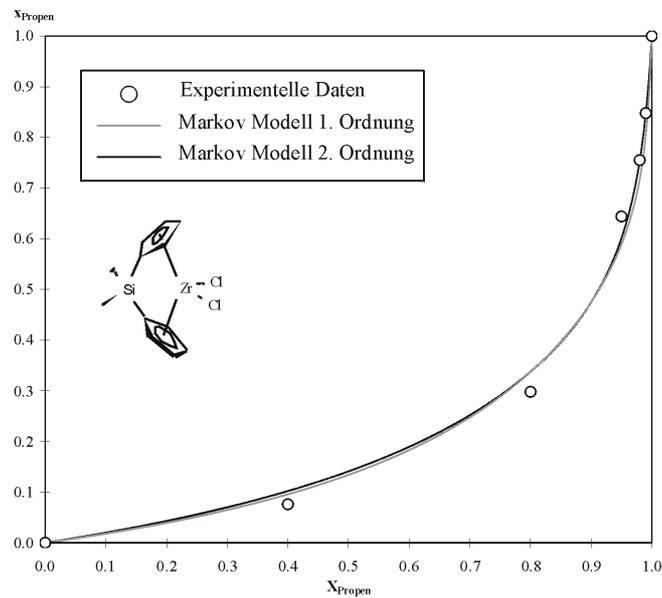


Abbildung 5.5-11 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-12 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

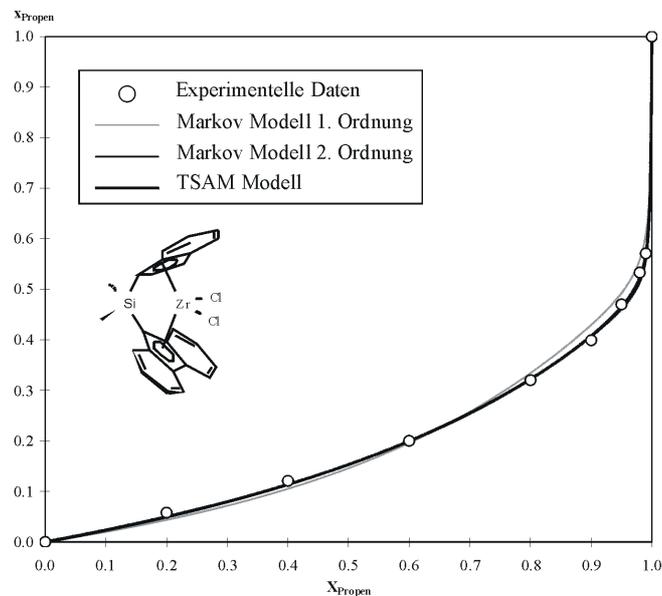


Abbildung 5.5-12 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-13 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

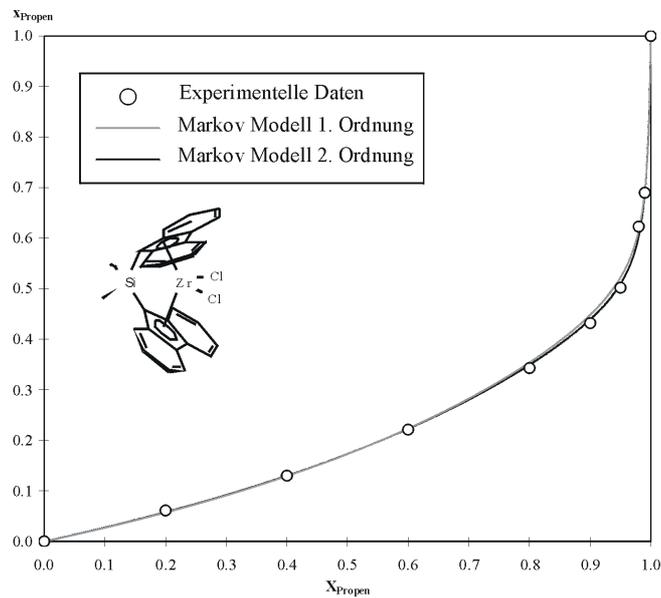


Abbildung 5.5-13 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Abbildung 5.5-14 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Propen-Copolymerisation:

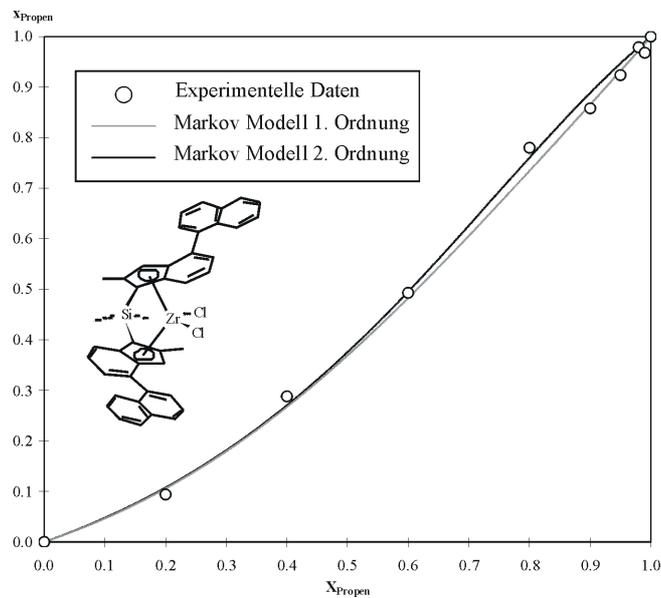


Abbildung 5.5-14 Propen-Einbau in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Das Einbauverhalten der einzelnen Katalysatorsysteme soll nun noch einmal miteinander verglichen werden. Das Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ insertiert Propen über den gesamten Ansatzzusammensetzungsbereich sehr gut, dies drückt sich auch in den Copolymerisationsparametern aus: $r_{\text{EE}} = 2,5 / r_{\text{PE}} = 2,45 / r_{\text{EP}} = 0,117 / r_{\text{PP}} = 0,203$ (für ein Markov Modell 2. Ordnung). Das in 3-Position des Cyclopentadienyl-Liganden Methylsubstituierte System $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut mit MAO als Cokatalysator im Bereich hoher Comonomergehalte im Ansatz Propen deutlich schlechter ein. Dabei wird die Struktur des Polymers deutlich alternierender (s. Kap. 5.4.3). $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ baut Propen bei niedrigen Propengehalten im Ansatz in noch geringerem Umfang ein als $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, im Bereich hoher Propengehalte im Ansatz etwas besser. Bei Verwendung des Systems $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ findet ein Wechsel im Polymerisationsmechanismus statt, - die Reaktion erfolgt unter Retention (s. Kap. 5.4.3). Die Mikrostruktur der Polymere ist daher wieder deutlich statistischer, Propen wird im Bereich geringer Comonomergehalte im Ansatz zu noch geringeren Anteilen eingebaut als von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, im Bereich hoher Comonomergehalte aber deutlich besser. Das Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ entspricht in seinem Einbauverhalten im Bereich niedriger Comonomergehalte dem unsubstituierten System, im Falle großer Comonomergehalte im Ansatz dem System $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hat dieselben Einbaucharakteristika wie $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Das System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ verhält sich in Bezug auf den Propeneinbau genauso wie $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, ein Einfluß der beiden Phenyl-Gruppen an Stelle der Methylgruppen ist bei einfacher Kohlenstoff-Verbrückung also nicht erkennbar. Die pentalenartige Struktur, die in $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ realisiert ist, hat hingegen einen Einfluß auf das Einbauverhalten. Im Bereich hoher Propengehalte im Ansatz wird dieses noch besser insertiert als von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ist der Propeneinbau geringer als bei allen verwendeten Kohlenstoff-verbrückten Systemen. Man erhält folgende Copolymerisationsparameter: $r_{\text{EE}} = 7,79 / r_{\text{PE}} = 6,95 / r_{\text{EP}} = 0,019 / r_{\text{PP}} = 0,041$ (für ein Markov Modell 2. Ordnung). Im Falle der Silyl-Verbrückung haben auch die Methyl- bzw. Phenyl-Substituenten in der Brücke einen Einfluß, - für $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ergeben sich etwas höhere Einbauraten.

$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ähnelt in seinem Einbauverhalten $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, bei niedrigen Propengehalten im Ansatz baut es besser Propen ein als $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, bei hohen Propengehalten im Ansatz aber deutlich schlechter.

Wie auch $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ erzeugt $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Ethen/Propen-Copolymere mit einem hohen Anteil alternierender Sequenzen. $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zeigt über den gesamten Copolymerisationsbereich einen etwas höheren Propen-Einbau. Die Bildung von Propen-Blöcken ist aber gegenüber $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ erschwert.

Die mit Abstand höchsten Propengehalte bei gegebener Ansatzzusammensetzung lassen sich mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ realisieren. Wie die Copolymerisationsparameter ($r_{\text{EE}} = 2,46 / r_{\text{PE}} = 1,81 / r_{\text{EP}} = 0,726 / r_{\text{PP}} = 1,06$ für ein Markov Modell 2. Ordnung) anzeigen, handelt es sich hierbei fast um eine ideale Copolymerisation.

5.6 Molmassen

Wie den Tabellen in Kap. 5.2 und Abbildung 5.6-1 zu entnehmen ist, zeigen die Molmassen über den Copolymerisationsbereich in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Allen Systemen gemein ist die Tatsache, daß die Molmassen der resultierenden Polymere im Bereich der Copolymerisation geringer sind als für die beiden diesen Bereich „begrenzenden“ Homopolymerisationen. Dabei unterscheiden sich die Systeme untereinander in der Intensität dieses Molmassenrückgangs: Im Falle des unsubstituierten Systems $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (# 1) fällt die Molmasse von 384000 g/mol für Polyethen auf minimal 25800 g/mol für ein Ethen/Propen-Copolymer, also um den Faktor 15, während die Molmasse bei Verwendung des *tert*-Butyl-substituierten Systems (# 4) von 270000 g/mol für Polyethen auf minimal 68400 g/mol für ein Ethen/Propen-Copolymer fällt, also nur um den Faktor vier zurückgeht.

Trotz des geringeren Wertes für die Molmasse bei der Ethen-Homopolymerisation im Falle der substituierten Systeme können also die Molmassen durch den Einsatz eines Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring deutlich erhöht werden. Es zeigt sich, daß, ausgehend vom unsubstituierten System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (# 1), mit welchem im technisch interessanten Zusammensetzungsbereich Molmassen von ungefähr 20000 g/mol erhalten werden, durch Phenyl-Substitution nur vergleichbar geringe, sowie durch Methyl- und Cyclohexyl-Substitution geringfügig höhere Werte erzielt werden können. Eine deutliche Steigerung der Molmassen erreicht man durch *iso*-Propyl und insbesondere durch *tert*-Butyl-Substitution, wie sie die Systeme # 3 und # 4 aufweisen. Es sind auf diese Weise Molmassen von minimal 50000 bzw. 70000 g/mol im technisch interessanten Zusammensetzungsbereich zu realisieren. Die zum Erreichen guter Verarbeitungseigenschaften gesetzte Grenze von 100000 g/mol kann mit dieser Variation des Metallocenliganden allerdings nicht erreicht werden.

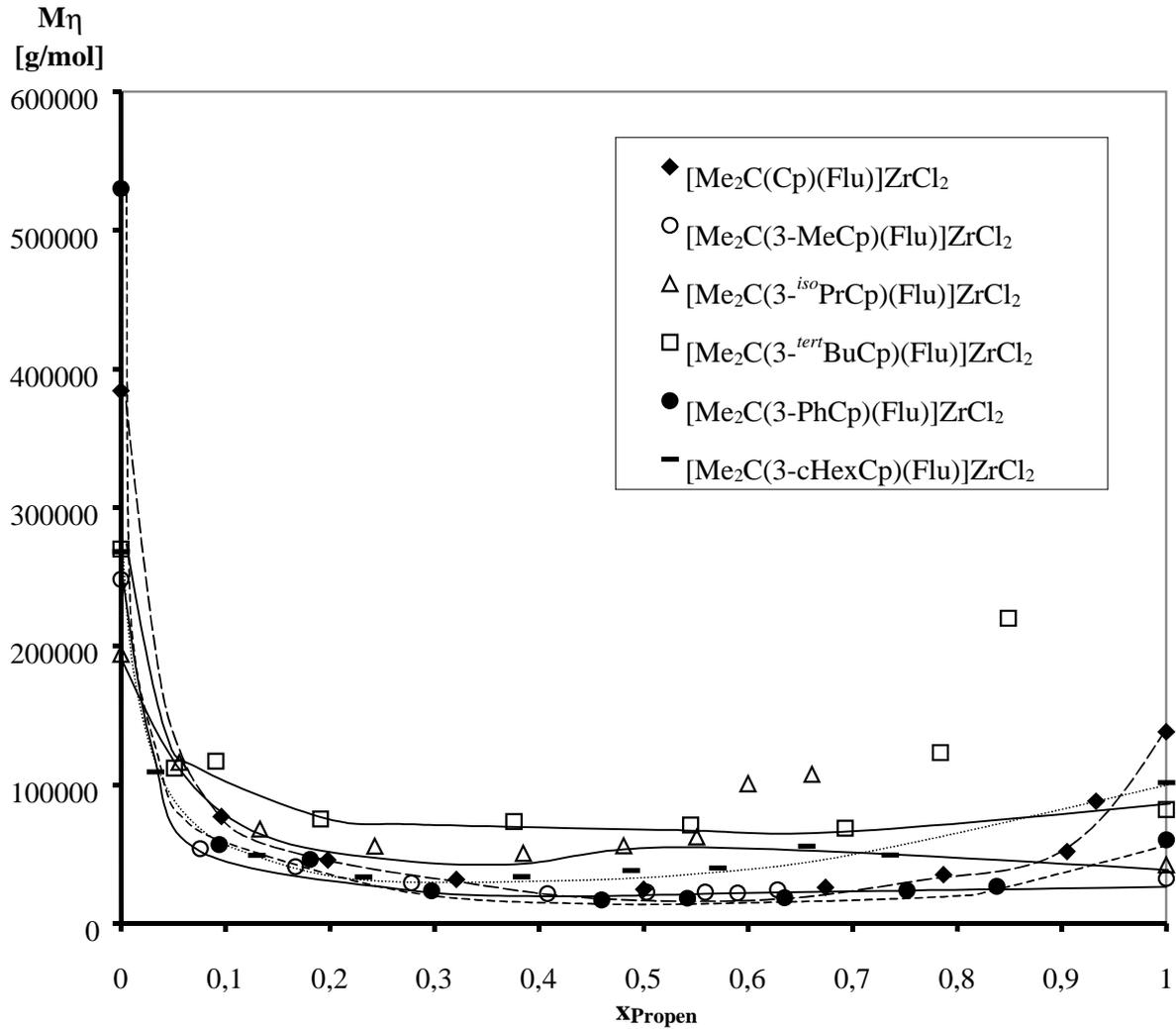


Abbildung 5.6-1 Molmassen in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol in Abhängigkeit vom Propengehalt: Variation des Cyclopentadienyl-Liganden der Metallocene

Einen deutlich stärkeren Einfluß auf die Molmassen als die Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden besitzt die Struktur der Brücke der Metallocene:

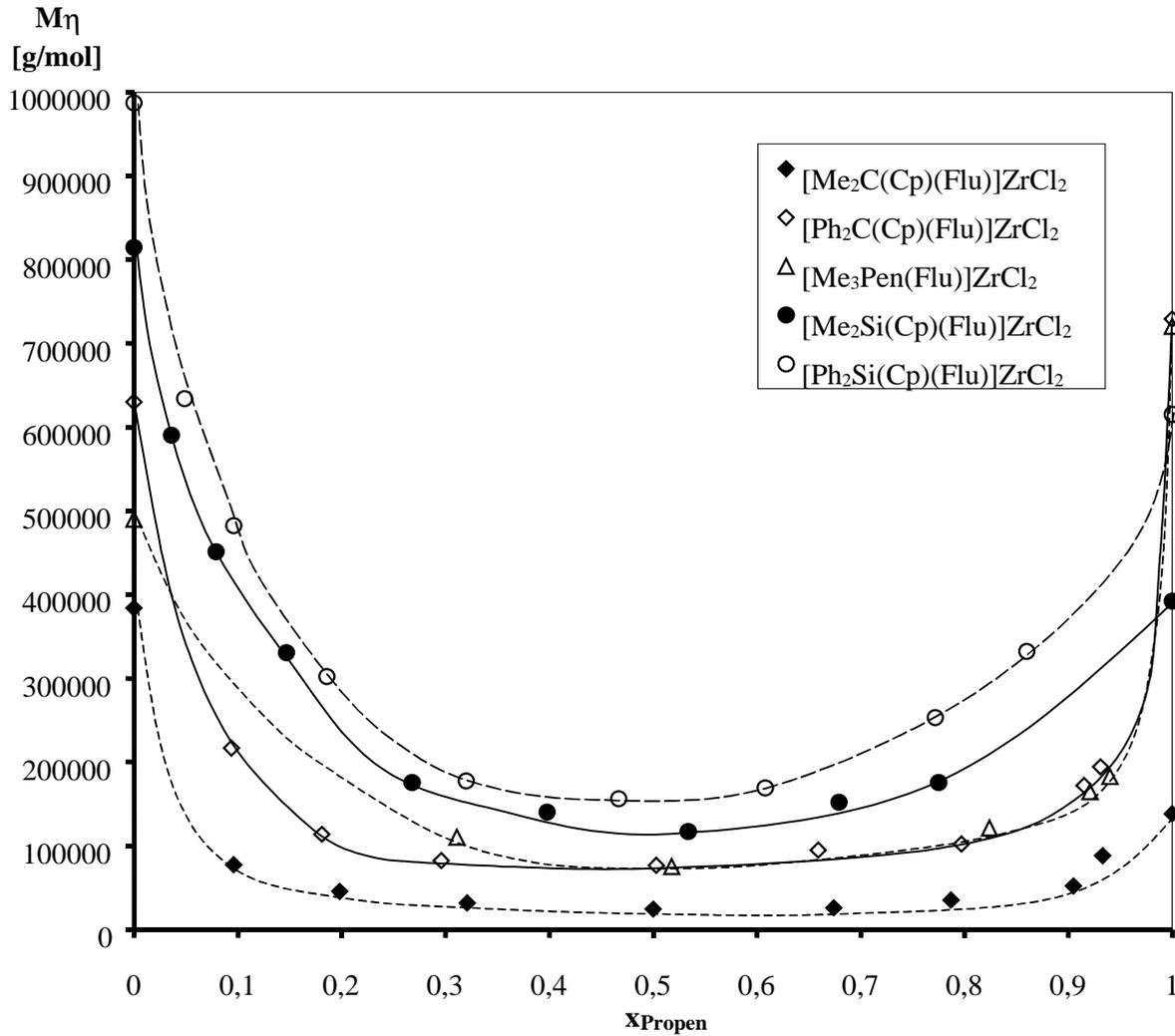


Abbildung 5.6-2 Molmassen in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol in Abhängigkeit vom Propengehalt: Variation der Verbrückung der Metallocene

Auch bei der Veränderung der Brücke der Metallocene ergibt sich der von der Variation des Cyclopentadienyl-Liganden her bekannte Molmassenverlauf über den Copolymerisationsbereich. Ausgehend von sehr hohen Molmassen für die beiden Homopolymere Polyethen respektive Polypropen, fallen diese im Bereich der Ethen/Propen-Copolymerisation deutlich. Durch den Übergang von der Isopropyliden-Verbrückung (# 1) zu einer Diphenylmethylen-Verbrückung (# 7) können die Molmassen ebenso wie durch den Übergang zu einer pentalenartigen Verbrückung (# 8) deutlich erhöht werden. Mit Minimalwerten von rund 80000 g/mol können so im Bereich technisch interessanter Polymerzusammensetzungen Molmassen realisiert werden, die über denen mit dem bei der Variation des Cyclopentadienyl-Liganden besten System $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (# 4) liegen. Werte, die deutlich über der für problemlose technische Einsetzbarkeit geforderten Grenze von 100000 g/mol liegen, erhält man, wenn Kohlenstoff als das zentrale Brückenatom durch Silizium ersetzt

wird. Mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (# 9) werden in der Ethen/Propen-Copolymerisation über den gesamten Zusammensetzungsbereich Molmassen $> 117000 \text{ g/mol}$ erhalten.

Eine weitere Steigerung der Molmassen ist möglich, wenn die beiden besten Strukturelemente, d.h. die Silylen-Verbrückung und der Einsatz von zwei Phenylgruppen als Substituenten des Brückenatoms, kombiniert werden, wie es in der Verbindung $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (# 10) realisiert ist. Mit dem entsprechenden Katalysatorsystem werden über den gesamten Ethen/Propen-Copolymerisationsbereich Molmassen $> 155000 \text{ g/mol}$ erhalten.

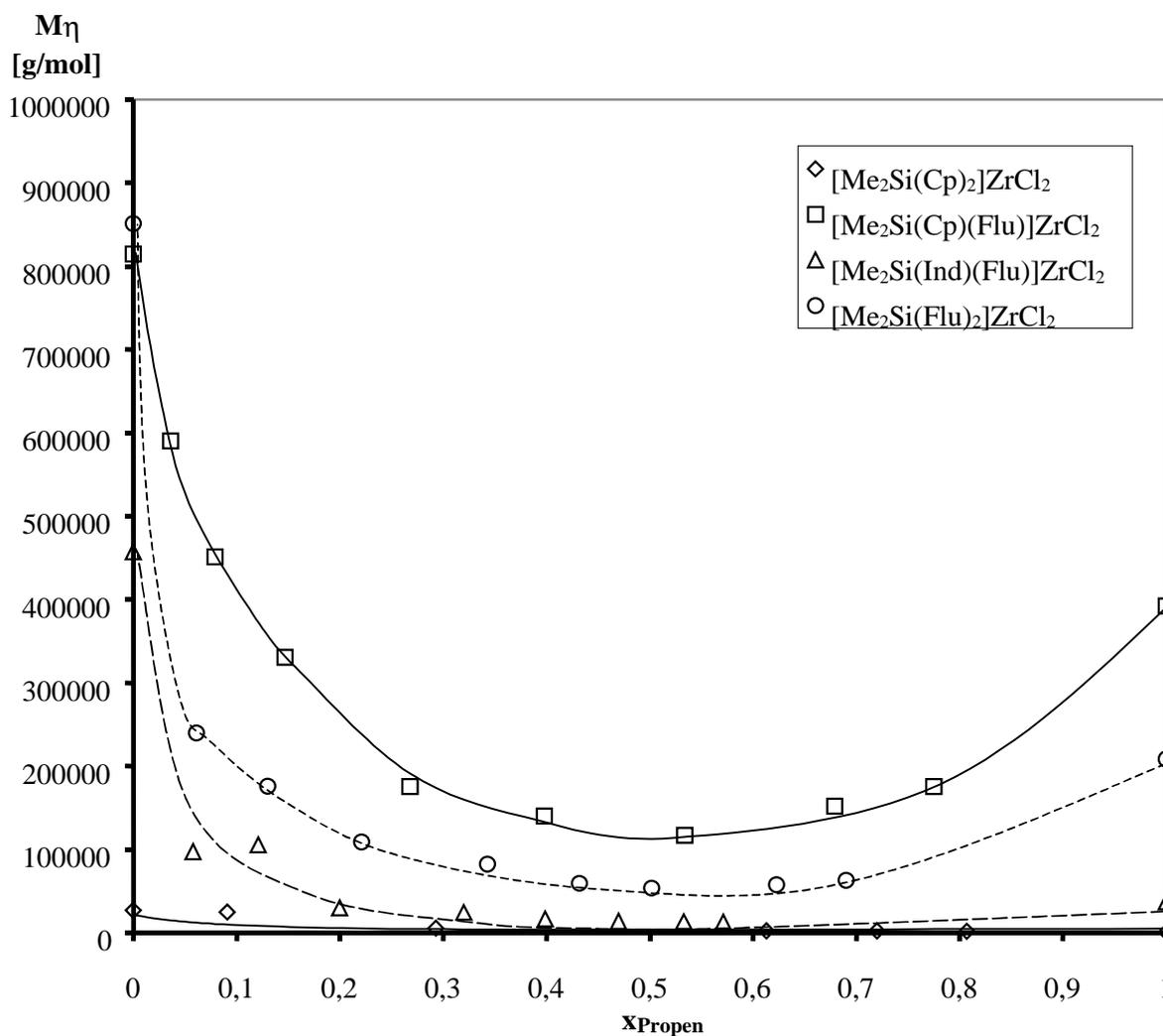


Abbildung 5.6-3 Molmassen in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C in Toluol in Abhängigkeit vom Propengehalt: Variation der Ligandenstruktur der Metallocene

Abbildung 5.6-3 zeigt, daß durch die Variation der Ligandenstruktur die Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere nicht weiter gesteigert werden können. Die Variation der

Ligandenstruktur ist vor allem vor dem Aspekt der gezielten Steuerung der Mikrostruktur und damit der Verbesserung der Produkteigenschaften interessant (s. Kap. 5.4).

Soll die Molmasse der Ethen/Propen-Copolymere weiter erhöht werden, so ist die Kombination der besten Systeme bei Variation des Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden und bei Variation der Verbrückung anzustreben: Kombiniert man die jeweils besten Strukturelemente, so kommt man zum $[\text{Ph}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$.

Weiteres Potential zur Steigerung der Molmassen ergibt sich aus den Polymerisationsbedingungen:

Die Molmasse ist der meßbare Ausdruck des Verhältnisses von Kettenwachstums- zu Kettenübertragungs- bzw. Kettenabbruchsreaktionen. Will man dieses Verhältnis im Sinne hoher Molmassen günstig beeinflussen, so gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann das Kettenwachstum begünstigt werden, indem die Monomerkonzentration während der Polymerisation erhöht wird; im Grenzfall kann in flüssigem Propen, in welchem Ethen gelöst wird, polymerisiert werden. Gegenüber den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen wird die Monomerkonzentration dabei um den Faktor 12 erhöht. Zum anderen können die Kettenübertragungsreaktionen reduziert werden, indem die MAO-Konzentration gesenkt wird. Die in Kap. 5.1.1 beschriebenen Voruntersuchungen zeigen deutlich (Tabelle 5.1-1), daß die Molmasse durch die Verringerung der MAO-Menge im Reaktionsansatz erheblich erhöht werden kann; durch apparative Verbesserungen sollte es nun möglich sein, auch in Bereichen niedriger MAO-Konzentrationen reproduzierbar zu arbeiten.

5.7 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen, Kristallinitäten

Abbildung 5.7-1 zeigt, daß Kristallinität im Bereich hoher Ethengehalte regelhaft auftritt. Befinden sich wenige Propeneinheiten in der Polymerkette, so können die Ethen-Einheiten kristalline Strukturen ausbilden. Vereinzelt durch Propeneinheiten auftretende Störstellen senken die Kristallinität nicht so stark, wie es z.B. bei Hexen- oder Octeneinheiten der Fall wäre, da die aus der Kette herausstehenden Methyl-Gruppen im Gegensatz zu z.B. Butyl- oder Hexyl-Gruppen in die Kristallstruktur integriert werden können. Dies ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, daß die Schmelztemperatur, ebenso wie die Kristallinität, mit steigendem Propengehalt fällt, ohne einen Einfluß der Mikrostruktur aufzuweisen. Die Abnahme sowohl von Schmelztemperatur als auch von Schmelzenthalpie und damit der Kristallinität ist bei Polymeren mit tendenziell statistischer Anordnung der Monomere und Polymeren mit tendenziell alternierender Monomerabfolge ungefähr gleich groß.

Im Falle hoher Propen-Gehalte findet man bei einigen Ethen/Propen-Copolymeren ebenfalls Kristallinität. Diese rührt von den isotaktisch bzw. syndiotaktisch angeordneten Propeneinheiten her. Ist der Grad der Iso- bzw. Syndiotaxie hoch genug, und gibt es nur wenige Ethenstörstellen, so führen die hinreichend langen Propensequenzen ebenfalls zu Kristallinität.

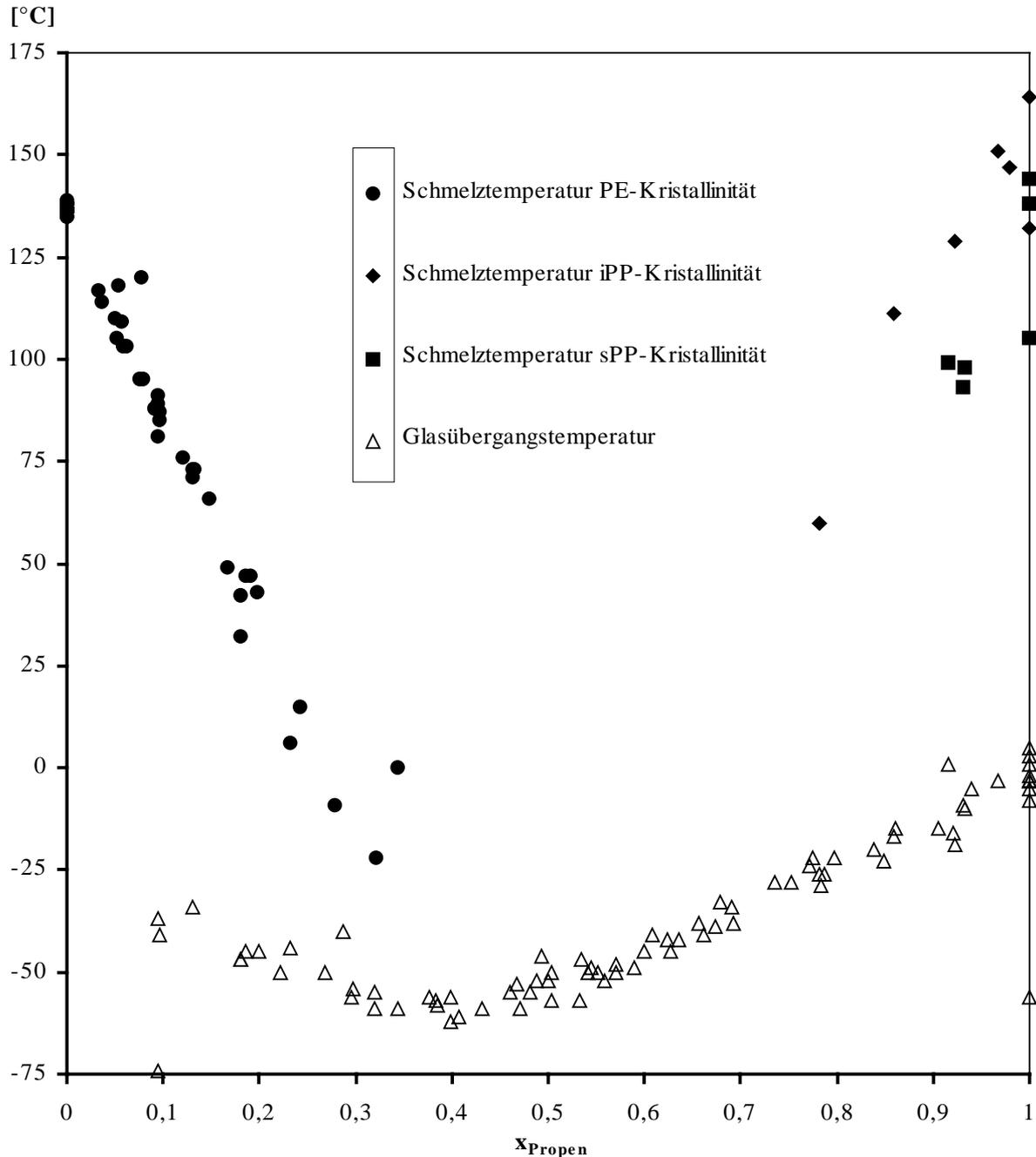
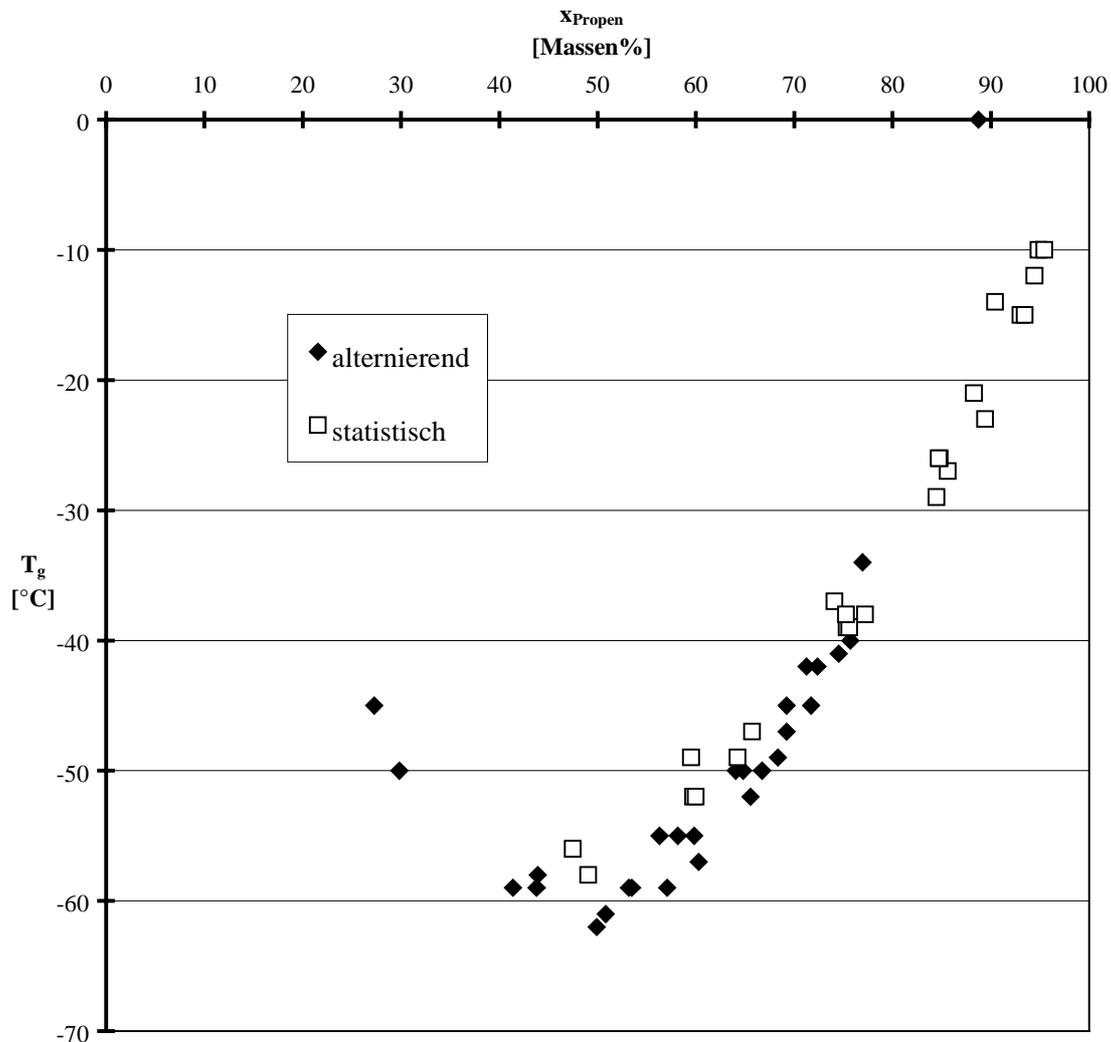


Abbildung 5.7-1 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen-Copolymeren in Abhängigkeit vom Propengehalt

Besonders interessant sind die Glasübergangstemperaturen. Sie stellen die Untergrenze des Einsatzbereiches eines Polymeren als Elastomer dar und sollten daher möglichst niedrig

liegen. Wie man Abbildung 5.7-1 entnehmen kann, erstrecken sich die Glasübergangstemperaturen bei gegebener Polymerzusammensetzung über einen Bereich von über 10 °C. Da die Absolutgröße von der Mikrostruktur des Polymers abhängt und somit durch geeignete Wahl des Katalysators steuerbar ist, soll darauf näher eingegangen werden:



**Abbildung 5.7-2 Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen-Copolymeren:
Einfluß der Mikrostruktur**

Abbildung 5.7-2 zeigt noch einmal genauer die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung, wobei die für technische Anwendungen übliche Angabe in Massen% gewählt ist. Es zeigt sich, daß die Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen-Copolymeren, deren Monomereinheiten alternierend angeordnet sind, deutlich unter denen liegen, die Polymere mit statistisch angeordneten Monomereinheiten aufweisen. Mit Hilfe geeigneter Metallocen/MAO-Katalysatoren kann also die Glasübergangstemperatur, die für die Anwendung des Materials von entscheidender Bedeutung ist, deutlich gesenkt und das Material dadurch deutlich vielseitiger eingesetzt werden.

6 Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation

6.1 Zielsetzung und Durchführung

Zur Auffindung des geeignetsten Katalysators zur Herstellung von EPDMs in bezug auf ihre Molmasse, die Aktivität des Katalysatorsystems und die Einbauraten bezüglich Propen und ENB wurden Standardversuche mit einer Reihe von Katalysatorsystemen durchgeführt. Mit dem System, das hinsichtlich oben genannter Eigenschaften am besten geeignet ist, wurden dann Terpolymerisationen im gesamten möglichen Ansatzzusammensetzungsbereich durchgeführt. Die Versuchsbedingungen entsprechen den in Kap. 5.1 für die Ethen/Propen-Copolymerisation beschriebenen, die Einschränkungen bezüglich der Konstanthaltung der Versuchsparameter bleiben also bestehen.

6.2 Katalysatorvergleich

Einen Überblick über die Strukturen der verwendeten Metallocene gibt Abbildung 6.2-1. Um eine systematische Untersuchung des Einflusses aller Strukturelemente der Metallocene zu ermöglichen, wurden jene einzeln variiert:

In der oberen Reihe (Verbindungen 1 bis 6) ist die Variation des Cp-Substituenten vom unsubstituierten Ring, also $R = H$, über $R = Me$, ^{iso}Pr , ^{tert}Bu und Ph bis hin zu $R = cHex$ zu erkennen.

In der senkrechten Reihe (Verbindungen 1, 7, 8, 9, 10) ist die Variation der Brücke ausgehend von isopropyliden, über diphenylmethylen, pentalen, dimethylsilyl bis hin zum diphenylsilyl, dargestellt.

In der unteren Reihe (Verbindungen 9, 11, 12, 13) wird das Ligandenmuster eines dimethylsilylverbrückten Systems variiert. Darunter fällt auch der Extremfall der weiter rechts abgebildeten Struktur 14.

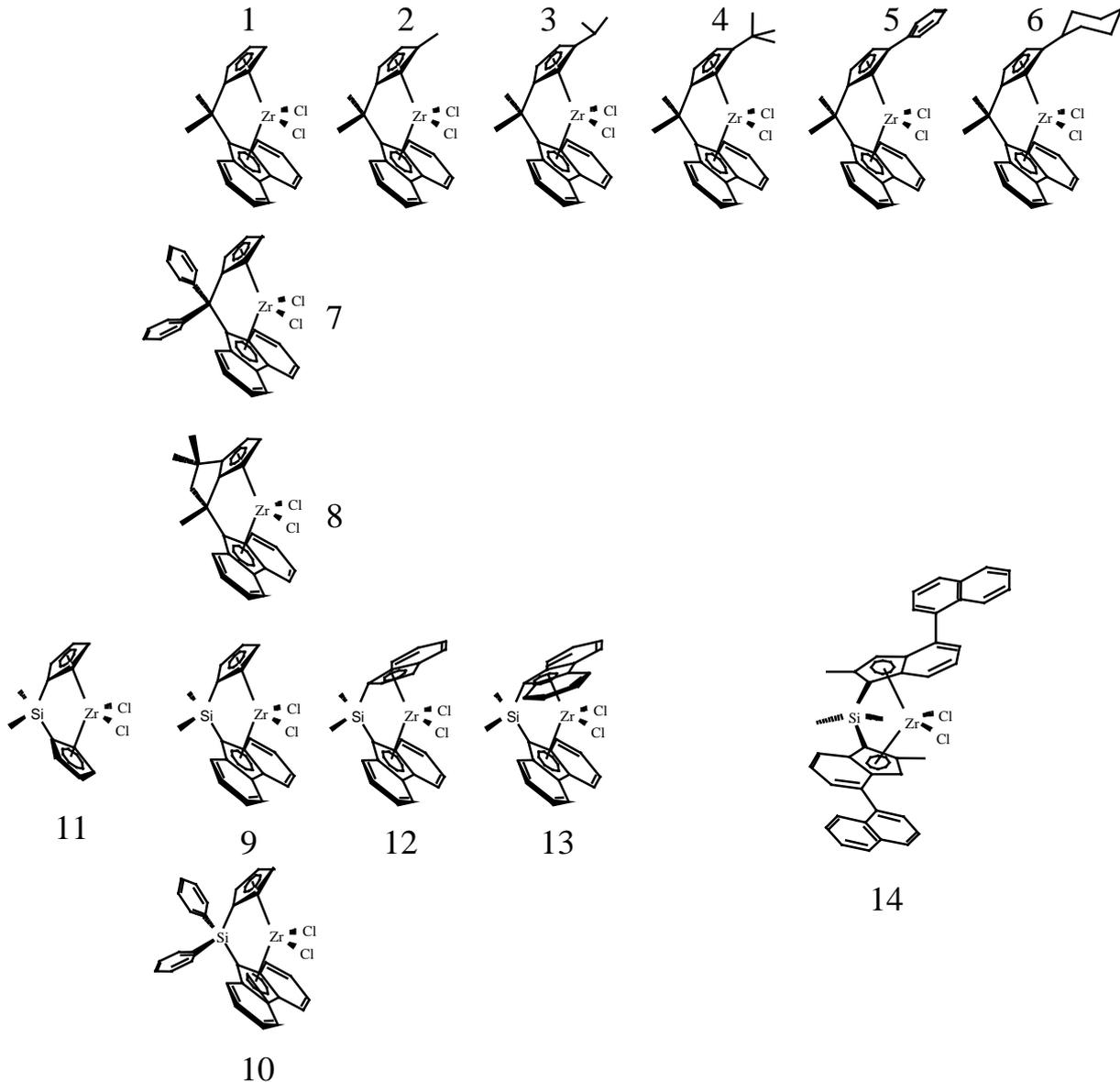


Abbildung 6.2-1 Übersicht der in der Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation eingesetzten Metallocene

Mit den oben abgebildeten Katalysatorsystemen wurden Standardversuche bei 30 und 60 °C durchgeführt. Es wurde bei konstanter Ansatzzusammensetzung von $X_E = 0,3$, $X_P = 0,6$ und $X_{ENB} = 0,1$ in Toluol gearbeitet. Als Cokatalysator wurde Methylaluminoxan verwendet.

6.2.1 Aktivitäten

Die Aktivitäten lassen sich sowohl auf die entstandene Polymermasse als auch auf die entstandene Stoffmenge (unter Verwendung einer mittleren Monomermolmasse) beziehen. Da die EPDM-Herstellung unter der Zielsetzung, einen für technische Anwendungen geeigneten Katalysator zu finden, vorgenommen wurde, finden die dort üblichen massebezogenen Angaben Verwendung.

Zum Vergleich der Aktivitäten wurden die Maximalaktivitäten gewählt, wenn das System während der Reaktion deaktiviert wurde. Dazu wurde der mittels eines press-flow-controlllers aufgenommene Monomerverbrauch in der Anfangsphase auf den hypothetischen Wert zur Zeit des Reaktionsabbruchs extrapoliert. Dieses Verfahren ist insbesondere zweckmäßig, da die Versuchsdauer jeweils unterschiedlich war.

Tabelle 6.2-1 Aktivitäten bei der EPDM-Herstellung bei 30 und 60 °C unter Standardbedingungen:

$X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$ in Toluol

variiertes Strukturelement	Metallocen	#	Aktivität	Aktivität
			($T_{\text{Pol}} = 30 \text{ °C}$) [kg _{Pol} /(mol _{Zr} • h•mol _{Mon} /l)]	($T_{\text{Pol}} = 60 \text{ °C}$) [kg _{Pol} /(mol _{Zr} • h•mol _{Mon} /l)]
Substituent am	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1	6600	96000
Cyclopentadienyl- ring	[Me ₂ C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl ₂	2	13000	105000
	[Me ₂ C(3- ^{iso} PrCp)(Flu)]ZrCl ₂	3	20000	147000
	[Me ₂ C(3- ^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	4	16000	76000
	[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	5	59000	324000
	[Me ₂ C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl ₂	6	33000	279000
Brücke	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1	6600	96000
	[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	7	21000	87000
	[Me ₃ Pen(Flu)]ZrCl ₂	8	1600	1700
	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	9	123000	66000
	[Ph ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	10	149000	58000
Ligandensystem	[Me ₂ Si(Cp) ₂]ZrCl ₂	11	37000	94000
	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	9	123000	66000
	[Me ₂ Si(Ind)(Flu)]ZrCl ₂	12	1800	14000
	[Me ₂ Si(Flu) ₂]ZrCl ₂	13	4200	30000
	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphthyl)Ind) ₂]ZrCl ₂	14	500	n.b.

Wie man den Daten der Tabelle 6.2-1 und Abbildung 6.2-2 entnehmen kann, steigt die Aktivität ausgehend von dem unsubstituierten [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ mit wachsender Größe des Alkylsubstituenten – Methyl- und ^{iso}Propyl- – am Cyclopentadienyl-Ring zunächst an (2 und 3). Bei ^{tert}Butyl-Substitution nimmt die Aktivität dann allerdings wieder ab (4).

Aktivität

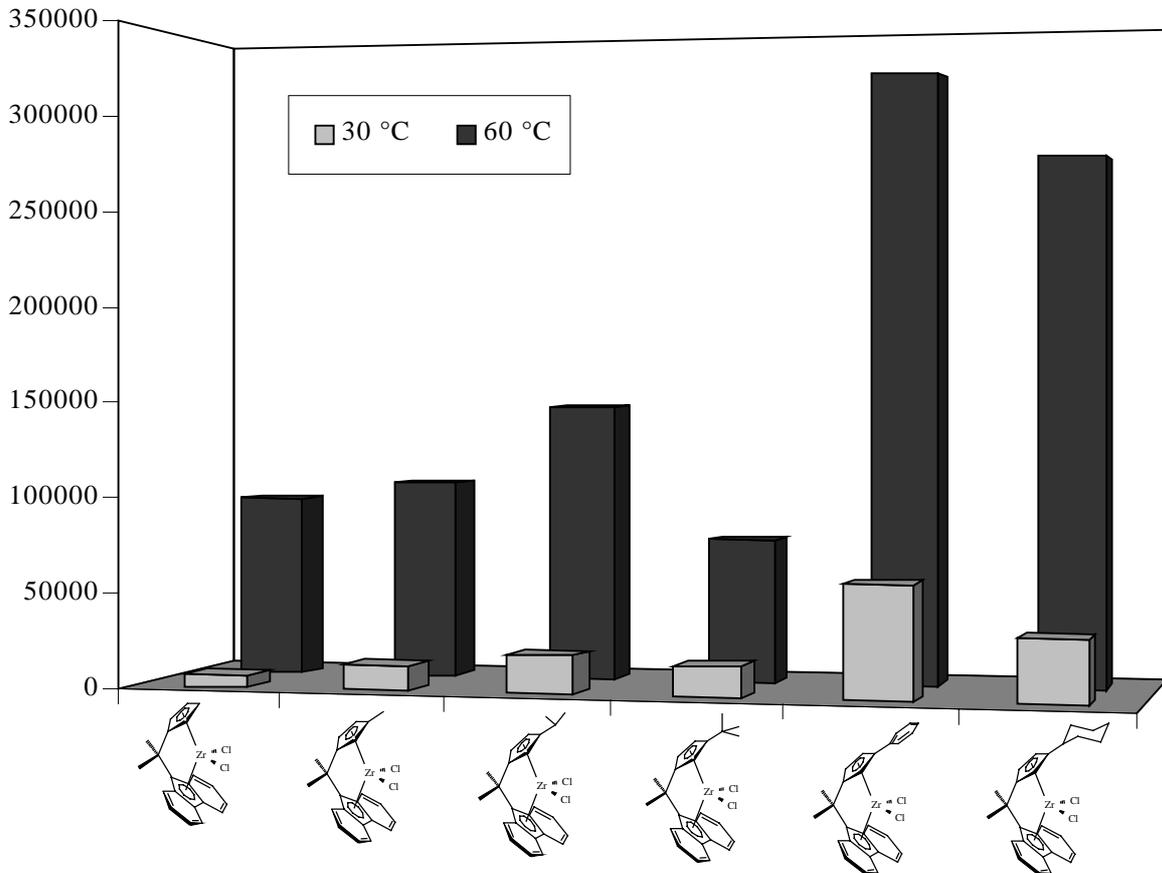
$$[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$$


Abbildung 6.2-2 : Aktivität bei Variation des Cp-Substituenten der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

Dieser Trend ist folgendermaßen zu erklären: Die Alkylgruppen besitzen alle einen +I-Effekt, - dieser wächst in der Reihe Methyl- < *iso*Propyl < *tert*Butyl-, folglich sollte auch die Aktivität in dieser Reihe ansteigen. Die *tert*Butyl-Gruppe ist aber sterisch so anspruchsvoll, daß sie bei Verwendung großer Monomere trotz ihres großen +I-Effekts zu einer Senkung der Aktivität führt. Dadurch unterscheidet sich das Verhalten dieses Systems in der Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation grundlegend von dem in der Ethen/Propen-Copolymerisation, bei der $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das mit Abstand aktivste System dieser Reihe ist (s. Kap. 5.3). Daß der Einfluß der Monomere auf die Polymerisationsaktivität so groß ist, war zu erwarten, da die einzelnen Monomere sogar zu unterschiedlichen Reaktionswegen bei der Insertion führen. Im Falle der Ethen/Propen-Copolymerisation läßt sich die Reaktion durch einen Retentionsmechanismus (s. Kap. 4.2), im Falle der Ethen/Norbornen-Copolymerisation aber durch einen Alternanzmechanismus beschreiben^[5].

Die höchsten Aktivitäten dieser vier Metallocene besitzt also $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, - dieses System ist gleichzeitig das komplizierteste, da sich die iso Propyl-Gruppe auf Grund ihrer freien Drehbarkeit je nach Reaktionstemperatur eher wie eine Methyl- oder wie eine tert Butyl-Gruppe verhält: In der Homopolymerisation von Propen erhält man bei 30 °C, dem methyl-substituierten System entsprechend, ein hemiisotaktisches Polypropen^[54]. Bei 60 °C Reaktionstemperatur erhält man ein Polypropen, welches schon deutlich „isotaktischer“ ist, d.h. der Anteil der mmmm-Pentaden nimmt gegenüber dem bei 30 °C hergestellten Polypropen deutlich zu. Auch der Insertionsmechanismus bei der Ethen/Propen-Copolymerisation ist komplizierter als bei den anderen Systemen, er lässt sich weder als Retentions- noch als Alternanzmechanismus gut beschreiben, es wird daher ein Fehlalternanzmechanismus angenommen.

Die mit Abstand höchsten Aktivitäten wurden mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erzielt, dies dürfte auf elektronische Effekte bei gleichzeitig geringer sterischer Hinderung zurückzuführen sein. Die Phenyl-Gruppe ist, wie auch die Cyclohexyl-Gruppe, deren Einsatz als Substituent zu den zweithöchsten Aktivitäten führt, vom sterischen Anspruch im Reaktionsraum her der Methyl-Gruppe vergleichbar.

Aktivität

$[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

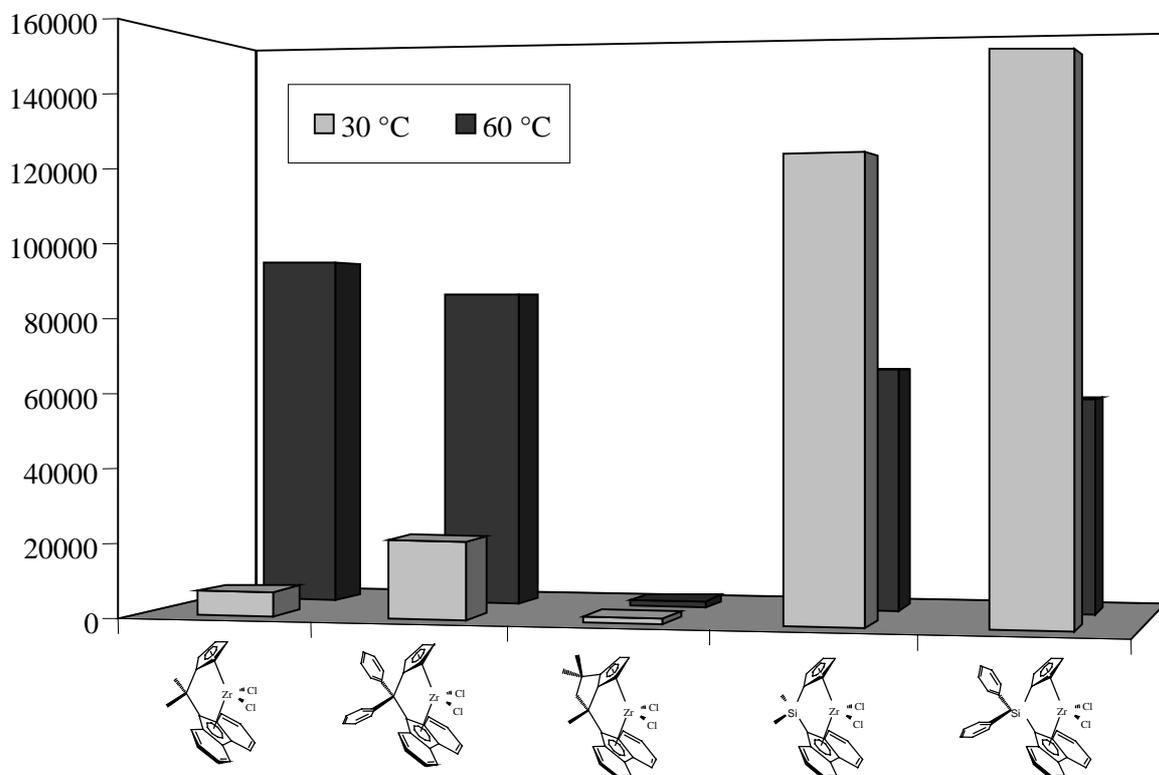


Abbildung 6.2-3 Aktivität bei Variation der Verbrückung der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

Betrachtet man die Aktivitäten bei Variation der Brücke, wie sie in Abbildung 6.2-3 gezeigt sind, so fallen einige Trends auf:

Vergleicht man zunächst die Aktivitäten der Systeme bei 30 °C Reaktionstemperatur, so stellt man fest, daß die silylverbrückten Systeme (9 und 10) deutlich aktiver sind als ihre methylenverbrückten Gegenstücke (1 und 7). Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C nivelliert sich der Unterschied allerdings, da bei den beiden methylenverbrückten Metallocenen die Aktivitäten bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C deutlich über denen bei 30 °C liegen, während bei den beiden silylverbrückten Systemen die Aktivitäten bei 60 °C unter denen bei 30 °C liegen.

Vergleicht man die beiden Methyl-Gruppen in der Brücke tragenden Systeme (1 und 9) mit ihren Phenyl-Gruppen tragenden Pendants (7 und 10), so stellt man fest, daß diese bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C deutlich aktiver sind als jene. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C hingegen sind die Methyl-Gruppen tragenden Verbrückungen die zu höheren Aktivitäten führenden.

Das Metallocen $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zeigt die mit Abstand niedrigsten Aktivitäten, wobei die Aktivität bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C nur marginal über der bei 30 °C liegt.

Die Variation der Ligandenstruktur führt zu recht großen Änderungen in den Aktivitäten, wie Abbildung 6.2-4 zeigt. Bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C erhält man mit $123000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die höchste Aktivität bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (9). Das zweitbeste System ist das zwei Cyclopentadienyl-Substituenten tragende – deutlich niedrigere Aktivitäten erhält man mit dem Bisfluorenyl- (13) und insbesondere mit dem Indenyl-Fluorenylssystem (12).

Bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C liegen die Aktivitäten für alle Systeme mit Ausnahme des Cyclopentadienyl-Fluorenylsystems über denen bei 30 °C. Es ergibt sich damit folgende Reihenfolge der Aktivitäten: $\text{Cp}_2 > \text{CpFlu} > \text{Flu}_2 > \text{IndFlu}$. Diese Reihe ist, wenn man das Einbauverhalten (s. Kap. 6.2.2) der einzelnen Katalysatoren mit in Betracht zieht, interpretierbar. Das Biscyclopentadienylsystem, das über eine sehr offene Ligandenstruktur verfügt, kann alle drei Monomere sehr gut einbauen, beim Cyclopentadienyl-Fluorenylssystem ist der ENB-Einbau schon deutlich erschwert. Diese Tendenz setzt sich zum Bisfluorenylssystem hin weiter fort, welches auch tatsächlich mit Abstand am wenigsten ENB einbaut. Beim Indenyl-Fluorenylssystem hingegen wird ENB auf einer Seite entsprechend dem

Cyclopentadienyl-Fluorenylsystem eingebaut, befindet sich nach der Insertion aber in der dem Bisfluorenylsystem entsprechenden ungünstigen Position.

Aktivität

$[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

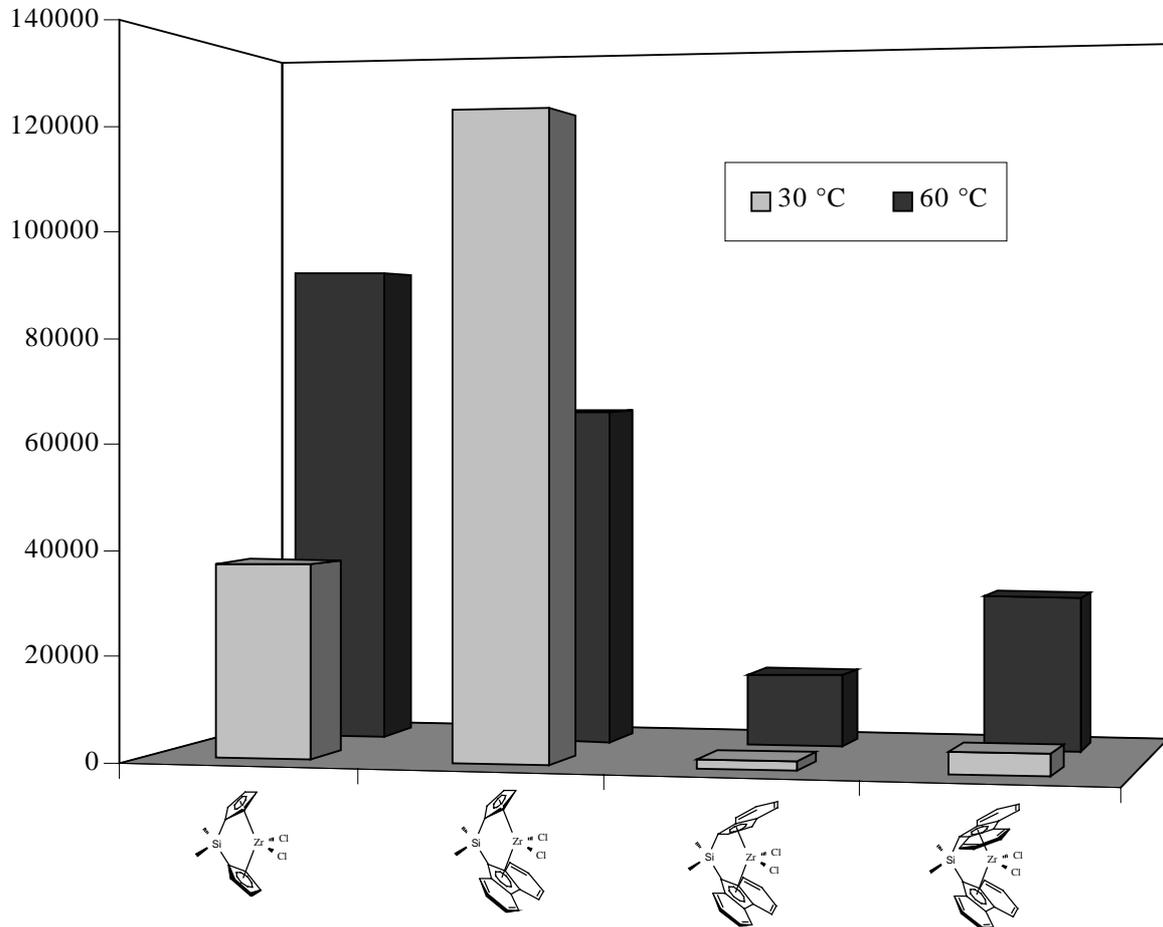


Abbildung 6.2-4 Aktivität bei Variation des Ligandensystems der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

6.2.2 Monomereinbau

Das Einbauverhalten der einzelnen Katalysatoren zu untersuchen, ist aus mehreren Gründen wichtig. Zum einen kann es Aussagen über den Reaktionsmechanismus ermöglichen, zum anderen bildet die Kenntnis der bei einer bestimmten Ansatzzusammensetzung erhaltenen Polymerzusammensetzung die Grundlage für die Planung von Versuchen, die Polymere mit definierter Zusammensetzung zum Ziel haben, und damit die Grundlage jeder technischen Anwendung.

Die Bestimmung der Einbauraten der verschiedenen Monomere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen^[127]. Bei den in der Literatur hauptsächlich beschriebenen vier Verfahren handelt es sich sowohl um physikalische als auch um chemische Methoden. Die wohl genaueste Methode zur Bestimmung der einzelnen Einbauraten stellt die Verwendung ¹⁴C-isotopenmarkierter Monomere und anschließende Detektion der abgegebenen Strahlung dar. Das Arbeiten mit radioaktiven Substanzen ist als Standardmethode aber ungeeignet, weshalb dieses Verfahren üblicherweise auch nur zur Standardisierung anderer Methoden eingesetzt wird^[172, 173]. Die Einbaurate der Terkomponente, die eine nicht polymerisierbare Doppelbindung enthält, kann auch chemisch durch Titration der Doppelbindung mit ICl bestimmt werden. Hierbei ergeben sich in sich stimmige Ergebnisse; die aus der Iodzahl ermittelten Werte liegen aber doppelt so hoch wie die sich aus den radiochemischen Verfahren ergebenden Werte^[127, 174]. Beiden Verfahren gemein ist, daß jeweils nur der Einbau einer Komponente im Verhältnis zur Summe der Einbauten der beiden anderen Komponenten bestimmt werden kann.

Sowohl mit der IR- als auch mit der ¹³C-NMR-Spektroskopie kann man mit einer Messung die Anteile aller drei Komponenten bestimmen. Die IR-Spektroskopie als Nichtabsolutmethode muß zunächst mit den Ergebnissen einer Absolutmethode kalibriert werden, da sich die molaren Extinktionskoeffizienten von Doppelbindungen in Monomer und Polymer unterscheiden^[175] und die für Ethen/Propen-Copolymere^[176] übliche Kalibrierung auf Basis der Homopolymere^[177] auf Grund des nichtvorhandenen ENB-Homopolymers ebenfalls nicht möglich ist; für die Bereiche hoher Ethen-Gehalte ergeben sich darüberhinaus Probleme, da lange Ethensequenzen nicht immer detektiert werden^[178]. Die Methode, die zur Auswertung gewählt wurde, ist die NMR-Spektroskopie, die eine Absolutmethode darstellt. Die Zuordnungen der Signale wurden der Literatur^[179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186] entnommen. Für die Ethen/ENB- und die Propen/ENB-Copolymere war eine Auswertung aus den ¹H-NMR-Spektren über das Verhältnis der aliphatischen zu den olefinischen Protonen möglich. Diese Methode ist wegen der hohen absoluten Empfindlichkeit unter Berücksichtigung der

natürlichen Häufigkeit von ^1H und des damit einhergehenden guten Signal/Rausch-Verhältnisses sehr genau, schon mit geringen Substanzmengen möglich, was bei den schlecht löslichen ethenreichen Polymeren wichtig ist, und verlangt keine langen Meßzeiten. Für eine Bestimmung aller drei Komponenten in den Terpolymeren ist diese Methode aber ungeeignet, da die Aliphatensignale von Ethen, Propen und ENB nicht separierbar sind, - hier wurde die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Während die ^{13}C -NMR-Spektroskopie für die Ethen/Propen-Copolymeranalytik etabliert ist, und man mit ihrer Hilfe Einbauraten und Monomerverteilungen auf Diaden und Triaden-Niveau gut bestimmen kann^[187, 188], wird sie für die EPDM-Analytik nicht in dem Maße eingesetzt. Werden NMR-Spektren von EPDMs beschrieben, so konzentrieren sich die Autoren meist auf die Ethen/Propen-Resonanzen. Die Zuordnung der Signale des ENBs gestaltet sich durch die Vielfalt der möglichen Anordnungen und der daraus resultierenden Menge möglicher Signale recht schwierig. Nimmt man an, daß das ENB ohne Ringöffnung an 5,6-Position in die Kette eingebaut wird, so ergeben sich bei der zu erwartenden *cis-exo*-Insertion, da die *Z*- und *E*-Formen unterschiedliche Verschiebungen besitzen, bei neun Kohlenstoffatomen maximal 18 Signale nur für das ENB. Um die Anordnungen beschreiben zu können, sind von van der Velden die folgenden, auf den von Carman und Wilkes für Ethen/Propen-Copolymere eingeführten Bezeichnungen beruhenden, Abkürzungen gewählt worden^[186]:

Die Position des Kohlenstoffatoms wird durch eine tiefgestellte Zahl, die sich aus der IUPAC-Nomenklatur des Monomers im Polymer ergibt, und einen Buchstaben, welcher die Konfiguration der Doppelbindung in Form eines *E* für „entgegen“ bzw. eines *Z* für „zusammen“ beschreibt, angegeben. Die Art des Einbaus wird als hochgestelltes ^x bzw. ⁿ mit *x* für „*exo*“ und *n* für „*endo*“ sowie doppelt hochgestellten Zahlen als Angabe des diese Konfiguration besitzenden Kohlenstoffatoms kenntlich gemacht z.B. ^{x⁵n⁶}. Die Entfernung zu dem links und rechts jeweils nächsten Methinkohlenstoffatom, das entweder zu einem Propen (ohne Klammer) oder zu einem Dien (mit Klammer) gehören kann, wird durch griechische Buchstaben links bzw. rechts angegeben, wobei maximal bis δ gezählt wird und ein + am δ andeutet, daß die Entfernung mindestens vier Kohlenstoffatome beträgt, - in diesem Fall ist eine Unterscheidung zwischen Propen und ENB nicht mehr möglich und die Klammer für das Dien entfällt. Das Methinkohlenstoff desselben ENBs (α) zählt dabei nicht. Nach dieser Nomenklatur wird also C_6 im Beispiel in Abbildung 6.2-5 als $\delta^+ \text{C}_{6E}^{x^5x^6} (\gamma)$ beschrieben.

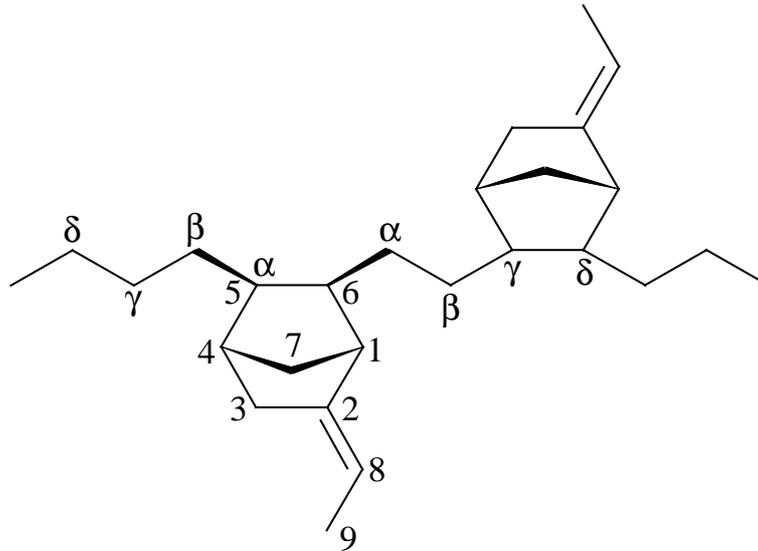


Abbildung 6.2-5 Ausschnitt aus einem EPDM

Da eine Berechnung der chemischen Verschiebungen nach einem Inkrementsystem mit den Paul- und Grant-Parametern die sterischen Wechselwirkungen nicht korrekt beschreibt^[189], bestimmte van der Velden jene mittels eines neuen Inkrementsystems auf Basis der Modellverbindungen 5,6-Dimethyl-2-norbornanon, für dessen vier Stereoisomere die NMR-Daten verfügbar sind^[190], und 2-Norbornanon. Da zu erwarten ist, daß ENB-Blöcke ebenso vermieden werden wie Norbornen-Blöcke in Ethen/Norbornen-Copolymeren, ist es sinnvoll, die chemischen Verschiebungen zunächst für den Fall isolierter, d.h. auf beiden Seiten von Etheneinheiten umgebener ENBs zu berechnen. Van der Velden berechnet die chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffatome unter Anwendung dieses Inkrementsystems auf *E*- und *Z*-2-Ethylidennorbornan, wobei die Gültigkeit derselben Inkremente für die *E*- und die *Z*-Form angenommen wird, und unter Benutzung der Paul- und Grant-Parameter, um den Unterschied der Methylgruppen der Modellverbindung zu den C₄-Gruppen der Zielverbindung ebenfalls zu berücksichtigen, d.h. er setzt auf beiden Seiten des ENB je zwei Ethen-Einheiten voraus.

Tabelle 6.2-2 Berechnete ^{13}C -chemische Verschiebungen in ppm für ENB bei $\delta^+ C_{iE}^{x^5x^6} \delta^+$ - bzw.

$\delta^+ C_{iZ}^{x^5x^6} \delta^+$ -Einbau^[186] (i = 1, 2, ..., 9) und aus den Spektren dieser Arbeit ermittelte Werte

	C_{1E}	C_{2E}	C_{3E}	C_{4E}	C_{5E}	C_{6E}	C_{7E}	C_{8E}	C_{9E}
x^5x^6	51,3	146,5	36,3	42,3	41,7	41,6	33,8	110,7	13,4
gefunden	50,4	147,1	36,2	41,7	45,6 - 47,3*		33,5	110,4	13,5
	C_{1Z}	C_{2Z}	C_{3Z}	C_{4Z}	C_{5Z}	C_{6Z}	C_{7Z}	C_{8Z}	C_{9Z}
x^5x^6	45,7	145,5	39,7	42,1	41,5	40,8	33,5	111,5	14,1
gefunden	44,6	146,3	39,4	42,0	45,6 - 47,3*		33,2	111,0	14,0

* Signale sind nicht separierbar

Die Signale, die in den ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen/ENB-Copolymere bzw. der Ethen/Propen/ENB-Terpolymere gefunden werden und nicht in Ethen/Propen-Copolymer-Spektren auftreten (Abbildung 6.2-6), können mit Hilfe der so ermittelten Werte zugeordnet werden. Dabei ergibt sich die beste Übereinstimmung für den x^5x^6 -Einbau des ENBs. Dies steht im Einklang mit den von Beulich^[5] für Norbornen gefundenen Regiospezifitäten und bestätigt außerdem die Annahme eines *cis*-Insertionsmechanismus’.

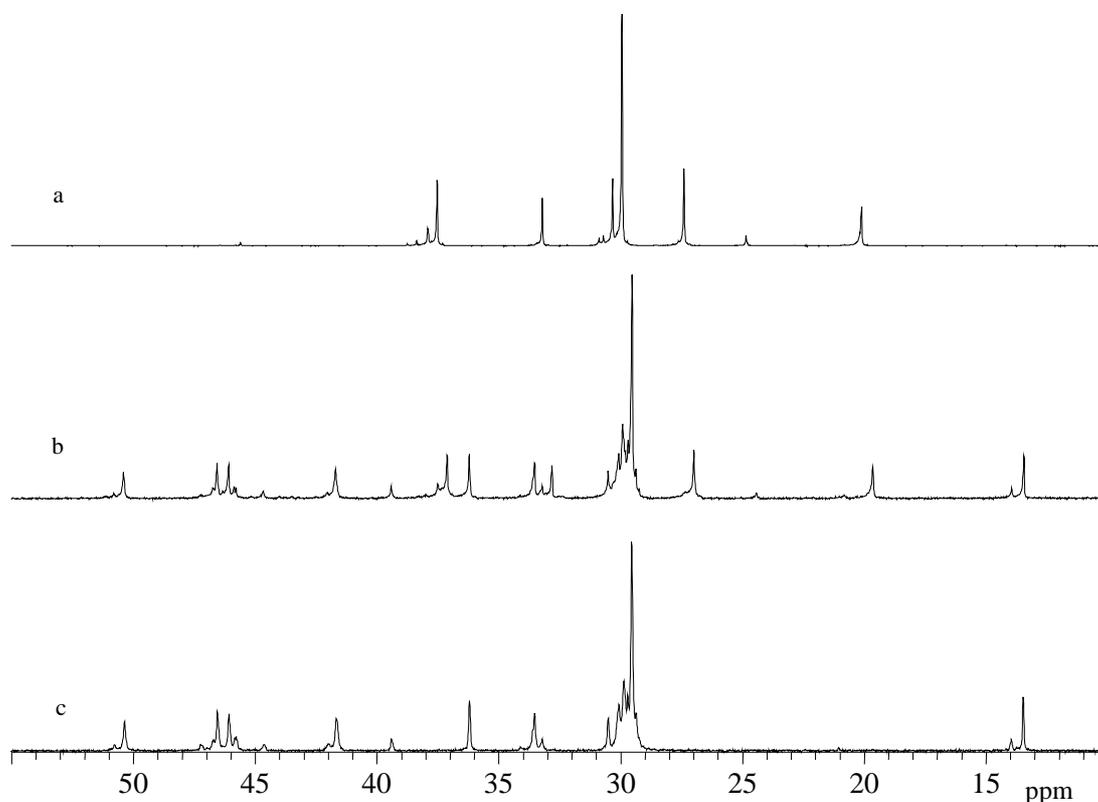


Abbildung 6.2-6 ^{13}C -NMR-Spektren: a Ethen/Propen-Copolymer^[5], b Ethen/Propen/ENB-Terpolymer, c Ethen/ENB-Copolymer

Die Signale des ENBs zeigen im ^1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum auf Grund unterschiedlicher NOEs uneinheitliche Intensitäten. Der Zusatz des Relaxationsreagenzes $\text{Cr}(\text{acac})_3$ brachte keine Vereinheitlichung der Signalintensitäten, auch IGATED-Messungen mit 30 und 50 s Pulsdelay konnten die Differenzen der Signalintensitäten nur verringern, aber nicht beseitigen. Da die geringe Verbesserung in keinem vertretbaren Verhältnis zur erheblich vergrößerten Meßzeit stand, wurden alle Proben ^1H -breitbandenkoppelt vermessen und ein Korrekturfaktor eingeführt. Dieser Korrekturfaktor für das ENB wurde aus dem Vergleich eines ^1H - und eines ^{13}C -NMR-Spektrums derselben Probe ermittelt.

Die Berechnung der Einbauraten erfolgte dann folgendermaßen:

$$1) \frac{I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot 9}{\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}} - I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot F_{\text{Korrektur}}} = A, \frac{I_{19 \rightarrow 23 \text{ ppm}} \cdot 3}{\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}} - I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot F_{\text{Korrektur}}} = B, 1 - A - B = C.$$

$$2) \frac{A}{9} = D, \frac{B}{3} = E, \frac{C}{2} = F.$$

$$3) x_{\text{Ethen}} = \frac{F}{D + E + F}, x_{\text{Propen}} = \frac{E}{D + E + F}, x_{\text{ENB}} = \frac{D}{D + E + F}.$$

Dabei steht $I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}}$ für das Integral des Bereiches 13 bis 15 ppm, entsprechend $I_{19 \rightarrow 23 \text{ ppm}}$ für das Integral des Bereiches 19 bis 23 ppm, $\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}}$ für die Summe aller Integrale im Bereich 0 bis 150 ppm mit Ausnahme des Lock- und Lösungsmittelsignals und $F_{\text{Korrektur}}$ für den zuvor ermittelten Korrekturfaktor. Er beträgt 0,80. Dieser Wert wurde durch Iteration ermittelt, d.h. er wurde so lange variiert, bis die nach dem genannten Verfahren aus einem ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/ENB-Copolymers ermittelten Einbauraten für Ethen und ENB den aus ^1H -NMR-Spektren derselben Probe ermittelten Einbauraten entsprachen. Anschließend wurden einige nach diesem Verfahren bestimmte Einbauraten mit den von der Bayer AG IR-spektroskopisch ermittelten Einbauraten derselben Proben verglichen.

Die Möglichkeit, den Wert der für die ENB-Einbauratenberechnung herangezogenen Integrale und nicht die Gesamtintensität aller Signale zu korrigieren, besteht nur im Fall der Ethen/ENB-Copolymere. Bei Ethen/Propen/ENB-Terpolymeren würden die unterschiedlichen NOEs auf den anderen ENB-Kohlenstoffatomen bei Verwendung dieser Methode die Bestimmung der Propen-Einbaurate, damit auch der Ethen- und letztendlich auch wieder der ENB-Einbaurate verfälschen.

Auch bei den Einbauraten, die für den eingangs dieses Kapitels genannten Standardansatz bei 30 und 60 °C bestimmt wurden, sind die Angaben in der technisch üblichen Einheit, also Massen%, gegeben:

Tabelle 6.2-3 Einbauraten bei der EPDM-Herstellung bei 30 und 60 °C unter Standardbedingungen:

$$X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1, c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l in Toluol}$$

variiertes Strukturelement	Metallocen	#	Einbau	
			(T _{Pol} = 30 °C)	(T _{Pol} = 60 °C)
			X _{Ethen} / X _{Propen} / X _{ENB} [Massen%]	X _{Ethen} / X _{Propen} / X _{ENB} [Massen%]
Cyclopentadienyl- Substituent	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1	50 / 40 / 10	57 / 30 / 13
	[Me ₂ C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl ₂	2	56 / 36 / 8	66 / 28 / 6
	[Me ₂ C(3- ^{iso} PrCp)(Flu)]ZrCl ₂	3	58 / 34 / 8	66 / 26 / 8
	[Me ₂ C(3- ^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	4	66 / 28 / 6	72 / 22 / 6
	[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	5	54 / 40 / 6	61 / 32 / 7
	[Me ₂ C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl ₂	6	60 / 33 / 7	77 / 20 / 3
Brücke	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1	50 / 40 / 10	57 / 30 / 13
	[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	7	51 / 41 / 8	58 / 33 / 9
	[Me ₃ Pen(Flu)]ZrCl ₂	8	38 / 53 / 9	54 / 35 / 11
	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	9	56 / 33 / 11	76 / 16 / 8
	[Ph ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	10	69 / 26 / 5	83 / 14 / 3
Ligandensystem	[Me ₂ Si(Cp) ₂]ZrCl ₂	11	23 / 52 / 25	59 / 15 / 26
	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	9	56 / 33 / 11	76 / 16 / 8
	[Me ₂ Si(Ind)(Flu)]ZrCl ₂	12	77 / 18 / 5	70 / 28 / 2
	[Me ₂ Si(Flu) ₂]ZrCl ₂	13	26 / 73 / 1	71 / 29 / 0
	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Napht)Ind) ₂]ZrCl ₂	14	56 / 41 / 3	n.b.

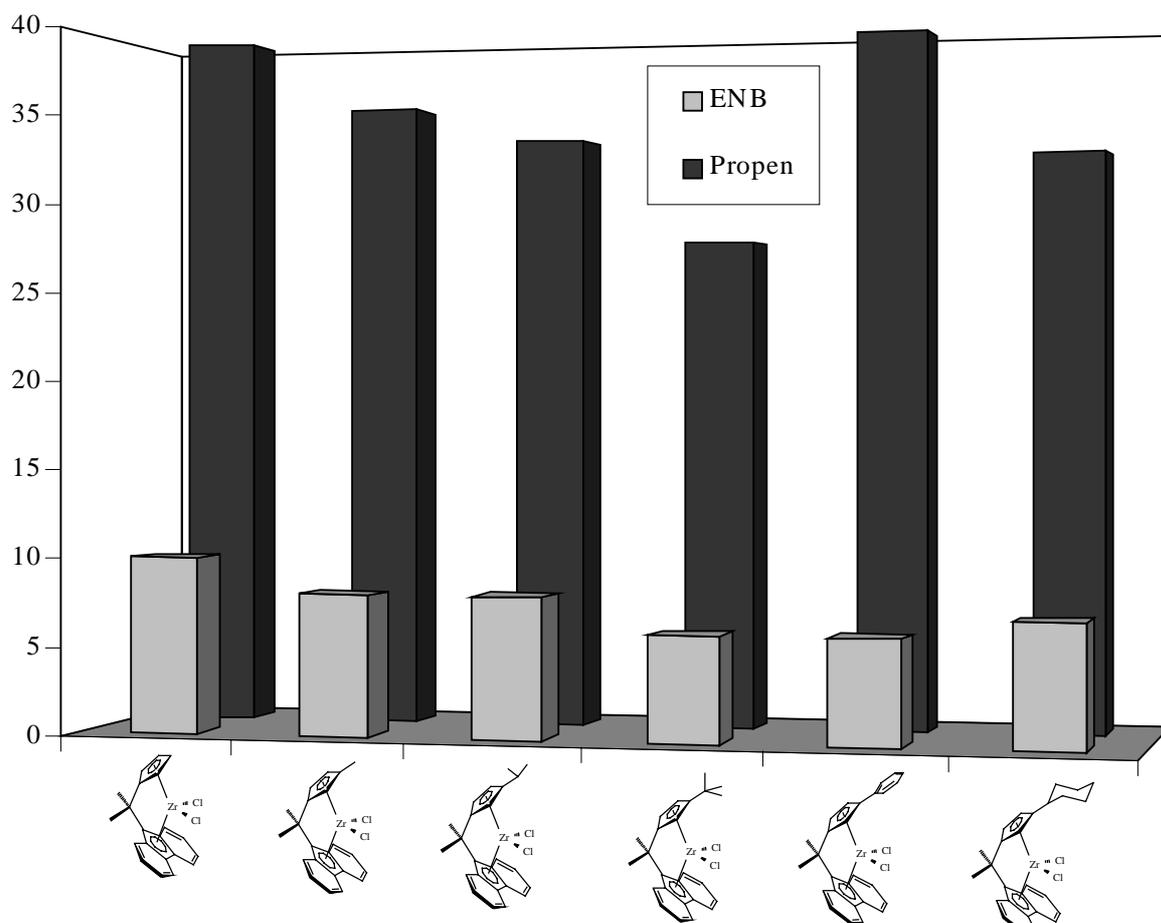
Monomereinbau
 [Massen%]


Abbildung 6.2-7 Einbauraten bei Variation des Cp-Substituenten der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$, Herstellungstemperatur $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Für die Einbauraten an Propen und ENB ergibt sich nach den Daten in Tabelle 6.2-3 folgendes:

Mit wachsender Größe des Alkyliliganden (1 bis 4) sinken, wie in Abbildung 6.2-7 dargestellt, sowohl der Propen- als auch der ENB-Einbau, und zwar im Falle des Propen-Einbaus von 40 auf weniger als 30 Massen% und im Falle des ENB-Einbaus von 10 auf 6 Massen%.

Bemerkenswert ist auch hier die herausragende Stellung, die $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (5) einnimmt; bei Verwendung dieses Metallocens wird ein Produkt erhalten, das bei einer Reaktionstemperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ einen ähnlich hohen Propengehalt aufweist wie das bei Verwendung des unsubstituierten $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1) erhaltene Produkt und bei einer Polymerisationstemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ das entsprechende Produkt in seinem Propengehalt sogar übertrifft.

$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (6) nimmt bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C, dem sterischen Anspruch seines Substituenten entsprechend, sowohl beim Propen- als auch beim ENB-Einbau eine Mittelstellung ein; bei 60 °C werden mit diesem System allerdings die beiden niedrigsten Einbauraten in dieser Reihe von Metallocenen erhalten.

Monomereinbau

[Massen%]

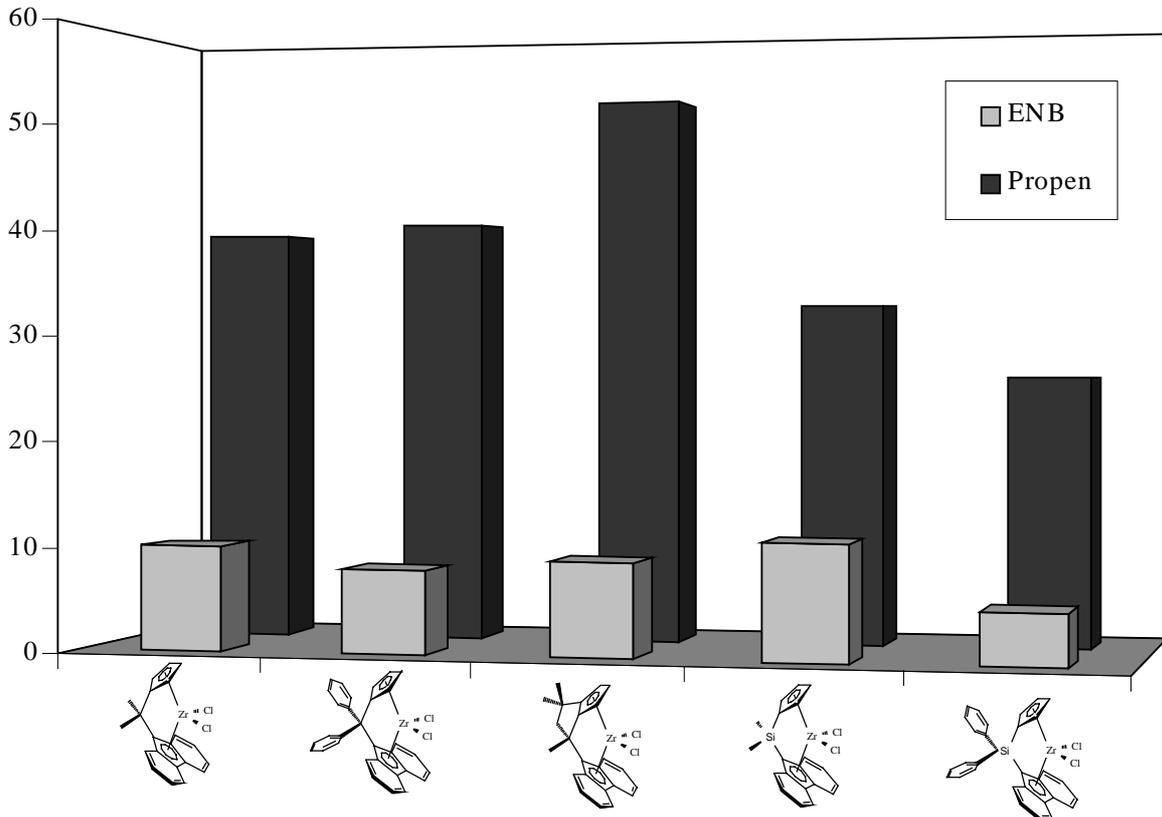


Abbildung 6.2-8 Einbauraten bei Variation der Verbrückung der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$, Herstellungstemperatur 30 °C

Es zeigt sich, daß die Substitution der beiden Methyl-Gruppen in den Brücken von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1) und der Si-analogen Verbindung (9) durch Phenyl-Gruppen einen unterschiedlich starken Effekt haben. Im Falle der methylenverbrückten Systeme (1 und 7) führt die zwei Phenyl-Gruppen tragende Verbindung bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C zu Polymeren, die nahezu identische Propengehalte und etwas geringere ENB-Gehalte aufweisen als die mit dem zwei Methyl-Gruppen tragenden Metallocen hergestellten. Im Falle der silylverbrückten Verbindungen (9 und 10) führt der Austausch der zwei Methyl- durch Phenyl-Gruppen zu einem niedrigeren Propeneinbau und zu einer Verringerung des ENB-Gehaltes um mehr als die Hälfte.

Die höchsten Propen-Einbauraten in dieser Reihe erhält man bei Verwendung von $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, mit welchem sowohl bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C als auch bei einer von 60 °C Produkte erhalten werden, die mit 9 bzw. 11 Massen% außerdem noch sehr gute ENB-Einbauraten aufweisen.

Monomereinbau

[Massen%]

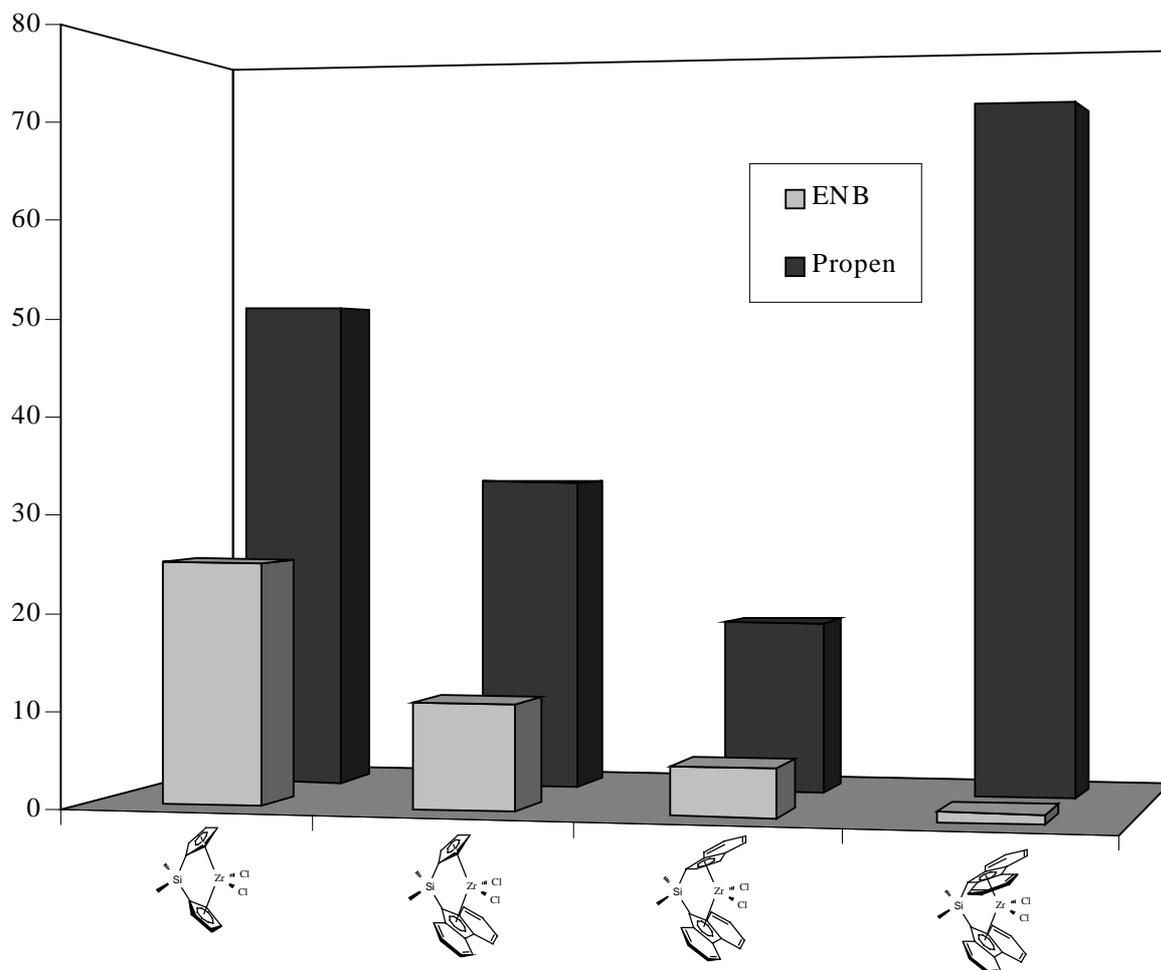


Abbildung 6.2-9 Einbauraten bei Variation des Ligandensystems der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$, Herstellungstemperatur 30 °C

Wie man den Daten der Tabelle 6.2-3, sowie den Abbildungen 6.2-9 und 6.2-10 entnehmen kann, nimmt der ENB-Einbau sowohl bei 30 °C als auch bei 60 °C Polymerisationstemperatur mit wachsender Größe des Ligandensystems deutlich ab. So sinkt der ENB-Gehalt der bei 30 °C hergestellten EPDMs von 25 Massen% bei Verwendung des Biscyclopentadienyl-Systems (11) über 11 Massen% bei Verwendung des Cyclopentadienyl-Fluorenyl-Systems (9) auf Werte von 5 bzw. 1 Massen% bei Verwendung der sterisch anspruchsvollen Metallocene $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (12) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (13). Dieser Einbruch im ENB-Einbau

ist bei höherer Polymerisationstemperatur noch ausgeprägter, - hier geht der ENB-Gehalt von 26 Massen% bei Verwendung des Biscyclopentadienyl-Systems auf einen Wert von weniger als 1 Massen% bei Verwendung des Bisfluorenyl-Systems zurück.

Für den Propen-Gehalt der resultierenden Polymere ergibt sich kein einheitlicher Trend. Betrachtet man die EPDM-Herstellung bei 30 °C, so stellt man für den Propen-Einbau bei Verwendung der Systeme mit Biscyclopentadienyl-, Cyclopentadienyl-Fluorenyl- und Indenyl-Fluorenylliganden denselben Trend fest wie für den ENB-Einbau. Das Bisfluorenyl-System allerdings zeigt einen sehr hohen Propen-Einbau. Bei einer Herstellungstemperatur von 60 °C ergeben sich für den Propen- und den ENB-Einbau gegenläufige Trends: Während der ENB-Gehalt der EPDMs wie beschrieben mit wachsendem sterischen Anspruch des Ligandensystems abnimmt, steigt der Propen-Gehalt an.

Die extrem niedrigen ENB-Gehalte, die bei Verwendung des Bisfluorenyl-Systems realisiert werden, lassen dieses System für einen Einsatz in der Technik ebenso ungeeignet erscheinen, wie das Bisindenyl-System *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO. Dieses ist für die Copolymerisation von Ethen und Propen zwar hervorragend geeignet, handelt es sich doch um eine fast ideale Copolymerisation, d.h. beide Monomere werden fast in dem Verhältnis, in dem sie im Ansatz vorliegen, auch eingebaut (s. Kap. 5.5), - als Terpolymerisationskatalysator ist es dennoch nicht geeignet, da ENB fast gar nicht eingebaut wird und die Aktivität auf einen Wert von 530 kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l) absinkt.

Monomereinbau

[Massen%]

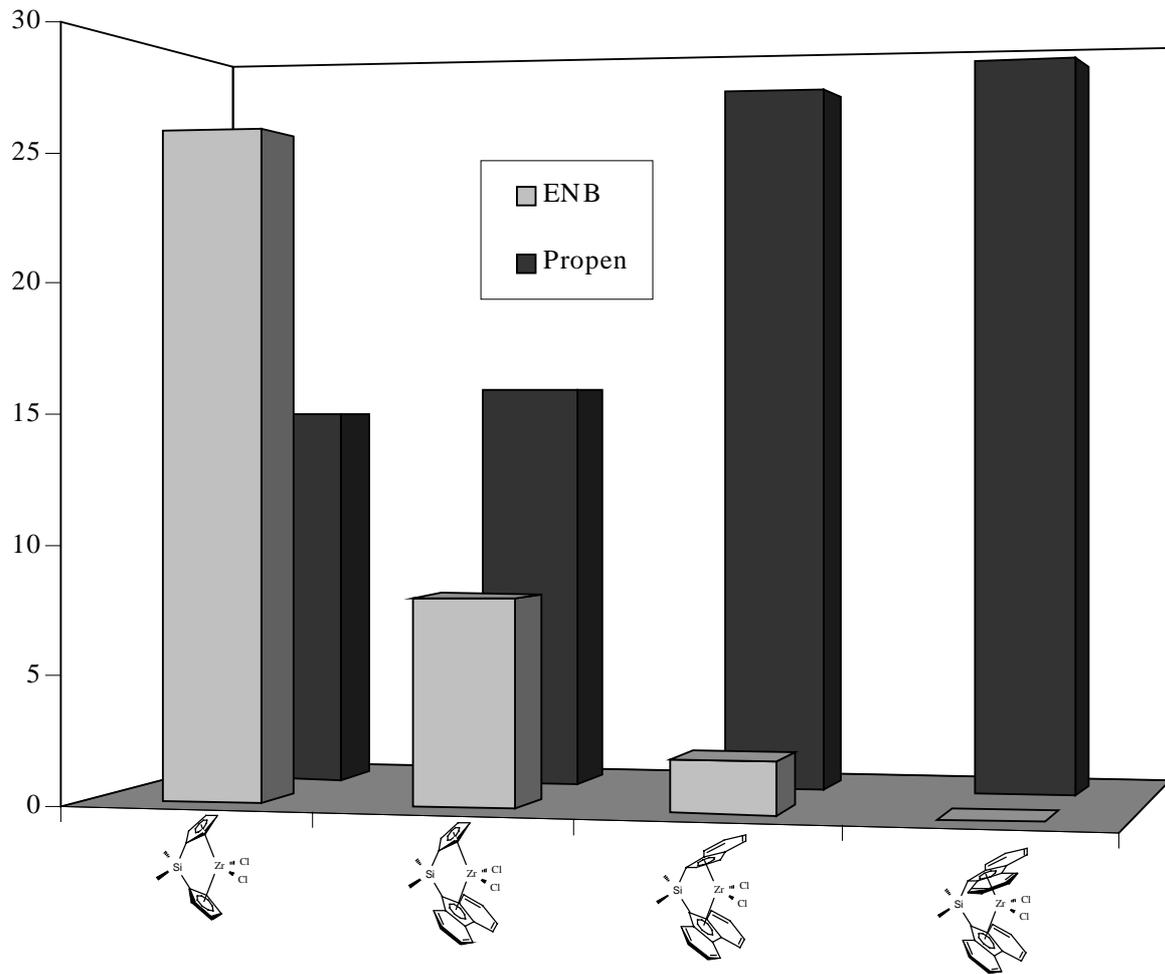


Abbildung 6.2-10 Einbauraten bei Variation des Ligandensystems der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$, Herstellungstemperatur $60 \text{ }^\circ\text{C}$

6.2.3 Molmassen

Für gute Produkteigenschaften als Grundlage industrieller Anwendung sind möglichst hohe Molmassen ($M_n > 100000$ g/mol) erforderlich. Bei der Auswahl des besten Katalysatorsystems ist deshalb besonders darauf zu achten, daß die entstehenden Polymere hohe Molmassen aufweisen.

Tabelle 6.2-4 Molmassen bei der EPDM-Herstellung bei 30 und 60 °C unter Standardbedingungen:

$X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1$ mol/l in Toluol

variiertes Strukturelement	Metallozen	#	Molmasse M_n	Molmasse M_n
			($T_{\text{Pol}} = 30$ °C) [g/mol]	($T_{\text{Pol}} = 60$ °C) [g/mol]
Cyclopentadienyl- Substituent	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	1	12000	15000
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	2	19000	20000
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	3	38000	48000
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	4	48000	62000
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	5	16000	18000
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	6	30000	35000
Brücke	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	1	12000	15000
	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	7	49000	57000
	$[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	8	72000	46000
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	9	121000	187000
	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	10	133000	172000
Ligandensystem	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	11	3000	4900
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	9	121000	187000
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	12	46000	53000
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$	13	59000	86000
	<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}$ $(1\text{-Naphthyl})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	14	42000	n.b.

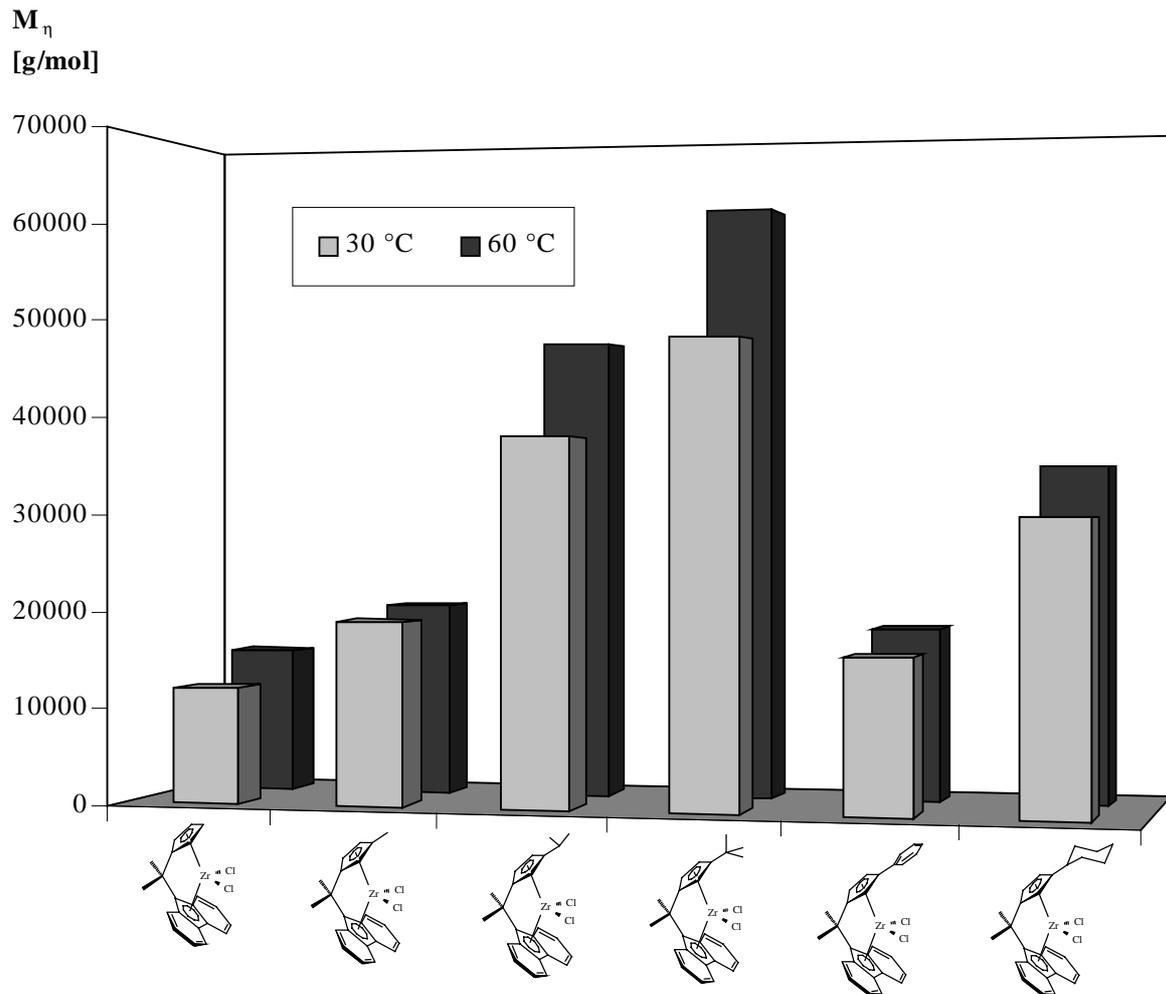


Abbildung 6.2-11 Molmassen bei Variation des Cp-Substituenten der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

Wie man den Daten der Tabelle 6.2-4 und Abbildung 6.2-11 entnehmen kann, steigen die Molmassen der erhaltenen EPDMs mit wachsender Größe des Alkyl-Substituenten am Cyclopentadienylring des Metallocens an. So steigen die Molmassen von 12000 g/mol bei Verwendung des unsubstituierten $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1) auf 48000 g/mol bei Verwendung der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung (4).

Bei Verwendung der aryl-substituierten Verbindung (5) fällt auf, daß die erhaltenen EPDMs ähnlich geringe Molmassen aufweisen wie die mit dem unsubstituierten System hergestellten, und auch die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (6) hergestellten EPDMs haben Molmassen, die denen der mit den methyl- bzw. *iso*propyl-substituierten Verbindungen (2) bzw. (3) produzierten Polymere entsprechen.

Die bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C hergestellten EPDMs besitzen grundsätzlich höhere Molmassen als die bei 30 °C hergestellten. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, werden bei höheren Reaktionstemperaturen doch üblicherweise Produkte mit

niedrigeren Molmassen erhalten. In diesem Fall werden allerdings Polymere unterschiedlicher Zusammensetzungen, resultierend aus identischen Ansatzzusammensetzungen, aber unterschiedlichen, temperaturabhängigen Chemoselektivitäten der einzelnen Metallocene, verglichen. Da die bei 60 °C hergestellten EPDMs alle deutlich weniger Propen und ENB als ihre bei 30 °C hergestellten Pendanten enthalten, liegen ihre Molmassen höher.

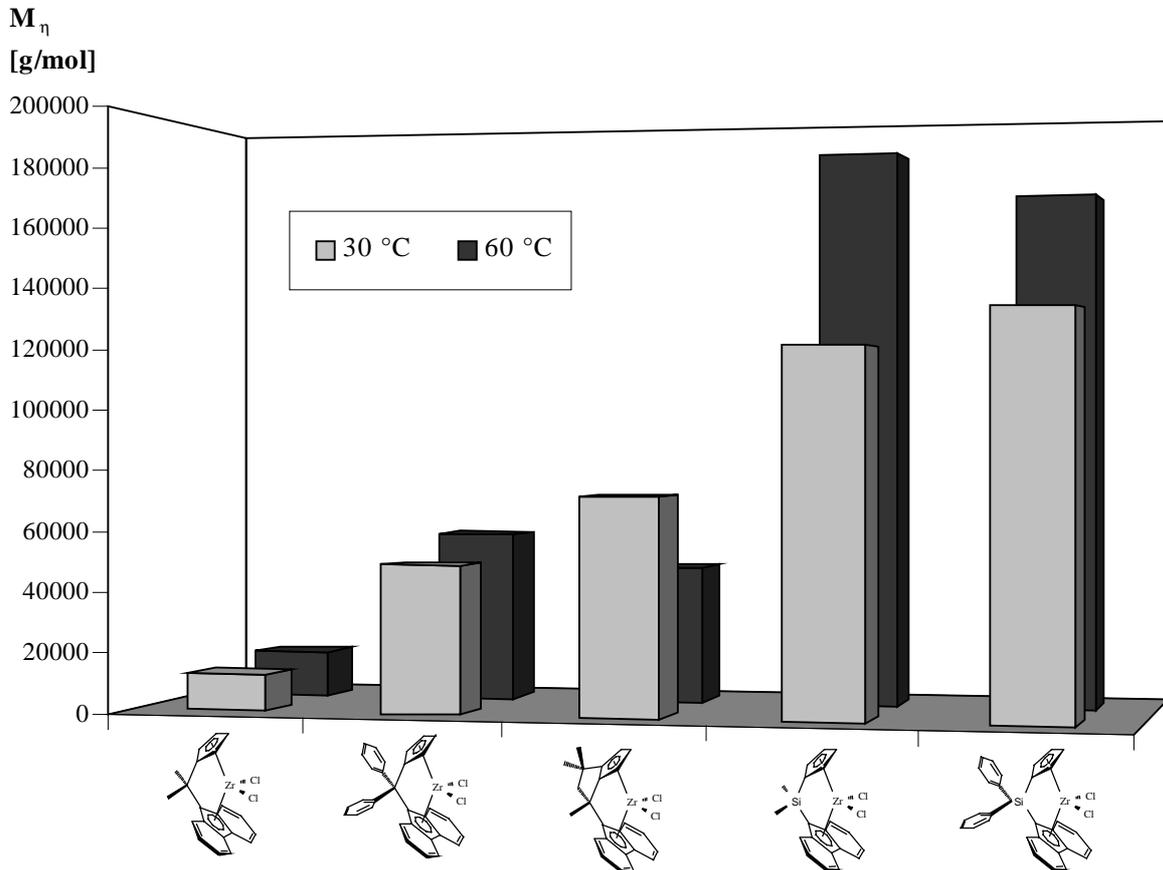


Abbildung 6.2-12 Molmassen bei Variation der Verbrückung der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

Betrachtet man den Einfluß der Brücke des Metallocens auf die Molmasse der resultierenden EPDMs, wie es Abbildung 6.2-12 zeigt, so stellt man fest, daß die Brücke des Metallocens den größten Einfluß aller untersuchten Strukturelemente besitzt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C kann die Molmasse ausgehend von der isopropylidenverbrückten Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ durch Austausch der Methyl-Gruppen in der Brücke durch Phenyl-Gruppen um den Faktor vier erhöht werden.

Eine Erhöhung um den Faktor sechs und damit eine Molmasse, die an den Bereich technisch anwendbarer Produkte heranreicht, ergibt sich, wenn die pentalenartig-verbrückte Verbindung (8) eingesetzt wird.

Den größten Effekt mit einem Faktor von 10 erzielt man beim Übergang von der methylen- zur silyl-Verbrückung. Die hier erhaltenen Produkte liegen mit Molmassen von 121000 bzw. 133000 g/mol bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bzw. $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ im Bereich technischer Anwendbarkeit. Bemerkenswert ist außerdem, daß der Übergang zum zwei Phenyl- statt zwei Methyl-Gruppen tragenden System bei Silyl-Verbrückung einen deutlich geringeren Effekt hat als bei Methylen-Verbrückung.

Bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C liegen die Molmassen der EPDMs aus den oben beschriebenen Gründen über denen der bei 30 °C hergestellten. Eine Ausnahme bilden die mit dem pentalenartig verbrückten Metallocen (8) hergestellten EPDMs. Bei diesen ist allerdings auch ein Anstieg des ENB-Einbaus bei höherer Polymerisationstemperatur zu beobachten.

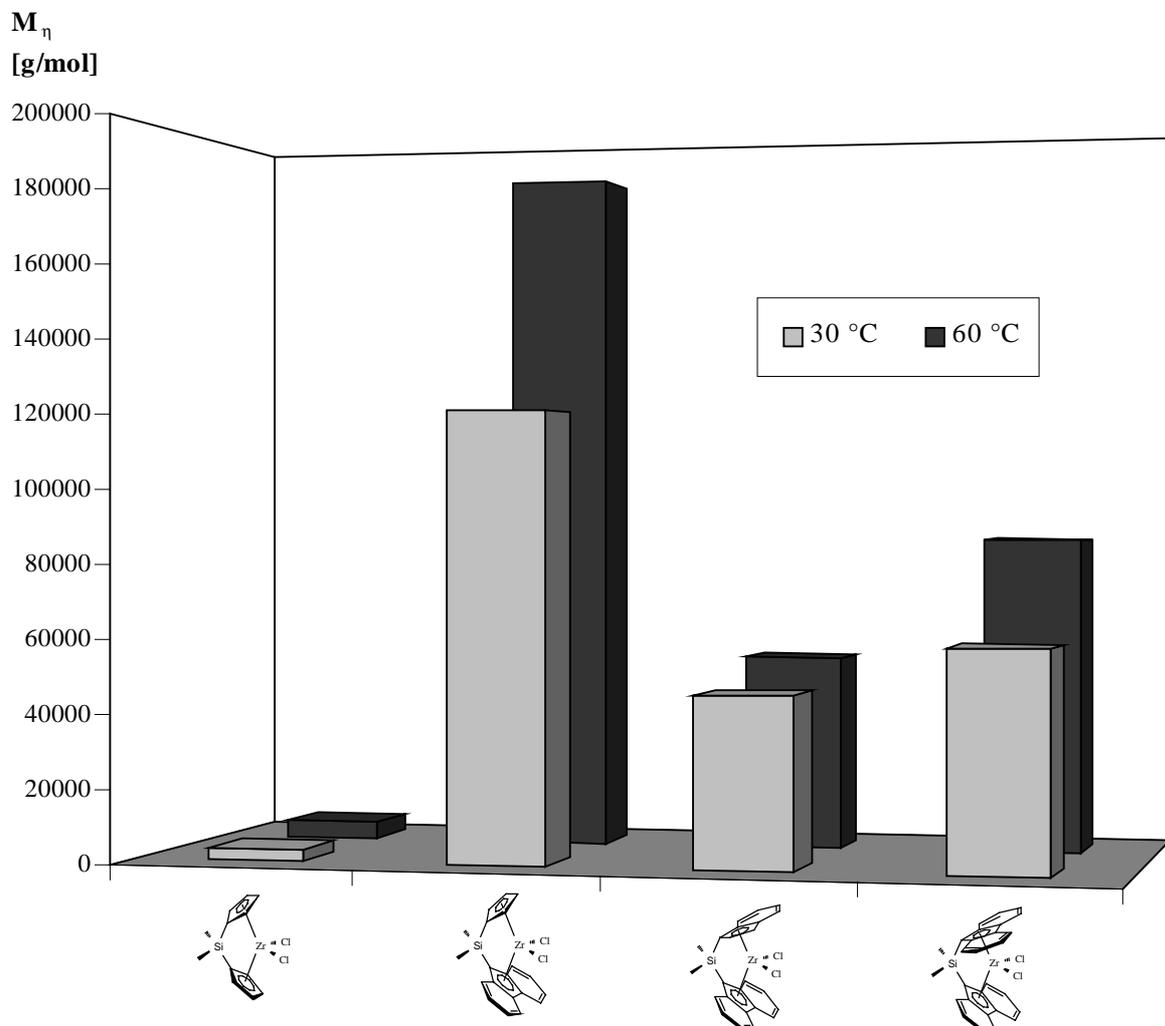


Abbildung 6.2-13 Molmassen bei Variation des Ligandensystems der Metallocene in der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen: $X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$

Wie man der Abbildung 6.2-13 entnehmen kann, führt eine Silyl-Verbrückung aber nicht zwangsweise zu hohen Molmassen. Bei Verwendung des Biscyclopentadienyl-Systems z.B. ergeben sich ähnlich niedrige Molmassen, wie schon bei der Ethen/Propen-Copolymerisation (s. Kap. 5.6), und auch bei Verwendung der anderen silyl-verbrückten Systeme mit dem ENB-Einbau hinderlicher Ligandenstruktur – Indenyl-Fluorenyl und Bisfluorenyl- ergeben sich nur Molmassen, die unterhalb der für technische Anwendungen geforderten 100000 g/mol liegen.

6.2.4 Schmelztemperaturen und –enthalpien sowie Glasübergangstemperaturen

Die meisten technisch eingesetzten EPDMs sind amorph. EPDMs mit kristallinen Anteilen, hervorgerufen durch die bei hohen Ethengehalten und Temperaturen unter 100 °C auftretenden kristallinen Domänen, die als eine physikalische Vernetzung aufgefaßt werden können, finden ebenfalls Verwendung. Sie zeichnen sich neben einer bis um den Faktor zehn höheren green strength durch höhere Härte, Formbeständigkeit und Bruchfestigkeit aus und werden entweder einzeln oder als Blend-Komponente eingesetzt, wenn, wie beim Spritzgießen oder Extrudieren, solche Eigenschaften gewünscht sind^[191]. Da die bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C hergestellten EPDMs alle deutlich ethenreicher sind als die bei gleichen Ansatzzusammensetzungen bei 30 °C hergestellten, ist bei jenen eher mit kristallinen Anteilen zu rechnen.

Außer durch hohe Ethengehalte können Kristallinitäten auch durch große iso- bzw. syndiotaktische Propenanteile hervorgerufen werden, wenn diese in hinreichend großen Blöcken lokalisiert sind. Die erhaltenen Schmelztemperaturen sind in Tabelle 6.2-5 aufgeführt.

Die untere Temperaturgrenze für den Einsatz eines EPDMs als Elastomer ist durch die Glasübergangstemperatur gegeben. Um einen möglichst großen Einsatzbereich des Werkstoffes zu erhalten, sollte diese also möglichst niedrig liegen, wobei mit konventionellen Vanadiumkatalysatoren hergestellte EPDMs den mit Metallocenkatalysatoren hergestellten in ihrer Kälteflexibilität überlegen sind^[192]. Um der gerade von der Automobilindustrie als dem Hauptabnehmer von EPDMs gestellten grundlegenden Forderung nach universeller Einsetzbarkeit im Freien zu genügen, sind Glasübergangstemperaturen von -60 °C wünschenswert, werden aber im Bereich der technisch interessanten Polymerzusammensetzungen nicht erreicht. Die erhaltenen Glasübergangstemperaturen sind ebenfalls in Tabelle 6.2-5 aufgeführt.

Tabelle 6.2-5 Schmelztemperaturen, -enthalpien und Glasübergangstemperaturen bei der EPDM-Herstellung unter Standardbedingungen bei 30 und 60 °C:

$X_{\text{Ethen}}/X_{\text{Propen}}/X_{\text{ENB}} = 0,3/0,6/0,1$, $c_{\text{GesamtMonomer}} = 1 \text{ mol/l}$ in Toluol

variiertes Strukturelement	Metallocen	#	T_m ΔH_m T_g ($T_{\text{Pol}} = 30 \text{ °C}$)			T_m ΔH_m T_g ($T_{\text{Pol}} = 60 \text{ °C}$)		
			[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]
Cyclopentadienyl- Substituent	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	1	a	-	-42	81	1	-42
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	2	a	-	-47	a	-	-45
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	3	a	-	-46	a	-	-36
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	4	a	-	-34	92	1	-36
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	5	a	-	-51	a	-	-47
	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	6	a	-	-46	a	-	-35
Brücke	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	1	a	-	-42	81	1	-42
	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	7	a	-	-44	-9	2	-39
	$[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	8	63	2	-42	78	3	-36
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	9	26	5	-45	55	28	-22
	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	10	8	10	-48	102	36	-28
Ligandensystem	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	11	a	-	-14	12	15	-35
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	9	26	5	-45	55	28	-22
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	12	a	-	-35	a	-	-49
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$	13	a	-	-55	11	16	-53
	<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}$	14	a	-	-52	n.b.		
	$(1\text{-Naphtyl})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$							

Der oben beschriebene Trend in bezug auf die zu erwartende Kristallinität bestätigt sich, wie man den Daten der Tabelle 6.2-5 entnehmen kann.

Bei Polymeren mit hinreichend hohen Molmassen und gleichen Zusammensetzungen ergeben sich unterschiedliche Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Mikrostruktur (s. Kap. 5.7). Da die hier hergestellten EPDMs in den meisten Fällen aber nicht über identische Zusammensetzungen und hinreichend hohe Molmassen verfügen, kann eine Diskussion, in welchem Umfang die Glasübergangstemperaturen von der jeweiligen Mikrostruktur der Polymere abhängen, nicht geführt werden.

Es zeigt sich aber, daß alle EPDMs, die technisch interessante Zusammensetzungen aufweisen, auch im Bereich $T_g < -40 \text{ °C}$ liegen.

6.3 Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationen mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

An Hand der in Kap. 6.2 dargestellten Versuche wurde das beste System ausgesucht, um Reaktionen im gesamten Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationsbereich durchzuführen. Die Wahl fiel auf $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, da dieses neben $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das einzige untersuchte Metallocen ist, welches in Kombination mit MAO EPDMs mit für technische Anwendungen hinreichend hohen Molmassen herstellt. Da es insbesondere auch in der Ethen/Propen-Copolymerisation deutlich aktiver ist und Polymere mit noch höheren Molmassen produziert als es das System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ vermag, wurde es diesem trotz des etwas schlechteren Einbauverhaltens bezüglich Propen und ENB vorgezogen.

6.3.1 Aktivitäten

Für den Einsatz von Metallocenen in der technischen EPDM-Herstellung ist neben der Forderung nach guten Produkteigenschaften der Polymere vor allem die Aktivität des Katalysators von Interesse. Bei den Polymerisationen im gesamten Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationsbereich fiel auf, daß dieses Metallocen, wie auch andere, bei sehr hohen ENB-Gehalten im Ansatz zur Deaktivierung neigt. Da aber, um technisch relevante Polymerzusammensetzungen zu erhalten, nur geringe Mengen ENB vorgelegt werden müssen, ist diese Eigenschaft der Metallocene von untergeordnetem Interesse. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten untereinander sind in Tabelle 6.3-1 und Abbildung 6.3-1 die Maximalaktivitäten angegeben.

Tabelle 6.3-1 Aktivitäten in der Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Ethen}	X_{Propen}	X_{ENB}	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$]
1	0	0	20300
0,8	0,2	0	68100
0,8	0	0,2	99600
0,6	0,4	0	265000
0,6	0,2	0,2	59700
0,6	0	0,4	24100
0,5	0,4	0,1	95300
0,4	0,6	0	158000
0,4	0,4	0,2	11900
0,4	0,2	0,4	10700
0,4	0	0,6	4360
0,3	0,6	0,1	64400
0,2	0,8	0	96700
0,2	0,6	0,2	5790
0,2	0,4	0,4	2400
0,2	0,2	0,6	7270
0,2	0	0,8	20
0,1	0,9	0	20500
0,1	0,8	0,1	8730
0,1	0,1	0,8	850
0,1	0	0,9	130
0,05	0,95	0	7650
0,05	0,05	0,9	290
0,05	0	0,95	220
0,025	0,025	0,95	< 10
0,02	0,98	0	6770
0,01	0,99	0	3300
0	1	0	1350
0	0,8	0,2	70
0	0,6	0,4	310
0	0,4	0,6	< 10
0	0,2	0,8	< 10
0	0,1	0,9	< 10
0	0,05	0,95	< 10
0	0	1	< 10

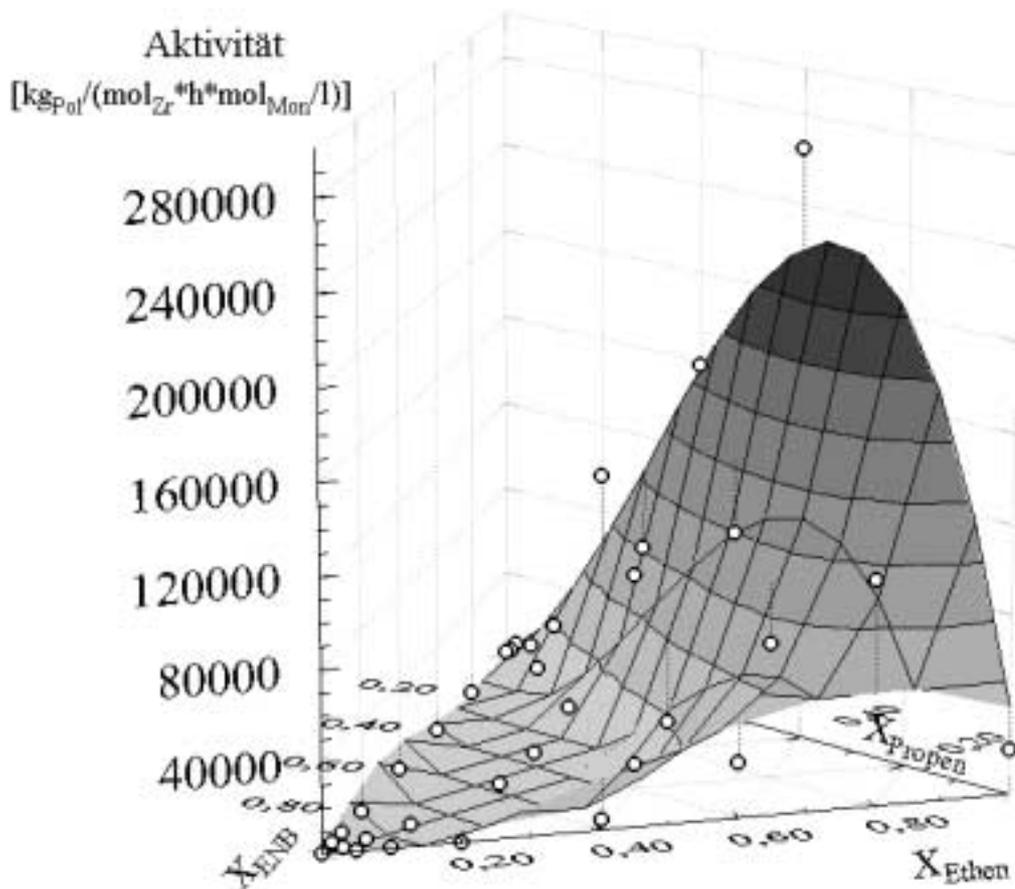


Abbildung 6.3-1 Aktivitäten in der Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Wie man den Daten der Tabelle 6.3-1 und Abbildung 6.3-1 entnehmen kann, ergibt sich für das Katalysatorsystem $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ folgendes Aktivitätsprofil:

Ausgehend von der Ethen-Homopolymerisation, für die eine Aktivität von $20000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ erhalten wird, steigt die Aktivität bei Zusatz von Propen zunächst an. Wie eine Betrachtung der molaren Aktivitäten zeigt, handelt es sich hierbei um einen echten Comonomereffekt, d.h. um eine beschleunigte Insertion der Ethen-Monomere bei Anwesenheit eines höheren α -Olefins. Im Bereich der Ethen/ENB-Copolymerisation ist ein derartiger Effekt nicht zu beobachten, - die Aktivität nimmt von der Ethen-Homopolymerisation zur ENB-Homopolymerisation hin stetig ab. In der Ethen/Propen-Copolymerisation fällt die Aktivität nach Durchlaufen der Maximalaktivität von $260000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$, bei einem Molenbruch Ethen von ca. 0,6 im Ansatz, in Richtung der Propen-Homopolymerisation stetig ab. Für die Propen-Homopolymerisation wird eine Aktivität von $1300 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ erreicht. Ausgehend von diesem Wert

fällt die Aktivität entlang der Propen/ENB-Copolymerisations-Achse weiter ab und erreicht ein Minimum in der ENB-Homopolymerisation mit einem Wert $< 10 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$. Geht man von dem Maximalwert der Ethen/Propen-Copolymerisation aus in Richtung ENB-Homopolymerisation, so stellt man fest, daß die Aktivität im gesamten Terpolymerisationsbereich abnimmt, wobei der größte Aktivitätseinbruch bereits bei geringen Mengen ENB im Ansatz auftritt.

In der Technik finden nur EPDMs mit geringen ENB-Gehalten (bis 10 Massen%) Verwendung, die Abnahme der Aktivität wirkt sich daher kaum aus: die Ansatzzusammensetzungen zur Herstellung derartiger Produkte finden sich in dem Maximum der Aktivität.

6.3.2 Einbauraten

Die Einbauraten für technische Produkte liegen für Propen bei 20 – 50 Massen% und bei 0 – 10 Massen% für ENB. Das entspricht bis zu 45 Mol% Propen und bis zu 3 Mol% ENB.

Tabelle 6.3-2 Einbauraten in der Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

X_{Ethen}	X_{Propen}	X_{ENB}	X_{Ethen}	X_{Propen}	X_{ENB}
1	0	0	1	0	0
0,8	0,2	0	0,95	0,05	0
0,8	0	0,2	0,978	0	0,022
0,6	0,4	0	0,905	0,095	0
0,6	0,2	0,2	0,942	0,04	0,018
0,6	0	0,4	0,946	0	0,054
0,5	0,4	0,1	0,886	0,1	0,014
0,4	0,6	0	0,814	0,186	0
0,4	0,4	0,2	0,834	0,131	0,035
0,4	0,2	0,4	0,868	0,066	0,066
0,4	0	0,6	0,889	0	0,111
0,3	0,6	0,1	0,788	0,199	0,013
0,2	0,8	0	0,68	0,32	0
0,2	0,6	0,2	0,746	0,219	0,035
0,2	0,4	0,4	0,715	0,182	0,103
0,2	0,2	0,6	0,651	0,168	0,181
0,2	0	0,8	0,787	0	0,213
0,1	0,9	0	0,533	0,467	0
0,1	0,8	0,1	0,599	0,375	0,026
0,1	0,1	0,8	0,423	0,134	0,443
0,1	0	0,9	0,599	0	0,401
0,05	0,95	0	0,391	0,609	0
0,05	0,05	0,9	0,273	0,038	0,688
0,05	0	0,95	0,389	0	0,611
0,025	0,025	0,95	0,193	0,020	0,787
0,02	0,98	0	0,227	0,773	0
0,01	0,99	0	0,14	0,86	0
0	1	0	0	1	0
0	0,8	0,2	0	0,831	0,169
0	0,6	0,4	0	0,758	0,242
0	0,4	0,6	0	0,704	0,296
0	0,2	0,8	0	0,635	0,365
0	0,1	0,9	0	0,562	0,438
0	0,05	0,95	0	0,495	0,505
0	0	1	0	0	1

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Einbauraten der verschiedenen Monomere bezogen auf die Ansatzzusammensetzung dargestellt. Daten und Diagramme zeigen, daß für $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ folgendes Einbauverhalten der Monomere vorliegt: Auf Basis der Stoffmengenanteile, wie sie die Abbildung 6.3-2, Abbildung 6.3-3, Abbildung 6.3-4 zeigen, ergibt sich eine deutliche Dominanz des Etheneinbaus. Ethen ist stets in höheren Anteilen im Polymer zu finden als im Ansatz, es läßt aber auch den Einbau der anderen Monomere – bei entsprechendem Überschuß dieser – zu. Im Falle der Ethen/Propen-Copolymerisation gelingt dies sehr gut, auch das Propen-Homopolymer ist darstellbar, im Falle der Ethen/ENB-Copolymerisation allerdings werden nur Copolymere erhalten, die weniger als 50 mol% ENB enthalten, das ENB-Homopolymer ist nur in sehr geringen Ausbeuten erhältlich.

Die Ethen-Einbauraten entlang der Variation der Stoffmengenanteile im Ansatz bei der Ethen/ENB-Copolymerisation und der Ethen/Propen-Copolymerisation fallen erst bei sehr hohen Comonomeranteilen ab.

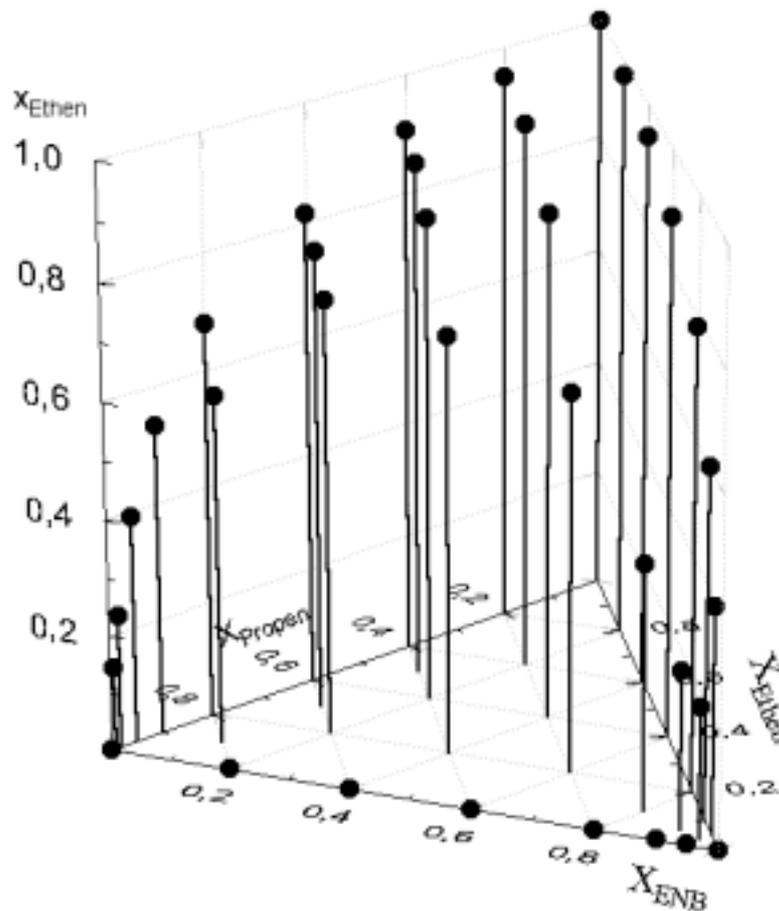


Abbildung 6.3-2 Ethen-Einbau in der Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bezogen auf die Ansatzzusammensetzung

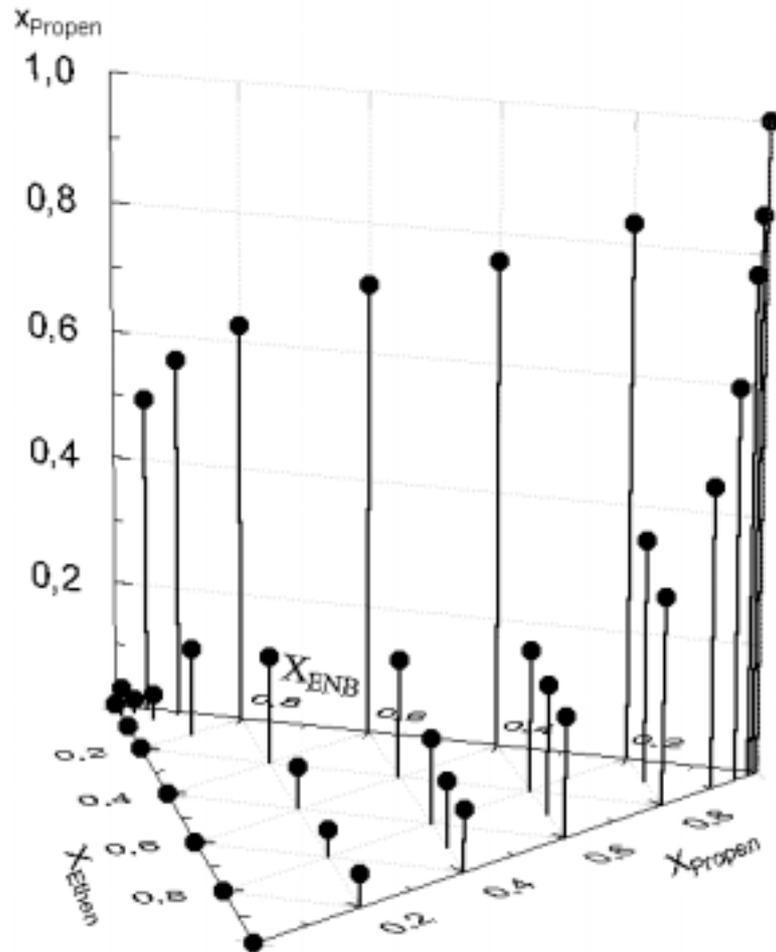


Abbildung 6.3-3 Propen-Einbau in der Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bezogen auf die Ansatzzusammensetzung

Propen wird im Propen/ENB-Copolymerisationsbereich auch bei relativ geringen Anteilen im Ansatz sehr gut eingebaut. Erst bei sehr hohen ENB-Anteilen wird praktisch kein Propen mehr eingebaut. Ganz anders ist das Verhalten entlang der Ethen/Propen-Copolymerisation. Hier sinkt der Anteil des eingebauten Propens schon bei geringen Anteilen von Ethen im Ansatz stark ab.

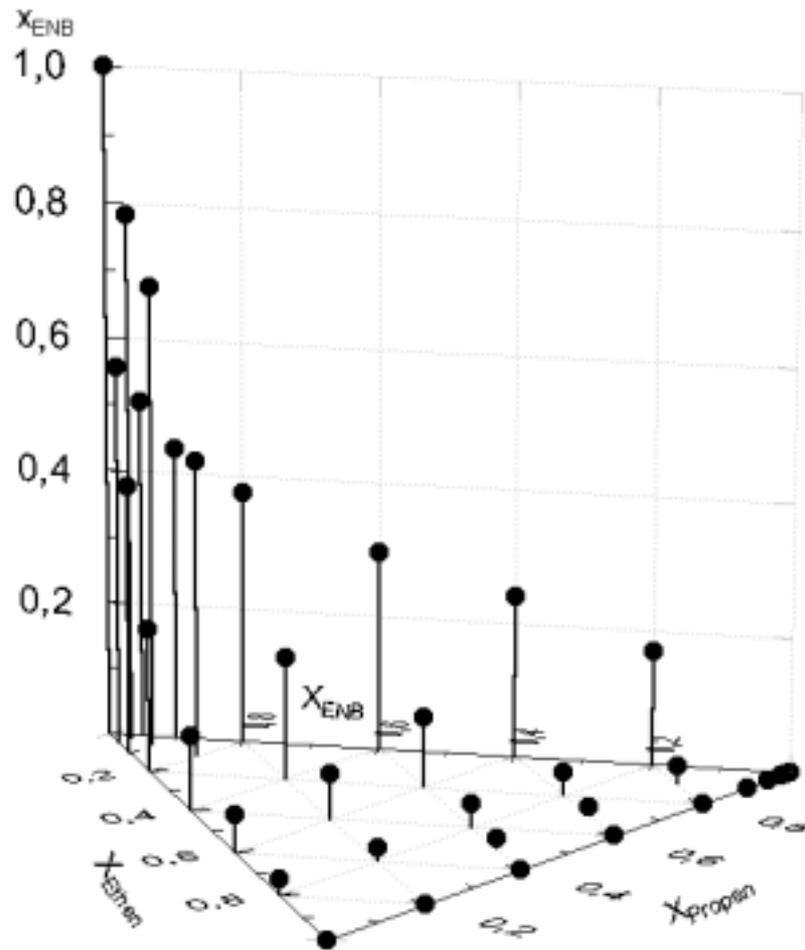


Abbildung 6.3-4 ENB-Einbau in der Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bezogen auf die Ansatzzusammensetzung

ENB wird nur bei sehr hohen Anteilen im Ansatz auch verstärkt in das Polymer eingebaut. Sobald Ethen oder Propen als Comonomer vorhanden sind, sinkt der ENB-Einbau drastisch. Dieser Effekt ist bei Anwesenheit von Ethen viel stärker ausgeprägt als bei Propen.

Technisch interessante Polymerzusammensetzungen finden sich bei Stoffmengenanteilen von 0,5 bis 0,8 Propen und bis zu 0,2 ENB im Ansatz.

6.3.3 Molmassen

Eine Übersicht über die ermittelten Molmassen gibt Abbildung 6.3-5.

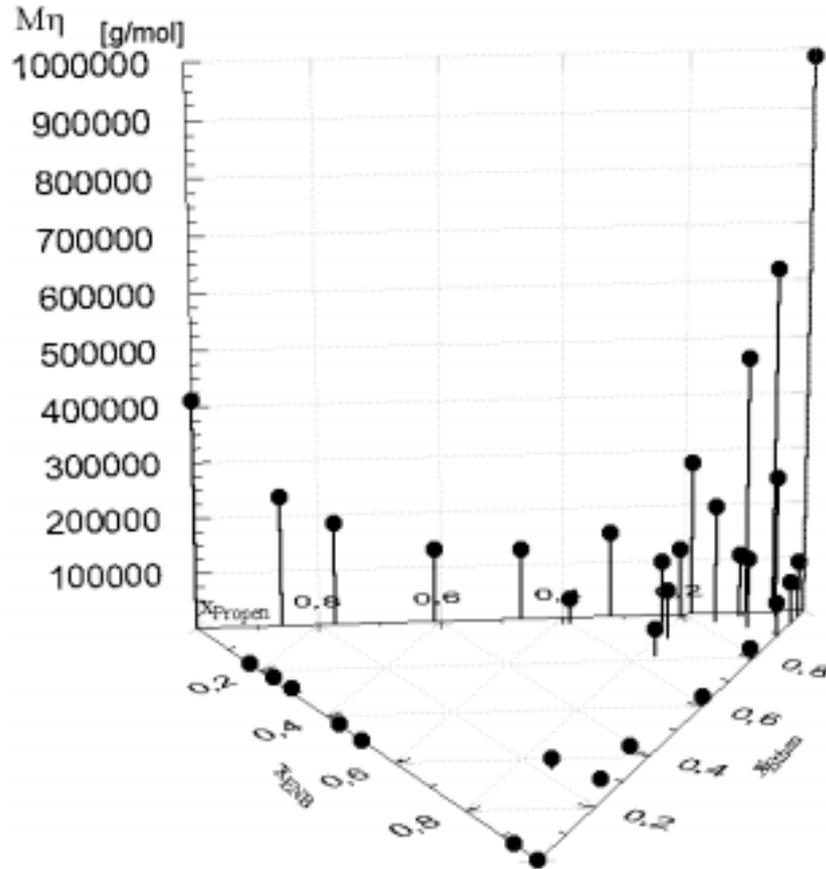


Abbildung 6.3-5 Molmassen bezogen auf die Stoffmengenanteile der Monomere im Polymer -
Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Wie man Abbildung 6.3-5 entnehmen kann, zeigen sich für die Molmasse in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymers verschiedene Tendenzen.

Den höchsten Wert für das Viskositätsmittel der Molmasse erhält man für das Ethen-Homopolymer, M_n beträgt hier 987000 g/mol. Mit zunehmendem Propengehalt im Polymer sinkt die Molmasse auf Werte um 126000 g/mol (156000 g/mol nach der von Scholte et al.^[193] vorgeschlagenen Korrektur) ab und steigt dann zum Polypropen hin wieder auf 409000 g/mol (615000 g/mol) an. In der Ethen/ENB-Copolymerisation sinkt die Molmasse mit steigendem ENB-Gehalt im Polymer ebenfalls ab. Dabei werden deutlich niedrigere Werte für die Molmasse erhalten, als bei den entsprechenden Ethen/Propen-Copolymeren. Dieser Effekt ist schon bei geringen Comonomergehalten sehr deutlich.

Auf Seiten der Propen/ENB-Copolymere erniedrigt sich die Molmasse bereits bei geringen ENB-Gehalten in Ansatz bzw. Polymer erheblich. Hier wurden die geringsten Molmassen überhaupt detektiert.

Im Bereich der Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationen ergibt sich eine den verschiedenen Copolymerisationen entsprechende Tendenz. Ausgehend von der Ethen- und der Propen-Homopolymerisation fällt die Molmasse ab. Dabei ist der Abfall in der Nähe der Propen/ENB-Copolymerisationen am deutlichsten ausgeprägt, - im restlichen Terpolymerisationsbereich verläuft der Abfall etwas moderater.

Es ist erkennbar, daß die hergestellten Polymere im technisch interessanten Polymerzusammensetzungsbereich Molmassen von über 100000 g/mol aufweisen, was die technische Anwendbarkeit des Katalysatorsystems in bezug auf diese Größe zeigt.

6.3.4 Schmelztemperaturen und -enthalpien sowie Glasübergangstemperaturen

Die in Kap. 6.3.3 beschriebene starke Abhängigkeit der Molmasse von der Ansatz- und damit natürlich auch der Polymerzusammensetzung findet auch in der Betrachtung der Glasübergangstemperaturen ihren Ausdruck. Die Glasübergangstemperatur als die Temperatur, die die Untergrenze des Einsatzbereiches eines Werkstoffes als Elastomer definiert, ist bei hinreichend hohen Molmassen und ähnlichen Mikrostrukturen der Polymere nur von deren Monomerzusammensetzung abhängig.

Glasübergangstemperaturen können für Copolymere mit dem Massenanteil an Comonomer im Polymer korreliert werden, wobei sich nach Fox^[194] eine Gerade ergibt. Dieser Zusammenhang findet sich sowohl bei den Ethen/Propen-Copolymeren, als auch bei den Ethen/ENB- und den Propen/ENB-Copolymeren. Dabei schneiden sich je zwei Geraden in den Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Homopolymere, d.h. die Gerade für die Ethen/Propen- und die Gerade für die Ethen/ENB-Copolymerisation schneiden sich in der Glasübergangstemperatur des Ethen-Homopolymers. Ergibt sich für zwei Komponenten eine Gerade, muß sich, wenn der Zusammenhang auch für ternäre Zusammensetzungen gültig ist, für die Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen/ENB-Terpolymere in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung eine Ebene ergeben. In Abbildung 6.3-6 ist eine solche Auftragung vorgenommen worden. Wie man sieht, gilt der erwähnte Zusammenhang nur für Terpolymere mit geringen ENB-Gehalten. Bei Polymeren mit höheren ENB-Gehalten sinken die Molmassen so weit ab, daß die Glasübergangstemperaturen von der jeweiligen Molmasse stärker abhängen als von der Polymerzusammensetzung.

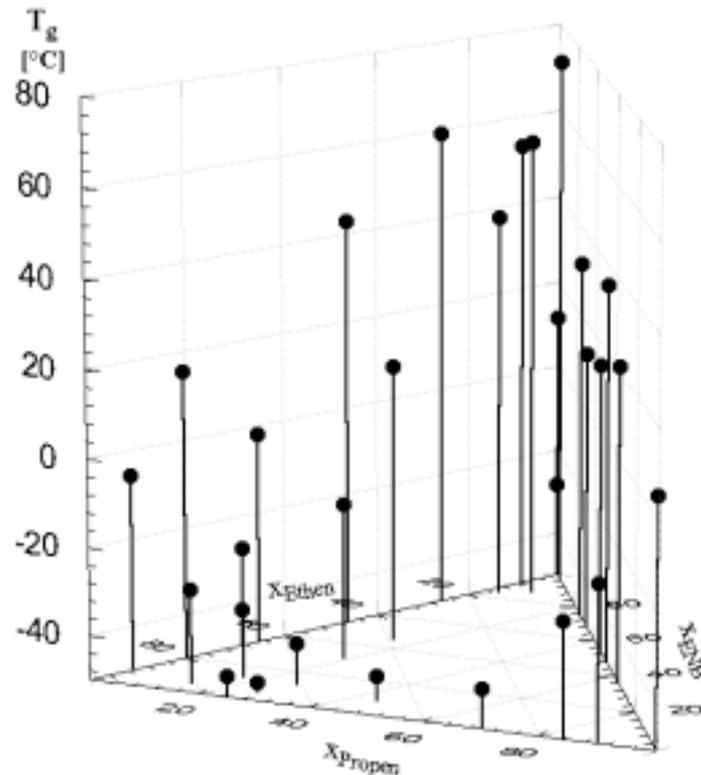


Abbildung 6.3-6 Glasübergangstemperaturen bezogen auf die Polymerzusammensetzung in Massen% - Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation bei 30 °C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Die Glasübergangstemperatur erhöht sich sowohl mit steigendem Propen- als auch mit steigendem ENB-Gehalt im Polymer. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom ENB-Einbau ist dabei deutlich größer als die Abhängigkeit vom Propen-Einbau, - schon bei relativ geringem ENB-Einbau steigen die Glasübergangstemperaturen stark an. Am niedrigsten sind sie im Bereich der Ethen/Propen-Copolymerisation.

Im Bereich der Zusammensetzungen für technische Anwendungen liegen die Glasübergangstemperaturen bei unter - 40 °C.

Als zusätzliches Ergebnis bestätigte sich die Annahme, daß die ethenreichen Polymere ebenso Kristallinität zeigen, wie das syndiotaktische Polypropen.

6.4 Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisationen mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Wie in Kap. 6.3.4 beschrieben, hängt die für die technische Anwendbarkeit als Elastomer wichtige Glasübergangstemperatur bei gegebener Molmasse und Mikrostruktur nur von der Polymerzusammensetzung ab. Dabei ist der Beitrag des Ethens, dessen Homopolymer eine Glasübergangstemperatur von ca. -100 °C besitzt, zur Erreichung möglichst tiefer Temperaturen ein senkender, der des Propens, dessen Homopolymer eine Glasübergangstemperatur von ca. 0 °C besitzt, ein steigernder. Der ENB-Anteil führt ebenso zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur, wobei der Effekt hier trotz der geringen Anteile im Polymer stark ausgeprägt ist, da das Homopolymer von ENB mit etwa 80 °C eine sehr hohe Glasübergangstemperatur besitzt.

Um die Glasübergangstemperatur eines EPDMs mit gegebener Zusammensetzung zu senken gibt es mehrere Möglichkeiten:

Neben der bereits früher durchgeführten Quartärpolymerisation^[5] mit höheren α -Olefinen wie 1-Hexen oder 1-Octen, die erfolgten, um den Propengehalt zu senken und gleichzeitig die Elastomereigenschaften zu erhalten, indem solche Komponenten gewählt wurden, die Ethenkristallinität ebenso wie Propen verhindern, deren Homopolymere mit -35 °C bzw. -60 °C aber deutlich niedrigere Glasübergangstemperaturen besitzen als Polypropen, ist es am erfolgversprechendsten, die die Glastemperatur am stärksten steigernde Komponente, also das ENB, durch ein anderes Dien zu substituieren.

Zu diesem Zweck wurden unter den in Kap. 6.2 beschriebenen Standardbedingungen Ethen und Propen mit verschiedenen Dienen – neben ENB wurden Vinylcyclohexen und 1,4-Hexadien verwendet – terpolymerisiert.

Die erhaltenen Werte für die Polymerisationsaktivitäten werden ebenso verglichen, wie die Materialeigenschaften der resultierenden Terpolymere.

6.4.1 Aktivitäten

Wie man der Abbildung 6.4-1 entnehmen kann, hat der Einsatz von Vinylcyclohexen eine Steigerung der Aktivität im Vergleich zur entsprechenden Polymerisation mit ENB zur Folge. Der Einsatz von 1,4-Hexadien hingegen führt zu einer deutlichen Senkung der Aktivität.

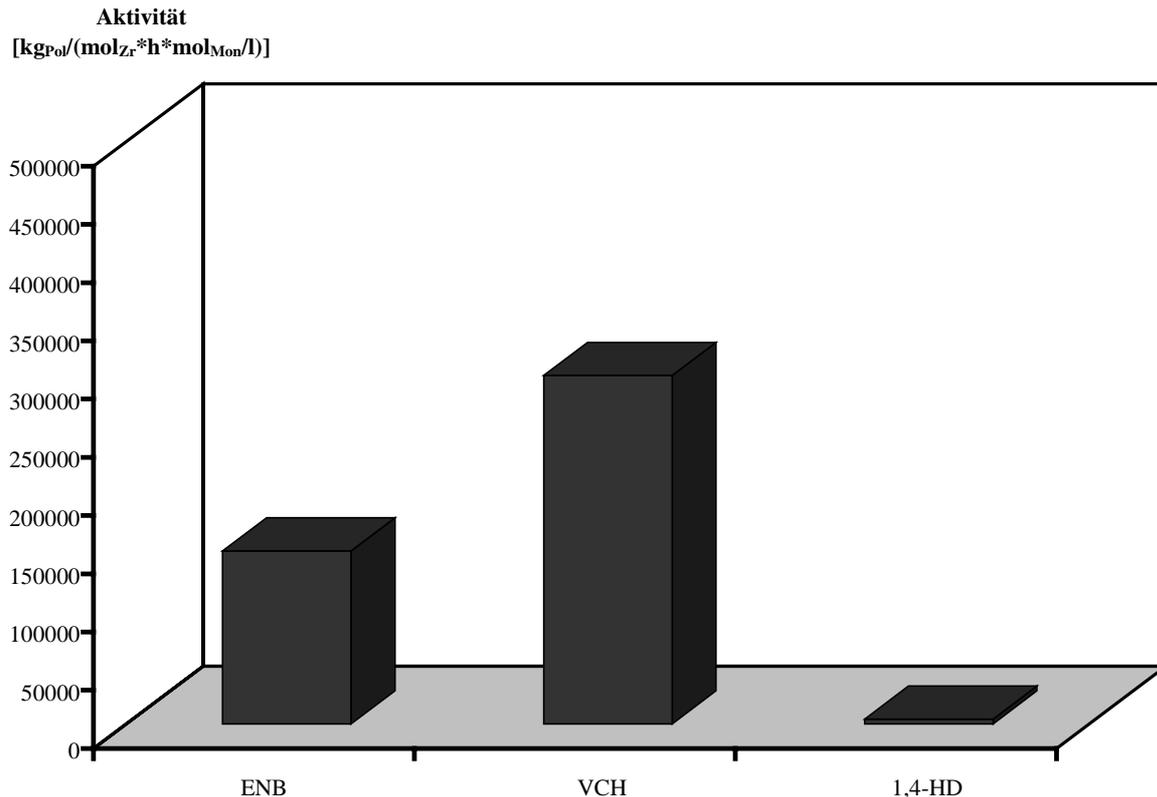


Abbildung 6.4-1 Aktivitäten in der EPDM-Produktion mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

6.4.2 Einbauraten

Der Vergleich der Zusammensetzungen der erhaltenen Ethen/Propen/Dien-Terpolymerer zeigt folgendes:

Gemessen am Ethen/Propen/ENB-Terpolymer besitzen sowohl das mit Vinylcyclohexen als auch das mit 1,4-Hexadien hergestellte Terpolymer geringere Einbauraten an Propen. Im Falle des Ethen/Propen/VCH-Terpolymeres unterschreitet der Propengehalt sogar die Untergrenze des technischen Einsatzbereiches von 20 Massen%, d.h., daß deutlich propenreichere Ansätze zum Erreichen der technisch üblichen Zusammensetzungen Verwendung finden müßten. Die

in Kap. 6.4.1 beschriebene hohe Aktivität dürfte bei propenreicheren Ansätzen deutlich sinken. Noch gravierender ist allerdings der Unterschied in den Diengehalten der Terpolymere. Während bei Verwendung des ENBs mit einer Einbaurrate von 5 Massen% ein mittlerer Diengehalt realisiert wird, ist bei Verwendung von VCH nur ein Anteil von < 1 Massen% Dien im Polymer zu erzielen. Der Einsatz großer Mengen von VCH sollte die Aktivität aber, ebenso wie dies bei großen Mengen ENB der Fall ist, deutlich senken. Bei Einsatz von 1,4-Hexadien schließlich wird mit einem Diengehalt von 3 Massen% ein der Terpolymerisation mit ENB vergleichbarer Wert erreicht.

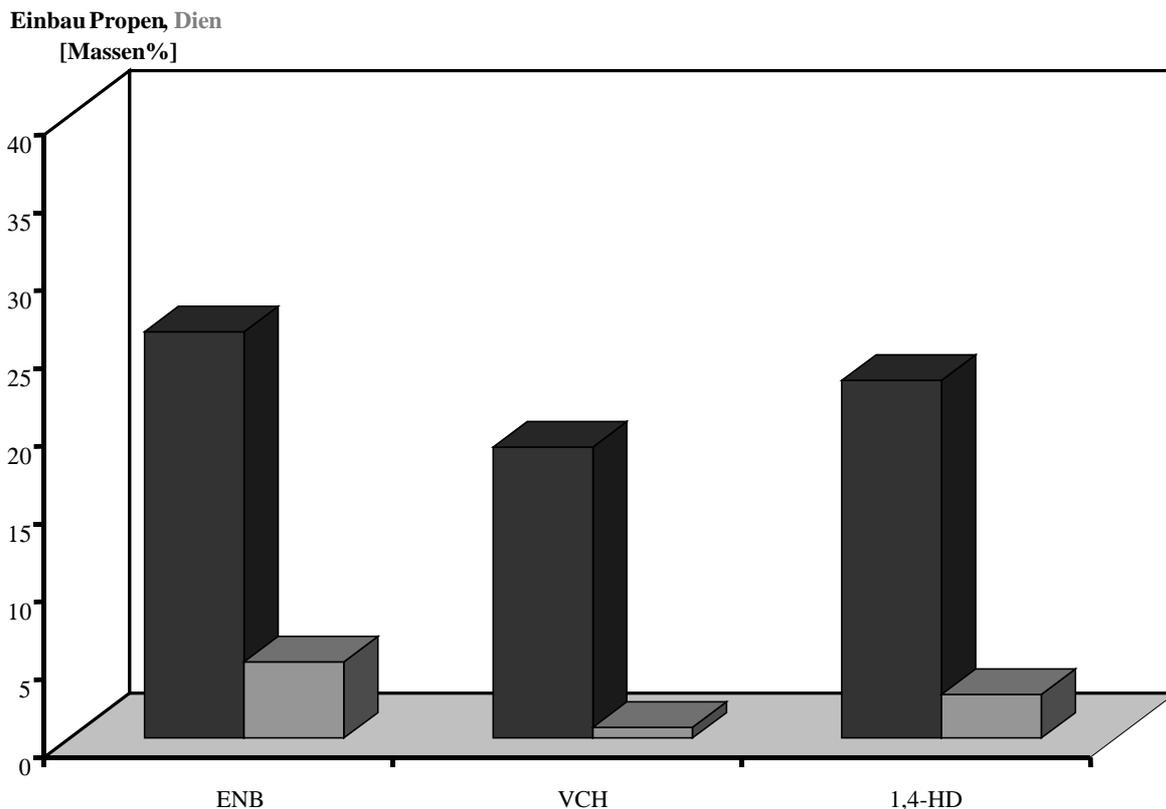


Abbildung 6.4-2 Einbauraten in der EPDM-Produktion mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

6.4.3 Molmassen

Bei einer Betrachtung der Molmassen, die in Abbildung 6.4-3 vergleichend dargestellt sind, zeigt sich, daß das Ethen/Propen/VCH-Terpolymer eine nahezu genauso hohe Molmasse besitzt wie das entsprechende Ethen/Propen/ENB-Terpolymer. Beide besitzen mit Molmassen von über 130000 g/mol Werte, die einen Einsatz als technische Elastomere zulassen sollten. Allerdings ist bei dem Ethen/Propen/VCH-Terpolymer zu bedenken, daß es sich um ein

Terpolymer mit sehr niedrigem Dienghalt handelt, d.h., um Produkte zu erzeugen, die dem mit ENB als Terkomponente hergestellten vergleichbar sind, müssen deutlich VCH-reichere Ansatzzusammensetzungen gewählt werden. Dies sollte aber zu einer deutlichen Senkung der Molmasse führen. Ebenso wird die notwendige Erhöhung des Propengehaltes (s. Kap. 6.4.2) zu einer weiteren Senkung der Molmasse führen.

Die Verwendung von 1,4-Hexadien als Terkomponente erweist sich als nachteilig, da in diesem Versuch ein Terpolymer mit einer Molmasse von knapp 50000 g/mol erhalten wird. Mit diesem Wert liegt das erhaltene Polymer schon unterhalb des für technische Anwendungen relevanten Bereiches. Und auch für dieses Terpolymer gilt das schon für das Ethen/Propen/VCH-Terpolymer Beschriebene, - auch in diesem Fall müssten sowohl Propen- als auch Dienghalt erhöht werden, was zu einer weiteren Senkung der Molmasse führen wird.

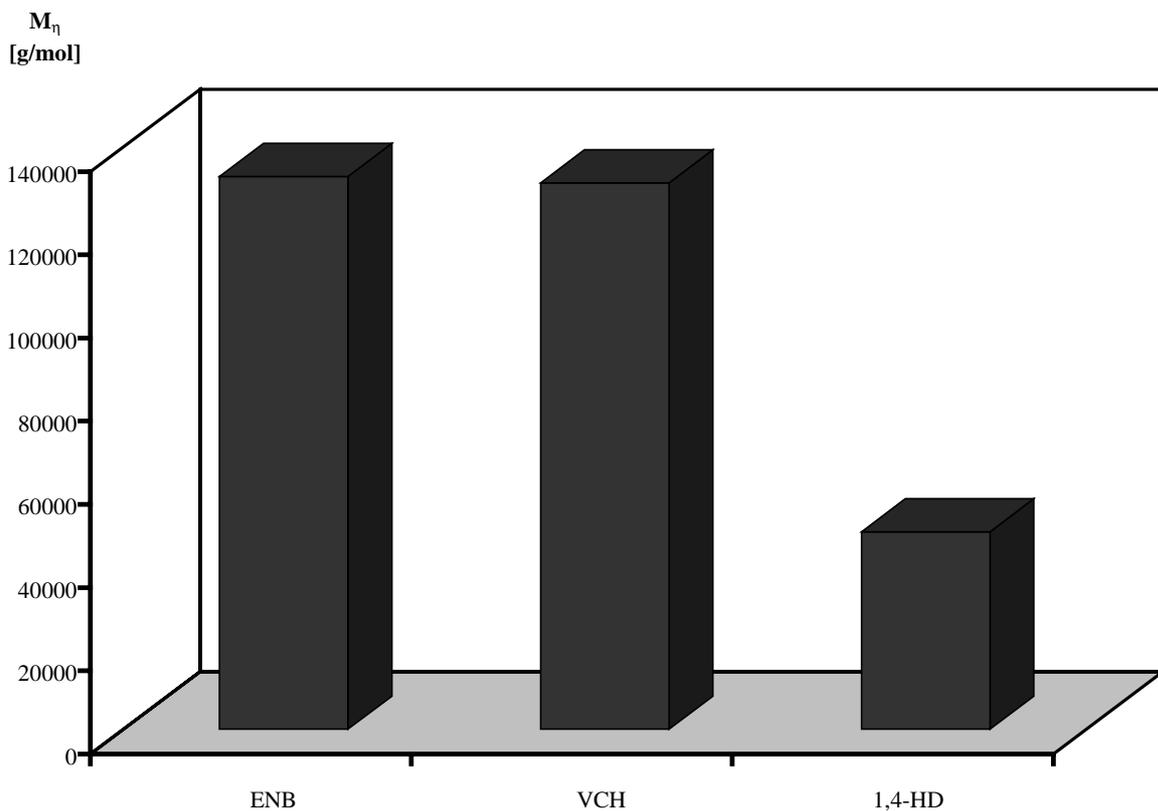


Abbildung 6.4-3 Molmassen in der EPDM-Produktion mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol

7 Neue alkyl- und alkenyl-substituierte Zirkoniumkatalysatoren

7.1 Zielsetzung

In den letzten Jahren wurden sowohl die Komplexe der Gruppe 4 als auch die der Lanthanoide intensiv untersucht, da eine Vielzahl von technisch wichtigen Reaktionen - wie Polymerisation, Hydrierung oder Epoxidierung - von diesen katalysiert werden^[195, 196, 197, 198] können. Allerdings ist das Potential, Lanthanoidverbindungen als effektive Katalysatoren in der Alkenpolymerisation einzusetzen, auf Grund der extremen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Luft und Wasser sehr begrenzt^[199, 200, 201, 202]. Man nahm an, diese Empfindlichkeit durch Verwendung von donorsubstituierten Cyclopentadienyl- oder Indenylliganden verringern zu können, ohne gleichzeitig das katalytische Potential dieser Verbindungen zu reduzieren. Der erste donorsubstituierte Ligand, ein etherfunktionalisierter Cyclopentadienylligand, wurde 1986 von Qian beschrieben^[203], woran sich die Synthese weiterer donorsubstituierter Cyclopentadienyl-^[204, 205, 206, 207] und Indenylliganden^[208, 209, 210, 211] anschloß. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit starker Donoratome wie Stickstoff^[212, 213, 214, 215, 216] oder Sauerstoff^[206, 210, 217, 218, 219, 220] als Substituenten an den weichen Cyclopentadienyl- bzw. Indenylliganden tatsächlich recht stabile Lanthanoide gebildet werden. Diese Verbindungen besitzen nun allerdings auch keine katalytische Aktivität mehr für die Polymerisation von Alkenen^[221, 222, 223]. Offensichtlich wird das aktive Zentrum durch die zusätzliche Koordination des Donoratoms irreversibel blockiert. Die Lösung wurde darin gesucht, schwächere Donorsysteme wie z.B. Alkenyl-Gruppen zu benutzen. Okuda verwendete 1988 1-(3-Butenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien als einen Liganden in Metallocenen^[224, 225]. Obwohl 3-Allylindenyl als das erste Alkenylindenyl bereits 1964 beschrieben wurde^[226] und seitdem verbesserte Vorschriften zur Synthese aus Allylbromid und Indenylmagnesiumbromid bzw. Indenyllithium erschienen sind^[227, 228], hat es bis heute keine systematische Untersuchung von Indenylsystemen gegeben, die durch Alkenylliganden unterschiedlicher Länge in unterschiedlichen Positionen substituiert sind.

Um derartige Systeme für den Einsatz als Polymerisationskatalysatoren zu verbessern, können am Indenylring weitere Substitutionen durchgeführt werden. Durch diese Substitutionen können die Aktivität und die Stereoselektivität des Katalysators sowie die Produkteigenschaften der resultierenden Polymere wie z.B. die Molmasse, die Schmelztemperatur, die Kristallinität oder die Kristallmodifikation beeinflußt werden. Beispiele für erfolgreiche Modifikationen des Indenyl-Grundkörpers sind die Einführung von Alkylgruppen in 2-Position des Indenylfünfrings, was bei Polypropen zu Polymeren mit

höheren Molmassen und höheren Schmelztemperaturen führt^[56, 229, 230, 231, 232], oder die zusätzliche Substitution an der 4- und der 7-Position des Indenyls, was die Aktivität und die Regiokontrolle des Katalysators beeinflusst^[231, 232, 233].

Um eine systematische Untersuchung des Einflusses der Alkenylliganden und weiterer Substituenten am Indenylsystem durchführen zu können, wurden von Herrn Dr. D.F. Karasiak (AK Prof. Schumann, TU Berlin) folgende Metallocene hergestellt:

Tabelle 7.1-1 Übersicht neuer unverbrückter alkenyl- und alkyl-substituierter Zirkonocene

#	Metallocen	
1s	Bis[1-allyl-indenyl]zirkoniumdichlorid	
2s	Bis[(1-allyl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
3s	Bis[1-(3-buten-1-yl)-3-methylindenyl]zirkoniumdichlorid	
4s	Bis[1-(3-buten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
5s	Bis[1-(4-penten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
6s	Bis[2-(3-buten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
7s	Bis[2-(4-penten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
8s	Bis[1-butyl-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
9s	Bis[1-(3-buten-1-yl)indenyl]zirkoniumdichlorid	
10s	Bis[1-(4-penten-1-yl)indenyl]zirkoniumdichlorid	
11s	Bis[1-(3-buten-1-yl)-2,4,7-trimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
12s	Bis[1-allyl-2,4,7-trimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
13s	Bis[1-(3-methyl-2-buten-1-yl)-2,4,7-trimethylindenyl]zirkoniumdichlorid	
14s	[2-(3-Buten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl][cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid	
15s	[2-(4-Penten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl][cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid	

Mit diesen 15 neuen Systemen wurden Ethen- und Propen-Homopolymerisationen durchgeführt, - mit ausgewählten Verbindungen wurden darüberhinaus noch Ethen/Propen-Copolymerisationen durchgeführt, um weitere Einblicke in das Polymerisationsverhalten zu gewinnen. Ein Vergleich der Polymerisationsergebnisse zeigt deutlich, welchen Einfluß die einzelnen Substituenten am Indenylliganden haben. Diese Ergebnisse sind neben einer allgemeinen Vorschrift zur Synthese von 1-, 2- und 3-Alkenylindenen in den gemeinsamen Publikationen beschrieben und diskutiert^[234, 235, 236]. Hier sollen nur die polymerisationsrelevanten Ergebnisse dargestellt werden.

7.2 Ergebnisse

Eine Übersicht über die mit den 15 neuen Metallocen/MAO-Katalysatoren durchgeführten Ethen- und Propen-Homopolymerisationen sowie die Ethen/Propen-Copolymerisationen ist in den folgenden drei Tabellen gegeben.

Tabelle 7.2-1 Ethen-Homopolymerisationen mit unverbrückten alkenyl- und alkyl-substituierten Zirkonocenen bei 30 °C

Metallocen # [s. Tabelle 7.1-1]	Aktivität [kg _{Pol} /(mol _{Zr} • h•mol _{Mon} /l)]	Molmasse M _η [g/mol]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]
1s	170000	268000	140	160	n.d.
2s	16000	591000	143	158	n.d.
3s	80000	353000	142	165	n.d.
4s	11000	551000	141	157	n.d.
5s	18000	493000	138	154	n.d.
6s	14000	604000	140	140	n.d.
7s	27000	742000	138	143	n.d.
8s	51000	730000	140	151	n.d.
9s	83000	430000	143	178	n.d.
10s	98000	324000	142	187	n.d.
11s	1500	710000	138	96	n.d.
12s	5800	unlöslich	142	174	n.d.
13s	12300	194000	139	169	n.d.
14s	54800	unlöslich	141	135	n.d.
15s	169000	52300	141	130	n.d.

Tabelle 7.2-2 Propen-Homopolymerisationen mit unverbrückten alkenyl- und alkyl-substituierten Zirkonocenen bei 30 °C

Metalloccen	Aktivität	Molmasse	T _m	ΔH _m	T _g	[mmmm]
# [s. Tabelle 7.1-1]	a)	M _n [g/mol]	[°C]	[J/g]	[°C]	[%]
1s	500	5100	n.d.	-	-19	12
2s	< 10	14000	n.d.	-	-12	n.b.
3s	10	4200	n.d.	-	-33	n.b.
4s	10	5500	146	2	-27	n.b.
5s	< 10	10100	n.d.	-	-22	n.b.
6s	250	17000	n.d.	-	-15	17
7s	150	7200	n.d.	-	-11	23
8s	< 10	4400	a	-	-19	4
9s	10	1500	87	2	-40	18
10s	< 10	1600	140	1	-43	9
11s	< 10	80300	145	11	-31	18
12s	< 10	13000	147	18	-21	41
13s	< 10	12700	a	-	n.d.	7
14s	500	9300	a	-	-9	11
15s	1250	17400	a	-	-4	11

a) [kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

Tabelle 7.2-3 Ethen/Propen-Copolymerisationen mit unverbrückten alkenyl- und alkyl-substituierten Zirkonocenen bei 30 °C

Metalloccen	Aktivität	Molmasse	T _m	ΔH _m	T _g	X _{Propen}	r _{E•r_P}
# [s. Tabelle 7.1-1]	a)	M _n [g/mol]	[°C]	[J/g]	[°C]		
6s	2600	71100	69	21	n.d.	0,271	0,78
7s	18200	46000	68	4	n.d.	0,232	0,78
12s	50	150000	117	46	n.d.	0,103	0,90
13s	50	23700	115	4	-1	0,237	0,85
14s	227000	unlöslich	95	33	n.d.	0,099	1,04
15s	169000	unlöslich	89	37	n.d.	0,095	1,03

a) [kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

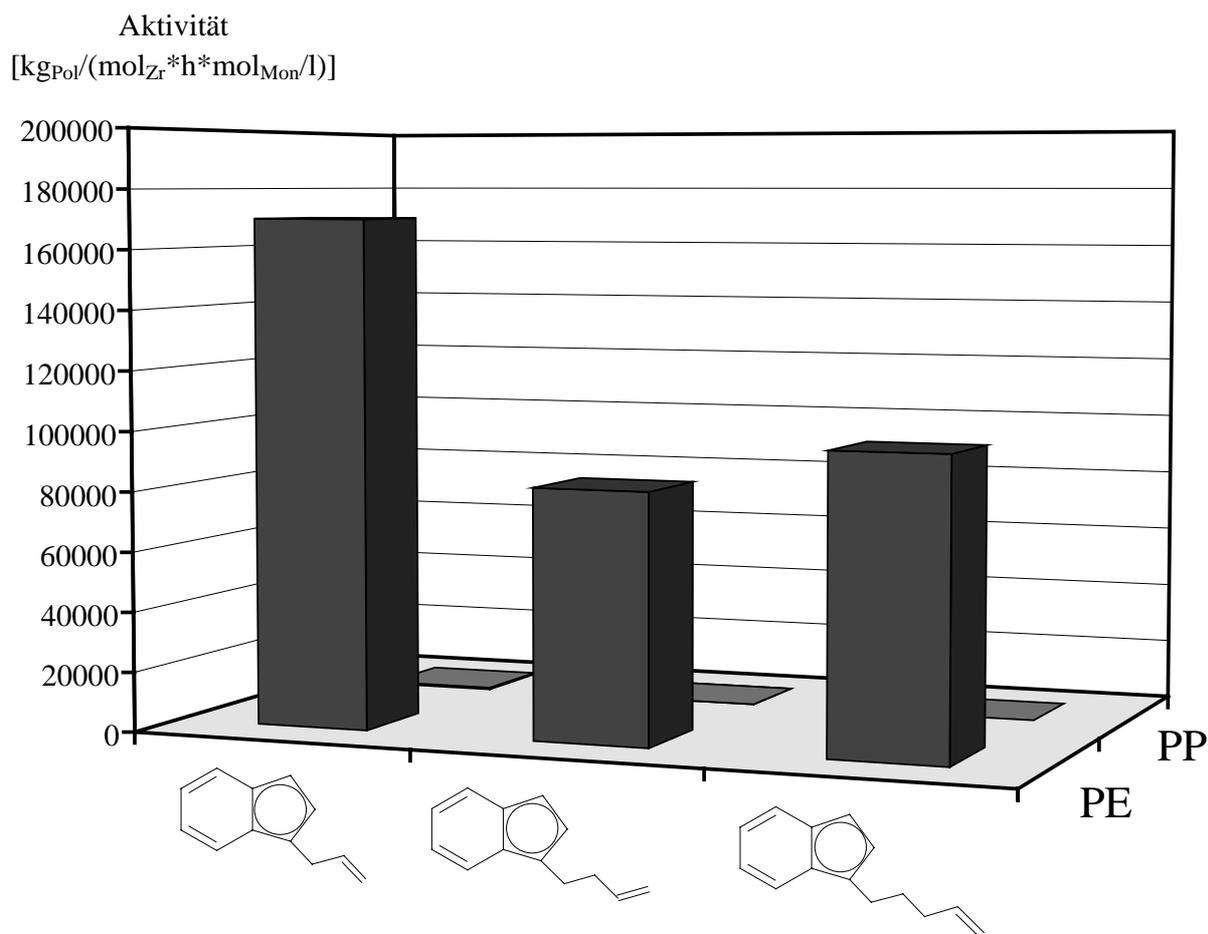


Abbildung 7.2-1 Aktivitäten bei Variation der Alkenylliganden am Beispiel der Metallocene 1s, 9s und 10s

Wie aus den Daten der Tabellen 7.2-1 und 7.2-2 sowie Abbildung 7.2-1 zu entnehmen ist, beeinflusst die Länge der Alkenylkette die Aktivität der unverbrückten Bisindenylkomplexe recht deutlich. In der Homopolymerisation von Ethen ergibt sich folgendes: Die Aktivität steigt, wenn statt der Butenyl- eine Pentenyl-Substitution gegeben ist. Im Falle der ansonsten unsubstituierten Indenyl-Liganden erhält man die höchsten Aktivitäten bei Allyl-Substitution; Bis[1-allyl-indenyl]zirkoniumdichlorid besitzt eine mehr als doppelt so hohe Aktivität wie Bis[1-butenyl-indenyl]zirkoniumdichlorid. Eine zusätzliche Methylsubstitution in 3-Position (Zirkonocen # 3s) bewirkt weder eine Aktivitätssteigerung im Vergleich zum entsprechend unsubstituierten System # 9s, noch führt sie zu einer weiteren Absenkung dieser.

In der Homopolymerisation von Propen sind für an 1-Position Butenyl- und Pentenyl-substituierte Bisindenyle Aktivitäten bis 10 kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l) zu beobachten. Auch hier liegt im Falle der ansonsten unsubstituierten Indenyl-Liganden die Aktivität des allylsubstituierten Systems mit 500 kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l) um den Faktor 50 über diesen. Wie ein Vergleich des Zirkonocens # 9s mit # 3s ergibt, zeigt eine zusätzliche

Methylsubstitution in 3-Position auch in der Homopolymerisation von Propen keinerlei Einfluß auf die Polymerisationsaktivität der Systeme.

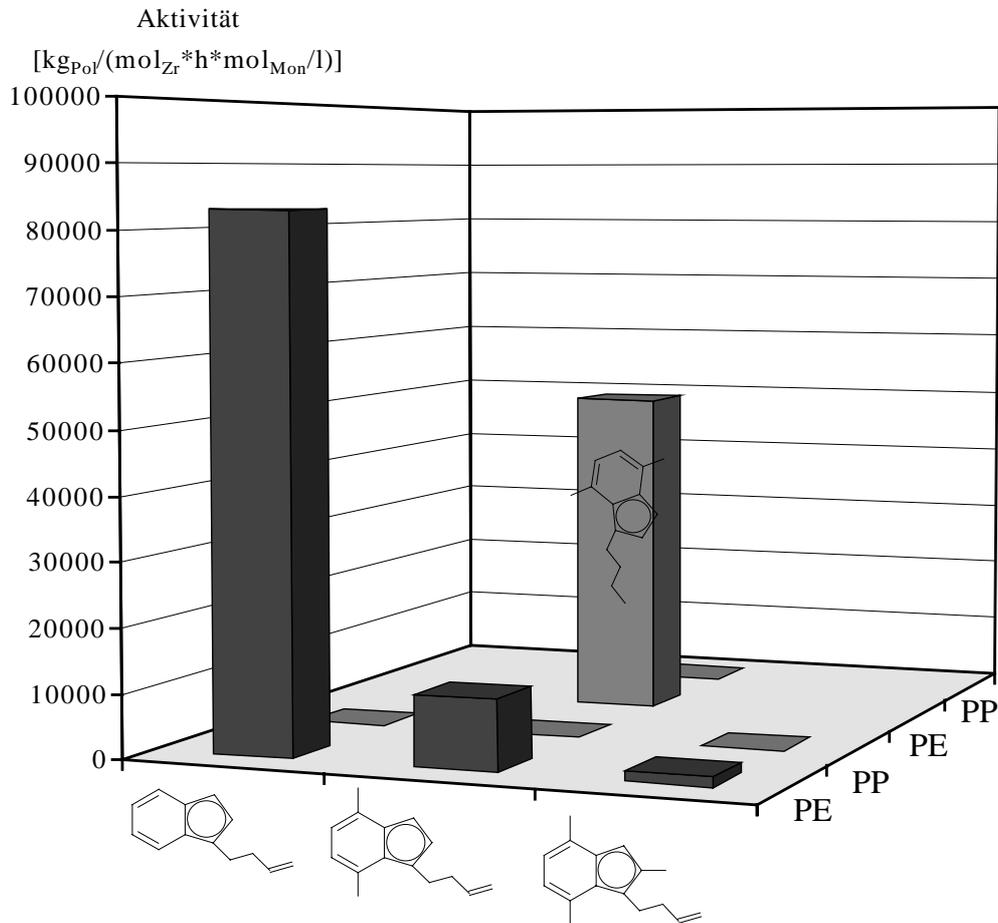


Abbildung 7.2-2 Aktivitäten bei Variation der Alkyliganden und Vergleich von Alkyl- und Alkenyliganden am Beispiel der Metallocene 9s, 4s, 11s und 8s (im Hintergrund)

Ein Vergleich der Zirkonocene # 4s, # 9s und # 11s gibt Auskunft auf die Frage, welchen Einfluß weitere Alkylsubstitutionen an den Positionen 2, 4 und 7 auf die Aktivität der alkenylsubstituierten Bisindenyle besitzen. Es zeigt sich, daß im Falle der Ethen-Homopolymerisation Substitutionen an diesen Positionen zu einer Absenkung der Aktivität führen (s. Abbildung 7.2-2). Ausgehend vom nur den Alkenylsubstituenten tragenden System # 9s fällt die Aktivität zum Bis[1-(3-buten-1-yl)-4,7-dimethylindenyl]zirkoniumdichlorid um den Faktor acht. Wird zusätzlich noch eine Methylgruppe in 2-Position eingeführt, so wird die Aktivität noch einmal um den Faktor sieben herabgesetzt. Durch Vergleich der Metallocene # 4s und # 8s erhält man eine Aussage über den Einfluß der Doppelbindung in der Seitenkette auf die Polymerisationsaktivität des Systems; die Alkyl-substituierte Verbindung ist in der Homopolymerisation von Ethen um den Faktor fünf aktiver als die entsprechende Alkenyl-substituierte.

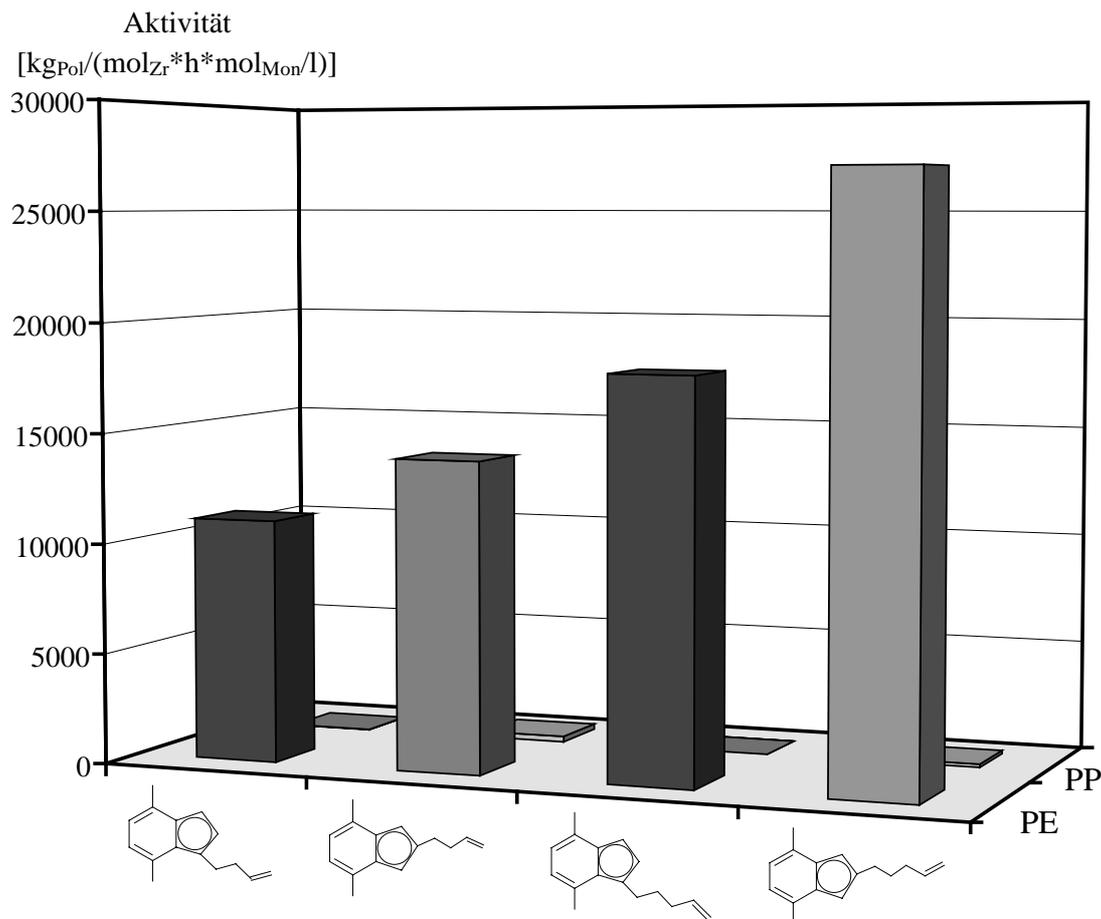


Abbildung 7.2-3 Aktivitäten bei Variation der Alkenylliganden und deren Position am Indenyl am Beispiel der Metallocene 4s, 6s, 5s und 7s

In Abbildung 7.2-3 sind vier Metallocene gegenübergestellt, die sich in der Länge des Alkenylsubstituenten bzw. in der Position desselben am Indenylsystem unterscheiden. Es zeigt sich, daß die pentenylsubstituierten Systeme in der Homopolymerisation von Ethen, unabhängig davon, ob die Substitution in 1- oder in 2-Position erfolgt, aktiver sind als die entsprechenden butenylsubstituierten Systeme. In der Homopolymerisation von Propen ist der zu beobachtende Trend genau gegenläufig.

Interessanter noch ist allerdings die Frage, welche Auswirkung die Substitutionsposition auf die Aktivität besitzt. Hier ergibt sich für die Homopolymerisationen von Ethen und Propen ein einheitliches Bild: Die Zirkonocene, die die Alkenylsubstituenten in 2-Position tragen, sind, unabhängig von der Größe des Substituenten, stets aktiver als die Zirkonocene, die in 1-Position alkenylsubstituiert sind. Besonders deutlich ist dies bei den Propen-Homopolymerisationen zu beobachten; hier führt der Wechsel von der 1- zur 2-Position zu einer Aktivitätssteigerung um den Faktor 20 - 25.

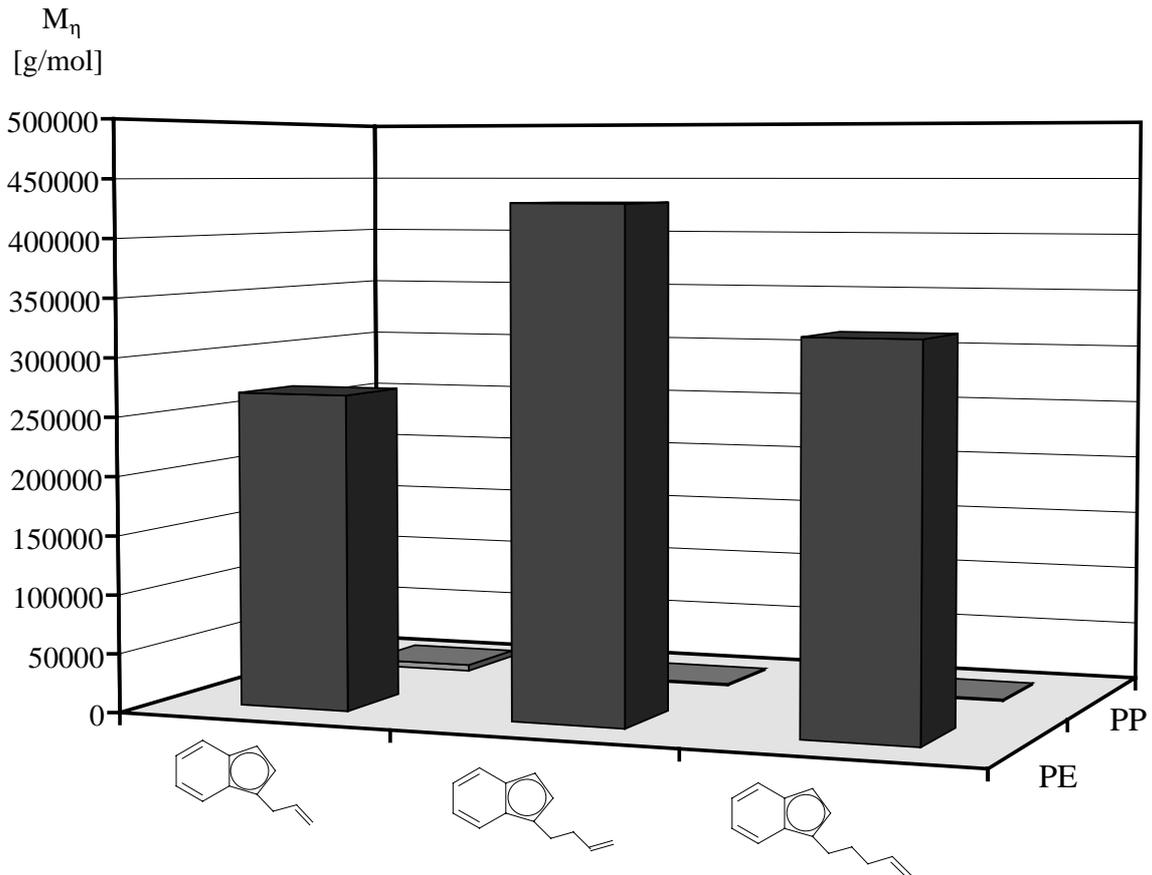


Abbildung 7.2-4 Molmassen bei Variation der Alkenylliganden am Beispiel der Metallocene 1s, 9s und 10s

Bei der Betrachtung der Molmassen der resultierenden Polymere können einige interessante Beobachtungen gemacht werden. Wie man den Daten der Tabelle 7.2-1 und Tabelle 7.2-2 sowie Abbildung 7.2-4 entnehmen kann, findet man beim Vergleich des Einflusses der Länge des Alkenylsubstituenten für die Molmassen in der Homopolymerisation von Ethen einen gegenläufigen Trend zu dem bei den Aktivitäten beobachteten. Die höchsten Molmassen werden mit 430000 g/mol für das butenylsubstituierte System gefunden, gefolgt von dem pentenyl- und dem allylsubstituierten.

In der Homopolymerisation von Propen findet man die höchsten Molmassen bei Verwendung des allylsubstituierten Systems, gefolgt vom pentenyl- und dem butenylsubstituierten System. Eine zusätzliche Methylsubstitution an Position 3 (Zirkonocen # 3s) führt im Falle der Homopolymerisation von Ethen zu einer Senkung und im Falle der Homopolymerisation von Propen zu einer Steigerung der Molmasse.

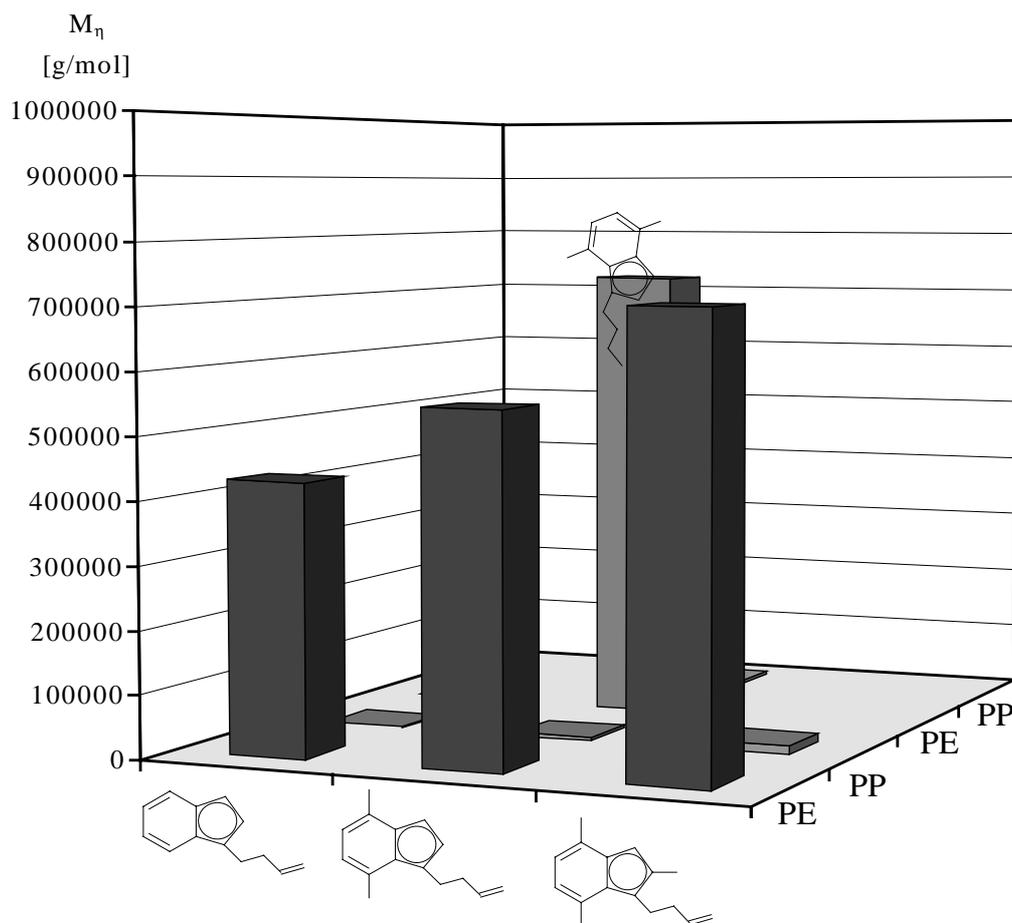


Abbildung 7.2-5 Molmassen bei Variation der Alkyliganden und Vergleich von Alkyl- und Alkenyliganden am Beispiel der Metallocene 9s, 4s, 11s und 8s (im Hintergrund)

Vergleicht man die mit den Metallocenen # 4s, # 9s und #11s hergestellten Polymere bezüglich ihrer Molmassen miteinander, so stellt man fest, daß diese mit steigender Anzahl an Methylsubstituenten sowohl im Falle der Homopolymerisation von Ethen, als auch der von Propen ansteigt. Im Falle der Propen-Homopolymerisation führt die 2,4,7-Trimethylsubstitution des Metallocens # 11s zu einer Molmassensteigerung um den Faktor 54 verglichen mit dem ausschließlich alkenylsubstituierten System # 9s.

Die Alkenylsubstitution selbst führt im Vergleich zur entsprechenden Alkylsubstitution (Metallocene # 4s und # 8s) im Falle der Ethen-Homopolymerisation zu einer Senkung der Molmasse, - im Falle der Homopolymerisation von Propen führt sie allerdings zu einer Steigerung.

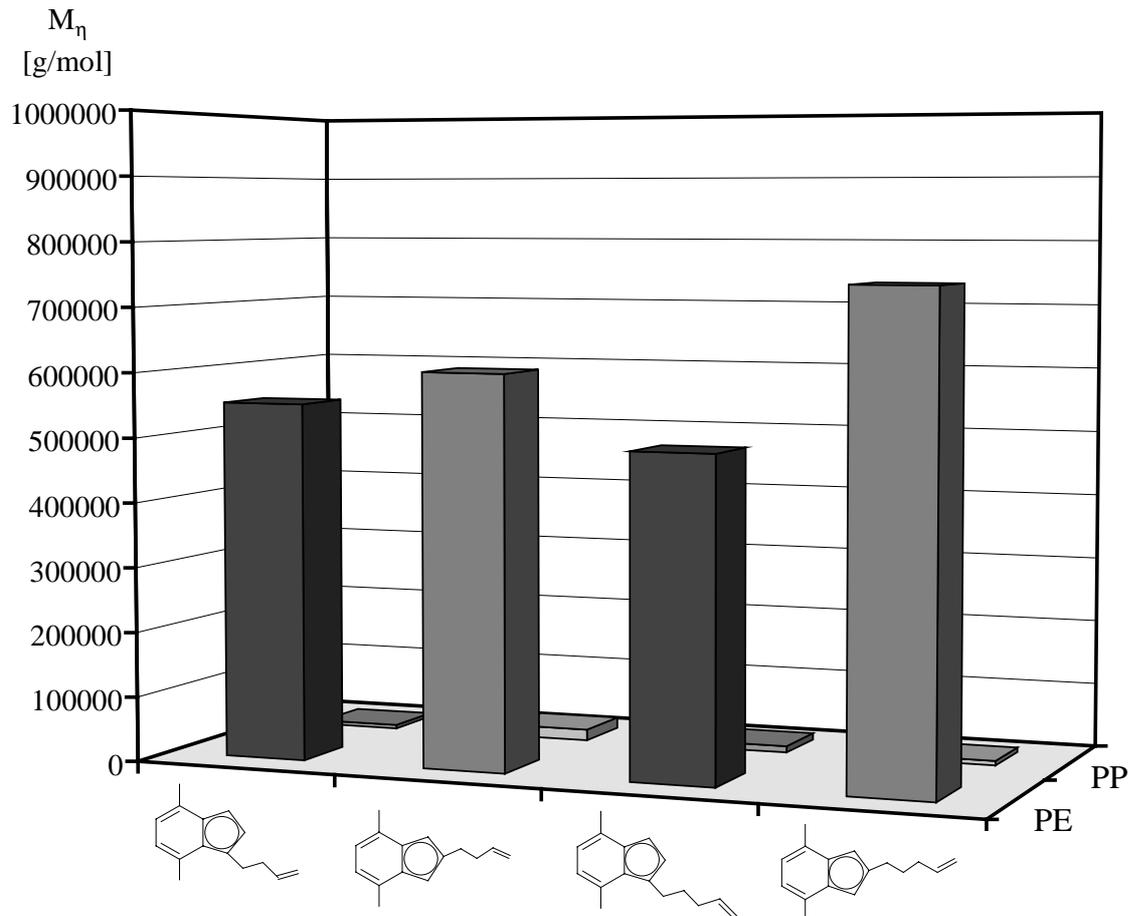


Abbildung 7.2-6 Molmassen bei Variation der Alkenylliganden und deren Position am Indenyl am Beispiel der Metallocene 4s, 6s, 5s und 7s

In Abbildung 7.2-6 sind vier Metallocene gegenübergestellt, die sich in der Länge des Alkenylsubstituenten bzw. in der Position desselben am Indenylsystem unterscheiden. Es zeigt sich ein uneinheitlicher Trend: Im Falle der Homopolymerisation von Ethen führt die Alkenylsubstitution an 2-Position zu Polymeren mit höheren Molmassen als bei Verwendung der entsprechenden an 1-Position substituierten Systeme - dies gilt sowohl für die butenyl- als auch für die pentenylsubstituierten Zirkonocene. Bei der Homopolymerisation von Propen hingegen gilt dieser Trend nur für die butenylsubstituierten Zirkonocene. Bei den pentenylsubstituierten Systemen führt ein Wechsel der Alkenylgruppe von der 1- auf die 2-Position zu einer Senkung der Molmasse der resultierenden Polymere.

In der Copolymerisation von Ethen und Propen ergaben sich einige interessante Aspekte. Zunächst ist festzustellen, daß die Aktivitäten erfreulich hoch liegen. Im Falle der Bisindenyl-Verbindungen liegen sie zwischen den Werten für die Homopolymerisationen von Ethen und Propen; im Falle der Cyclopentadienyl-Indenyl-Verbindungen ist ein Comonomereffekt festzustellen.

Die Molmassen der erhaltenen Copolymere liegen in allen Fällen deutlich unter denen der Ethen-Homopolymere.

Alle untersuchten Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie Propen nur in geringem Maße in das Polymer einbauen. Besonders niedrige Einbauraten für Propen werden mit den Cyclopentadienyl-Indenyl-Verbindungen erhalten.

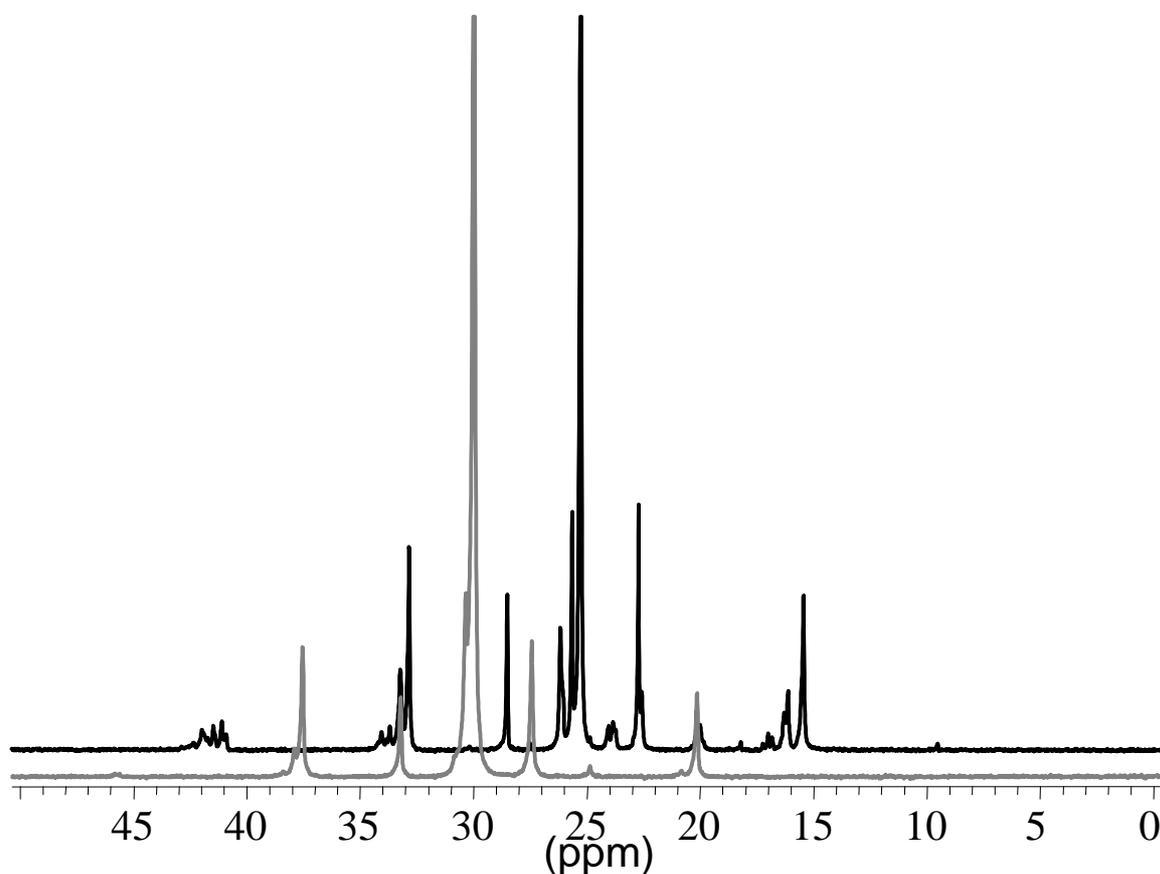


Abbildung 7.2-7 ¹³C-NMR-Spektren von Ethen/Propen-Copolymeren - hergestellt mit einem Bisindenyl-Zirkonocen (# 6s, oben) und einem Cyclopentadienyl-Indenyl-Zirkonocen (# 15s, unten)

Die Untersuchung der Mikrostrukturen der Copolymere bestätigt die Erwartung bezüglich des Reaktionsmechanismus: Abbildung 7.2-7 zeigt die ¹³C-NMR-Spektren zweier Ethen/Propen-Copolymere. Das mit einem Bisindenyl-Zirkonocen hergestellte Produkt besitzt eine deutlich blockartigere Struktur als es bei dem mit dem Cyclopentadienyl-Indenyl-Zirkonocen hergestellten Produkt der Fall ist. Diese Unterscheidung kann für alle untersuchten

Zirkonocene getroffen werden. Für die Bisindenyl-Systeme ergeben sich ξ -Werte von 0,78 bis 0,9. Diese Tendenz zur Bildung blockartiger Copolymere ist durch die Möglichkeit der Umlagerung von der *rac*- in die *meso*-Form während der Polymerisation zu erklären. Im Falle der Cyclopentadienyl-Indenyl-Zirkonocene werden ξ -Werte von 1,03 bis 1,04 und damit Polymere mit statistischer Verteilung der Monomere erhalten, da sich diese Verbindungen nicht in entsprechender Weise umlagern können.

Alle erhaltenen Copolymere waren teilkristallin; die Kristallinität ist dabei auf hinreichend lange Ethen-Sequenzen im Polymer zurückzuführen. Eine temperaturabhängige WAXS-Messung, wie sie in Abbildung 7.2-8 gezeigt ist, bestätigt dies. Bei niedrigen Temperaturen sind bei $2\Theta = 21,6$ und 24° der 110- und der 200- hkl-Netzebenen-Reflex klar zu erkennen. Bei steigender Temperatur nimmt die Intensität dieser Reflexe ab, bis sie bei Erreichen der Schmelztemperatur, die gut mit der mit Hilfe der DSC bestimmten übereinstimmt, nicht mehr detektierbar sind.

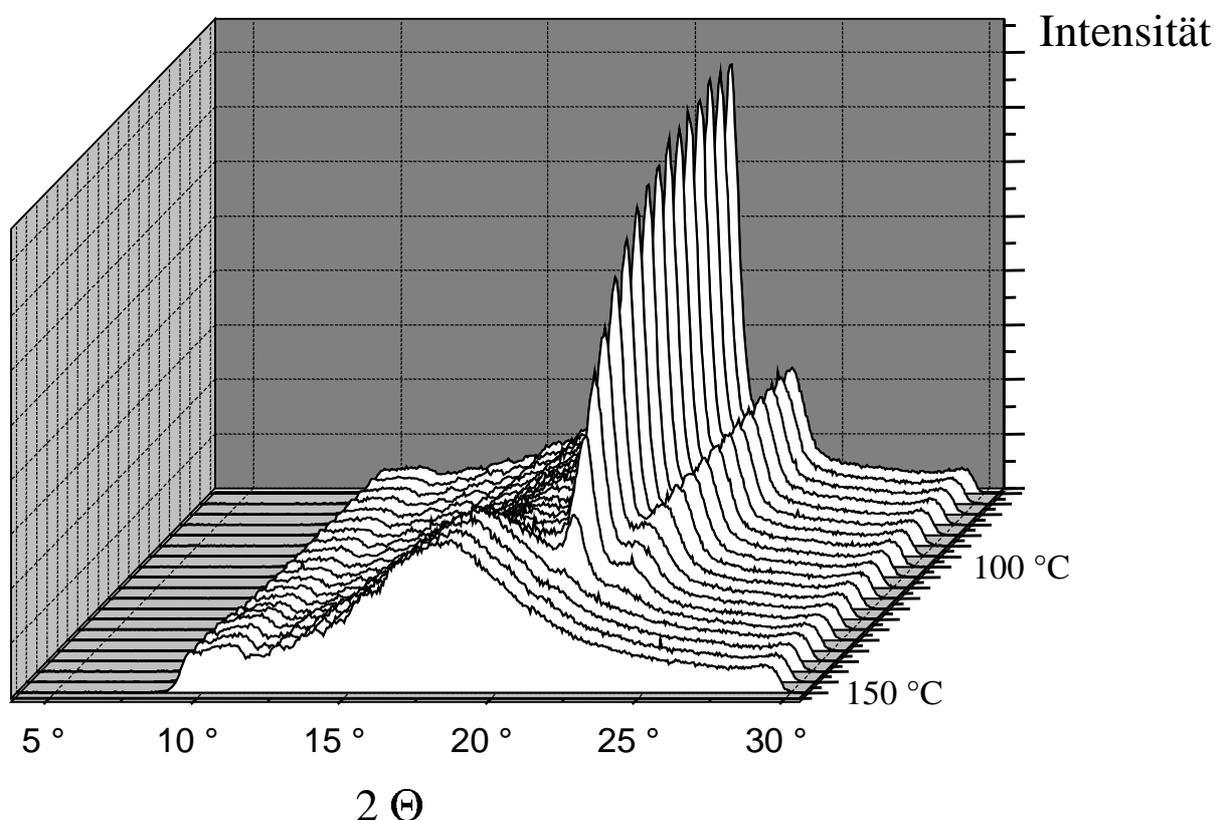


Abbildung 7.2-8 Temperaturabhängige WAXS-Aufnahme eines Ethen/Propen-Copolymers – hergestellt mit dem Bisindenyl-Zirkonocen # 7s

8 Propen-Homopolymerisationen

8.1 Zielsetzung und Durchführung

Es wurden Polymerisationen mit dem Katalysatorsystem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO unter Variation der Reaktionstemperatur und des Polymerisationsverfahrens durchgeführt. So wurde das System sowohl ungeträgert in toluolischer Lösung und in Propenmasse als auch geträgert, ebenfalls in Propenmasse^[237] und in toluolischer slurry^[237], sowie in Gasphasenreaktionen mit NaCl^[238] und mit PE^[238] als Bettmaterialien im gerührten Festbettreaktor und mit Zeosil Z45 als Wirbelmedium im Wirbelschichtreaktor eingesetzt. Durch Vergleich der Polymerisationsaktivitäten und Aktivierungsenergien sowie der Produkteigenschaften wie Molmasse, Mikrostruktur, Schmelztemperatur, Kristallinität, Modifikation und Morphologie können auf Grund der so einheitlich wie möglich gewählten Versuchsbedingungen erstmalig alle technisch relevanten Polymerisationsverfahren miteinander verglichen werden^[6, 239]. In Tabelle 8.1-1 sind alle Verfahren gegenübergestellt:

Tabelle 8.1-1 Charakterisierung der eingesetzten Polymerisationsverfahren^[6]

Verfahren	Polymerisation in	Träger
Lösung	Toluol mit gelöstem Katalysator	-
Masse	flüssigem Propen mit gelöstem Katalysator	-
Slurry	Toluol mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO
SlurryMasse	flüssigem Propen mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO
Gasphase _{NaCl}	NaCl als Rührbett mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO
Gasphase _{PE}	PE als Rührbett mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO
Gasphase _{Z45}	Zeosil Z45 als Wirbelbett mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO

In allen heterogenen Prozessen wurde zusätzlich Triisobutylaluminium (TIBA) als Coaktivator/Scavenger zugesetzt. Es wurde bewußt auf den Einsatz zusätzlichen MAOs verzichtet, da dieses zur Ablösung des Metallocens vom Trägermaterial führen kann und das so gebildete aktivierte lösliche Metallocen/MAO-System mit dem geträgerten konkurrieren würde^[240, 241].

8.2 Aktivitäten/Aktivierungsenergien

Für die Verwendung eines Katalysators in der Technik ist neben der Forderung, Produkte gleichbleibend hoher Qualität zu erzeugen, vor allem seine Aktivität entscheidend. In Tabelle 8.2-1 sind daher alle Aktivitäten aufgeführt. Besonders interessant sind die Aktivitäten in den unterschiedlichen Polymerisationsprozessen bei den in der Technik gebräuchlichen höheren Reaktionstemperaturen.

Tabelle 8.2-1 Aktivitäten von rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO in der Propenpolymerisation: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

T _{Pol} [°C]	Aktivität [kg _{Pol} /(mol _{Zr} •h•mol _{Mon} /l)]					
	Reaktionsverfahren					
	Lösung	Masse	SlurryMasse	Slurry	Gasphase _{NaCl}	Gasphase _{PE}
0	7100	2400	12	540	580	590
15	92000	3400	21	690	600	660
30	330000	9200	84	1300	670	1900
45	480000	15000	110	2900	4600	2400
60	320000	25000	170	3700	6100	10000
E _a [kJ/mol]	88	31	35	27	33	35

Wie man den Daten der Tabelle 8.2-1, sowie Abbildung 8.2-1 entnehmen kann, erhält man bei Polymerisationen in toluolischer Lösung die mit Abstand höchsten Aktivitäten. Die Polymerisation in Lösung zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß die Reaktionstemperatur hier den größten Einfluß aufweist. Mit steigender Polymerisationstemperatur steigt die Aktivität zunächst an, fällt dann aber zu höheren Temperaturen wieder ab. Der lineare Zusammenhang von Aktivität/[kg_{Pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)] gegen 1/T besteht hier nur bis zu einer Temperatur von 30 °C (s. Abbildung 8.2-3). In allen anderen Verfahren ist dieser Zusammenhang über den gesamten untersuchten Temperaturbereich gegeben. Man kann diesen Befund dahingehend deuten, daß in toluolischer Lösung bei hohen Temperaturen ein beträchtlicher Teil des Katalysators deaktiviert wird. Die Ursache dafür könnten bimetallische Abbruchreaktionen sein^[39, 242].

Die bessere Hochtemperaturstabilität der geträgerten Systeme kann mit diesen bimetallicen Abbruchreaktionen ebenfalls erklärt werden: Durch die Trägung der Metallocene auf dem SiO_2/MAO werden diese fixiert, d.h. daß ein Zusammentreffen zweier Metallocene deutlich unwahrscheinlicher wird.

Überraschend ist damit aber zunächst noch, daß bei der Polymerisation mit homogenem Katalysator in Propen-Masse ebenfalls eine sehr gute Hochtemperaturstabilität erzielt wird. Eine Erklärung liegt auch hier in der Heterogenität des Systems. Da das entstehende Polypropen in flüssigem Propen unlöslich ist, fällt es sofort, also noch während der Polymerisation, aus und schirmt so die einzelnen Katalysatormoleküle voneinander ab.

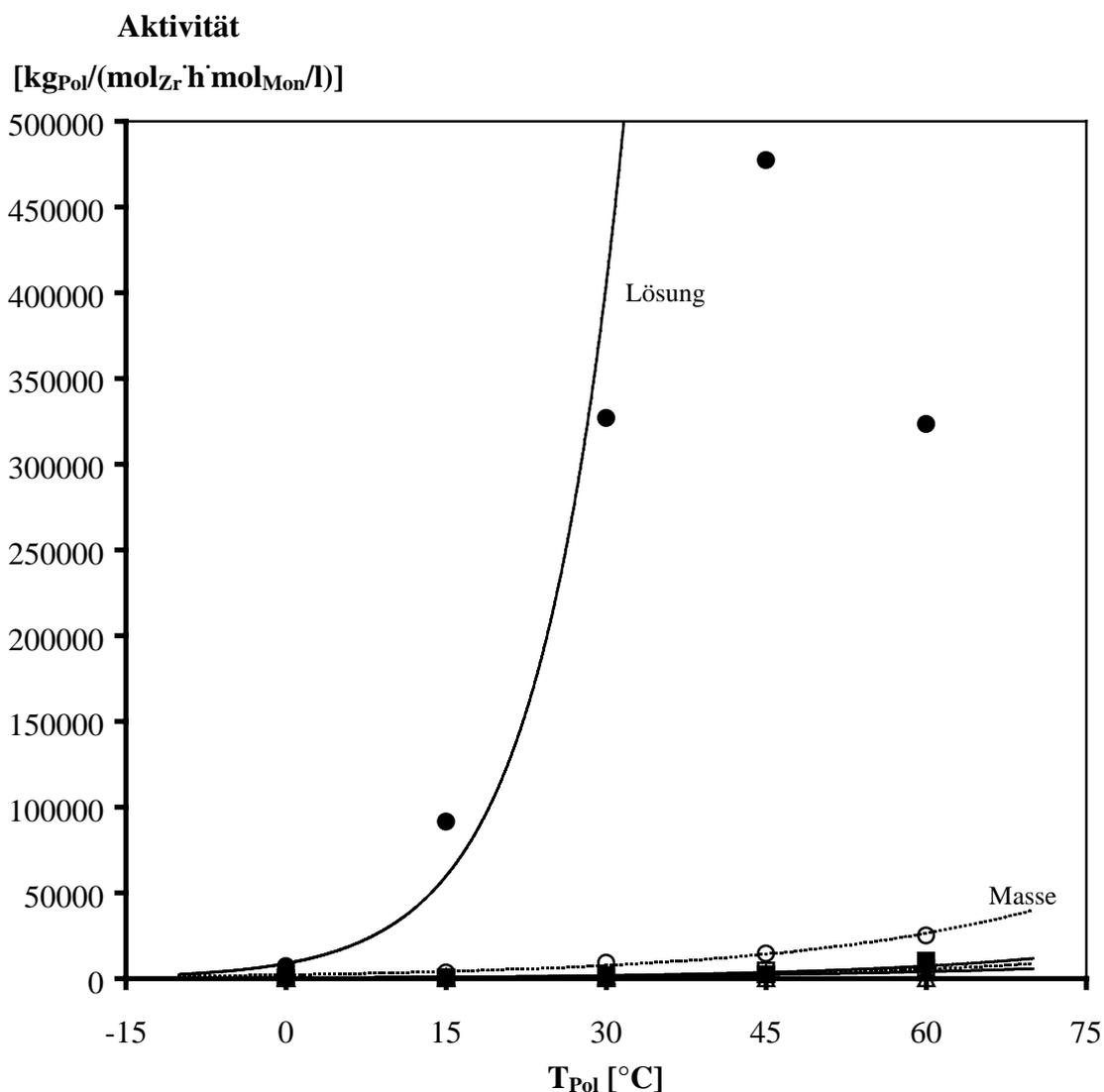


Abbildung 8.2-1 Aktivitäten in der Propenpolymerisation mit $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

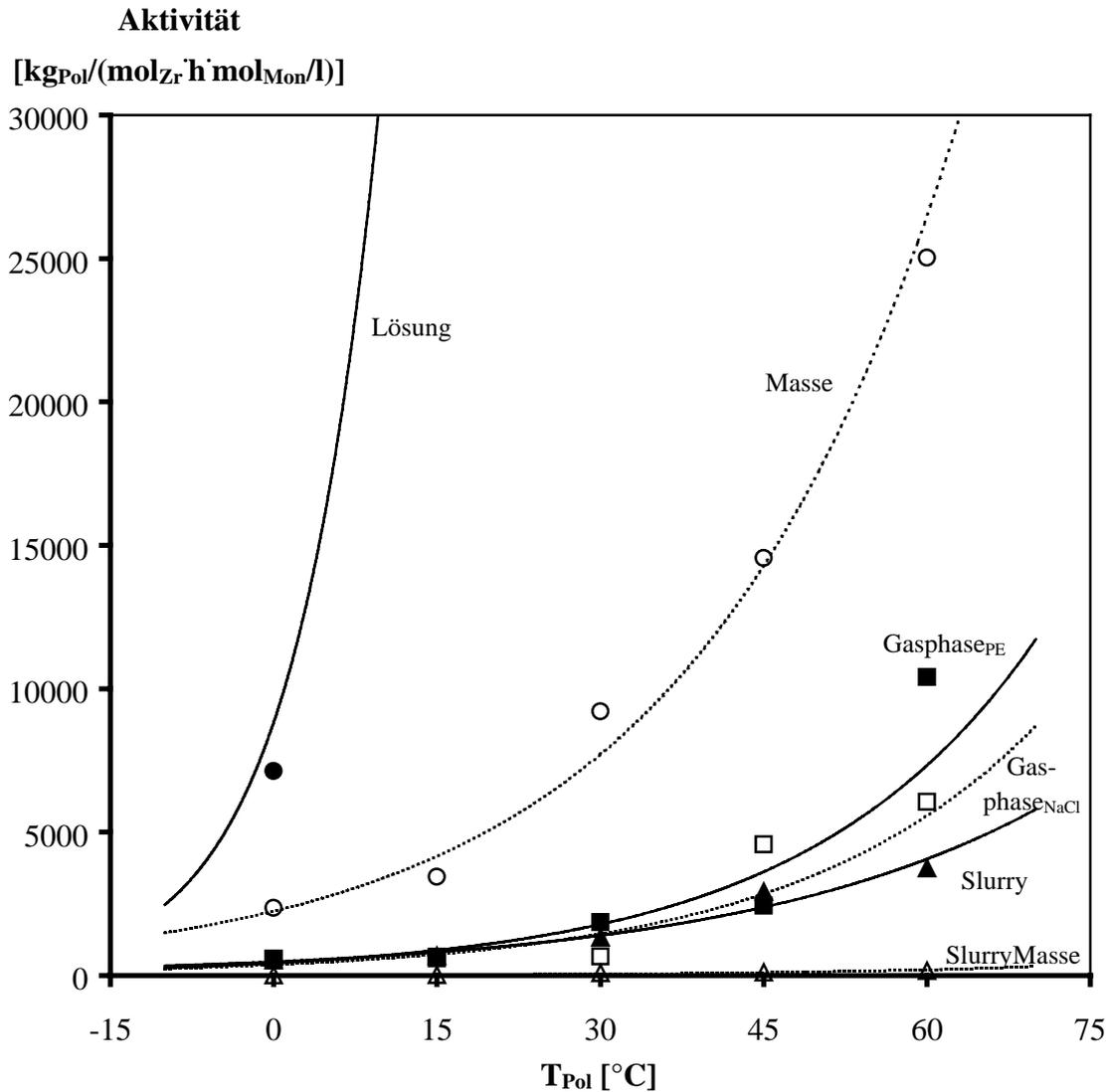


Abbildung 8.2-2 Aktivitäten in der Propenpolymerisation mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

Spaleck berichtet für die Propenpolymerisation in Masse bei 70 °C mit diesem System eine Aktivität von 875000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h)^[56]; man muß beim Vergleich der Zahlenwerte allerdings berücksichtigen, daß er nicht auf die Monomerkonzentration normiert. Führt man diese Normierung durch, so erhält man Werte, die in derselben Größenordnung liegen, wie die hier gefundenen.

Die bei den heterogenen Prozessen auftretenden im Vergleich zum homogenen Prozeß niedrigeren Aktivitäten können nicht durch im Vergleich zu dem homogenen Prozeß niedrigere Monomerkonzentrationen im Ansatz erklärt werden, da auf diese normiert wurde - außerdem wären dann für die Versuche in flüssigem Propen auch die höchsten Aktivitäten zu erwarten. Entscheidend für die Reaktion sind die lokalen Monomerkonzentrationen am

aktiven Zentrum, die auf Grund von Diffusionsprozessen von den Gesamtmonomerkonzentrationen abweichen können, trotzdem aber von diesen abhängen. Sind die Monomerkonzentrationen am aktiven Zentrum durch Diffusionskontrolle bedingt, so hängen diese natürlich von den Konzentrationen an den Phasenbarrieren ab, insofern haben die Gesamtmonomerkonzentrationen sehr wohl einen Einfluß.

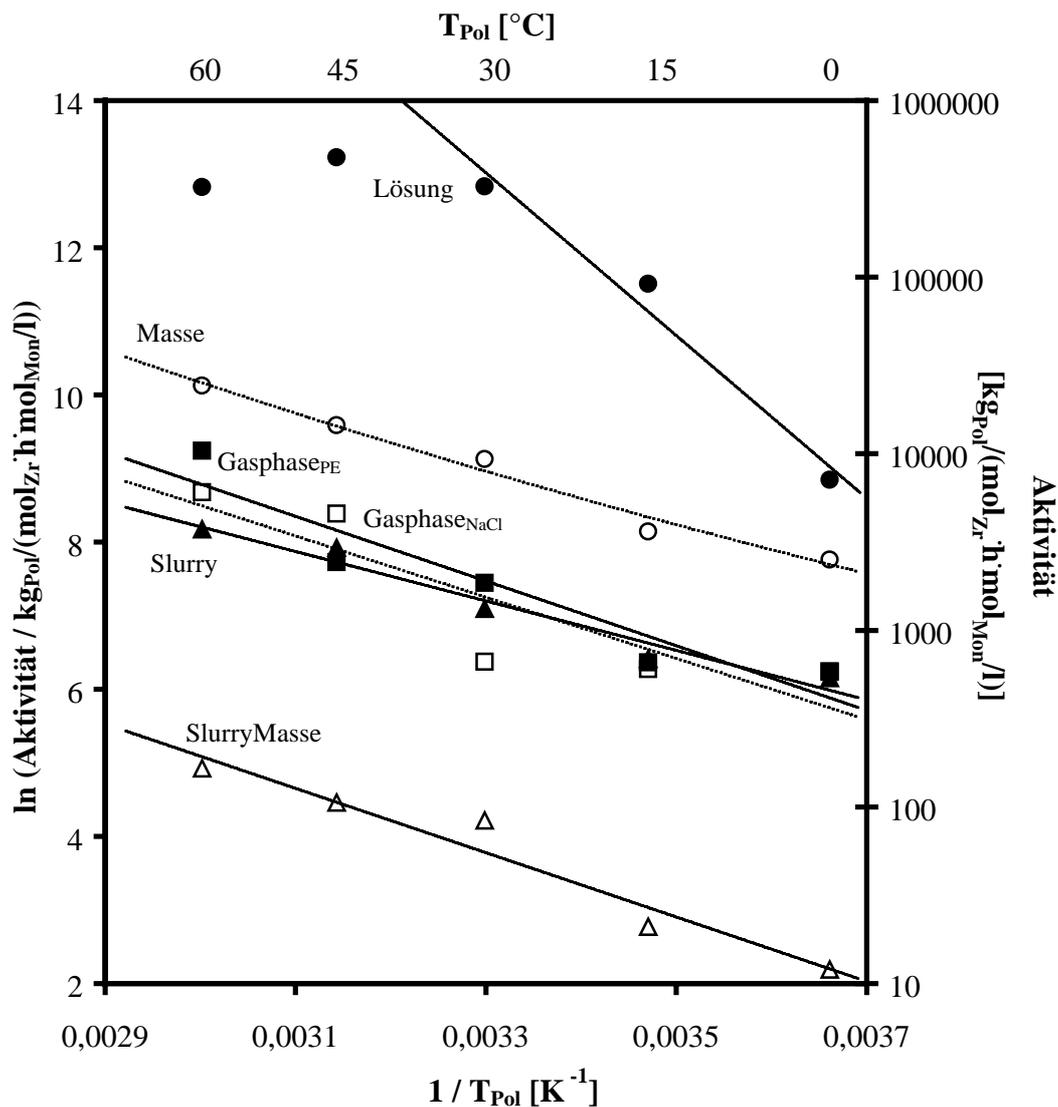


Abbildung 8.2-3 Arrhenius-Plot der Propenpolymerisation mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO: Variation des Polymerisationsverfahrens

Es ergeben sich für alle Polymerisationsverfahren, die als heterogene Reaktion zu beschreiben sind, Aktivierungsenergien von ca. 30 kJ/mol. Für die Propenpolymerisation in toluolischer Lösung, als dem einzigen homogenen Verfahren, ergibt sich eine um den Faktor drei höhere Aktivierungsenergie.

8.3 Molmassen

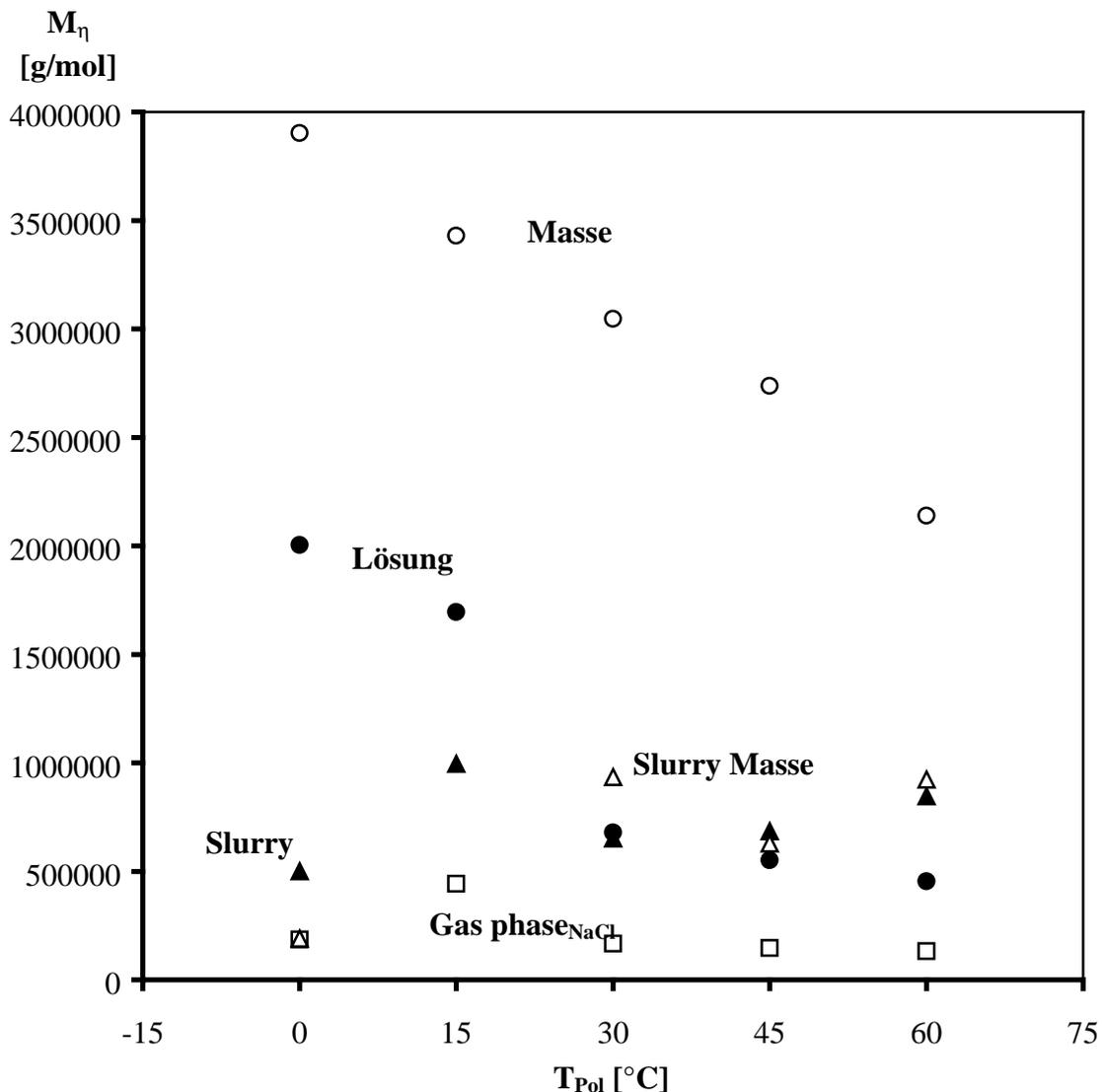


Abbildung 8.3-1 Molmassen mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

Die Molmassen der Polypropene sinken im Falle der Verwendung ungeträgerter Metallocene als Katalysatoren mit steigender Polymerisationstemperatur; bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 0 auf 60 °C fällt die Molmasse des erhaltenen Polypropens bei Polymerisation in Masse um den Faktor zwei, nämlich von 4000000 auf 2000000 g/mol, bei Polymerisation in toluolischer Lösung sogar um den Faktor vier. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf einen Anstieg der Kettenabbruchreaktionen bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

Generell liegen die Molmassen der mit ungeträgerten Metallocen/MAO-Systemen hergestellten Polypropene deutlich über denen der mit heterogenisierten Katalysatoren

hergestellten. Für eine Polymerisationstemperatur von 0 °C ergeben sich Unterschiede um den Faktor fünf bis zehn. In diesem Zusammenhang sind die oben bereits erwähnten Diffusionseffekte erneut zu erwähnen: Bei einem diffusionsbedingtem Monomermangel am aktiven Zentrum der Metallocene sind Kettenabbruchreaktionen wie die β -Hydrid-Eliminierung, die durch eine unbesetzte Koordinationsstelle am Metallzentrum erleichtert wird, begünstigt.

Die mit heterogenisierten Metallocen/MAO-Katalysatoren hergestellten Polypropene zeigen kaum einen Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Molmasse. Dies deutet an, daß mit steigender Temperatur solche Kettenabbruchreaktionen begünstigt werden, die im Falle der heterogenisierten Systeme nicht wirksam werden. In diesem Zusammenhang sollte der Alkylgruppentransfer erwähnt werden. Bei den Verfahren, in denen das Metallocen neben MAO als homogene Komponente zugegeben wird, ist eine Reaktion zwischen dem Zirkonocen und überschüssigem MAO - welches als Scavenger und eben auch als Quelle für Methylgruppen dient – deutlich leichter möglich als bei den heterogenisierten Systemen. Da das Al/Zr-Verhältnis auf Grund der mehrere Größenordnungen betragenden Aktivitätsunterschiede nicht konstant gehalten werden konnte - die MAO-Menge wurde konstant gehalten, die Metallocenmenge variiert – liegt insbesondere bei den Versuchen mit großen Aktivitäten, also bei hohen Temperaturen, ein sehr großer MAO-Überschuß vor.

8.4 Mikrostruktur

Die Polypropene, die mit heterogenisierten Katalysatoren hergestellt wurden, enthalten deutlich mehr Fehlinsertionen als die Polypropene, die mit homogenen Katalysatorsystemen synthetisiert wurden. Dieses Phänomen kann man wieder mit den unterschiedlich hohen lokalen Monomerkonzentrationen am aktiven Zentrum erklären: Auf Grund der Monomerverarmung am Metallocen im Falle der heterogenisierten Katalysatoren können Fehlinsertionen begünstigt auftreten. Dabei nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur der Anteil der Fehlinsertionen zu; dies ist ein auch von anderen Metallocenen her bekanntes Verhalten^[243].

Einen Überblick über die ¹³C-NMR-Spektren der nach den unterschiedlichen Verfahren hergestellten Polypropene gibt Abbildung 8.4-1:

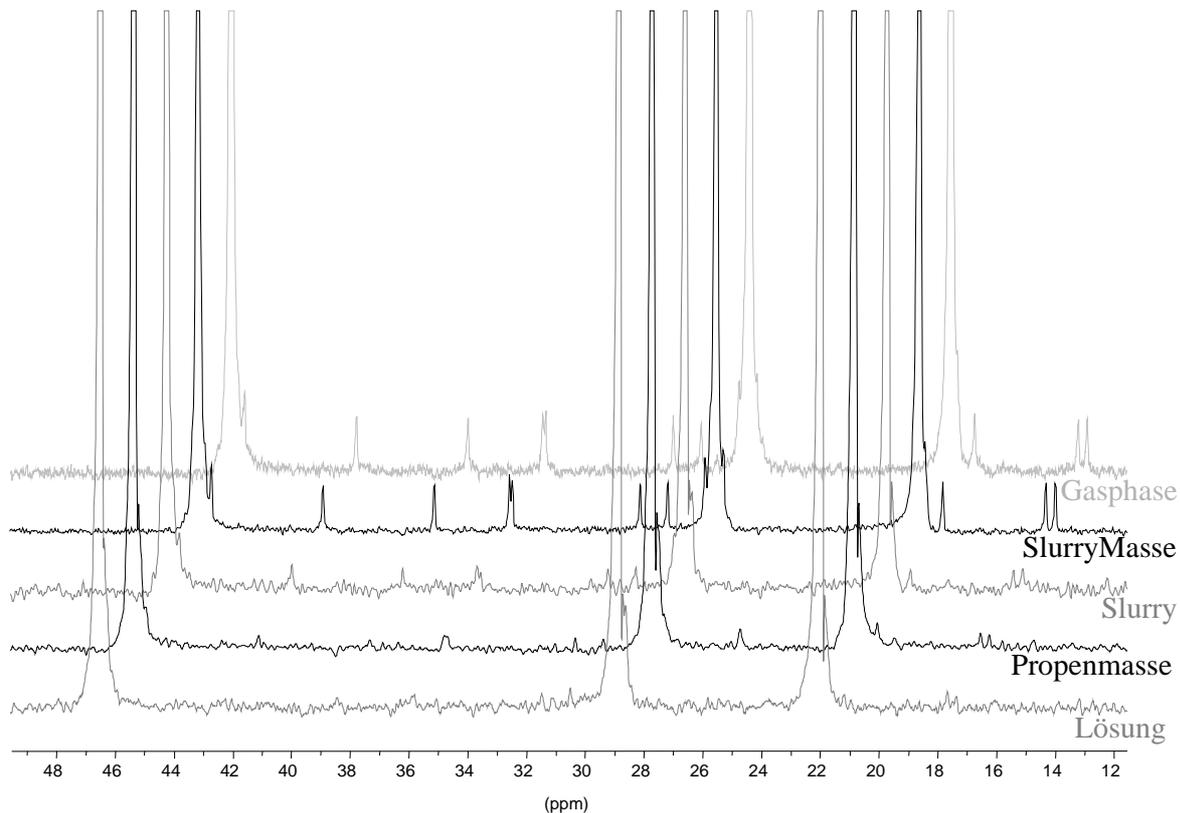


Abbildung 8.4-1 ^{13}C -NMR-Spektren mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellter Polypropene: Variation des Reaktionsverfahrens

Wie man Abbildung 8.4-1 entnehmen kann, treten bei Polymerisation in der Gasphase und auch bei Polymerisation in SlurryMasse Fehlinsertionen auf, - hierbei handelt es sich um 2,1*m*-Insertionen. Mit steigender Reaktionstemperatur erhöht sich der Anteil der Fehlinsertionen. Im Falle der Gasphasenpolymerisation ändert sich mit der Reaktionstemperatur nicht nur der Grad, sondern auch die Art der Fehlinsertionen: Ab einer Polymerisationstemperatur von 45 °C treten neben den 2,1*m*-Insertionen auch noch 1,3-Insertionen^[244] auf.

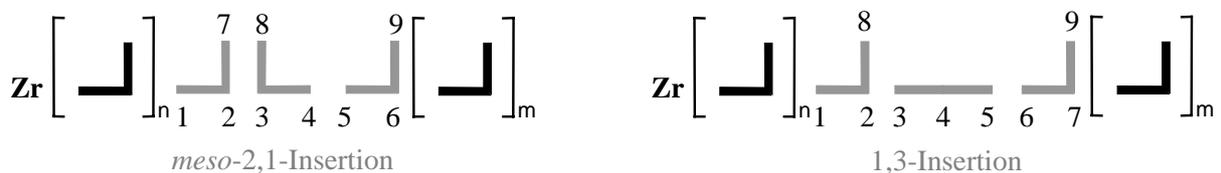
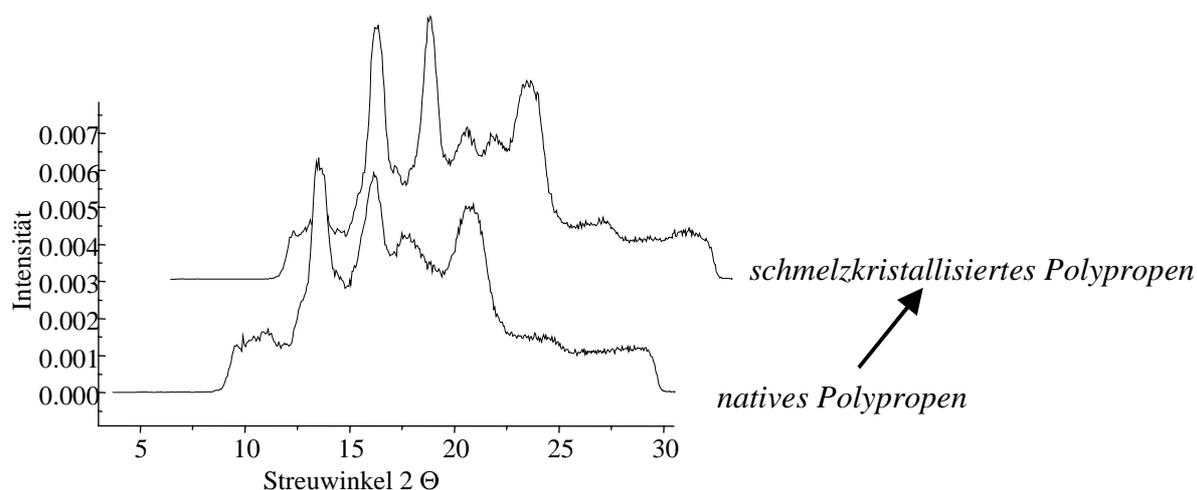


Abbildung 8.4-2 Bei der Propenpolymerisation mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ auftretende Fehlinsertionen

Tabelle 8.4-1 Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome bei den auftretenden Fehlinsertionen

Fehlinsertionstyp	Chemische Verschiebung [ppm]								
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
<i>meso</i> -2,1-	41,9	35,6	38,3	30,1	35,1	31,1	17,4	17,0	21,0
1,3-	45,9	31,6	37,3	27,5	27,5	37,3	31,0	20,8	20,8

Diese 1,3-Insertionen führen ihrerseits wieder zu einer Änderung der Kristallmodifikation: Bei dem im Gasphasenprozeß bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C hergestellten Polypropen sieht man im WAXS-Diagramm einen Reflex bei $2\theta = 19^\circ$. Es ist bemerkenswert, daß dieser Reflex erst nach Aufschmelzen und Abkühlen der Probe erkennbar ist, d.h. daß sich die γ -Phase, für die dieser Reflex charakteristisch ist, nur aus der Schmelze, nicht aber während der Polymerisation auf dem Silicagel-Träger ausbildet^[238, 239].

Abbildung 8.4-3 WAXS-Diagramme von nativem und schmelzkristallisiertem Polypropen^[238, 239]

Abgesehen von diesen Nebenreaktionen bleibt die Isospezifität des Katalysators unbeeinflusst von der Trägerung, - die Pentadenisotaxie ist sehr hoch. Bei Verwendung des ungeträgerten Katalysators beträgt $[mmmm] \geq 99\%$ und liegt damit oberhalb der Auswertegenauigkeit des ¹³C-NMRs. Aussagen über den Grad der Isotaxie können in diesem Bereich nur noch über die Schmelztemperaturen getroffen werden.

8.5 Schmelztemperaturen

Die Schmelztemperaturen aller Polypropene fallen, unabhängig vom verwendeten Polymerisationsverfahren, um ca. 5 °C bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur von 0 auf 60 °C.

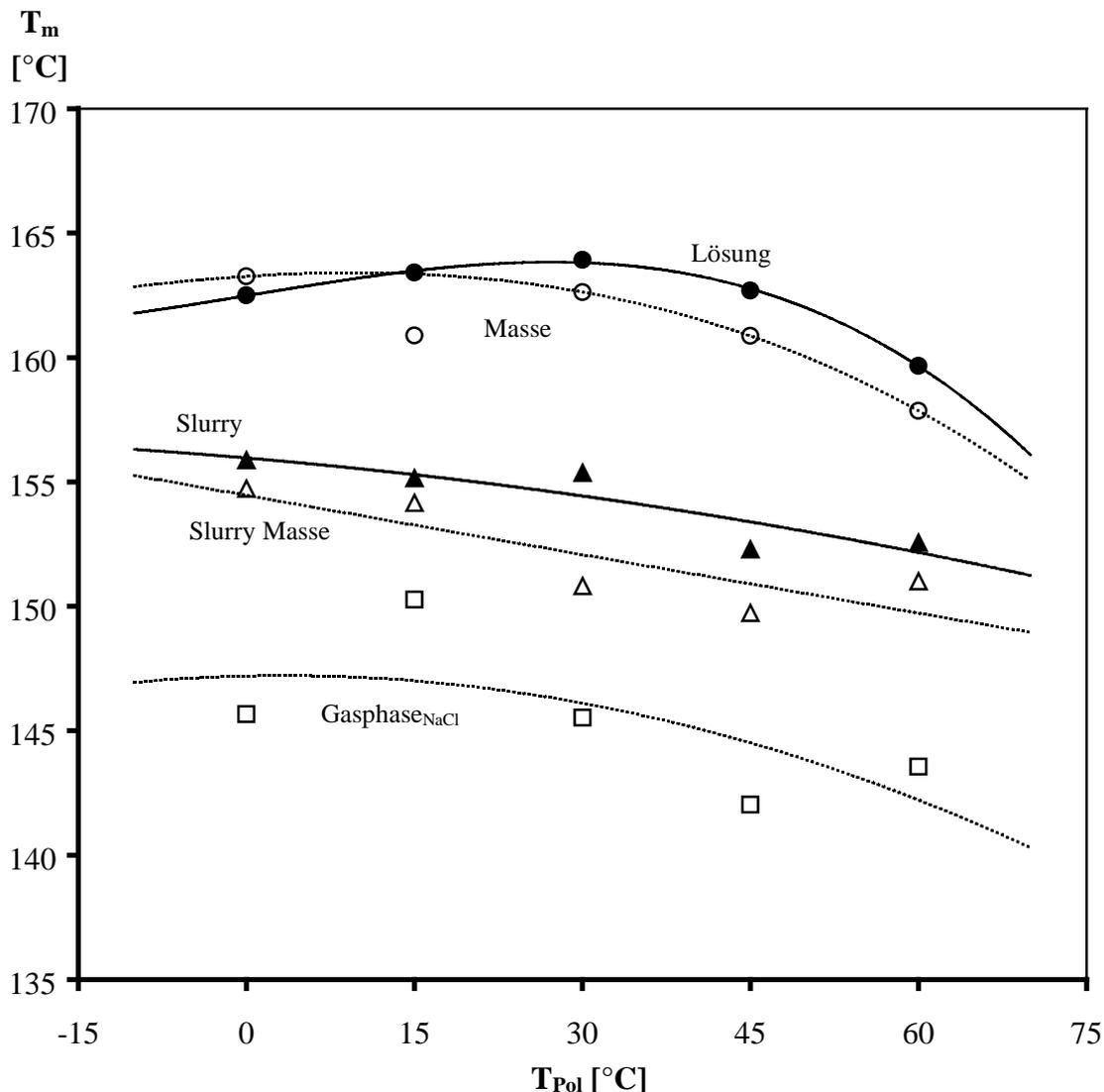


Abbildung 8.5-1 Schmelztemperaturen mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

Es fällt außerdem auf, daß es drei Schmelztemperaturbereiche gibt:

Mit 165 bis 160 °C weisen die mit homogenem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Polypropene sehr hohe Schmelztemperaturen auf. Dies ist auf die hohen Isotaxien der Produkte zurückzuführen.

Der zweithöchste Schmelztemperaturbereich (155 bis 150 °C) wird von den Polypropenen gebildet, die mit geträgerten Metallocen/MAO-Katalysatoren in den beiden Slurry-Prozessen,

d.h. in toluolischer Lösung bzw. in flüssigem Propen hergestellt wurden. Die jeweils niedrigeren Schmelztemperaturen im Vergleich zu den bei entsprechenden Bedingungen mit homogenen Katalysatorsystemen hergestellten Polypropenen deuten auf das verstärkte Auftreten von Fehlinsertionen hin.

Die geringsten Schmelztemperaturen erhält man für die im Gasphasenprozeß hergestellten Polypropene. Diese weisen, wie in Kap. 8.4 bereits beschrieben, die mit Abstand höchsten Fehlinsertionsraten auf.

8.6 Kristallinitäten

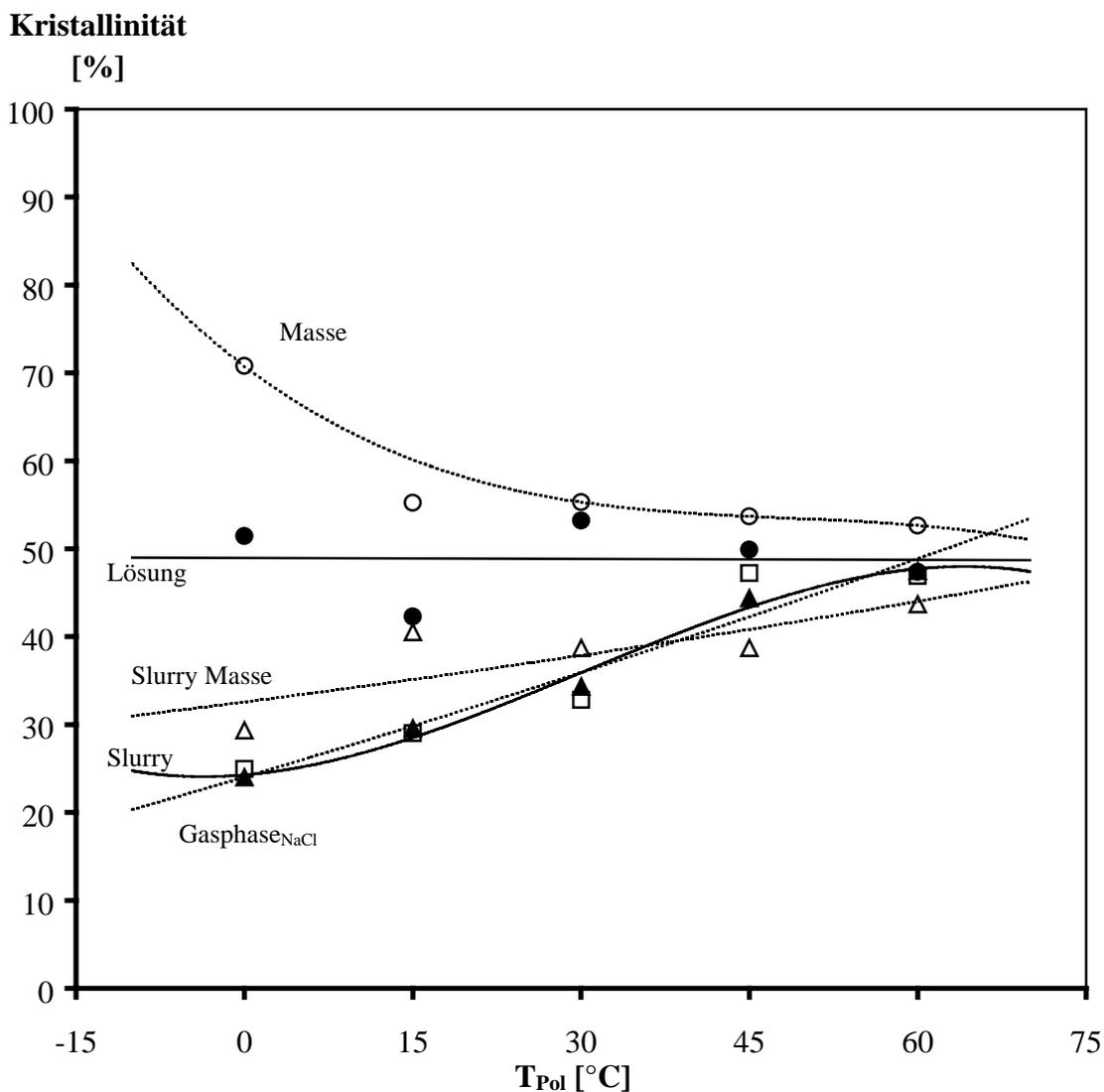


Abbildung 8.6-1 Kristallinitäten mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

Für die Kristallinitäten der nach unterschiedlichen Reaktionsverfahren hergestellten Polypropylene ergibt sich kein einheitlicher Trend in bezug auf die Polymerisationstemperatur. Für die in toluolischer Lösung mit homogenem Katalysator hergestellten Polymere ist die Kristallinität unabhängig von der Polymerisationstemperatur. Für die mit homogenem Metallocen/MAO in flüssigem Propen hergestellten Polypropylene sinkt die Kristallinität mit steigender Polymerisationstemperatur. Einen gegenläufigen Trend beobachtet man für alle mit heterogenisierten Katalysatoren hergestellten Polypropylene – hier wächst der kristalline Anteil mit steigender Reaktionstemperatur.

8.7 Morphologie

Im Falle des mittels der homogen katalysierten Lösungspolymerisation bei einer Temperatur von 0 °C hergestellten Polypropylen ergibt sich eine uneinheitliche Produktmorphologie, die sowohl bei niedriger als auch bei starker Vergrößerung in der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung (8.7-1 und 8.7-2) als flockig bezeichnet werden kann.

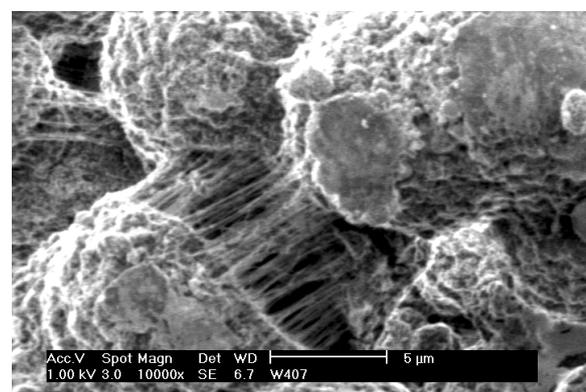
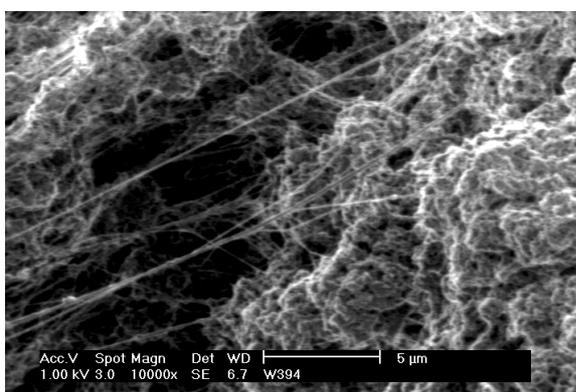
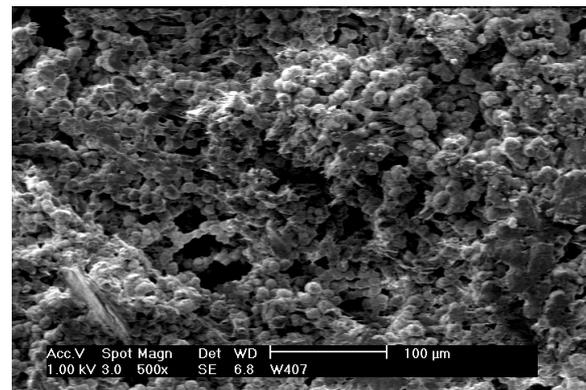
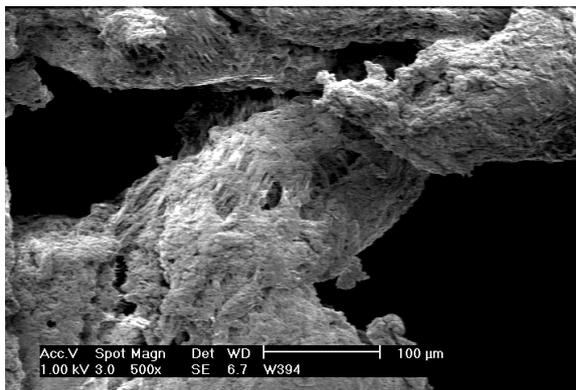


Abbildung 8.7-1 REM-Aufnahmen von PP:

Lösung 0 °C^[6]

Abbildung 8.7-2 REM-Aufnahmen von PP:

Lösung 60 °C^[6]

Besonders auffällig sind die Fäden, die bei hoher Vergrößerung gut sichtbar werden und als verstrecktes Polymer (Faserkristalle) interpretiert werden. Das gesamte Erscheinungsbild der Probe deutet auf Scherung des Polypropylen während der Polymerisation hin.

Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt im Falle der homogen katalysierten Lösungspolymerisation zu keiner signifikanten Änderung der Polymorphologie. Nach wie vor kann die Morphologie als flockig bezeichnet werden, wobei bereits in der Übersichtsaufnahme, noch deutlicher aber bei höherer Vergrößerung, Mikropartikel deutlich erkennbar sind. Gerade bei der hohen Vergrößerung zeigen sich wiederum die bereits beschriebenen Fäden (Faserkristalle), was wiederum auf eine starke Scherung der Polypropylene während der Polymerisation schließen läßt.

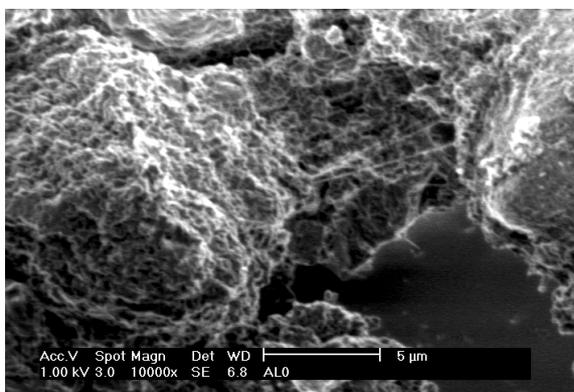
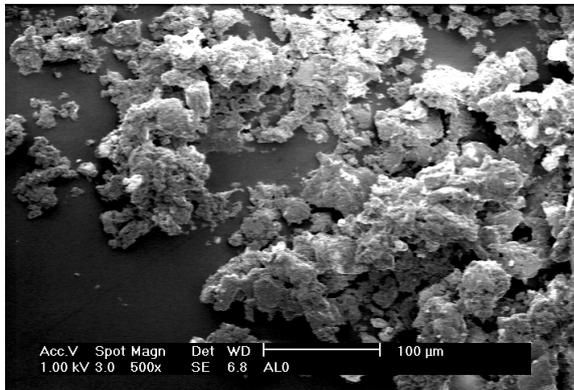


Abbildung 8.7-3 REM-Aufnahmen von PP:

Slurry 0 °C^[6, 237]

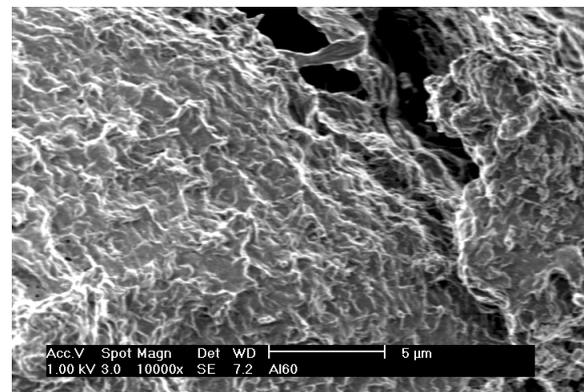
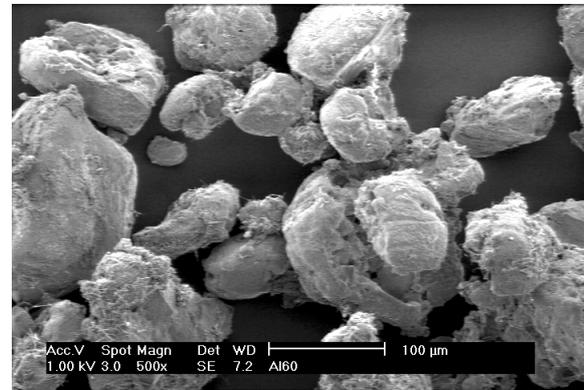


Abbildung 8.7-4 REM-Aufnahmen von PP:

Slurry bei 60 °C^[6, 237]

Auch im Falle der heterogen katalysierten Slurry-Polymerisation treten keine signifikanten Änderungen in der Morphologie des Polypropylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur auf. Deutlich zeigt sich hier allerdings das Replikationsverhalten der untersuchten Proben, d.h. die Beibehaltung der ursprünglichen Trägerform nach erfolgter Polymerisation. Somit wird im Fall der heterogen katalysierten Slurry-Polymerisation unabhängig von der Polymerisationstemperatur erreicht, daß sich ein Pulverprodukt bildet.

Es fällt auf, daß die Polymerpartikel im Falle der Slurry-Polymerisation deutlich kleiner sind als im Falle der Lösungspolymerisation, da nun die Verflockung unterbunden worden ist.

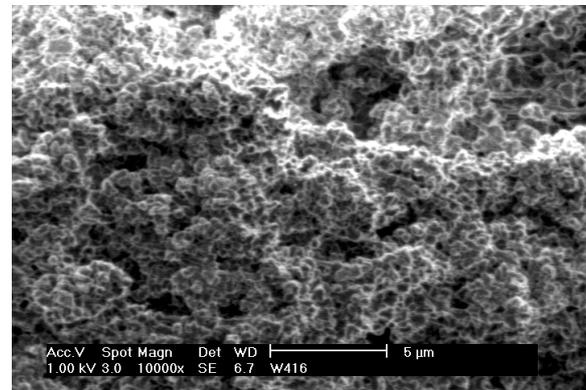
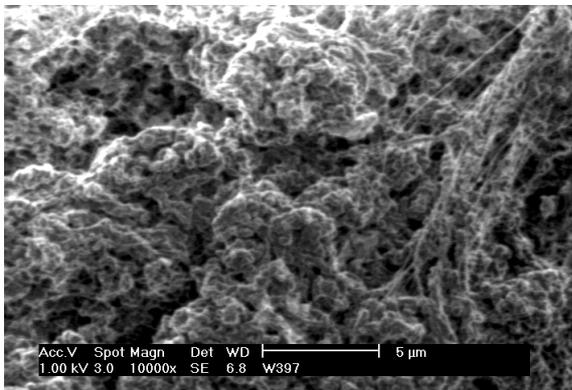
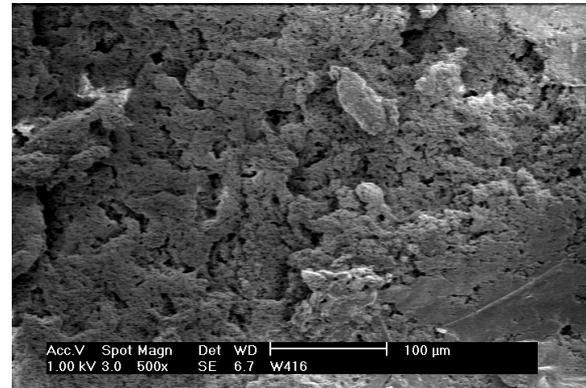
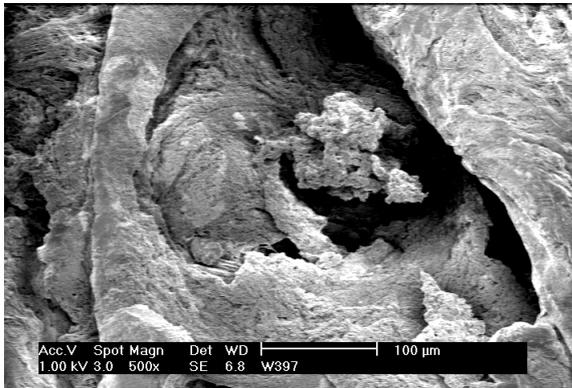


Abbildung 8.7-5 REM-Aufnahmen von PP:

Masse 0 °C^[6]

Abbildung 8.7-6 REM-Aufnahmen von PP:

Masse 60 °C^[6]

Die in flüssigem Propen hergestellten Polypropene zeichnen sich durch eine hohe Schüttdichte aus. Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt auch bei der Massepolymerisation zu keinen signifikanten Änderungen in der Polymermorphologie. Die bereits in der Lösungspolymerisation mit homogenem Katalysator beschriebene Bildung von Mikropartikeln ist bei der Massepolymerisation ebenfalls zu beobachten. Insbesondere in der hohen Vergrößerung wird dies sowohl an der bei 0 °C als auch an der 60 °C hergestellten Probe deutlich (Abbildungen 8.7-5 und 8.7-6).

Ein weiterer Aspekt ist, daß bei der Polymerisation mit homogenem Katalysator in flüssigem Propen keine Faserkristalle auftreten, also auch keine vergleichbar starke Scherung während der Polymerisation vorgelegen haben sollte, wie dies in Lösung der Fall ist, bzw. diese auf Grund der schlechten Löslichkeit des entstehenden Polypropens in flüssigem Propen, was ein sofortiges Ausfallen des Produktes zur Folge hat, nicht die entsprechende Wirkung auf die Kristallform zeigt.

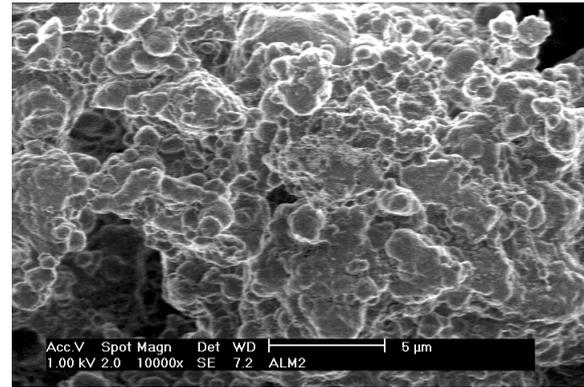
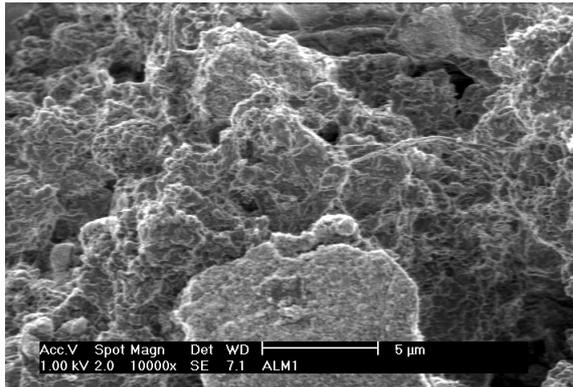
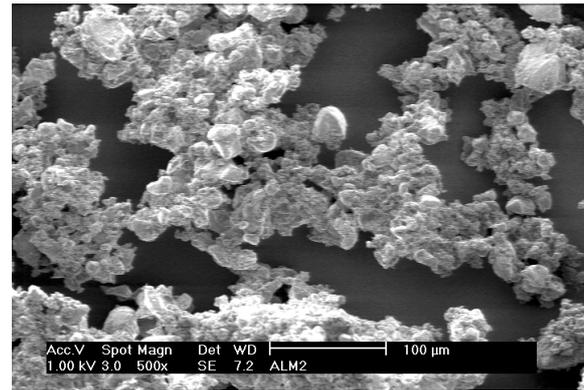
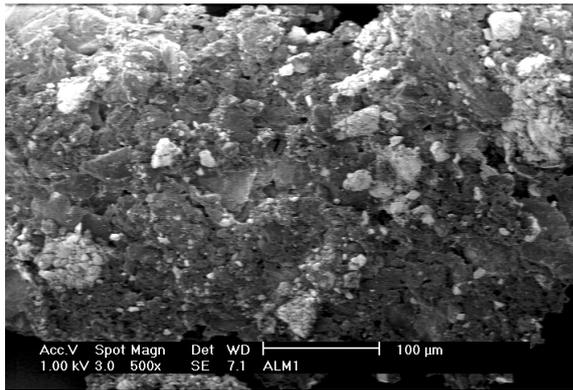


Abbildung 8.7-7 REM-Aufnahmen von PP:
SlurryMasse 0 °C^[6, 237]

Abbildung 8.7-8 REM-Aufnahmen von PP:
SlurryMasse 60 °C^[6, 237]

Auch bei der Slurry-Masse-Polymerisation ist kein Temperatureffekt in bezug auf die Polymorphologie zu erkennen (Abbildungen 8.7-7 und 8.7-8).

Beide Masseverfahren führen zu vergleichbaren Produkten. Diese unterscheiden sich von den in Toluol hergestellten dadurch, daß sie eine höhere Schüttdichte aufweisen und keine flockigen Polymerbereiche besitzen. Die Abwesenheit der Fäden bzw. von Faserkristallen deutet auch hier auf eine Abwesenheit von Scherung während der Polymerisation hin.

Daß die in Masse mit homogenen und heterogenisierten Katalysatoren hergestellten Polypropene isomorph sind und sich nicht wie die in Lösung hergestellten Polypropene deutlich voneinander unterscheiden, liegt daran, daß das entstehende Polypropen auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in flüssigem Propen sofort ausfällt, es sich in beiden Fällen also um Fällungspolymerisationen handelt.

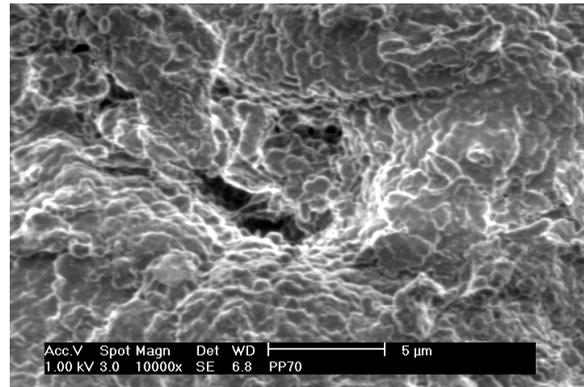
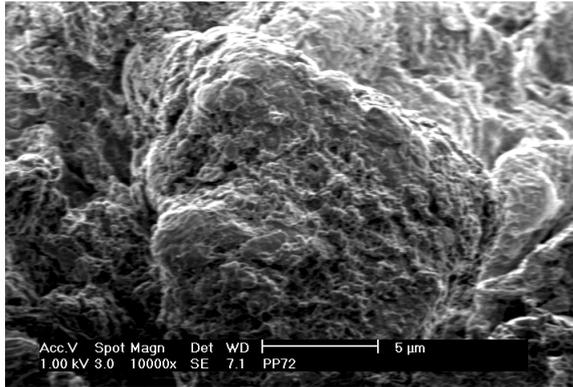
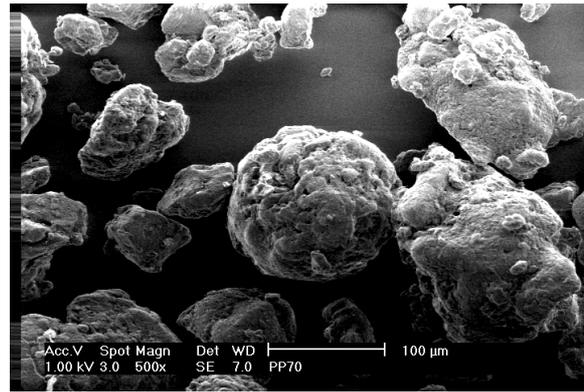
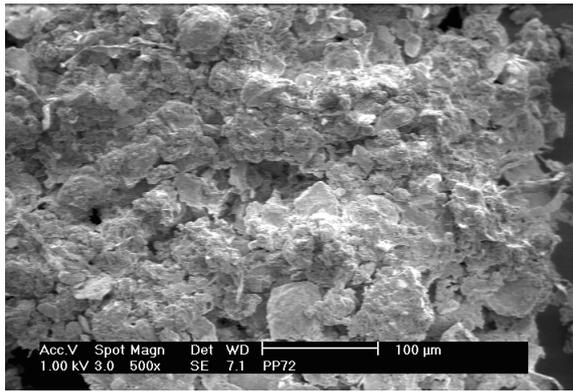


Abbildung 8.7-9 REM-Aufnahmen von PP:
Gasphase_{NaCl} 0 °C^[6, 238]

Abbildung 8.7-10 REM-Aufnahmen von PP:
Gasphase_{NaCl} 60 °C^[6, 238]

Auch in den Gasphasenprozessen ist keine Änderung der Polymermorphologie in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur erkennbar (Abbildungen 8.7-9 und 8.7-10). Die Morphologie der in der Gasphase hergestellten Partikel ist vergleichbar mit den in Slurry hergestellten. Auch hier wird - gerade bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C - eine hervorragende Replikation erreicht.

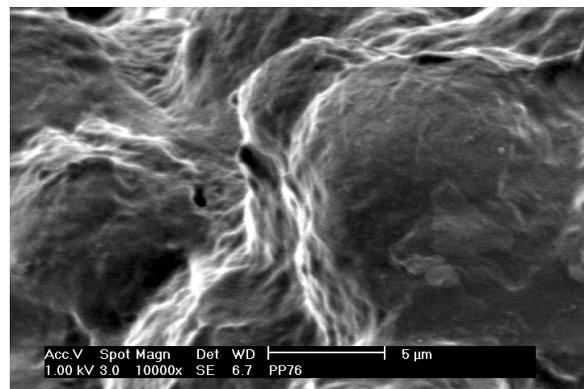
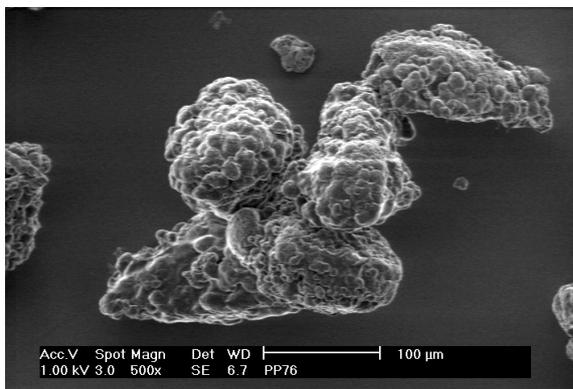


Abbildung 8.7-11 REM-Aufnahmen von PP:
Gasphase_{PE}^[6, 238]

Besonders deutlich zeigt sich die Replikation der Trägerteilchen in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des in der Wirbelschicht auf Zeosil Z45 aufwachsenden Polypropens:

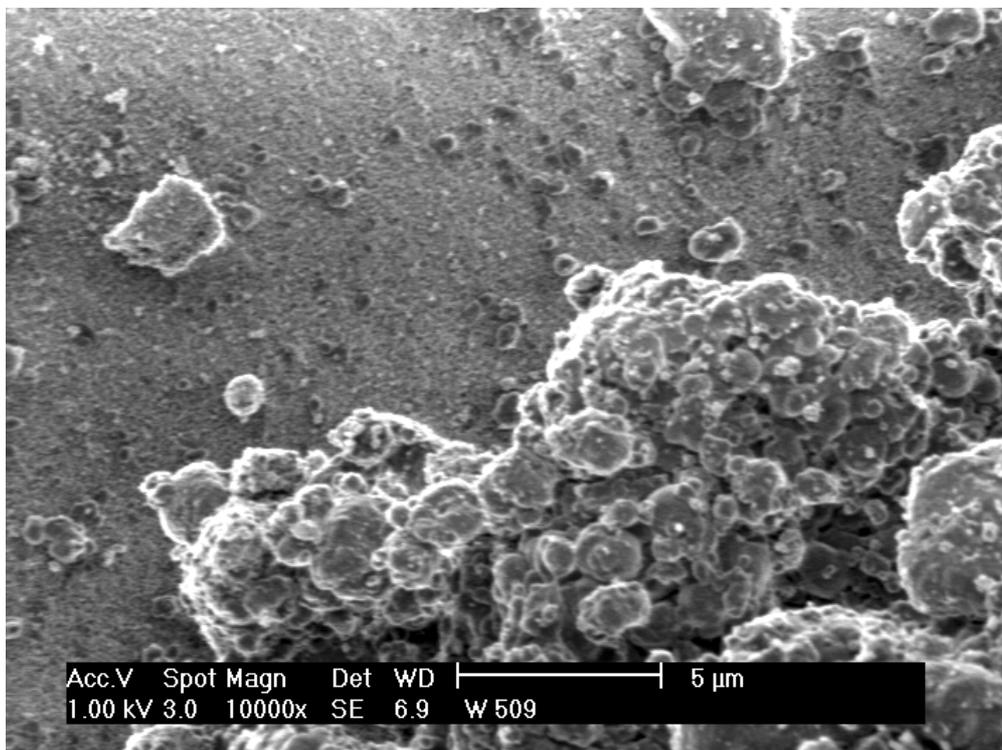
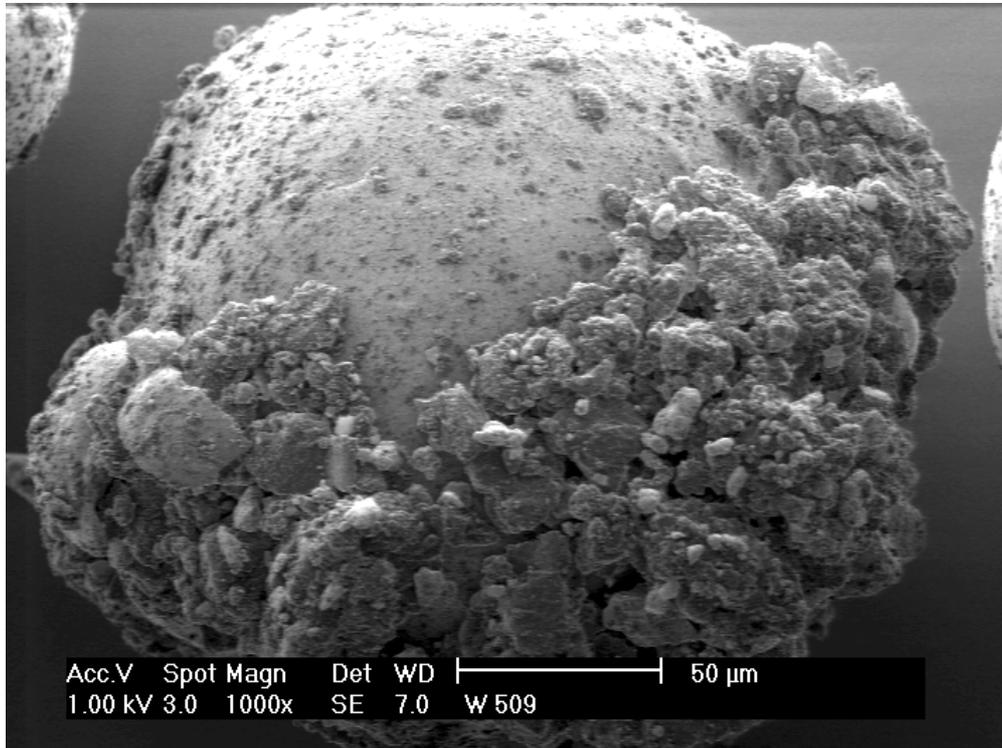


Abbildung 8.7-12 REM-Aufnahmen von PP: Gasphase_{Z45}

8.8 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Es zeigte sich, daß das Metallocen/MAO-System $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in der Lösungspolymerisation wie auch in der Massepolymerisation ein sehr effizientes Werkzeug zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropen darstellt.

Nach Heterogenisierung der Metallocen/MAO-Katalysatoren ist deren Adaptierung an etablierte Slurry-, SlurryMasse- und Gasphasenprozesse hervorragend möglich. Eine zusammenfassende Einordnung der untersuchten Polymerisationsverfahren gibt Tabelle 8.8-1:

Tabelle 8.8-1 Vor- und Nachteile der Polymerisationsverfahren^[6]

Verfahren	Produktivität	Abtrennung des Lösungsmittels	Reactor fouling	Temperatur- kontrolle
Lösung	+++	-	-	+
Masse	+++	+	-	+
Slurry	+	-	0	+
SlurryMasse	+	+	+	+
Gasphase _{NaCl}	+	+	+	+++
Gasphase _{PE}	++	+	+	+++

+++ : hervorragend, ++ : sehr gut, + : gut, 0 : befriedigend, - : nachteilig

Neben der Möglichkeit, die Produkteigenschaften durch Wahl des Metallocen/MAO-Systems und der Herstellungsbedingungen in bezug auf Molmasse, Mikrostruktur, daraus resultierend Schmelzpunkt, Kristallinität und Kristallmodifikation maßzuschneidern, ist es bei Verwendung der heterogenisierten Katalysatoren außerdem möglich, mittels des Trägers die Morphologie einzustellen. Das Trägermaterial fungiert hierbei als Templat, wobei die Morphologie des Polypropens aus Replikaten der Ausgangsform der verwendeten Trägerteilchen gebildet wird.

Die Frage nach den Ursachen für den Aktivitätseinbruch bei hohen Polymerisationstemperaturen im Falle der homogen katalysierten Lösungspolymerisation sollte durch Variation der eingesetzten Metallocenmenge bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen beantwortet werden können. Eine Antwort auf die Frage nach Diffusionskontrolle im Falle der heterogenkatalysierten Gasphasenreaktion sollte sich aus entsprechenden Konzentrationsreihen bezüglich des zur Verfügung gestellten Monomers ergeben.

9 Schmelzverhalten nativer Polyolefine

9.1 Einführung und Zielsetzung

Polymere sind extrem viskose Materialien, die in der Schmelze hochverschlaufte Netzwerke ausbilden. In der Praxis werden Thermoplasten wie PE, verzweigtes PE und PP im geschmolzenen Zustand durch Extrusion oder Spritzguß verarbeitet. Materialeigenschaften wie Festigkeit und Zähigkeit steigen mit der Molmasse des Polymers. Auf der anderen Seite sind die Geschwindigkeit und der Energiebedarf der Verarbeitung mit der Schmelzviskosität des Materials korreliert, - hier gilt: Je niedriger die Viskosität ist, desto leichter läßt sich das Material verarbeiten. Charakteristisch für Polymerschmelzen ist die starke Abhängigkeit der Schmelzviskosität η vom Massenmittel der Molmasse M_w , die nach $\eta \sim M_w^{3,4}$ miteinander im Zusammenhang stehen. Im Falle einer Verdoppelung der Molmasse ergibt sich damit ein Anstieg der Schmelzviskosität um mehr als das Zehnfache. Daher handelt es sich in der Anwendung stets um einen Kompromiß zwischen guten Materialeigenschaften und einer kostengünstigen Herstellung.

Um diesen unbefriedigenden Zustand zu überwinden, muß die Verschlaufungsdichte in der Schmelze drastisch reduziert werden. Ein interessanter Ansatz hierzu ist, die Polymere unterhalb ihrer Schmelz- und/oder Löslichkeitstemperaturen herzustellen. Auf diese Art und Weise wird die native Morphologie ausgebildet, d.h. es werden, initiiert durch den heterogenen oder homogenen Katalysator, Polymerpartikel gebildet, die weniger miteinander wechselwirken, also auch weniger leicht verschlaufen als Polymer in der Schmelze. „Nativ“ bedeutet hier, daß die Morphologie während des Aufbaus und der Kristallisation der Polymerkette ausgebildet wird^[245]. Die Wechselwirkung von Polymerisationsprozeß, der nachfolgenden Kristallisation und davon ausgehend von der Ausbildung einer bestimmten Morphologie resultiert aus der kontinuierlichen Insertion neuer Monomere am aktiven Zentrum des Katalysators, wobei das neu entstehende Polymer das bereits vorhandene verdrängen muß. Die Polymerketten kristallisieren während der Polymerisation, wenn die Polymerisationstemperatur unter der Schmelz- und/oder Lösungstemperatur liegt, oder während nachgeordneter Schritte, wie abkühlen, trocknen oder filtrieren.

Können die kristallisierten Partikel nicht gut verschlaufen, sollte erst das erste Aufschmelzen des nativen Polymers die Verschlaufungsdichte erhöhen, damit zu einer Abnahme der Kettenmobilität führen^[246] und so die Kristallisation und das Lamellenwachstum behindern^[247]. Diese Vorgänge werden zusätzlich natürlich auch durch Katalysator oder

Trägermaterial, welche als Nukleierungskeime dienen können, beeinflusst. Die Ausbildung der nativen Morphologie von Polyolefinen im Reaktor wird auf dem Mikrometer-Niveau gut verstanden und zur Steuerung der Gesamtpartikelmorphologie genutzt. Die Katalysator-Replikation in der Polypropylenherstellung (s. a. Kap. 8.7) ist ein Beispiel eines industriell bedeutenden Prozesses^[248, 249]. Auf dem molekularen Level allerdings sind diese Ereignisse kaum verstanden^[249, 250, 251, 252].

Zum Beispiel besitzt das direkt aus dem Reaktor stammende - also native - ultrahochmolekulare Polyethen (UHMWPE) eine ungewöhnlich hohe Schmelztemperatur, die auf die Bildung von Streckkristallen während der Polymerisation zurückzuführen ist^[253, 254, 255], einem der Ausbildung von Cellulose-Fibrillen in der Natur vergleichbaren Prozeß. Andere Autoren behaupten, daß die hohe Schmelztemperatur mit der Ausbildung von metastabilen Faltkristallen während der Polymerisation zusammenhängt, die vor dem Schmelzen reorganisieren^[256, 257]. Jedenfalls führt der Kristallisationsprozeß während der Synthese leichter zu Morphologien, bei denen weniger Verschlaufungen auftreten als bei schmelzkristallisierten Proben^[258]. Während der Effekt des verzögerten Schmelzens für UHMWPE bereits seit ungefähr drei Jahrzehnten bekannt ist, wurde das Verhalten anderer Polyolefine kaum untersucht. Ziel dieses Abschnittes, der in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Loos (AK Prof. Lemstra, TU Eindhoven) im Rahmen der Kooperation mit dem DPI entstanden ist, ist es daher, mögliche Abhängigkeiten des Schmelzverhaltens von PE, PP und kristallinen Ethen/Propen-Copolymeren von deren Eigenschaften, wie z. B. der Molmasse, und von ihren Herstellungsbedingungen aufzuzeigen.

9.2 Ergebnisse

Es wurden mehrere Hundert Proben verwendet, die sich über den Molmassenbereich von 500 g/mol bis 4000000 g/mol erstrecken und mit unterschiedlichsten metallorganischen Katalysatoren bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und unterschiedlichen Monomerkonzentrationen nach folgenden Verfahren hergestellt wurden:

- mit homogenem Katalysator in Lösung (üblicherweise in Toluol, aber auch in Hexan)
- mit homogenem Katalysator in flüssigem Propen
- mit geträgertem Katalysator in Lösung
- mit geträgertem Katalysator in flüssigem Propen
- mit geträgertem Katalysator in der Gasphase, wobei als Bettmaterialien NaCl, PE und Zeosil Z45 eingesetzt wurden, und die Polymerisationen sowohl im gerührten Festbett als auch in der Wirbelschicht durchgeführt wurden.

Von früheren Untersuchungen an UHMWPE-Proben ist bekannt^[255, 259, 260], daß die nativen Polymerpulver sowohl eine höhere Schmelztemperatur als auch eine höhere Kristallinität aufweisen als die entsprechenden, aber aus der Schmelze kristallisierten Proben, was der Bildung von Streckkristallen während der Polymerisation zuzuschreiben ist. Abbildung 9.2-1 zeigt typische DSC-Kurven von verschiedenen Polyolefinen:

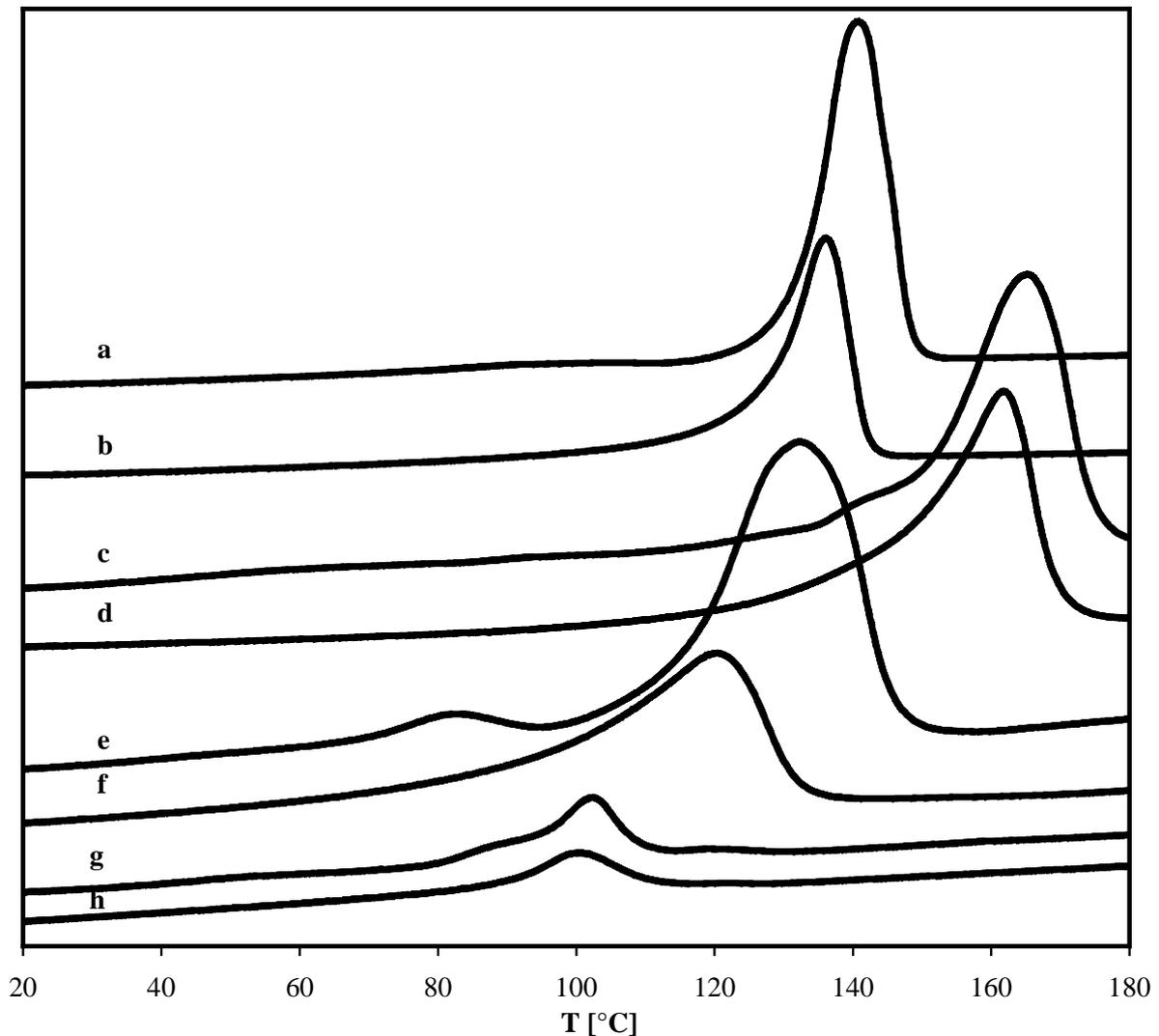


Abbildung 9.2-1 Typische DSC-Kurven von nativen und schmelzkristallisierten Polymeren:

a), b): PE, c), d): PP, e), f): verzweigtes PE, g), h): EP-Copolymer

Es zeigt sich bei allen vier Proben, daß sich das Schmelzverhalten beim ersten und beim zweiten Aufschmelzen deutlich voneinander unterscheidet. So findet man beim Aufschmelzen der nativen Proben höhere Schmelztemperaturen, wobei für das PE eine Schmelztemperatur von 141 °C - Kurve a) -, für das PP eine Schmelztemperatur von 164 °C - Kurve c) - und für das verzweigte PE bzw. das Ethen/Propen-Copolymer - Kurven e) und g) - ein breiter Schmelzbereich von 80 °C bis 110 °C gefunden wird. Für alle vier Probenpaare ist im nativen

Zustand außerdem die Kristallinität höher als bei den jeweiligen schmelzkristallisierten Proben, wie man an der jeweils größeren Schmelzenthalpie (~ Fläche des Schmelzpeaks) sehen kann. Es fällt weiterhin auf, daß einige der nativen Proben Heterogenitäten im Schmelzverhalten aufweisen, was sich in einem zweiten Schmelzpeak bzw. einer Schulter bei niedrigeren Temperaturen äußert, diese sind nach dem ersten Aufschmelzen verschwunden. Die Schmelztemperaturen des schmelzkristallisierten Polymers in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur des nativen Polymers zeigen für lineares und verzweigtes PE bzw. für PP und Ethen/Propen-Copolymere folgendes Verhalten:

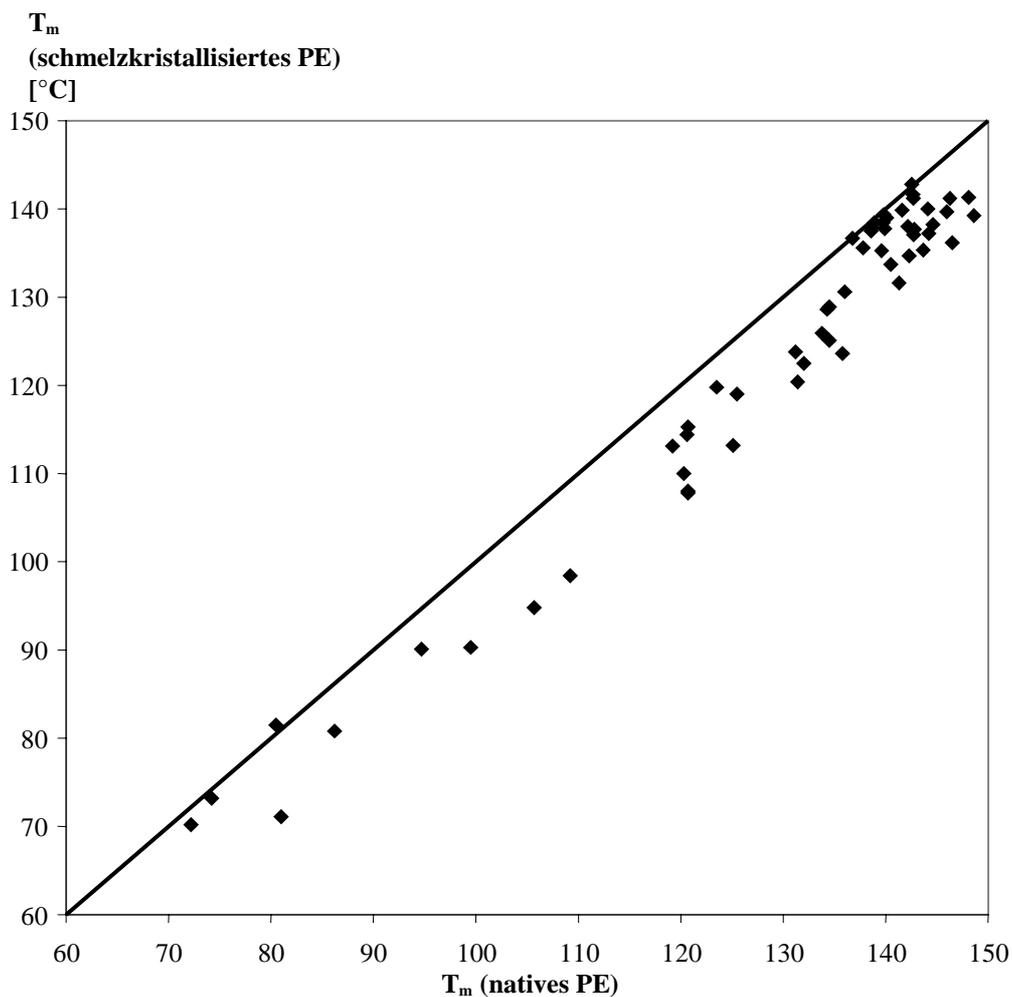


Abbildung 9.2-2 Abhängigkeit der Schmelztemperatur schmelzkristallisierter Polymere von der Schmelztemperatur des nativen Materials für PE und verzweigtes PE

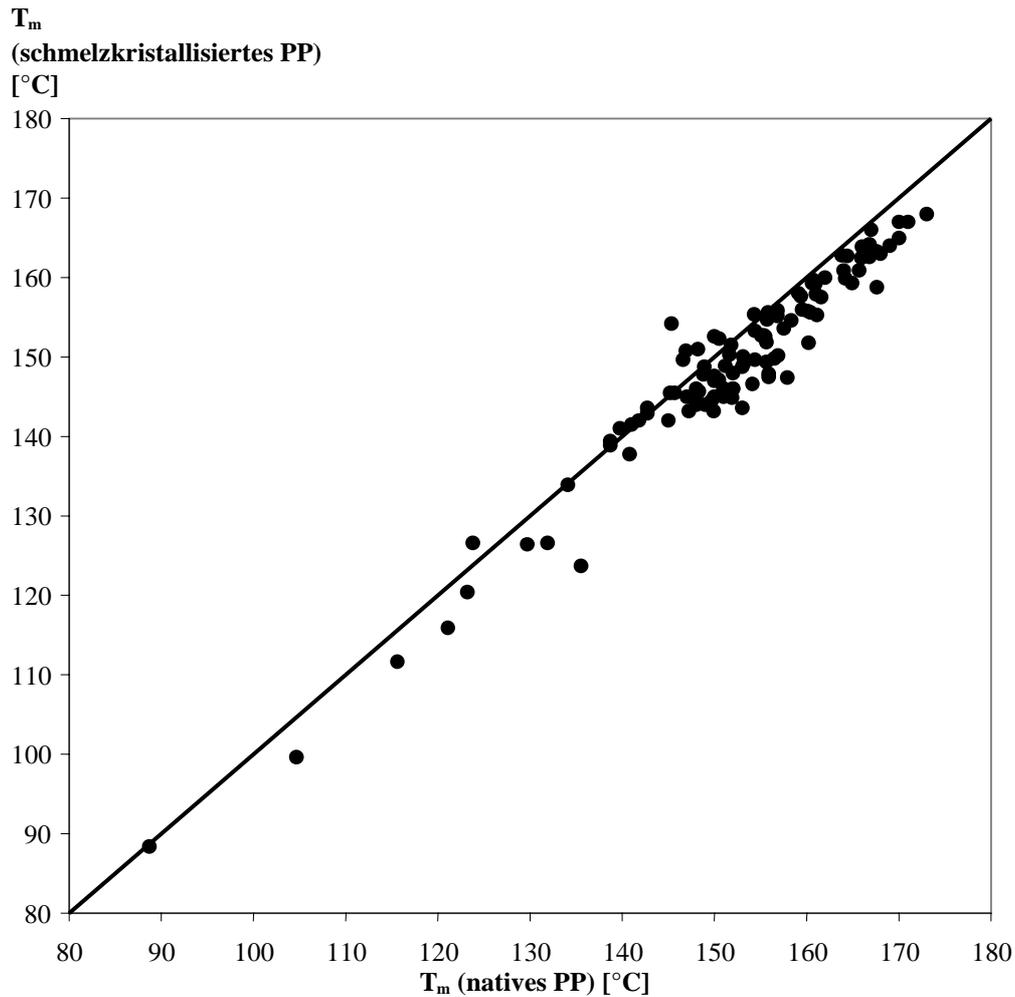


Abbildung 9.2-3 Abhängigkeit der Schmelztemperatur schmelzkristallisierter Polymere von der Schmelztemperatur des nativen Materials für PP und Ethen/Propen-Copolymere

Mit nur wenigen Ausnahmen besitzen die Polymere in ihrem nativen Zustand höhere Schmelztemperaturen, wobei die Unterschiede zwischen erstem und zweitem Aufschmelzen bei bis zu 13 °C im Falle der linearen und der verzweigten Polyethene und bei bis zu 12 °C bei den Polypropenen sowie den Ethen/Propen-Copolymeren liegen. Eine lineare Anpassung der Daten führt zu R^2 -Werten von 0,98 für die Polyethene und von 0,93 für die Polypropene und die Ethen/Propen-Copolymere, was einen generellen Trend anzeigt. Es besteht demnach ein linearer Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur des nativen und des schmelzkristallisierten Materials unabhängig von Katalysator, Herstellungsverfahren und -bedingungen sowie der Molmasse des Produktes. Insbesondere ergeben sich auch Übereinstimmungen in den Thermalcharakteristika zwischen hochverzweigten Polyethenen und Ethen/Propen-Copolymeren mit statistischer Monomerverteilung: In beiden Fällen liegen die Schmelztemperaturen sowohl der nativen als auch der schmelzkristallisierten Proben bei

recht niedrigen Temperaturen, was auf die geringen Sequenzlängen ohne Defekt und die daraus resultierenden kleinen Kristalle zurückzuführen ist. Die Temperaturdifferenz vom ersten zum zweiten Aufschmelzen ist aber auch in diesen Fällen deutlich ausgeprägt.

Für die Kristallinität der nativen und schmelzkristallisierten Polymerproben findet man einen entsprechenden Trend. Abbildung 9.2-4 zeigt die Kristallinitäten linearer und verzweigter Polyethene, wie sie sich aus den Schmelzenthalpien des ersten und zweiten Aufheizens ergeben:

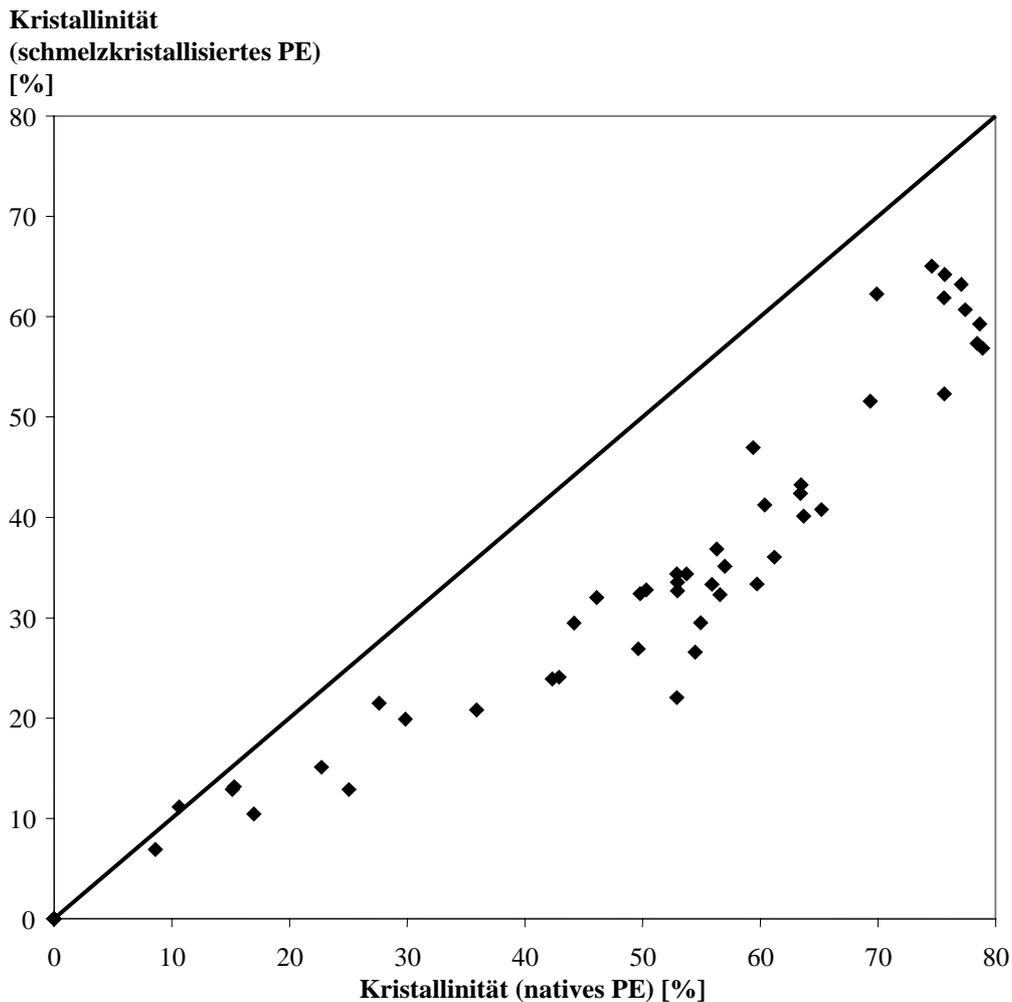


Abbildung 9.2-4 Kristallinitäten schmelzkristallisierter linearer und verzweigter Polyethene in Abhängigkeit von der Kristallinität des nativen Materials

In allen Fällen liegt die Kristallinität im nativen Zustand des Materials höher und erreicht Werte von bis zu 80 %. Auch die hochverzweigten Polyethenproben zeigen denselben Trend, wobei die Auswertegenauigkeit bei diesen Proben im Falle geringer Kristallinität und damit sehr kleiner Schmelzenthalpien sinkt. Die Differenzen der Kristallinitäten aus dem ersten und dem zweiten Aufheizen liegen in der Größenordnung von 10 bis 20 %, bezogen auf die

Kristallinität des zweiten Aufheizens, - es werden aber auch Abweichungen von über 100 % gefunden.

Polypropene und Ethen/Propen-Copolymere zeigen, wie Abbildung 9.2-5 veranschaulicht, keinen einheitlichen Trend:

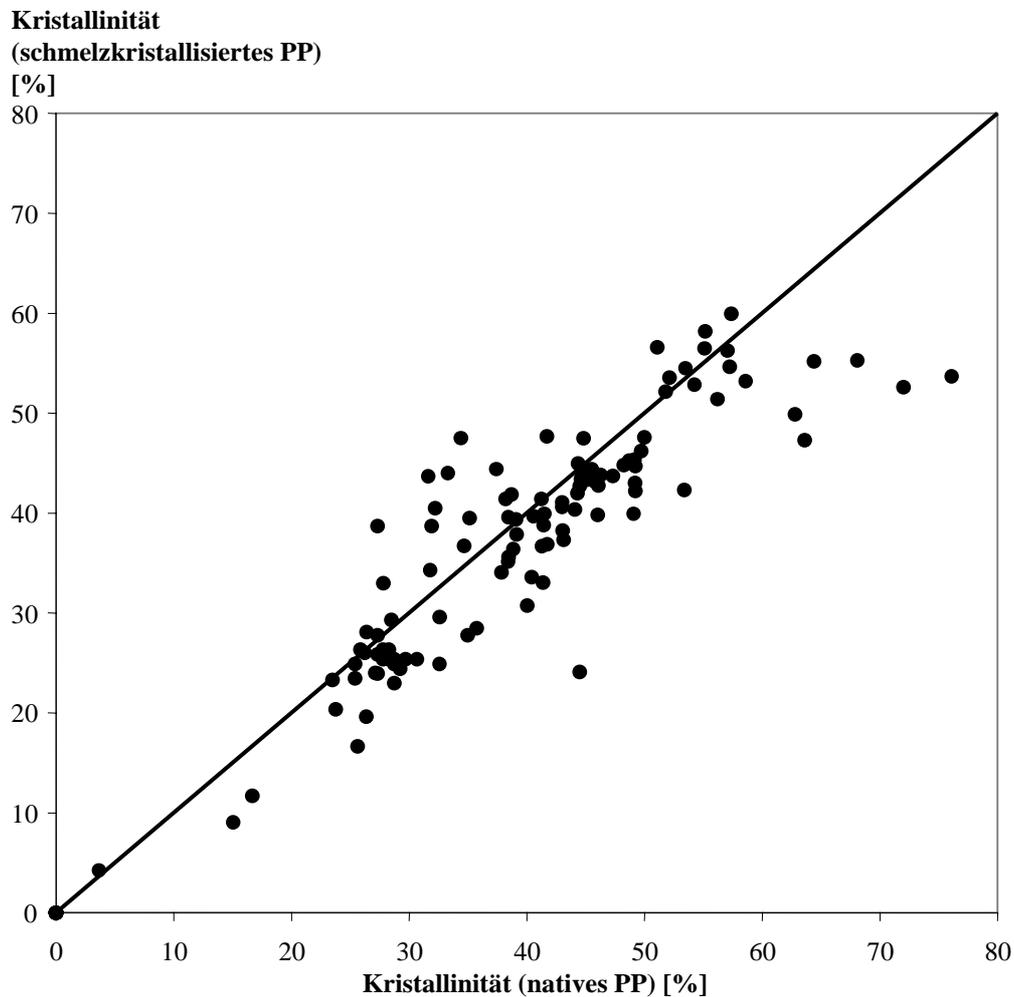


Abbildung 9.2-5 Kristallinitäten schmelzkristallisierter Polypropene und Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit von der Kristallinität des nativen Materials

Die höchsten Kristallinitäten liegen bei Werten um 60 % und sind damit niedrig im Vergleich zu denen der Polyethene. Die Mehrheit der Proben zeigt eine Kristallinitätsdifferenz von ungefähr 10 % zwischen dem ersten und dem zweiten Aufschmelzen; einige Proben zeigen aber auch gar keine Differenz oder sogar eine höhere Kristallinität der schmelzkristallisierten Proben.

Nach dieser Beschreibung allgemeiner Thermalcharakteristika soll nun auf den Einfluß der molekularen Architektur, insbesondere der Molmasse, und den Einfluß der Reaktionsbedingungen, wie Polymerisationstemperatur und Polymerisationsverfahren, auf das thermische Verhalten nativer Polyolefine eingegangen werden:

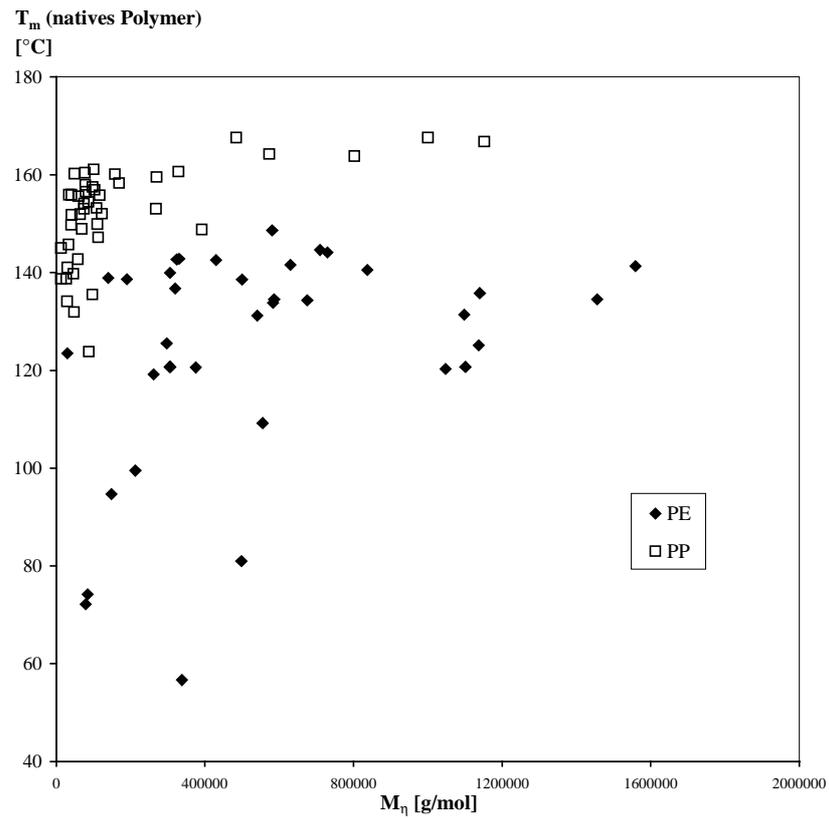


Abbildung 9.2-6 Einfluß der Molmasse auf die Schmelztemperatur nativer Polyolefine

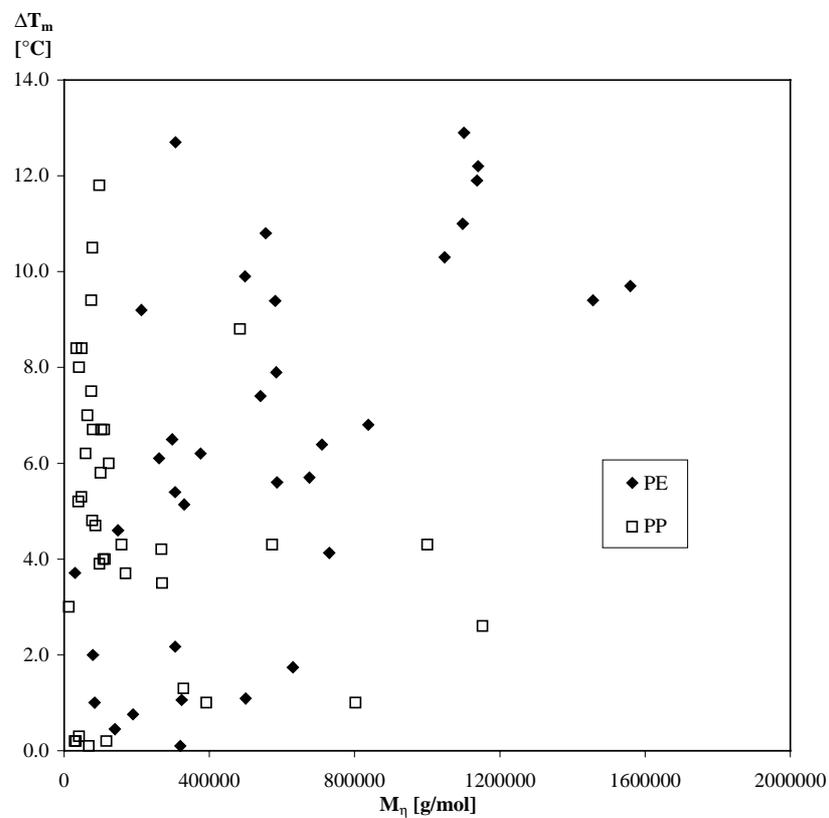


Abbildung 9.2-7 Einfluß der Molmasse auf die Differenz der Schmelztemperaturen nativer und schmelzkristallisierter Polyolefine

Wie man Abbildung 9.2-6 und Abbildung 9.2-7 entnehmen kann, zeigt das hochmolekulare PE den bereits bekannten Effekt des verzögerten Schmelzens im nativen Zustand. Es zeigt sich aber auch, daß Polymere mit sehr hohen Schmelztemperaturen im nativen Zustand und großen Schmelzpunktdifferenzen zwischen nativem und schmelzkristallisiertem Zustand im gesamten untersuchten Molmassenbereich zu finden sind. Bei den Proben mit niedrigen Schmelztemperaturen im nativen Zustand und/oder geringen Schmelzpunktdifferenzen zwischen nativem und schmelzkristallisiertem Zustand handelt es sich um Copolymere, die insgesamt sehr niedrige Kristallinitäten aufweisen. D. h., daß in keinem Fall ein Einfluß der Molmasse auf die Schmelztemperatur oder auf die Schmelzpunktdifferenz zwischen den beiden untersuchten Zuständen besteht. Ein entsprechendes Bild zeigt sich auch für die Kristallinitäten.

Den Einfluß von Polymerisationstemperatur und Syntheseprozess auf das thermische Verhalten der Polymere am Beispiel isotaktischen Polypropens zeigt Tabelle 9.2-1:

Tabelle 9.2-1 Schmelztemperaturen von Polypropenen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Herstellungsverfahren

T_{Pol} [°C]	Lösung		Masse		Slurry		SlurryMasse		Gasphase _{NaCl}	
	$T_m^{\text{a)}$ [°C]	$T_m^{\text{b)}$ [°C]								
0	165,9	162,5	167,4	163,3	156,8	155,9	155,7	154,7	148,3	145,7
15	166,7	163,4	165,7	160,9	156,8	155,2	145,3	154,2	151,6	150,3
30	166,0	163,9	166,8	162,6	154,3	155,4	146,9	150,8	145,2	145,5
45	164,4	162,7	164,0	160,9	150,5	152,3	146,6	149,7	141,8	142,0
60	160,7	159,7	161,0	157,9	150,0	152,6	148,2	151,0	142,7	143,6

^{a)} natives Polypropen, ^{b)} schmelzkristallisiertes Polypropen

Es wurde ein kompletter Satz von Proben unter möglichst identischen Reaktionsbedingungen hergestellt und charakterisiert (s. Kap. 8), wobei die Reaktionstemperatur (Reihen) und das Polymerisationsverfahren (Spalten) variiert wurden. Im Falle der Polymerisation in toluolischer Lösung liegt die Schmelztemperatur der nativen Polymere stets über der der schmelzkristallisierten Proben. Die Schmelzpunktdifferenz nimmt dabei mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Für niedrige Herstellungstemperaturen findet man unabhängig vom eingesetzten Verfahren eine höhere Schmelztemperatur für die nativen Polymere, während sich bei hohen Polymerisationstemperaturen höhere Schmelztemperaturen für die schmelzkristallisierten Polymere ergeben, - insbesondere beim Slurry- und beim Gasphasenverfahren. In diesen Fällen schmelzen die nativen Polymere bei deutlich

niedrigeren Temperaturen als die schmelzkristallisierten. Vergleicht man die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren, so stellt man fest, daß die Schmelztemperaturen sowohl der nativen als auch der schmelzkristallisierten Polypropene, die in toluolischer Lösung oder in flüssigem Propen entstanden sind, deutlich über denen der Polymere liegen, die im Slurry-Verfahren oder in der Gasphase hergestellt wurden.

Dieselben Trends wie für die Schmelztemperaturen finden sich für die Kristallinitäten, die in Tabelle 9.2-2 aufgeführt sind:

Tabelle 9.2-2 Kristallinitäten von Polypropenen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Herstellungsverfahren

T_{Pol} [°C]	Lösung		Masse		Slurry		SlurryMasse		Gasphase _{NaCl}	
	α^{a} [%]	α^{b} [%]								
0	56,2	51,4	50,0	47,6	27,1	24,0	28,5	29,3	23,5	23,3
15	53,4	42,3	64,4	55,2	32,6	29,6	32,2	40,5	26,4	28,1
30	58,6	53,2	68,1	55,3	31,8	34,3	31,9	38,7	27,8	33,0
45	62,8	49,9	76,1	53,7	37,4	44,4	27,3	38,7	33,3	44,0
60	63,6	47,3	72,0	52,6	34,4	47,5	31,62	43,7	41,7	47,7

^{a)} natives Polypropen, ^{b)} schmelzkristallisiertes Polypropen

9.3 Diskussion und Modelle

Hellmuth und Wunderlich zeigten, daß sich das Schmelzverhalten von Polymeren mit Streckkristallen von dem normalen Schmelzverhalten, wie es Polymere mit Faltkristallen zeigen, dahingehend unterscheidet, daß das Schmelzen nicht sofort einsetzt^[261, 262, 263]. Bei Streckkristallen kommt es vor dem Schmelzen zu einer Überhitzung, was zu einem verzögerten Schmelzen führt. Diese Verzögerung kann bei Proben hoher Molmasse recht groß werden, sie hängt aber auch von der Kristallqualität ab. Neben den idealen Streckkristall-Polyethenen zeigen aber auch scherkristallisierte^[264, 265] und verstreckte Polyethenproben^[266] diese Verzögerung. In beiden Fällen war das Auftreten der Überhitzung mit der Anwesenheit von Streckkristallen korreliert. Im Falle des UHMWPEs wird das Modell der Streckkristalle zur Beschreibung des thermischen Verhaltens des nativen Zustandes herangezogen^[253, 254, 255]. Die Bildung von Streckkristallen wird danach durch die Kristallisation der Moleküle direkt nach der Bildung am Katalysator verursacht, da sie unter Streckung, bedingt durch den wachsenden Kristall selbst oder durch Scherkräfte im Reaktor, erfolgt. Insbesondere hohe Molmassen der Ketten in Kombination mit einem Slurry-Prozeß

sollten zu einer hohen lokalen Spannung am Katalysator und damit zu einer bevorzugten Bildung von Streckkristallen führen. Teilweise wird diese Annahme durch WAXS-Untersuchungen von nativen Polymerproben bestätigt^[267]. Die Daten deuten an, daß ein signifikanter Teil des Polymers in der monoklinen oder in der triklinen Phase kristallisiert, wenn es sich um Polymere handelt, die bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden und die hohe Molmassen besitzen. Also wird angenommen, daß das Auftreten der monoklinen Phase bei nativen UHMWPE-Proben ein Zeichen dafür ist, daß die kristalline Matrix, bedingt durch die kontinuierliche Insertion von Monomer am aktiven Zentrum des Katalysators, starken Deformationskräften ausgesetzt ist^[254, 268]. Zusammenfassend kann man also feststellen, daß das Standard-Modell die Entstehung der molekularen Morphologie des nativen Zustandes und das daraus resultierende Schmelzverhalten mit einer lokal scherinduzierten Kristallisation während der Polymerisation erklärt, die zu Polymeren führt, deren Schmelzverhalten charakteristisch für Streckkristalle ist.

Dieses Modell steht im Widerspruch zu den in dieser Arbeit präsentierten Daten. Um die Ergebnisse genauer diskutieren zu können und ein anderes Modell zur Beschreibung der Vorgänge formulieren zu können, sollen die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt werden:

- Alle untersuchten Polyolefine zeigen das Phänomen, daß die Schmelztemperatur im nativen Zustand über der des schmelzkristallisierten liegt.
- Es gibt keinen Einfluß der Molmasse auf das thermische Verhalten der nativen Proben.
- Die Kristallinität der Polymere im nativen Zustand liegt im allgemeinen über der der Polymere im schmelzkristallisierten Zustand; dabei hängt die Kristallinität stark vom Herstellungsverfahren ab.
- Das thermische Verhalten der nativen Polymere ist für alle verwendeten Polymerisationsbedingungen einheitlich, wobei die Effekte bei niedrigen Polymerisationstemperaturen besonders ausgeprägt sind. Im Falle der im Slurry- und der im Gasphasenverfahren bei hohen Polymerisationstemperaturen hergestellten Polyolefine werden die beschriebenen Effekte allerdings nicht beobachtet.

Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die thermischen Eigenschaften nativer Polymere kann, wie Wunderlich^[245] ausführt, mit der Kinetik der Kristallisation während der Polymerisation erklärt werden. Danach führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Veränderung der relativen Geschwindigkeiten von Polymerisation und Kristallisation, wobei bei niedrigen Temperaturen die beiden Prozesse gekoppelt, d.h. in direkt aufeinander folgenden Schritten, ablaufen sollten, so daß sie die Ausbildung perfekter Kristalle und damit

hoher Kristallinitäten ermöglichen. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die vom Herstellungsverfahren und dem entstehenden Polymer abhängt, laufen Polymerisation und Kristallisation unabhängig voneinander ab, wobei die Geschwindigkeit der Molekülbildung deutlich höher sein sollte als die der Kristallbildung. In diesem Fall bestimmt die Menge der pro Volumeneinheit hergestellten Moleküle die Verschlaufungsdichte und die Kristallbildung. In diesem Fall beeinflußt auch eine Temperung die endgültige Kristallgröße und Kristallinität. Zusammenfassend kann man also sagen, daß nach diesem Ansatz die native Morphologie, d.h. die Art der entstehenden Kristalle und die Ordnung der amorphen Phase, - hier insbesondere die Verschlaufungsdichte -, von der lokalen Kinetik von Polymerisation und Kristallisation abhängen.

Danach bestimmen die Polymerisationsbedingungen, d.h. der Katalysator, das Monomer und das Polymerisationsverfahren, also die chemischen Aspekte, die Konfiguration, inter- und intramolekulare Heterogenitäten und die Stereoregularität der Polymere, während das Verhältnis von Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit, also physikalische Aspekte, letztendlich den nativen Zustand des Polymers bedingen.

Ob es sich bei den nativen Kristallen nun um Streck- oder Lamellenkristalle handelt, kann ebensowenig klar beantwortet werden wie die Frage nach der Verschlaufungsdichte im nativen Zustand. Allerdings sollten mit Hilfe des beschriebenen Modells Vorhersagen über den Grad molekularer Organisation im nativen Zustand möglich sein:

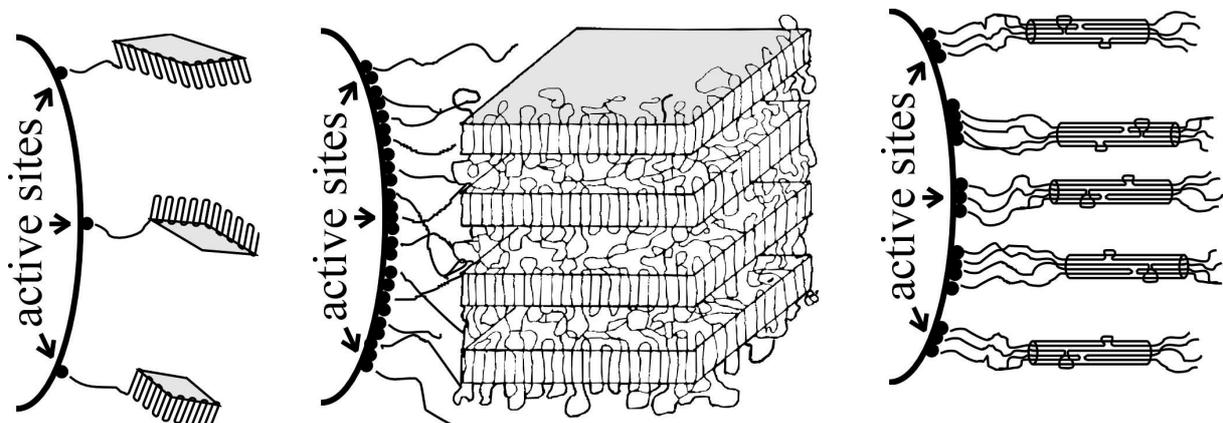


Abbildung 9.3-1 Unterschiedliche Umgebungen der aktiven Zentren als Ursache für unterschiedliche Kristallstrukturen im nativen Zustand^[7]

Ist die Zahl der aktiven Zentren sehr gering und/oder liegt die Polymerisationstemperatur deutlich unter der Schmelz- und/oder Lösungstemperatur (im Falle der Lösungs- bzw. der Slurry-Verfahren), so können die entstehenden Moleküle als isoliert betrachtet werden. Daher kann aus kinetischen Gründen angenommen werden, daß die Moleküle als Lamellenkristalle ohne Verschlaufungen in der amorphen Phase kristallisieren, wie es in Abbildung 9.3-1a)

gezeigt ist. Diese metastabilen Kristalle könnten vor dem Schmelzen beim Erwärmen reorganisieren und so hohe Schmelztemperaturen und Kristallinitäten verursachen^[269, 270].

Bei hoher Polymerisationstemperatur (die aber immer noch unterhalb der Schmelz- bzw. Löslichkeitstemperatur liegt) und/oder einer hohen Dichte aktiver Zentren, sollte dann allerdings eine Morphologie, gekennzeichnet durch eine hohe Verschlaufungsdichte und Faltkristalle, entstehen, da die Polymerisationsgeschwindigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit bei weitem übersteigt und so die Moleküle vor der Kristallisation in einen Zustand größerer Unordnung geraten (Abbildung 9.3-1b)). Im Falle der relativ hohen Polymerisationstemperaturen sollte außerdem das Tempern der Proben im Reaktor nach erfolgter Kristallisation als Aspekt der Morphologieänderung bedacht werden.

Im Falle einer geringen Dichte aktiver Zentren und/oder gleicher Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeiten kann die Ausbildung einer nativen Morphologie, die sich durch eine geringe Verschlaufungsdichte und Streckkristalle auszeichnet, bevorzugt sein, wenn keine externen Scherkräfte einwirken (Abbildung 9.3-1c)).

Obwohl die Polymerisationsbedingungen einander soweit wie möglich angeglichen wurden, sind gewisse Unterschiede in den Prozessen begründet und somit unvermeidbar. So ist z. B. die Trägerung der Metallocene für einen Gasphasenprozeß unumgänglich, führt aber im Vergleich zum Lösungsverfahren mit homogenem Katalysator zu Produkten mit einem deutlich erhöhten Anteil von Fehlinsertionen, was sich wiederum in einer geringeren Schmelztemperatur und einer geringeren Kristallinität niederschlägt. Zur genaueren Untersuchung des nativen Zustandes müssen also noch einheitlichere Polymerisationsbedingungen realisiert werden. Außerdem ist es wünschenswert, die Polymere weiteren Untersuchungsmethoden zugänglich zu machen. Aus diesem Grunde wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. P. Thüne (AK Prof. Niemantsverdriet, TU Eindhoven) ein neues Modellkatalysatorsystem entwickelt:

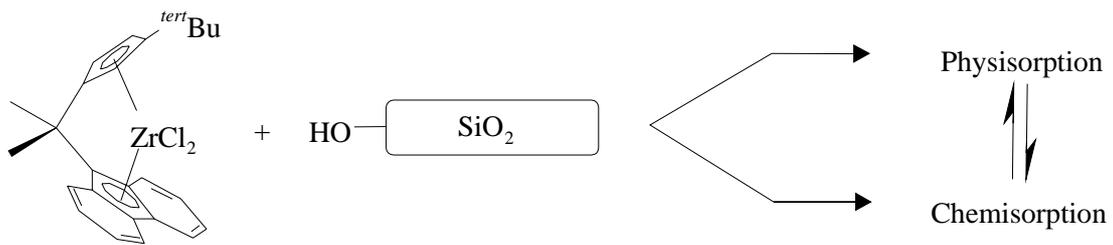
9.4 Oberflächenmodell zur katalytischen Darstellung nativer Polyolefine

Von Thüne wurde für das Phillips-Katalysatorsystem ein Oberflächenmodell entwickelt^[271]. Da mit dem Phillips-Katalysator aber nur Polyethen zugänglich ist und die Reaktionstemperatur recht hoch, d.h. nah an der Schmelztemperatur des Polyethens liegen muß, war es wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Vorteile dieses Oberflächenmodells für die Analytik mit einer universellen Anwendbarkeit kombiniert. Zu diesem Zweck wurde das bestehende Verfahren an den Einsatz von Metallocen/MAO-Systemen adaptiert:

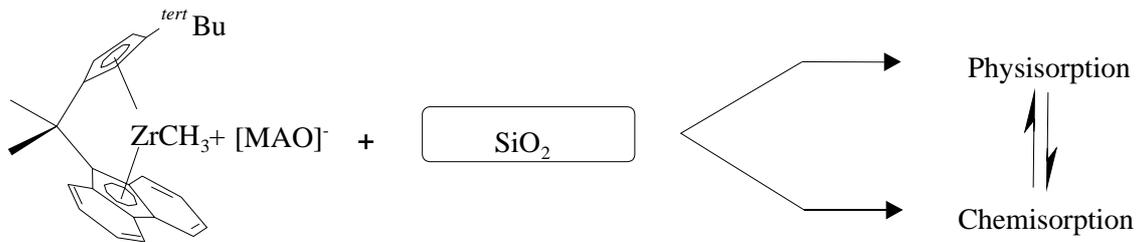
Zunächst muß der Katalysator auf die Oberfläche aufgebracht werden; als Oberfläche dient ein Silizium-Wafer. Das etablierte Verfahren für den Phillips-Katalysator besteht darin, diesen Wafer bei 750 °C zu calcinieren, so daß man eine amorphe Siliziumdioxidschicht mit Siloxanen an der Oberfläche erhält. Anschließend wird die Oberfläche bei 65 °C mit Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid behandelt und durch Kochen mit Wasser eine Rehydroxilierung erreicht, so daß eine hydrophile Siliziumdioxidschicht mit Silanolgruppen an der Oberfläche erhalten wird. Dann wird eine wässrige Chromoxidlösung durch spincoaten aufgebracht.

Am einfachsten wäre es, zunächst analog zu verfahren, und das Metallocen sowie den Cokatalysator auf der Siliziumdioxidschicht zu trägern^[240, 272, 273, 274]. Es gibt vier Möglichkeiten der Trägerung des Katalysators (Abbildung 9.4-1). Alle vier Methoden haben unterschiedlich stark ausgeprägten Einfluß auf die Polymerisationscharakteristika der Metallocene. Methode a) z. B. kann zu Polymeren führen, die höhere Molmassen besitzen als ihre mit homogenen Katalysatoren hergestellten Pendant^[275]. Außerdem führt diese Methode, wie auch Methode b) zu einer Änderung der Metallocenstruktur und damit zu einer Änderung der Stereospezifität, was auf Wechselwirkungen mit als Elektronendonatoren fungierenden Silanolgruppen an der Trägeroberfläche zurückzuführen ist^[276, 277]. Entsprechende Probleme können auch bei Variante d) auftreten. Selbst wenn das Metallocen direkt auf dem Träger, an den es covalent gebunden ist, synthetisiert wird^[278], sind die Ankergruppen, an denen die Synthese stattfindet, chemisch nicht unbedingt einheitlich, – es können sowohl vicinale als auch geminale Silanolgruppen auftreten. Die indirekte Heterogenisierung c) ist die vielversprechendste Variante, da das Metallocen durch die Trägerung kaum oder gar nicht in seinem single-site-Charakter beeinflusst wird^[240, 279]. Man nimmt an, daß die Bindung des Metallocens durch schwache ionische Wechselwirkung mit dem auf dem Träger befindlichen MAO erfolgt, wie sie auch in Lösung zu finden ist^[280].

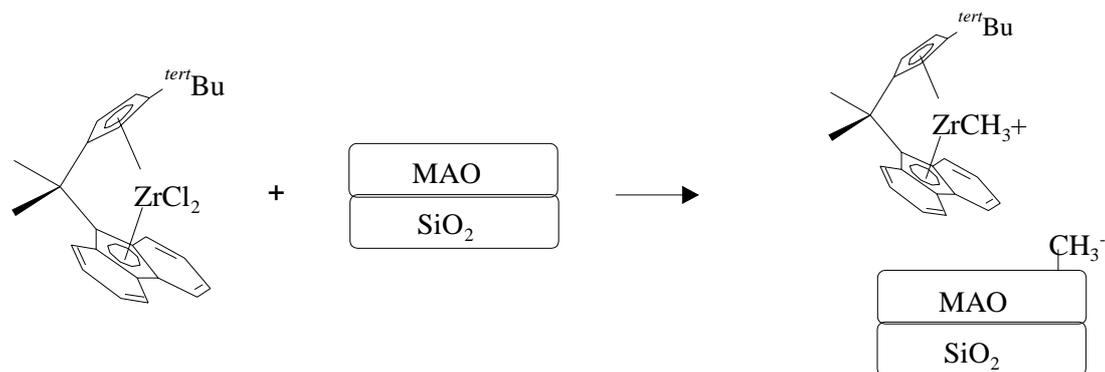
a)



b)



c)



d)

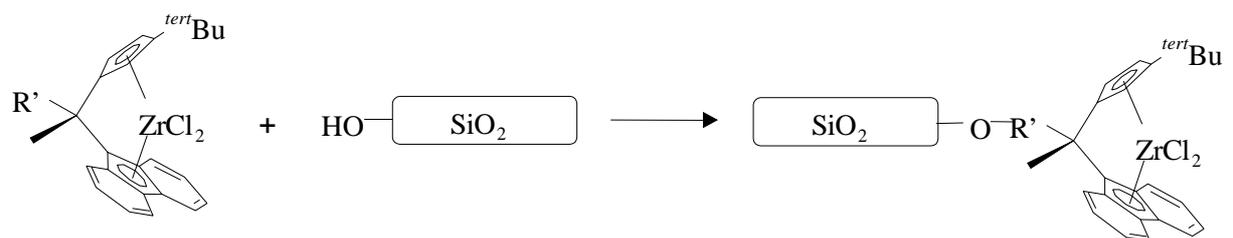


Abbildung 9.4-1 Heterogenisierungsvarianten:

- a) direkte Heterogenisierung des Metallocens
- b) direkte Heterogenisierung des Metallocen/MAO-Adduktes
- c) indirekte Heterogenisierung
- d) covalente Bindung des Metallocens an den Träger

Um die Methoden der Oberflächenanalytik einsetzen zu können, muß die Menge des verwendeten MAOs sehr gering sein. Da es aber nicht nur als Cokatalysator, sondern auch als Scavenger wirkt, ist das Al/Zr-Verhältnis nicht beliebig zu senken. Um eine Reinigung der Wafer-Oberfläche zu erreichen, wurde der Silizium-Wafer zunächst mit einer toluolischen MAO-Lösung behandelt, anschließend wurde das bereits aktivierte Metallocen (hier wurde ein Al/Zr-Verhältnis von 1:10 eingestellt) aufgebracht. Beides geschah im Spincoating-Verfahren, das in Abbildung 9.4-2 schematisch dargestellt ist:

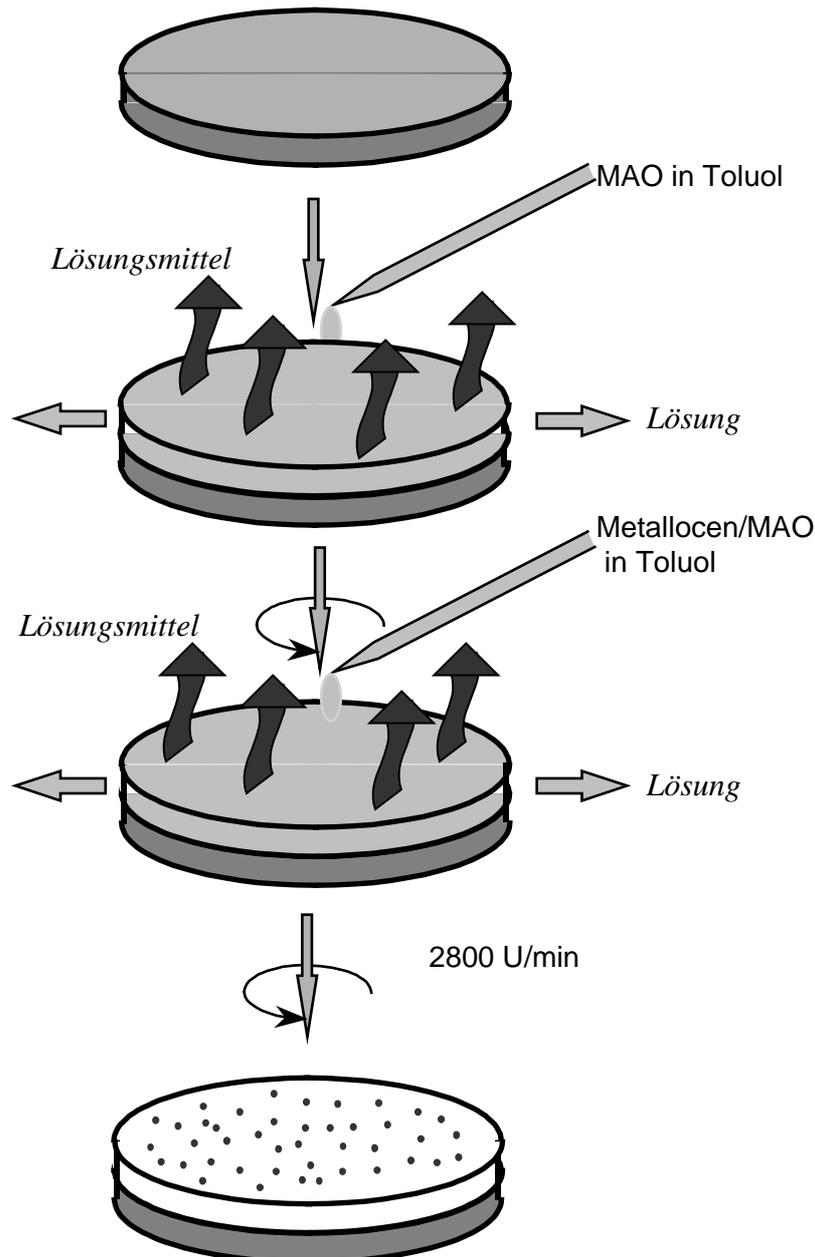


Abbildung 9.4-2 Spincoating-Verfahren zur Heterogenisierung des Metallocen/MAO-Katalysators

Am Ende erhält man einen gleichmäßig mit der aktiven Katalysatorspezies belegten Wafer. Dieser wird dann zur Polymerisation in einen speziellen Reaktor eingebracht (s. Kap. 10.3).

Es gelang, unter Verwendung der Katalysatorsysteme $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ sowohl Polyethen als auch Polypropen herzustellen. Da dies bei Polymerisationstemperaturen von maximal $60\text{ }^\circ\text{C}$ geschah, sollten mit Hilfe dieses Verfahrens eine Reihe neuer Einblicke in die native Morphologie möglich sein.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Details des Verfahrens und geben erste Ergebnisse wieder:

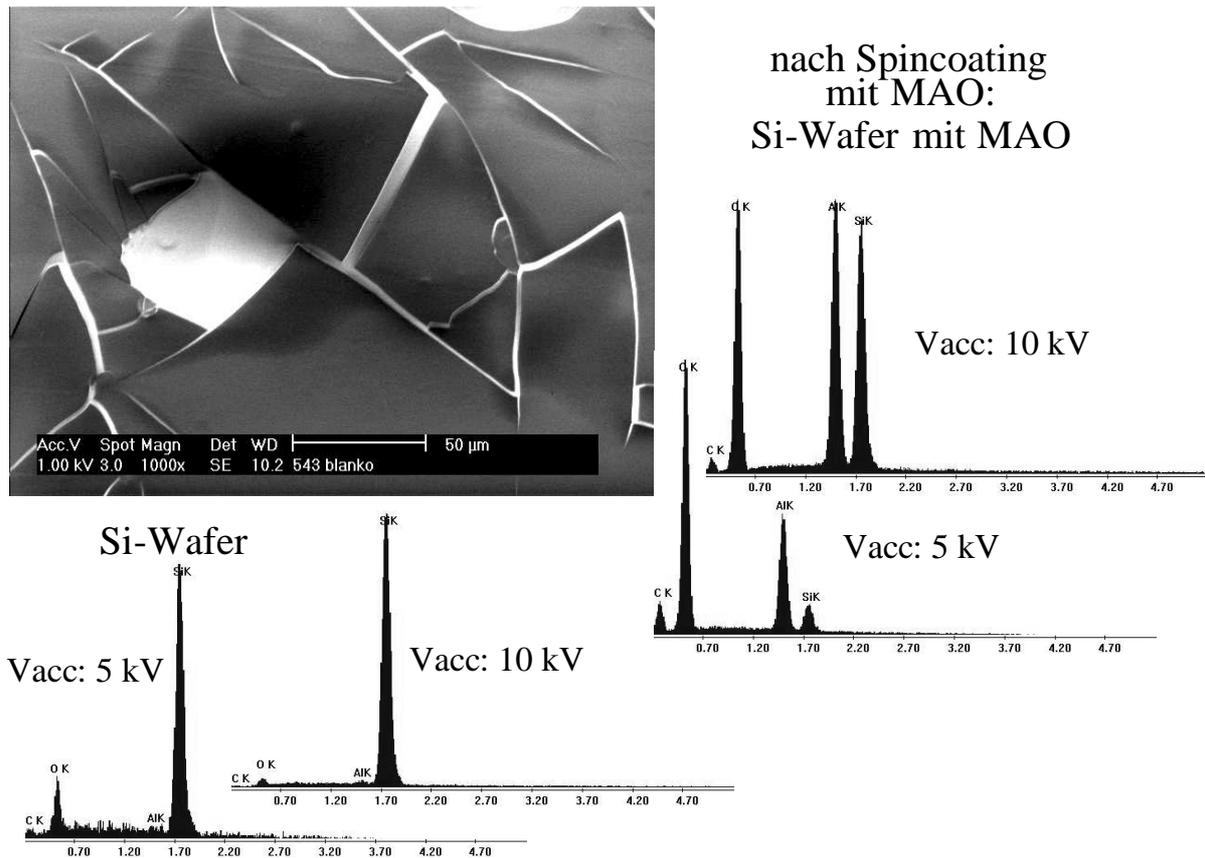


Abbildung 9.4-3 Mit MAO im Spincoating-Verfahren beschichteter Si-Wafer

Abbildung 9.4-3 zeigt einen Silizium-Wafer, nachdem toluolische MAO-Lösung im Spincoating-Verfahren aufgebracht wurde. Nach dem Abbruch der Polymerisation und dem Entfernen des Wafers aus dem Reaktor wird das MAO zu Al_2O_3 umgesetzt. Daß es sich bei der dünnen Schicht auf dem Silizium-Wafer um Al_2O_3 handelt, wird durch EDX-Spektroskopie bestätigt. Im Bereich dieser Schicht erhält man deutliche Signale von Silizium, Aluminium und Sauerstoff. Je nach Beschleunigungsspannung (Vacc) sind die einzelnen Signale unterschiedlich ausgeprägt: Bei niedriger Beschleunigungsspannung ist die Eindringtiefe gering, d.h. es werden vor allem die Atome aus der aufgetragenen MAO-Schicht detektiert; bei hoher Beschleunigungsspannung wird auch deutlich die Oberflächen-

schicht des Silizium-Wafers analysiert: Es handelt sich um eine SiO_2 -Oberfläche. Der Unterschied von Oberflächenschicht des Silizium-Wafers zum Wafer selbst wird in den EDX-Spektren von der Stelle, an der sich keine MAO-Schicht befindet, deutlich. Bei niedriger Beschleunigungsspannung wird die Oberfläche charakterisiert (Silizium und Sauerstoff), bei hoher Beschleunigungsspannung tiefere Schichten des Wafers (nur Silizium).

Nach Aufbringen der aktiven Spezies und Start der Polymerisation von Ethen oder Propen beobachtet man nach einiger Zeit einen Farbwechsel des Wafers. Dieser ist auf die Ausbildung einer dünnen Polymerschicht zurückzuführen, die für eine Brechung des Lichtes sorgt. Daß es sich um eine Polymerschicht handelt, wird mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bestätigt. Sieht man sich die Oberfläche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie genauer an, so stellt man fest, daß sich auf dem Wafer kleine Partikel gebildet haben. Abbildung 9.4-4 zeigt dies für eine Propenpolymerisation mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$:

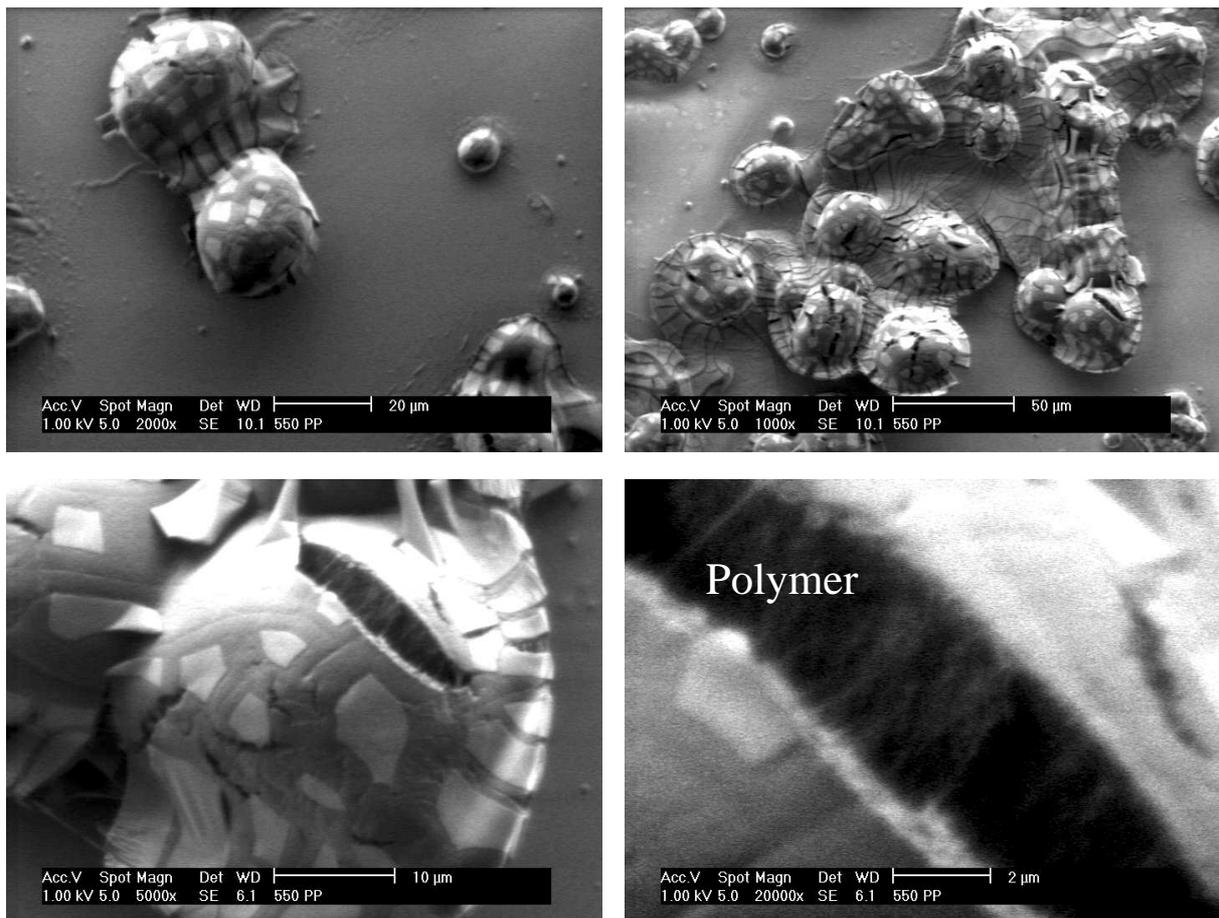


Abbildung 9.4-4 Natives Polypropen, hergestellt mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ auf einem Si-Wafer

Klar erkennbar sind die kleinen Partikel, die sich auf der Oberfläche gebildet haben. Die Ausbildung dieser Partikel führt zu einer Ablösung der MAO-Schicht vom Silizium-Träger. Diese ist auf der Oberfläche der Partikel teilweise noch zu erkennen. Die EDX-Spektroskopie zeigt deutlich, daß es sich bei den Partikeln um Polymer handelt, wie Abbildung 9.4-5 darstellt:

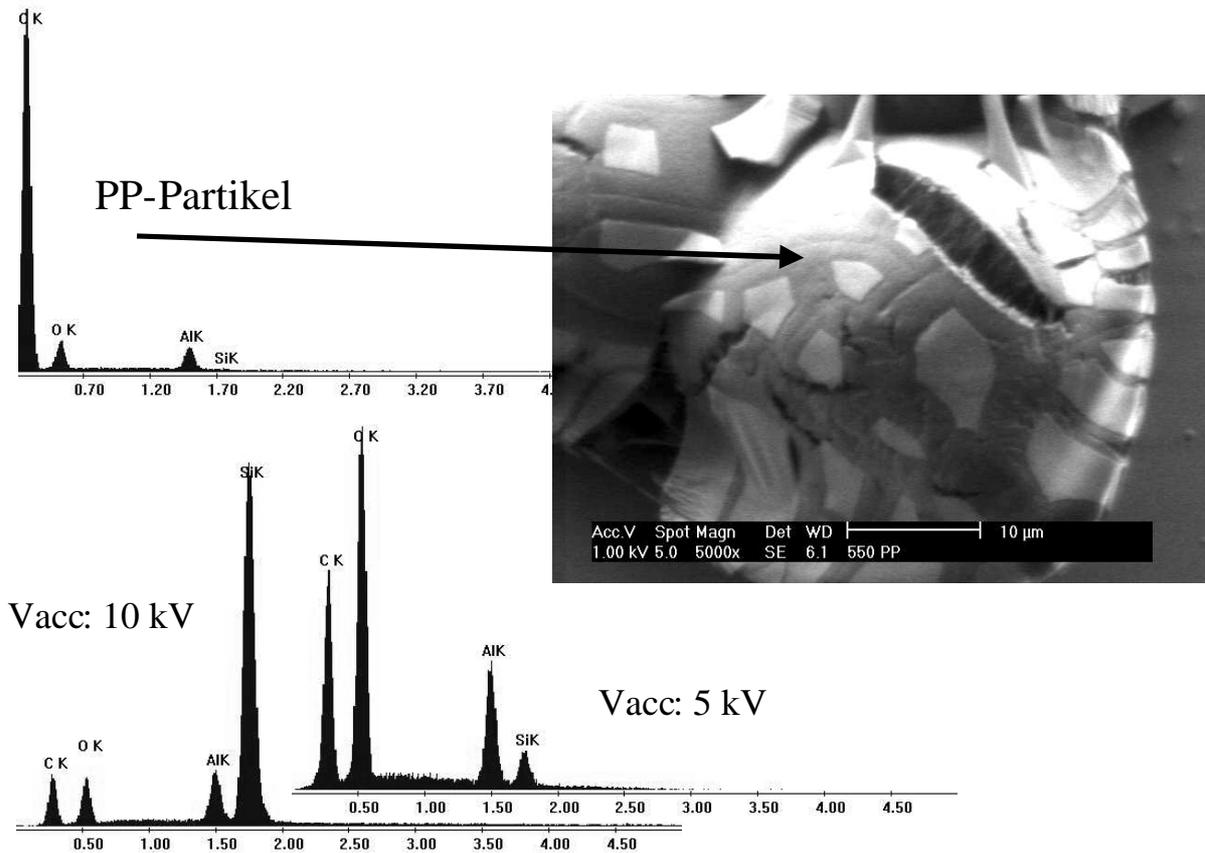
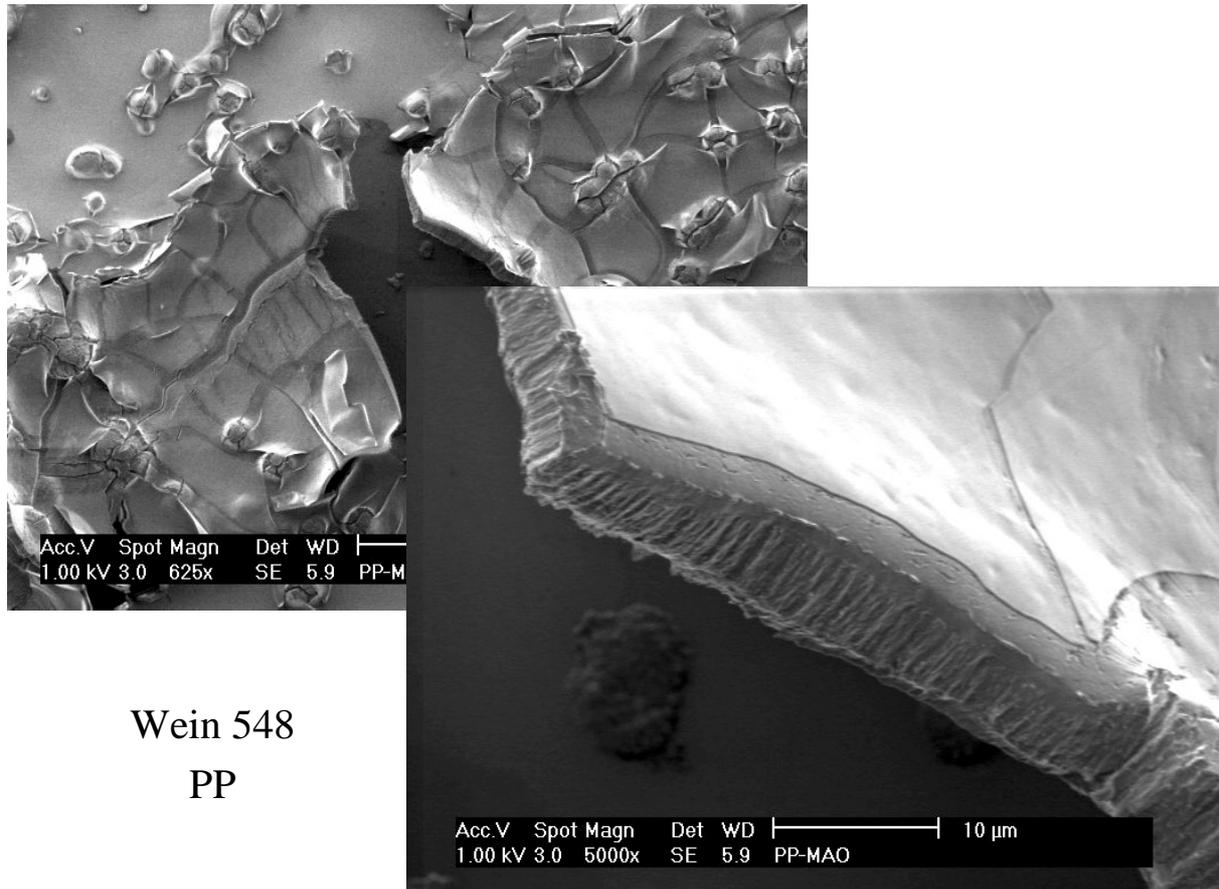


Abbildung 9.4-5 Natives Polypropen, hergestellt mit rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO auf einem Si-Wafer

Klar erkennbar ist, daß im Bereich des Partikels fast nur Kohlenstoff detektiert wird; dies bestätigt die Annahme, daß es sich hierbei um ein Polypropen-Partikel handelt. In partikelfreien Bereichen ergibt sich im Prinzip dasselbe Bild wie bei dem nur mit MAO imprägnierten Silizium-Träger: Bei niedriger Beschleunigungsspannung, d. h. nah an der Oberfläche, findet man Signale für Aluminium und Sauerstoff, welche von dem zum Aluminiumoxid umgesetzten MAO stammen, und bei hoher Beschleunigungsspannung, d. h. in tieferen Schichten, findet man hauptsächlich Silizium. Bei niedriger Beschleunigungsspannung erhält man außerdem aber auch noch ein deutliches Signal für Kohlenstoff. Dies legt nahe, daß sich auf der gesamten Fläche Polypropen gebildet hat und dieses nicht ausschließlich in den beschriebenen Partikeln lokalisiert ist. Daß dies tatsächlich

so ist, zeigt Abbildung 9.4-6, in der ein Querschnitt durch die vom Silizium-Wafer abgelöste Polypropylen- mit darauf liegender MAO-Schicht wiedergegeben ist:



Wein 548

PP

Abbildung 9.4-6 MAO-Schicht auf nativer Polypropylen-Schicht

Es ist damit also erstmalig möglich, nicht nur Polyethen, sondern verschiedene Polyolefine weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur, also im nativen Zustand, direkt auf einem für die Oberflächenanalytik geeigneten Träger herzustellen. Der nun mögliche zusätzliche Einsatz oberflächenbasierter Analysemethoden sollte diesem Gebiet der Materialforschung neue Impulse verleihen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit der eingesetzten Metallocen-Katalysatoren und des Methylaluminioxans gegenüber Lewis-Basen wie Wasser und Sauerstoff wurden alle Arbeiten bis zur Polymeraufarbeitung in Inertgasatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-, Spritzen- und Glovebox-Techniken durchgeführt.

10.2 Chemikalien

10.2.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad 99,996 % verwendet, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde.

10.2.2 Lösungsmittel

Das für Polymerisationen und zum Ansetzen von Katalysator- und Cokatalysatorstammlösungen verwendete Toluol wurde von der Firma Riedel-de-Haën mit einem Reinheitsgrad 99,5 % bezogen, mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, entgast, mindestens eine Woche über Natrium/Kalium-Legierung unter Rückfluß erhitzt und schließlich zum Gebrauch destilliert.

10.2.3 Metallocene

Die meisten Metallocene wurden in diesem Arbeitskreis synthetisiert, dabei wurden bekannte Verbindungen nach Literaturvorschriften^[231, 281, 282] hergestellt:

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurde von Herrn Dr. Hans Winkelbach^[283],

$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ von Frau Dr. Anne-Meike Schauwienold^[5]

und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ von Herrn Dr. Ralf Werner^[284] synthetisiert.

Die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden ebenfalls von Herrn Dr. Ralf Werner^[3] hergestellt.

$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ wurde von Herrn Dr. Bernd Grimm, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden in der Arbeitsgruppe Dr. Arndt-Rosenau von Frau Dr. Inken Beulich hergestellt.

$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sowie $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden von der Firma Hoechst und *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ vom Arbeitskreis Prof. Dr. Weickert (TU Twente, NL) zur Verfügung gestellt.

Die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden von der Firma Boulder Scientific bezogen.

Alle im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis Prof. Dr. Schumann (TU Berlin, D) verwendeten Verbindungen wurden von Herrn Dr. Dirk Karasiak hergestellt.

Zur Polymerisation wurden toluolische Stammlösungen mit Konzentrationen im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l bis $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l eingesetzt.

10.2.4 Cokatalysator

Es wurde Methylaluminoxan der Firma Witco verwendet. Dieses wurde über eine D4-Fritte filtriert und das TMA-haltige Toluol abkondensiert, anschließend wurde über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Polymerisation wurde es dann als toluolische Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/ml eingesetzt, wobei die Lösung innerhalb von höchstens acht Wochen aufgebraucht wurde, da bei Methylaluminoxanen in Lösung eine langsame Selbstkondensation einsetzt, die eine Abnahme der Polymerisationsaktivität zur Folge hat.

10.2.5 Monomere

Die verwendeten gasförmigen Monomere Ethen (Firma Linde) und Propen (Firma Gerling, Holz & Co.) besitzen Reinheiten 99,8 %. Sie wurden vor dem Einbringen in den Reaktor durch je zwei Reinigungskolonnen geleitet, um Sauerstoff- und Schwefelspuren zu beseitigen. Die beiden Säulen haben eine Dimension von 3 · 300 cm, einen Betriebsdruck von 8,5 bar, eine Betriebstemperatur von 25 °C und gewährleisten einen Volumenstrom von ca. 10 l/min. Die jeweils erste Säule ist mit Cu-Katalysator (BASF R3-11) und die jeweils zweite mit Molekularsieb (10 Å) gefüllt.

Das 5-Ethyliden-2-norbornen wurde als Gemisch der *endo*- und der *exo*-Form mit einer Reinheit 99 % von der Firma Aldrich bezogen, entgast, eine Woche mit n-Tributylaluminium (Witco, 20 ml auf 1 l ENB) gerührt und abkondensiert.

Die verwendeten höheren 1-Alkene wurden von der Firma Merck mit Reinheiten 96 % beim 1-Hexen und 97 % beim 1-Octen bezogen. Wie GC-Massenspektren zeigen, handelt es sich bei den Verunreinigungen fast ausschließlich um die entsprechenden Alkane^[5], - diese stören bei der Polymerisation nicht. Die Monomere wurden entgast, das 1-Hexen über Triethylaluminium (Witco, 25 ml auf 1 l Hexen) und das 1-Octen über Calciumhydrid eine Woche unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert.

10.3 Polymerisationen

10.3.1 Apparatur und Durchführung

Die **Apparatur für Polymerisationen in Lösung und in flüssigem Propen** setzt sich zusammen aus den beiden Druckgasflaschen für Ethen (1) und Propen (2), Reinigungssäulen (3), press-flow-controller (4), Manometer (5), Reaktor, Regeleinheit bds 488 (Büchi-Data-System) und dem Thermostaten (6). Zum Reaktor, bei dem es sich um einen Glasreaktor der Firma Büchi mit einem Volumen von 1 l handelt, gehören neben Innenkühlung (7) und Mantelkühlung (8) noch Schleuse (9), Druckmesser (10), Thermoelement (11) und Blattrührer (12). Der Reaktordeckel besitzt eine Einfüllöffnung (13), die mit einem septumgedichteten Kugelventil verschlossen wird.

Mit Hilfe der Regeleinheit bds 488 werden die Rührerdrehzahl sowie der Monomerdruck gesteuert. Außerdem können mit einem an das bds 488 angeschlossenen PC Druck- und Temperaturverlauf, Rührerdrehzahl und Volumenfluß durch den press-flow-controller aufgezeichnet werden.

Eine Skizze der Apparatur zeigt Abbildung 10.3-1:

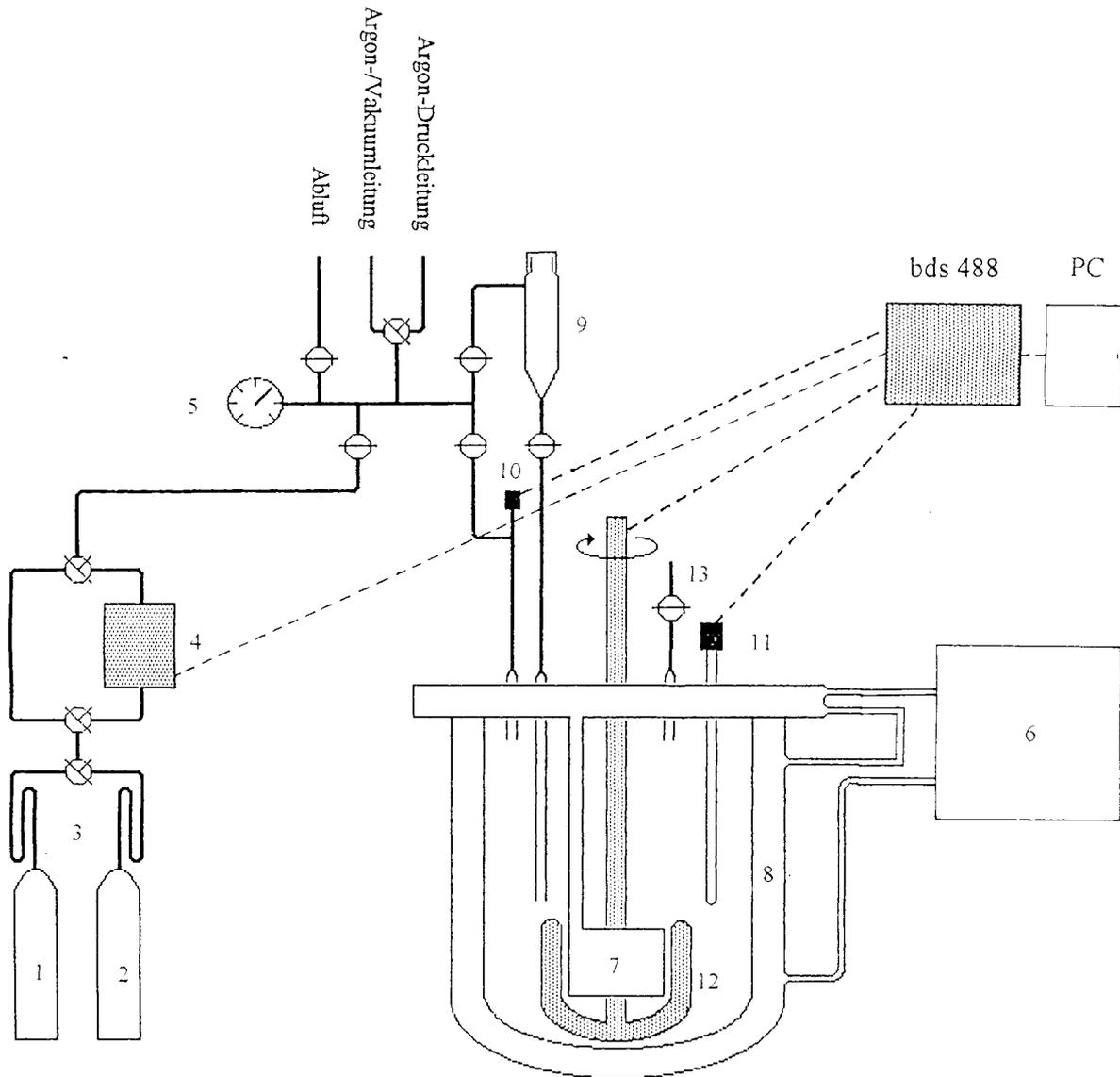


Abbildung 10.3-1 Polymerisationsapparat für Polymerisationen in Lösung und flüssigem Propen

Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei sowohl ein angelegtes Vakuum als auch ein aufgegebener Argondruck von 4 bar mehrere Minuten konstant bleiben mußten. Dann wurde eine Stunde unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Dabei wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 95 °C gebracht; die Schleuse wurde (ebenfalls im Ölpumpenvakuum) mit einem Fön bei mittlerer Leistung erhitzt. Anschließend wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 30 °C gebracht und dann beschickt. Die Temperatur wurde während der Reaktion mit einer Genauigkeit von ± 1 °C eingehalten.

Für eine typische **Terpolymerisation in Lösung** wurden im Argongegenstrom zunächst 400 ml Toluol und 10 ml MAO-Lösung vorgelegt, dann wurde die jeweils benötigte Menge des flüssigen Monomers (ENB) hinzugegeben und mit Toluol auf 500 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Der press-flow-controller wurde zunächst mit Propen gespült und dieses dann mit dem jeweils gewünschten Druck aufgepreßt, bis die Lösung an Propen gesättigt war. Dann wurde der press-flow-controller mit Ethen gespült und dieses ebenfalls mit dem jeweils benötigten Druck aufgepreßt. War Sättigung erreicht, wurde die Polymerisation durch Einspritzen der Metallocenlösung mittels einer Hamilton-Spritze gestartet. Während der Reaktion wurde Ethen nachdosiert, so daß der Gesamtdruck während der Reaktion konstant blieb, sich die Monomerzusammensetzung des Ansatzes aber laufend änderte. Diese Änderungen sind um so geringer, je kleiner die Gesamtumsätze sind,- die Reaktionen wurden daher so früh abgebrochen, daß der Umsatz der nichtnachdosierten Komponenten je 5 % nicht überstieg. Die Reaktion wurde beendet, indem der Katalysator durch das Einspritzen von 5 ml Ethanol, welches zur Stabilisierung der Doppelbindungen im Polymer mit 2,6-Di-^{tert}butyl-*p*-kresol (Fluka) gesättigt war, zerstört wurde. Die gasförmigen Monomere wurden vorsichtig in den Abzug entlassen.

Bei Polymerisationen mit zwei flüssigen Monomeren wurden entsprechend beide vorgelegt, bei Polymerisationen mit nur einem gasförmigen Monomer wurde dieses während der Reaktion nachdosiert. Im Falle der Ethen/Propen-Copolymerisationen wurde ebenfalls in 500 ml Toluol sowie mit 10 ml MAO-Lösung gearbeitet; die Reaktionen wurden durch Zugabe von Ethanol beendet. Die Ethen- und Propen-Homopolymerisationen wurden in 200 ml Toluol mit 4 ml MAO-Lösung bei 6 bar Ethendruck bzw. 2 bar Propendruck durchgeführt. Bei den ENB-Homopolymerisationen wurde zur Vermeidung des Eindringens von Katalysatorgiften vor dem Injizieren der Katalysatorlösung Argon mit einem Druck von 0,5 bar aufgepreßt. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die Zusammensetzung der Reaktionsansätze:

Tabelle 10.3-1: Homo-, Co- und Terpolymerisationsbedingungen, -Standardversuche-

X_{Ethen}	X_{Propen}	X_{ENB}	p_{Ethen} [bar]	p_{Propen} [bar]	V_{ENB} [ml]	V_{Gesamt} [ml]	$c_{\text{Gesamtmon}}$ [mol/l]
1	0	0	6	0	0	200	0,71
0,8	0,2	0	5,4	0,3	0	500	0,80
0,8	0	0,2	5,4	0	10,8	500	0,80
0,6	0,4	0	5,08	0,69	0	500	1
0,6	0,2	0,2	5,08	0,36	13,5	500	1
0,6	0	0,4	5,08	0	27,0	500	1
0,5	0,4	0,1	4,25	0,69	6,75	500	1
0,4	0,6	0	3,42	1,00	0	500	1
0,4	0,4	0,2	3,42	0,69	13,5	500	1
0,4	0,2	0,4	3,42	0,36	27,0	500	1
0,4	0	0,6	3,42	0	40,5	500	1
0,3	0,6	0,1	2,57	1,00	6,75	500	1
0,2	0,8	0	1,72	1,30	0	500	1
0,2	0,6	0,2	1,72	1,00	13,5	500	1
0,2	0,4	0,4	1,72	0,69	27,0	500	1
0,2	0,2	0,6	1,72	0,36	40,5	500	1
0,2	0	0,8	1,72	0	54,0	500	1
0,1	0,9	0	0,86	1,44	0	500	1
0,1	0,8	0,1	0,86	1,30	6,75	500	1
0,1	0,1	0,8	0,86	0,18	54,0	500	1
0,1	0	0,9	0,86	0	60,8	500	1
0,05	0,95	0	0,43	1,48	0	500	1
0,05	0,05	0,9	0,43	0,10	60,8	500	1
0,05	0	0,95	0,43	0	64,1	500	1
0,025	0,025	0,95	0,21	0,05	64,1	500	1
0,02	0,98	0	0,34	2,78	0	500	2
0,01	0,99	0	0,17	2,81	0	500	2
0	1	0	0	2,00	0	200	1,3
0	0,8	0,2	0	1,30	13,5	500	1
0	0,6	0,4	0	1,00	27,0	500	1
0	0,4	0,6	0	0,69	40,5	500	1
0	0,2	0,8	0	0,36	54,0	500	1
0	0,1	0,9	0	0,18	60,8	500	1
0	0,05	0,95	0	0,10	64,1	500	1
0	0	1	0	0	67,5	500	1

Für **Polymerisationen in flüssigem Propen** wurde folgendermaßen verfahren: Nach dem Ausheizen wurde der Stahl-Reaktor bei Raumtemperatur im Argongegenstrom mit 500 mg MAO beschickt. Dann wurde er auf eine Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und es wurden ca. 100 l Propen aufgepreßt, so daß ca. 400 ml Propen einkondensierten. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, im Falle von Ethen/Propen-Copolymerisationen mit Hilfe des press-flow-controllers Ethen bis zu Erreichen des gewünschten Druckes aufgepresst und die Reaktion durch Injektion einer toluolischen Metallocen-Lösung mit Hilfe einer Hamilton-Spritze gestartet. Die Reaktion wurde durch Einspritzen von ca. 5 ml Ethanol mit Hilfe der Druckschleuse abgebrochen.

Die Wirbelschicht-Apparatur zur Polymerisation in der Gasphase zeigt Abbildung 10.3-2:

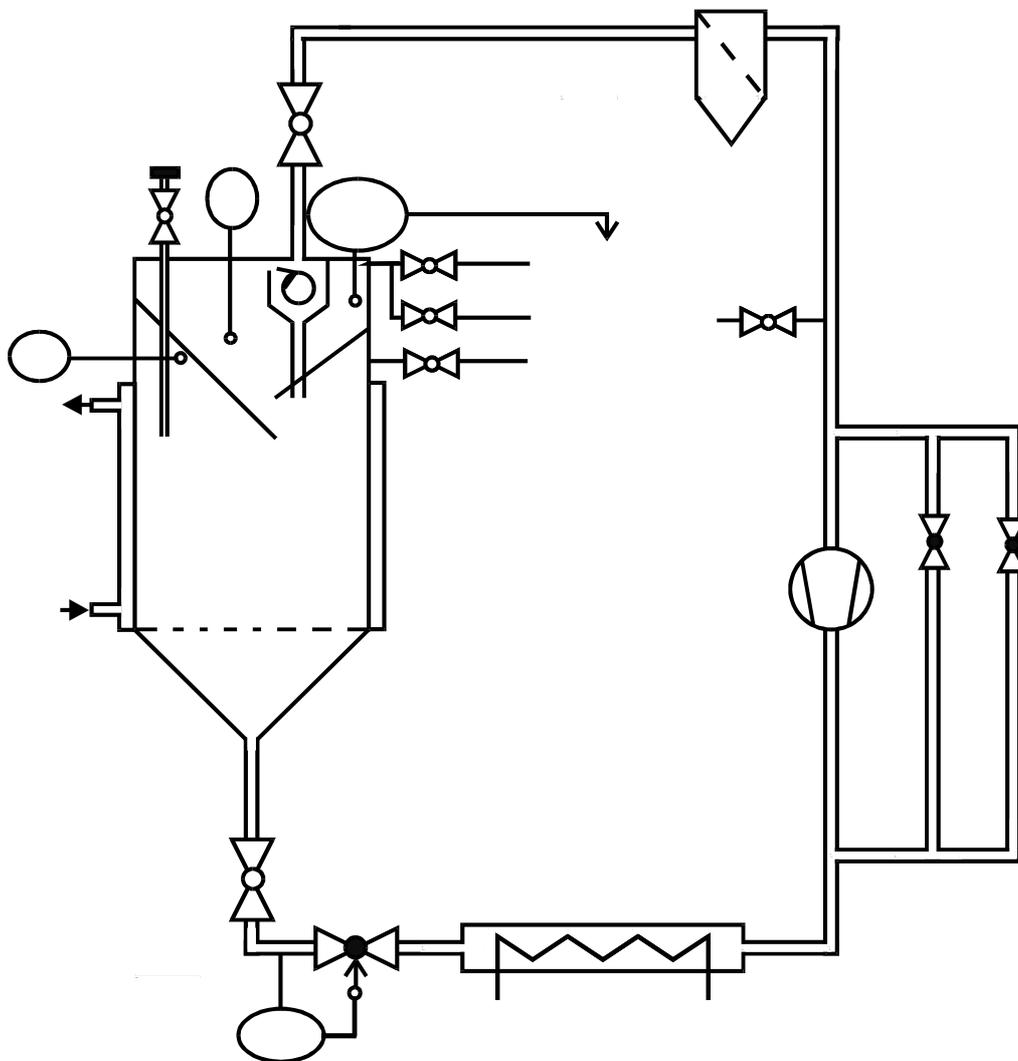


Abbildung 10.3-2 Fließschema des für die Polymerisationen in der Gasphase eingesetzten Wirbelschicht-Reaktors

Zur **Polymerisation in der Gasphase** wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei sowohl ein angelegtes Vakuum als auch ein aufgegebener Argondruck von 2 bar mehrere Minuten konstant bleiben mußten. Erst dann wurde etwa eine Stunde bei 60 °C unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Anschließend wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 30 °C gebracht und 1 ml TIBA als Scavenger hineingegeben.

Gleichzeitig erfolgte die in situ-Trägerung des Metallocens: Dazu wurde eine toluolische SiO₂/MAO-Slurry im Argongegenstrom mit 0,3 bis 0,5 ml der ebenfalls toluolischen Metallocenlösung versetzt. Nach einer Vorreaktionszeit von 10 Minuten wurde die Lösung ebenfalls im Argongegenstrom zu dem zuvor mit TIBA behandelten Wirbelmedium (Zeosil Z45) gegeben. Anschließend wurde dieses 10 Minuten evakuiert, um das Lösungsmittel (Toluol) zu verdampfen.

Der Reaktor wurde dann im Argongegenstrom mit dem Wirbelmedium befüllt und anschließend die Reaktion durch Aufpressen des Monomers bzw. der Monomere mit einem Druck von insgesamt 5 bar gestartet. Während der Reaktionszeit von normalerweise zwei Stunden wurde der eingestellte Gesamtdruck von Ethen und/oder Propen mit Hilfe je eines Massflowcontrollers konstant gehalten. Die Reaktion wurde durch vorsichtiges Ablassen der gasförmigen Monomere in den Abzug beendet.

Die **Apparatur zur Polymerisation auf Silizium-Wafern** zeigt Abbildung 10.3-3:

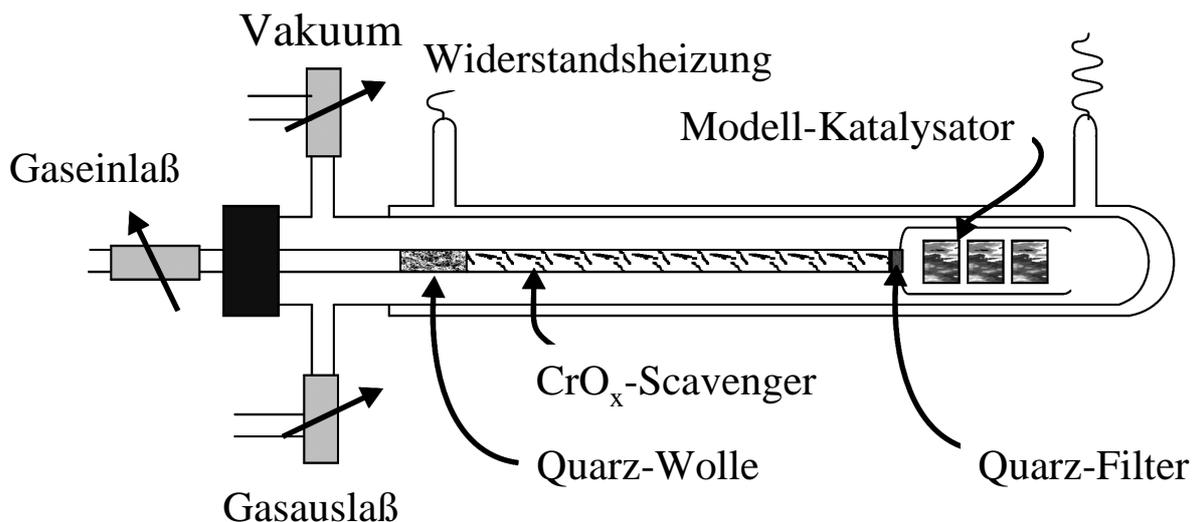


Abbildung 10.3-3 Reaktor zur Polymerisation auf Silizium-Wafern

Die Präparation der Silizium-Wafer mit MAO und der aktiven Spezies ist in Kap. 9.4 beschrieben. Der in Abbildung 10.3-3 dargestellte Reaktor wird in der Glovebox mit den

Silizium-Wafern beschickt. Anschließend wird er evakuiert und dann die Reaktion durch Aufgabe des gewünschten Monomers gestartet. Die Polymerisation wird abgebrochen, indem das Monomer abgezogen und der Katalysator der Luft ausgesetzt wird.

10.3.2 Polymeraufarbeitung

Toluolunlösliche Polymere:

Die toluolunlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in 200 ml Ethanol mit 5 ml konzentrierter Salzsäure gerührt. Nach Absaugen der Lösung wurden die Polymere mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die Lösung abgesaugt, noch dreimal mit je 50 ml deionisiertem Wasser gewaschen und abgesaugt. Dann wurde das Polymer über Nacht im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

Toluollösliche Polymere:

Die toluolischen Polymerlösungen wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht mit 200 ml wässriger 5 %iger Salzsäure gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit je 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Nach der weitgehenden Entfernung des Toluols und des flüssigen Monomers am Rotationsverdampfer bei 30 °C und 40 mbar wurde versucht, das Polymer durch Zugabe von 100 ml Ethanol auszufällen. Gelingt dieses, wurde das Polymer aus der Lösung entfernt und getrocknet; blieb das Polymer eine hochviskose Flüssigkeit, so wurden das restliche Toluol und Monomer sowie das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und das Polymer dann getrocknet. Die Trocknung erfolgte über Nacht bei 60 °C im Ölpumpenvakuum.

Polymere aus Prozessen mit geträgerten Katalysatoren bedurften keinerlei Aufarbeitung.

10.4 Polymeranalytik

10.4.1 Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie wurde zur Bestimmung der Einbauraten genutzt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-Software WIN-NMR ausgewertet.

¹H-NMR-Spektroskopie:

Es wurden Spektrometer der Firma Bruker mit folgenden Meßparametern verwendet:

Sweep-Frequenz:	360 MHz,	300 MHz,
Sweep-Weite:	10 ppm,	20 ppm,
Pulswinkel D ₁ :	30 °,	30 °,
Relaxationszeit D ₀ :	1 s,	2 s,
Meßtemperatur:	120 °C,	120 °C,
Anzahl der Scans:	80,	120.

Zur Messung wurden 50 bis 100 mg Polymer in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 3,5 g Perchlorbutadien gelöst und mit 0,2 g Benzol-d₆ als Lockmittel und innerem Standard ($\delta = 7,15$ ppm) versetzt.

¹³C-NMR-Spektroskopie:

Es wurde ein Spektrometer MSL-300 der Firma Bruker mit folgenden Meßparametern verwendet:

Sweep-Frequenz:	75,47 MHz,
Sweep-Weite:	150 ppm,
Pulswinkel D ₁ :	60 °,
Relaxationszeit D ₀ :	6 s,
Meßtemperatur:	120 °C und
Anzahl der Scans:	1000.

Zur Messung wurden 300 bis 500 mg Polymer in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 3,5 g Perchlorbutadien gelöst und mit 0,5 g 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan als Lockmittel und innerem Standard ($\delta = 74,24$ ppm) versetzt.

Alle Proben wurden ¹H-breitbandentkoppelt gemessen (s. 6.2.2).

10.4.2 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Zur Bestimmung der Einbauraten von Ethen/Propen/Dien-Terpolymeren im Bereich technisch relevanter Zusammensetzungen wurde von der Bayer AG nach der „Sarnia“-Methode IR-Spektroskopie durchgeführt.

10.4.3 Viskosimetrie

Für die Messungen wurde ein auf 135 °C temperiertes Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) verwendet.

Als Lösungsmittel diente Decahydronaphthalin (Dekalin), das mit 1 g/l 2,6-Di-^{tert}butyl-4-methylphenol als Stabilisator versehen war. Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Viskoboy 2 gemessen.

Zur Herstellung der Polymerlösung wurden 50 mg des Polymers mit 50 ml Decahydronaphthalin versetzt, in einem geschlossenen Kolben ohne Rühren bei 135 °C über Nacht im Trokenschrank gelöst und vor der Messung heiß filtriert.

Zur Reinigung der Kapillare wurde diese zweimal mit der nächsten zu untersuchenden Polymerlösung gespült.

Die Messungen wurden solange wiederholt, bis sich konstante Werte einstellten bzw. bis eine für eine Mittelwertbildung hinreichende Anzahl von Meßwerten vorlag.

Die Molmasse eines Polymers kann aus der Laufzeit einer Lösung desselben durch eine Kapillare bestimmt werden. Dabei gilt unter der Annahme gleicher Dichten von Polymerlösung und Lösungsmittel:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{t - t_0}{t_0},$$

mit η_{spez} der spezifischen Viskosität,

t der Durchlaufzeit der Polymerlösung unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur,

t_0 der Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur.

Aus der so erhaltenen spezifischen Viskosität erhält man die reduzierte Viskosität η_{red} nach:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c},$$

mit c der Konzentration in g/100 ml.

Extrapoliert man die Werte der von der Konzentration der gelösten Polymere abhängigen reduzierten Viskosität auf die Konzentration Null, so erhält man die intrinsische Viskosität oder den Staudinger-Index $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}.$$

Diese Definition setzt voraus, daß die Viskositäten im Meßbereich von der Schergeschwindigkeit unabhängig sind.

Um den Aufwand, zahlreiche Messungen zur Aufnahme einer Konzentrationsreihe durchzuführen, zu vermeiden, wurden Funktionen entwickelt, die es ermöglichen, den Staudinger-Index aus einer Ein-Punkt-Messung zu bestimmen. Es wurde die Schulz-Blaschke-Gleichung zur Berechnung verwendet:

$$[\eta] = \frac{\eta_{red}}{1 + k_{SB} \cdot \eta_{spez}},$$

mit $k_{SB} = 0,267$.

Der Zusammenhang zwischen Staudinger-Index und der Molmasse des Polymers wird durch die Mark-Houwink-Beziehung beschrieben:

$$[\eta] = k \cdot M_{\eta}^a.$$

Unter den gegebenen Meßbedingungen betragen die Konstanten

$k = 4,75 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,725$ für Polyethen sowie

$k = 2,38 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,725$ für Polypropen.

10.4.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Zahlenmittel M_n , der Massenmittel M_w und der Polydispersitäten Q ($Q = M_w/M_n$) der Polymere wurde ein Hochtemperatur-150-C-ALC/GPC-Gerät der Firma Waters verwendet. Dieses enthält vier Ultra-Styragelsäulen mit Porendurchmessern von 100 μm , 10 μm , 1 μm und 100 nm. Als mobile Phase wurde mit 2,6-Di-^{tert}butyl-4-methylphenol als Thermostabilisator versetztes 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 1 ml/min, die Meßtemperatur 135 °C; es wurden jeweils 0,1-0,15 ml der Probenlösung mit einer Konzentration von 0,2 Massen% injiziert. Die Kalibrierung des Säulensatzes erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards (PS) der Firma Waters. Die Retentionszeiten wurden den Polystyrolmolmassen über Polynome dritten Grades unter Verwendung der universellen Kalibrierung zugeordnet^[285]. Sind die Zusammenhänge von hydrodynamischem Volumen und Molmasse sowohl für den Standard PS als auch für die zu untersuchenden Polymere X bekannt, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\log_{10} M_X = \frac{1}{a_{PS}} \cdot \log_{10} \frac{K_{PS}}{K_X} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \cdot \log_{10} M_{PS}.$$

Da die Mark-Houwink-Konstanten für die unterschiedlich zusammengesetzten Polymere nicht bekannt waren, wurde mit den Werten für Polyethen ($K = 4,06 \cdot 10^{-2}$, $a = 0,725$) gerechnet^[193]:

$$\log_{10} M_{PE} = -0,308 + 0,990 \cdot \log_{10} M_{PS}.$$

Die Werte der so ermittelten Molmassen und Polydispersitäten stellen daher keine Absolutwerte dar, sondern geben an, welche Werte Polyethene mit gleichen hydrodynamischen Volumina hätten.

Die Konzentration der Lösung wurde über einen an die GPC angeschlossenen Vakuum-Lichtstreuendetektor (PL-EMD-960) gemessen.

10.4.5 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen zur Bestimmung von Schmelztemperatur T_m , Schmelzenthalpie ΔH_m und Glasübergangstemperatur T_g wurden mit einer Mettler-Toledo DSC 821e durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$).

Zur Messung wurden 10 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Aufheizrate von $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ im Temperaturbereich von $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ vermessen. Von den durch zweimaliges Aufheizen mit dazwischenliegendem Abkühlen ($-20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) erhaltenen Daten wurden die des zweiten Aufheizens verwendet. Glasübergänge treten als Stufen, Schmelzpunkte als Extrema im Thermogramm auf. Die Schmelzenthalpien können aus der Fläche des Schmelzpeaks unter Berücksichtigung der Einwaagen ermittelt werden.

10.4.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Messungen wurden an einem Röntgendiffraktometer D 500 der Firma Siemens mit einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenröhre ($\lambda = 154 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Polymere wurden als Pulver in einem Bereich von $2 \Theta = 4$ bis 30° vermessen.

10.4.7 Temperaturabhängige Röntgenklein- und Röntgenweitwinkelstreuung (SAXS/WAXS) am Deutschen Elektronen Synchrotron

An der Meßstrecke A2 im HASYLAB wurden Polymere als Pulver simultan im Röntgenkleinwinkelbereich von $2 \Theta = 0,1$ bis 5° und im Röntgenweitwinkelbereich von $2 \Theta = 10$ bis 45° vermessen. Die Kalibrierung erfolgte mit einer PET-Probe, die Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von 154 pm .

Bei den Temperaturrampen werden die Polymere mit Heizraten von $20 \text{ K}/\text{min}$ aufgeheizt, getempert, abgekühlt, erneut getempert und ein zweites Mal aufgeheizt.

Zur isothermen Kristallisation werden die Proben oberhalb ihrer Schmelztemperatur getempert, dann mit maximaler Geschwindigkeit auf die gewünschte Kristallisationsgeschwindigkeit gebracht und dann bei dieser Temperatur getempert.

10.4.8 Veraschungsanalyse

Zur Bestimmung der Aktivitäten in den Wirbelschichtversuchen wurde das erhaltene, aus Trägermaterial und Polymer bestehende, Produkt bei 800 °C verascht und so der organische Anteil ermittelt.

10.4.9 Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung und Charakterisierung der dünnen Polymerfilme auf den Silizium-Wafern wurde die Raman-Spektroskopie verwendet.

10.4.10 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an der TU Eindhoven durchgeführt.

10.4.11 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Atomic-Force-Microscopy wurde an der TU Eindhoven an einem Digital Instruments Dimension 3100 Scanning Microscope unter gängigen Bedingungen durchgeführt. Messungen die im tapping-mode durchgeführt wurden (Höhenabbildungen, Amplituden- oder Phasenkontrast) wurden unter Verwendung geätzter Si_3N_4 -tips (TESP) mit einer Kraftkonstante von 20 bis 100 N/m aufgenommen.

Zur Schichtdickenbestimmung wird die Polymerschicht mit einem Skalpell zerkratzt und dann die Höhendifferenz zum Silizium-Wafer gemessen.

10.4.12 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die EDX-Messungen wurden an der TU Eindhoven durchgeführt.

10.5 Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Stoffe (s. Kap. 10.6) erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, d.h. nach Chemikaliengesetz und Gefahrstoffverordnung.

Lösungsmittel wurden in halogenhaltig, halogenfrei und wässrig schwermetallhaltig aufgetrennt und in die vorgesehenen Sammelbehälter überführt.

Methylaluminoxan und dessen Lösungen wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und vorsichtig mit *iso*Propanol umgesetzt. Nach vollständiger Reaktion wurde mit Wasser hydrolysiert und mit wässriger HCl-Lösung angesäuert. Organische und wässrige Phase wurden getrennt und in der beschriebenen Weise separat entsorgt.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt.

10.6 Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 10.6-1 aufgeführt.

Tabelle 10.6-1: Sicherheitsdaten

Chemikalien	Einstufung	R-Satz	S-Satz
Benzol-d ₆	F, T	45-11-48/23/24/25	53-45
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
<i>cis-, trans-</i> Decahydronaphthalin	F, Xi	10-20/21	16-23
Ethanol	F	11	(2)-7-16
Ethen	F ⁺	12	(2)-9-16-33
5-Ethyliden-2-norbornen	-	-	-
Hexachlor-1,3-butadien	T	23/24/25	44
1-Hexen	F	11	9-16-23-29-33
Kaliumhydroxid	C	35	2-26-37/39-45
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Na/K	C, F	14-15-34	5-8-43
1-Octen	F	11	16
1-Propen	F	13	9-16-33
Salzsäure, >25 %	C	34-37	2-26
1,1,2,2-Tetrachlorethan	T	26/27	2-38-45
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂	T	26/27	2-38-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,3,5-Trichlorbenzol	Xn	22	24/25

11 Literaturverzeichnis

¹ DIN 7728, Tl. 1, Jan. 1988

² ISO 1043, 1975

³

a) DE 198 50 898 A1, R. Engehausen, W. Nentwig, P. Schertl, W. Kaminsky, U.

Weingarten, R. Werner (Bayer AG)

b) DE 100 35 091.7, R. Engehausen, W. Nentwig, P. Schertl, W. Kaminsky, U. Weingarten

(Bayer AG)

c) W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner, *Second International Conference of Young Scholars* „Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era“ St. Petersburg (1999)

d) R. Werner, Dissertation, Universität Hamburg (1999)

⁴ H. Cramail, A. Deffieux, M. Dolatkhani, *Metallocenes* '95 229

⁵

a) M. Arndt, I. Beulich, W. Kaminsky, *Proceedings of MetCon '96* Catalysts Consulting Inc.

b) I. Beulich, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1996)

c) U. Weingarten, Schwerpunktarbeit, Universität Hamburg (1996)

d) M. Arndt, I. Beulich, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Poster* - BMBF-Treffen „Katalyse“ Berlin 1996

e) M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1135

f) M. Arndt, I. Beulich, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1221

g) M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Poster* - Makromolekulares Symposium Freiburg 1998

h) U. Weingarten, Diplomarbeit (1998)

i) I. Beulich, M. Arndt, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Poster* - International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization Hamburg (1998)

j) A.-M. Schauwienold Dissertation, Universität Hamburg (1998)

k) W. Kaminsky, U. Weingarten, *Poster* -Second International Conference of Young Scholars „Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era“ St. Petersburg (1999)

l) I. Beulich, Dissertation, Universität Hamburg (1999)

- m) D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Poster* - 13th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry Rolduc, Kerkrade (1999)
- n) M. Arndt-Rosenau, I. Beulich, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, R. Werner, *Poster* - Leuven Summer School on Catalysis Brügge (1999)
- o) I. Beulich, M. Arndt-Rosenau, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag (1999) 485
- p) M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten, *Poster* - GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“ Merseburg (2000)
- q) D. Arrowsmith, W. Kaminsky, U. Weingarten, *Poster* - GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“ Merseburg (2000)
- r) D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *J. Mol. Cat.* in Druck
- s) W. Kaminsky, U. Weingarten, *Polym. Bull.* eingereicht
- t) W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Polym. Sci., Part: A* eingereicht
- u) M. Arndt-Rosenau, Habilitation, Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ⁶ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten, *Kunststoffe* eingereicht
- ⁷ J. Loos, M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, *Macromolecules* eingereicht
- ⁸ A. Burr, G. Harsch in „Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau“, W. Beitz, K.-H. Grote (Hrsg.), Springer Verlag, 19. Auflage, Berlin 1997
- ⁹ Mitsui Petrochem. Ind., **AU 8946282** (1981)
- ¹⁰ M. Aulbach, F. Küber, *Ch. i. u. Z.* **28 (4)** (1994) 197
- ¹¹ H. Short, W. Price, *Chem. Eng.*, July 8, (1985)
- ¹² K. Ziegler, *Angew. Chem.* **64** (1952) 323
- ¹³ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541
- ¹⁴ E. W. Fawcett, R. U. Gibson, (ICI), *GB Pat.* **4,715,90**; *CA* **32** (1938) 1362
- ¹⁵ D. Oeder, *Ch. i. u. Z.* **15 (3)** (1981) 98
- ¹⁶ R. G. Harvan, *Chem. & Ind.* **3** (1997) 212
- ¹⁷ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 541
- ¹⁸ G. Natta, *Angew. Chem.* **68** (1956) 393
- ¹⁹ G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **16** (1955) 77

- ²⁰ G. Natta, *Makromol. Chem.* **16** (1955) 213
- ²¹ G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *Polym. Sci.* **51** (1961) 153
- ²² G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Chim. Ind. (Milan)* **42** (1960) 255
- ²³ M. L. Huggins, V. Desreux, H. Mark, G. Natta, *J. Polym. Sci.* **56** (1963) 153
- ²⁴ G. Natta, I. Pasquino, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1488
- ²⁵ B. Volmert, „Grundriss der Makromolekularen Chemie“, E. Volmert Verlag, Karlsruhe 1988
- ²⁶ J. P. Tait in „Comprehensive Polymer Science Vol 4: Chain Propagation“, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1989
- ²⁷ P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 869
- ²⁸ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A21, Verlag Chemie 1992, 487
- ²⁹ Natta et al., *Gazz. Chim. Ital.* **87** (1957) 528
- ³⁰ Natta et al., *Gazz. Chim. Ital.* **87** (1957) 549
- ³¹ Natta et al., *Gazz. Chim. Ital.* **87** (1957) 570
- ³² G. Natta et al., *J. Polym. Sci.* **51** (1961) 387
- ³³ W. Kaminsky, H. Sinn, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99
- ³⁴ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2975
- ³⁵ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5072
- ³⁶ Natta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1488
- ³⁷ K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **169** (1973) 163
- ³⁸ W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 463
- ³⁹ A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 630
- ⁴⁰ J. Bliemeister, D. Clausnitzer, H. Sinn, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), „Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation“, Springer Verlag (1988) 257
- ⁴¹ H. Hähnsen, Dissertation Universität Hamburg (1985)
- ⁴² W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rap. Comm.* **4** (1983) 417
- ⁴³ A. R. Barron, M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4971
- ⁴⁴ A. Merck, Dissertation Universität Hamburg (1980)
- ⁴⁵ S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **9** (1990) 429
- ⁴⁶ J. Bliemeister, H. Sinn et al. in G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brinzinger (Hrsg.) „Ziegler Catalysts“, Springer Verlag, Berlin 1995, 57

- ⁴⁷ M. Buschermöhle, Dissertation Universität Hamburg (1987)
- ⁴⁸ H. H. Brintzinger, G. Huttner, F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233
- ⁴⁹ J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355
- ⁵⁰ H. H. Brintzinger, G. Huttner, M. Wasiucioneck, F. R. W. P. Wild, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 63
- ⁵¹ H. H. Brintzinger, W. Kaminsky, K. Külper, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507
- ⁵² W. Kaminsky, T. Shiono, K. Soga, S. Takemura, *Makromol. Chem. Rap. Comm.* **8** (1987) 305
- ⁵³ E. Herdtweck, W. A. Herrmann, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1536
- ⁵⁴ W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **14** (1990) 499
- ⁵⁵ W. Spaleck et al., *Angew. Chem.* **104** (1992) 1373
- ⁵⁶ W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus, *Organometallics* **13** (1994) 954
- ⁵⁷ J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6255
- ⁵⁸ T. Asunuma et al., *Polym. Bull.* **25** (1991) 568
- ⁵⁹ M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *New J. Chem.* **14** (1990) 499
- ⁶⁰ M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter in „Catalytic Olefin Polymerization“, T. Keii, K. Soga (Hrsg.), Kodansha Ltd., Tokyo 1991
- ⁶¹ M. J. Elder, J. A. Ewen (Fina Technology), *EP* **537130 A1** (1993), *CA* **119** (1993) 250726z
- ⁶² F. Patat, H. J. Sinn, *Angew. Chem.* **70** (1958) 496
- ⁶³ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **71** (1959) 623
- ⁶⁴ P. Cossée, *J. Catalysis* **3** (1964) 80
- ⁶⁵ E. J. Arlmann, *J. Catalysis* **3** (1964) 89
- ⁶⁶ E. J. Arlmann, P. Cossée, *J. Catalysis* **3** (1964) 99
- ⁶⁷ A. E. Shilov, A. K. Zefirova, *Dokl. Acad. Nauk. SSR* **136** (1961) 77
- ⁶⁸ F. S. Dyachkovski, A.E. Shilov, A. K. Shilova, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **16** (1967) 2333
- ⁶⁹ G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **79** (1967) 764
- ⁷⁰ M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **41** (1993) 1220

- ⁷¹ M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 225
- ⁷² R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **32** (1991) 325
- ⁷³ R. Hoffmann, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729
- ⁷⁴ R. Steiger, Dissertation, Universität Hamburg 1990
- ⁷⁵ J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **66** (1993) 109
- ⁷⁶ J. C. W. Chien et al., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8570
- ⁷⁷ J. C. W. Chien, B. M. Gong, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 1747
- ⁷⁸ M. Bochmann, *Angew. Chem.* **104** (1992) 1206
- ⁷⁹ F. Buda, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, R. J. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7274
- ⁸⁰ H. Kawaura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 8687
- ⁸¹ H.-H. Brintzinger, C. Janiak, M.-H. Prosenc, *Organometallics* **11** (1992) 4036
- ⁸² R. Aldrichs, M. Ehrig, H. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 4919
- ⁸³ L. Fan, J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 91
- ⁸⁴ M. Farina, *Macromol. Symp.* **89** (1995) 489
- ⁸⁵ J. L. Atwood, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, L. Peters, A. Razavi, U. Thewald, *Macromol. Symp.* **89** (1995) 345
- ⁸⁶ J. L. Atwood, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, L. Peters, A. Razavi, U. Thewald in „Ziegler Catalysts“, H.-H. Brintzinger, G. Fink, R. Mülhaupt (Hrsg.), Springer Verlag Berlin 1995
- ⁸⁷ W. Kaminsky, H. J. Sinn, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99
- ⁸⁸ W. Kaminsky in „Handbook of Polymer Science“ Part A, H. R. Kricheldorf (Hrsg.), Marcel Dekker Inc. New York 1992 1
- ⁸⁹ K. Kitura, N. Koga, K. Morokuma, S. Obara, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7109
- ⁹⁰ C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **452** (1993) 63
- ⁹¹ J. C. Randall „Polymer Sequence Determination, Carbon-¹³C NMR Method“ Academic Press New York 1977
- ⁹² J. L. Atwood, S. G. Bott, M. J. Elder, J. A. Ewen, L. Haspeslagh, R. L. Jones, K. Robinson, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **48/49** (1991) 253
- ⁹³ G. Fink, N. Herfert, P. Montag, *Makromol. Chem.* **194** (1993) 3167
- ⁹⁴ G. Fink, N. Herfert, P. Montag in „Ziegler Catalysts“, H.-H. Brintzinger, G. Fink, R. Mülhaupt (Hrsg.), Springer Verlag Berlin 1995
- ⁹⁵ M. S. Eisen, M. A. Giardello, T. J. Marks, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12114
- ⁹⁶ CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0 Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York 1995
- ⁹⁷ Manual for the Rubber Industry CD-Rom 2.0, Bayer AG Leverkusen, (C) 1.1 1
- ⁹⁸ DIN 53501

- ⁹⁹ F. Ehrig, E. Haberstroh, W. P. Lauhus, *Kunststoffe* **87** (6) (1997) 706
- ¹⁰⁰ E. Osen, 4. TPE-Fachtagung, SKZ, Würzburg, 1994
- ¹⁰¹ J. Glöckler, 5. TPE-Fachtagung, SKZ, Würzburg, 1996
- ¹⁰² H. M. J. C. Creemers, *Kunststoffe* **86** (12) (1996) 1845
- ¹⁰³ C. P. Rader, *Kunststoffe* **83** (10) (1993) 777
- ¹⁰⁴ B. F. Greek, *Chem. & Eng.* **4** (1984) 35
- ¹⁰⁵ *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **46** (2) (1998) 221
- ¹⁰⁶ <http://www.bayer.com/rubber/deutsch/anwend/an1.htm>
- ¹⁰⁷ DIN ISO 1629
- ¹⁰⁸ http://www.bayer.com./rubber/deutsch/wgrp/syn_kaut/buna_ep.htm
- ¹⁰⁹ Manual for the Rubber Industry CD-Rom 2.0, Bayer AG Leverkusen, (C) 10.1 1
- ¹¹⁰ G. Natta, *Rubber and Plastics Age* **38** (1957) 495
- ¹¹¹ W.P. Lauhus, *Kunststoffe* **83** (10) (1993) 814
- ¹¹² Copolymer Rubber and Chemical Co., *F Pat.* **1.567.385** (1969)
- ¹¹³ Dupont De Nemours, *U.S. Pat.* **2,933,480** (1960)
- ¹¹⁴ H. Cramail, A. Deffieux, M. Dolatkhani, *Metallocenes* **95** 229
- ¹¹⁵ E. Albizzati, I. Camurati, M. Galimberti, E. Martini, F. Piemontesi, L. Resconi, F. Sartori, *Macromol. Symp.* **89** (1995) 259
- ¹¹⁶ G. Ver Strate in „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“, N. M. Bikales, J. I. Kroschwitz, H. F. Mark, G. Menges, C. G. Overberger (Hrsg.), 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York (1987)
- ¹¹⁷ G. Mazzanti, D. Morero, G. Natta, G. Sartori, A. Valvassori, *Chim. Ind. (Italy)* **42** (1960) 125
- ¹¹⁸ D. Fiumani, G. Mazzanti, G. Natta, G. Sartori, A. Valvassori, *J. Polym. Sci.* **51** (1961) 411
- ¹¹⁹ G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, *Makromol. Chem.* **58** (1962) 43
- ¹²⁰ F. P. Baldwin, G. Ver Strate, *Rubber Chem. Tech.* **45** (1972) 709
- ¹²¹ L. Corbelli, R. Fabbri, F. Milani, *Kunststoffe* **34** (1981) 11
- ¹²² E. Albizzati, T. Fiorani, E. Gianetti, R. Mazzocchi, F. Milani, *Makromol. Chem.* **185** (1984) 2133
- ¹²³ N. Kashiwa, S. Minami, A. Mizuno, *Polym. Bull.* **12** (1984) 105
- ¹²⁴ G. Maglio, F. Milani, P. Musto, F. Riva, *Makromol. Chem. Rapid Comm.* **8** (1987) 589
- ¹²⁵ R. D. Allen, E. K. Easterbook in „Rubber Technology“ 3rd Ed., M. Morton (Hrsg.), **9** 1987
- ¹²⁶ G. Balbontin, T. Dall’Occo, M. Galimberti, *Polym. Adv. Tech.* **4** (1993) 429
- ¹²⁷ S. Cesca, *J. Polym. Sci. Macrom. Rev.* **10** (1975) 1

- ¹²⁸ Y. Doi, R. Ohnishi, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.* **4** (1983) 169
- ¹²⁹ L. Abis, G. Bacchilega, F. Milani, *Makromol. Chem.* **187** (1986) 1877
- ¹³⁰ C. Cozewith, *Macromolecules* **20** (1987) 1237
- ¹³¹ G. D. Bukatov, A.V. Nosov L. G. Yechevskaya, V. A. Zakharov, *Makromol. Chem.* **188** (1987) 2573
- ¹³² G. D. Bukatov, L. G. Yechevskaya, V. A. Zakharov in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), „Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation“, Springer Verlag (1988) 832
- ¹³³ M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Noito, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 849
- ¹³⁴ J. R. Park, K. Soga, T. Uozomi, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 2853
- ¹³⁵ G. D. Bukatov, L. G. Yechevskaya, V. A. Zakharov, *Makromol. Chem.* **192** (1991) 2865
- ¹³⁶ W. Kaminsky, M. Miri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 2151
- ¹³⁷ M. Miri, Dissertation, Universität Hamburg 1985
- ¹³⁸ W. Kaminsky, M. Schlobohm, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **4** (1986) 103
- ¹³⁹ W. Kaminsky in „Transition Metal Catalyzed Polymerizations“, R. P. Quirk (Hrsg.), Harwood New York 1983
- ¹⁴⁰ H. Drögemüller, K. Heiland, W. Kaminsky in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), „Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation“, Springer Verlag (1988) 303
- ¹⁴¹ J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29** (1991) 1585
- ¹⁴² J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29** (1991) 1595
- ¹⁴³ J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29** (1991) 1603
- ¹⁴⁴ J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29** (1991) 1613
- ¹⁴⁵ T. R. Park, T. Shiono, K. Soga, *Polym. Commun.* **32**
- ¹⁴⁶ N. Kashiwa, A. Mizuno, T. Tsutsu, *Polymer* **30** (1989) 428
- ¹⁴⁷ A. Zambelli, M. Galimberti, A. Grassi, R. Mazzocchi, F. Piemontesi, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **12** (1991) 523
- ¹⁴⁸ EP-A1-0 129368
- ¹⁴⁹ US-A-4,892,851
- ¹⁵⁰ EP-A2-0 512554
- ¹⁵¹ US-A-5,158,920
- ¹⁵² W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4** (1983) 417
- ¹⁵³ W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **3** (1986) 377

- ¹⁵⁴ J. C. W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **36** (1988) 2369
- ¹⁵⁵ J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28** (1990) 15
- ¹⁵⁶ N. Herfert, Dissertation, Universität Düsseldorf 1992
- ¹⁵⁷ B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **23** (1990) 3559
- ¹⁵⁸ D. Fischer, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **66** (1993) 191
- ¹⁵⁹ S. Jüngling, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 27
- ¹⁶⁰ S. Kolzenburg, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **116** (1997) 355
- ¹⁶¹ T. Wegner, Dissertation, Universität Hamburg 1997
- ¹⁶² M. Vathauer, Dissertation, Universität Hamburg, 2000
- ¹⁶³ G. Ham (Hrsg.) „Copolymerization“ Interscience Publishers, New York (1964)
- ¹⁶⁴ M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5** (1950) 269
- ¹⁶⁵ T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A9** (1975) 1
- ¹⁶⁶ F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1594
- ¹⁶⁷ J. C. Randall, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C29(2&3)** (1989) 201
- ¹⁶⁸ F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1862
- ¹⁶⁹ F. E. Price, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 209
- ¹⁷⁰ E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1** (1946) 75
- ¹⁷¹ J. C. Randall, S. P. Rucker, *Macromolecules* **27** (1994) 2120
- ¹⁷² C. Cozewith, I. J. Gardner, G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.* **44** (1971) 1015
- ¹⁷³ F. P. Baldwin, G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.* **45** (1972) 709
- ¹⁷⁴ I. J. Gardner, G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.* **46** (1973) 1019
- ¹⁷⁵ N. Cameli, F. Ciampelli, C. Tosi, *J. Appl. Polym. Sci.* **16** (1972) 801
- ¹⁷⁶ F. Ciampelli, C. Tosi, *Adv. Polym. Sci.* **12** (1973) 87
- ¹⁷⁷ P. J. Corish, M. E. Tunnicliffe, *J. Polym. Sci.: Part C* **7** (1964) 187
- ¹⁷⁸ K. Mitani, T. Suzuki, Y. Takegami, *Kobunshi Kagaku* **29** (1972) 199
- ¹⁷⁹ C. J. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, *Macromolecules* **10** (1977) 536
- ¹⁸⁰ J. C. Randall, *Macromolecules* **11** (1978) 33
- ¹⁸¹ W. V. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) 1573
- ¹⁸² W. V. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) 1587
- ¹⁸³ H. N. Cheng, *Macromolecules* **17** (1984) 1950
- ¹⁸⁴ S.-U. An, Y.-S. Choi, J. Kweon, K.-B. Lee, J.-S. Rhee, *Anal. Sci. Technol.* **7** (1) (1994) 91
- ¹⁸⁵ J. Kweong, H.-J. Lee, K.-B. Lee, H. Park, *Polym. J.* **28** (8) (1996) 696
- ¹⁸⁶ G. van der Velden, *Macromolecules* **16** (1983) 85

- ¹⁸⁷ M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Naito, *Macromolecules* **15** (1982) 1150
- ¹⁸⁸ E. W. Hansen, H. Oysæd, K. Redford, *Polymer* **37** (1) (1996) 19
- ¹⁸⁹ J. B. Stothers, C. T. Tan, K. C. Teo, *J. Magn. Reson.* **20** (1975) 570
- ¹⁹⁰ J. B. Stothers, C. T. Tan, K. C. Teo, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2894
- ¹⁹¹ Richter in Manual for the Rubber Industry CD-Rom 2.0, Bayer AG Leverkusen, KA-FK-0123e/01/04.97
- ¹⁹² M. Reuter, G. Streit, *GAK* **50** (3) (1997) 201
- ¹⁹³ T. G. Scholte, N. L. Meijerink, H. M. Schoffelaers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3763
- ¹⁹⁴ L. H. Sperling „Introduction to Physical Polymer Science“, John Wiley & Sons New York (1992)
- ¹⁹⁵ R.D. Ernst, T.J. Marks, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, Ch. 21 (1982)
- ¹⁹⁶ H. Schumann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 474
- ¹⁹⁷ W. Röhl, H.H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **102** (1990) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 279
- ¹⁹⁸ W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, R. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1643
- ¹⁹⁹ P.L. Watson, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6471
- ²⁰⁰ G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8091
- ²⁰¹ B.J. Burger, M.E. Thomson, W.D. Cotter, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1566
- ²⁰² M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A.L. Rheingold, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10212
- ²⁰³ Y. Qian, J. Zhuang, J. Lu, Q. Huang, W. Xu, S. Chen, *J. Mol. Catal.* **38** (1986) 331
- ²⁰⁴ J.W. Pattiasina, F. van Bolhuis, J.H. Teuben, *Angew. Chem.* **99** (1987) 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 330
- ²⁰⁵ D. Deng, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 880
- ²⁰⁶ W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck, W. Scherer, *Chem. Ber.* **126** (1993) 331
- ²⁰⁷ H. Schumann, F. Erbstein, R. Weimann, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **541** (1997) 536
- ²⁰⁸ E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Prosenc, U. Rief, W. Röhl, O. Weyand, B. Dorer, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **520** (1996) 63

- ²⁰⁹ H.J.G. Luttikhedde, R.P. Leino, C.E. Wilén, H.J. Näsman, M.J. Algrén, T.A. Pakkanen, *Organometallics* **15** (1996) 3092
- ²¹⁰ J. Okuda, F. Amor, *J. Organomet. Chem.* **520** (1996) 245
- ²¹¹ P. Foster, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *J. Organomet. Chem.* **527** (1997) 71
- ²¹² K. Hartke, W. Morick, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5985
- ²¹³ R. Anwander, W.A. Herrmann, W. Scherer, F.C. Munck, *J. Organomet. Chem.* **462** (1993) 163
- ²¹⁴ J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **16** (1994) 185
- ²¹⁵ W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, T. Priermeier, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **486** (1995) 291
- ²¹⁶ P. Jutzi, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **15** (1996) 747
- ²¹⁷ A.A.H. van der Zeijden, *J. Organomet. Chem.* **518** (1996) 147
- ²¹⁸ H. Adams, N. A. Bailey, M. Colley, P.A. Schofield, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 1445
- ²¹⁹ J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1429
- ²²⁰ A.L. Knight, M.A. Masood, R.M. Waymouth, D.A. Straus, *Organometallics* **16** (1997) 2879
- ²²¹ G.A. Molander, H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **15** (1996) 3817
- ²²² H. Schumann, F. Erbstein, K. Herrmann, J. Demtschuk, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **562** (1998) 255
- ²²³ H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, J. Demtschuk, G.A. Molander, *Organometallics* **17** (1998) 5324
- ²²⁴ J. Okuda, K.H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.* **344** (1998) C1
- ²²⁵ J. Okuda, K.E. du Plooy, P.J. Toscano, *J. Organomet. Chem.* **495** (1995) 195
- ²²⁶ T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France* (1964) 2000
- ²²⁷ J. Quere, E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. France* (1969) 4087
- ²²⁸ Z.J. Ni, N.W. Mei, X. Shi, Y.L. Tzeng, M.C. Wang, T.Y. Luh, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4035
- ²²⁹ P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **479** (1994) 1
- ²³⁰ E. Hauptmann, R.W. Waymouth, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 11586
- ²³¹ W. Kaminsky, O. Rabe, A.-M. Schauwienold, G.U. Schupfner, J. Hanss, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 181
- ²³² R. Kravchenko, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **31** (1998) 1

- ²³³ I. Lee, W.J. Gauthier, M.J. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics* **11** (1992) 2115
- ²³⁴ H. Schumann, D.F. Karasiak, S.H. Mühle, R.L. Haltermann, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **579** (1999) 356
- ²³⁵ H. Schumann, D.F. Karasiak, S. Mühle, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* eingereicht
- ²³⁶ H. Schumann, D.F. Karasiak, W. Kaminsky, U. Weingarten *Poster GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“* in Merseburg 20.-21.3.00
- ²³⁷ A. Laban, Dissertation, Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ²³⁸ D. Arrowsmith, Dissertation, Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ²³⁹ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* eingereicht
- ²⁴⁰ W. Kaminsky, D. Arrowsmith, C. Strübel, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37** (1999) 2959
- ²⁴¹ P. J. T: Tait, R. Ediati in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Editor: W. Kaminsky, Springer: Berlin Heidelberg, 1999, 1st edition, p.307
- ²⁴² M. Bochmann, T. Cuenca, D. Hardy, *J. Organomet. Chem.*, **C10** (1994) 484
- ²⁴³ L. Resconi, M. Colonna, H. Rychlick, F. Piemontesi, I. Camurati, *ISHC 11th international symposium on homogeneous catalysis*, St. Andrews, Scotland (1998) P128
- ²⁴⁴ K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Comm.* **8** (1987) 305
- ²⁴⁵ B. Wunderlich, *Macromolecular Physics vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, New York (1976)
- ²⁴⁶ A. Charlesby, R. Folland, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **16** (1978) 339
- ²⁴⁷ H. Bu, F. Gu, L. Bao, M. Chen, *Macromolecules* **31** (1998) 7108
- ²⁴⁸ E. P. Morre, 'The rebirth of polypropylene', Hanser, München (1998)
- ²⁴⁹ R. A. Philips, *J. Polym. Sci.* **B36** (1998) 495
- ²⁵⁰ P. Blais, R. St. John Manley, *Science* **153** (1966) 539
- ²⁵¹ B. Wunderlich, E. Hellmuth, M. Jaffe, F. Liberti, J. Kankin, *Kolloid Z u Z Polym.* **204** (1965) 125
- ²⁵² F. G. Morin, G. Delmas, D. F. R. Gilson, *Macromolecules* **28** (1995) 3248
- ²⁵³ H. D. Chanzy, R. H. Marchessault, *Polymer* **8** (1967) 567
- ²⁵⁴ H. D. Chanzy, J. F. Revol, R. H. Marchessault, Lamandé, *Kolloid Z u Z Polym* **251** (1973) 563
- ²⁵⁵ H. D. Chanzy, E. Bonjour, R. H. Marchessault, *Kolloid Z u Z Polym* **252** (1974) 8

- ²⁵⁶ Y. M. T. Engelen, P. J. Lemstra, *Polymer Com.* **32** (1991) 343
- ²⁵⁷ S. Rastogi, L. Kurelec, P. J. Lemstra, *Macromolecules* **31** (1998) 5022
- ²⁵⁸ P. Smith, H. D. Chanzy, B. P. Rotzinger, *J. Mat. Sci.* **22** (1987) 5237
- ²⁵⁹ S. Ottani, R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **B29** (1991) 1179
- ²⁶⁰ D. Hofmann, E. Schulz, D. Fanter, H. Fuhrmann, D. Bilda, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 863
- ²⁶¹ E. Hellmuth, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3039
- ²⁶² B. Wunderlich, E. Hellmuth, First International Thermal Analysis Conference, 76-77, Toronto, Canada (1965)
- ²⁶³ T. Davidson, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.* **A2 7** (1969) 2051
- ²⁶⁴ A. Keller, F. M. Willmouth, *J. Macromol. Sci.* **B6(3)** (1972) 493
- ²⁶⁵ A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, *Kolloid Z u Z Polymere* **237** (1970) 336
- ²⁶⁶ K. H. Illers, *Angew. Makromol. Chem.* **12** (1970) 89
- ²⁶⁷ S. Ottani, R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **B29** (1991) 1179
- ²⁶⁸ P. Smith, H. D. Chanzy, B. P. Rotzinger, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 523
- ²⁶⁹ Y. M. T. Engelen, P. J. Lemstra, *Polymer Com.* **32** (1991) 343
- ²⁷⁰ S. Rastogi, I. Kurelec, P. J. Lemstra, *Macromolecules* (1998) 5022
- ²⁷¹ P. C. Thüne, Dissertation, TU Eindhoven (2000)
- ²⁷² R. Goretzki, G. Fink, B. Tesche, B. Steinmetz, R. Rieger, W. Uzick, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 677
- ²⁷³ D. Harrison, I. M. Coulter, S. Wang, S. Nistala, B. A. Kuntz, M. Pigeon, J. Tian, S. Collins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **128** (1998) 65
- ²⁷⁴ P. Roos, G. B. Meier, J. J. C. Samson, G. Weickert, K. R. Westerterp, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 319
- ²⁷⁵ W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14** (1993) 239
- ²⁷⁶ W. Kaminsky, F. Renner, H. Winkelbach, *Proceedings of MetCon '94*, Houston TX, Mai 25-27 1994
- ²⁷⁷ K. Soga, R. Koide, T. Uozumi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14** (1993) 511
- ²⁷⁸ K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 3347
- ²⁷⁹ W. Kaminsky, H. Winkelbach, *Topics in Catalysis* **7** (1999) 61
- ²⁸⁰ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* im Druck

- ²⁸¹ J. L. Atwood, S. G. Bott, M. J. Elder, J. A. Ewen, L. Haspeslagh, R. L. Jones, K. Robinson, *Makromol. Symp.* **48/49** (1991) 253
- ²⁸² J. Ferrara, A. Razavi, *J. Organomet. Chem.* **435** (1992) 299
- ²⁸³ H. Winkelbach, Dissertation, Universität Hamburg (1997)
- ²⁸⁴ R. Werner, Dissertation, Universität Hamburg (1999)
- ²⁸⁵ H. Coll, D. K. Gilding, *J. Polym. Sci.: Part A-2* **8** (1970) 89

Publikationsliste:

Patente:

DE 198 50 898 A 1, *Verfahren zur Herstellung von EP(D)M*

R. Engehausen, W. Nentwig, P. Schertl, W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner (Bayer AG)

DE 100 50 091.7, *Verfahren zur Herstellung von EP(D)M*

R. Engehausen, W. Nentwig, P. Schertl, W. Kaminsky, U. Weingarten (Bayer AG)

Poster:

20.-21.11.96 BMBF-Treffen „Katalyse“ in Berlin - M. Arndt, I. Beulich, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *Ethen/ α -Olefin Copolymerisation mit C₁-symmetrischen Metallocenen*

26.-28.2.98 Makromolekulares Kolloquium Freiburg - M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *Copolymerisation von Ethen und Propen unter Verwendung von [Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO (R = H, Me, ^{iso}Pr, ^{tert}Bu)*

13.-17.9.98 International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization in Hamburg - I. Beulich, M. Arndt, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *Metallocene Catalysed Alternating Copolymerization of Olefins*

28.-30.6.99 Second International Conference of Young Scholars „Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era“ in St. Petersburg - W. Kaminsky, U. Weingarten: *EP(D)M-Synthesis with highly active Metallocene/MAO-Catalysts*

11.-15.7.99 13th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry in Rolduc, Kerkrade - D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *EP(D)M-Synthesis with highly active homogeneous and heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts*

20.-22.9.99 Hamburger Makromolekulares Symposium 1999 - D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten: *PP-Synthesis with highly active homogeneous and heterogeneous metallocene/MAO-catalysts*

10.-13.10.99 Leuven Summer School on Catalysis in Brügge - I. Albers, W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner: *Ethene/Styrene-Copolymerizations with new highly active Metallocene/MAO-Catalysts*

10.-13.10.99 Leuven Summer School on Catalysis in Brügge - M. Arndt-Rosenau, I. Beulich, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, R. Werner: *Metallocene as Multistate Catalysts in Olefin Homo- and Copolymerisation*

24.-26.2.00 Makromolekulares Kolloquium Freiburg - D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, M. Vathauer, U. Weingarten: *Vergleich der Homopolymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren und mit differierenden Cokatalysatoren*

20.-21.3.00 GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“ in Merseburg - M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten: *Ethen/Propen Copolymerisation durch Metallocen Katalysatoren*

20.-21.3.00 GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“ in Merseburg - D. Arrowsmith, W. Kaminsky, U. Weingarten: *EP(D)M-Herstellung mit homogenen und heterogenen Metallocen/MAO-Katalysatoren*

20.-21.3.00 GDCH-Fachgruppentagung „Maßgeschneiderte Polymere“ in Merseburg - H. Schumann, D. F. Karasiak, W. Kaminsky, U. Weingarten: *Neue Zirkonocenkatalysatoren mit unverbrückten alkenyl- und alkylsubstituierten Indenylliganden*

22.-24.3.00 XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar - A. Eisenhardt, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten: *Eigenschaftsprofil eines neuen ansa-Cyclopentadienyl-Amido-Katalysators auf Vanadium-Basis für die α -Olefin- und Dienpolymerisation*

28.8.00 Doktorandenkurs in Leverkusen - U. Weingarten, Arbeitskreis Kaminsky: *Homo-, Co- und Terpolymerisation von Ethen, Propen und Dien mit Metallocen/MAO-Katalysatoren*

25.10.00 DPI-Projekttagung in Ede - A. Hopf, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten: *Intra- and intermolecular heterogeneity in short chain branched polyethene polymerized by metallocene catalysts*

25.10.00 DPI-Projekttagung in Ede - W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos, F. Müller, P.C. Thüne, U. Weingarten: *Metallocene/MAO-Model Systems for Investigations of the Nascent Morphology of Polyolefins*

25.10.00 DPI-Projekttagung in Ede - W. Kaminsky, W. P. Kretschmer, P. J. Lemstra, J. Loos, J. T. M. Pater, W. P. M. v. Swaaij, J. H. Teuben, G. Weickert, U. Weingarten: *The 'Chain of Knowledge' Approach Towards tailored Polypropylenes*

Publikationen:

M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *Ethene/propene copolymerisation by $[Me_2C(3-RCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ ($R = H, Me, ^{iso}Pr, ^{tert}Bu$)*, Macromol. Chem. Phys. **199** (1998) 1135

I. Beulich, M. Arndt-Rosenau, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *Metallocene Catalysed Alternating Copolymerization of Olefins* in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag (1999) 485

H. Schumann, D.F. Karasiak, S.H. Mühle, R.L. Halterman, W. Kaminsky, U. Weingarten: *Synthesis and characterization of 1- and 2-(ω -alken-1-yl)indenenes, their lithium salts and dichlorozirconium(IV) complexes*, J. Organomet. Chem. **579** (1999) 356

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten: *EP(D)M-Synthesis with highly active homogeneous and heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts*, J. Mol. Cat. in Druck

W. Kaminsky, U. Weingarten: *Quarterpolymerizations of Ethene/Propene/Hexene/Ethylidenenorbornene and Ethene/Propene/Octene/Ethylidenenorbornene with [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ / MAO*, Polym. Bull. eingereicht

W. Kaminsky, F. Freidanck, A. Laban, U. Weingarten, R. Engehausen, W. Nentwig, D. Rehder, M. Farahbakhsh: *Synthesis and Catalytic Activity of a New Group 5 ansa-Cyclopentadienyl-Amido Catalyst for Olefin and Diene Polymerization*, Polymer eingereicht

H. Schumann, D.F. Karasiak, S. Mühle, W. Kaminsky, U. Weingarten: *Synthesis and characterization of unbridged zirconocenes including alkenyl- and alkylindenyl ligands and their polymerization behavior*, J. Organomet. Chem. eingereicht

W. Kaminsky, U. Weingarten: *Homo-/Co- and Terpolymerizations of Ethene/Propene/Ethylidenenorbornene with [Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂ / MAO R = H, Me, ^{tert}Bu*, J. Polym. Sci., Part: A eingereicht

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten: *Comparison of the Polymerization of Propene by Homogeneous and Heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts under Different Polymerization Conditions*, Macromol. Chem. Phys. eingereicht

J. Loos, M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten, W. Kaminsky, P. J. Lemstra: *Melting Behaviour of Nascent Polyolefins*, Macromolecules eingereicht

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, P.J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten: *Vergleich der Produkteigenschaften von iPP in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens*, Kunststoffe eingereicht

Vortrag:

28.6.99 Second International Conference of Young Scholars „Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era“ in St. Petersburg - W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner: *New C₁-Symmetric Metallocenes - Synthesis and Application in EP(D)M-Production*

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ulrich Weingarten
Geburtstag: 11. 10. 1972
Geburtsort: Hamburg
Familienstand: ledig
Eltern: Ulf Weingarten, Schiffbauingenieur
Renate Weingarten

Ausbildung

1979 - 1984 Grundschole
 Schule Schierenberg / Schierenberg 50 / 22145 Hamburg
1984 - 1992 Gymnasium
 Gymnasium Meiendorf / Schierenberg 60 / 22145 Hamburg
12. 6. 1992 Abitur
seit 1992 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
19. 7. 1994 Vordiplomprüfung
10. 7. 1997 Diplomprüfung
1. 8. 1997- Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky:
30. 4. 1998 *Ethen/Propen/5-Ethyliden-2-norbornen-Terpolymerisationen mit den
homogenen Ziegler- Natta-Katalysatorsystemen [Me₂C(3-
RCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO (R = H, Me, ^{tert}Bu)*
seit 1.5. 1998 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky:
 *Homo-, Co- und Terpolymerisation von Ethen, Propen und Dien mit
Metallocen/MAO-Katalysatoren*

Beruflicher Werdegang

1995 Studentenbetreuung in praktischen Kursen der Organischen Chemie,
 Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg
1995 - 1996 Spurenanalytik mit Ionenchromatographie und Flow Injection Analysis
 sowie Probenpräparation,
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie (Prof. Dr. W.
 Dannecker), Universität Hamburg
1997 - 1998 Katalysatorentwicklung und -untersuchung für verschiedene Projekte,
 DSC-Analytik,
 Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (Prof. Dr. W.
 Kaminsky), Universität Hamburg
seit 1.9.1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des Forschungsprojektes der
 Bayer AG: „Homopolymerisation von Dienen und Copolymerisation mit
 Styrol und Ethylen“

Erklärung

Hiermit erkläre ich, alle in der eingereichten Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben zu haben und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

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

Hamburg, den 31.10.2000