

**Copolymerisation von Ethen und sterisch
anspruchsvollen Olefinen durch
Metallocen-Katalysatoren**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

des Fachbereiches Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

INKEN BEULICH

aus Hamburg

Hamburg 1999

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky

- Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 14.07.1999

Für meinen Vater,
für meine Mutter
und
für Jan N.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Februar 1999 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Dr. Michael Arndt-Rosenau danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die mir zur selbständigen Bearbeitung überlassen wurde, und für zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. W. Kaminsky danke ich für die wohlwollende und fördernde Unterstützung während meiner Dissertation.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises „Homogene Ziegler-Natta-Katalyse“ und zahlreichen Institutsmitglieder sei für die gute Zusammenarbeit, für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und für die angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt. Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die besondere Unterstützung von:

- Britta, Bernd, Christian, Stefan und Constantin für die GPC-Messungen
- Thorsten, Frank, Marc und Isabel für die gute Zusammenarbeit beim NMR-Service und die zahlreichen Messungen am Wochenende
- Hans, Volker, David, Mattis und Oliver für die DSC-Messungen
- Stefan für die Viskosimetrie-Messungen
- Ralf und Ulrich für den Zustand der Glovebox
- Ben für seine Schwerpunktarbeit
- Frau M. Zeise und der gesamten Werkstatt für feinmechanische Arbeiten, sowie Herrn K. Horbarschk für seine Auf- und Umbauten im Labor C315
- Peter für die Glasarbeiten
- Klaus für das unkomplizierte Bestellwesen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung im Projekt „Metallocene zur Copolymerisation“ und der Hansestadt Hamburg für die Bereitstellung eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Summary	13
1	Zusammenfassung	18
2	Einleitung	23
2.1	Verbrückte Metallocene	23
2.2	Mechanismus der Insertionspolymerisation.....	25
2.3	Eigenschaften von Ethen-Copolymeren	29
2.3.1	Cycloolefin-Copolymere	30
2.3.2	α -Olefin-Copolymere.....	31
3	Problemstellung	32
3.1	Neue alternierende Copolymere	33
3.2	Strukturanalyse der Ethen/Norbornen-Copolymere	33
4	Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere	35
4.1	Allgemeiner Teil.....	35
4.2	Alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere	42
4.3	Ethen/Norbornen-Copolymere mit Norbornenblöcken	55
5	Ethen/Norbornen-Copolymerisation	67
5.1	Struktur und Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere	67
5.1.1	Ergebnisse.....	67
5.1.2	Mikrostruktur und Einbautaten.....	76
5.1.3	Molmassen.....	84
5.1.4	Glasübergangstemperaturen	92
5.1.5	Schmelztemperaturen: kristalline, ethenreiche Copolymere	93

5.1.6	Schmelztemperaturen: kristalline, alternierende Copolymere.....	95
5.1.7	Kristallisationsverhalten: Röntgenweitwinkelstreuung	98
5.1.8	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen.....	102
5.1.9	Dynamisch Mechanische Untersuchungen.....	104
5.2	Mechanismus und Modelle zur Copolymerisation.....	105
5.2.1	Universelles Copolymerisationsmodell.....	107
5.2.2	Retentionsmechanismus	109
5.2.3	Alternierender Mechanismus.....	114
5.3	Mikrostruktur und Mechanismus.....	119
5.3.1	Bestimmung der Copolymerisationsparameter	119
5.3.2	[Me ₂ C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl ₂	121
5.3.3	[Me ₂ C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl ₂	125
5.3.4	[Me ₃ PhPen(Flu)]ZrCl ₂	131
5.3.5	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	133
5.3.6	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	135
5.3.7	<i>meso</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	137
5.3.8	Zusammenfassung.....	139
5.4	Copolymerisationsverhalten.....	140
5.4.1	Ergebnisse.....	140
5.4.2	Einfluß der Polymerisationszeit.....	148
5.4.3	Aktivitäten	149
5.4.4	Einfluß der Monomerkonzentration.....	153
5.4.5	Einfluß der Temperatur	154
6	Ethen/DMON-Copolymerisation	156
6.1	Eigenschaften der Ethen/DMON-Copolymere	156
7	Propen-Polymerisation.....	157
7.1	Eigenschaften und Mikrostruktur der Polypropene.....	157

8	Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisation.....	159
8.1	Struktur und Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere	160
8.1.1	Ergebnisse.....	160
8.1.2	Mikrostruktur und Einbauraten.....	162
8.1.3	Molmassen.....	169
8.1.4	Schmelztemperaturen.....	170
8.1.5	Glasübergangstemperaturen	171
8.2	Mikrostruktur und Mechanismus.....	172
8.2.1	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	173
8.2.2	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	176
8.2.3	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	179
8.2.4	<i>meso</i> - $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$	182
8.3	Copolymerisationsverhalten.....	183
8.3.1	Ergebnisse.....	183
8.3.2	Einfluß der Polymerisationszeit.....	185
8.3.3	Aktivitäten	187
9	Ethen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisation.....	188
9.1	Struktur und Eigenschaften der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere	189
9.1.1	Ergebnisse.....	189
9.1.2	Mikrostruktur und Einbauraten.....	190
9.1.3	Molmassen.....	196
9.1.4	Glasübergangs- und Schmelztemperaturen	197
9.2	Mikrostruktur und Mechanismus.....	198
9.2.1	$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	198
9.2.2	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	200
9.3	Copolymerisationsverhalten.....	202
9.3.1	Ergebnisse.....	202
9.3.2	Aktivitäten	203

9.3.3	Einfluß der Polymerisationszeit.....	203
10	Ethen/3,3,-Dimethyl-1-buten-Copolymerisation	205
11	Diskussion	206
11.1	Ethen/Norbornen-Copolymerisation.....	206
11.2	Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation.....	209
12	Experimenteller Teil.....	211
12.1	Allgemeines.....	211
12.1.1	Inertgas	211
12.1.2	Lösungsmittel	211
12.1.3	Monomere.....	211
12.1.4	Katalysatorkomponenten.....	212
12.1.5	Gefahrstoffe	214
12.1.6	Entsorgung.....	215
12.2	Synthese der Metallocene.....	215
12.2.1	Dimethylfluorenylchlorsilan.....	215
12.2.2	Dimethylfluorenylindenylsilan.....	216
12.2.3	Dimethylcyclopentadienylfluorenylsilan	217
12.2.4	Dimethylsilyl-(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	217
12.2.5	Dimethylsilyl-(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid.....	218
12.3	Polymerisationen	219
12.3.1	Polymerisationsapparatur	219
12.3.2	Durchführung der Polymerisationen.....	220
12.3.3	Aufarbeitung des Polymers	220
12.4	Polymeranalytik.....	221
12.4.1	^{13}C -NMR-Spektroskopie	221
12.4.2	^1H -NMR-Spektroskopie	221
12.4.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	221
12.4.4	Viskosimetrie.....	222

12.4.5	Gelpermeationschromatographie (GPC)	223
12.4.6	Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	224
12.4.7	Temperaturabhängige Röntgenstreuung (DESY)	224
13	Literatur	225
14	Anhang	231

Abkürzungen

<i>a</i>	amorph
α	Kristallinität
acac	Acetylacetonat-Gruppe
tBu	<i>tert</i> -Butyl-Rest
iBu	<i>iso</i> -Butyl-Rest
Cp	Cyclopentadienyl-Rest
δ	chemische Verschiebung
D	Polydispersität
3,3DMB	3,3-Dimethyl-1-buten
DMON	1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Ethen
EENEE	Wahrscheinlichkeit der EENEE-Pentade
En	1,2-Ethandiyl-Gruppe, -C ₂ H ₄ -
Flu	9-Fluorenyl-Rest
FQS	Fehlerquadratsumme
FQS'	korrigierte Fehlerquadratsumme
GPC	Gelpermeationschromatographie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
I	Intensität
Ind	1-Indenyl-Rest
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
k	Geschwindigkeitskonstante
Kat	Katalysator
<i>m</i>	<i>meso</i> -Diade
3MB	3-Methyl-1-buten
4MP	4-Methyl-1-penten
M	Metall oder Molekül
Me	Methyl-Rest
M_η	mittlere viskosimetrische Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
MAO	Methylaluminoxan

MK1	Markov-Modell 1. Ordnung
MK2	Markov-Modell 2. Ordnung
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
N	Norbornen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Propen oder Polymer-Rest
p _E	Ethendruck
PE	Polyethen
Ph	Phenyl-Gruppe
PP	Polypropen
iPr	<i>iso</i> -Propyl-Rest
PS	Polystyrol
<i>r</i>	racemische Diade
R	Alkyl-Rest
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
THInd	4,5,6,4-Tetrahydro-1-indenyl-Rest
T _k	Kristallisationstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
t _p	Polymerisationszeit
T _p	Polymerisationstemperatur
TSAM	Two Sites Alternating Mechanism, Zweiseiten-Modell
v _i	Reaktionsgeschwindigkeit des Monomers i
V _R	Reaktionsvolumen
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering, Röntgenweitwinkelstreuung
w	Gewichtsanteil im Polymer
x _i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Ansatz
X _i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Polymer
X	Comonomer

DHPh	$[\text{Me}_3\text{PhPen(Flu)}]\text{ZrCl}_2$ (1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl)- zirkoniumdichlorid
tBuCpFlu	$[\text{Me}_2\text{C(3-tBuCp)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Isopropyliden(1-(3- <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)- zirkoniumdichlorid
iPrCpFlu	$[\text{Me}_2\text{C(3-iPrCp)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Isopropyliden(1-(3- <i>iso</i> -propyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)- zirkoniumdichlorid
MeCpFlu	$[\text{Me}_2\text{C(3-MeCp)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Isopropyliden(1-(3-methyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)- zirkoniumdichlorid
CCpFlu	$[\text{Me}_2\text{C(Cp)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Isopropyliden(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkonium- dichlorid
SiCpFlu	$[\text{Me}_2\text{Si(Cp)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Dimethylsilyl(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkonium- dichlorid
IndFlu	$[\text{Me}_2\text{Si(Ind)}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Dimethylsilyl(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid
meso SiInd ₂	<i>meso</i> - $[\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2]\text{ZrCl}_2$ <i>meso</i> -Dimethylsilylbis(2-indenyl)zirkoniumdichlorid
meso SiTHInd ₂	<i>meso</i> - $[\text{Me}_2\text{Si(THInd)}_2]\text{ZrCl}_2$ <i>meso</i> -Dimethylsilylbis(2-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
meso EnInd ₂	<i>meso</i> - $[\text{En(Ind)}_2]\text{ZrCl}_2$ <i>meso</i> -Ethylidenbis(2-indenyl)zirkoniumdichlorid

1 Summary

The following work presents the possibilities to control the microstructure and thereby the main properties of products in copolymerizations of ethene and sterically hindered olefins. Catalysts with low symmetry and two chemically different, heterotopic coordination sites are suitable for this purpose, because each of the two sites A and B interacts differently with the monomers.

Sterically hindered olefins, which insert easy into the polymer chain, were used as comonomers to ethene (s. Figure 1.1). The homopolymers of these comonomers possess high melting points, therefore alternating copolymers of these monomers should exhibit thermoplastic properties and melting points in a technically interesting range.

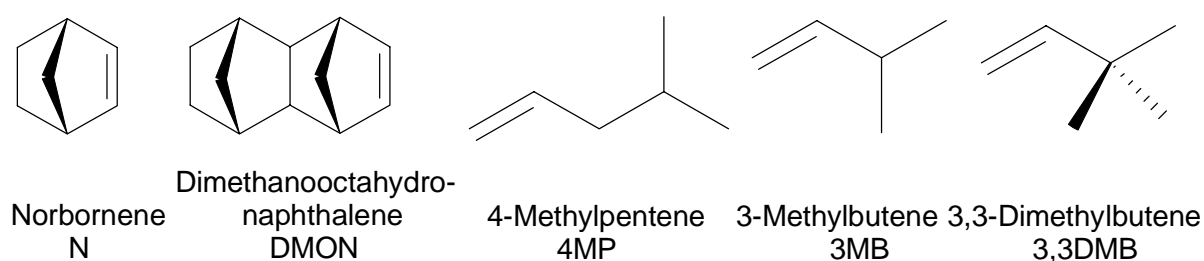


Figure 1.1: Description of the used cycloolefins and α -olefins as comonomers with their abbreviations.

In general, metallocenes are more likely to form statistical to alternating copolymers. Alternating copolymers are of special interest because they could form semicrystalline polymers. Figure 1.2 shows the types of structures used in this context. C_1 -symmetric metallocenes should produce stereoregular alternating copolymers, while *meso*-compounds should produce atactic alternating copolymers.

The steric demand of the two coordination sites A and B of a C_1 -symmetric catalyst was exploited to control the distribution of monomers along the polymer chain and to generate a specific copolymerization mechanism. In this way the formation of alternating copolymers was found.

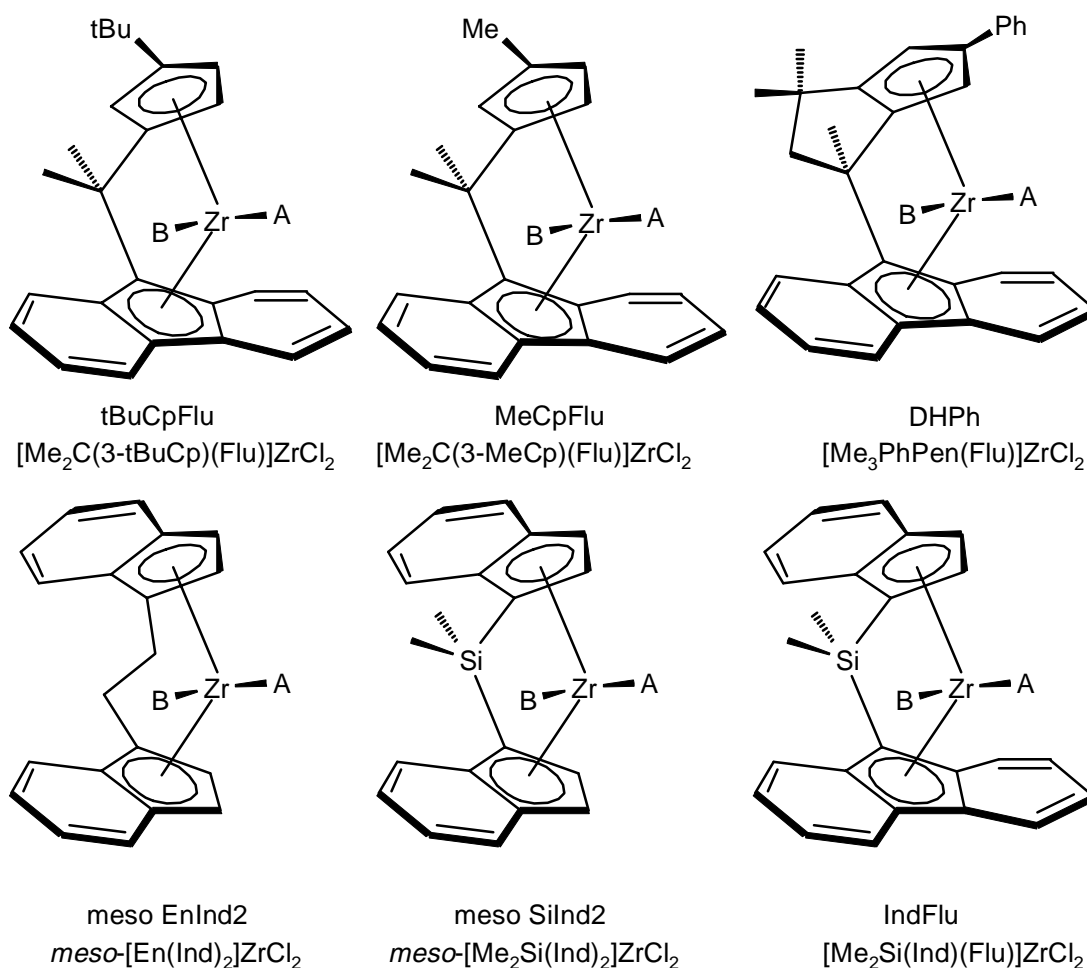


Figure 1.2: Molecular structures of the used metallocenes and their abbreviations.

In comparison to $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ and $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ the C_1 -symmetric catalyst $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ inserted norbornene slightly better. Only isolated and alternating norbornene sequences but no norbornene blocks were formed. Polymers containing more than 47 mol% of norbornene in the copolymer produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ featured norbornene blocks. At 99,8 mol% norbornene in the reactor copolymers contained upto 60 mol% norbornene. The molar masses of the copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ did not drop as strong with norbornene incorporation as those produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. The alternating microstructure led to melting points from 240 to 273 °C with norbornene contents of 40 to 47 mol%. At higher contents the crystallinity was disturbed by norbornene blocks. In comparison copolymers which were produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ showed melting points up to 320 °C at 50 mol% norbornene in the polymer.

The synthesized system $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{meso-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{meso-}[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $\text{meso-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ inserted norbornene

poorly into the polymer chain, nevertheless norbornene blocks were formed. The activity of these systems and the molar masses of the produced copolymers were very low. Polymer mixtures were formed by $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ and *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$.

The copolymerization of ethene and dimethanooctahydronaphthalene (DMON) by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ yielded semi-crystalline alternating copolymers with melting points at 380 °C.

Ethene/4-methylpentene copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ showed a tendency to alternating sequences and possessed up to 60 mol% 4-methylpentene at 98 mol% comonomer in the reactor. Copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ were even more alternating. If the polymerization temperature was decreased the proportion of alternating sequences in the copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ rose to $\text{EXE} + \text{XEX} = 76\%$ at $X_{4\text{MP}} = 44\%$. In contrast to the ethene/norbornene copolymers these copolymers were not crystalline, probably due to a low stereoselectivity. Poly-4-methylpentenes possessed lower melting points because of the low stereoregularity ($T_m = 180$ to 220 °C).

Surprisingly ethene/4-methylpentene copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ were blocky and had glass transition temperatures which were higher than those of alternating copolymers with the same contents. Polymers with very high 4-methylpentene content showed melting points around 200 °C. Thus a new concept to form blocky copolymers has been developed.

The tendency to form alternating copolymers by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ was also shown for the ethene/3-methylbutene copolymerization. At a maximum content of 98 mol% 3-methylbutene in the reactor contents of up to 36 mol% comonomer were formed. In comparison to the ethene/4-methylpentene copolymerization the alkyl branching in position 3 affected its content in comonomer and the formation of comonomer blocks fell very rapidly. The highly substituted 3,3-dimethylbutene does not insert into the polymer chain.

Another main emphasis of this work is the determination of the insertion mechanism. For this reason NMR spectroscopic analysis of the copolymers plays a dominant role.

For the first time the full assignment of isolated and alternating sequences in ethene/norbornene copolymers was done. The signals of carbon atoms in the ^{13}C -NMR

spectra were assigned on triad level, partly also on tetrad and pentad levels by comparison of the experimental data and the distribution of n-ads calculated with the parameters of an alternating mechanism. The microstructure of alternating ethene/norbornene copolymers was solved. For the first time the determination of the triad distribution is accessible.

Statistical ethene/norbornene copolymers were produced by C_S -symmetric metallocenes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. The microstructure of ethene/norbornene copolymers containing norbornene diblocks besides isolated and alternating sequences was solved. The signals were assigned in comparison with the signals of alternating ethene/norbornene copolymers and the resonances of norbornene hydrodi- and -trimers to *rac*- and *meso*-bonded norbornene units. In these polymers the diad distribution and the distribution of norbornene centered triads can be calculated.

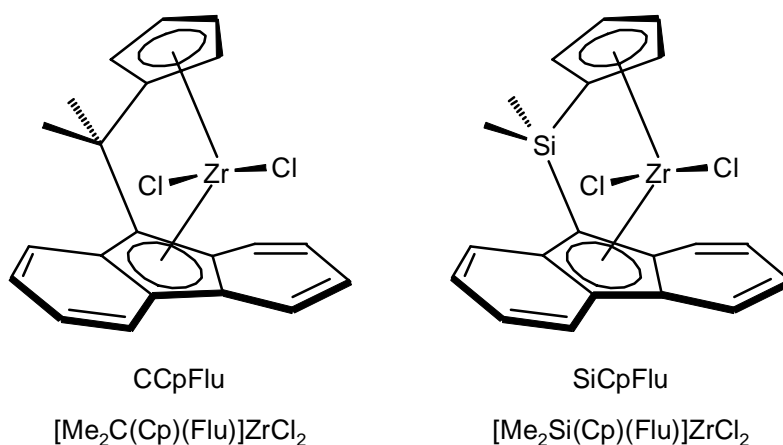


Figure 1.1: Molecular structure of C_S -symmetric metallocenes and their abbreviations.

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ inserted norbornene very well, followed by $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, which yielded by far the highest activities and the highest molar masses, over 400.000 g/mol at contents of up to 40 % in the polymer.

Depending on the metallocene used the mechanism of the ethene/norbornene copolymerization changed. While a chain migratory insertion with both coordination sites was present in the case of the *tert*butyl substituted system $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ at $T_P = 30\text{ }^\circ\text{C}$ (alternating mechanism: $r_E^A = 3,08$, $r_N^A = 0$, $r_E^B = 500$, $r_N^B = 0$), monomers inserted only on one site (retention mechanism: $r_E = 3,3$, $r_N = 0,001$) in case of the methyl substituted catalyst at low norbornene excesses ($x_N < 0,93$, $X_N < 0,46$). At high norbornene excess in the reactor ($x_N > 0,98$) norbornene blocks were formed and the mechanism changed. The insertion mechanism of the copolymerization proceeded with control of the penultimate

monomer unit in case of C_5 -symmetric metallocenes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, that meant it could be described by a 2nd order Markovian model. Ethene is inserted three times faster than norbornene. No higher blocks as diblocks were formed (CCpFlu: $r_{EE} = 2,40$, $r_{NE} = 4,34$, $r_{EN} = 0,03$, $r_{NN} = 0$ and SiCpFlu: $r_{EE} = 3,72$, $r_{NE} = 6,09$, $r_{EN} = 0,01$, $r_{NN} = 0$). This explained the maximum content of 66 mol% of norbornene in the copolymer at comonomer content of 98 mol% in the reactor. Since only *meso*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ of all the investigated *meso*-compounds formed monomodal molar mass distributions as normal for a single site catalyst, the mechanism was investigated. The copolymerization parameters were calculated by the 1st order Markovian model to $r_E = 18,1$ and $r_N = 0,007$. Norbornene inserted badly compared to the other systems.

Ethene/4-methylpentene copolymerization with $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ was described best by a 1st order Markovian statistic with $r_E = 25,73$ and $r_{4MP} = 0,27$. The product of the parameters $r_E \cdot r_{4MP} = 6,9$ indicated a tendency to form blocky copolymers. On the other hand, ethene/4-methylpentene copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ were formed by an alternating mechanism on both sites of the catalyst with $r_E^A = 4,92$, $r_{4MP}^A = 0,20$, $r_E^B = 30$ and $r_{4MP}^B = 0,01$. The insertion of ethene on the substituted site B was preferred. The probability of 4-methylpentene blocks at high 4-methylpentene contents was very low. The copolymerization of ethene and 4-methylpentene by $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ proceeded via an alternating mechanism with $r_E^A = 6,85$, $r_{4MP}^A = 0,010$, $r_E^B = 77,5$ and $r_{4MP}^B = 0,003$. The insertion of ethene was even more favoured on site B and the formation of comonomer blocks was even less probable.

In the copolymerization of ethene and 3-methylbutene ethene inserted 90 times faster as 3-methylbutene in the case of $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ($r_E = 88$ and $r_{3MB} = 0,001$) and 20 times faster in the case of $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ($r_E = 20,74$ and $r_{3MB} = 0,003$).

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt an verschiedenen Beispielen die Möglichkeiten zur gezielten Steuerung der Mikrostruktur und damit die Beeinflussbarkeit der wesentlichen Materialeigenschaften der Produkte bei der Copolymerisation von Ethen mit sterisch anspruchsvollen Olefinen. Hierfür bieten sich vor allem Katalysatoren mit niedriger Symmetrie und zwei chemisch verschiedenen Koordinationsstellen an, da jede der beiden Koordinationsstellen A und B unterschiedlich mit den Monomeren wechselwirkt.

Als Comonomere zu Ethen wurden Olefine verwendet, die bekannterweise gut in eine Polymerkette eingebaut werden, aber sterisch anspruchsvoll sind (s. Abbildung 1.1). Die Homopolymere dieser Monomere bilden hochschmelzende Polymere, so daß auch alternierende Copolymere mit thermoplastischen Eigenschaften und Schmelzpunkten im technisch interessanten Bereich erwartet werden können.

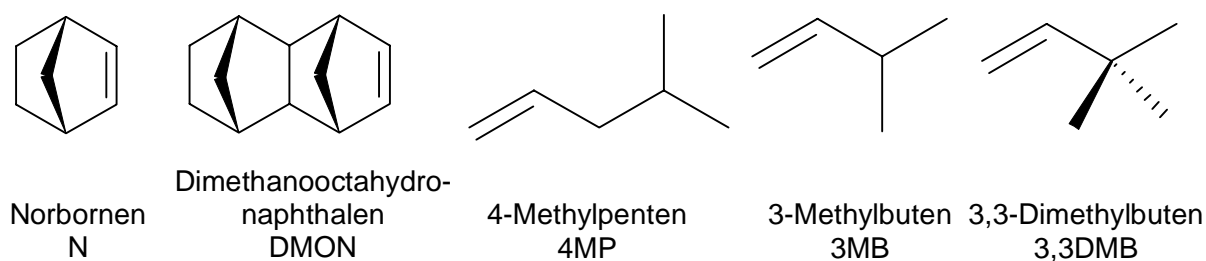


Abbildung 1.1: Molekülstruktur der untersuchten Cycloolefine und α -Olefine als Comonomere mit ihren Abkürzungen.

Metallocene bilden im Allgemeinen statistische bis alternierende Copolymere, wobei alternierende Copolymere besonders interessant sind, da sie die Möglichkeit bieten, teilkristalline Polymere herzustellen. Abbildung 1.2 zeigt die Strukturtypen, die in diesem Zusammenhang verwendet wurden. C_1 -symmetrische Metallocene sollten stereoreguläre alternierende, *meso*-Verbindungen ataktische alternierende Copolymere liefern.

Der unterschiedliche Platzbedarf der Monomere an den Koordinationsstellen A und B eines C_1 -symmetrischen Katalysators wird ausgenutzt, um die Verteilung der Monomere innerhalb der Polymerkette zu steuern und darüber hinaus auf den Mechanismus zu schließen. Auf diese Weise konnten Copolymere mit einem hohen alternierenden Anteil hergestellt werden.

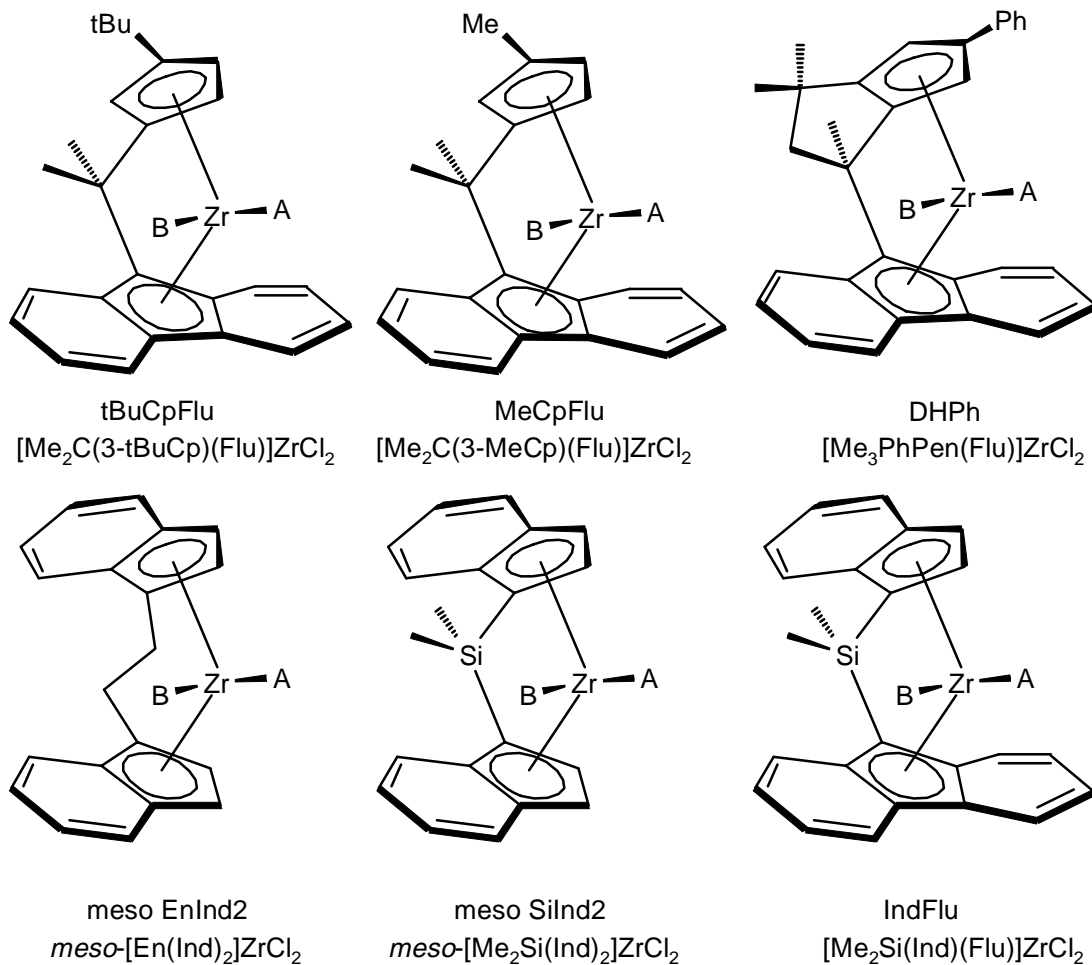


Abbildung 1.2: Molekülstruktur der verwendeten Metallocene und ihre Bezeichnung.

Das C_1 -symmetrische Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ baut Norbornen im Vergleich zu den Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ etwas besser ein. Es werden nur isolierte und alternierende Norbornensequenzen und keine Norbornenblöcke gebildet. Bei Norbornengehalten über 47 mol% im Copolymer treten allerdings mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Norbornenblöcke auf. Bei 99,8 mol% Norbornen im Reaktionsansatz konnten Copolymere mit Einbauraten von bis zu 60 mol% Norbornen erhalten werden. Die Molmassen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere sinken nicht so stark mit der Einbaurate wie die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten. Die alternierende Struktur der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere führt in einem Einbauratenbereich von 40 bis 47 mol% zu teilkristallinen Polymeren mit Schmelzpunkten von 240 bis 273 °C. Bei höheren Einbauraten wird die Kristallinität durch Norbornenblöcke gestört. Im Vergleich dazu zeigen Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, Schmelzpunkte bis 320 °C bei 50 mol% Norbornen im Polymer.

Das synthetisierte System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, *meso*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bauen Norbornen schlecht in die Polymerkette ein, trotzdem werden Norbornenblöcke gebildet. Die Aktivität dieser Systeme und die Molmassen der erhaltenen Copolymere sind gering. Mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ bilden sich Polymergemische. Die Copolymerisation von Ethen und Dimethanooctahydronaphthalen (DMON) mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ liefert ebenfalls teilkristalline, alternierende Copolymere mit Schmelzbereichen um 380 °C.

Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, sind tendentiell alternierend. Bei 98 mol% 4-Methylpenten im Ansatz besitzen sie Einbauraten bis zu 60 mol% Comonomer. Die Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, sind noch alternierender. Senkt man die Polymerisationstemperatur, kann der Anteil der alternierenden Sequenzen in den mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ dargestellten Copolymeren noch auf $\text{EXE} + \text{XEX} = 76\%$ bei $X_{4\text{MP}} = 44\%$ erhöht werden. Im Gegensatz zu den alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren sind diese Copolymere nicht stereoregulär aufgebaut und deshalb auch nicht teilkristallin. Die mit den Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Poly-4-methylpentene besitzen aufgrund ihrer geringen Taktizität niedrigere Schmelzpunkte ($T_m = 180 - 220\text{ °C}$).

Überraschenderweise sind die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen/4-Methylpenten-Copolymere eher blockartig und besitzen Glasübergangspunkte, die über denen der eher alternierenden Copolymere mit gleicher Einbaurate liegen. Polymere mit sehr hohem 4-Methylpenteneinbau besitzen Schmelzbereiche um 230 °C. Mit diesem System erschließt sich ein neues Konzept zur Bildung von blockartigen Copolymeren.

Die Tendenz zur Bildung alternierender Copolymere mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zeigt sich auch bei der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisation. Es werden Einbauraten von bis zu 36 mol% bei einem 3-Methylbutenanteil von 98 mol% im Reaktionsansatz erreicht. Die Alkylverzweigung in Position 3 senkt im Vergleich zur Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisation den Einbau des Comonomers und die Bildung von Comonomerblöcken sehr stark ab. Das zweifach alkylverzweigte 3,3-Dimethylbuten konnte nicht in die Polymerkette eingebaut werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Überprüfung des Insertionsmechanismus'. Dafür ist die NMR-spektroskopische Analyse der Copolymere sehr wichtig.

Die Mikrostruktur von alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren wurde aufgeklärt. Durch Vergleich der experimentell bestimmten mit der nach dem alternierenden Mechanismus berechneten Verteilung der n-aden konnten die Signale der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum den isolierten und alternierenden Sequenzen auf Triadenebene, zum Teil auch auf Tetraden- und Pentadenebene zugeordnet werden. Zum ersten Mal ist die Bestimmung der Triadenverteilung möglich.

Statistische Ethen/Norbornen-Copolymere wurden mit den C_s -symmetrischen Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt. Die Mikrostruktur von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die neben isolierten und alternierenden Einheiten nur Norbornenzweierblöcke enthalten, konnte aufgeklärt werden. Die Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden durch Vergleich mit den Signalen der alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere und den der Hydrodi- und -trimere den *rac*- und *meso*-verknüpften Norborneneinheiten zugeordnet. Bei diesen Polymeren kann die Diadenverteilung und die Verteilung der norbornenzentrierten Triaden berechnet werden.

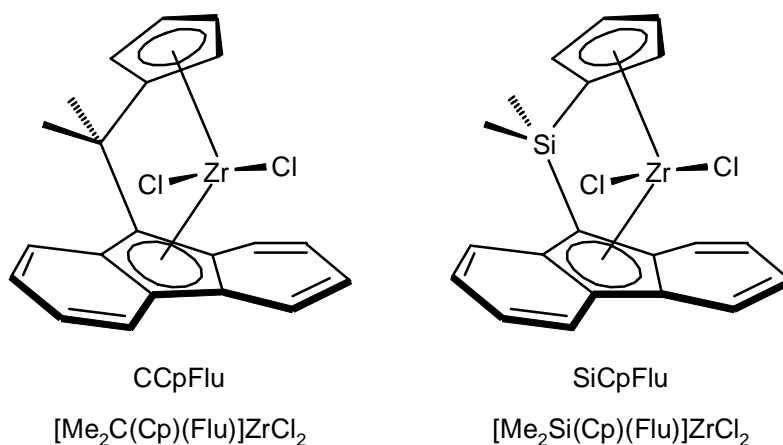


Abbildung 1.3: Molekülstruktur der C_s -symmetrischen Metallocene und ihre Bezeichnung.

Von allen untersuchten Systemen baut $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Norbornen am besten ein, gefolgt von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, welches auch die mit Abstand höchste Aktivität und die höchsten Molmassen liefert: über 400.000 g/mol bei Einbauraten von bis zu 40 mol% im Polymer.

Der Mechanismus der Ethen/Norbornen-Copolymerisation ändert sich mit dem verwendeten Metallocen. Während mit dem *tert*-butylsubstituierten System $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei $T_P = 30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Insertion unter Kettenwanderung (chain migratory insertion) vorliegt und beide Koordinationsstellen alternierend von den Monomeren bzw. der Polymerkette besetzt

werden (alternierender Mechanismus: $r_E^A = 3,08$, $r_N^A = 0$, $r_E^B = 500$ und $r_N^B = 0$), inserieren die Monomere mit dem methylsubstituierten Katalysator bei geringen Norbornenüberschüssen ($x_N < 0,93$, $X_N < 0,46$) nur auf einer Seite (Retentionsmechanismus: $r_E = 3,3$, $r_N = 0,001$). Bei hohem Norbornenüberschuß im Ansatz ($x_N > 0,98$) treten Norbornenblöcke auf und der Mechanismus ändert sich. Der Insertionsmechanismus der Copolymerisation mit den C_S -symmetrischen Metallocenen $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ verläuft mit Einfluß der vorletzten Einheit (penultimate effect), d.h. er läßt sich durch ein Markov-Modell 2. Ordnung beschreiben. Ethen inseriert etwa dreimal schneller als Norbornen, und es werden maximal Norbornenzweierblöcke gebildet (CCpFlu: $r_{EE} = 2,40$, $r_{NE} = 4,34$, $r_{EN} = 0,03$, $r_{NN} = 0$ und SiCpFlu: $r_{EE} = 3,72$, $r_{NE} = 6,09$, $r_{EN} = 0,01$, $r_{NN} = 0$). Dies erklärt auch die maximale Einbaurrate von 66 mol%. *meso*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ bildet als einzige der *meso*-Verbindungen monomodale Molmassenverteilungen, wie sie für „single site“-Katalysatoren typisch sind, deshalb konnte der Mechanismus untersucht werden. Die Copolymerisationsparameter wurden nach dem Markov-Modell 1. Ordnung zu $r_E = 18,1$ und $r_N = 0,007$ bestimmt. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen inseriert Norbornen sehr viel schlechter.

Die mit $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ durchgeführten Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen werden am besten über ein Markov-Modell 1. Ordnung mit $r_E = 25,73$ und $r_{4MP} = 0,27$ beschrieben. Die Tendenz, blockartige Copolymere zu bilden, spiegelt sich auch im Produkt der Parameter $r_E \cdot r_{4MP} = 6,9$ wieder. Die mittels $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ hergestellten Ethen/4-Methylpenten-Copolymere werden über einen alternierenden Mechanismus auf beiden Seiten des Katalysators gebildet mit $r_E^A = 4,92$, $r_{4MP}^A = 0,20$, $r_E^B = 30$ und $r_{4MP}^B = 0,01$. Die Insertion des Ethens ist auf der substituierten Seite B stark bevorzugt. 4-Methylpentenblöcke werden auch bei hohen Einbauraten nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit gebildet. Auch die Copolymerisation mit $[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$ verläuft über einen alternierenden Mechanismus mit $r_E^A = 6,85$, $r_{4MP}^A = 0,010$, $r_E^B = 77,5$ und $r_{4MP}^B = 0,003$. Ethen wird auf Seite B noch stärker bevorzugt eingebaut, und die Bildung von Comonomerblöcken wird noch unwahrscheinlicher.

Bei der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisation mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2$ inseriert Ethen etwa 90 mal schneller als 3-Methylbuten ($r_E = 88$ und $r_{3MB} = 0,001$) und mit $[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$ etwa 20 mal schneller ($r_E = 20,74$ und $r_{3MB} = 0,003$).

2 Einleitung

Polyolefine besitzen durch ihre vielfältigen Materialeigenschaften universelle Anwendungsmöglichkeiten. Bei der Herstellung durch Ziegler-Natta-Katalysatoren fallen nahezu keine Abfallstoffe an, zudem können sie als halogenfreie Kunststoffe gut wiederverwertet werden. Deshalb beschäftigt sich die Forschung auch über vierzig Jahre nach Entdeckung der metallkatalysierten Polymerisation von α -Olefinen bei niedrigen Reaktionstemperaturen und -drücken mit Fragen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus¹ und neuer Polyolefin-Materialien.^{1, 2} Diese Forschung ist von großer Bedeutung, da die Eigenschaften von Kunststoffen nur durch die Herstellungsbedingungen in einem weiten Bereich variiert werden können und nachträglich praktisch nicht mehr zu verbessern sind.

Dies wurde speziell bei der stereoselektiven Polymerisation von Propen eingehend betrachtet. Neben den ataktischen, hochisotaktischen und hochmolekularen Polymeren können neue Produkte wie syndiotaktische und hemiisotaktische Polymere synthetisiert werden. Bei der Copolymerisation kommen zur Kettenkonfiguration die Möglichkeiten der Comonomereinbauten und der Verteilung der Comonomere entlang der Polymerkette hinzu. Für die erhaltene Mikrostruktur und damit für die Eigenschaften der Polymere ist in erster Linie die Struktur der verwendeten Metallocen-Katalysatoren verantwortlich.

Der industrielle Einsatz homogener Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde mit der Entdeckung der aktivitätssteigernden Wirkung des Methylaluminoxans (MAO) erst möglich.^{3, 4, 5} Zahlreiche Übersichtsartikel sind zur Entwicklung der Metallocen-Katalysatoren erschienen.^{6, 7, 8, 9, 10, 11}

2.1 Verbrückte Metallocene

Das wissenschaftliche und industrielle Interesse an homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren stieg, als es Anfang der achtziger Jahre gelang, stereorigide, chirale ansa-Metallocene zu synthetisieren.^{12, 13, 14} Dies ermöglichte die Darstellung von hochisotaktischem Polypropen mit dem C_2 -symmetrischen Katalysator *rac*-[En(THInd)₂]ZrCl₂/MAO.¹⁵ Die Aktivitäten und die Molmassen konnten unter anderem von Spaleck et al.^{16, 17} durch silylverbrückte Bisindenyl-Systeme mit Alkyl- oder Arylsubstituenten so weit optimiert werden, daß sie die Leistungen heterogener Katalysatoren übertreffen.

Problematisch ist die notwendige Trennung des bei der Synthese entstehenden, isomeren *rac/meso*-Bisindenyl-Gemisches, da die *meso*-Verbindung mit ihrer achiralen Struktur nur

ataktische, niedermolekulare Polymere bildet. Darüber hinaus kann die *rac*-Verbindung auch nach der aufwendigen Trennung über eine photochemische Umlagerung oder Temperatur- und Lösungsmittelleffekte in die *meso*-Verbindung und umgekehrt isomerisieren.^{18, 19, 20}

Die Mikrostruktur hat einen direkten Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften des Polymers und damit auf seine technische Einsetzbarkeit. So wurden zahlreiche weitere Metallocene synthetisiert, die die Möglichkeit bieten, gezielt bestimmte Mikrostrukturen herzustellen.

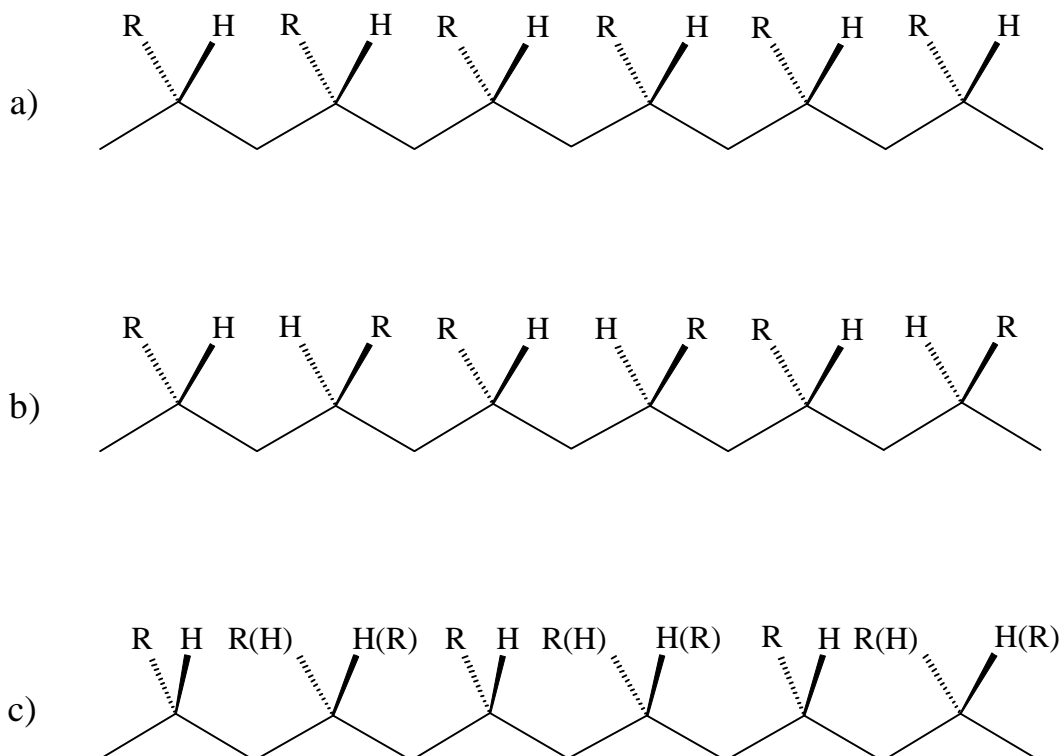


Abbildung 2.1: Mikrostrukturen von Poly- α -olefinen a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) hemiiisotaktisch.

1988 stellten Ewen und Razavi et al.²¹ das C_s -symmetrische Cyclopentadienyl-fluorenyl-System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ her, welches Propen syndiotaktisch polymerisiert.²² Dieses syndiotaktische Polypropen hat ein völlig neues Eigenschaftsprofil und kann mit heterogenen Systemen nicht dargestellt werden. So wurde auf derselben Rohstoffbasis ein neuer Kunststoff geschaffen. Ein weiterer Vorteil ist, daß während der Synthese dieses Katalysatortyps keine achiralen, isomeren Nebenprodukte entstehen können.

Durch Substitution in β -Stellung am Cyclopentadienylring wurde das C_1 -symmetrische Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erhalten, welches hemiiisotaktisches Polypropen produziert.²³ Ersetzt man die Methylgruppe durch die sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyl-

gruppe, wird das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erhalten, welches isotaktisches Polymer erzeugt.²⁴ Wahrscheinlich arbeitet dieses Metallocen nach einem anderen Polymerisationsmechanismus als die ebenso isospezifisch polymerisierenden C_2 -symmetrischen *rac*-Bisindenyl-Verbindungen.

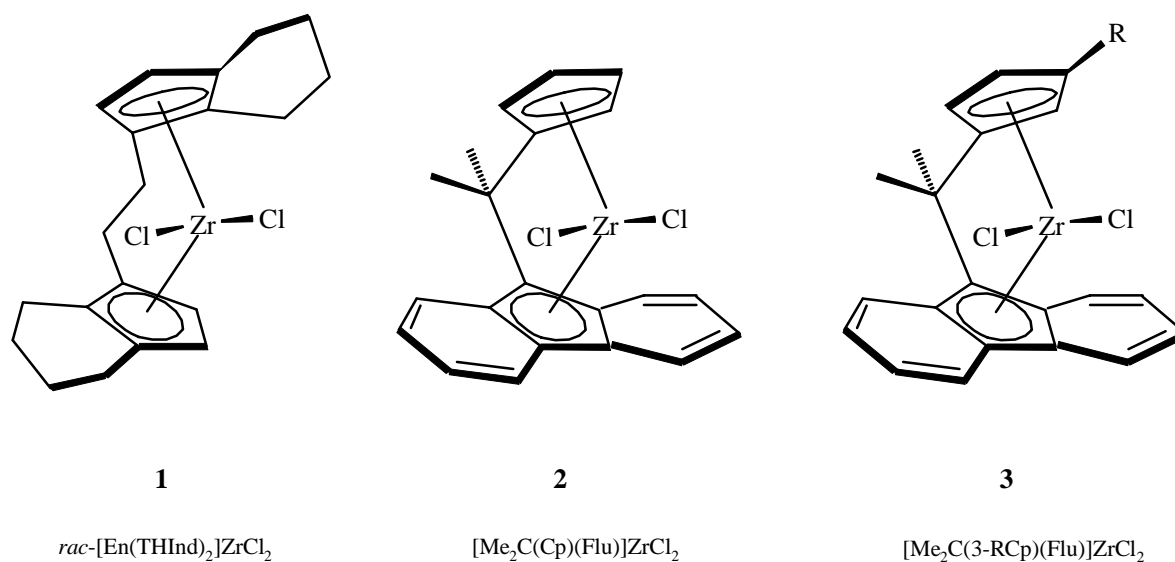


Abbildung 2.2: Strukturen von Zirkonocenen mit homotopen **1** (C_2 -symmetrisches Metallocen), enantiotopen **2** (C_5 -symmetrisches Metallocen) und diastereotopen **3** (C_1 -symmetrisches Metallocen) Chloratomen, potentiellen Koordinationsstellen.

Im Gegensatz zu der Homopolymerisation sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Metallocenstrukturen auf die Taktizität und den Einbau an Comonomeren bei der Copolymerisation weit weniger untersucht. Vorteile der homogenen Katalyse sind eine einheitliche und gleichmäßige Verteilung der Comonomere auf die Polymerketten und die Möglichkeit, neue Arten von Polymeren herzustellen.

2.2 Mechanismus der Insertionspolymerisation

Der Reaktionsmechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse und die Struktur der aktiven Spezies sind trotz vielfältiger Untersuchungen bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Manche Theorien postulieren eine monometallische Spezies (Cossee, Arlmann)²⁵, andere ein bimetallisches Zentrum (Patat, Sinn)²⁶. Allgemein akzeptiert wird das Modell des Polymerkettenwachstums durch *cis*-Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung.²⁷

Die aktive Spezies der metallocenkatalysierten Polymerisation hat nach heutigem Kenntnisstand die allgemeine Form $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).^{27,28} Die Aufgabe des Cokatalysators Methylaluminoxan ist es, das Metallocendichlorid zweifach zu methylieren, anschließend eine Methylgruppe zu abstrahieren und so die aktive Spezies $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$ zu erzeugen.^{29, 30, 31} Der

kationische Metallocenkomplex ist elektronisch ungesättigt (14 Valenz-Elektronen), damit extrem lewis-sauer und hochreaktiv. Er wird deshalb leicht durch Verunreinigungen deaktiviert.³² MAO dient zusätzlich zum Abfangen von Katalysatorgiften.

Bei der Polymerisation von α -Olefinen mit Metallocenkatalysatoren wird der stereoreguläre Aufbau der Polymerkette durch die Chiralität des Metallocens bestimmt (enantiomorphic site control). Die Kontrolle der Taktizität hängt von der Fähigkeit ab, zwischen den prochiralen Seiten des Olefins zu unterscheiden. Achirale, homogene Katalysatoren können bei tiefen Temperaturen durch Kontrolle der Stereozentren der zuletzt insertierten Einheit iso- oder syndiospezifisch polymerisieren (chain end control).¹³

Zur Unterscheidung analysiert man die n-aden Verteilung - bei Polypropylen Pentaden - im ^{13}C -NMR-Spektrum.³³ Diadenfehler in isotaktischem Polypropylen (*mrm*) deuten auf Kettenend-Kontrolle, Triadenfehler (*mrrm*) auf Katalysator-Kontrolle hin.

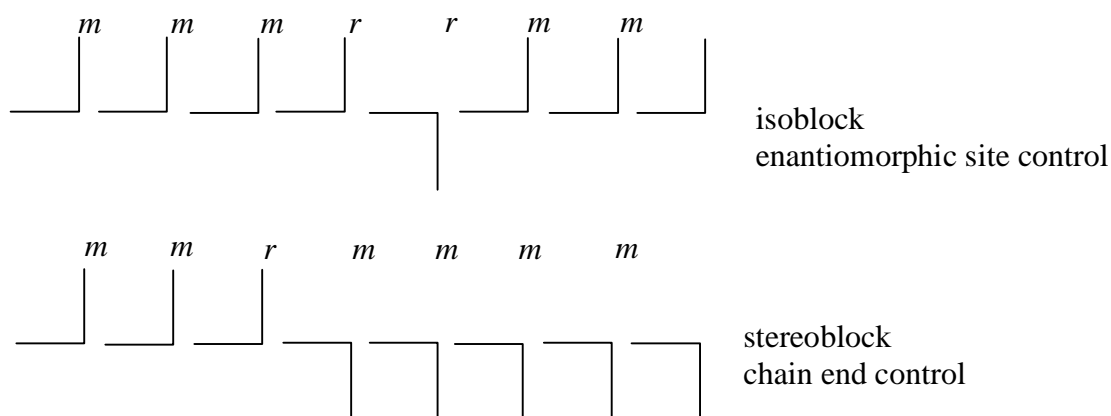


Abbildung 2.3: Mögliche Fehlinsertionen in isotaktischem Polypropylen.

Die Koordinationsstellen C_2 -symmetrischer Katalysatoren sind homotop, so daß die Olefininsertion an beiden Koordinationsstellen mit gleicher enantiofacialer Bevorzugung abläuft, sie polymerisieren isotaktisch und es treten nur Triadenfehler auf.^{13, 15} In C_S -symmetrischen Katalysatoren sind die Koordinationsstellen enantiotop, sie polymerisieren syndiotaktisch.^{21,22} Das syndiotaktische Polypropylen weist aber nicht nur Triaden-, sondern auch Diaden-Fehlinsertionen auf. Dies deutet auf Katalysator-Kontrolle bei Insertion unter Kettenwanderung, aber auch auf gelegentliche Insertion ohne Kettenwanderung hin.

Ausgehend von der gebildeten Mikrostruktur werden für den eigentlichen Insertionsschritt der Monomereinheiten unterschiedliche Reaktionsabläufe diskutiert. Sowohl für die hochisozpezifischen *rac*-Bisindenyl-, als auch für die syndiospezifischen Cyclopentadienylfluorenyl-Verbindungen wird ein streng alternierender Mechanismus postuliert (s. Abbildung 2.4). An

die freie Koordinationsstelle der katalytisch aktiven Spezies (*A* und *D*) koordiniert ein Olefin. Unter Bildung eines π -Komplexes (*B* und *E*) insertiert es über einen viergliedrigen Übergangszustand (*C* und *F*) in die Metall-Kohlenstoffbindung. Die um eine Monomereinheit verlängerte Polymerkette wechselt dabei formal ihre Position, die vorher durch die Kette besetzte Position wird zur neuen, freien Koordinationsstelle. Die Insertion unter Polymerkettenwanderung wird als „alternierender Mechanismus“ bezeichnet.^{34, 35, 36}

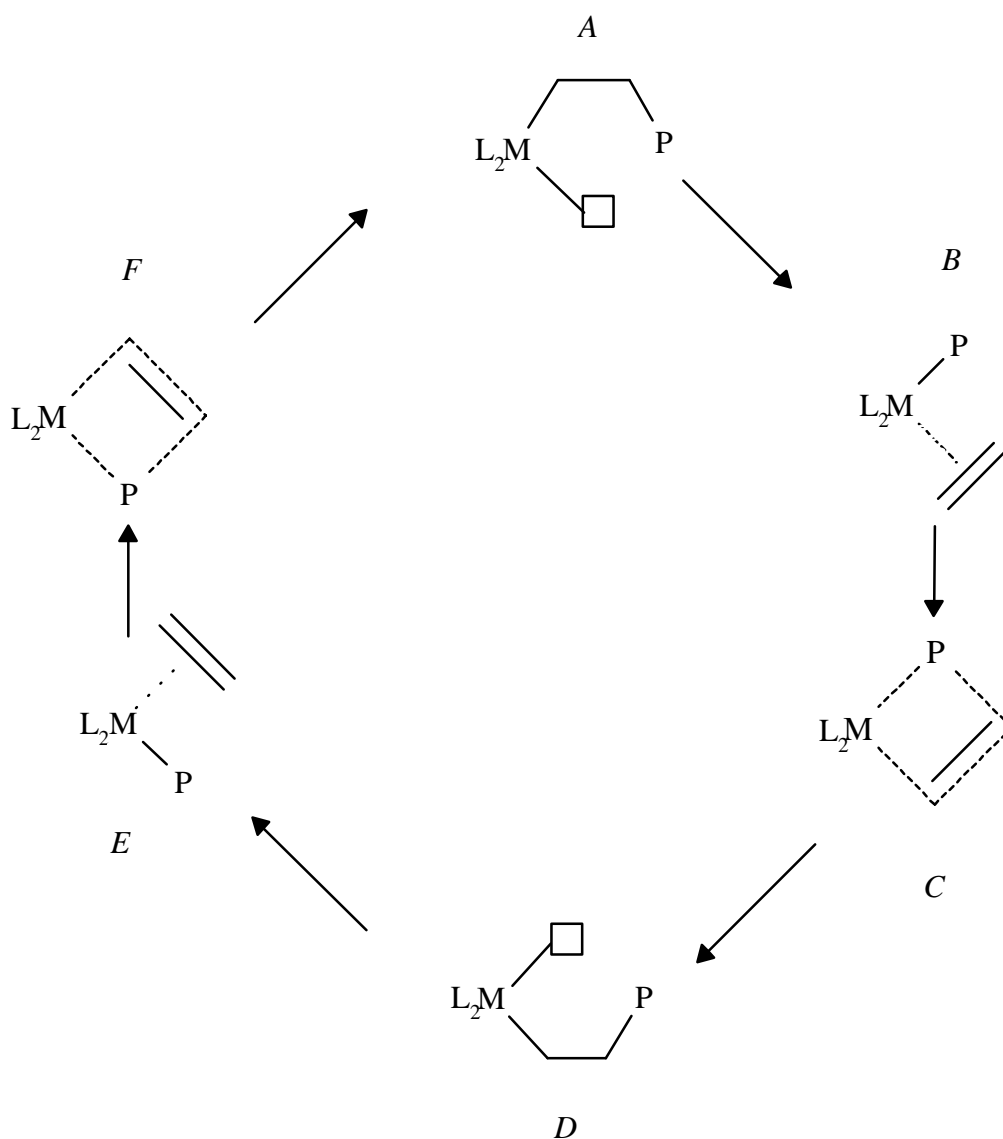


Abbildung 2.4: Alternierender Mechanismus mit Insertion unter Polymerkettenwanderung; die Polymerkette wandert bei jeder Insertion (Reaktionsfolge A-B-C-D-E-F-A); P = Polymerkette, M = Metall, L = Ligand, freie Koordinationsstelle.

Die C_1 -symmetrischen Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ besitzen zwei unterschiedliche, diastereotopische Koordinationsstellen A und B (s. Abbildung 2.5). Die unsubstituierte

Seite A ähnelt einer der Seiten am $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, während auf der anderen Seite B der Substituent R in den Koordinationsraum ragt.

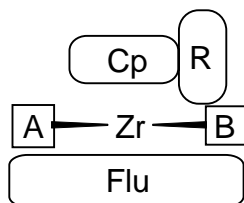


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau von C_1 -symmetrischen Metallocenen der Form $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ mit unterschiedlichen Koordinationsstellen A und B.

Dieser Substituent wechselwirkt mit der sterisch anspruchsvollen Polymerkette, welches wiederum die Olefininsertion auf der anderen Seite A beeinflusst und die Stereospezifität erniedrigt. Dies erklärt die Bildung eines hemiisotaktischen Polymers mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Im Falle des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sind die Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppe mit der Polymerkette noch stärker und könnten die Stereoselektivität bei der Olefininsertion unter Kettenwanderung an der anderen Seite A im Vergleich zum unsubstituierten Katalysator ganz umkehren. So könnte die Bildung von isotaktischem Polypropen erklärt werden. Andererseits ist die Seite B sterisch so gehindert, daß die Polymerkette auf dieser Seite kaum Platz findet und sich bevorzugt auf der offeneren Seite aufhält. Die Olefininsertion verläuft dann über einen grundsätzlich anderen Mechanismus, den sogenannten „Retentionsmechanismus“ und führt zur Bildung von isotaktischem Polymer. Bei diesem Mechanismus bleibt die Polymerkette entweder immer auf der einen und das Olefin insertiert immer von der anderen Seite (Abbildung 2.6) oder sie isomerisiert nach jeder Insertion immer wieder zur ursprünglichen Position (s. Abbildung 2.7).^{37,38,39}

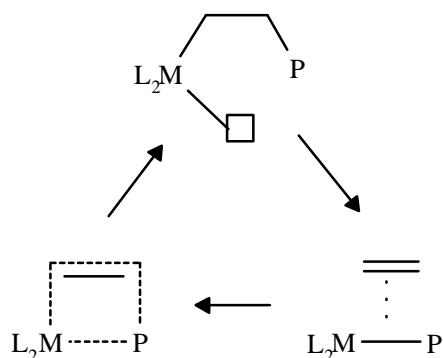


Abbildung 2.6: Retentionsmechanismus, Insertion ohne Kettenwanderung bzw. Rücksprung der Polymerkette in ihre Ausgangsposition; P = Polymerkette, M = Metall, L = Ligand, freie Koordinationsstelle.

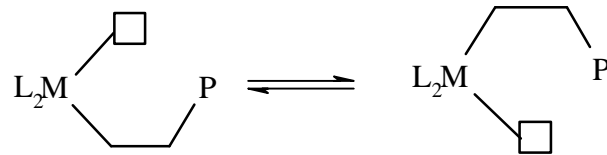


Abbildung 2.7: Isomerisierung der Polymerkette von der Koordinationstelle A zur Koordinationstelle B ohne Olefininsertion; P = Polymerkette, M = Metall, L = Ligand, freie Koordinationstelle.

Mit C_2 -symmetrischen Metallocenen, die chemisch gleiche, enantiotopische Koordinationstellen haben, können diese Grenzfälle der Insertion nicht unterschieden werden, da beide Mechanismen mit diesen Katalysatoren zu identischen Produkten führen. C_1 -symmetrische Metallocene dagegen helfen, diese Problematik zu klären, da die beiden Koordinationstellen A und B (s. Abbildung 2.4 A und D) unterschiedlich mit der Polymerkette und den Monomeren wechselwirken und je nach Mechanismus eine andere Mikrostruktur zu erwarten ist.

Die Mikrostruktur von Polymeren lässt sich gezielt einstellen, da sie von vielen, steuerbaren Faktoren abhängig ist, zum einen von der Metallocenstruktur und den möglichen Insertionsmechanismen, zum anderen vom Kettenende, d.h. der letzten oder vorletzten Einheit der wachsenden Polymerkette.

2.3 Eigenschaften von Ethen-Copolymeren

Metallocen-Katalysatoren erlauben als sogenannte „single site catalysts“ die Synthese von chemisch einheitlichen, homogenen Polymeren. Nicht nur bekannte Polymere wie die wichtigsten Massenkunststoffe Polyethen (PE) und Polypropen (PP) lassen sich in hervorragender Reinheit mit optimierten Eigenschaften herstellen, sondern auch ganz neue Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften, wie zum Beispiel Copolymere aus Ethen und α -Olefinen oder Ethen und Cycloolefinen. Dabei ist die Verteilung der Comonomere innerhalb und zwischen den Polymerketten einheitlich.

Durch gezielte Wahl des Metallocen-Katalysators und der Polymerisationsbedingungen lassen sich sowohl Molmasse als auch Monomerabfolge steuern. Die möglichen Strukturen reichen dabei von rein zufällig verteilten, statistischen über streng alternierende bis hin zu blockartigen Copolymeren mit den unterschiedlichsten Kettenkonfigurationen (Taktizitäten) und führen somit zu einem sehr breiten Eigenschaftsprofil der Copolymere. Mit Metallocenen

konnten bisher überwiegend statistische und einige eher alternierende Copolymere gebildet werden; Beispiele für blockartige Copolymere gibt es dagegen kaum.

- A-B-A-B-A-B-A-B-A-B- alternierendes Copolymer
- A-B-A-A-B-A-A-A-B-B- statistisches Copolymer
- A-A-...-A-A-B-B-...-B-B- blockartiges Copolymer

Abbildung 2.8: Mögliche Verteilungen der Monomere A und B im Copolymer.

2.3.1 Cycloolefin-Copolymere

Polymerisate aus Cycloolefinen sind thermisch sehr stabile Kunststoffe, die im Falle des Polynorbornens erst bei hohen Temperaturen schmelzen und in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Allerdings bereiten die hohen Glasübergangstemperaturen von über 200 °C bei der thermoplastischen Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzgießen Schwierigkeiten. Deshalb werden Cycloolefine mit α -Olefinen zu neuen polymeren Werkstoffen, sog. Cycloolefin-Copolymeren (COC), umgesetzt.^{40, 41, 42, 43}

Statistische Cycloolefin-Copolymere sind bei Einbauraten von über 15 mol% Cycloolefin vollständig amorph, was sie zu transparenten Werkstoffen mit guten optischen Eigenschaften macht (hoher Brechungsindex). Die Höhe der Glasübergangstemperatur liegt bei Ethen/Norbornen-Copolymeren je nach Einbau an Norbornen bis 200 °C.^{40, 41} Dies bedingt eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die von vielen amorphen Polymeren nicht erreicht wird. Sie sind außerordentlich witterungsbeständig, chemikalienresistent und zeigen eine geringe Wasseraufnahme. Typische Anwendungen sind z. B. Hochleistungslinsen, Formteile mit hoher thermischer Belastung (Beleuchtung, Kondensatorfolien) und in der Medizintechnik (Blisterfolien, sterile Spritzen und Behälter).^{40, 44, 45}

Durch gezielte Auswahl des Metallocenkatalysators sind Ethen/Norbornen-Copolymere mit alternierender Kettenstruktur möglich. Die regelmäßige Struktur dieser Copolymere führt neben einer Glastemperatur von 130 °C zu Schmelzbereichen bis 320 °C.^{40, 46}

2.3.2 α -Olefin-Copolymere

Durch Einbau von höheren α -Olefinen, z.B. 1-Buten, 1-Octen, 4-Methylpenten als Kurzkettenverzweigung in die Polyethenkette wird Polyethen niedriger Dichte gebildet, sog. Linear Low Density Polyethen (LLDPE). Die α -Olefine sind statistisch verteilt, senken die Kristallinität und verbessern die Zug- und Durchstoßfestigkeit und -zähigkeit.^{47, 48, 49}

Durch Metallocen hergestelltes LLDPE zeichnet sich durch hohe Molmassen und enge Molmassenverteilungen aus. Es wird nicht, wie bei Verwendung von heterogenen Systemen immer der Fall, ein niedermolekularer, α -olefinreicher Anteil gebildet, sondern als mit „single site“-Katalysatoren hergestellte Polymere besitzen sie eine einheitliche Struktur und Verteilung einer Art von Seitenketten über die Polymerkette.

LLDPE dominiert mit 75 % den Folienmarkt, mit zum Beispiel Blas- und Stretchfolien für Verpackungen von unregelmäßig geformten Packgütern. Aber auch anderen Verarbeitungstechniken wie Extrusionsbeschichtungen und Spritzguß sind Ethen/ α -Olefin-Copolymere zugänglich.^{49, 50}

3 Problemstellung

Ziel meiner Dissertation ist es, die Verteilung der Monomere im Copolymer durch gezielte Auswahl der Metallocenkatalysatoren zu steuern und die Eigenschaften der Polymere zu untersuchen. Dafür eignen sich vor allem C_1 -symmetrische Metallocene oder *meso*-Verbindungen mit zwei chemisch unterschiedlichen Koordinationsstellen.

Sterisch anspruchsvolle Olefine wie Cycloolefine oder alkyilverzweigte α -Olefine inserieren bevorzugt auf der unsubstituierten Seite, kleine Olefine wie Ethen auf beiden Seiten, auch auf der Seite mit dem geringeren Platzangebot. Es bilden sich tendentiell alternierende Copolymere. Aus diesem Grund sollten C_1 -symmetrische Katalysatoren der Form $[Me_3PhPen(Flu)]ZrCl_2$, $[Me_2C(3-RCp)(Flu)]ZrCl_2$ mit $R = tBu, iPr$ und Me sowie $[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$ verwendet werden, aber auch *meso*-Bisindenyl-Verbindungen, *meso*- $[X(Ind)_2]ZrCl_2$ mit $X = En$ und Me_2Si , um ataktische alternierende Copolymere zu erhalten. Zusätzlich sollten als Vergleichssystem die C_S -symmetrischen Metallocene $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ untersucht werden, um den Einfluß der Brücke abzuschätzen.

Von der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ ist bekannt, daß aufgrund der diastereotopen Koordinationsstellen dieses Katalysators ein Copolymer gebildet wird, welches neben isolierten Norborneneinheiten, nur alternierende Ethen/Norbornen-Sequenzen und keine Blöcke von Norbornen besitzt.⁵¹ Die Insertion verläuft nach dem alternierenden Mechanismus, bei jeder zweiten Insertion wird nur Ethen eingebaut. Die Untersuchung dieses Katalysatorsystems sollte vervollständigt werden, die Methylsubstitution am Cyclopentadienylring bzw. das Indenylfluorenyl-System sollte eine Erhöhung der Aktivität sowie der Molmasse und einen besseren Einbau bei gleichbleibender, maximal alternierender Mikrostruktur liefern.

Die Erfahrungen sollten dann auf die α -Olefin-Copolymerisation übertragen werden. Da unverzweigte α -Olefine wie Propen, Hexen oder Octen bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C nur eine geringe Tendenz zur Bildung von alternierenden Copolymeren zeigen,⁵² wurde der sterische Anspruch durch eine Alkyilverzweigung in Position 4 bzw. 3 erhöht.

3.1 Neue alternierende Copolymere

Durch gezielte Auswahl des Metallocen-Katalysators sind Ethen/Norbornen-Copolymere mit alternierender Kettenstruktur zugänglich. Die regelmäßige Struktur dieser Copolymere führt zu neuen polymeren Werkstoffen mit kristallinen Bereichen und hohen Glasübergangstemperaturen. Es sollten weitere alternierende Copolymere im hohen Einbauratenbereich synthetisiert und in ihren Eigenschaften charakterisiert werden. Nicht nur Cycloolefine sollten als Comonomere eingesetzt werden, sondern auch andere sterisch anspruchsvolle Olefine, um den Platzbedarf und die unterschiedlichen Insertionsmechanismen zu untersuchen. Hier bieten sich neben den Cycloolefinen (Norbornen und DMON) auch alkylverzweigte α -Olefine (4-Methylpenten, 3-Methylbuten, 3,3-Dimethylbuten) an, die extrem hochschmelzende Homopolymere bilden können. Durch die Copolymerisation mit Ethen sollten kristalline alternierende Polymere gebildet werden, deren Schmelzpunkt eher im technisch interessanten Bereich liegt.

Die Copolymere sollten mittels Viskosimetrie und Gelpermeationschromatographie (GPC) auf ihre Molmassen und -verteilungen, mittels Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) und Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) auf Kristallinität, sowie im Rahmen eines Projektes am DESY auf ihr Kristallisationsverhalten untersucht werden. Zudem wurden die Ethen/Norbornen-Copolymere innerhalb einer Kooperation mit dem IPF Dresden auf ihre mechanischen Eigenschaften und dem FMF Freiburg elektronenmikroskopisch untersucht.

Der Mechanismus der Copolymerisation sollte durch Vergleich der experimentell gefundenen Sequenzlängen mit den auf Basis verschiedener Copolymerisationsmodelle berechneten aufgeklärt werden.

Um das Polymerisationsverhalten genauer zu studieren, sollten die Reaktionsbedingungen wie das Molverhältnis der Monomere im Reaktionsansatz, die Gesamtmonomerkonzentration und die Polymerisationstemperatur variiert werden.

3.2 Strukturanalyse der Ethen/Norbornen-Copolymere

Die Strukturanalyse der statistischen Ethen/Norbornen-Copolymere ist durch die vielfältigen Sequenzmöglichkeiten und die Taktizität erschwert. Bisher konnten die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum nur in Bereiche, die den Monomeren Ethen und Norbornen zuzuordnen sind, eingeteilt werden.⁵³ Mit Hilfe der alternierenden Copolymere, deren Mikrostruktur auf fünf Signale vereinfacht ist, zeigt sich eine Aufspaltung auf Pentadenebene.⁵¹ Nur die Synthese

weiterer Ethen/Norbornen-Copolymere mit unterschiedlicher Mikrostruktur und deren Analyse kann die komplexen Zusammenhänge bei der Polymerisation aufklären und weitere Hinweise auf die Sequenzordnung im Copolymer liefern.

4 Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere

4.1 Allgemeiner Teil

Die Polymerisation von Cycloolefinen mit homogenen Metallocenkatalysatoren verläuft unter Doppelbindungsöffnung.^{41, 42, 43, 54, 55, 56, 57} Polynorbornen besitzt zwei chirale Zentren pro Norborneneinheit (s. * in Abbildung 4.1) und ist deshalb ditaktisch. Sowohl bei der Homo- als auch bei der Copolymerisation inseriert Norbornen in eine Zr-H- oder Zr-C-Bindung unter Bildung einer 2,3-cis-exo-Konfiguration.⁵⁸ Dies führt zu erythroditaktischen Polymeren. Die Hydrooligomerisation von Norbornen wurde genutzt, um Hydrodi- und -trimere herzustellen.⁵⁹ Ihre Mikrostruktur wurde aufgeklärt und mit der Symmetrie der Metallocene korreliert. Unter der Annahme des gleichen Mechanismus wie bei der Polymerisation von α -Olefinen sollten die prochiralen C_S -symmetrischen Metallocene erythrodisyndiotaktische, die chiralen C_2 -symmetrischen Metallocene erythrodiisotaktische Polymere bilden.⁸ Eine einzelne Fehlinsertion des Norbornens führt zu einer racemischen bzw. meso Verknüpfung in den Produkten, die durch C_2 - bzw. C_S -symmetrische Metallocene hergestellt wurden.

Obwohl Ethen/Norbornen-Copolymere seit langem bekannt sind, weiß man über ihre Mikrostruktur bisher nur wenig. Die Bestimmung der Einbaurate aus den ^{13}C -NMR-Spektren ist relativ einfach, die Zuordnung der Signale zu bestimmten Sequenzen in der Polymerkette erweist sich aber als sehr schwierig und komplex. Die unterschiedliche Länge der Norbornenblöcke und die Stereochemie der Norbornen-Norbornen-Verknüpfungen verursachen eine starke Signalaufspaltung (s. Abbildung 4.2).

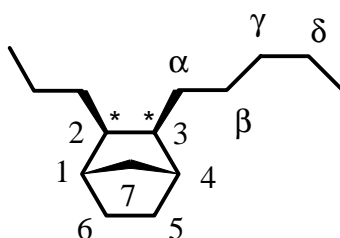


Abbildung 4.1: Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Ethen/Norbornen-Copolymer. C1 bis C7 kennzeichnen die Norbornen- und C α bis C δ die Ethenkohlenstoffatome. * bezeichnet die chiralen Kohlenstoffatome C2 und C3 bei cis-exo-Verknüpfung.

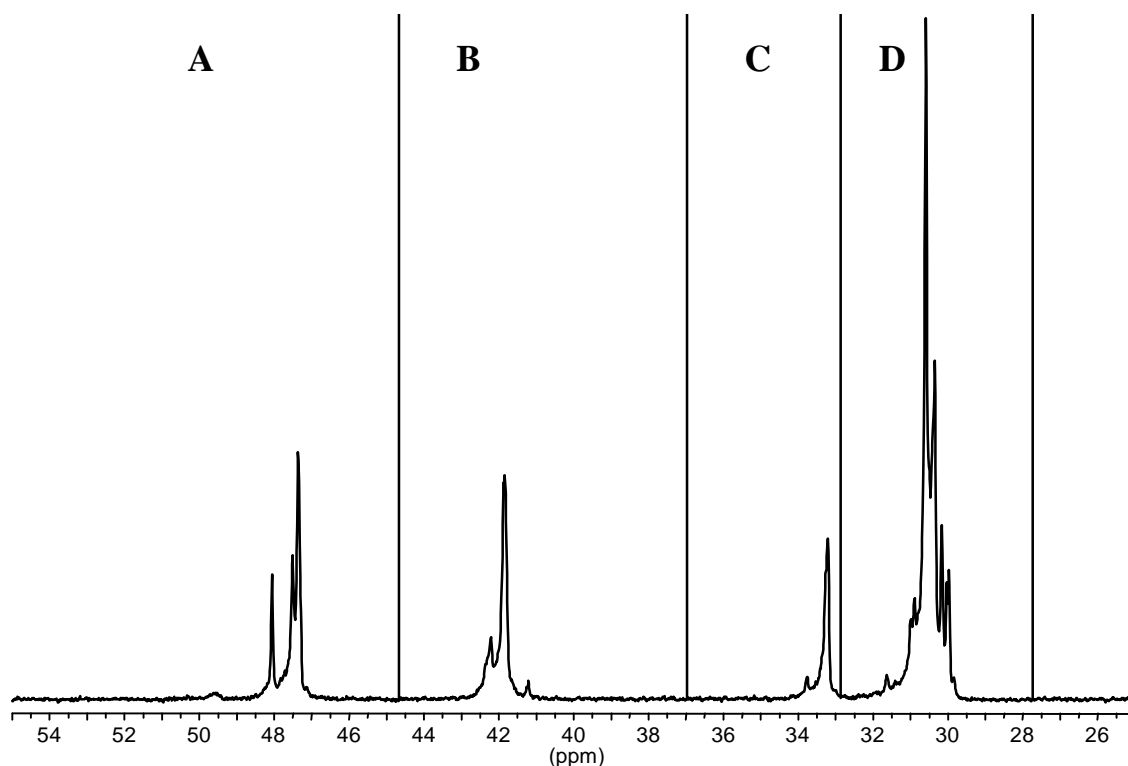


Abbildung 4.2: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 32\%$) hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol und die Einteilung in die Bereiche A bis D. (Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Perchlorbutadien/Tetrachlorethan- D_2 (10:1) vermessen. Die chemische Verschiebung wird auf Tetrachlorethan bei $74,24\text{ ppm}$ bezogen.)

Mit steigender Einbaurrate treten zusätzliche Signale des Copolymers auf; bei einer statistischen Verteilung finden sich neben isolierten und alternierenden Sequenzen auch Blöcke verschiedener Länge. Den Spektren kann weiter entnommen werden, daß die Polymerisation unter 100 %iger Doppelbindungsöffnung stattfindet, da bei etwa 130 ppm nur Lösungsmittelsignale und keine Signale olefinischer Kohlenstoffatome auftreten. Die Spektren werden in vier Signalbereiche A bis D aufgeteilt.

Tabelle 4.1: Signalbereich A bis D und die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 bis C7 und $\text{C}\alpha$ bis $\text{C}\delta$ nach Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 im ^{13}C -NMR-Spektrum.

^{13}C δ [ppm]	Zuordnung	Bereich
56 – 44,8	C2, C3	A
44,8 – 36,8	C1, C4	B
36,8 – 32,8	C7	C
32,8 – 27,8	C5, C6, $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$, $\text{C}\gamma$, $\text{C}\delta$	D

Zur Bestimmung des Einbaus und der n-aden Verteilung können die ^{13}C -NMR Spektren unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ ausgewertet werden. Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE), der bei ^1H -breitbandenkoppelten Spektren Intensitätszunahmen der Kohlenstoffatome um bis zu 200 % bewirken kann, muß für alle Kohlenstoffatome gleich groß sein. Es wurden Inverse Gated Decoupling Messungen durchgeführt und mit breitbandenkoppelten Messungen verglichen.⁵¹ Mit einer Relaxationszeit von $D_0 = 6$ s werden die zeitsparenden breitbandenkoppelten Spektren quantitativ auf $X_N \pm 2$ % auswertbar. Die Einbaurrate X_N wird aus den Intensitäten I aller Kohlenstoffsignale in den Bereichen A bis D im ^{13}C -NMR-Spektrum folgendermaßen bestimmt (s. Abbildung 4.1 und Tabelle 4.1):ⁱ

$$X_N = \frac{\frac{1}{5} \cdot [I(\text{C2}, \text{C3}) + I(\text{C1}, \text{C4}) + I(\text{C7})]}{\frac{1}{2} \cdot [I(\text{C5}, \text{C6}) + I(\text{C}\alpha, \text{C}\beta, \text{C}\gamma, \text{C}\delta)]} = \frac{2}{5} \cdot \frac{5N}{2N + 2E} = \frac{I(\text{A}) + I(\text{B}) + I(\text{C})}{2,5 \cdot I(\text{D})}$$

Von alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren ist bekannt, daß die ^{13}C -NMR-Spektren ein Aufspaltungsmuster auf dem Niveau von Tetraden und manchmal sogar Pentaden aufweisen. Die Signale ethenzentrierter Strukturen treten nur in einem kleinen Bereich des NMR-Spektrums zwischen 33 und 28 ppm auf und überlagern sich mit Signalen der Kohlenstoffatome C5 und C6 der Norborneneinheiten. Es gibt kein Inkrementsystem zur Berechnung von Signalen cyclischer Einheiten. Längere Norbornenblöcke führen zu sehr vielen Signalen. Daraus erklären sich die Schwierigkeiten, die Signale der sehr komplizierten Spektren der Homopolynorbornene zuzuordnen.^{57, 60} Hinzu kommt eine Überlagerung der oben definierten Signalbereiche, sobald Dreierblöcke von Norbornen auftreten. Dies beginnt ab einer Einbaurrate von 60 % Norbornen im Polymer.

Mehrere Arbeitsgruppen haben versucht die isolierten und alternierenden Signale der Ethen/Norbornen-Copolymere in den ^{13}C -NMR-Spektren zuzuordnen.^{40, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68,}

⁶⁹ Die Signale der Etheneinheiten konnten bisher nicht im Detail aufgeklärt werden, so daß es nicht einmal möglich war, Triadenverteilungen für Copolymere ohne Norbornenblöcke zu bestimmen.

ⁱ Die Einbaurrate kann auch aus jeweils einer der Peakbereiche A, B bzw. C und D bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde die Einbaurrate immer über den Mittelwert der Peakbereiche A, B und C berechnet. Speziell beim Vergleich der n-aden Verteilungen, die aus einzelnen Bereichen des ^{13}C -NMR-Spektrums berechnet werden, können deshalb Schwankungen auftreten.

Die Signale der Kohlenstoffatome aus Ethen/Norbornen-Copolymeren mit Norbornenblöcken konnte noch weniger zugeordnet werden. Kaminsky et al.^{53, 41, 42, 55, 57, 70} beschreiben die Ethen/Norbornen-Copolymere schon seit langem. Fink et al.^{43, 71} und MacKnight et al.⁷² berichten von weiteren Untersuchungen. Bergström et al.⁷³ untersuchten Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit *rac*-[En(Ind)₂]ZrCl₂/ MAO hergestellt wurden, mittels 2D-NMR-Techniken. Mit dieser Methode konnten Norbornen-Diaden und einige längere Norbornenblöcke zugeordnet werden. Tritto et al.^{74, 75} versuchten einen ähnlichen Ansatz wie den in dieser Arbeit beschriebenen: Um die Signale zuzuordnen, werden die Spektren der Copolymere unterschiedlicher Einbaurate, hergestellt mittels verschiedener Metallocen-Katalysatoren miteinander verglichen. Sowohl in den Arbeiten von Bergström et al. als auch denen von Tritto et al. konnten die Signale im Bereich von 33 bis 45 ppm nicht zugeordnet werden, zudem scheinen einige der anderen Zuordnungen zweifelhaft.

Die Mikrostruktur der Polynorbornene konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Mit Hilfe der Hydrodi- und -trimere des Norbornens, deren Struktur aufgeklärt wurde, wurden Rückschlüsse auf die Struktur der Homopolymere gezogen.⁵⁹

Wenn man die Effekte der Stereochemie vernachlässigt, handelt es sich bei den Ethen/Norbornen-Copolymeren um einfache Copolymere mit erwarteten 20 verschiedenen Pentaden. Sie sind in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 gezeigt. Zehn Pentaden besitzen eine zentrale Etheneinheit und die anderen zehn eine zentrale Norborneneinheit, von denen jeweils sechs unsymmetrisch und vier symmetrisch sind.

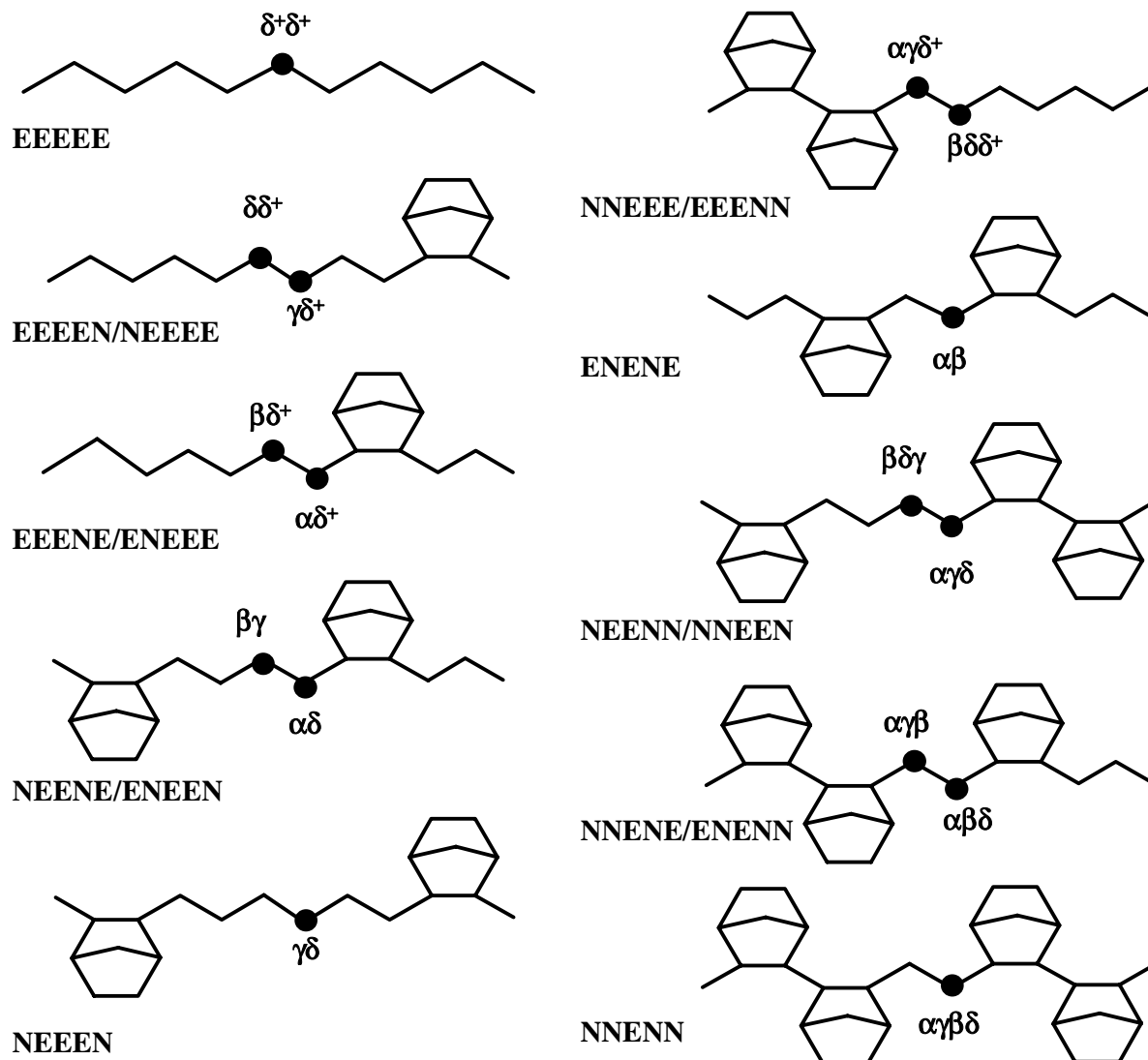


Abbildung 4.3: Darstellung der zehn ethenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung dieser Kohlenstoffatome in den Ethen/Norbornen-Copolymeren.

Die Kohlenstoffatome werden nach den benachbarten Einheiten benannt.⁷⁶ Dabei sind die Kohlenstoffatome der Norborneneinheiten wie folgt zugewiesen: C2 ist immer näher an der nächsten bzw. den nächsten Norborneneinheiten als C3, s. z.B. C2(EENEN/NENEE) und C3(EENEN/NENEE) in Abbildung 4.4. C1 und C4 wurden in der gleichen Weise benannt. Bei C5 und C6 kehrt sich diese Regel allerdings wieder um, C6 ist der nächsten Norborneneinheit näher als C5, wenn man den Ring numeriert.

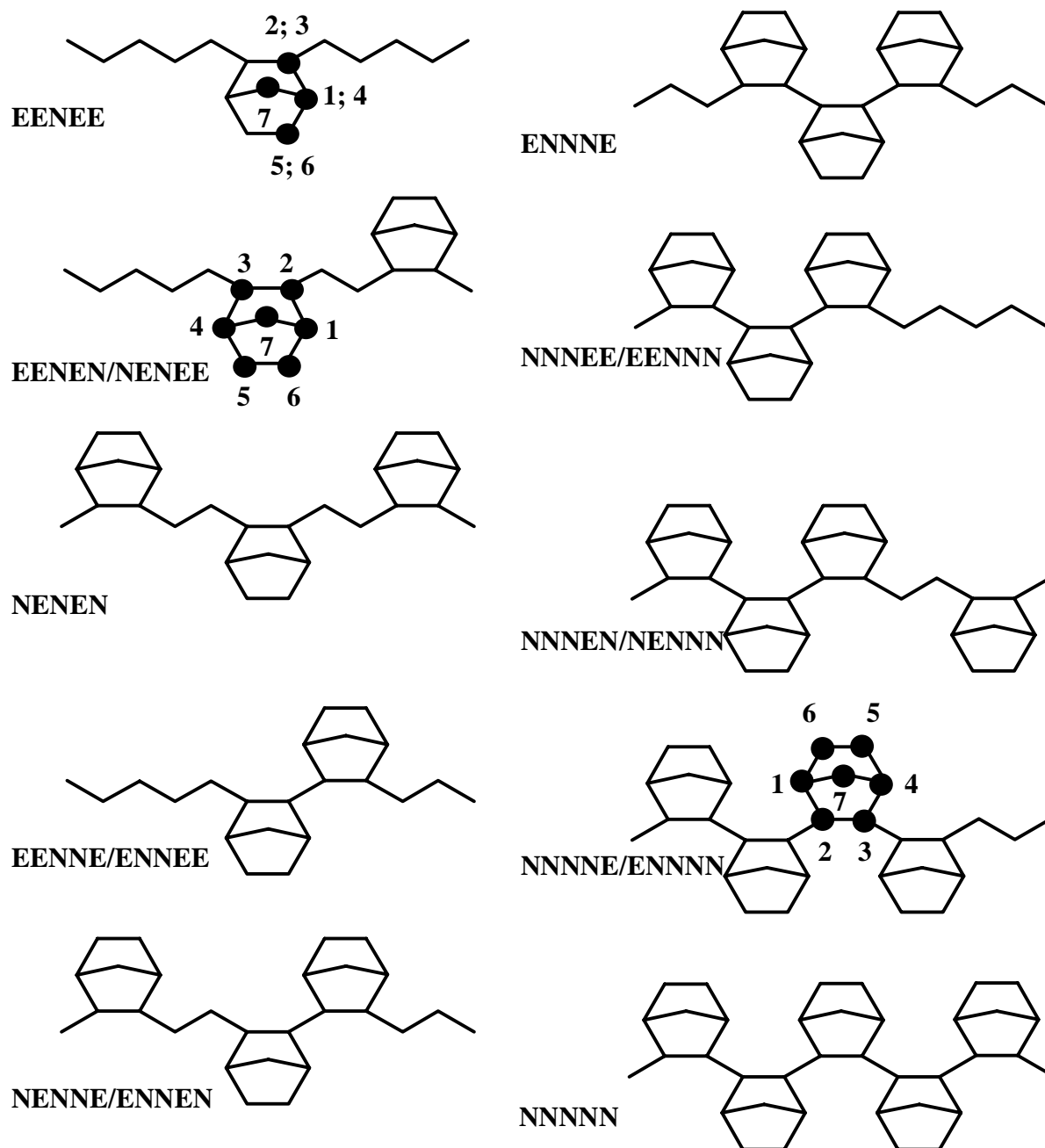


Abbildung 4.4: Darstellung der zehn norbornenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung dieser Kohlenstoffatome in den Ethen/Norbornen-Copolymeren.

Jede symmetrische Pentade mit einer zentralen Etheneinheit wird ein Signal ergeben, während solche mit einer zentralen Norborneneinheit vier Signale in einem Verhältnis 2:2:1:2 ergeben wird. Unsymmetrische Pentaden mit einer zentralen Etheneinheit ergeben zwei Resonanzen, und in jenen mit einer Norborneneinheit sind alle sieben Kohlenstoffatome anisochron. Wenn alle Pentaden gebildet werden, wird man bei hinreichender Auflösung $4 \cdot 1 + 6 \cdot 2$ (ethenzentrierte) + $4 \cdot 4 + 6 \cdot 7$ (norbornenzentrierte) = 74 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum finden.

Bedenkt man neben der Pentadensensitivität der Kohlenstoffatome die mögliche Stereochemie der Norborneneinheiten, racemisch oder meso verknüpft, ergibt sich eine noch größere Anzahl von Signalen. Bereits für die Sequenz ENEN/NENE sollten die Signale der Kohlenstoffatome in racemisch bzw. meso verknüpfte aufspalten. Dies gilt sowohl für die Kohlenstoffatome der Norbornen- als auch der Etheneinheiten, die sich zwischen racemisch bzw. meso verknüpften Norborneneinheiten z.B. NEENE/ENEEN oder ENENE befinden. Die Signale höherer Norborneneinheiten spalten zu einer entsprechend größeren Anzahl auf.

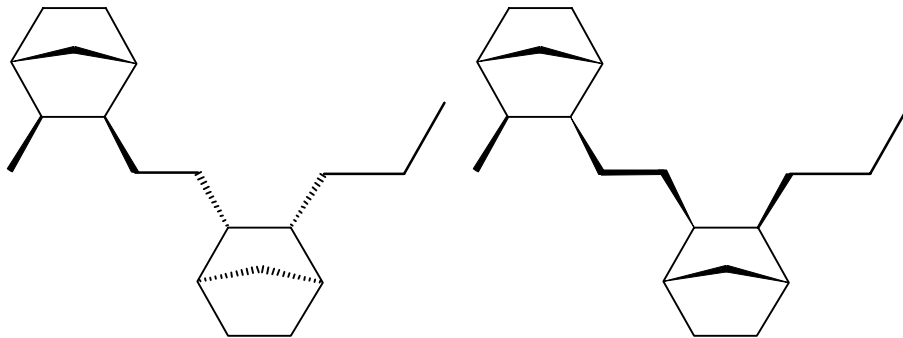


Abbildung 4.5: Darstellung der alternierenden Tetrade NENE/ENEN, welche bereits eine Signalaufspaltung in racNENE/ENEN (links) und mesoNENE/ENEN (rechts) hervorruft.

Im folgenden wird versucht eine Zuordnung der Signale vorzunehmen. Sobald diese vorliegt, kann prinzipiell die Triadenverteilung aus den Signalintensitäten über die folgenden Gleichungen bestimmt werden:ⁱⁱ

$$EEE = I(C\gamma\delta) + I(C\gamma\delta^+) + I(C\delta\delta^+) + I(C\delta^+\delta^+)$$

$$EEN/NEE = I(C\alpha\delta^+) + I(C\alpha\gamma\delta^+) + I(C\alpha\delta) + I(C\alpha\gamma\delta) + I(C\beta\delta^+) + I(C\beta\delta\delta^+) + I(C\beta\gamma) + I(C\beta\delta\gamma)$$

$$NEN = I(C\alpha\beta) + I(C\alpha\beta\delta) + I(C\alpha\gamma\beta) + I(C\alpha\gamma\beta\delta)$$

$$ENE = I(C2,C3(EENEE)) + I(C2,C3(EENEN/NENEE)) + I(C2,C3(NENEN))$$

$$NNE/ENN = I(C2,C3(ENNEE/EENNE)) + I(C2,C3(NNNEE/EENNN)) + \\ I(C2,C3(NNNEN/NENNN)) + I(C2,C3(ENNEN/NENNE))$$

$$NNN = I(C2,C3(ENNNE)) + I(C2,C3(NNNNE/ENNNN)) + I(C2,C3(NNNNN))$$

ⁱⁱ Die norbornenzentrierten Triaden können auch über die Kohlenstoffatome C1,C4 oder C7 oder C5,C6 bestimmt werden.

4.2 Alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere

Durch Vergleich der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymere unterschiedlicher Norborneneinbauraten, welche mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, ist eine Zuordnung der Comonomersequenzen möglich. Dabei eignen sich alternierende Copolymere wegen den relativ einfachen Spektren besonders gut. Die Abbildung 4.6 und im Detail die Abbildung 4.7 geben die ^{13}C -NMR-Spektren maximal alternierender Ethen/Norbornen-Copolymere mit unterschiedlichen Einbauraten an Norbornen wieder.

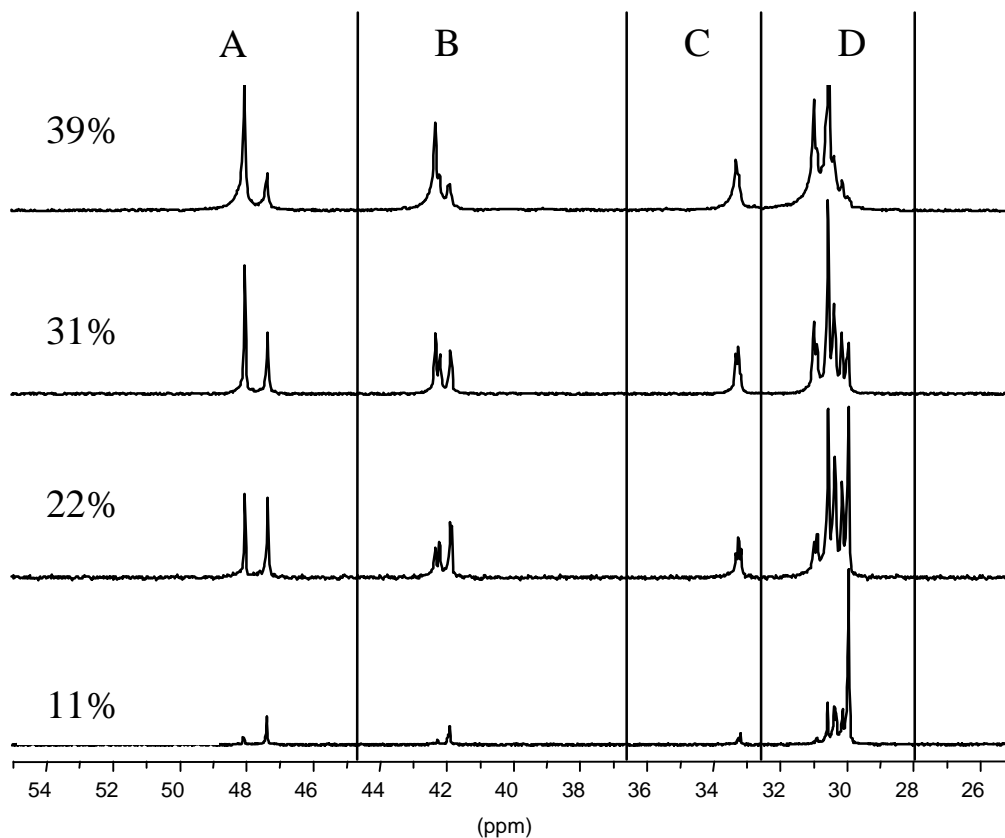


Abbildung 4.6: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = 11, 22, 31, 39 \text{ mol}\%$) hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol und die Einteilung der Peakgruppen A bis D.

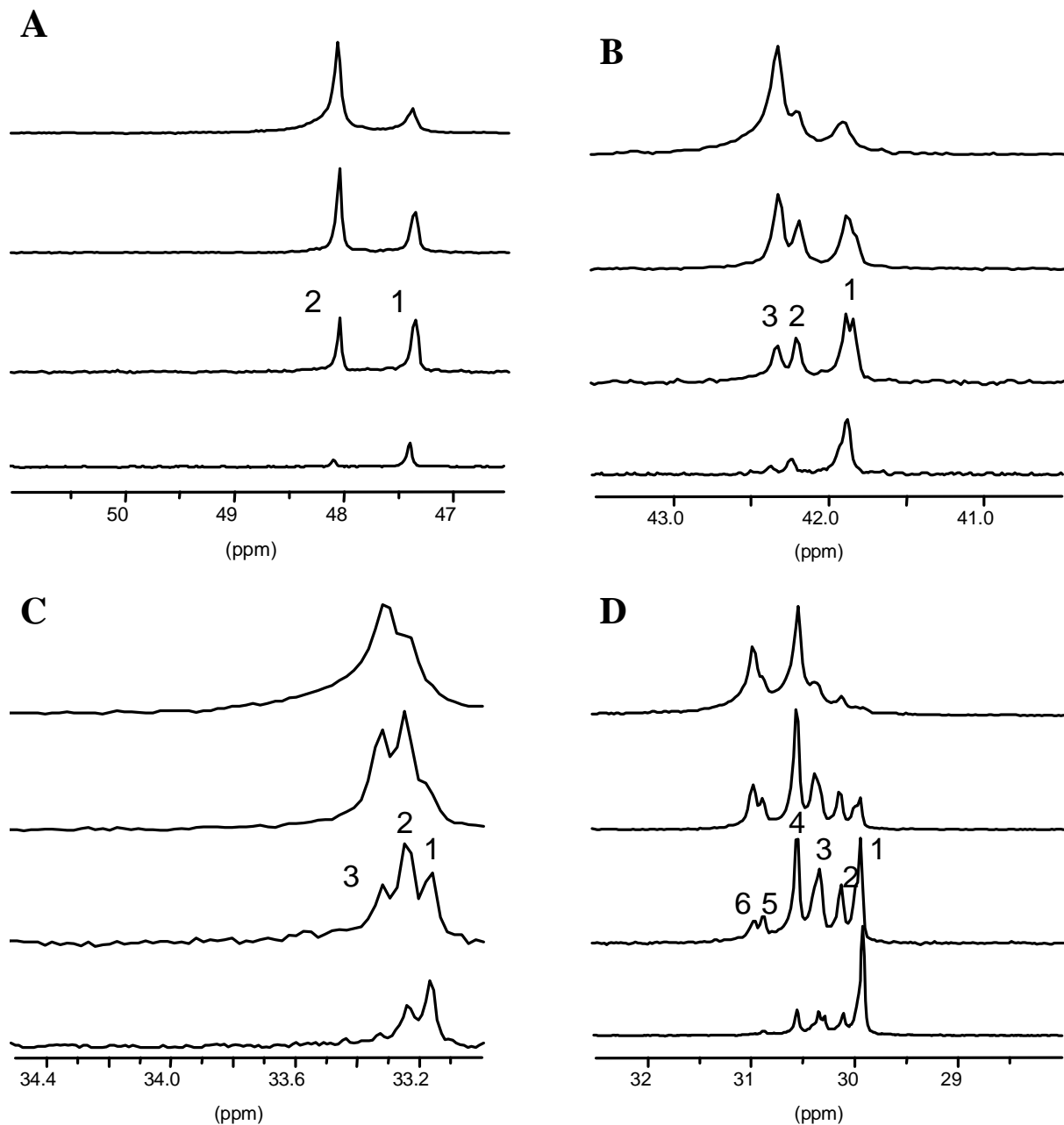


Abbildung 4.7: Darstellung der Bereiche A (oben links), B (oben rechts), C (unten links) und D (unten rechts) und die Peakbezeichnung in den ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen/Norbornen-Copolymere mit unterschiedlichen Einbauraten ($X_N = 11, 22, 31, 39\%$), hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Das Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ produziert im Verlauf der Ethen/Norbornen-Copolymerisation nur isolierte und alternierende Norbornensequenzen bei $30\text{ }^\circ\text{C}$.^{40, 46} Es wurden weder Norbornenblöcke noch geradzahlige Ethenblöcke z.B. NEENE/ENEEN gefunden. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind vergleichsweise einfach, da nur acht Pentaden möglich und die Polymere hoch taktisch sind. Die maximal alternierende Mikrostruktur führt zur Kristallinität mit Schmelzpunkten bis $320\text{ }^\circ\text{C}$. Die Copolymere sind stereoregulär, die Mikrostruktur ist erythrodiisotaktisch.⁶⁴

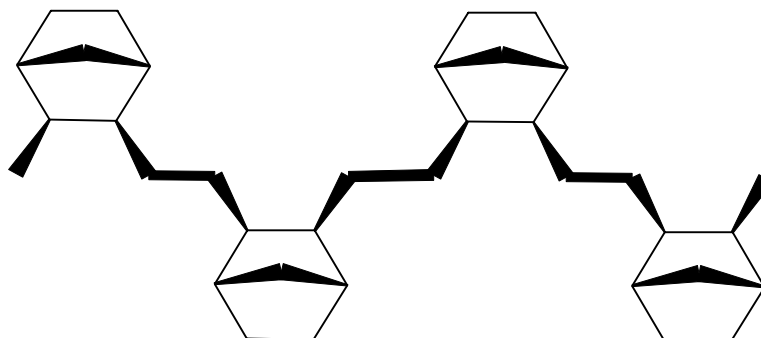


Abbildung 4.8: Struktur des erythrodiisotaktischen, alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers.

Die Polymerisation mit diesem Katalysatorsystem verläuft nach einem alternierenden Mechanismus.⁶⁴ Die Copolymerisationsparameter wurden aus den Einbauraten und den Molanteilen der Monomere im Ansatz zu $r_E^A = 3,1$, $r_E^B = \infty$ ⁱⁱⁱ, $r_N^A = 0$ und $r_N^B = 0$ berechnet. Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte die n-aden Verteilung berechnet und mit den experimentell ermittelten Signalintensitäten der Copolymere unterschiedlicher Einbauraten korreliert werden. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abbildungen für die Bereiche A, 50 - 46 ppm, B, 44 - 38 ppm, und D, 33 - 29 ppm, gezeigt. Die Zuordnung der Signale gibt Tabelle 4.2 wieder.

ⁱⁱⁱ r_E^B wurde in Berechnungen gleich 500 gesetzt.

Tabelle 4.2: Zuordnung der Kohlenstoffatome der erythrodiisotaktischen, alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei 30 °C in Toluol.

^{13}C δ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a	Peak
48,05	C2, C3	$mmNENEN + 0,5 mEENEN/NENEE$ $= 0,5 mENEN/NENE$	A 2
47,35	C2, C3	$EENEE + 0,5 mEENEN/NENEE$ $= 0,5 EEENE/ENE$	A 1
42,37	C1, C4	$mmNENEN$	B 3
42,2	C1	$0,5 mEENEN/NENEE$	B 2
41,89	C1, C4	$EENEE + 0,5 mEENEN/NENEE$ $= 0,5 EEENE/ENE$	B 1
33,32	C7	$mmNENEN$	C 3
33,22	C7	$mNENEE/EEENE$	C 2
33,15	C7	$EENEE$	C 1
30,9	$C\alpha\delta^+\beta$	$0,5 mmENENEN/NENENE$	D 6
30,8	$C\alpha\delta^+$	$EEENE/ENE$	D 5
30,5	C5, C6	$ENE +$	D 4
	$C\alpha\beta$	$0,5 mENENEE/EEENE$	
30,3	$C\alpha\delta^+, C\beta\delta^+, C\gamma\delta$	$EEENE/ENE + mNEEEN$	D 3
30,1	$C\delta\delta^+, C\gamma\delta^+$	$EEEN/NEEE$	D 2
29,9	$C\delta^+\delta^+$	$EEEE$	D 1

^a *m* meso.

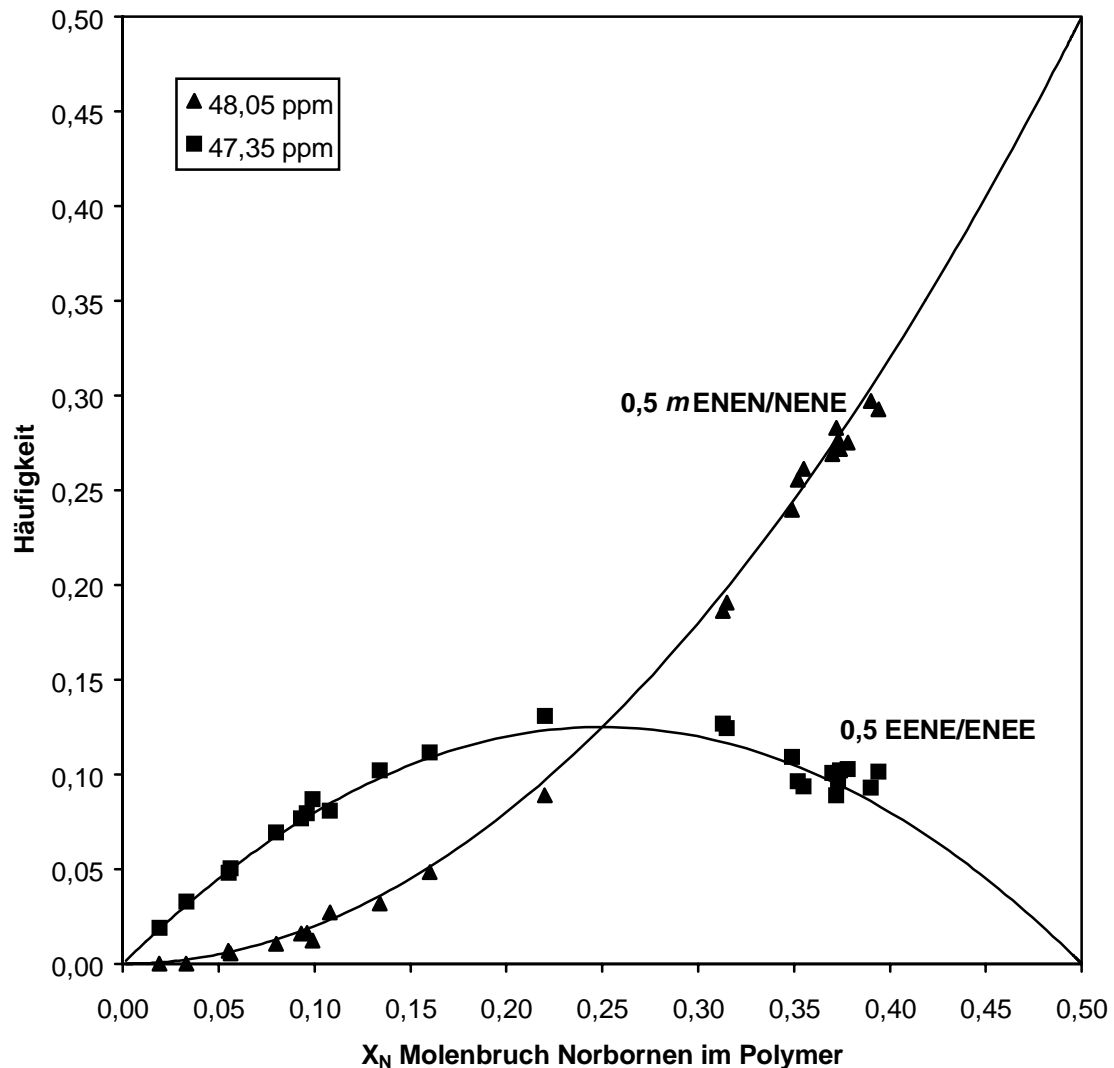


Abbildung 4.9: Copolymerisation von Ethen und Norbornen mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei 30 °C in Toluol.

Vergleich der experimentell gefundenen Tetradenverteilung im Bereich A des ^{13}C -NMR-Spektrums von 50 bis 46 ppm (▲ = Intensität des Signals (A2) bei 48,05 ppm = $C2,C3(mmNENEN) + C2,0,5 mEENEN/NENEE = C2,C3(0,5 mNENE/ENEN)$ und ■ = Intensität des Signals (A1) bei 47,35 ppm = $C2,C3(EENEE) + C3(0,5 mEENEN/NENEE) = C2,C3(0,5 EENE/ENEE)$) und der mit Hilfe des alternierenden Mechanismus' berechneten Tetradenverteilung (Linien).

Die Kohlenstoffatome C2, C3 und C4 sind tetradenempfindlich und spalten in isolierte und alternierende norbornenzentrierte Tetraden EENE/ENEE und *m*ENEN/NENE auf (Signale A 1, A 2 und B 1). Im Gegensatz dazu ist C1 pentadenempfindlich und unterscheidet zwischen alternierenden, isolierten und Übergangsstrukturen (*mm*NENEN, EENEE, *m*EENEN/NENEE) (Signale B 1, B 2 und B 3).

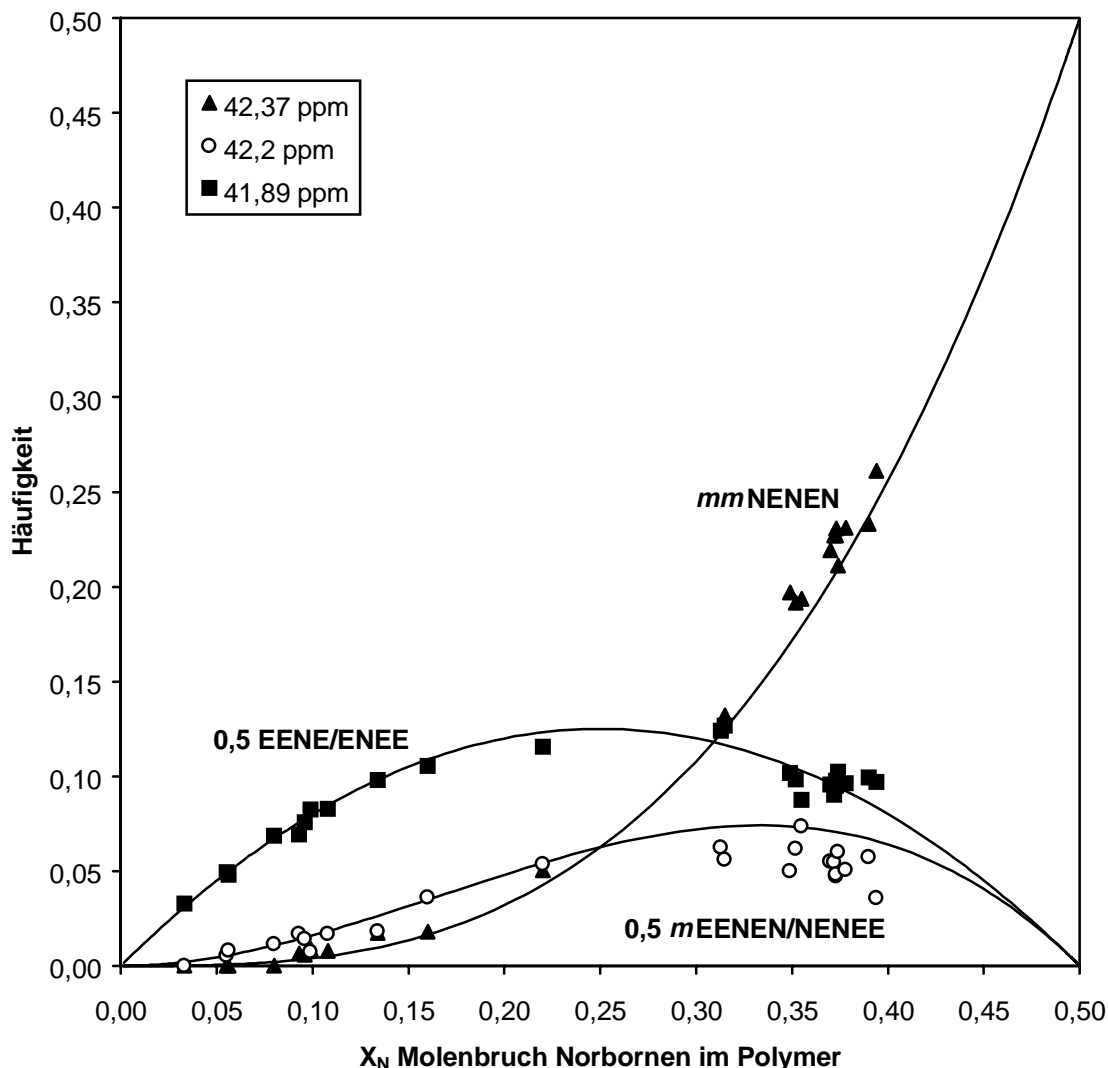


Abbildung 4.10: Copolymerisation von Ethen und Norbornen mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei $30\text{ }^\circ C$ in Toluol.

Vergleich der experimentell gefundenen Tetraden- und z.T. Pentadenverteilung im Bereich B des ^{13}C -NMR-Spektrums von 44 bis 38 ppm (▲ = Intensität des Signals (B3) bei 42,37 ppm = C2,C3(mmNENEN), ○ = Intensität des Signals (B2) bei 42,2 ppm = C2(0,5 mEENEN/NENEE) und ■ = Intensität des Signals (B1) bei 41,89 ppm = C2,C3(EENEE) + C3(0,5 mEENEN/NENEE) = C2,C3(0,5 EENE/ENEE)) und der mit Hilfe des alternierenden Mechanismus' berechneten Tetraden- und z.T. Pentadenverteilung (Linien).

Für das Kohlenstoffatom C7 werden drei verschiedene Signale (C 1, C 2 und C 3) beobachtet, die aber wegen schlechter Auflösung nicht getrennt integriert werden können. Für die Signale der Kohlenstoffatome C5 und C6 wird nur ein Peak bei 30,5 ppm (D 4) beobachtet, da diese zu weit von der Polymerkette entfernt sind, als daß sie aufspalten würden. Da die Intensität dieses Signals zudem höher als der Einbaurrate entsprechend, muß

noch ein zusätzliches Signal in diesem Fall einer Etheneinheit bei der gleichen Resonanz zu finden sein.^{iv}

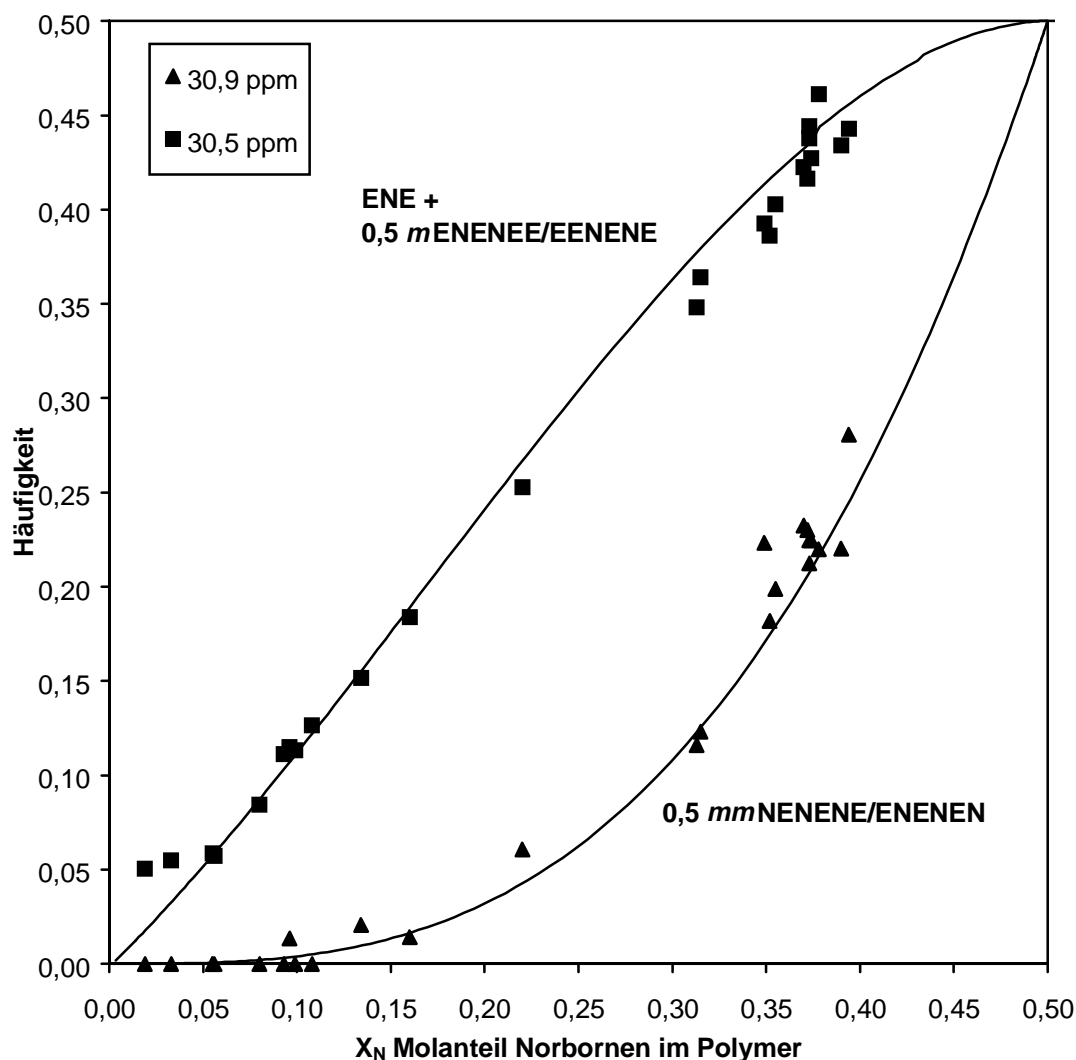


Abbildung 4.11: Copolymerisation von Ethen und Norbornen mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei 30 °C in Toluol.

Vergleich der experimentell gefundenen Pentadenverteilung im Bereich D des ^{13}C -NMR-Spektrums von 33 bis 28 ppm (▲ = Intensität des Signals (D4) bei 30,9 ppm = $C\alpha\delta^+\beta(0,5\ mmNENENE/ENENEN)$ und ■ = Intensität des Signals (D6) bei 30,5 ppm = $C\alpha\beta(0,5\ mEENENE/ENENE) + C5,C6(mmNENEN) + C5,C6(mEENEN/NENEE) + C5,C6(EENEE)$) und der mit Hilfe des alternierenden Mechanismus' berechneten Pentadenverteilung (Linien).

^{iv} Die Einbaurate X_N gleicht in diesem Fall der Häufigkeit der Triade ENE.

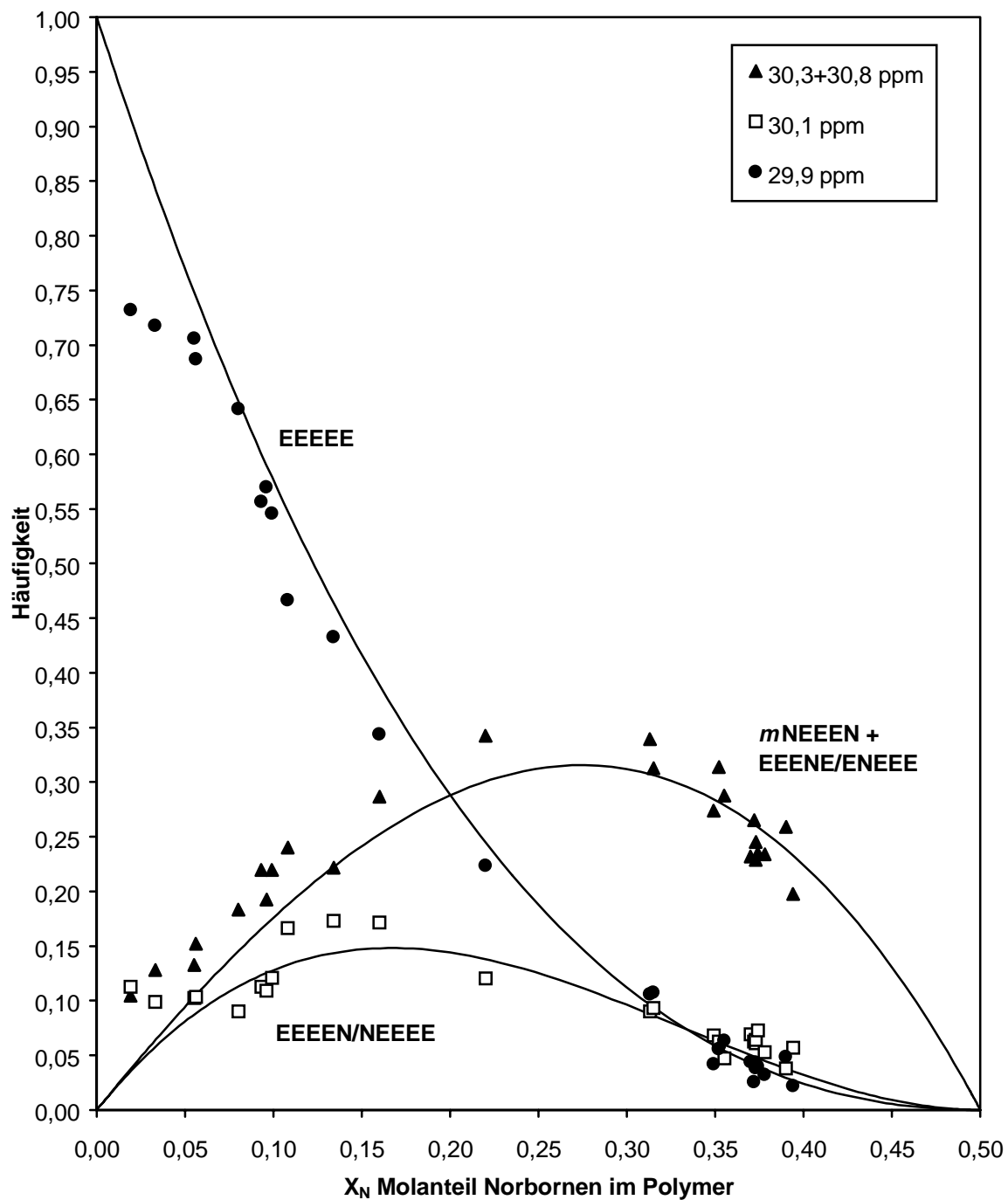


Abbildung 4.12: Copolymerisation von Ethen und Norbornen mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei $30\text{ }^\circ C$ in Toluol.

Vergleich der experimentell gefundenen Pentadenverteilung im Bereich D des ^{13}C -NMR-Spektrums von 33 bis 28 ppm (● = Intensität des Signals (D1) bei 29,9 ppm = $C\delta^+\delta^+(EEEE)$, ▲ = Intensität der Signale (D3 und D5) bei 30,3 ppm und 30,8 ppm = $C\gamma\delta(mNEEEN) + C\beta\delta^+, C\alpha\delta^+(EEENE/ENEENE)$ und • = Intensität des Signals (D2) bei 30,1 ppm = $C\gamma\delta^+, C\delta\delta^+(EEEEEN/NEEEE)$) und der mit Hilfe des alternierenden Mechanismus' berechneten Pentadenverteilung (Linien).

Für ein maximal alternierendes Copolymer sollten die Sequenzen mit einer zentralen Etheneinheit sieben Signale ergeben: für die Kohlenstoffatome $C\delta^+\delta^+$, $C\delta\delta^+$, $C\gamma\delta^+$, $C\gamma\delta$, $C\beta\delta^+$, $C\alpha\delta^+$ und $C\alpha\beta$. Da diese Signale aber nur in einem kleinen Bereich des Gesamtspektrums (D: 31 bis 29,9 ppm) beobachtet werden, überlagern sie sich größtenteils. Das Signal für $C\delta^+\delta^+$ (EEEEEE) findet sich bei 29,9 ppm (D 1). $C\gamma\delta^+$ und $C\delta\delta^+$ bilden ein Signal bei 30,1 ppm (D 2). Dies steht in Einklang mit vergleichbaren Resonanzen, die für Ethen/ α -Olefin-Copolymere beobachtet werden.³³ Das Signal für $C\alpha\beta$ spaltet in zwei Resonanzen auf: 0,5 *m*EEENE/ENENEE, welches mit unter dem Signal für die Kohlenstoffatome des Norbornens C5 und C6 bei 30,5 ppm (D 4) liegt, und 0,5 *mm*NENENE/ENENEN, welches ein Signal bei 30,9 ppm (D 6) bildet. Die theoretisch berechnete Verteilung für $C\alpha\delta^+$, $C\beta\delta^+$ und $C\gamma\delta$ korreliert mit der Summe der Signale bei 30,8 (D 5) und bei 30,3 ppm (D 3). Dabei gibt der Peak bei 30,3 ppm (D 3) die Kohlenstoffatome $C\beta\delta^+$ und $C\gamma\delta$ wieder, während der andere bei 30,8 ppm (D 5) eher $C\alpha\delta^+$ wiedergibt. Eine einwandfreie Zuordnung ist allerdings bei diesen Signalen wegen der starken Überlappung nicht möglich.

Die experimentelle Verteilung bei kleinen Norborneneinbauraten ist fehlerbehaftet. Zudem sind die mit diesem Katalysatorsystem hergestellten Copolymere durch die Bildung von alternierend kristallinen Strukturen unlöslich in gängigen Lösungsmitteln, sobald die Einbaurate über 40 % steigt. Für die löslichen Polymere läßt sich die Triadenverteilung durch diese Zuordnungen mit den Triadengleichungen aus Kapitel 4.1 bestimmen. In Abbildung 4.13 ist nur die Verteilung der ethenzentrierten Triaden gezeigt, da keine Norbornenblöcke beobachtet werden, d.h. NNN und ENN/NNE = 0, und deshalb die Häufigkeit von ENE der Einbaurate X_N entspricht.

Berechnung der Triadenverteilung:

$$\text{NEN} = \frac{I(30,9 \text{ ppm}) + I(30,5 \text{ ppm}) - X_N}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

$$\text{EEN/NEE} + \text{EEE} = \frac{I(30,8 \text{ ppm}) + I(30,3 \text{ ppm}) + I(30,1 \text{ ppm}) + I(29,9 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

da mit diesem Mechanismus $I(C\alpha\delta^+) = I(C\beta\delta^+) = I(C\gamma\delta) + I(C\gamma\delta^+)$ und $I(C\delta\delta^+) = I(C\gamma\delta^+)$, gilt:

$$\text{EEN/NEE} = \frac{\frac{2}{3} \cdot [I(30,8 \text{ ppm}) + I(30,3 \text{ ppm})] + \frac{1}{3} \cdot I(30,1 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

$$\text{EEE} = \frac{\frac{1}{3} \cdot [I(30,8 \text{ ppm}) + I(30,3 \text{ ppm})] + \frac{2}{3} \cdot I(30,1 \text{ ppm}) + I(29,9 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

und die Berechnung der Verteilung folgender Tetraden:

$$0,5 \cdot \text{EENE/ENEE} = \frac{I(47,35 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

$$0,5 \cdot m\text{NENE/ENEN} = \frac{I(48,05 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

Die berechneten Häufigkeiten für NEN und EEE + EEN/NEE stimmen gut mit den experimentellen Daten überein, die für die einzelnen Triaden EEE und EEN/NEE sind etwas weniger genau bestimmt. Die Signale der isolierten und der alternierenden, erythrodiisotaktischen Ethen- und Norbornensequenzen in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, konnten zugeordnet werden.

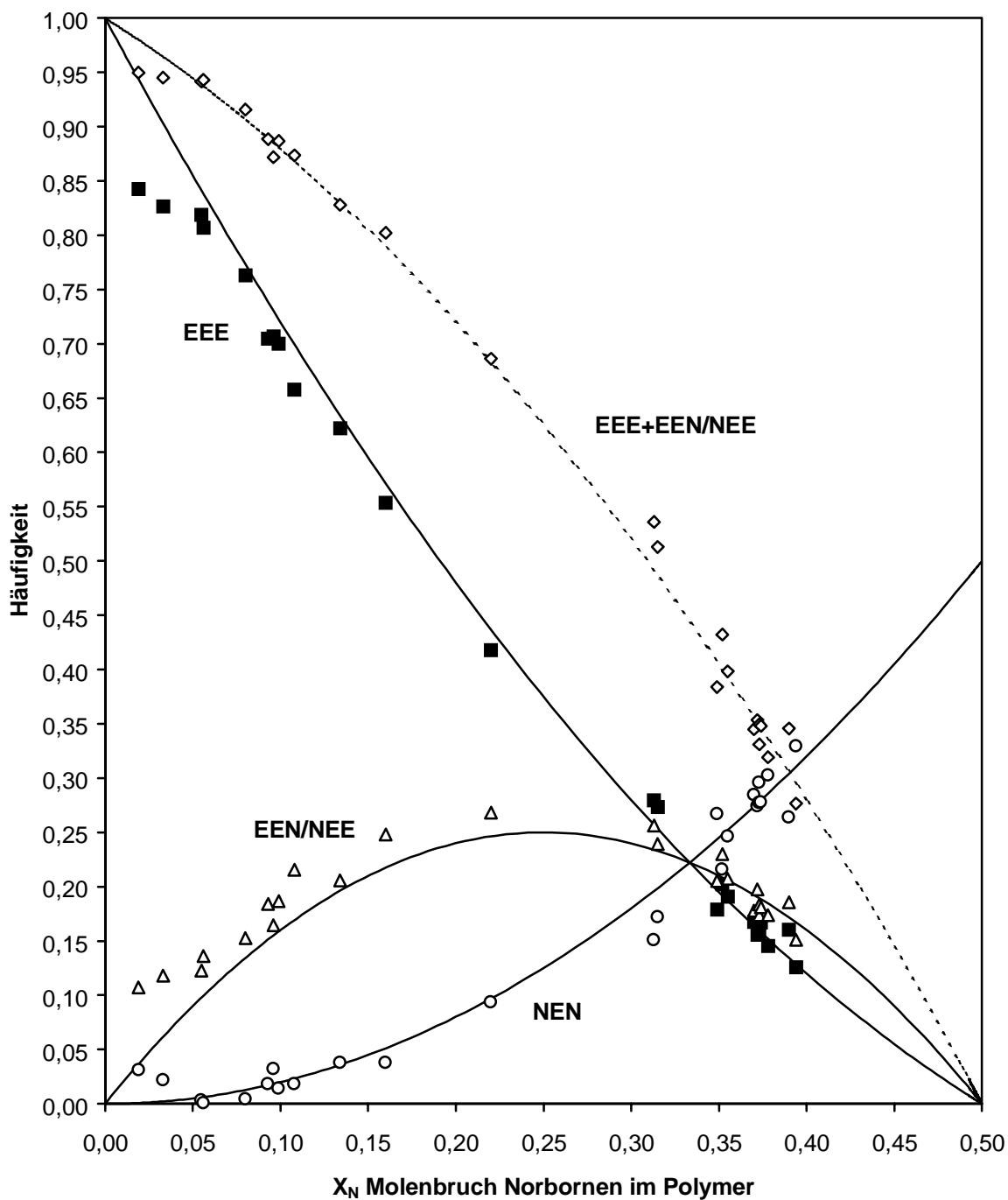


Abbildung 4.13: Vergleich der experimentell gefundenen Verteilung der ethenzentrierten Triaden (■ = EEE, Δ = EEN/NEE, \circ = NEN und \diamond = EEE + EEN/NEE) mit der nach dem alternierenden Mechanismus berechneten Triadenverteilung (Linien) von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden.

Es gibt noch weitere Signale von Sequenzen, die nicht Norbornenblöcken entsprechen. Im Falle der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, wird anders als von Ruckartz⁷⁷ beschrieben die zunächst alternierende Mikrostruktur durch einen kleinen Teil an Norbornenblöcken gestört, sobald die Einbaurrate über 48 % steigt. Diese Copolymere sind löslich und können daher mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Der Mechanismus dieser Copolymerisation wird später diskutiert (Kapitel 5.3), es werden gerad- und ungeradzahlige Ethenblöcke und Norbornenblöcke gebildet.⁵² Eine zusätzliche Pentade NEENE/ENEEN ergibt Signale für $\text{C}\beta\gamma$ und $\text{C}\alpha\delta$, die mit Resonanzen bei 30,3 und 30,5 ppm überlappen. Die Verteilung aller Intensitäten unterscheidet sich bei derselben Norborneneinbaurrate von der der Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden. Die Voraussetzungen, die bei den mittels $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymeren wegen des alternierenden Mechanismus gemacht werden konnten, gelten bei der Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ nicht und verhindern eine vollständige Triadenbestimmung. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß nur *meso* verknüpfte alternierende Sequenzen *m*ENEN/NENE vorliegen, da keine weitere Signalaufspaltung gefunden wird. Speziell im Bereich A der Kohlenstoffatome C2 und C3, welche zur Unterscheidung einer racemischen von einer *meso* Verknüpfung sehr empfindlich sind, wird kein zusätzliches Signal detektiert. Es handelt sich also bis zu einer Einbaurrate von 47 % um erythrodiisotaktische alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere.

Crowther et al.⁶⁷ berichten von teilkristallinen, alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren mit einem Einbau von 49 % und Schmelzpunkt bei 250 °C, welche mit den Cyclopentadienyl-Amido-Systemen $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBuCp})(\text{R}^*\text{N})]\text{HfMe}_2$ (R^* = Adamantyl-Rest) hergestellt wurden. Während Waymouth et al.⁶⁸ von nicht kristallinen, d.h. stereoirregulären alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren berichten, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{R}^1)(\text{tBuN})]\text{TiCl}_2$ (R^1 = 2,3,4,5-Me₄Cp, 3-tBuCp, 2,4-Me₂Cp, Ind) hergestellt wurden.

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit vorliegenden Polymeren werden zusätzliche Signale der *rac* verknüpften alternierenden Sequenz *r*ENEN/NENE schon in den Spektren von Copolymeren, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, gefunden und zugeordnet. Mit diesem Katalysatorsystem werden meso und *rac* verknüpfte Einheiten gebildet (s. Signale A 2 und A 3 in Abbildung 4.14). Die Signale sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

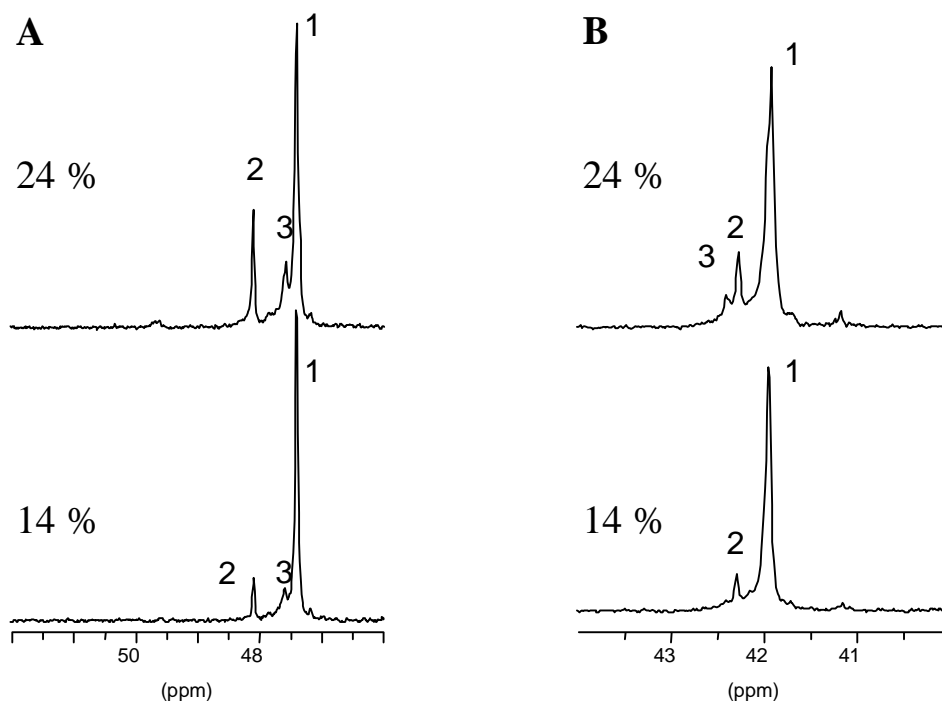


Abbildung 4.14: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = 14$ und 24 mol%) hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol in den Bereichen A und B und die Peakbezeichnung (A1 bis A3 und B1 bis B3).

Tabelle 4.3: Zuordnung der Kohlenstoffatome in erythrodisyndiotaktischen, alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren nach Waymouth.⁶⁸

^{13}C δ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a	Peak
47,55	C2, C3	0,5 <i>r</i> ENEN/NENE	A 3
41,9	C1, C4	0,5 <i>r</i> ENEN/NENE	B 1

^a *r* rac.

4.3 Ethen/Norbornen-Copolymere mit Norbornenblöcken

Wie für die alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere diskutiert, können auch Norborneneinheiten in Blöcken racemisch oder meso verknüpft sein. Die Stereochemie macht die Anzahl der Signalaufspaltungen noch größer und somit die ^{13}C -NMR-Spektren noch komplizierter. Die Strukturen isolierter und alternierender Norborneneinheiten in Copolymeren wurden verwendet, um Norbornenzweierblöcke in Copolymeren zuzuordnen. Außerdem helfen die Strukturen von Norbornenhydrodi- und -trimeren, da ein Vergleich der durch ein MMX-Kraftfeld berechneten Strukturen von meso und racemisch verknüpften Norbornenhydrodi- und -trimeren mit Strukturen von Norbornendiaden innerhalb einer Polyethenkette die Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen der Oligomeren und der Diaden zeigt.^{58, 59, 78, 79}

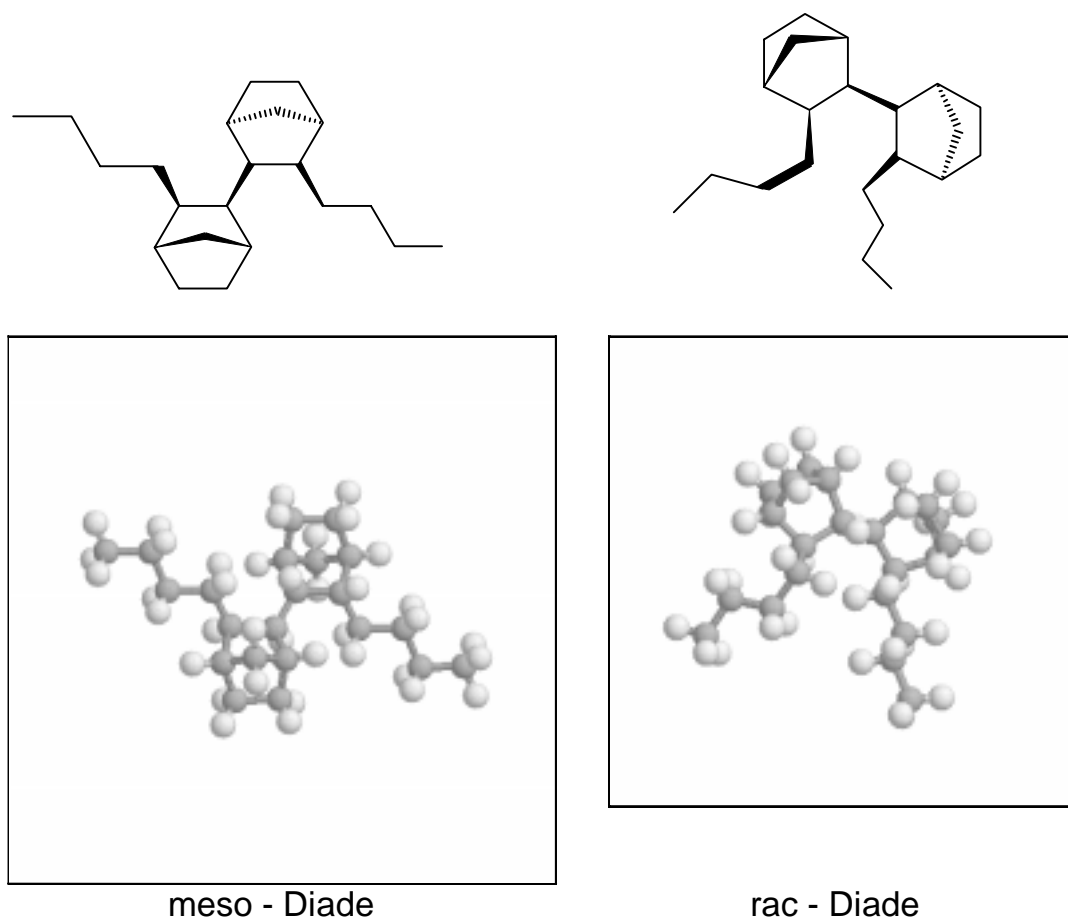


Abbildung 4.15: MMX-Kraftfeld berechnete Strukturen der meso und rac verknüpften Norbornendiaden innerhalb einer Polyethenkette, modelliert durch n-Butylgruppen.

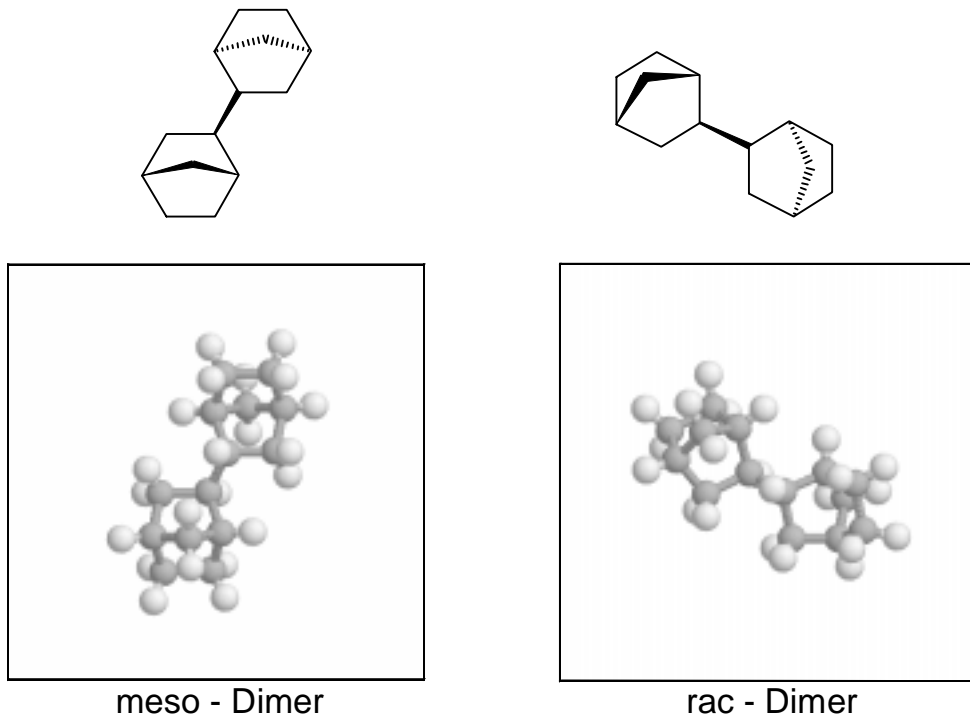


Abbildung 4.16: MMX-Kraftfeld berechnete Strukturen der meso und rac verknüpften Norbornen-Hydrodimere.

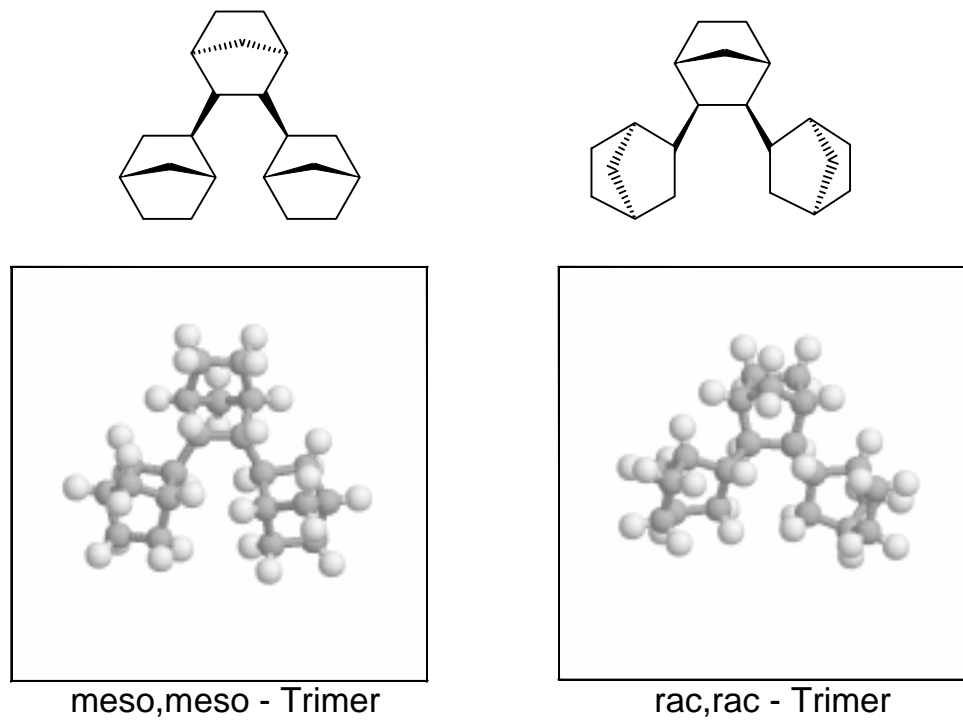


Abbildung 4.17: MMX-Kraftfeld berechnete Strukturen der meso,meso und rac,rac verknüpften Norbornen-Hydrotrimere.

Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren können Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, in drei Typen unterteilt werden. Die größten Unterschiede dieser Spektren geben die unterschiedliche Fähigkeit der Metallocene wieder, Norbornenblöcke und innerhalb dieser unterschiedliche Stereoregularität zu bilden.; a) eher isotaktisch blockbildend, b) eher syndiotaktisch blockbildend und c) eher alternierend, erst bei hohen Einbauraten Blöcke bildend. Eine vollständige Interpretation ist bisher allerdings nicht möglich. Die folgenden Abbildungen zeigen ^{13}C -NMR-Spektren, sowohl in der Übersicht als auch im Detail, von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichen Einbauraten und hergestellt mit verschiedenen Metallocenen. Die mit $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere wurden von Th. Wegner bzw. A. Noll hergestellt.^{70, 80}

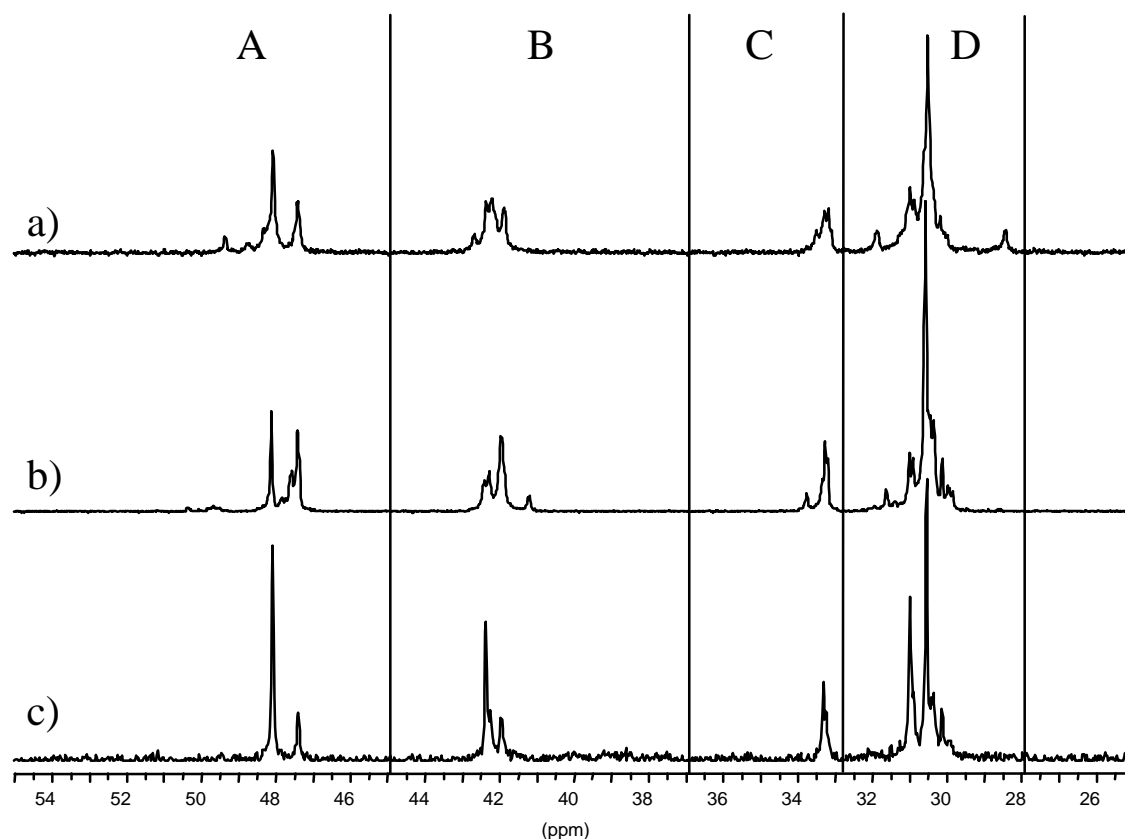


Abbildung 4.18: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = \sim 36 \text{ mol}\%$) hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Einteilung in die Signallbereiche A bis D.

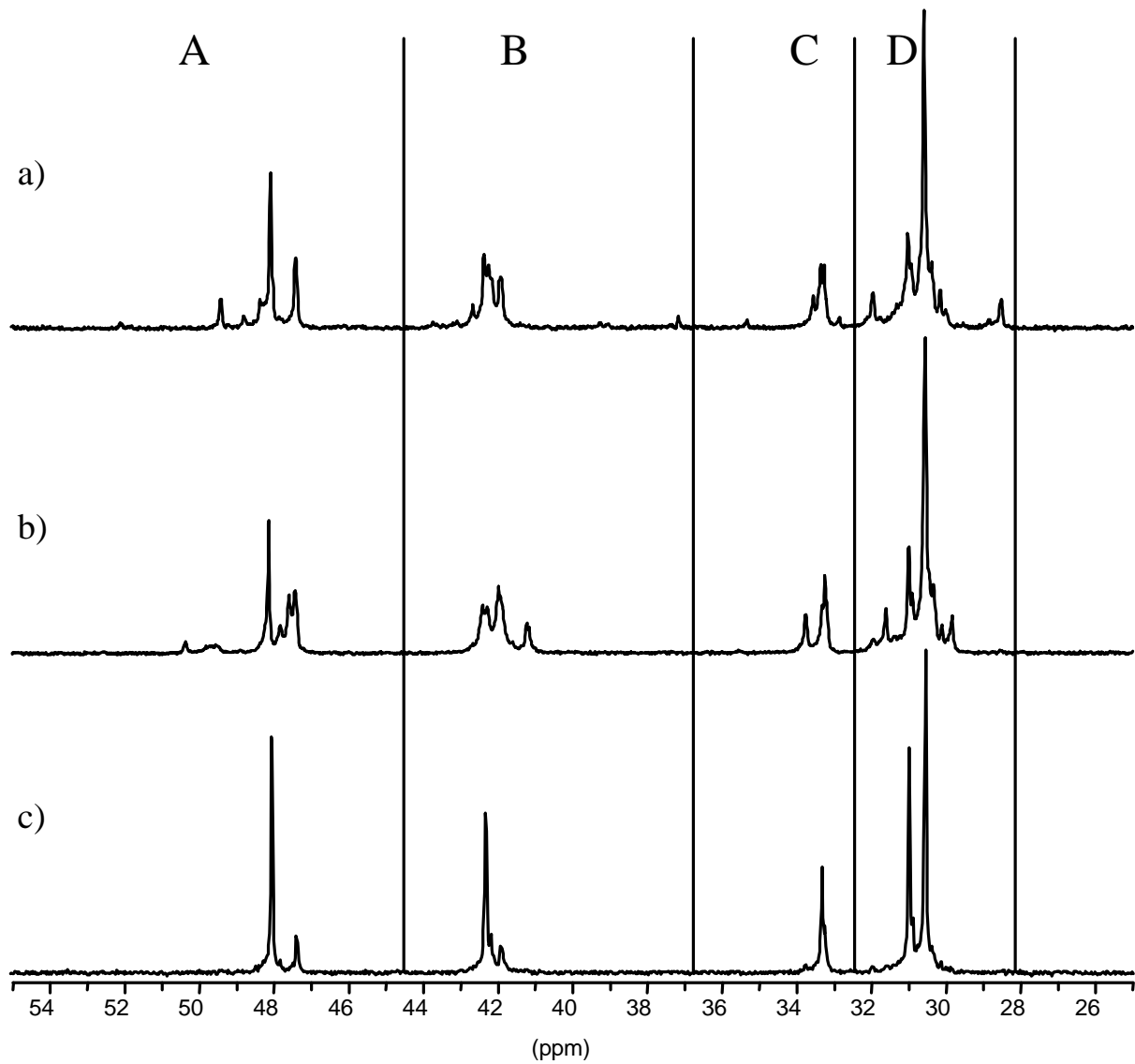


Abbildung 4.19: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = \sim 44 \text{ mol}\%$) hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Einteilung in die Signallbereiche A bis D.

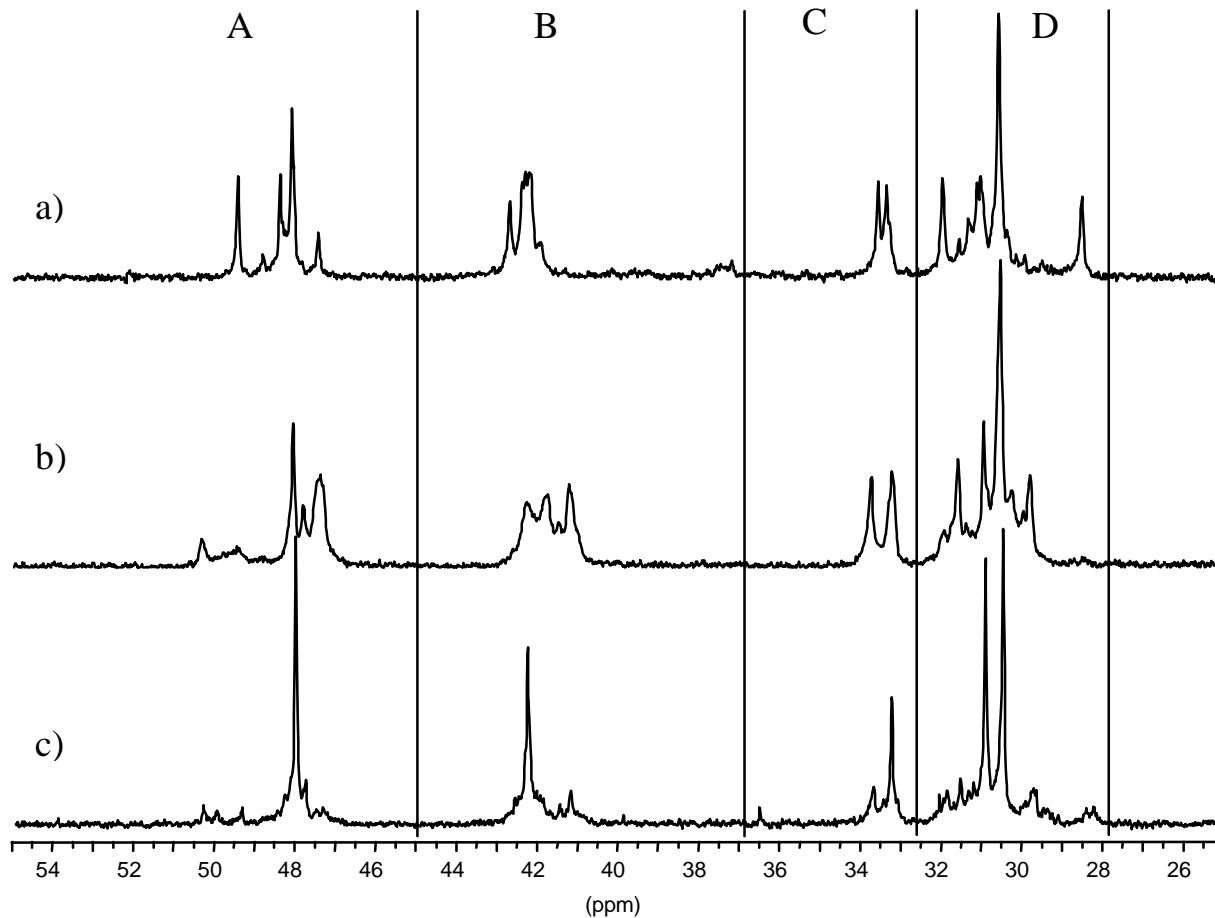


Abbildung 4.20: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = \sim 49 \text{ mol}\%$) hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Einteilung in die Signaltbereiche A bis D.

Die Spektren der Copolymere mit einer Einbaurrate von 44 % werden im Detail in Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 dargestellt. Die Bezeichnung der Peaks in den vier Bereichen A bis D, die Norbornenblocksequenzen zugeordnet sind, wird eingeführt.

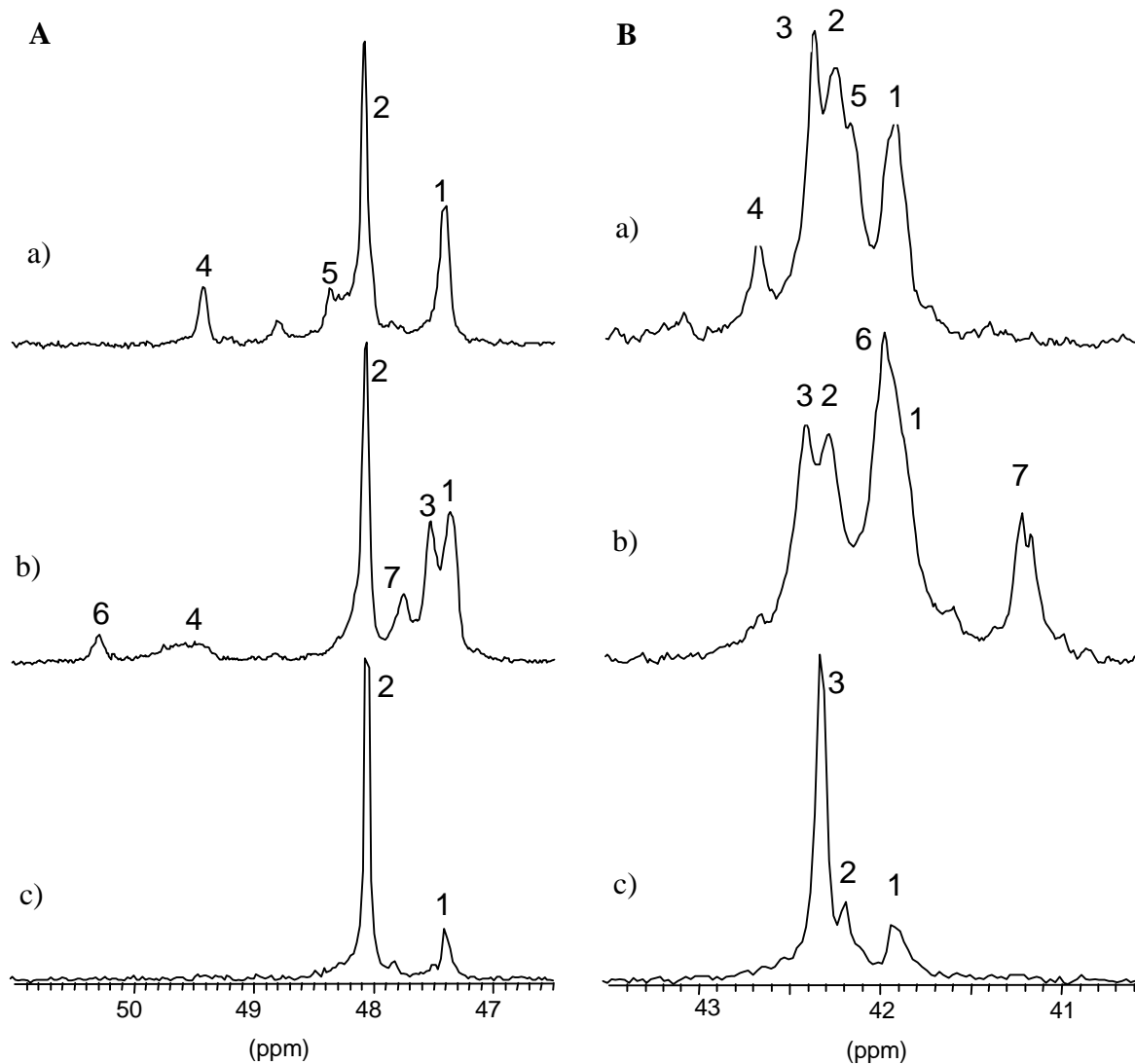


Abbildung 4.21: Darstellung der Bereiche A (links) und B (rechts) und die Peakbezeichnung (A 1 bis A 6 und B 1 bis B 7) in den ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen/Norbornen-Copolymere mit einer Einbaurrate von $X_N = \sim 44\%$, hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Typ a), eher *meso*-Blöcke bildend:

Das Bisindenyl-System $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ zeigt eine Tendenz nur eine Art von Blöcken zu bilden, die Signale sind sehr scharf. Schon ab einer Einbaurrate von 30 % Norbornen werden im Vergleich zu alternierenden Copolymeren zusätzliche Signale im Signalbereich A von 47 bis 50 ppm beobachtet. Das Signalpaar bei 48,8 und 49,4 ppm (A 4 und A 5) wird der Sequenz ENNE/ENNE zugeordnet. Das Kohlenstoffatom C3 in Norbornenblöcken kann von der übernächsten Einheit beeinflusst werden und in zwei Signale aufspalten (48,8 und 48,3 ppm), die den Sequenzen EENNE/ENNEE und NENNE/ENNEN zugeordnet werden. Die

Kohlenstoffatome C2 und C3 wurden analog den Hydrodimeren zugeordnet, in denen C2 in einem Norbornenblock immer bei tieferem Feld beobachtet wird als C3. Die Unterschiede der chemischen Verschiebung von C2 und C3 in dieser Art von Norbornenblöcken ist mit ungefähr 1 ppm kleiner als bei Blöcken, die in Copolymeren hergestellt durch $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ auftreten.

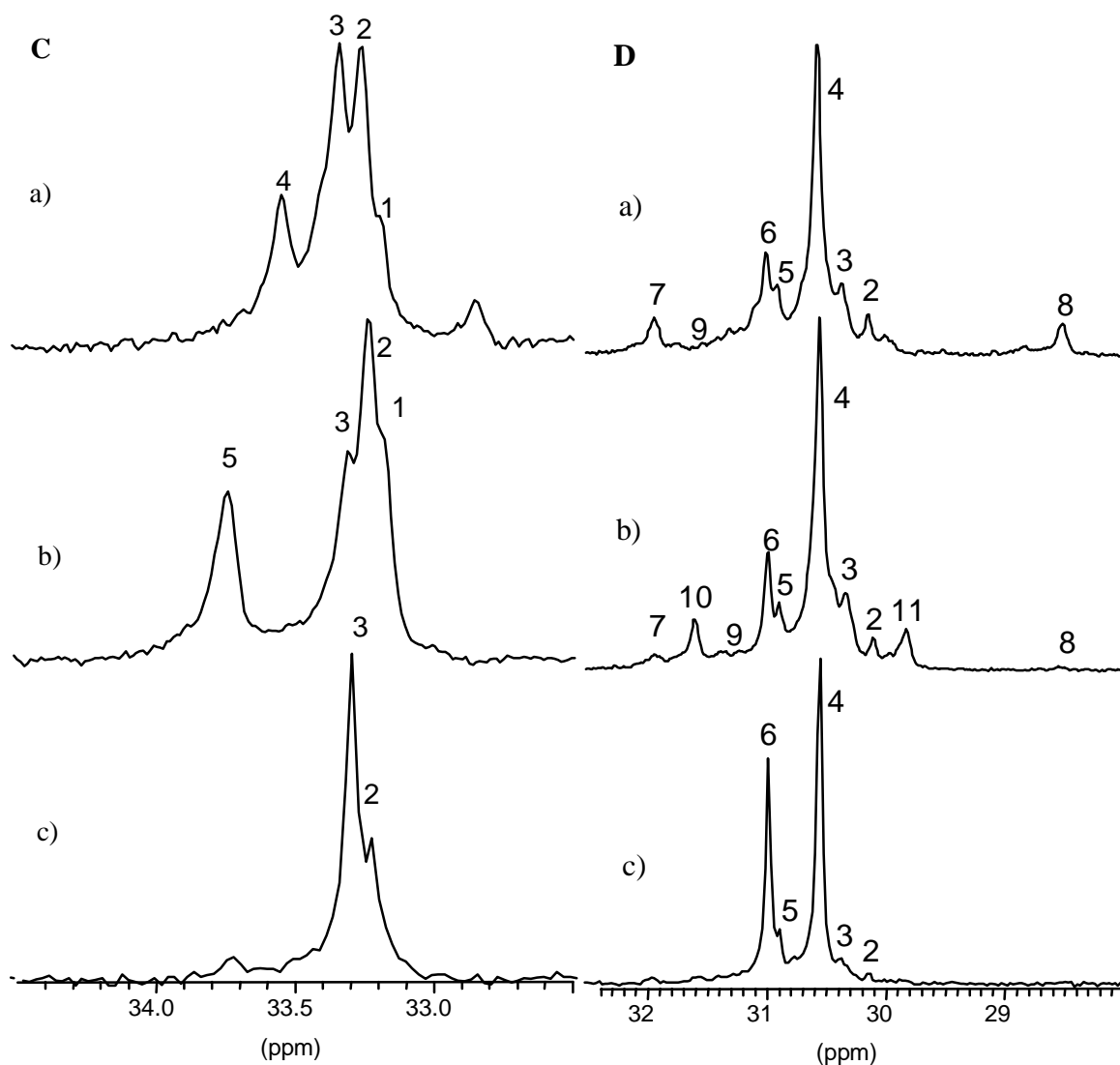


Abbildung 4.22: Darstellung der Bereiche C (links) und D (rechts) und die Peakbezeichnung (C 1 bis C 5 und D 1 bis D11) in den ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen/Norbornen-Copolymere mit einer Einbaurate von $X_N = \sim 44 \text{ mol}\%$, hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Die Signale bei 42,65 ppm (B 4) und bei 42,1 ppm (B 5) der Kohlenstoffatome C1 und C4 wurden analog den Hydrodimeren zugeordnet, in denen C1 zu tiefem Feld verschoben und C4 ähnlich den Resonanzen alternierender Strukturen C1,C4(0,5 NENE/ENEN) (B 3 und B 2 bei 42,37 und 42,2 ppm) ist.

Das Signal bei 33,5 ppm (C 4) des Kohlenstoffatoms C7 in Norbornenblöcken wird im Vergleich zu C7(ENE) (C 1 bis C 3 bei 33 - 33,3 ppm) zu tieferem Feld verschoben wie in Hydrodimeren.

Die Signale (D 7 und D 8) für die Kohlenstoffatome C6 und C5 treten bei Resonanzen von 31,98 und 28,5 ppm auf. Hierbei wird angenommen, daß C6 bei tieferem Feld liegt als C5, wie es in Hydrodimeren der Fall ist. Die Signale (D 9) für die Kohlenstoffatome $C\alpha\gamma\delta$ und $C\alpha\gamma\beta$, die Norbornenblöcken benachbart sind, sind zu Resonanzen oberhalb von 31 ppm verschoben.

Wie von Wechselwirkungen bei den Hydrodimeren bekannt ist, werden die Kohlenstoffatome C3 und C4 in *meso*-Strukturen nicht so stark von den benachbarten Norborneneinheiten beeinflusst wie die korrespondierenden C3 und C4 in racemisch verknüpften Norbornenblöcken. Dies ist auch aus den berechneten Strukturen ersichtlich (s. Abbildung 4.23). So werden alle diese Signale *meso*-Blöcken zugeordnet, da sie relativ geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der C3 bzw. C4 gegenüber C2 bzw. C1, dagegen aber stärkere Unterschiede der C5 und C6 sowie eine Tieffeldverschiebung der C1 und C7 gegenüber alternierenden Strukturen zeigen.

Typ b), eher *rac*-Blöcke bildend:

Das Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zeigt zwei Arten von Blöcken. Schon aus der alternierenden Sequenz in diesen Copolymeren ist eine racemische und eine *meso* Verknüpfung ersichtlich, so daß die Tetrade ENEN/NENE in zwei Signale *m*ENEN/NENE bei 48,05 ppm (A 2) und *r*ENEN/NENE bei 47,55 ppm (A 3) aufspaltet. Sowohl die bereits beschriebenen Signale der *meso*-Blöcke (z.B. A 4 und A 5) als auch in größerer Intensität weitere Signale (A 6 bei 50,3 ppm und A 7 bei 47,8 ppm) können den racemisch verknüpften Norbornenblöcken *r*ENNE zugeordnet werden. Die Folge der geringen Stereospezifität ist das Auftreten sehr vieler, sich überlagernder Signale der möglichen Verknüpfungen z.B. *rr*NENNE/ENNEN, *mr*NENNE/ENNEN, *rm*NENNE/ENNEN. Die Resonanz für das Kohlenstoffatom C2 (A 6 bei 50,3 ppm) liegt bei tieferem Feld als die der Blöcke, die mit dem Bisindenylsystem *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ gebildet werden. Dies und der größere

Unterschied in der chemischen Verschiebung der C2 und C3 von 2,5 ppm deuten analog den Hydrodimeren auf *rac*-Blöcke. Das Signal (A 7) für die Kohlenstoffatome C3, welche nicht einer Norborneneinheit, sondern einer Ethensequenz benachbart sind, tritt jeweils bei höherem Feld auf als das Signal (A 6) für die Kohlenstoffatome C2, so wie es auch in Hydrodimeren der Fall ist.

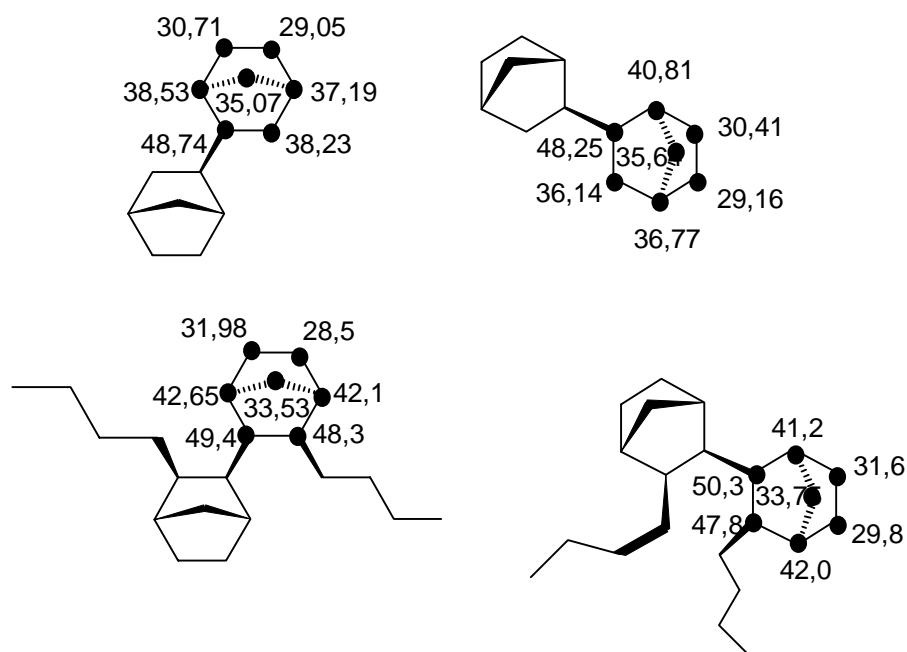


Abbildung 4.23: Vergleich der Strukturen von *meso* (links) und *rac* (rechts) verknüpften Hydrodimeren (oben) und Norbornendiaden (unten) und die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome in ppm.

Im Gegensatz zu *meso*-Blöcken ist das Signal für Kohlenstoffatom C1 in den Blöcken dieser Copolymere wie in *rac*-Hydrodimeren zu höherem Feld bei 41,2 ppm (B 7) verschoben.

Das Signal (C 5) für Kohlenstoffatom C7 (33,75 ppm) ist zu tieferem Feld verschoben als C7 bei einer *meso*-Verknüpfung.

Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale von den Kohlenstoffatomen C5 und C6 zu Resonanzen bei 31,6 und 29,8 ppm (D 10 und D 11) ist nicht so stark wie bei *meso*-Verknüpfung. Die Signale für $C\alpha\gamma\delta$ und $C\alpha\gamma\beta$ (D 9), die *rac*-Norbornenblöcken benachbart sind, liegen im gleichen Bereich wie $C\alpha\gamma\delta$ und $C\alpha\gamma\beta$, die *meso*-Norbornenblöcken benachbart sind.

Obwohl es sich um ein C_s -symmetrisches Metallocen handelt und damit die Bildung von racemisch verknüpften Norbornenblöcken bevorzugt sein sollte, wird ein relativ hoher Anteil von *meso* verknüpften Blöcken gebildet. Der Anteil der *rac*- ist zwar größer als der der *meso*-

Verknüpfungen, trotzdem arbeitet dieses Katalysatorsystem bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation wie bei der Norbornen-Homopolymerisation weniger stereospezifisch.⁵⁹

Typ c), erst bei hohen Einbauraten Blöcke bildend:

Die Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, besitzen erst ab Einbauraten von über 47 % Norbornenblöcke, der alternierende Anteil überwiegt (s. Abbildung 4.20). Die Signale dieser Blocksequenzen deuten sowohl auf meso als auch auf rac-Verknüpfung.

Die Tabelle 4.4 gibt die Zuordnung von Norbornenblöcken in Ethen/Norbornen-Copolymeren wieder. Ihre Intensität steigt und fällt mit steigender Norborneneinbaurate.

Tabelle 4.4: Zuordnung der Kohlenstoffatome in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die Norbornenzweierblöcke enthalten und mittels a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden.

Katalysator	^{13}C δ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a	Peak
a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (bis 55 mol%):	49,4	C2	<i>m</i> ENNE	A 4
	48,3	C3	<i>m</i> ENNEN	A 5
	42,65	C1	<i>m</i> ENNE	B 4
	42,1	C4	<i>m</i> ENNE	B 5
	33,53	C7	<i>m</i> ENNE	C 4
	31,98	C6	<i>m</i> ENNE	D 7
	28,5	C5	<i>m</i> ENNE	D 8
	31,5-31,0	$\text{C}\alpha\gamma\delta$, $\text{C}\alpha\gamma\beta$	(NN)E	D 9
b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$:	50,3	C2	<i>r</i> ENNE	A 6
	47,8	C3	<i>r</i> ENNE	A 7
	42,0	C4	<i>r</i> ENNE	B 6
	41,2	C1	<i>r</i> ENNE	B 7
	33,75	C7	<i>r</i> ENNE	C 5
	31,6	C6	<i>r</i> ENNE	D 10
	29,8	C5	<i>r</i> ENNE	D 11
	31,5-31,0	$\text{C}\alpha\gamma\delta$, $\text{C}\alpha\gamma\beta$	(NN)E	D 9

^a *m* meso, *r* racemische verknüpfte Norbornendiade.

Berechnung der Diadenverteilung:

Wenn nur Norbornenzweierblöcke auftreten (NNN = 0), kann die Diadenverteilung und die Verteilung der norbornenzentrierte Triaden folgendermaßen bestimmt werden:

Triaden:

$$\text{ENE} = \frac{2 \cdot I(33,4 - 33 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})} = \frac{I(47,35 \text{ ppm}) + I(48,05 \text{ ppm}) + I(47,55 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

$$\text{ENN/NNE} = \frac{2 \cdot I(34 - 33,4 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

Diaden:

$$\text{NN} = 0,5 \cdot \text{ENN/NNE} = \frac{0,5 \cdot [I(53 - 46 \text{ ppm}) - I(48,05 \text{ ppm}) - I(47,35 \text{ ppm})]}{I(33 - 28 \text{ ppm})} = \frac{I(34 - 33,4 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})}$$

$$\begin{aligned} \text{NE/EN} &= 2 \cdot (\text{ENE} + 0,5 \cdot \text{ENN/NNE}) = \frac{I(53 - 46 \text{ ppm}) + I(48,05 \text{ ppm}) + I(47,35 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})} = \\ &= 2 \cdot \left[\frac{2 \cdot I(33,4 - 33 \text{ ppm}) + I(34 - 33,4 \text{ ppm})}{I(33 - 28 \text{ ppm})} \right] \end{aligned}$$

$$\text{EE} = 1 - \text{NE/EN} - \text{NN}$$

Aus diesen Gleichungen kann die n-aden Verteilung für die Untersuchung der Mikrostruktur und des Insertionsmechanismus⁴ berechnet werden (s. Kapitel 5.2 und 5.3).

Höhere Norbornenblöcke:

Da bei Copolymeren, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ oder $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, bis zu Einbauraten von 60 % die Anzahl der Signale relativ gering ist und neben den beschriebenen Resonanzen keine weiteren auftreten (s. Abbildung 4.24), kann angenommen werden, daß nur Norbornenzweierblöcke und keine längeren Sequenzen gebildet werden.

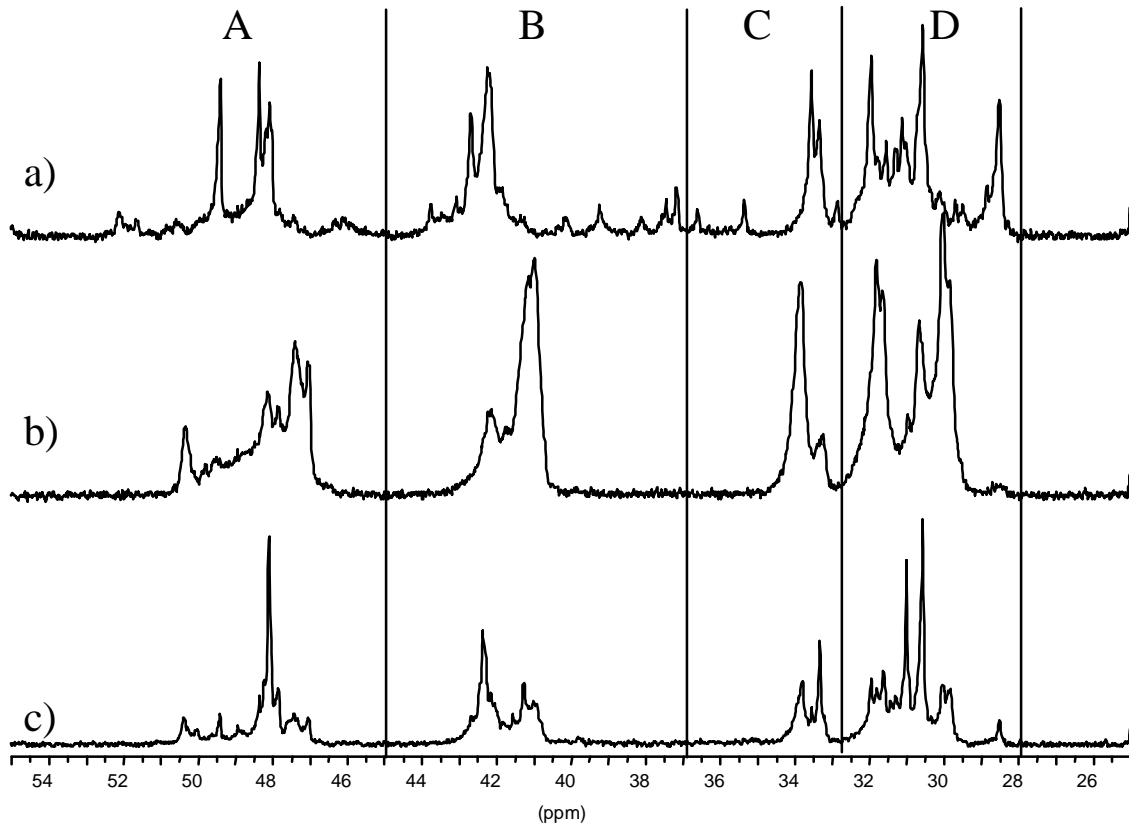


Abbildung 4.24: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren ($X_N = \sim 60 \text{ mol}\%$) hergestellt mit a) $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Einteilung in die Signalbereiche A bis D.

Die Copolymere, die mit $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, enthalten hauptsächlich *meso*-Blöcke und nur *meso* verknüpfte, alternierende Sequenzen (*m*ENEN/NENE). Dieses System arbeitet stereospezifisch. Längere Norbornensequenzen treten ab Einbauraten von 55 % auf, wie Resonanzen oberhalb von 52 ppm, zwischen den vier Signalgruppen bei 46 ppm und bei 40 bis 35 ppm zeigen (s. Abbildung 4.24).

5 Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Im folgenden Abschnitt wird anhand der Copolymerisation von Ethen und Norbornen die Steuerung der Mikrostruktur durch Metallocenkatalysatoren und die Polymerisationsbedingungen gezeigt. Norbornen bietet sich als sterisch anspruchsvolles Comonomer an, da es sehr gut in die Polymerkette eingebaut werden kann.

5.1 Struktur und Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere

Für die Eigenschaften der Copolymere ist der Gehalt an Comonomer von entscheidender Bedeutung. Mit steigendem Comonomergehalt erhöhen sich die Glasübergangstemperaturen und sinken die Schmelztemperaturen, bis die Polymere amorph sind. Zur Bestimmung der Einbauraten können unterschiedliche Methoden angewandt werden. Die wichtigste Methode ist die hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Außerdem wurden die Copolymere mittels Differentialkalorimetrie, Viskosimetrie, Gelpermeationschromatographie und Röntgenweitwinkelstreuung auf ihre Eigenschaften untersucht.

5.1.1 Ergebnisse

[Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.1: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 0 °C, [E] = 0,391 mol/l, [Zr] = 10 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	X _N	T _g	T _m	ΔH _m	α	T _k	[η]	M _η	M _w	D ^e
		(NMR) ^a	(T _g) ^b	[°C]	[°C]	[J/g]		[°C]	[ml/g]	[g/mol] ^c	[g/mol] ^d	
153	0	0			141	178	0,61	109	n. d. ^f		210 900	1,7
154	0,22	0,070			84	41	0,14		661	519 500	607 000	1,8
155	0,37	0,133	0,16	2	50	8	0,03		467	321 400	472 000	1,6
156	0,60	0,232	0,23	41	<i>a</i>				406	265 000	312 000	1,5
215	0,79	0,318	0,30	73	<i>a</i>				298	172 800	390 000	2,3
260 ^g	0,91	0,412	0,40	108	226	3			391	251 600	727 000	1,5

^a Einbaurate bestimmt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum, ^b Einbaurate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massennittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert, ^g [MAO] = 5 g/l.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 30 °C, $[E] = 0 - 0,058 \text{ mol/l}$.

#	x_N	X_N (NMR) ^a	X_N (T_g) ^b	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	α	T_k [°C]	$[\eta]$ [ml/g]	M_n [g/mol] ^c	M_w [g/mol] ^d	D^e
110	0	0			n. d. ^f				193	95 000	80 100	1,7
113	0,20	0,037			101	64	0,22		n. d. ^f	130 400 ^g	141 000	1,9
107	0,32	0,110	0,16	3	58	37	0,13	38	n. d. ^f	74 600 ^g	80 200	2,1
106	0,59	0,247	0,25	48	<i>a</i>				111	44 200	77 000	1,4
121	0,83	0,365	0,35	91	<i>a</i>				121	50 200	83 000	1,4
120	0,93	0,418	0,40	109	242	12			108	42 600	90 000	1,5
122	0,96	n. l. ^h	0,44	119	269	20			119	48 500	135 000	2,3
123	0,989	0,483	0,53	142	<i>a</i>				94	35 400	104 300	1,7
227	0,998	0,540	0,58	154	<i>a</i>				67	22 200	113 700	3,3
228	0,995	0,541	0,60	158	<i>a</i>				63	20 400	69 300	2,7
166	0,996	0,569	0,68	173	<i>a</i>				42	11 400	49 500	1,8
229	0,998	0,600	0,59	156	<i>a</i>				77	26 800	94 600	2,5
163	1	1		222	<i>a</i>				n. d. ^f	6 100 ⁱ	6 800 ^j	2,5

^a Einbaureate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaureate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert, ^g Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^h nicht löslich, ⁱ Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS, ^j Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS.

Tabelle 5.3: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
109	0	0			141	163	0,56	109	334	202 500	156 000	1,9
103	0,19	0,073			81	22	0,08	59	n. d. ^f	138 500 ^g	145 000	1,6
101	0,37	0,150	0,16	3	<i>a</i>				211	107 400	87 000	1,5
100	0,51	0,185	0,19	19	<i>a</i>				n. d. ^f			
105	0,55	0,218	0,23	40	<i>a</i>				191	93 700	99 000	2,3
102	0,77	0,324	0,34	86	<i>a</i>				181	87 200	171 000	2,0
108	0,79	0,358	0,35	90	<i>a</i>				179	85 400	121 000	1,5
104	0,89	0,407	0,40	106	215 ^h	6			180	86 200	252 000	2,0
202	0,94	0,438	0,44	118	243	10			320	190 900	431 000	2,2
111	0,96	n. l. ⁱ	0,46	124	276	12			n. l. ⁱ			

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert, ^g Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^h T_m nur in der 1. Aufheizkurve der DSC, ⁱ nicht löslich.

Tabelle 5.4: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 2,768 mol/l, [Zr] = 1 µmol/l, [MAO] = 1,7 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e	
172	0	0			139	161	0,55		197 600	209 400	1,7
126	0,08	0,024			122	78	0,26	96	241 600	256 200	1,9
173	0,15	0,049			95	69	0,24	74	194 300	196 200	1,9
124	0,21	0,065			82	32	0,11	61	276 600	290 400	1,6
174 ^b	0,25	0,111	0	55	22	0,08	21	143 000	151 100	1,6	

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b [E] = 1,265 mol/l und [Zr] = 2 µmol/l, ^c Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

Tabelle 5.5: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 60 °C, [E] = 0,164 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
196	0	0			141	170	0,58	107	293	168 800	223 000	2,6
213	0,39	0,154	0,17	7	55	5	0,02		169	78 900	124 000	2,1
212	0,61	0,242	0,23	41	<i>a</i>				155	70 200	141 000	2,1
211	0,84	0,380	0,36	94	<i>a</i>				n. l. ^f		307 000	1,8
200	0,91	0,412	0,43	118	247	16			200	99 900	122 000	1,4
203	0,95	n. l. ^f	0,47	128	273	26			263	145 400	251 000	2,2
201 ^g	0,988	0,504	0,57	152	<i>a</i>				n. l. ^f	84 100 ^h	88 000	1,6
230 ⁱ	0,999	0,604	0,67	172	<i>a</i>				49	14 500	56 000	1,7

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massennittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht löslich, ^g [E] = 0,041 mol/l, ^h Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ⁱ [E] = 0,008 mol/l und [MAO] = 8 g/l.

[Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.6: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit tBuCpFlu bei 0 °C, [E] = 0,391 mol/l, [Zr] = 10 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
148	0	0			139	157	0,54	110	694	554 600	558 000	2,0
147	0,22	0,032			106	48	0,17		626	482 000	442 000	2,2
149	0,37	0,081			82	30	0,10		434	290 100	382 000	2,3
150	0,59	0,165	0,19	20	<i>a</i>				366	229 500	321 000	1,8
152	0,90	n. d. ^f	0,46	126	<i>a</i>				n. d. ^f			

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massennittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert.

Tabelle 5.7: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit *t*BuCpFlu bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
D20	0	0			135	151	0,51	110	286 100	307 700	1,9
D32	0,23	0,055	0,03	-96	103	37	0,13	77	211 000	230 100	2,1
D28	0,43	0,080	0,06	-66	81	57	0,19	59	147 100	159 400	1,9
145	0,53	0,134	0,16	6	52	14	0,05		198 900	229 000	2,1
D5	0,58	0,160	0,17	14	<i>a</i>				94 600	101 200	1,7
D34	0,69	0,220	0,22	37	<i>a</i>				85 000	89 800	1,6
D24	0,83	0,313	0,30	74	<i>a</i>				76 100	81 900	1,8
D1	0,87	0,349	0,34	87	<i>a</i>				81 700	94 800	2,3
D2	0,91	0,373	0,37	97	242	2			6 900	7 300	1,7
D3	0,93	n. l. ^f	0,39	103	255	60			8 400	8 900	1,7

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht löslich.

Tabelle 5.8: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit *t*BuCpFlu bei 30 °C, [E] = 0,711 - 2,768 mol/l, [MAO] = 1,7 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _η [g/mol] ^b	M _w [g/mol] ^c	D ^d
171	0	0		138	155	0,53		222 900	236 100	1,7
129	0,12	0,019		112	98	0,33	89	206 200	218 100	1,7
130	0,19	0,033		101	54	0,18	71	302 500	316 400	1,5
175	0,23	0,056	11	93	49	0,17	70	165 600	175 600	1,8
176	0,36	0,096	-1	68	29	0,10	41	162 100	171 300	1,9
132	0,42	0,108	-2	59	37	0,13	33	138 800	146 500	1,7

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

[Me₃PhPen(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.9: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit DHPH bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
*	0	0			135	150	0,51		630 000	660 000	1,8
116	0,20	0,046			98	56	0,19		560 700	657 800	1,5
114	0,37	0,094			66	49	0,17	42	373 800	537 700	1,4
115	0,54	0,159	0,16	2	<i>a</i>				367 600	593 900	1,6
117	0,79	0,280	0,28	65	<i>a</i>				437 800	757 900	1,5
118	0,91	0,380	0,36	93	<i>a</i>				321 400	930 600	1,4

* aus R. Werner, Dissertation Universität Hamburg (1999), ^a Einbaurate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.10: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit CCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^d	D ^e
19	0	0			136				555	408 100	557 600	2,6
11	0,21	0,081			77	29	0,10	55	257	140 800	396 100	1,7
20	0,21	0,090			70				274	154 300	178 000	1,8
14	0,40	0,145	0,16	0	44	4	0,01		241	129 000	230 000	1,5
21	0,56	0,260	0,24	46	<i>a</i>				226	118 400	114 000	2,0
22	0,80	0,371	0,36	92	<i>a</i>				159	72 400	129 000	1,7
17	0,90	0,431	0,41	111	<i>a</i>				127	53 100	135 000	2,0
23	0,95	0,495	0,50	135	<i>a</i>				168	78 100	158 000	1,7
34	0,99	0,626	0,86	200	<i>a</i>				226	118 100	143 000	1,6
249	1	1			<i>a</i>				n. d. ^f	62 500 ^g	67 200 ^h	1,8

^a Einbaurate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert, ^g Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS, ^h Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS.

[Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.11: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit SiCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l.

#	x _N	X _N	X _N	T _g	T _m	ΔH _m	α	T _k	[η]	M _n	M _w	D ^e
		(NMR) ^a	(T _g) ^b	[°C]	[°C]	[J/g]		[°C]	[ml/g]	[g/mol] ^c	[g/mol] ^d	
246	0	0			140	143	0,49	110	1126	1 082 100	1 066 000	1,6
239	0,21	0,054			88	51	0,17	66	914	811 900	842 000	1,7
250	0,40	0,123	0,15	-4	44	17	0,06	10	679	528 300	704 800	1,5
243	0,57	0,184	0,18	15	<i>a</i>				678	537 100	808 300	1,6
258	0,71	0,263	0,24	43	<i>a</i>				560	412 700	949 600	1,5
241	0,79	0,323	0,30	70	<i>a</i>				588	441 600	1 011 000	1,5
236	0,90	0,407	0,28	65	<i>a</i>				550	402 500	1 123 000	1,6
242	0,95	0,467	0,48	129	<i>a</i>				381	242 400	430 900	1,6
251	0,99	0,644	0,49	133	<i>a</i>				n. d. ^f	179 800 ^g	190 200	1,7
248	1	1			<i>a</i>				n. d. ^f	58 300 ^h	67 000 ⁱ	4,2

^a Einbaurate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurate bestimmt über den Glasübergang, ^c Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^f nicht detektiert, ^g Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^h Viskositätsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS, ⁱ Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS.

[Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.12: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit IndFlu bei 30 °C, $[E] = 0,059 - 0,237 \text{ mol/l}$.

#	x_N	X_N (NMR) ^a	X_N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	D ^c	M _{w1} [g/mol] ^d	w ₁ ^e	M _{w2} [g/mol] ^d	w ₂ ^e
223	0	0			143		1,7	300 400	1		
26	0,21	0,028			124	110	5,2	360 000	1 ^f		
7	0,22	0,019			123	112		n. d. ^g			
28	0,39	0,058			128		2,2	371 800	1		
5	0,42	0,088			127			n. d. ^g			
24	0,58	0,112	0,17	7	125	64	10,9	92 200	0,94	1 500	0,06
4	0,59	0,107	0,23	40	124	68	8,1	182 300	0,95	2 100	0,05
9	0,80	0,257	0,19	21	126		16,8	135 100	0,61	3 800	0,39
25	0,80	0,270	0,21	30	125		28,4	56 600	0,60	1 600	0,40
6	0,90	0,243	0,33	81	126			n. d. ^g			
27	0,90	n. d. ^g	0,33	84	132		19,4	229 000	0,86	3 700	0,14
221	0,91	0,216	0,33	82	129		3,3	57 000	1 ^f		
222	0,95	0,310	0,29	67	124		2,0	24 300	1		
247	1	1		n. d. ^g			9,5	91 100 ^h	1 ^f		

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^e Massenanteil der jeweiligen Molmasse an der Gesamtprobe, ^f bei diesen Proben konnten keine getrennten Molmassen bestimmt werden, da es nur einen breiten Peak im GPC-Diagramm gab, ^g nicht detektiert, ^h Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS.

meso-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂:

Tabelle 5.13: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit mesoSiInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _{w1} [g/mol] ^c	M _{w2} [g/mol] ^c	D ^d
160	0	0			108	139	0,47	95	4 400		2,0
161	0,31	0,096			86	6	0,02		12 600	6 700	8,8
162	0,49	0,170	0,16	2	118	11			200 000	7 600	7,5
169	0,70	0,299	0,31	77	<i>a</i>				222 300		3,1
170	0,91	0,270			128				119 800	5 500	5,8

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

meso-[En(Ind)₂]ZrCl₂:

Tabelle 5.14: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit mesoEnInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _w [g/mol] ^c	D ^d
188	0,40	0,041			102	50	0,17		221 000	2,0
186	0,49	0,057			91	37	0,13		210 000	1,8
189	0,68	0,098		2	65	26	0,09	32	211 200	1,8
187	0,90	0,253	0,25	51	<i>a</i>				245 000	1,7
190 ^e	0,98	0,387			<i>a</i>				81 400	2,2

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^e [E] = 0,059 mol/l.

meso-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂:Tabelle 5.15: Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit mesoTHInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N (NMR) ^a	X _N (T _g) ^b	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	M _w [g/mol] ^c	D ^d
262	0	0			136	160	0,55	114	809 000	1,8
265	0,454	0,068			99	56	0,19	76	106 800	2,8
263	0,714	0,155	0,16	-2	58	17	0,06	13	66 300	3,0
264	0,894	0,331	0,42	115	<i>a</i>				70 700	4,4

^a Einbaurate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurate bestimmt über den Glasübergang, ^c Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^d Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

5.1.2 Mikrostruktur und Einbauraten

Die in dieser Arbeit dargestellten Ethen/Norbornen-Copolymere lassen sich in die drei Gruppen eher alternierend (kaum Blöcke bildend), eher isotaktisch (*meso*-Norbornenblöcke bildend) oder eher syndiotaktisch (*rac*-Norbornenblöcke bildend) einteilen. Copolymere, die mit [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO und [Me₃PhPen(Flu)]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden, sind eher alternierend; ebenso wie die, die mit [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden. [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ bildet bei hohen Einbauraten ab 48 mol% Norbornenblöcke. Die Copolymere, die mit den C₅-symmetrischen Metallocenen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO und [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden, enthalten ab Norborneneinbauraten von ~ 25 mol% Norbornenblöcke, in denen die Norborneneinheiten zum größten Teil racemisch, zu einem geringen Anteil *meso* verknüpft sind (für ¹³C-NMR-Spektren s. Kapitel 4). Mit den Katalysatorsystemen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO und [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO werden maximal 65 % Norbornen im Copolymer eingebaut, obwohl die Homopolynorbornene in geringer Aktivität gebildet werden.

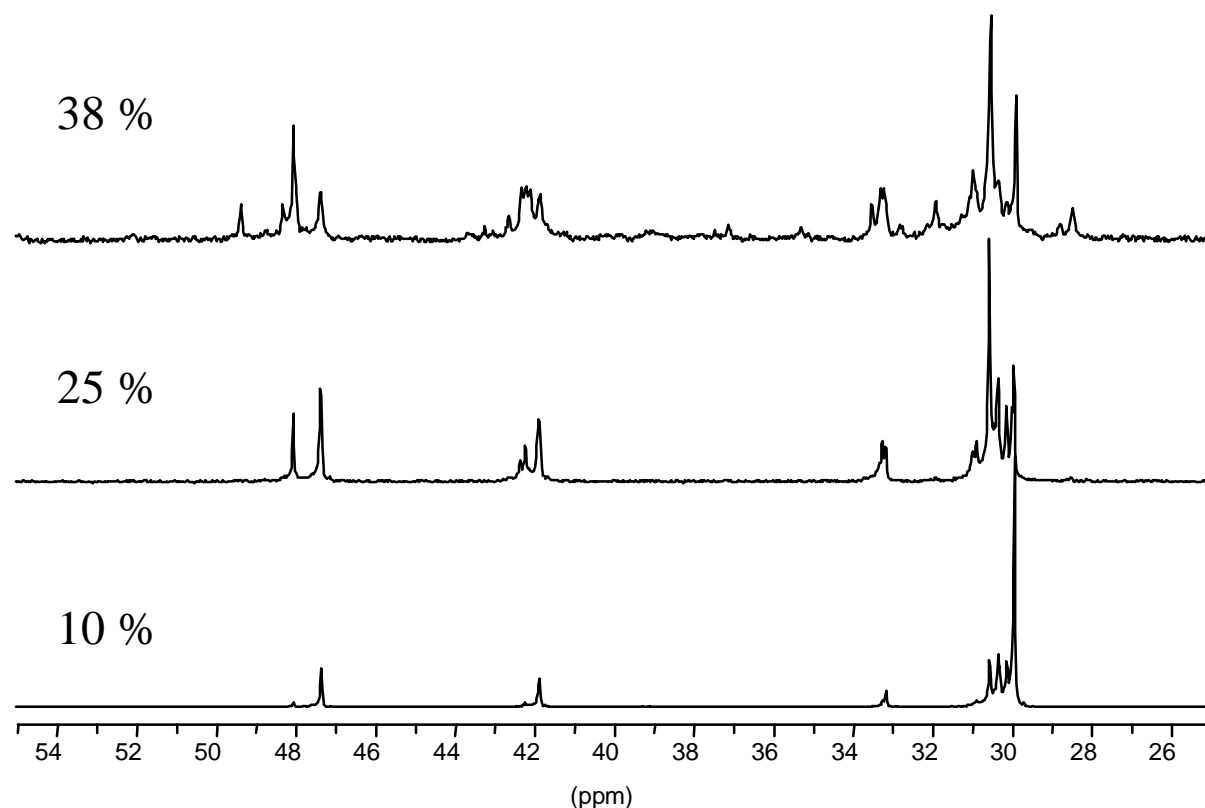


Abbildung 5.1: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren unterschiedlicher Norborneneinbauraten ($X_N = 10, 25, 38 \text{ mol}\%$) hergestellt mit *meso*-[En(Ind) $_2$]ZrCl $_2$ /MAO bei 30 °C in Toluol.

Erstaunlicherweise enthalten die Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit den *meso*-Bisindenylverbindungen, *meso*-[Me $_2$ Si(Ind) $_2$]ZrCl $_2$ /MAO, *meso*-[En(Ind) $_2$]ZrCl $_2$ /MAO und *meso*-[Me $_2$ Si(THInd) $_2$]ZrCl $_2$ /MAO, sowie mit [Me $_2$ Si(Ind)(Flu)]ZrCl $_2$ /MAO hergestellt wurden, obwohl nur eine relativ geringe Tendenz zum Norborneneinbau gefunden wird, ab Einbauraten von ~ 20 % Norbornenblöcke und gleichen den mit den *rac*-Bisindenylsystemen hergestellten Copolymeren (vergleiche Abbildungen in Kapitel 4.3 mit Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2).

Es wird dieselbe Art von Blöcken gebildet, überwiegend *meso* verknüpfte Norborneneinheiten. Man hätte erwarten können, daß entweder alternierende Copolymere ohne Norbornenblöcke gebildet werden oder, die achiralen *meso*-Verbindungen ataktisch arbeiten, d.h. die Blöcke racemisch und *meso* verknüpft.

Die geringen Molmassen und die Tatsache, daß es sich bei den mit *meso*-[Me $_2$ Si(THInd) $_2$]ZrCl $_2$ und *meso*-[Me $_2$ Si(Ind) $_2$]ZrCl $_2$ hergestellten Copolymeren um Polymergemische handelt ($D > 2$), machen eine Erklärung schwierig. Es müssen zwei aktive Spezies bei der Polymerisation vorgelegen haben, die entweder durch die schon geringen Anteile der

rac-Form in den *meso*-Verbindungen von Anfang an vorhanden waren oder während der Polymerisation durch Umlagerungen entstanden sind. Es könnte sich dann um ein ethenreiches Polymer handeln, welches durch die *meso*-Verbindung entstanden ist, und ein norbornenreiches, welches durch die zweite aktive Spezies gebildet wurde.

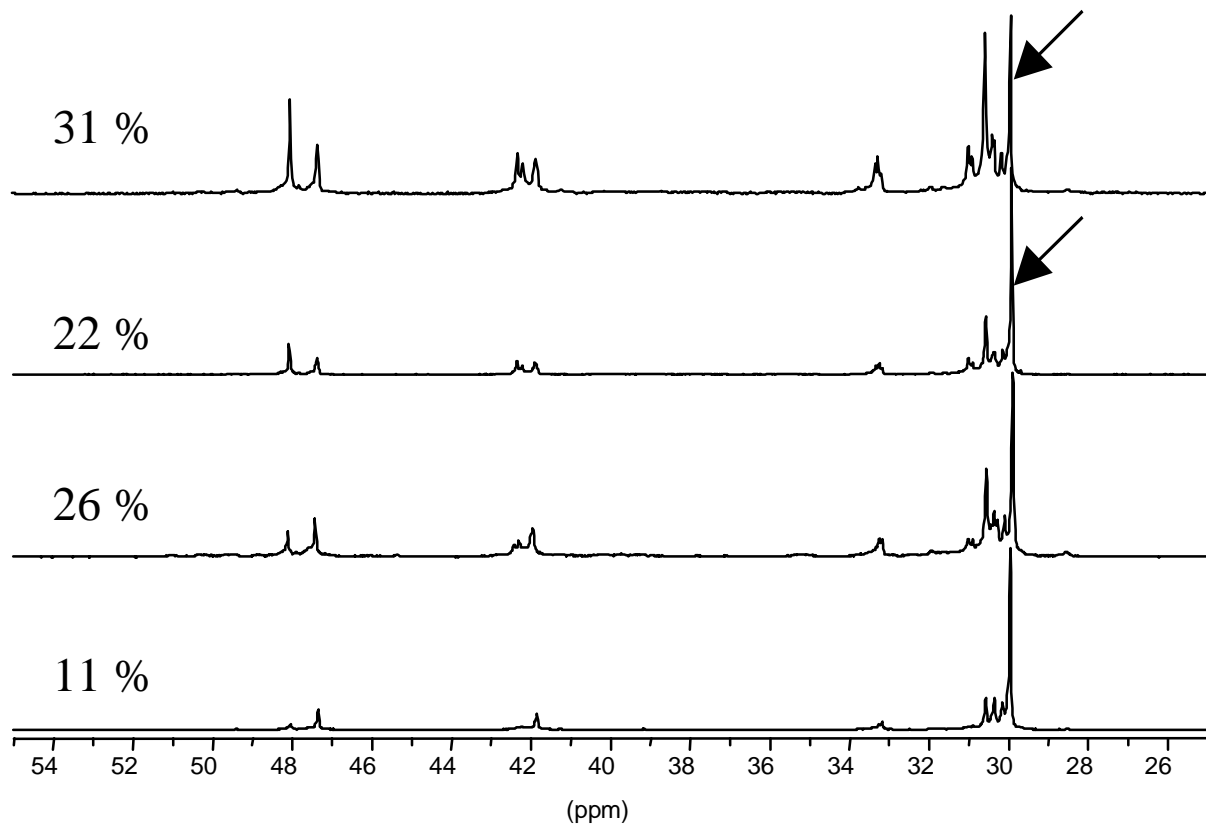


Abbildung 5.2: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren unterschiedlicher Norborneneinbaurate ($X_N = 11, 26, 22, 31 \text{ mol\%}$) hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Mit einem Pfeil gekennzeichnet ist das Signal bei 29,9 ppm der Kohlenstoffatome $\text{C}\delta^+\delta^+$ (EEEEE).

Die Copolymere, die mittels $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ gebildet wurden, weisen dieselbe Tendenz auf. Ein geringer Einbau von Norbornen ist gekoppelt mit der Bildung von Norbornenblöcken schon bei kleinen Einbauraten und gleichzeitigem Rückgang der Molmassen. In Abbildung 5.2 sieht man auch noch bei relativ hohen Einbauraten das Signal für die Kohlenstoffatome $\text{C}\delta^+\delta^+$ der EEEEE Pentade, obwohl diese bei hohen Norborneneinbauraten nicht sehr wahrscheinlich ist (vergleiche mit ^{13}C -NMR Spektren in Kapitel 4 bei gleichen Einbauraten). Es wird eine scheinbar geringere Einbaurate bei höheren Molanteilen erhalten, z.B. bei einem Molanteil von $x_N = 0,91$ im Ansatz nur eine Einbaurate von $X_N = 0,22$ erhalten, während bei $x_N = 0,80$ $X_N = 0,26$. Beide NMR Spektren sind in Abbildung 5.2

dargestellt. Im Spektrum mit der höheren Einbaurrate von 26 % sind mehr isolierte als alternierende Norborneneinheiten zu sehen als im Spektrum mit einer Einbaurrate von 22 %.

Im Folgenden werden die Copolymerisationsdiagramme vorgestellt, in denen man die unterschiedliche Tendenz der Metallocene abschätzen kann, Norbornen in das Polymer einzubauen. Für $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurde keine Abhängigkeit der Einbaurrate in Bezug auf die Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration im Ansatz gefunden (Abbildung 5.3). Auch die Mikrostruktur ändert sich nicht mit der Monomerkonzentration, sondern ist nur vom Monomerverhältnis abhängig.

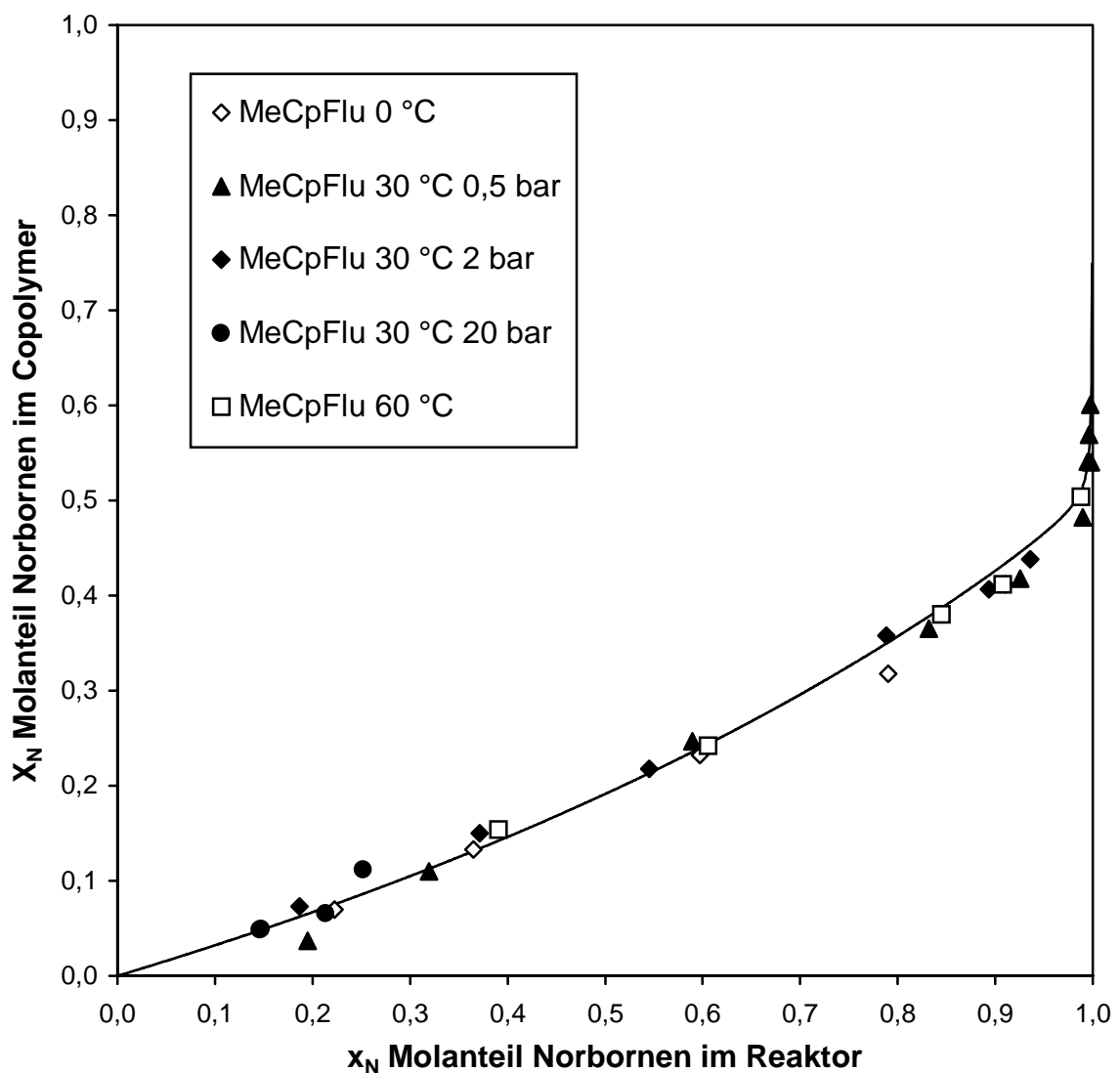


Abbildung 5.3: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu/MAO bei 0 °C, 30 °C und 60 °C, $[E] = 0,008 - 2,768 \text{ mol/l}$ in Toluol. (Linie gibt die Anpassung nach MK1 wieder; 0,5 bar Ethen bei 30 °C = 0,059 mol/l; 2 bar Ethen bei 30 °C = 0,237 mol/l; 20 bar Ethen bei 30 °C = 2,768 mol/l.)

Die in den Copolymerisationsdiagrammen enthaltenen Ausgleichskurven geben die mittels statistischen Modellen berechneten Zusammensetzungen wieder (s. Kapitel 5.2 und 5.3). Da die Polymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $\text{meso}-[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ und $\text{meso}-[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, keine monomodalen Molekulargewichtsverteilungen liefern, wurden für diese Copolymerisationen keine Ausgleichskurven berechnet.

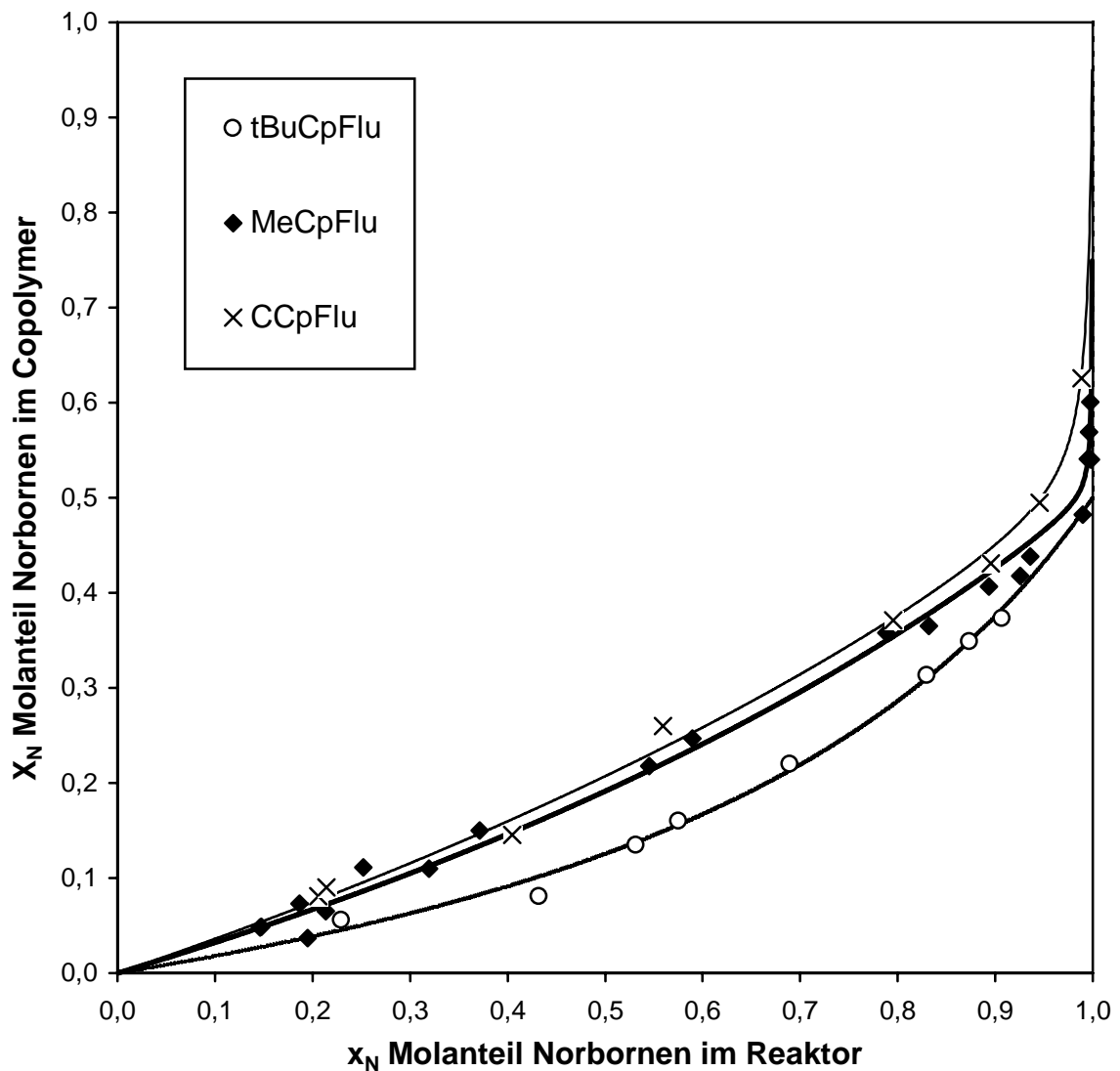


Abbildung 5.4: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit $t\text{BuCpFlu/MAO}$ (○), MeCpFlu/MAO (◆) und CCpFlu/MAO (×) bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol. (Linien geben die Anpassungen an die jeweiligen Modelle wieder.)

Das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut Norbornen von den hier untersuchten Systemen am besten ein, gefolgt vom $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Es werden Einbauraten bis etwa 65 mol% gebildet. Mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wird, wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, ein maximal alternierendes Copolymer erreicht. $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut Norbornen etwas weniger gut ein. $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und die

meso-Verbindungen bauen sehr schlecht ein. Für $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden Versuchswiederholungen mit dem gleichen Molanteil in Ansatz durchgeführt, die zeigen, daß die Zusammensetzung, obwohl es sich um Polymergemische handelt, mit $X_N \pm 2\%$ reproduziert werden können (s. Abbildung 5.5). Kleine Schwankungen der Molanteile im Ansatz sind in der Versuchsdurchführung zu suchen, da bei gleicher Volumendosierung mit Norbornenstammlösung unterschiedlicher Konzentrationen gearbeitet wurde.

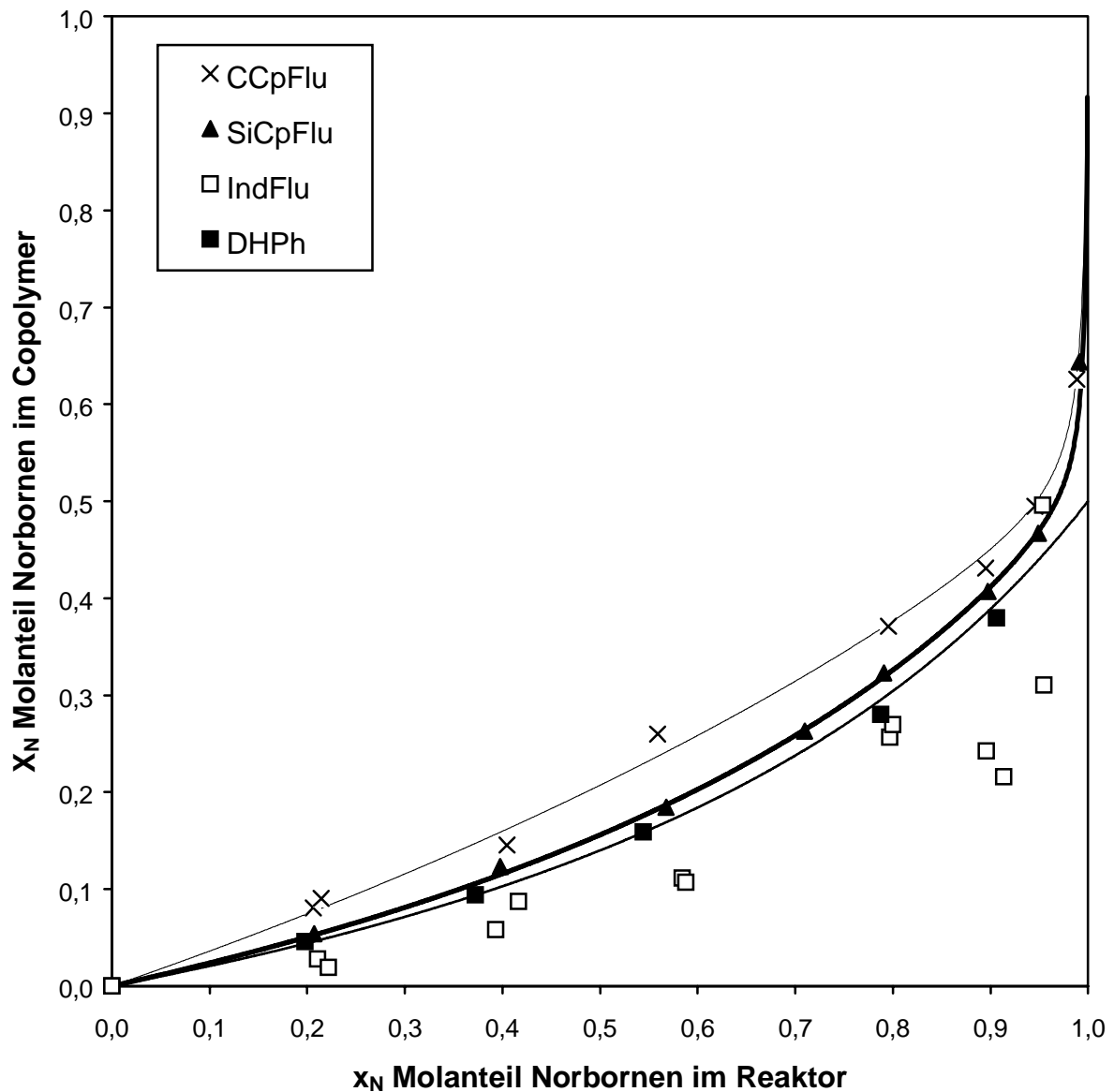


Abbildung 5.5: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit CCpFlu/MAO (x), SiCpFlu/MAO (▲), DHPH/MAO (■) und IndFlu/MAO (□) bei 30 °C in Toluol. (Linien geben die Anpassungen an die jeweiligen Modelle wieder.)

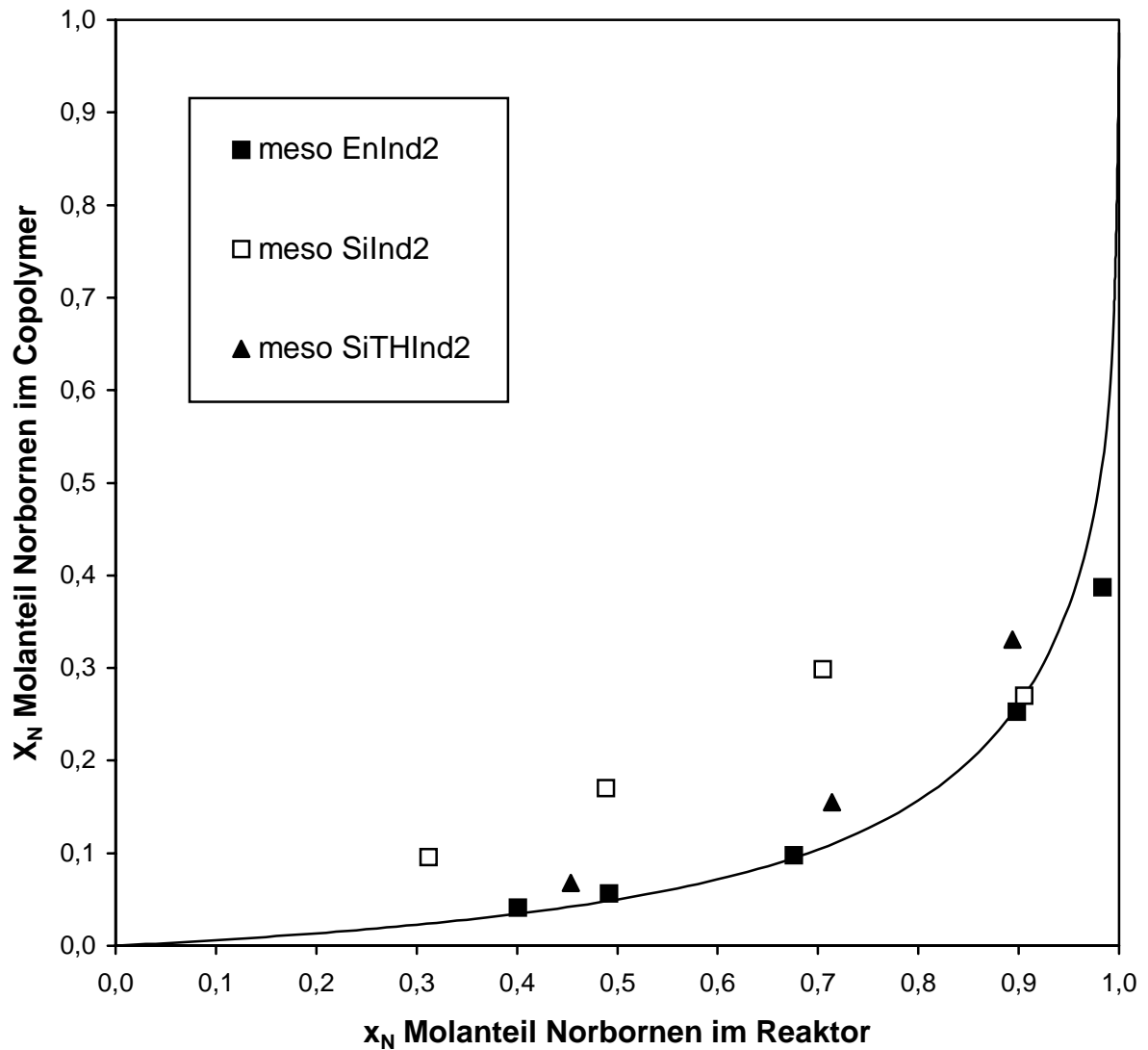


Abbildung 5.6: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit meso SiInd₂/MAO (□), meso EnInd₂/MAO (■) und meso SiTHInd₂/MAO (▲) bei 30 °C in Toluol. (Linie gibt die Anpassung an MK1 wieder.)

Im Vergleich zu dem Katalysatorsystem [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO bauen nur [Me₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂/MAO und [MeCH(Cp)₂]ZrCl₂/MAO Norbornen besser ein.^{41, 42, 43, 58} Fink et al.⁸¹ untersuchte die Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei T_P = 70 °C und hohen Monomerkonzentrationen bis [E] = 11 mol/l und fand höhere Einbauraten bei gleichen Molanteilen in Ansatz als bei T_P = 30 °C. Mit Cyclopentadienyl-Amido-Systeme konnten alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt werden.^{68, 72} Diese Systeme bauen Norbornen etwas besser ein als [Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂, es werden allerdings nur ataktische bis schwach diisotaktische Copolymere gebildet, die nicht teilkristallin sind. Von der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit verbrückten Bisfluorenyl-Systemen ist bekannt, daß Norbornen nur sehr schlecht insertiert, da der sterische Anspruch des Ligandensystems eine Anlagerung erschwert.⁸²

Des weiteren werden zum Vergleich der Mikrostrukturen die norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE der Copolymere, die mit unterschiedlichen Metallocenen hergestellt wurden, nach Kapitel 4 bei Einbauraten von 25 % und 48 % bestimmt und in Abbildung 5.7 dargestellt. Man sieht sehr deutlich, daß das mittels *meso*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ hergestellte Copolymer bei einer Einbaurate von 25 % schon 2,5 % ENN/NNE enthält, dies liegt in der gleichen Größenordnung wie bei dem Copolymer, das mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurde. Der Blockanteil der Copolymere, die mit dem silylverbrückten Cyclopentadienyl-Fluorenyl-System [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, ist immer etwas geringer als der der mit dem isopropylidenverbrückten System [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellten Copolymere. Die Copolymere, die mit [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, sind bei Einbauraten unter 40 mol% noch streng alternierend. Bei einer Einbaurate von 48 % enthalten sie aber einen deutlichen Anteil an Blöcken.

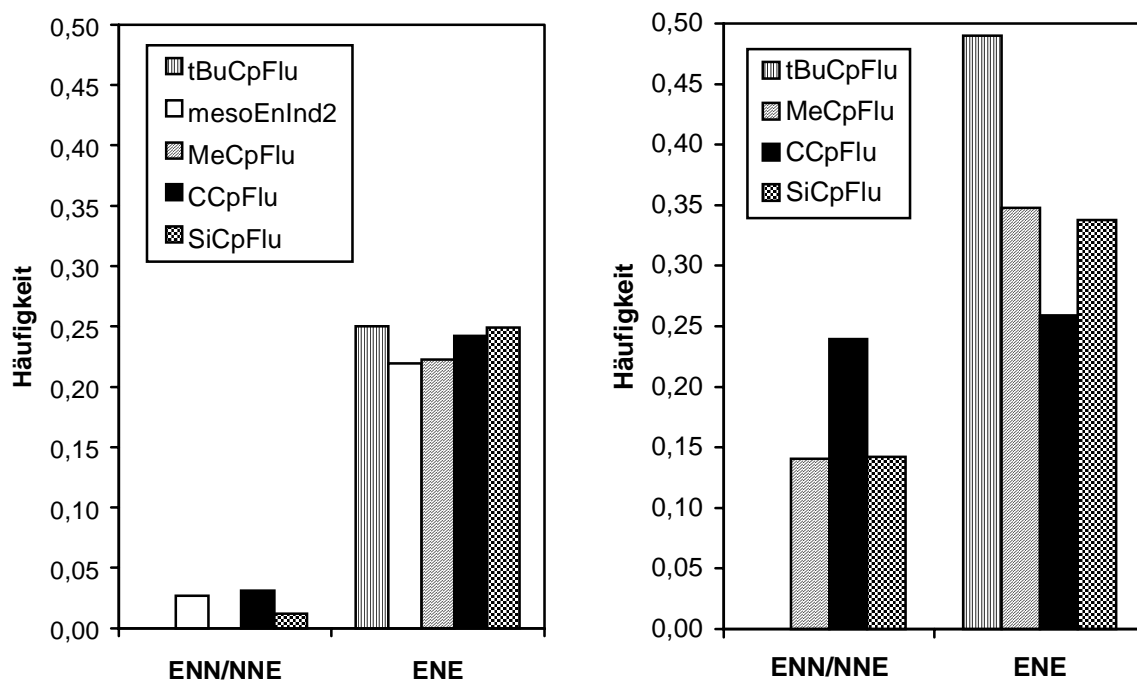


Abbildung 5.7: Vergleich der norbornenzentrierten Triaden ENN/NNE und ENE von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit $X_N = \sim 25\%$ (links) und $X_N = \sim 48\%$ (rechts) Norbornen im Polymer, die mit den unterschiedlichen Metallocenen hergestellt wurden. (Die Triadenverteilung des mit [Me₂C(3-*t*BuCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellten Copolymers bei $X_N = 48\%$ wurde nur theoretisch berechnet und zum Vergleich abgebildet.)

5.1.3 Molmassen

Das physikalische und mechanische Verhalten von linearen Polymeren steht in einem charakteristischen Zusammenhang mit der relativen Molmasse. So besitzen Polymere erst ab einer bestimmten Molekülmasse hinreichend gute mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und hohe Dehnung bis zum Bruch, um technischen Ansprüchen zu genügen. Neben der Molmasse bestimmt auch die Molmassenverteilung die Polymereigenschaften. Diese wird durch die Art des Katalysators und die Abbruch- und Wachstumsreaktionen bestimmt. Durch homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte Polymere weisen eine Verteilung von $M_w/M_n \approx 2$ auf.^{4, 83, 84, 85, 86, 87}

Außerdem wird die Molmasse durch die Polymerisationstemperatur beeinflusst; bei höheren Polymerisationstemperaturen sinkt sie. Die Bestimmung der Molekülmasse erfolgt nach verschiedenen Methoden, wobei meistens die Knäuelgröße detektiert wird und dann mit Hilfe von Kalibrierungen die Molmasse berechnet werden kann.

Die intrinsische Viskosität und die Molmassen der Copolymere wurden mittels Viskosimetrie in Dekalin bei 135 °C bestimmt. Die Molmassen wurden mit den Mark-Houwink-Konstanten für Polyethen berechnet. Des Weiteren wurden Polydispersitäten und Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135 °C bestimmt, die mit Mark-Houwink-Konstanten für Polyethen berechnet wurden. Die Molmassen des Polynorbornens wurden mit Mark-Houwink-Konstanten für PS berechnet. Die oft sehr schmalen Molmassenverteilungen liegen in der Art der Detektion begründet und sind kein Hinweis auf eine lebende Polymerisation.

Da teilkristalline, alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere unter diesen Bedingungen nicht vollständig gelöst werden konnten, geben die Werte für diese Polymere nur die untere Grenze der Molmasse an. Beide Methoden geben die wahren Molmassen nicht wieder, da keine Mark-Houwink-Konstanten für die Copolymere bekannt sind. Solange es sich nicht um Polymergemische handelt, sind die Werte der Viskosimetrie genauer. Deshalb wurden sie in den folgenden Abbildungen dargestellt.

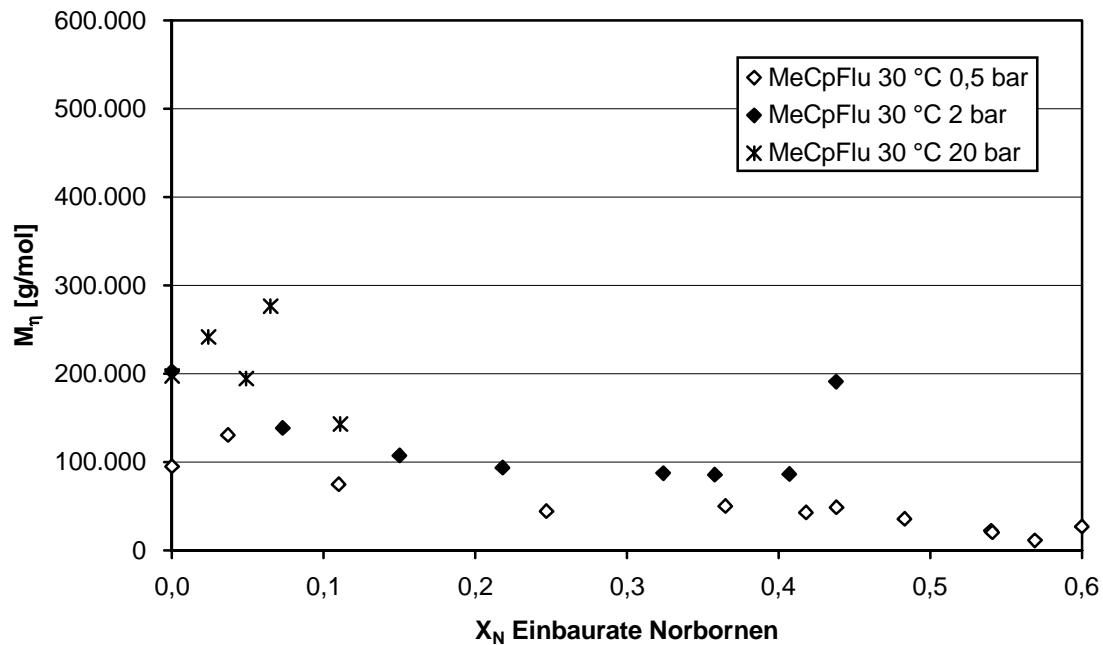


Abbildung 5.8: Molmassen in Abhängigkeit der Norborneneinbaurrate bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, die bei verschiedenen Ethenkonzentrationen im Ansatz mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden. (0,5 bar = 0,058 mol/l; 2 bar = 0,237 mol/l; 20 bar = 2,768 mol/l.)

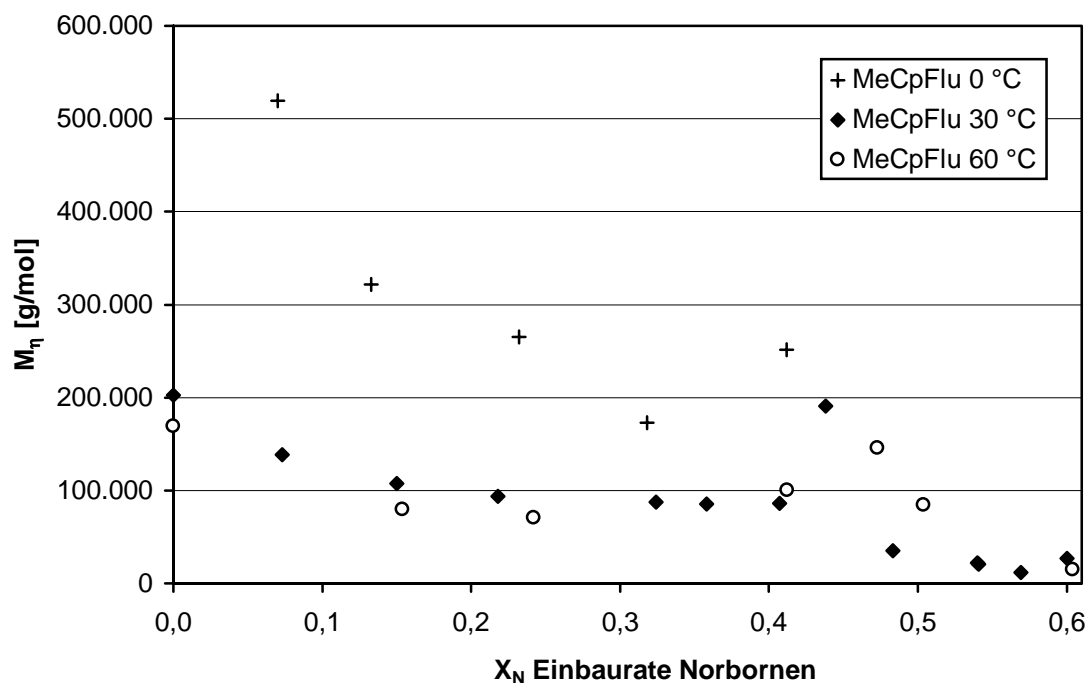


Abbildung 5.9: Molmassen in Abhängigkeit der Norborneneinbaurrate bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, die bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit MeCpFlu/MAO in Toluol hergestellt wurden. ($T_P = 0$ °C, 30 °C und 60 °C, $[E] = 0,008 - 0,391$ mol/l.)

Die Abbildung 5.8 zeigt die Molmassen von Copolymeren, die bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C hergestellt wurden. Die Molmassen der Copolymere, die bei kleineren Monomerkonzentrationen hergestellt wurden, sind etwas geringer. Die Molmassen der Copolymere, die bei hohen Ethendrücken hergestellt wurden, wurden nur mittels GPC bestimmt. In Abbildung 5.9 werden die Molmassen von Polymeren, die bei 0, 30 und 60 °C mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, gezeigt. Die Copolymere, die bei 0 °C hergestellt wurden, haben ein deutlich höheres Molekulargewicht als diejenigen, welche bei 30 und 60 °C hergestellt wurden. Es fällt weiter auf, daß die Molmassen erst mit steigender Norborneneinbaute sinken, aber dann bei zirka $X_{\text{N}} = 40 \text{ mol}\%$ ein zweites Maximum durchlaufen. Dies kann nur so erklärt werden, daß die Berechnung der Molmassen mit Mark-Houwink-Konstanten für Polyethen fehlerbehaftet ist, da dieser Copolymere bereits einen Norbornenmassenanteil von 70 w% besitzen. Fink et al. berichtet sogar von steigenden Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere über den gesamten Einbauratenbereich.⁸⁸

Die Abbildung 5.10 und die Abbildung 5.11 stellen die Molmassen von Ethen/Norbornen-Copolymeren unterschiedlicher Einbauraten dar, die mit verschiedenen Metallocenen bei 30 °C hergestellt wurden.

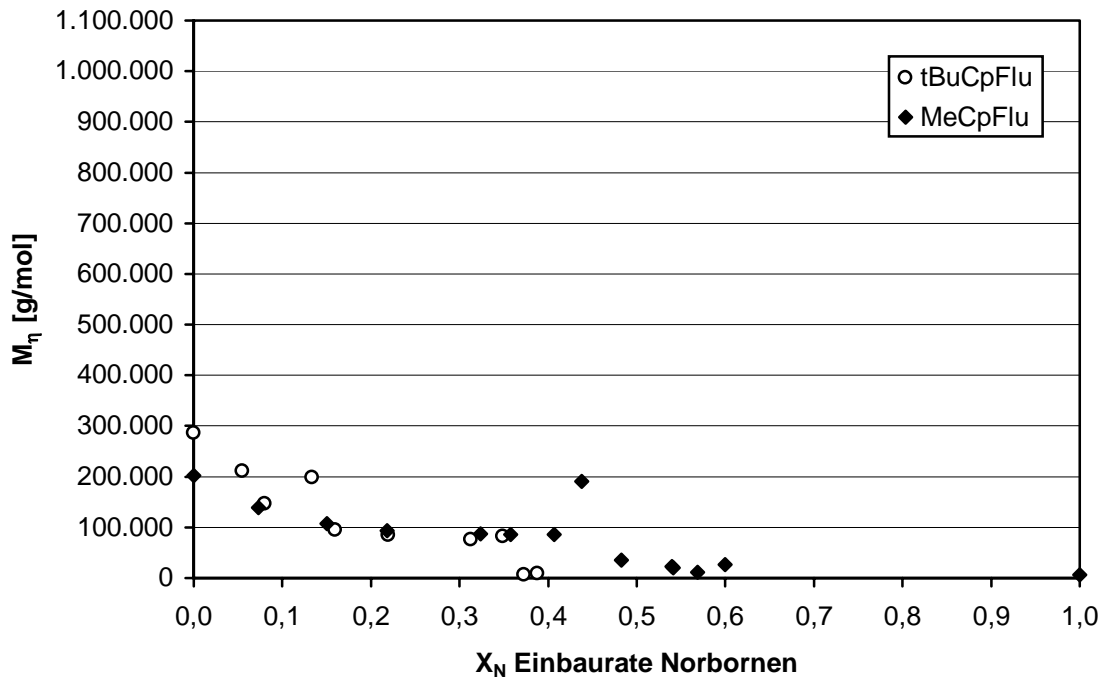


Abbildung 5.10: Molmassen in Abhängigkeit der Norborneneinbaurrate bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bzw. tBuCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden ($[E] = 0 - 0,237 \text{ mol/l}$).

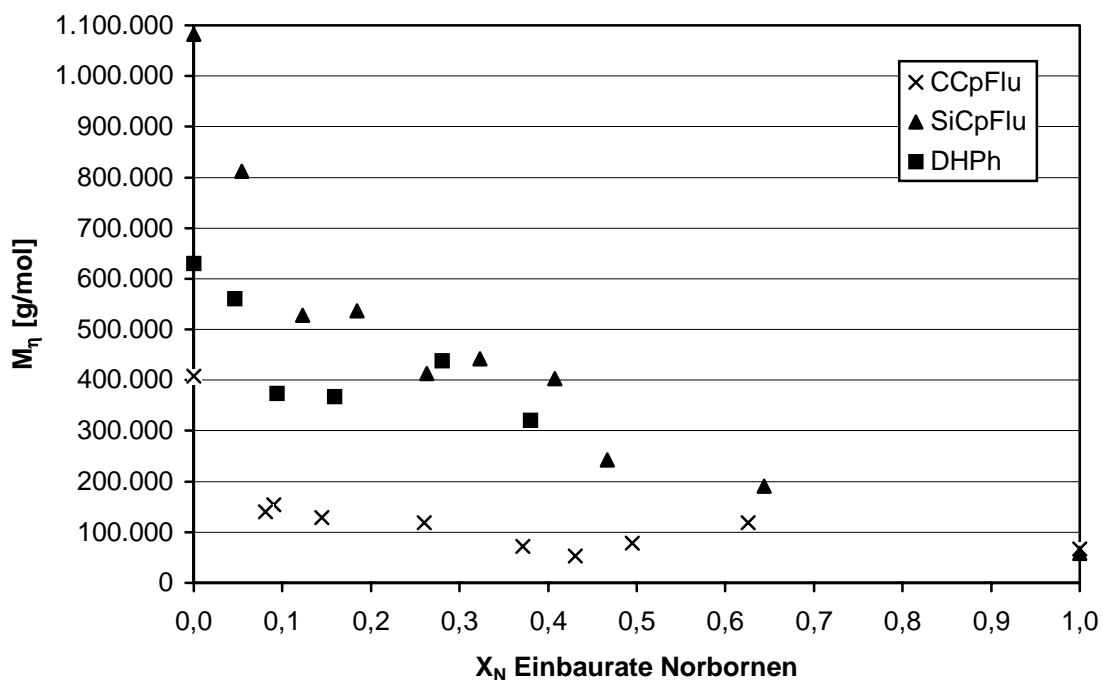


Abbildung 5.11: Molmassen in Abhängigkeit der Norborneneinbaurrate bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit CCpFlu/MAO, SiCpFlu/MAO bzw. DHPH/MAO in Toluol bei 30 °C hergestellt wurden ($[E] = 0 - 0,237 \text{ mol/l}$).

Die Molmassen der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bzw. $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere sind mit 900.000 bis 200.000 g/mol sehr viel höher als die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten, die ungefähr im Größenbereich um 100.000 g/mol liegen. Die Molmassen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere sinken ab Einbauraten von 35 % unter 10.000 g/mol, wohingegen die Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, noch ungefähr ein Molekulargewicht von 50.000 g/mol besitzen. Mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ konnte kein und mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nur Spuren eines niedermolekularen Homopoly-norbornen gebildet werden. Mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ergaben sich in geringer Aktivität Polynorbornene mit Molmassen um 60.000 g/mol.

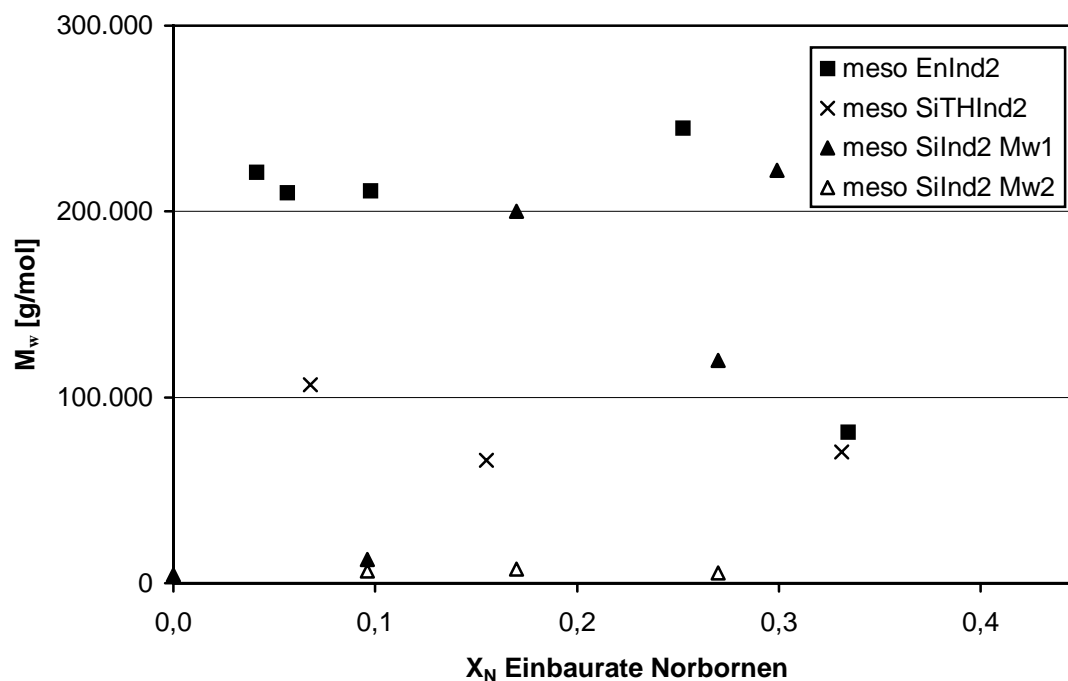


Abbildung 5.12: Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit den meso-Verbindungen meso SiInd₂, meso EnInd₂ und meso SiTHInd₂ bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Einbaurate. Für die Copolymere, die mit meso SiInd₂ hergestellt wurden, konnte der niedermolekulare (M_{w2}) und der hochmolekulare Anteil (M_{w1}) bestimmt werden.

In der Abbildung 5.12 sind die Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere zu sehen, die mit den meso-Verbindungen bei 30 °C hergestellt wurden. Außer denen, die mit meso-[En(Ind)₂] ZrCl_2 hergestellt wurden, stellen diese Copolymere Polymergemische dar; wie aus den Tabellen 5.13 bis 5.15 ersichtlich, sind die Polydispersitäten zum Teil sehr viel

größer als 2. Die mit dem *meso*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ hergestellten Polymergemische wurden genauer untersucht. Das Chromatogramm der GPC-Messung mit Lichtstreuverdampfungsdetektor zeigt deutlich die bimodale Verteilung (s. Abbildung 5.13). Werden die beiden Polymerspezies getrennt integriert, so ergeben sich zwei Molmassen M_{w1} und M_{w2} , die jeweils eng verteilt sind.



Abbildung 5.13: Chromatogramm des Copolymers #161 ($X_N = 9,6 \%$) mit Lichtstreuverdampfungsdetektion, hergestellt mit *meso*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ bei 30 °C in Toluol.

Das gleiche Polymergemisch wurde auch am IPF Dresden mit einem Brechungsindexdetektor vermessen.^v Da sich der Brechungsindex nicht nur mit der Menge an gelösten Polymer, sondern im Falle von Ethen/Norbornen-Copolymeren auch mit dem Norbornengehalt ändert, kann mit dieser Detektion die chemische Einheitlichkeit untersucht werden. Das Chromatogramm in Abbildung 5.14 zeigt die Bimodalität der Polymerprobe bezüglich ihrer Molmassen, außerdem unterscheiden sich die Flächen der separierten Polymerspezies von denen mit Lichtstreuverdampfungsdetektion. Die Ursache dafür ist in einer unterschiedlichen chemischen Struktur der separierten Spezies zu suchen. Es handelt sich um ein niedermolekulares, eher norbornenreiches Copolymer mit M_{w2} und ein höher molekulares,

^v An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich für die GPC-Messungen mit Brechungsindexdetektion von Herrn D. Voigt, IPF Dresden bedanken.

ethenreiches mit M_{w1} . Es müssen zwei unterschiedliche aktive Katalysatorspezies während der Polymerisation vorliegen, die sich bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unterschiedlich verhalten und so zwei Polymerspezies bilden.

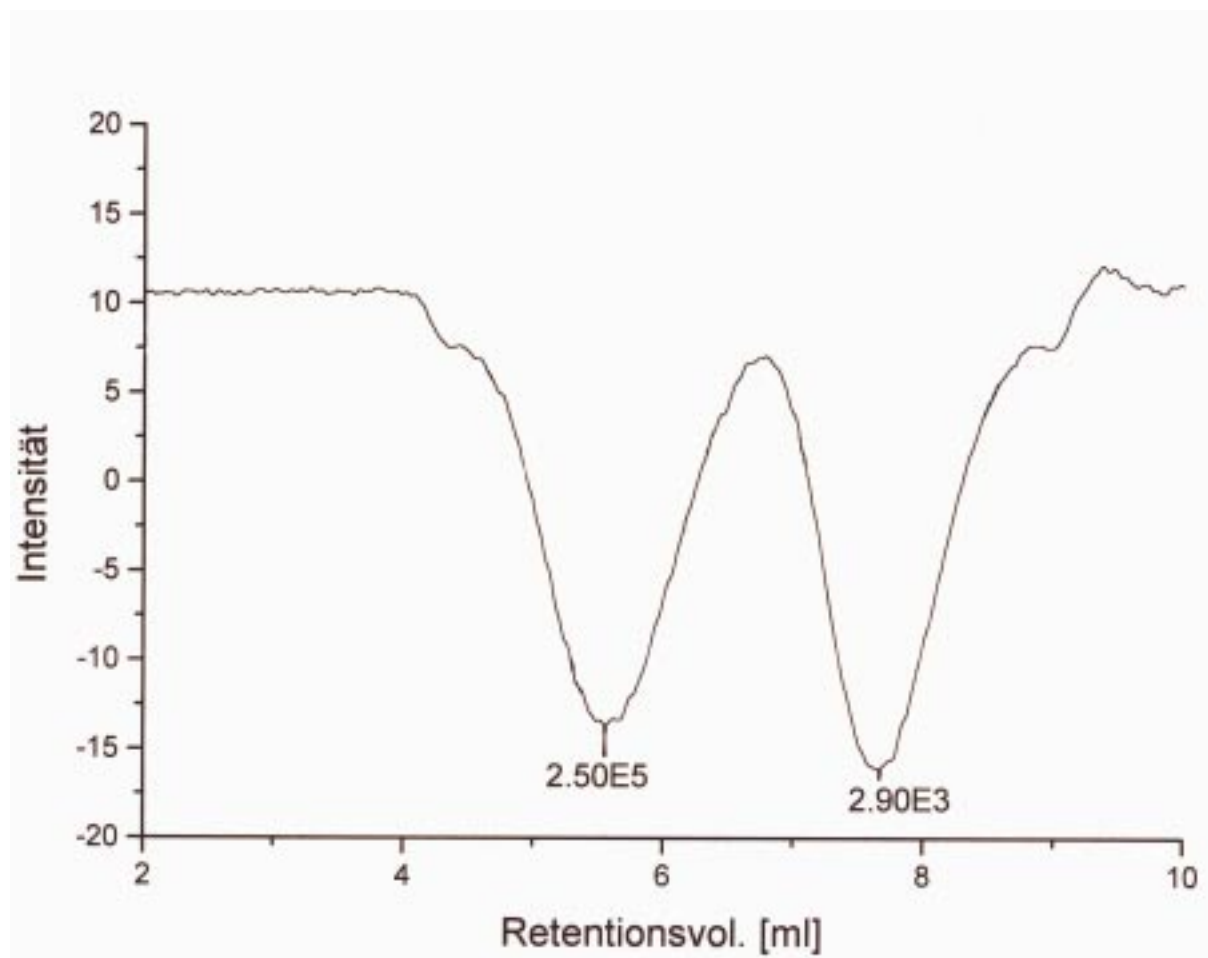


Abbildung 5.14: Chromatogramm des Copolymers #161 ($X_N = 9,6\%$) mit Brechungsindexdetektion, hergestellt mit $meso$ -[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ bei 30 °C in Toluol.

Der Katalysator $meso$ -[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ enthielt von Anfang an einen geringen Teil der rac -Form (~2 %), die für die Copolymerisation sehr viel aktiver ist. Schon für die Propenpolymerisation und die Ethen/Propen-Copolymerisation ist die rac -Form etwa 20 bis 50 mal aktiver als die $meso$ -Form. Zudem sind die Molmassen der durch die $meso$ -Verbindungen hergestellten Homo- und Copolymere mit einigen 1.000 g/mol sehr gering.⁸⁹ Auch die Copolymere, die mit $meso$ -[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂ hergestellt wurden, besitzen eine breite Verteilung und eine geringe Molmasse, obwohl diese Verbindung in einer Reinheit von 99,9 % vorlagen. Die Copolymere, die mit $meso$ -[En(Ind)₂]ZrCl₂ ($meso$: rac = 99,8 : 0,2) hergestellt wurden, sind dagegen monomodal mit Molmassen um 200.000 g/mol.

Ein anderer Grund könnte im Falle der *meso*-Verbindungen in einer Umlagerung von der *meso*-Form in die *rac*-Form des Metallocens durch Licht- oder Lösungsmiteleinfluß liegen. Schauwienold beobachtete trotz Lichtausschluß eine Beschleunigung der Propenpolymerisation mit *meso*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂.⁸⁹ Da sowohl die Katalysatorlösungen im Dunklen aufbewahrt als auch die Polymerisationen unter Lichtausschluß durchgeführt wurden, kann eine Umlagerung nicht lichtinduziert sein.¹⁸ *rac/meso*-Isomerisierungen können auch ohne Einfluß von Licht, sondern in Abhängigkeit vom Lösungsmittel oder vom Gegenions stattfinden. Dabei dissoziiert die Bindung zwischen einem Cyclopentadienylring oder Analogem und dem Metallatom, während dieses über das Lösungsmittel oder das Gegenion stabilisiert wird. Der Cyclopentadienylring lagert um und bildet wieder eine erneute Verknüpfung mit dem Zentralmetallatom.^{19,20}

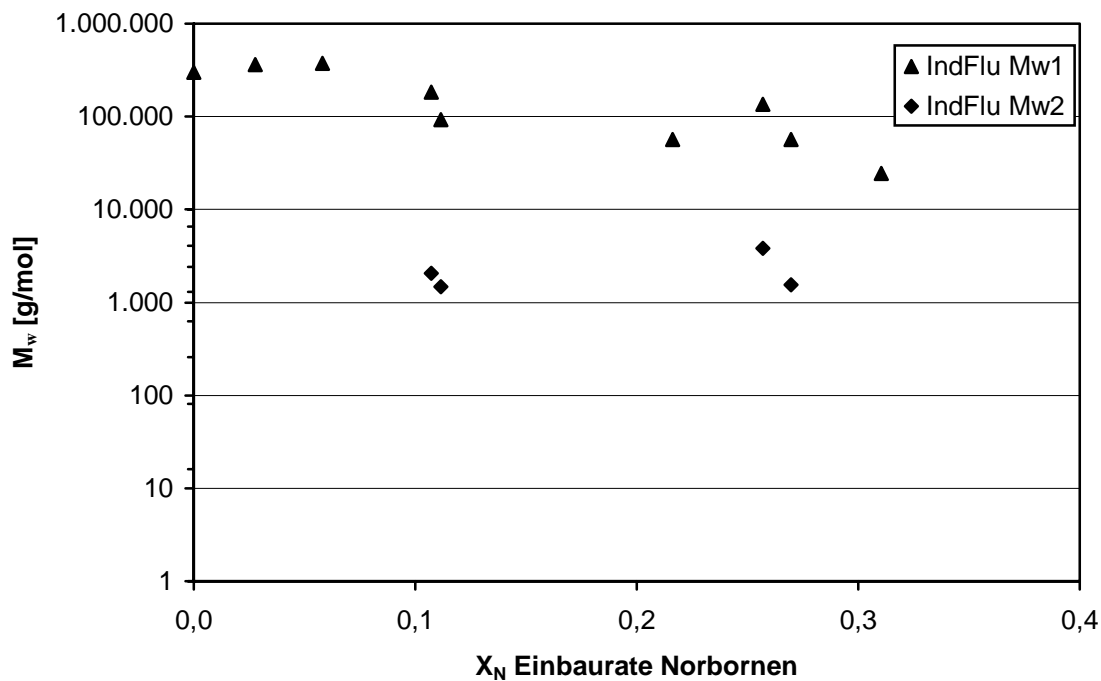


Abbildung 5.15: Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit IndFlu/MAO bei 30 °C in Toluol in Abhängigkeit der Einbaurate. Die Auftragung sowohl des niedermolekularen (M_{w2}) als auch des hochmolekularen Anteils (M_{w1}) des Polymergemisches erfolgte logarithmisch.

Auch bei den Copolymeren, die mit [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, handelt es sich meist um einen größeren Anteil höherer Masse M_{w1} (400.000 bis 50.000 g/mol je nach Einbaurate) und einen kleineren Teil geringerer Masse M_{w2} (10.000 bis 1.000 g/mol) (s. Abbildung 5.15). Diese Bimodalität kann nicht wie bei den *meso*-Verbindungen von Isomerisierungen herrühren, da bei Umlagerung das gleiche System zurückgebildet würde. Es

handelt sich auch nicht um Verunreinigungen des Katalysators, da andere Olefinpolymerisationen (Ethen, Propen, 4-Methylpenten, 3-Methylbuten, s. Kapitel 7, 8, 9) nicht zu Polymergemischen führten. Der Grund muß viel mehr in der Art des Comonomers Norbornen zu suchen sein. So könnte Norbornen die Bindungsstruktur des Ligandensystems aufbrechen, so daß z.B. die Koordination von η^5 auf η^3 oder η^1 reduziert oder ein Cyclopentadienylanalogon ganz vom Zirkon gelöst wird.⁹⁰ Bei hohen Norbornenüberschüssen im Ansatz scheint das System diesem Anspruch durch Zerstörung oder Umstrukturierung des Katalysators auszuweichen. Die Folge sind Polymergemische und niedermolekulare Verbindungen.

5.1.4 Glasübergangstemperaturen

Die Einbaurrate der Copolymere läßt sich auch über ihre Glasübergangstemperaturen bestimmen. Dies ist insbesondere für unlösliche Copolymere und auch bei Polymergemischen sehr interessant. Die Glasübergangstemperaturen der Ethen/Norbornen-Copolymere steigen mit zunehmendem Norbornengehalt an. Trägt man die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Comonomer auf, ergibt sich nach Fox eine Gerade.⁹¹

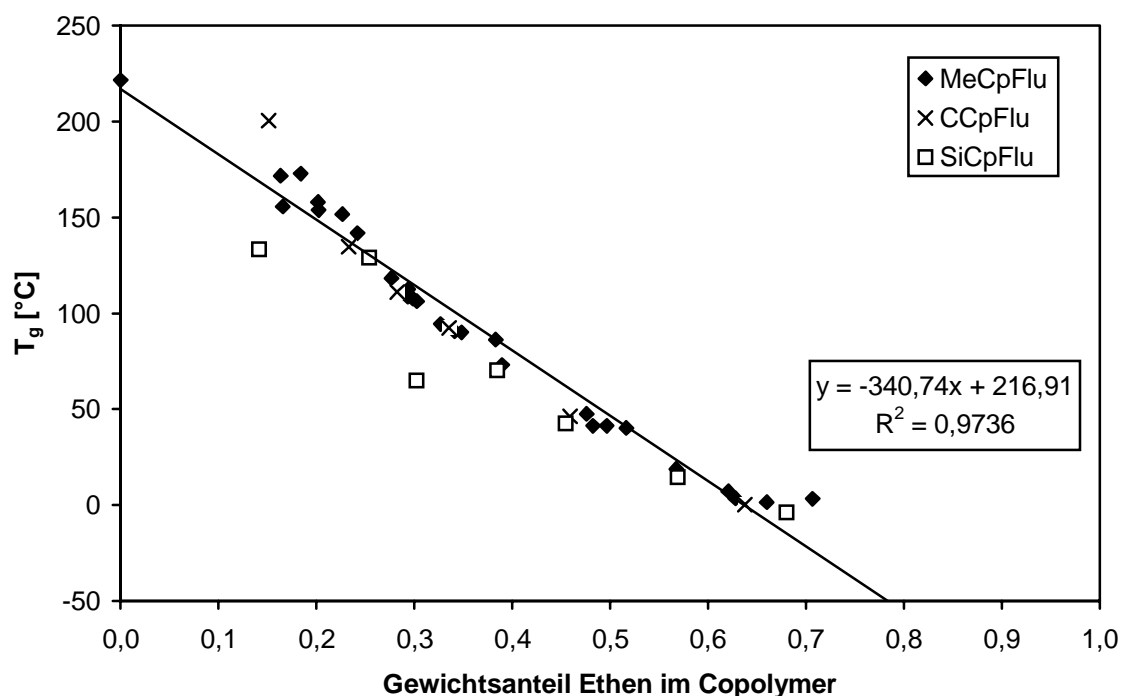


Abbildung 5.16: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Ethengewichtsanteils bei Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit MeCpFlu, CCpFlu und SiCpFlu in Toluol. Die Ausgleichsgerade wurde für die Copolymere bestimmt, die mit MeCpFlu hergestellt wurden.

Es wurde die Ausgleichsgerade für die Ethen/Norbornen-Copolymere bestimmt, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, da von diesen die meisten Werte vorlagen. Diese Geradengleichung stimmt sehr gut mit den Werten der Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, überein ($y = -354,41 x + 216,78$).⁶⁴ Mit Ermittlung der Geradengleichung können auch Einbauraten von Copolymeren bestimmt werden, die über die NMR-Spektroskopie nicht charakterisiert werden können.

Die schwer zu detektierenden Glasübergangspunkte der Homopolymere ergeben sich im Falle des Polyethens zu $T_g = -134 \text{ °C}$ (im Vergleich zu -130 °C)⁹¹ und im Falle des Polynorbornens zu $T_g = 221 \text{ °C}$. Von einem niedermolekularen Polynorbornen, welches mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, konnte ein Glasübergangspunkt von $T_g = 222 \text{ °C}$ bestimmt werden. Ein unlösliches, maximal alternierendes Copolymer mit einem Molanteil $X_N = 0,50$ (Ethengewichtsanteil 0,23) hat somit einen Glasübergangspunkt $T_g = 139 \text{ °C}$. Auch die Glasübergangspunkte der Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, können mit dieser Geraden beschrieben werden; allein der Glaspunkt des Copolymers mit der höchsten Einbaurate von 63 % weicht sehr stark ab. Die Werte für die Polymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, streuen dagegen sehr stark. Die Glasübergangstemperaturen bei kleinen Norbornenanteilen, die eine hohe Kristallinität aufwiesen ($w_E = 1 - 0,6$) liegen etwas oberhalb der Geraden.

Da es sich um Polymergemische handelt, wurden die Glasübergangstemperaturen der Polymere, die mit den *meso*-Verbindungen und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, nicht aufgetragen. Es zeigt sich bei den mit diesen Katalysatoren hergestellten Copolymeren eine Differenz der Einbauraten, die mittels der ¹³C-NMR Spektroskopie bzw. über die Geradengleichung der Glasübergangstemperaturen bestimmt wurden. Die über die Glasübergänge bestimmte Einbaurate ist immer größer als die NMR-spektroskopisch bestimmte.

5.1.5 Schmelztemperaturen: kristalline, ethenreiche Copolymere

Die Copolymere mit kleinen Einbauraten weisen noch Schmelzpunkte kristalliner Polyethenbereiche auf. Die Kristallinität α dieser Proben berechnet sich nach der Beziehung⁹²:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{real}}}{\Delta H_{\text{ideal}}}$$

Dabei ist ΔH_{real} die bestimmte Schmelzenthalpie und ΔH_{ideal} die Schmelzenthalpie von vollständig kristallinem Polyethen ($T_m = 139 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta H_{\text{ideal}} = 293 \text{ J/g}$).⁹¹

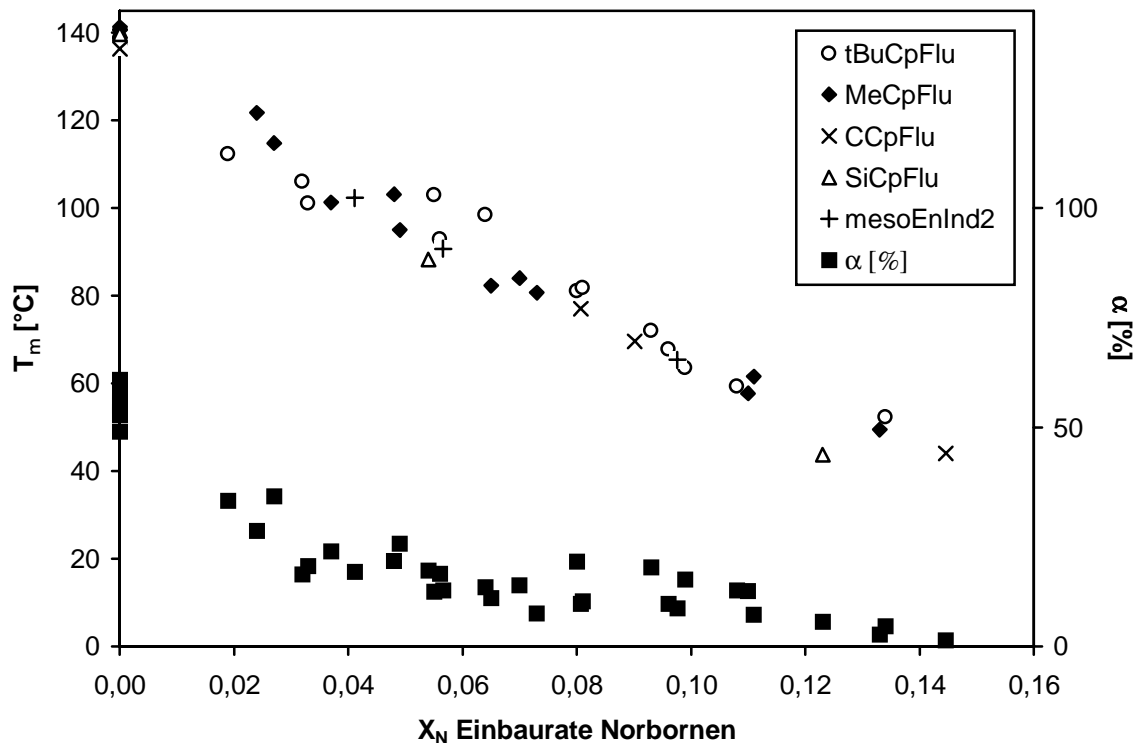


Abbildung 5.17: Schmelzpunkte T_m (linke Achse) und Kristallinität α (rechte Achse) der Ethen/Norbornen-Copolymere im Bereich kleiner Einbauraten.

Die Schmelzpunkte der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit unterschiedlichen Metallocenen hergestellt wurden, sinken mit Erhöhung des Norbornengehaltes und unterscheiden sich bei gleichem Einbau kaum. Die Schmelzpunkte der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere liegen bis zu einer Einbaurate von 3 % etwas oberhalb, mit höherer Einbaurate etwas unterhalb der Schmelzpunkte der mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere. Ab einer Einbaurate von 15 % sind die Copolymere vollständig amorph. Ethen/Hexen-Copolymere besitzen noch Schmelzpunkte bis zu einer Einbaurate von 20 %.⁹³ Dies kann mit einem geringeren Platzbedarf des Hexens und der damit geringeren Störung erklärt werden.

Die Kristallisationstemperaturen T_k liegen bei Aufheiz- und Abkühlraten von 20 K/min etwa 30 $^\circ\text{C}$ unter den Schmelztemperaturen und zeigen die selbe Abhängigkeit. Die Kristallinität sinkt mit abnehmender Schmelztemperatur. Es gibt keine ersichtlichen Unterschiede zwischen den Kristallinitäten der Copolymere, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden. Deshalb wurden sich auch in der Abbildung 5.17 nicht unterschieden.

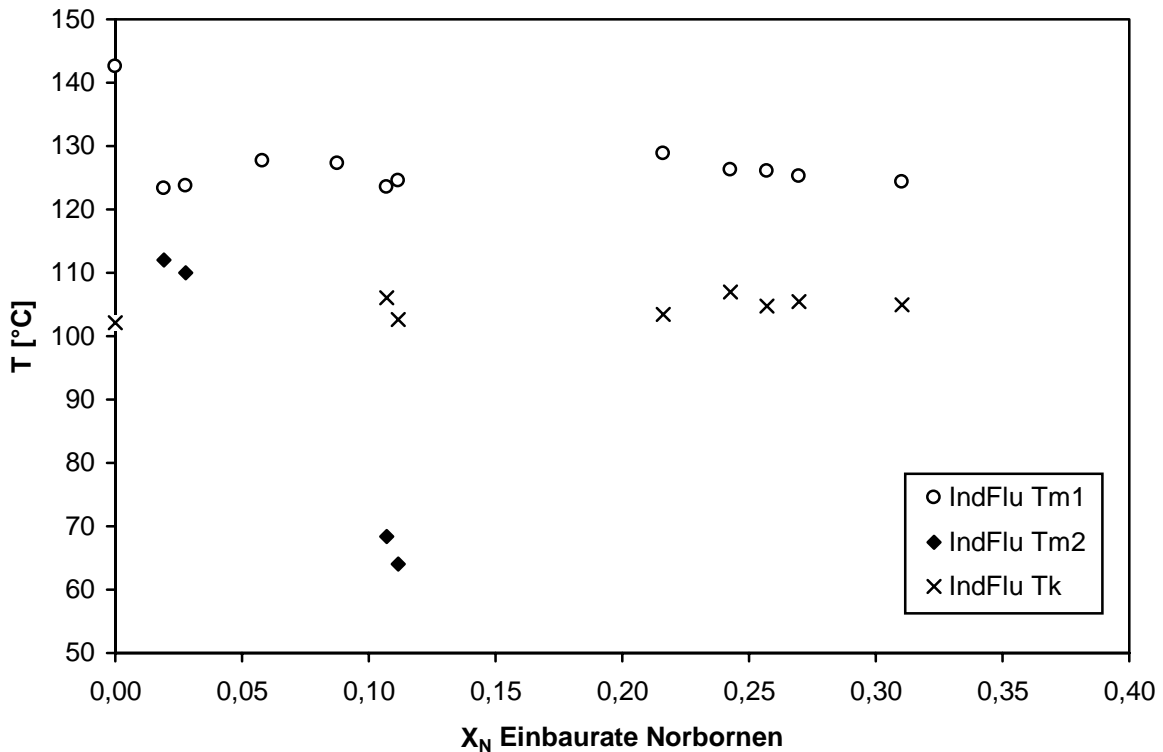


Abbildung 5.18: Schmelzpunkte (T_{m1} und T_{m2}) und Kristallisationspunkte (T_k) der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit IndFlu/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden.

Die Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, weisen manchmal zwei Schmelzpunkte auf (s. Abbildung 5.18). Der schon bei den Molmassen und Molmassenverteilungen gefundene Befund, daß es sich um Polymergemische handelt, wird durch die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen bestätigt. In fast allen Copolymeren tritt ein Schmelzpunkt T_{m1} bei zirka 125 °C auf, der auf ein sehr polyethen-ähnliches Copolymer hinweist. Zusätzlich konnten, analog den oben beschriebenen Copolymeren, Schmelzpunkte T_{m2} detektiert werden, die mit der Einbaurrate sinken und ab 11 % ganz verschwinden.

5.1.6 Schmelztemperaturen: kristalline, alternierende Copolymere

Stereoreguläre, erythrodiisotaktische alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere weisen einen schwach ausgeprägten Schmelzpunkt von bis zu 320 °C auf.^{40, 64, 67} Die geringe Kristallinität mit kleinen Schmelzenthalpien von bis zu 26 J/g läßt sich mit einer geordneten alternierenden Struktur erklären. Diese wird durch Ethenblöcke (ENEEN/NEENE; ENEEEN/NEEENE) und Norbornenblöcke (ENENNE/ENNENE) leichter gestört als andere kristalline Strukturen. Es sind immer zwei Monomereinheiten $(\text{EN})_n$ und nicht wie bei

Homopolymeren nur eine Einheit (E)_n an der kristallinen Struktur beteiligt. Vergleicht man die alternierenden Copolymere, die mit [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ bzw. [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, zeigt sich, daß die Schmelzpunkte bei Verwendung von [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ bei gleicher Einbaurrate bei tieferen Temperaturen auftreten. Zudem sind die Copolymere nur in einem Einbauratenbereich von 40 bis 47 % kristallin, im Vergleich zu Polymeren, die mit [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden und von 37 bis 50 % kristallin sind, ein kleinerer Bereich.

Tabelle 5.16: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit tBuCpFlu/MAO bzw. MeCpFlu in Toluol hergestellt wurden.

MeCpFlu:						tBuCpFlu:					
#	X _N	X _N	T _g	T _m	ΔH _m	#	X _N	X _N	T _g	T _m	ΔH _m
	(NMR) ^a	(T _g) ^b	[°C]	[°C]	[J/g]		(NMR) ^a	(T _g) ^b	[°C]	[°C]	[J/g]
211	0,380	0,36	94	-		D10	0,372	0,37	99	248	9
104	0,407	0,40	106	215 ^c		D14	0,378	0,38	100	235	6
260	0,412	0,40	108	226	3	D38	0,373	0,39	103	242	2
120	0,418	0,40	109	242	12	D3	n. l. ^e	0,39	103	255	60
259	n. d. ^d	0,42	113	251	16	D11	0,394	0,40	107	261	13
200	n. l. ^e	0,43	118	247	16	D12	0,390	0,40	107	260	16
202	0,438	0,44	118	243	10	D4	n. l. ^e	0,42	111	267	13
122	n. l. ^e	0,44	119	269	20	D45	n. l. ^e	0,42	114	273	18
111	n. l. ^e	0,46	124	276	12	D19	n. l. ^e	0,43	115	294	9
203	n. l. ^e	0,47	128	273	26	D13	n. l. ^e	0,44	118	300	14
123	0,483	0,53	142	-		D23	n. l. ^e	0,45	119	300	17
201	0,504	0,57	152	-		D18	n. l. ^e	0,49	130	316	4
						D50	n. l. ^e	0,49	131	323	12
						232	n. l. ^e	0,50	136	321	13

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c T_m nur in der 1. Aufheizkurve des DSC-Diagramms, ^d nicht detektiert, ^e nicht löslich.

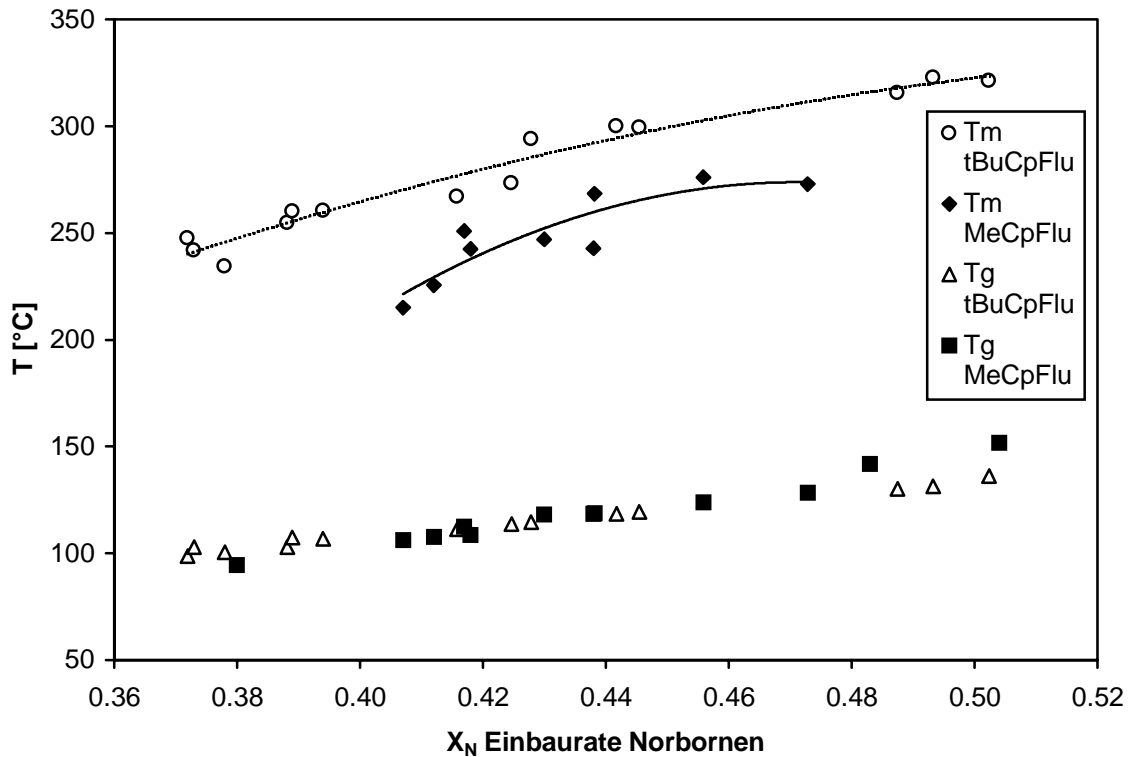


Abbildung 5.19: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere, hergestellt mit *t*BuCpFlu bzw. MeCpFlu, in Abhängigkeit von der Einbaurrate.

Es wurde keine Kristallinität bei den alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, detektiert, da keine Einbauraten über 40 % erhalten wurden.

Bei gleicher Einbaurrate ist der alternierende Anteil in den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ dargestellten Copolymeren kleiner als bei den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten und ab 48 % werden Norbornenblöcke im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert. Bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ist die Intensität der alternierenden Tetrade ENEN/NENE = 0,44 bei einer Einbaurrate von $X_N = 0,38$ und ENEN/NENE = 0,63 bei einer Einbaurrate von $X_N = 0,48$ und einem Norbornenblockanteil von ENN/NNE = 0,14. Dagegen ist bei Verwendung von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ die Intensität der alternierenden Tetrade ENEN/NENE = 0,56 bei einer Einbaurrate von $X_N = 0,38$ und ENEN/NENE = 0,92^{vi} bei einer Einbaurrate von $X_N = 0,48$. Die unterschiedlichen Schmelztemperaturen bei gleicher

^{vi} Die Häufigkeit wurde theoretisch aus den Copolymerisationsparametern berechnet und nicht aus den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt, da Copolymere mit dieser Einbaurrate unlöslich sind.

Einbaurrate liegt somit in der unterschiedlichen Mikrostruktur begründet. Ataktisch, alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere sind nicht teilkristallin.⁶⁸

5.1.7 Kristallisationsverhalten: Röntgenweitwinkelstreuung

Die Kristallinität der Ethen/Norbornen-Copolymere wurde mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) untersucht. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen konnten bestätigt werden. Bis zu Einbauraten von 15 % zeigen sich Reflexe von polyethenähnlichen, kristallinen Strukturen und keine Unterschiede zu Copolymeren, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden. Ab Einbauraten von 15 % sind die Polymere amorph.⁶⁴ Kristalline, alternierende Copolymere zeigen ab 40 % Einbaurrate Reflexe bei $2\Theta = 16,8^\circ$ und $19,1^\circ$. Die mittels $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymere mit einer Einbaurrate von über 48 % Norbornen sind allerdings im Gegensatz zu den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymeren wieder amorph.

Bestimmung des Kristallisationsgrades α :⁹²

$$\alpha_{\text{WAXS}} = \frac{\text{Fläche}_{\text{ges}} - \text{Fläche}_{\text{Halo}}}{\text{Fläche}_{\text{ges}}}$$

Die Streukurven des amorphen Anteils wurden so in die teilkristallinen Proben eingepaßt, daß die Fußpunkte der Kristallreflexe den Halo einhüllen. Dabei wurde keine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Die Flächen wurden gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 5.17: Schmelzpunkte, Streuwinkel der Röntgenweitwinkelmessungen und Kristallinitäten von Ethen/Norbornen-Copolymeren.

#	Katalysator	X_N (NMR) ^a	X_N (T_g) ^b	T_m [°C]	$2\Theta_{\text{Halo}}$ [°]	$2\Theta_{\text{Krist}}$ [°]	α_{WAXS} [%]
122	MeCpFlu	n. l. ^c	0,44	269	16,8	19,1	10
123	MeCpFlu	0,483	0,53	-	16,8	-	-
D23	tBuCpFlu	n. l. ^c	0,45	300	16,8	19,0	19
D50	tBuCpFlu	n. l. ^c	0,49	323	16,8	19,0	22

^a Einbaurrate bestimmt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, ^b Einbaurrate bestimmt über den Glasübergang, ^c nicht löslich.

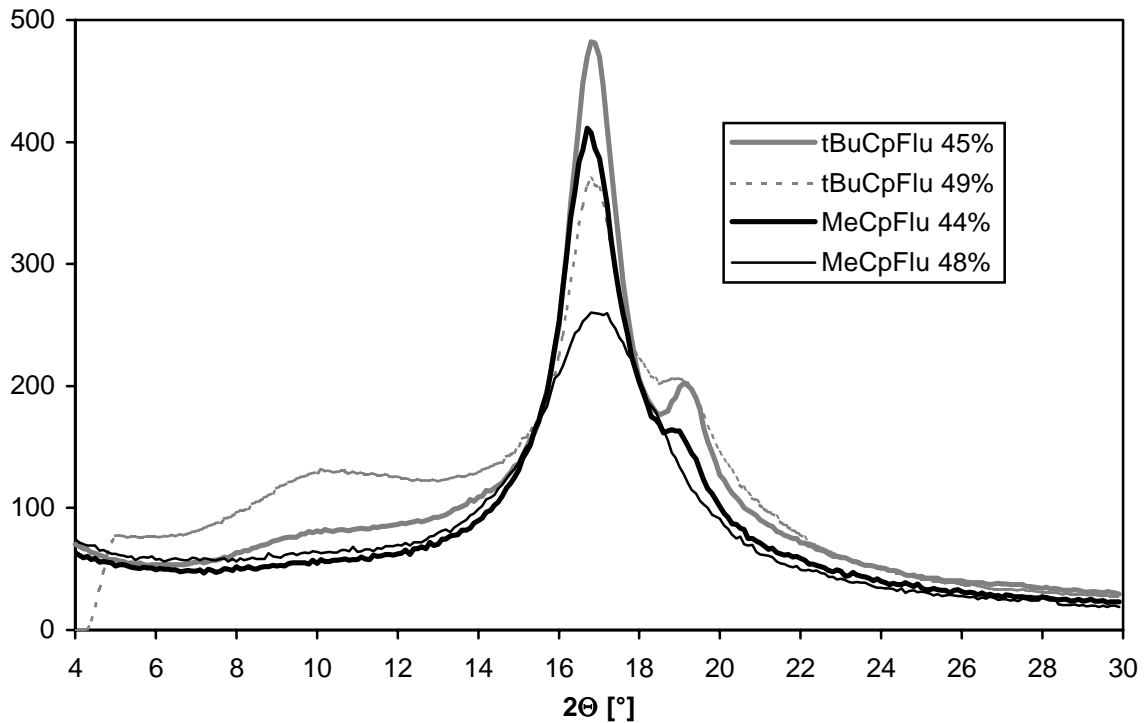


Abbildung 5.20: WAXS-Diagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere bei verschiedenen Norborneneinbauraten, hergestellt mit MeCpFlu und tBuCpFlu bei 30 °C in Toluol.

Das Kristallisationsverhalten von alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren wurde an der Meßstrecke A2 am DESY untersucht. Dort wurden zeit- und temperaturabhängige Untersuchungen an den teilkristallinen Proben durchgeführt (s. Abbildung 5.21).

Die Polymerproben werden über ihren Schmelzpunkt erhitzt, schmelzen und werden dann auf eine bestimmte Kristallisationstemperatur T_c abgekühlt. Die aufgeschmolzenen, amorphen Proben kristallisieren wieder. Dies wird mittels Röntgenweitwinkelstreuung verfolgt. Über die Fläche der kristallinen Reflexe im WAXS-Diagramm und die Zeit kann die Geschwindigkeit bzw. die Halbwertszeit der Kristallisation bestimmt werden (s. Abbildung 5.22).

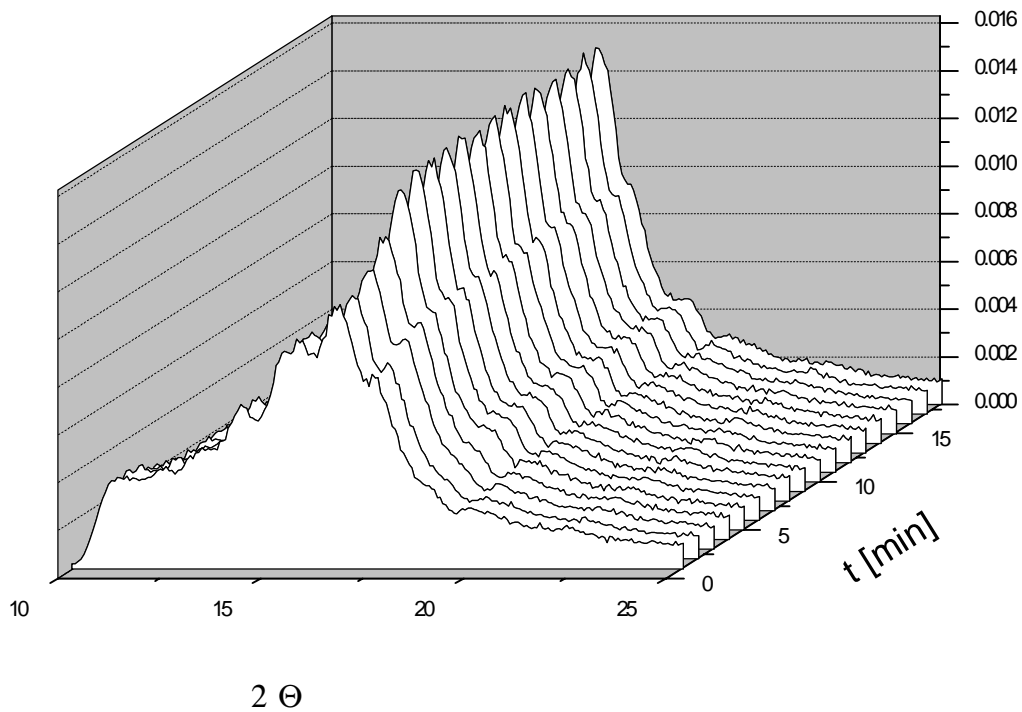


Abbildung 5.21: Isotherme Kristallisation bei $T_c = 230\text{ °C}$ des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers #122 ($X_N = 0,44$ und $T_m = 269\text{ °C}$).

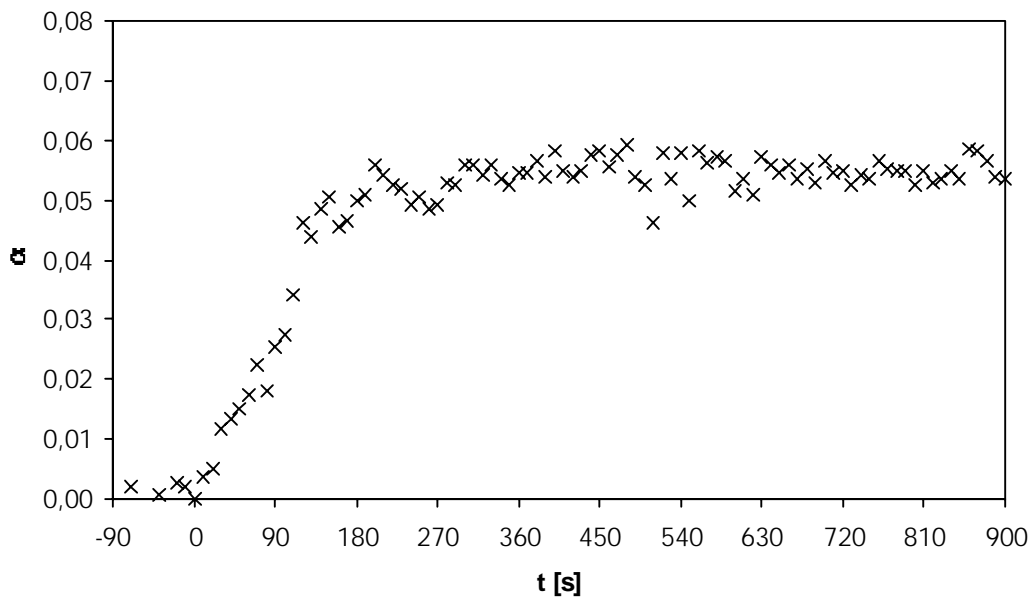


Abbildung 5.22: Kristallinität α in Abhängigkeit der Kristallisationzeit bei $T_c = 230\text{ °C}$ des alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymers #122 ($X_N = 0,44$ und $T_m = 269\text{ °C}$).

Die Halbwertszeiten der Kristallisation bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_c und an Proben mit unterschiedlicher Einbaurrate und Mikrostruktur hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bzw. $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, wurden von B. Janssens bestimmt^{94,95}

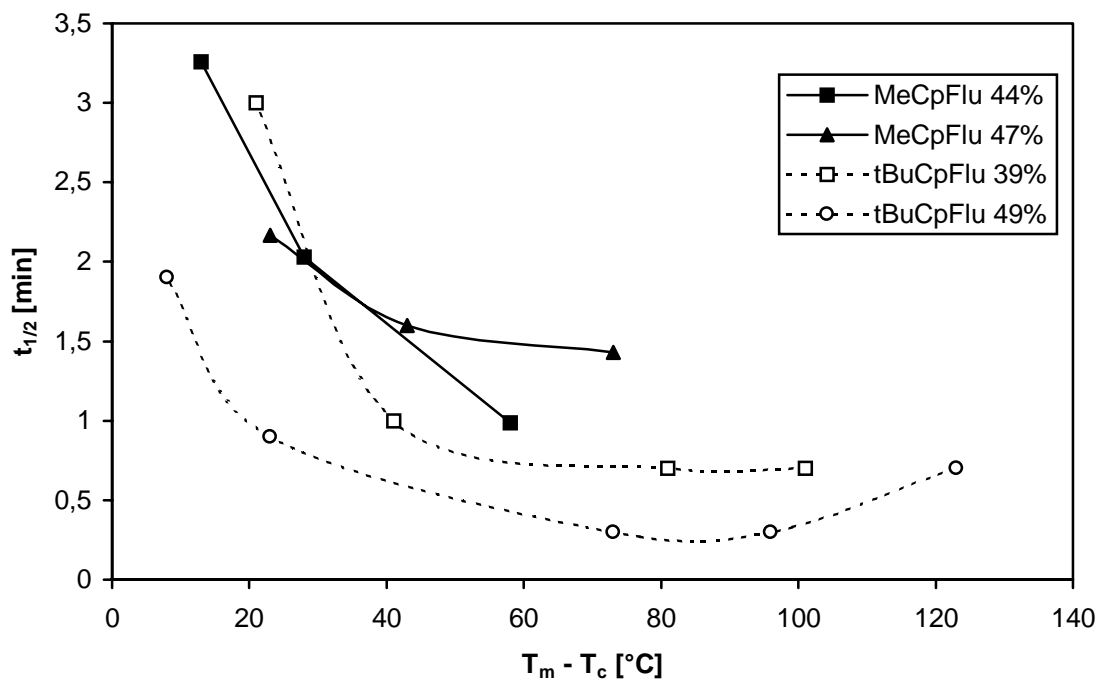


Abbildung 5.23: Kristallisationsgeschwindigkeiten der alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen aufgetragen gegen die Unterkühlungen $T_m - T_c$.

Der Einfluß der Einbaurrate und der Mikrostruktur auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ist nicht eindeutig. Die alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere kristallisieren auch bei geringen Unterkühlungen sehr schnell, $t_{1/2} < 80$ s, und liegen damit in einem anwendungstechnisch interessanten Bereich. Sie besitzen allerdings nur eine geringe Kristallinität.

5.1.8 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

In Kooperation mit Dr. R. Thomann am FMF, Freiburg wurden Untersuchungen der Ethen/Norbornen-Copolymere mit der Elektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Die Ergebnisse einiger Aufnahmen sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

Die Struktur von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit sehr niedriger Einbaurate zeigt deutlich Ähnlichkeiten zu der Lamellenstruktur von teilkristallinem Polyethen.⁹² Die kristallinen Bereiche (hell) sind über die gesamte Probe fein verteilt und wechseln sich mit amorphen Bereichen (dunkel) ab.

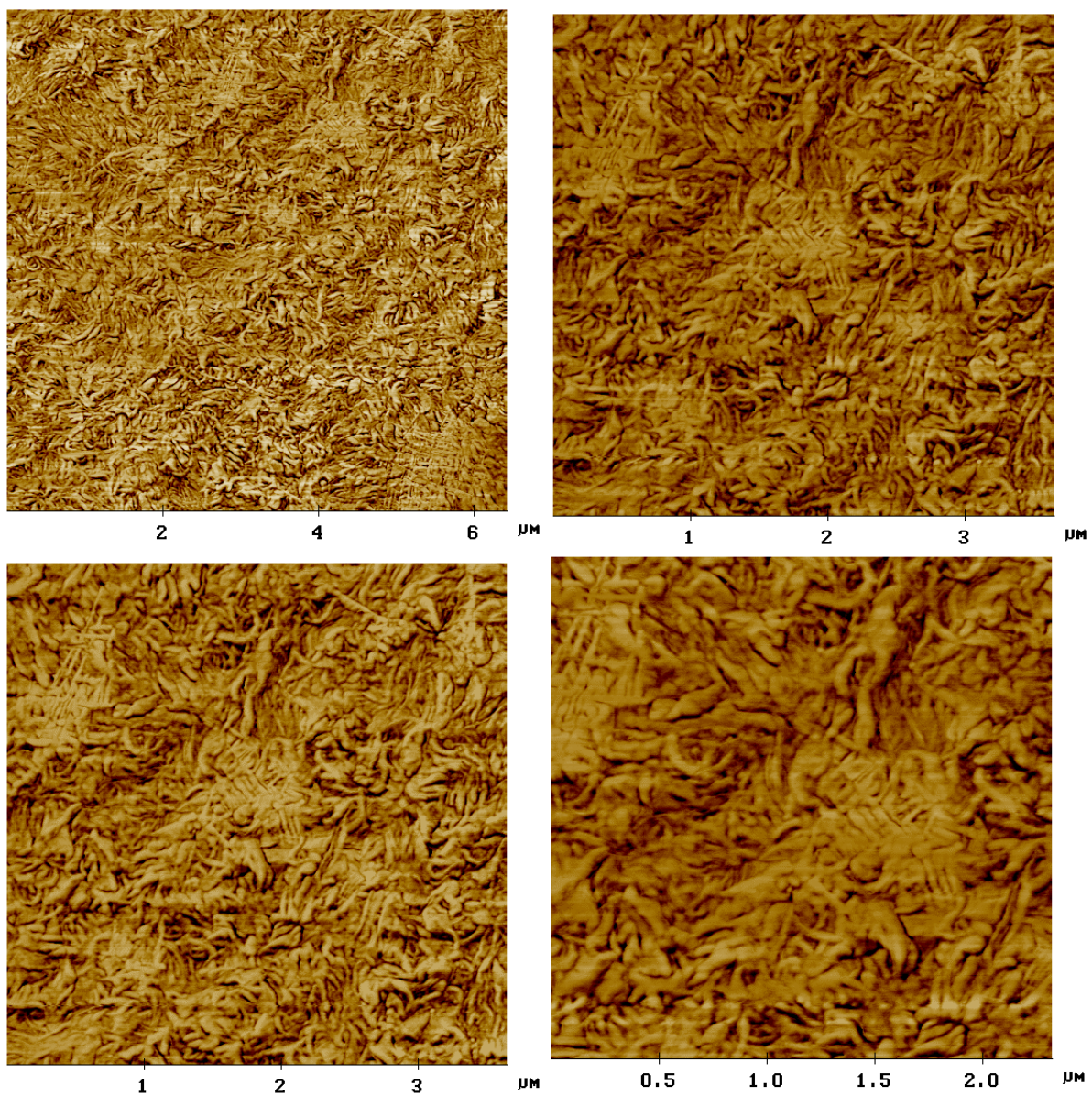


Abbildung 5.24. TEM-Aufnahmen des Ethen/Norbornen-Copolymers #134, $X_N = 3 \%$, hergestellt mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Erhöht man den Norbornengehalt der Copolymere und untersucht deren Struktur zeigt sich, daß die kristallinen Bereiche ab- und die amorphen zunehmen. In Abbildung 5.25 ist die kammähnliche Struktur eines Ethen/Norbornen-Copolymers dargestellt, welches nur noch eine geringe Kristallinität besitzt. Ethen/Norbornen-Copolymere mit Einbauraten über 15 % sind vollständig amorph.

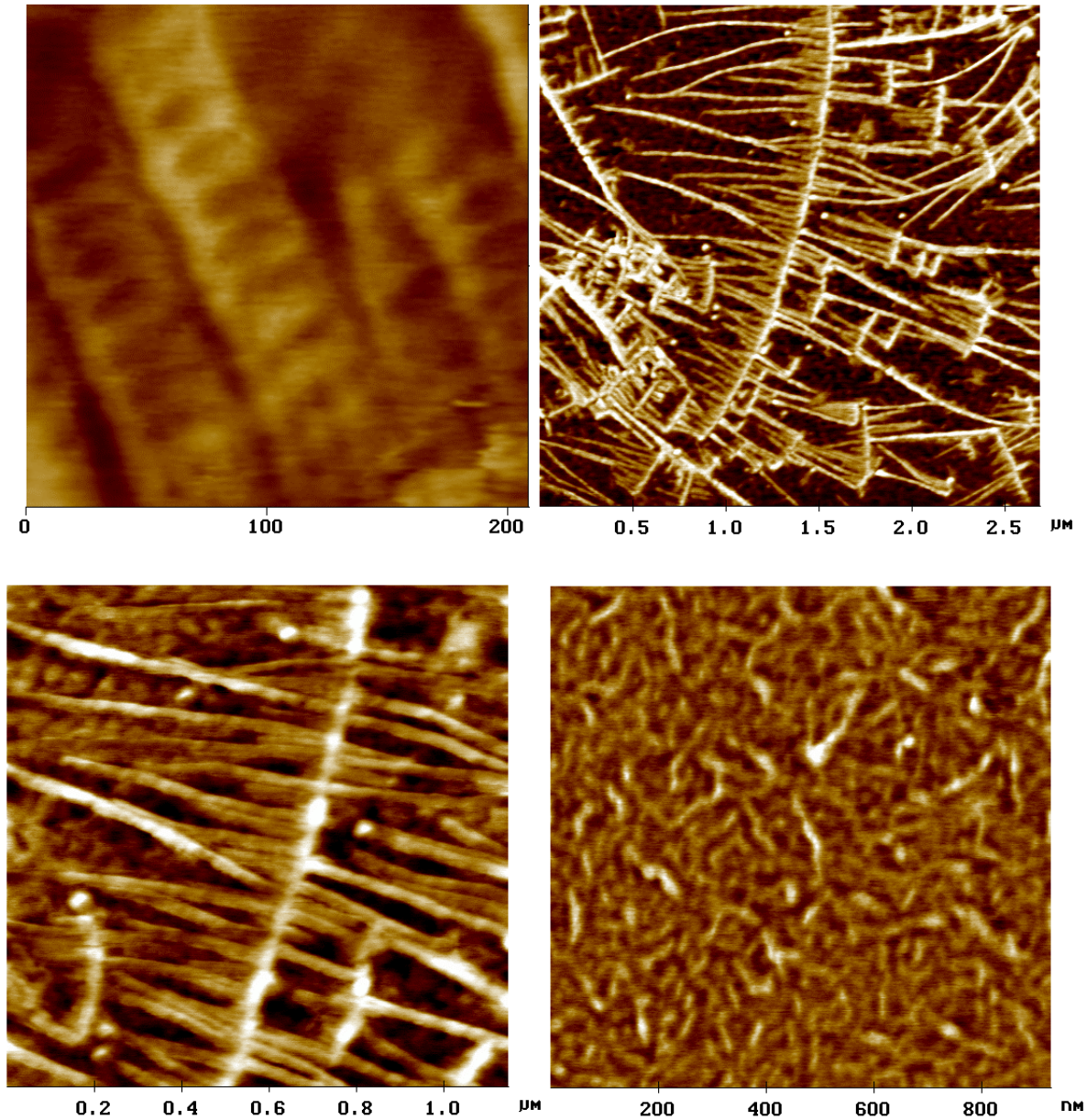


Abbildung 5.25: TEM-Aufnahmen des Ethen/Norbornen-Copolymers #155, $X_N = 13 \%$, hergestellt mit MeCpFlu/MAO bei 0°C in Toluol.

5.1.9 Dynamisch Mechanische Untersuchungen

In Kooperation mit Dr. U. Schulze am IPF Dresden wurden die Ethen/Norbornen-Copolymere mit kleinen Einbauraten bis 11 % Norbornen auf ihre mechanischen Eigenschaften (DMA) untersucht. Im Vergleich zu Ethen/ α -Olefin-Copolymeren nimmt die Zugspannung σ der Ethen/Norbornen-Copolymere nur gering mit der Einbaurrate ab ($\sigma = 35$ MPa für Polyethen und $\sigma = 22$ MPa für $X_N = 0,11$ bzw. $\sigma = 9$ MPa für $X_{Octen} = 0,13$ und $\sigma = 17$ MPa für $X_{Hexen} = 0,12$). Dabei wird eine geringer Dehnung ϵ von etwa 350 % bis zum Bruch erreicht ($\epsilon = 500$ % für Ethen/ α -Olefin-Copolymere). In Abbildung 5.26 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ und der Speichermodul E' in Abhängigkeit der Temperatur und der Einbaurrate Norbornen dargestellt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ hat seinen maximalen Wert ungefähr bei der Glasübergangstemperatur. Unterschiede zwischen den Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit unterschiedlichen Metallocenen hergestellt wurden, ergaben sich nicht. Ethen/Norbornen-Copolymere zeichnen sich somit im Vergleich zu Ethen/ α -Olefin-Copolymere bei gleichen Einbauraten durch eine relativ hohe Steifigkeit aus.^{87, 96}

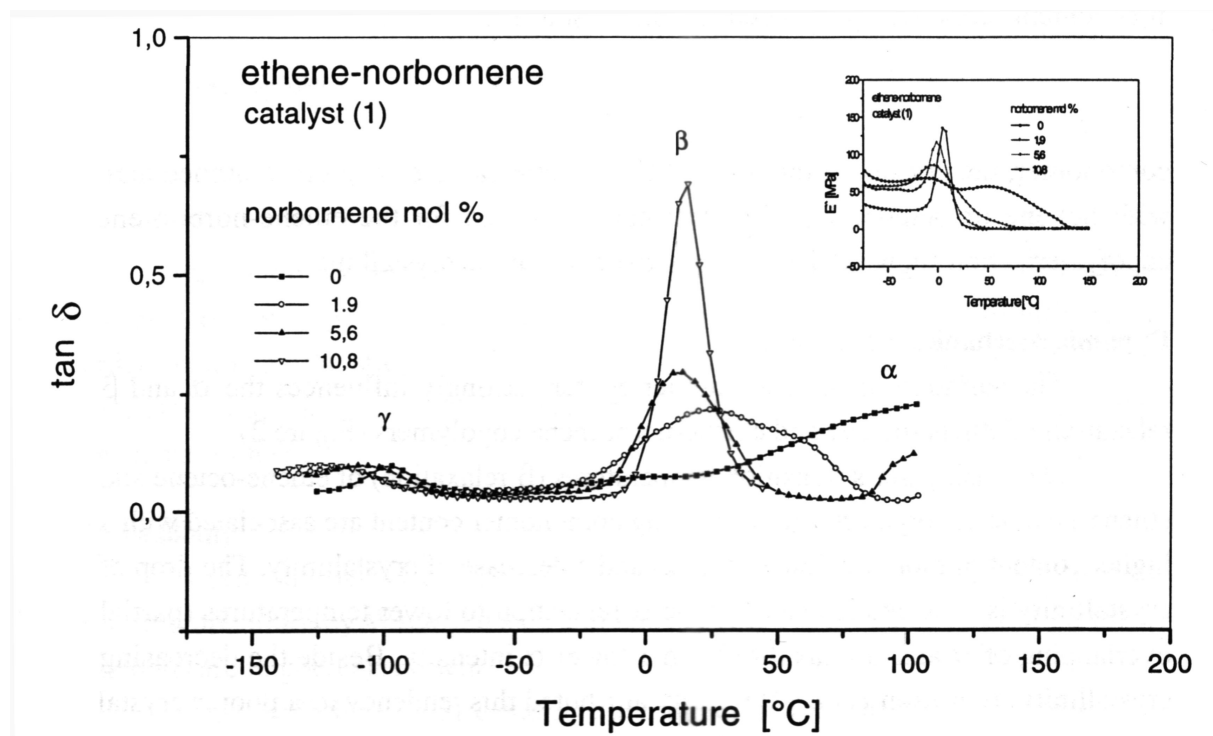


Abbildung 5.26: Verlustfaktor $\tan \delta$ und Speichermodul E' der Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit der Temperatur.

5.2 Mechanismus und Modelle zur Copolymerisation

Die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften von Copolymeren hängen nicht nur von ihrem Comonomergehalt ab, sondern in erheblichem Maße auch von der Verteilung der Comonomere entlang der Kette sowie auf unterschiedliche Polymerketten. Während mit einem Katalysator, der die Comonomere gleichmäßig über die Kette verteilt, gewöhnlich ein amorphes Produkt erhalten wird, finden sich bei blockartiger Comonomerverteilung oft noch bei hohem Comonomergehalt kristalline Anteile im Produkt.

Die Beschreibung der Copolymerisation unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren kann auf Basis verschiedener kinetischer Modelle erfolgen, die für die radikalische Copolymerisation entwickelt worden sind.⁹⁷ Die Zusammensetzung der Copolymeren und die Verteilung wird durch die momentane Monomerkonzentration und die relativen Geschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen bestimmt. Dabei sind die Copolymerisationsparameter r_0 und r_1 als die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstante für einen Homopolymerisationsschritt (k_{ii}) zu derjenigen für den Copolymerisationsschritt (k_{ij}) mit $r_i = k_{ii}/k_{ij}$ definiert. Eine Abschätzung des Copolymerisationsverhaltens kann anhand des Produktes der Copolymerisationsparameter erfolgen (Tabelle 5.18).⁹⁸

Tabelle 5.18: Fälle der Polymerisation zweier Monomere.

Bezeichnung der Copolymerisation	Produkt der Copolymerisationsparameter	
	$r_0 \cdot r_1$	
Alternierend	0	
Statistisch	< 1	
Ideal	1	
Blockbildend	> 1	
Blendbildend	∞	

Das Copolymerisationsverhalten ist bestimmt von den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Insertionsschritte. Jene wiederum sind abhängig von:

- den verschiedenen Monomerstrukturen,
- der Metallocenstruktur (unterschiedliche Liganden),
- bei Metallocenen mit diastereotopen Koordinationsstellen den unterschiedlichen Seiten A und B,
- der Art des Insertionsmechanismus, wie z. B. Retentionsmechanismus, alternierender Mechanismus, mit und ohne Isomerisierungen (s. Kapitel 2.2),
- der Struktur der Polymerkette, der Art der letzten oder vorletzten Monomereinheit, aber auch der Konfiguration der letzten Einheit (1,2 oder 2,1 Insertion bzw. meso oder racemische Verknüpfung).

Die Mikrostruktur von Ethen/ α -Olefin-Copolymeren, die mit *rac*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂/MAO und [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden, wurde unter Verwendung von Markov-Modellen analysiert.³³ Die Mikrostruktur unterliegt nicht nur einem Einfluß der Metallocenstruktur, sondern auch einem Einfluß der Struktur der wachsenden Polymerkette. Die Markov-Modelle gehen von gleichartigen Koordinationsstellen am Katalysator aus. Durch Anpassung der Parameter entsprechender Modelle wurde versucht nachzuweisen, daß der Einfluß der Polymerkette bis zur vorletzten Einheit (penultimate effect) zurückreicht.^{43, 99} Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß nicht alle sechs möglichen Triaden für die Parameteranpassung herangezogen werden dürfen, da sie nicht voneinander unabhängig sind.

Bei Katalysatoren mit diastereotopen Koordinationsstellen sind einfache Markov-Modelle zur Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens nicht ausreichend, da zwei verschiedene polymerisationsaktive Katalysatorseiten vorliegen. Zur systematischen Untersuchung der Copolymerisation und zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter, die Aussagen über die Anzahl der aufeinanderfolgenden Insertionen an derselben Koordinationsstelle erlauben, müssen allgemeinere Modelle aufgestellt werden.^{100, 101}

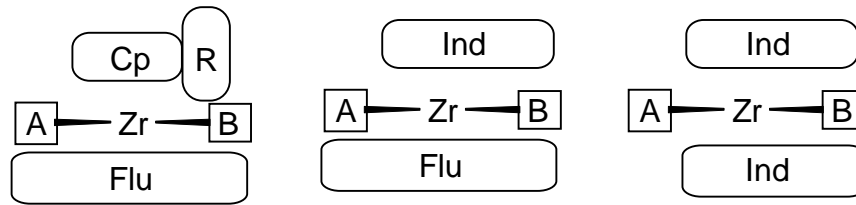


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung von Katalysatoren mit diastereotopen Koordinationsstellen A und B.

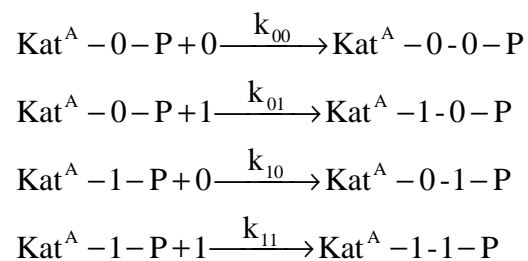
Durch Anwendung dieser Modelle kann neben einem möglichen Einfluß der letzten oder vorletzten Einheit auf das Copolymerisationsverhalten auch untersucht werden, ob die Olefininsertion nach einem bestimmten Mechanismus mit oder ohne Kettenwanderung stattfindet.

5.2.1 Universelles Copolymerisationsmodell

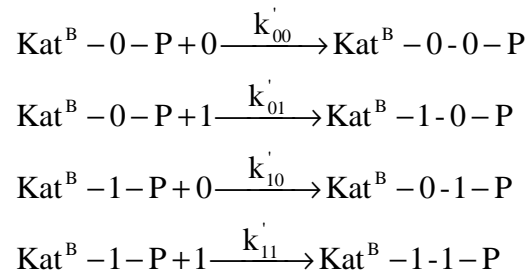
Das allgemeinste Modell zur Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens mit diastereotopen Katalysatorseiten (Kat^A und Kat^B) ist wegen der vielen unabhängigen Parameter schwierig zu lösen. Es beinhaltet die gleichzeitige Möglichkeit der Insertion mit Kettenwanderung (Alternierender Mechanismus) und ohne Kettenwanderung (Retentionsmechanismus), die Möglichkeit einer Isomerisierung und den Einfluß der letzten Einheit.

Trotz der vielen Parameter konnte dieses Modell von M. Arndt-Rosenau beschrieben werden.¹⁰² Das Reaktionsschema mit Monomer 0 und Monomer 1 sieht folgendermaßen aus:

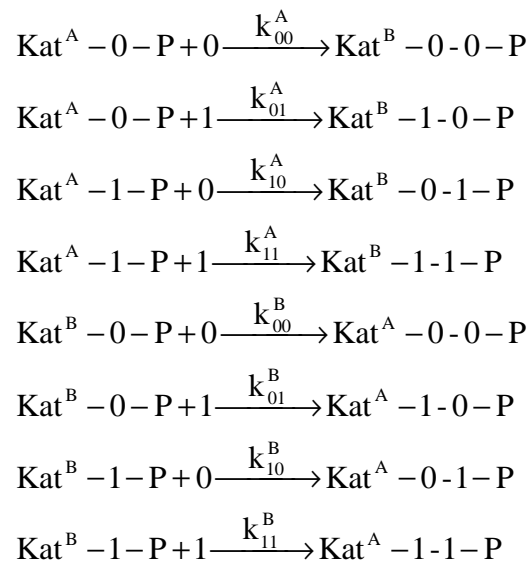
Retentionsmechanismus, Seite A:



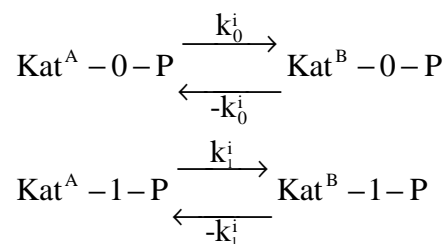
Retentionsmechanismus, Seite B:



Alternierender Mechanismus, Seite A und B:



Isomerisierung:



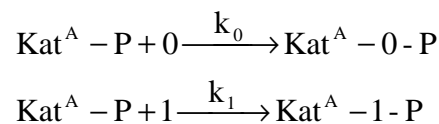
Dieses universelle Copolymerisationsmodell wird im folgenden so vereinfacht, daß immer nur ein Mechanismus der Insertion, Retentionsmechanismus oder Alternierender Mechanismus, zugelassen wird. Die Copolymerisationsgleichungen sind dann einfacher zu lösen, d.h. die Anzahl der Parameter ist auf maximal vier begrenzt, und die Gültigkeit dieser Spezialfälle kann überprüft werden.

5.2.2 Retentionsmechanismus

Es wird angenommen, daß die Olefininsertion ohne Kettenwanderung nur auf einer Seite (A) nach dem Retentionsmechanismus erfolgt, da die andere sterisch abgeschirmt ist. Das Kettenende beeinflußt die Insertion. Dabei ist es nicht wichtig, auf welcher Seite die Insertion erfolgt, wohl aber, daß kein Wechsel der Polymerkette zur anderen Seite, d.h. keine Isomerisierung, stattfindet. Dieses Modell entspricht prinzipiell dem Markov-Modell mit zwei gleichartigen Katalysatorseiten, bei denen zwischen dem Retentionsmechanismus und dem alternierenden Mechanismus nicht unterschieden werden kann.

5.2.2.1 Markov-Modell 0. Ordnung, Bernoulli Modell

Die Struktur der wachsenden Polymerkette hat keinen Einfluß auf die Insertionsgeschwindigkeiten, die Sequenzverteilung ist rein statistisch und nur von der Monomierzusammensetzung im Reaktionsansatz abhängig.



mit 0 = Monomer 0, 1 = Monomer 1 und P = Polymerkette.

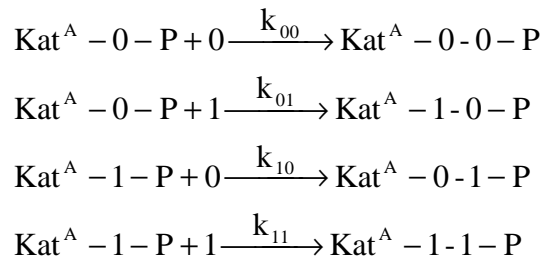
Die resultierende Wall-Gleichung¹⁰³ gibt die Änderung der Monomerkonzentrationen als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und der Monomerkonzentrationen an:

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{k_0}{k_1} \frac{[0]}{[1]}$$

Dieses sehr einfache Modell reicht meist nicht zur Beschreibung von Copolymerisationen aus, deshalb wird der Einfluß der letzten oder auch vorletzten Einheit in den folgenden Modellen mitberücksichtigt.

5.2.2.2 Markov-Modell 1. Ordnung MK1

Die letzte Einheit hat einen Einfluß auf das Kettenwachstum. Das Reaktionsschema sieht folgendermaßen aus:



Für die Geschwindigkeit des Gesamtverbrauchs an Monomer 0 und 1 gilt dann:

$$\begin{aligned} -\frac{d[0]}{dt} &= k_{00} \cdot [\text{Kat}^A - 0 - P] \cdot [0] + k_{10} \cdot [\text{Kat}^A - 1 - P] \cdot [0] \\ -\frac{d[1]}{dt} &= k_{11} \cdot [\text{Kat}^A - 1 - P] \cdot [1] + k_{01} \cdot [\text{Kat}^A - 0 - P] \cdot [1] \end{aligned}$$

Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip kann auf die Konzentration der aktiven Zentren angewendet werden:

$$d[\text{Kat}^A - 1 - P] = 0 \quad \text{und} \quad d[\text{Kat}^A - 0 - P] = 0.$$

Die Copolymerisationsgleichung gibt die Änderung der Monomerkonzentration als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wieder. Sie wurde von Mayo und Lewis¹⁰⁴ aufgestellt und lautet:

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

mit $r_0 = \frac{k_{00}}{k_{01}}$, $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{10}}$, $\frac{[0]}{[1]}$ = Monomerverhältnis im Ansatz und $\frac{d[0]}{d[1]}$ = Änderung der

Monomerkonzentration = Monomerverhältnis im Copolymer.

Die Sequenzverteilung ist vom Monomerverhältnis im Ansatz und von den Copolymerisationsparametern abhängig. Die bedingten Wahrscheinlichkeiten P_{ij} sind wie folgt definiert:¹⁰⁵

$$P_{00} = \frac{k_{00} [Kat - 0 - P] \cdot [0]}{k_{00} [Kat - 0 - P] \cdot [0] + k_{01} [Kat - 0 - P] \cdot [1]} = \frac{r_0 \frac{[0]}{[1]}}{r_0 \frac{[0]}{[1]} + 1}$$

$$P_{01} = \frac{k_{01} [Kat - 0 - P] \cdot [1]}{k_{00} [Kat - 0 - P] \cdot [0] + k_{01} [Kat - 0 - P] \cdot [1]} = \frac{1}{r_0 \frac{[0]}{[1]} + 1}$$

$$P_{10} = \frac{k_{10} [Kat - 1 - P] \cdot [0]}{k_{11} [Kat - 1 - P] \cdot [1] + k_{10} [Kat - 1 - P] \cdot [0]} = \frac{\frac{[0]}{[1]}}{r_1 + \frac{[0]}{[1]}}$$

$$P_{11} = \frac{k_{11} [Kat - 1 - P] \cdot [1]}{k_{11} [Kat - 1 - P] \cdot [1] + k_{10} [Kat - 1 - P] \cdot [0]} = \frac{r_1}{r_1 + \frac{[0]}{[1]}}$$

mit $P_{00} + P_{01} = 1$ und $P_{10} + P_{11} = 1$.

Die Wahrscheinlichkeit von Monomer 0- bzw. Comonomer 1- Sequenzen als Kettenende ergibt sich aus:

$$P_1 = P_1 P_{11} + P_0 P_{01}, \quad P_0 = P_0 P_{00} + P_1 P_{10} \quad \text{und} \quad P_1 + P_0 = 1.$$

$$\text{zu} \quad P_0 = \frac{P_{10}}{P_{10} + P_{01}} \quad \text{und} \quad P_1 = \frac{P_{01}}{P_{10} + P_{01}}$$

Für die sechs möglichen Triaden berechnen sich die Wahrscheinlichkeiten wie folgt:

$$(000) = P_0 P_{00}^2$$

$$(001/100) = 2 \cdot P_0 P_{00} P_{01}$$

$$(101) = P_1 P_{10} P_{01}$$

$$(010) = P_0 P_{01} P_{10}$$

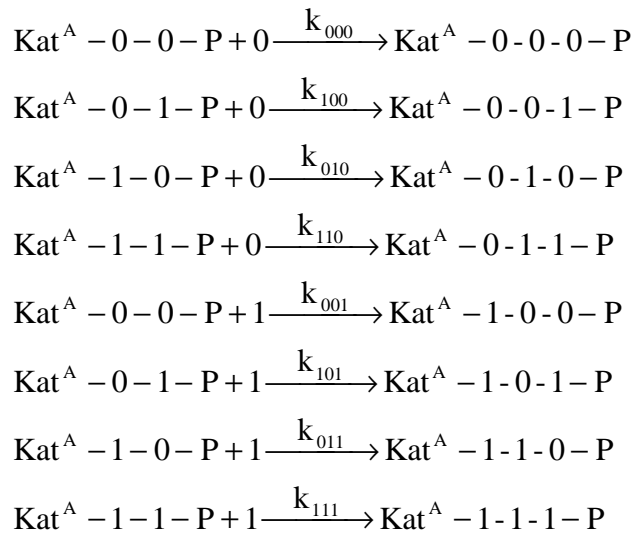
$$(110/011) = 2 \cdot P_1 P_{11} P_{10}$$

$$(111) = P_1 P_{11}^2$$

Dieses Modell (MK1) beschreibt die Copolymerisationen mit nur zwei Copolymerisationsparametern oftmals schon sehr gut. In einigen Fällen muß aber ein noch komplexeres Modell angewandt werden, um die Copolymerisation zu beschreiben.

5.2.2.3 Markov-Modell 2. Ordnung MK2

Im Markov Modell 2. Ordnung haben die letzten beiden Einheiten einen Einfluß auf das Kettenwachstum. Das Reaktionsschema lautet:



und die Copolymerisationsgleichung nach Alfrey, Merz und Goldfinger:¹⁰⁶

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

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

Analog dem Markov-Modell 1. Ordnung lassen sich die bedingten Wahrscheinlichkeiten P_{ijk} bestimmen. Zum Beispiel:

$$P_{010} = \frac{k_{010} [\text{Kat} - 1 - 0 - \text{P}] \cdot [0]}{k_{011} [\text{Kat} - 1 - 0 - \text{P}] \cdot [1] + k_{010} [\text{Kat} - 1 - 0 - \text{P}] \cdot [0]} = \frac{\frac{[0]}{[1]}}{r_{01} + \frac{[0]}{[1]}}$$

u.s.w.

Die Triadenverteilung berechnet sich aus den bedingten Wahrscheinlichkeiten und ergibt:

$$(000) = P_{00} P_{000}$$

$$(001/100) = 2 \cdot P_{00} P_{001}$$

$$(101) = P_{10} P_{101}$$

$$(010) = P_0 P_{010}$$

$$(110/011) = 2 \cdot P_{11} P_{110}$$

$$(111) = P_{11} P_{111}$$

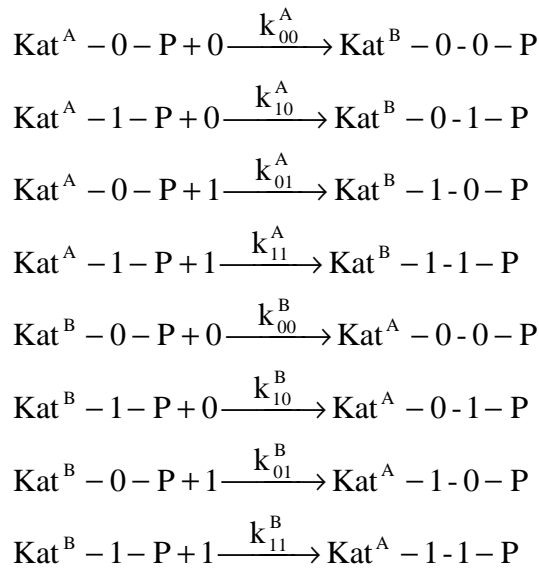
Für das Markov-Modell 2. Ordnung werden vier Parameter benötigt. Ein Einfluß der vorvorletzten Monomereinheit ist sehr unwahrscheinlich, deshalb wird kein Modell 3. Ordnung aufgestellt.

5.2.3 Alternierender Mechanismus

Wenn der verwendete Katalysator zwei diastereotope Seiten A und B besitzt, kann die Insertion auch auf beiden Seiten unter strenger Kettenwanderung nach dem alternierenden Mechanismus stattfinden. Dazu müssen neue, während dieser Arbeit entwickelte Copolymerisationsmodelle aufgestellt werden.^{51, 64, 102, 107, 108} In diesen Modellen werden die beiden Katalysatorseiten A und B jeweils einen eigenen Satz von Copolymerisationsparametern aufweisen.

5.2.3.1 Zweiseiten-Modell 1. Ordnung TSAM (two sites alternating mechanism)

Der Katalysator weist zwei unterschiedliche Koordinationsstellen auf; die letzte Einheit der Polymerkette hat einen Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Das Reaktionsschema für die Polymerisation unter strenger Kettenwanderung lautet:



Die Copolymerisationsgleichung ergibt sich zu:

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{-2 + 2 \frac{r_1^B}{a + r_1^B} \cdot \frac{r_1^A}{a + r_1^A} + \frac{a}{a + r_1^A} \cdot \frac{1}{1 + ar_0^B} + \frac{a}{a + r_1^B} \cdot \frac{1}{1 + ar_0^A}}{-2 + 2 \frac{ar_0^A}{1 + ar_0^A} \cdot \frac{ar_0^B}{1 + ar_0^B} + \frac{a}{a + r_1^B} \cdot \frac{1}{1 + ar_0^A} + \frac{a}{a + r_1^A} \cdot \frac{1}{1 + ar_0^B}}$$

und die Copolymerisationsparameter sind definiert als:

$$r_0^A = \frac{k_{00}^A}{k_{01}^A}, \quad r_1^A = \frac{k_{11}^A}{k_{10}^A}, \quad r_0^B = \frac{k_{00}^B}{k_{01}^B} \quad \text{und} \quad r_1^B = \frac{k_{11}^B}{k_{10}^B} \quad \text{mit} \quad a = \frac{[0]}{[1]}$$

Die Sequenzverteilung ist vom Monomerverhältnis im Ansatz und von den Copolymerisationsparametern abhängig. Die bedingten Wahrscheinlichkeiten P_{xy}^i sind wie folgt definiert:

$$P_{00}^i = \frac{k_{00}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [0]}{k_{00}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [0] + k_{01}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [1]} = \frac{r_0^i \frac{[0]}{[1]}}{r_0^i \frac{[0]}{[1]} + 1}$$

$$P_{01}^i = \frac{k_{01}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [1]}{k_{00}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [0] + k_{01}^i [Kat^j - 0 - P] \cdot [1]} = \frac{1}{r_0^i \frac{[0]}{[1]} + 1}$$

$$P_{10}^i = \frac{k_{10}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [0]}{k_{11}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [1] + k_{10}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [0]} = \frac{\frac{[0]}{[1]}}{r_1^i + \frac{[0]}{[1]}}$$

$$P_{11}^i = \frac{k_{11}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [1]}{k_{11}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [1] + k_{10}^i [Kat^j - 1 - P] \cdot [0]} = \frac{r_1^i}{r_1^i + \frac{[0]}{[1]}}$$

mit $P_{00}^i + P_{01}^i = 1$ und $P_{10}^i + P_{11}^i = 1$.

Die Wahrscheinlichkeit von Monomer 0- bzw. 1- Sequenzen als Kettenende ergibt sich aus:

$$P_0^i = P_0^j P_{00}^i + P_1^j P_{10}^i \quad \text{und} \quad P_1^i = P_1^j P_{11}^i + P_0^j P_{01}^i$$

zu:

$$P_0^i = \frac{0,5 \cdot (P_{11}^j \cdot P_{10}^i + P_{00}^j \cdot P_{10}^i)}{P_{01}^j \cdot P_{11}^i + P_{11}^j \cdot P_{10}^i + P_{10}^j \cdot P_{00}^i + P_{00}^j \cdot P_{01}^i}$$

$$P_1^i = \frac{0,5 \cdot (P_{11}^i \cdot P_{01}^j + P_{00}^j \cdot P_{01}^i)}{P_{01}^j \cdot P_{11}^i + P_{11}^j \cdot P_{10}^i + P_{10}^j \cdot P_{00}^i + P_{00}^j \cdot P_{01}^i}$$

mit $P_0^i + P_1^i = 0,5$ und mit $i = A, B$ und $j = B, A$.

Es muß berücksichtigt werden, daß die Insertion entweder auf Seite A oder B erfolgen kann. Die Wahrscheinlichkeit für die reine Monomer 0 Triade (000) ergibt sich z.B. additiv aus den

beiden Möglichkeiten $\binom{A B A}{000} + \binom{B A B}{000}$. Die Triadenverteilung berechnet sich aus den

Wahrscheinlichkeiten wie folgt:

$$(000) = P_0^A \cdot P_{00}^B \cdot P_{00}^A + P_0^B \cdot P_{00}^A \cdot P_{00}^B$$

$$(001/100) = 2 \cdot [P_0^A \cdot P_{00}^B \cdot P_{01}^A + P_0^B \cdot P_{00}^A \cdot P_{01}^B]$$

$$(101) = P_1^A \cdot P_{10}^B \cdot P_{01}^A + P_1^B \cdot P_{10}^A \cdot P_{01}^B$$

$$(010) = P_1^A \cdot P_{01}^B \cdot P_{10}^A + P_1^B \cdot P_{01}^A \cdot P_{10}^B$$

$$(011/110) = 2 \cdot [P_0^A \cdot P_{01}^B \cdot P_{11}^A + P_0^B \cdot P_{01}^A \cdot P_{11}^B]$$

$$(111) = P_1^A \cdot P_{11}^B \cdot P_{11}^A + P_1^B \cdot P_{11}^A \cdot P_{11}^B$$

Dieses Modell beschreibt zum ersten Mal die Copolymerisation mit C_1 -symmetrischen Metallocenen und einem alternierenden Insertionsmechanismus.

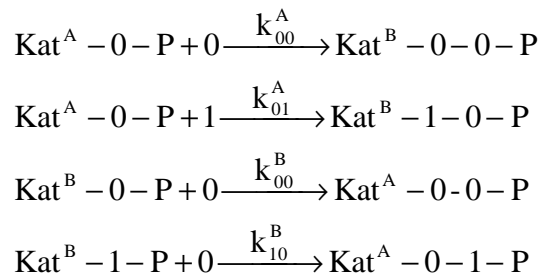
5.2.3.2 Zweiseiten-Modell 1. Ordnung ohne Insertion des Comonomers auf Seite B

In diesem Spezialfall des Zweiseiten-Modells 1. Ordnung soll auf der sterisch gehinderten Katalysatorseite (B) kein Comonomer (1), sondern das Monomer (0) eingebaut werden. Der Einfluß der letzten Einheit wird berücksichtigt. Unter Annahme strenger Kettenwanderung ergibt sich bei großem Comonomerüberschuß, daß ein maximal alternierendes Copolymer gebildet wird.

Da die Geschwindigkeitskonstanten k_{01}^B und $k_{11}^B = 0$ sind, tritt nie eine Katalysatorspezies der

Form Kat^A-1-P auf und der Copolymerisationsparameter $r_1^B = \frac{k_{11}^B}{k_{10}^B} = 0$ ist.

Das Reaktionsschema vereinfacht sich zu:



und die Copolymerisationsgleichung:

$$\frac{d[0]}{d[1]} = 2 \cdot r_0^A \frac{[0]}{[1]} + 1, \text{ mit } r_0^A = \frac{k_{00}^A}{k_{01}^A}$$

Die Copolymerisation wird nur durch einen Copolymerisationsparameter r_0^A beschrieben und ist unabhängig von den anderen Parametern r_0^B , r_1^A und r_1^B . Die Insertion auf Seite A hängt nicht von der letzten Einheit ab, da diese immer gleich ist (Monomer 0). Der Einbau an Comonomer 1 erfolgt auf dieser Seite rein statistisch. Auf Seite B kann nur Monomer 0 eingebaut werden. Damit wird die Wahrscheinlichkeit für die Insertion des Monomers 0 immer eins, obwohl sich durch den Einfluß der letzten Einheit zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten k_{00}^B und k_{10}^B ergeben. Es ergibt sich eine Copolymerisationsgleichung, die nur von den Monomerkonzentrationen im Reaktionsansatz abhängig ist. Dies entspricht einem Bernoulli-Modell auf einer Seite des Katalysators.

Ein Vergleich mit der Copolymerisationsgleichung Markov-Modell 1. Ordnung ohne Kettenwanderung (Retentionsmechanismus Kapitel 5.2.2.1) mit $r_1 = 0$ ergibt:

$$2 \cdot r_0^A = 2 \cdot \frac{k_{00}^A}{k_{01}^A} = r_0$$

Die anderen Copolymerisationsparameter $r_1^A = \frac{k_{11}^A}{k_{10}^A}$ und $r_0^B = \frac{k_{00}^B}{k_{01}^B}$ können nicht bestimmt werden, da nicht alle Geschwindigkeitskonstanten in diesem Modell definiert sind.

Die Wahrscheinlichkeiten ergeben sich zu:

$$\begin{array}{lcl}
 P_{11}^B = 0 \Rightarrow P_{10}^B = 1 & & \text{daraus folgt} \\
 P_{01}^B = 0 \Rightarrow P_{00}^B = 1 & & \\
 \\
 P_1^B = 0 & \text{und} & P_0^A = 0,5 \cdot P_{00}^A \\
 P_0^B = 0,5 & & P_1^A = 0,5 \cdot P_{01}^A \quad \text{sowie} \\
 \\
 P_{01}^A = 2 \cdot P_1^A & \text{und} & P_{00}^A = 1 - 2 \cdot P_1^A
 \end{array}$$

Die n-aden-Verteilung ist nur von der Einbaurrate ($X_1 = P_1^A$) abhängig. Es ergeben sich vier von sechs möglichen Triaden bzw. acht von 20 möglichen Pentaden. Es werden keine (11)-Blöcke gebildet. Zweierblöcke des Monomers 0 zwischen zwei Comonomereinheiten z.B. (1001) sind bei der Annahme eines alternierenden Mechanismus nicht möglich, da eine Comonomerinsertion auf Seite B nicht stattfindet.

Bei gleicher Einbaurrate ergibt sich in Abhängigkeit von Mechanismus bzw. dem jeweils angewandten Modell eine andere Pentadenverteilung.

5.3 Mikrostruktur und Mechanismus

Um die Frage nach dem Zustandekommen einer bestimmten Mikrostruktur zu klären, wird die Gültigkeit der Insertionsmodelle durch Vergleich der theoretisch ermittelten Häufigkeiten der *n*-aden mit den mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie experimentell gefundenen überprüft. Bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ wird ein alternierender Mechanismus gefunden, wobei auf der durch die *tert*Butylgruppe sterisch gehinderten Seite B nur das kleine Ethen insertieren kann,^{61, 64} wohingegen bei der Ethen/Propen-Copolymerisation mit demselben Katalysator ein Retentionsmechanismus beobachtet wird.^{89, 107}

5.3.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Da die Copolymerzusammensetzung von dem Verhältnis der Monomere im Ansatz (x_N) abhängt, müssen entweder die Monomere entsprechend ihren Umsatzraten nachdosiert, wofür eine entsprechend gesteuerte Monomerdosierung erforderlich wäre, oder der Umsatz klein gehalten werden, so daß die momentane Änderung der Monomerkonzentrationen und die Einbauraten gleichzusetzen sind:

$$\lim_{v \rightarrow 0} \frac{d[0]}{d[1]} = \frac{X_0}{X_1}$$

Da die Monomere unterschiedlich schnell umgesetzt werden, verändert sich deren Verhältnis im Verlauf der Reaktion. Deshalb wird Ethen, welches schneller verbraucht wird, im Reaktionsverlauf nachdosiert und der Norbornenumsatz möglichst klein gehalten. In diesem Fall können die momentane Änderung der Monomerkonzentrationen, die in die Copolymerisationsgleichungen eingehen, und die Einbauraten gleichgesetzt werden.

Im Falle der Ethen/Norbornen-Copolymere sind nicht alle Triaden experimentell zu bestimmen, sondern neben der Einbauraten nur alle Diaden. Die ^{13}C -NMR-Spektren enthalten aber teilweise einen noch größeren Informationsgehalt als die Diadenverteilung. So sind für die eher alternierenden Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, zusätzlich die isolierte und die alternierende Tetraden EEENE/ENEE und ENEN/NENE bestimmbar. Außerdem sind für die Copolymere, die keine Norbornendreierblöcke und höhere Blöcke enthalten ($\text{NNN} = 0$), die norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE auswertbar.

Die Copolymerisationsparameter werden mit Hilfe eines Computerprogramms (Solver in Excel) durch nichtlineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen ermittelt. D.h. man ermittelt die geringste Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den für die verschiedenen Copolymerisationsmodelle berechneten Diadenverteilungen im Copolymer bei gegebenen Molanteilen im Ansatz.

Da nur zwei der drei Diaden linear unabhängig voneinander sind und das Markov-Modell 2. Ordnung (MK2) und das Zweiseiten-Modell (TSAM) bereits vier Parameter benötigen, werden die Diadenverteilung aller Copolymere einer Versuchsreihe gleichzeitig zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter herangezogen. Durch dieses Verfahren ist ein Vergleich der Modelle auf Basis der kleinsten korrigierten Fehlerquadratsumme FQS' möglich:

$$\text{FQS}' = \text{FQS}/(\text{Anzahl der unabhängigen, experimentellen Ergebnisse} - \text{Anzahl der Parameter})$$

Mit den so bestimmten Copolymerisationsparametern können dann auch höhere n-aden Verteilungen berechnet werden. Die Gültigkeit der zugrunde gelegten Modelle wird durch den Vergleich mit der gesamten Information der ^{13}C -NMR-Spektren überprüft. So werden sowohl anhand der Copolymerisationsparameter als auch der korrigierten Fehlerquadratsummen FQS' Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus gezogen.

5.3.2 [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂

Die Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, besitzen eine erythrodiisotaktische, maximal alternierende Mikrostruktur und einen maximalen Norbornengehalt von 50 mol% bei einem maximalen Comonomeranteil von 99,7 % im Ansatz. Da keine Norbornenblöcke gebildet werden, sind die vollständige Triadenverteilung (s. Kapitel 4.2) und die Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE bestimmbar. Es können aber bei diesem Katalysatorsystem nur Copolymere mit Einbauraten bis 40 % Norbornen untersucht werden, da alle Copolymere mit höheren Einbauraten unlöslich und der hochauflösenden NMR-Spektroskopie nicht mehr zugänglich sind. Die folgenden Abbildungen zeigen die experimentelle Verteilung der Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und die für die verschiedenen Copolymerisationsmodellen berechnete bei Polymerisationstemperaturen von 30, 60 und 0 °C.

Tabelle 5.19: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit tBuCpFlu/MAO bei 0 °C, 30 °C und 60 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_N			
0 °C	6,158	0			1,0·10 ⁻³
30 °C	6,276	0			1,9·10 ⁻³
60 °C	6,233	0			1,7·10 ⁻³
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
0 °C	6,158	6,158	0	0	2,5·10 ⁻³
30 °C	6,276	6,276	0	0	2,1·10 ⁻³
60 °C	6,233	6,233	0	0	2,3·10 ⁻³
TSAM	r_E^A	r_N^A	r_E^B	r_N^B	
0 °C	3,075	0	500	0	2,0·10 ⁻³
30 °C	3,084	0	500	0	1,7·10 ⁻³
60 °C	3,088	0	500	0	1,6·10 ⁻³

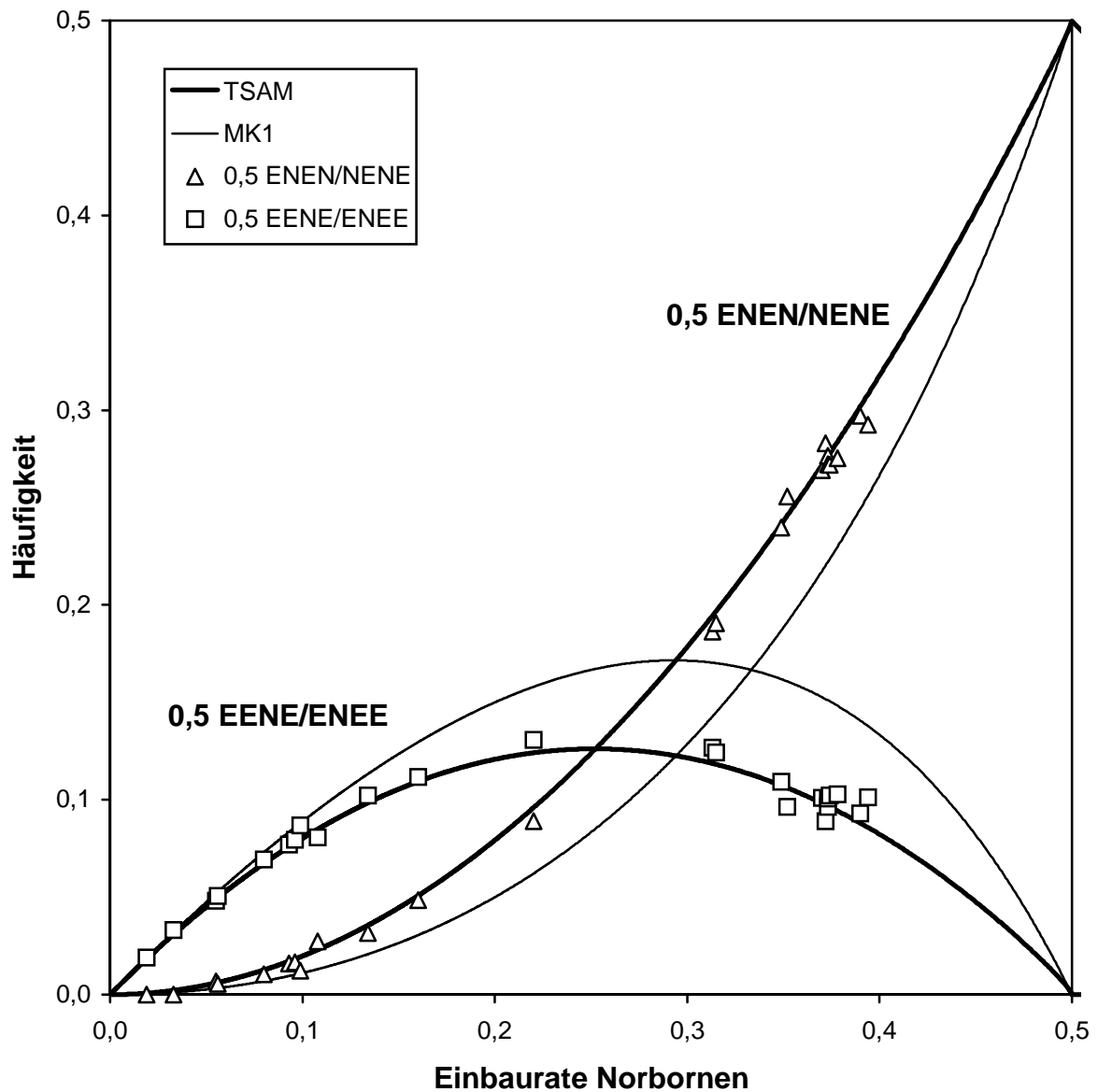


Abbildung 5.28: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE mit den nach MK1 und TSAM berechneten Tetraden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit *t*BuCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

Die Copolymerisation von Ethen und Norbornen bei 30 °C verläuft über einen alternierenden Mechanismus auf beiden Seiten des Katalysators (TSAM). Die experimentelle Verteilung wird nur durch das Zweiseiten-Modell sehr gut wiedergegeben, obwohl die korrigierte Fehlerquadratsumme dieses Modells nur geringfügig kleiner ist als die der anderen Modelle. Das Markov-Modell 2. Ordnung (MK2) gleicht dem Markov-Modell 1. Ordnung (MK1), es wird kein Einfluß der vorletzten Einheit beobachtet.

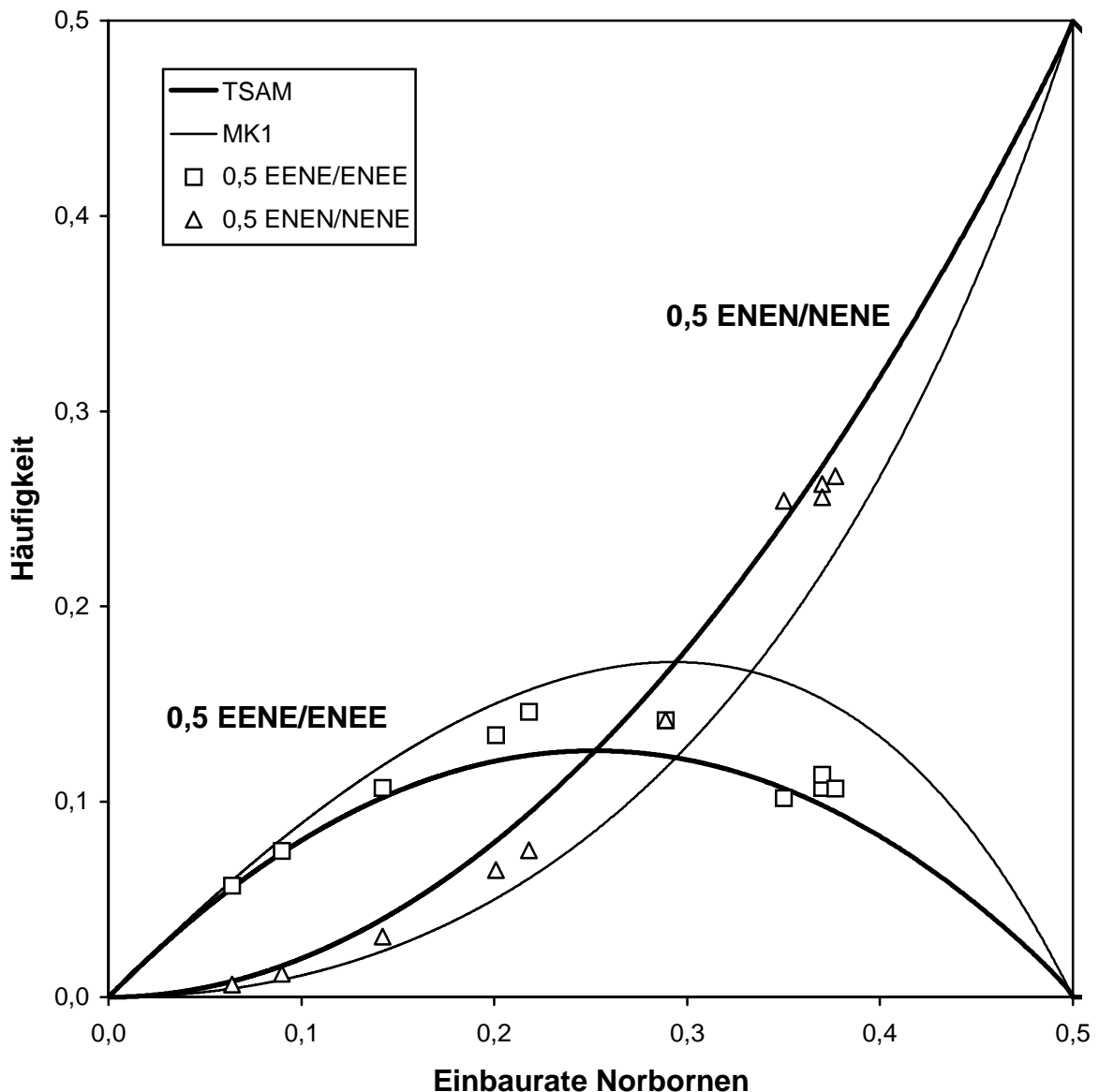


Abbildung 5.29: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE mit den nach MK1 und TSAM berechneten Tetraden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit *t*BuCpFlu/MAO bei 60 °C hergestellt wurden.

Im Falle des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ändert sich die Verteilung der Monomere im Copolymer bei gleicher Einbaurrate mit Erhöhung der Polymerisationstemperatur. Die Polymerisation bei 60 °C wird zwar am besten durch das Zweiseiten-Modell beschrieben, allerdings nicht so gut wie die bei 30 °C. Die Mikrostruktur wird speziell im hohen Einbauratenbereich bei 35 bis 40 % eher durch das Zweiseiten-Modell beschrieben. Bei Einbauraten um 25 %, wo die Unterschiede der Modelle am größten sind, läßt sie sich weder durch TSAM noch durch MK1 befriedigend beschreiben; die experimentellen bestimmten Tetradenhäufigkeiten liegen genau zwischen den beiden berechneten Verteilungen. Die Fehlerquadratsummen liegen im gleichen Größenbereich. Es könnte bei höheren

Temperaturen eine Umlagerung der Liganden oder eine Isomerisierung der Polymerkette stattfinden, die bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt werden.

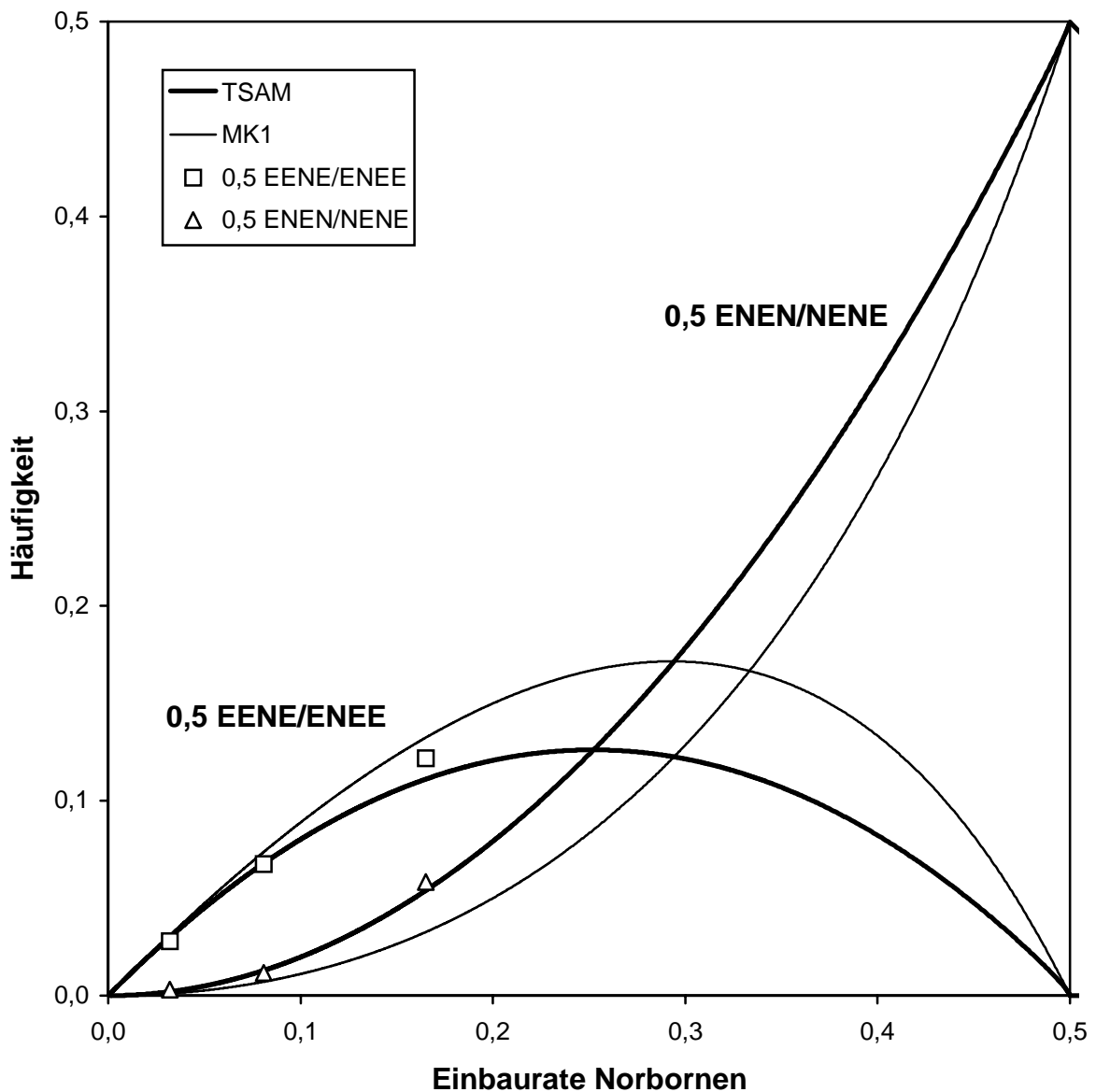


Abbildung 5.30: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE mit den nach MK1 und TSAM berechneten Tetraden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit *t*BuCpFlu/MAO bei 0 °C hergestellt wurden.

Für die Polymerisationen bei 0 °C liegen zu wenige Daten vor, um die Entscheidung, nach welchem Mechanismus die Polymerisation abläuft, treffen zu können. Im Einbauratensbereich bis 15 % unterscheiden sich die berechneten Verteilungen der Modelle TSAM und MK1 nur wenig, sie stimmen beide mit den experimentellen überein. Von den Copolymeren mit höheren Einbauratenswerten konnte wegen zu geringer Aktivität nicht genügend für die ¹³C-NMR-Spektroskopie gewonnen werden.

5.3.3 [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂

Die Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, besitzen nur isolierte und alternierende Norborneneinheiten bis 42 % Norbornen im Polymer. Mit Einbauraten von 42 bis 47 % sind die mit diesem Katalysatorsystem hergestellten Copolymere unlöslich. Bei Einbauraten von 48 % bis 60 % sind sie wieder löslich; es werden Norbornenblöcke detektiert. Die Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE sind, ebenso wie die norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE bestimmbar, solange keine höheren Norbornenblöcke gebildet werden; d.h. solange keine Signale über 51 ppm, zwischen 47 und 43,5 ppm und zwischen 40 und 35 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum auftauchen (NNN = 0). Die experimentelle Verteilung wurde sowohl für die Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und die Triade ENN/NNE im Bereich A (56 – 45 ppm) als auch für die norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE im Bereich C (37 – 33 ppm) des ¹³C-NMR-Spektrums separat ausgewertet (s. Kapitel 4).

Die folgenden Abbildungen zeigen die für jeweils beide Auswertemöglichkeiten experimentell bestimmte und die aus den Modellen berechnete Verteilung bei Polymerisationstemperaturen von 30, 60 und 0 °C.

Tabelle 5.20: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu/MAO bei 0 °C, 30 °C und 60 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS ⁴
MK1	r_E	r_N			
0 °C	3,381	0			1,2·10 ⁻³
30 °C	3,295	0,001			4,3·10 ⁻³
60 °C	3,478	0,002			1,7·10 ⁻³
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
0 °C	3,412	3,321	0	0,331	3,5·10 ⁻³
30 °C	2,909	3,786	0,003	0	3,5·10 ⁻³
60 °C	2,714	5,586	0,0001	0,145	3,6·10 ⁻³
TSAM	r_E^A	r_N^A	r_E^B	r_N^B	
0 °C	1,856	0,010	50,001	0	3,5·10 ⁻³
30 °C	1,584	0,0004	62,307	0,004	2,3·10 ⁻³
60 °C	2,091	0,001	9,946	0,002	2,5·10 ⁻³

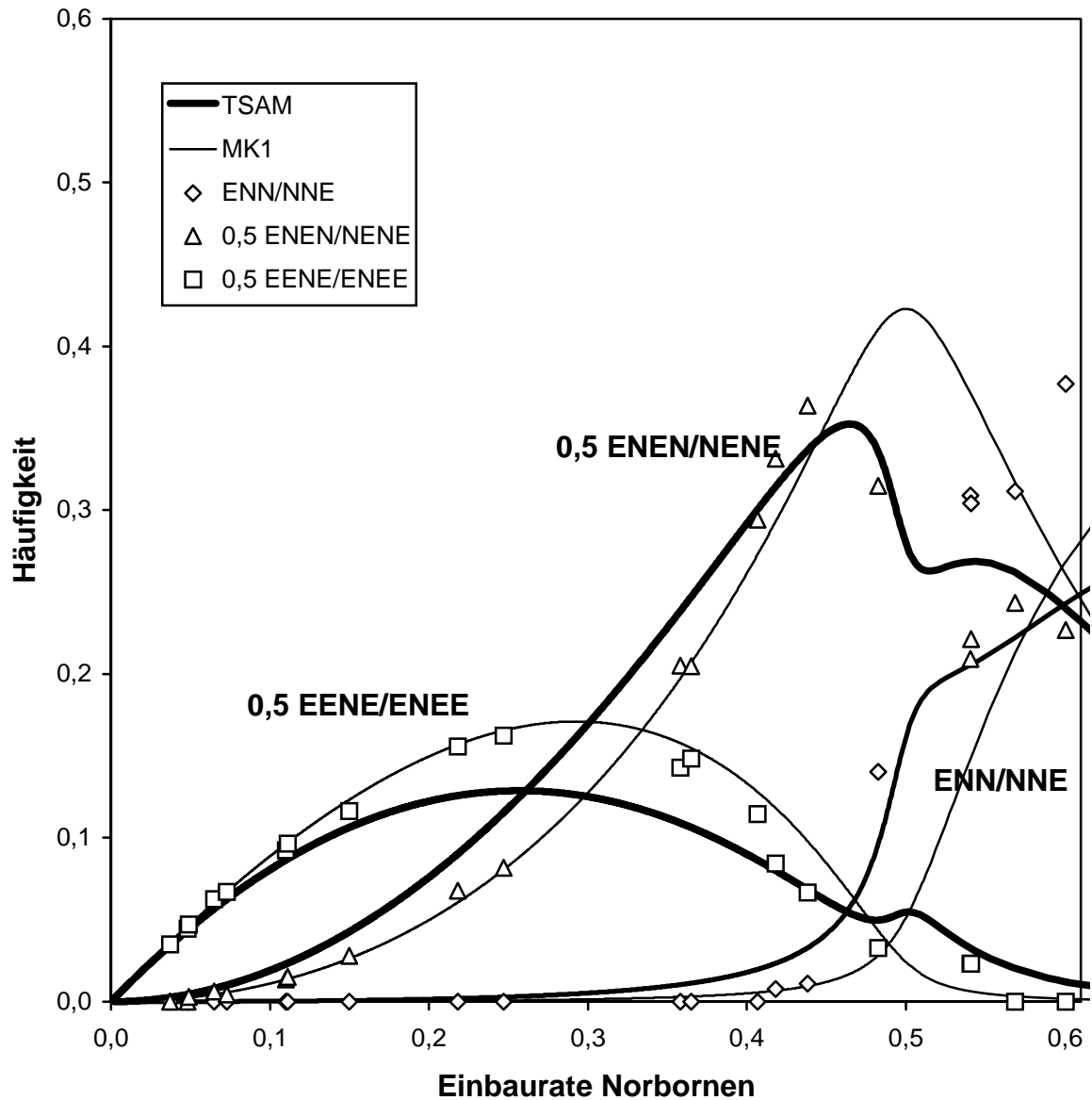


Abbildung 5.31: Vergleich der experimentell bestimmten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und der Triade ENN/NNE im Bereich A des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und TSAM berechneten n -aden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

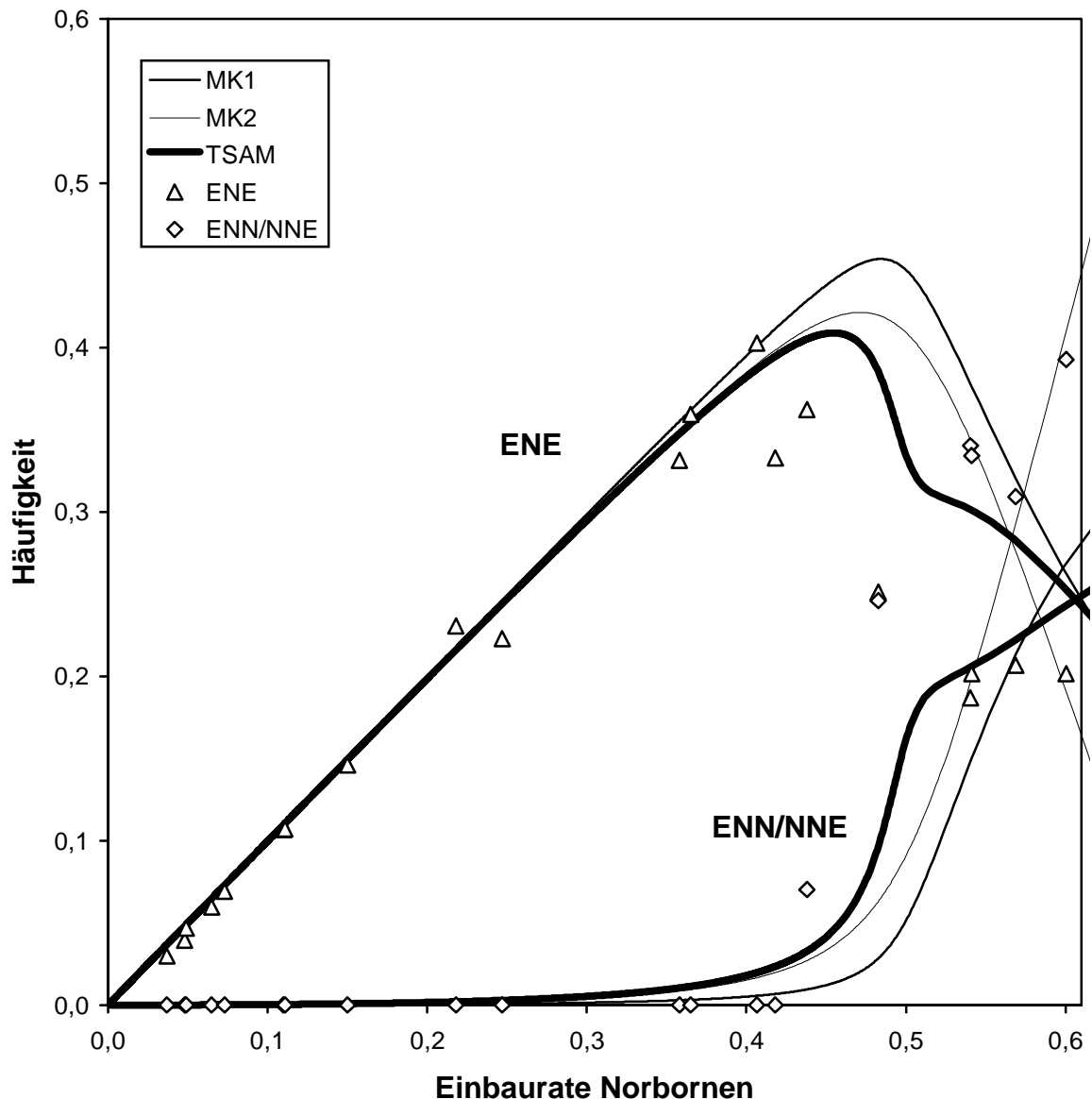


Abbildung 5.32: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE im Bereich C des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1, MK2 und TSAM berechneten Triaden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

Obwohl die kleinste Fehlerquadratsumme bei dem Zweiseiten-Modell gefunden wird, wird die Copolymerisation bei 30 °C bis zu einer Einbaureate von 40 % am besten über einen Retentionsmechanismus mit einem Markov-Modell 1. Ordnung beschrieben (siehe Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE in Abbildung 5.31). Es ist erstaunlich, daß dieser Katalysator, obwohl er weniger stark sterisch gehindert ist als der *tert*-Buthylsubstituierte, nach einem Retentionsmechanismus und nicht nach dem alternierenden Mechanismus polymerisiert. Die Copolymerisationsparameter sind mit $r_E = 3,3$ für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $r_E^A = 3,1$ für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ungefähr gleich groß.

Ab einer Einbaurrate von 48 % werden Norbornenblöcke gebildet und der Mechanismus ändert sich. Weder im Bereich A des NMR-Spektrum noch im Bereich C (s. Abbildung 5.32) wird die Mikrostruktur durch eines der Modelle richtig beschrieben.

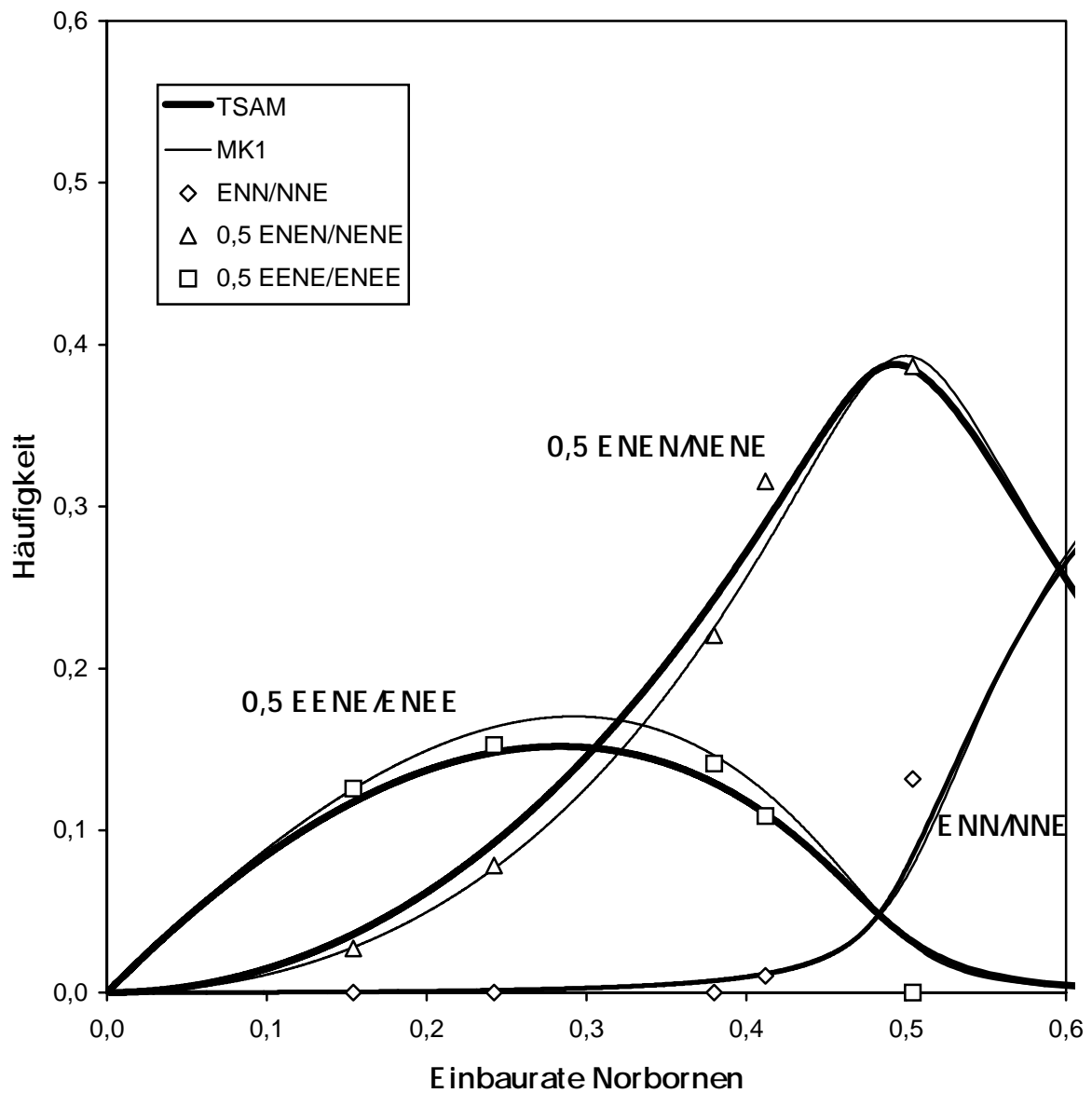


Abbildung 5.33: Vergleich der experimentell bestimmten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und der Triade ENN/NNE im Bereich A des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und TSAM berechneten n -aden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bei 60 °C hergestellt wurden.

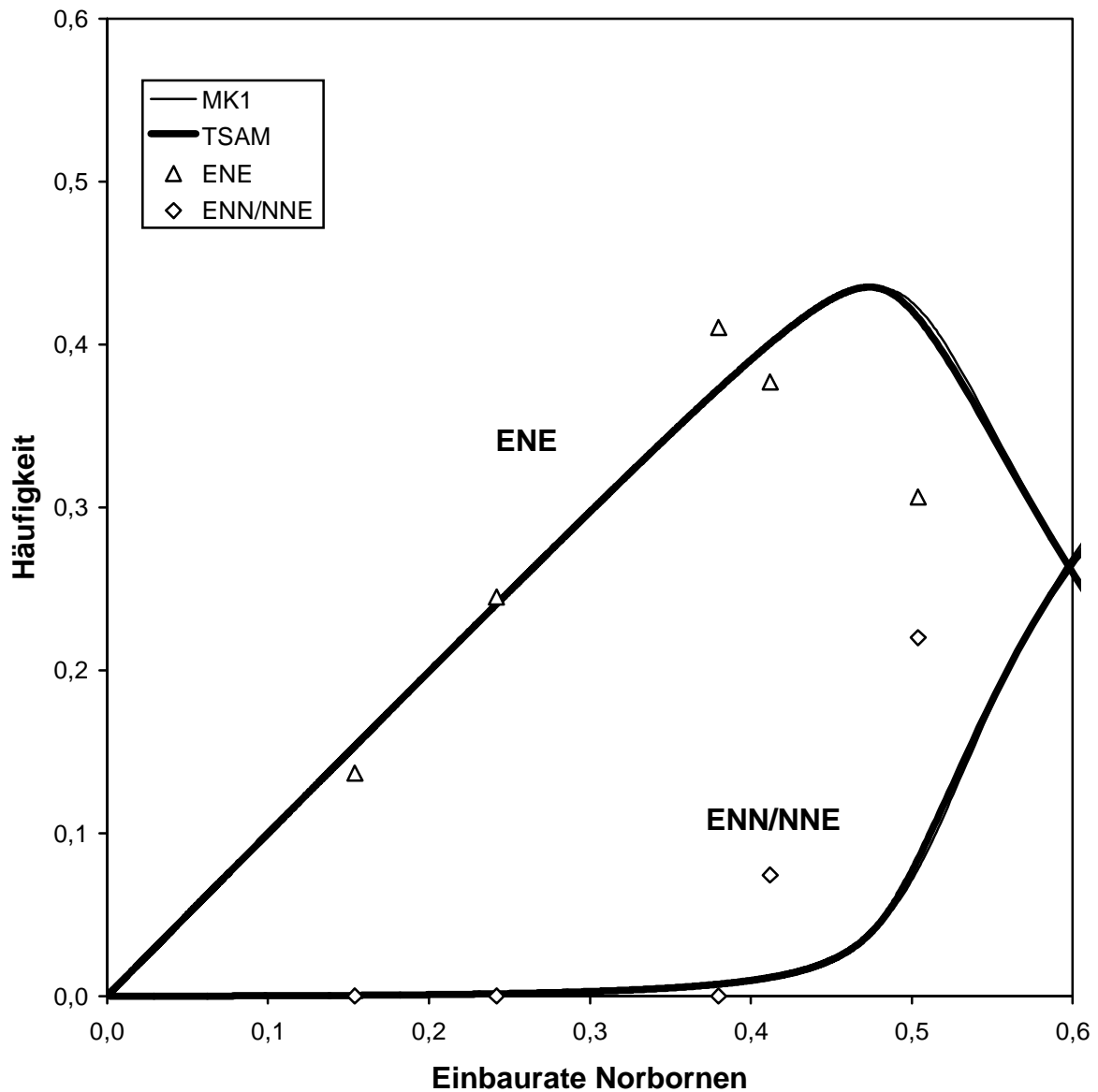


Abbildung 5.34: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE im Bereich C des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und TSAM berechneten Triaden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bei 60 °C hergestellt wurden.

Im Gegensatz zu den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymeren ändert sich die Verteilung der n-aden bei den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymeren nicht mit der Polymerisationstemperatur.

Die berechneten Verteilungen für das Markov-Modell 1. Ordnung (MK1) und das Zweiseiten-Modell (TSAM) unterscheiden sich kaum, deshalb kann keine Aussage über den Mechanismus der Copolymerisation bei 60 °C getroffen werden. Auch die Fehlerquadratsummen lassen keine Aussagen zu. Die Unterschiede sind bei Einbauraten von 25 bis 35 % am größten, in diesem Bereich liegen die experimentell bestimmten Verteilungen

genau zwischen den berechneten (s. EENE/ENEE und ENEN/NENE in Abbildung 5.33). Auf Triadenebene sind gar keine Unterschiede zwischen den Modellen zu sehen. Die Mikrostruktur lässt sich sobald Norbornenblöcke gebildet werden, nicht über diese Modelle beschreiben. Das Polymer mit 60 % Norborneneinbaurrate (#230) zeigt bereits Signale zwischen den Peakgruppen, die auf Norbornendreierblöcke deuten. Deshalb kann bei diesem Copolymer keine experimentelle n -aden Verteilung bestimmt werden.

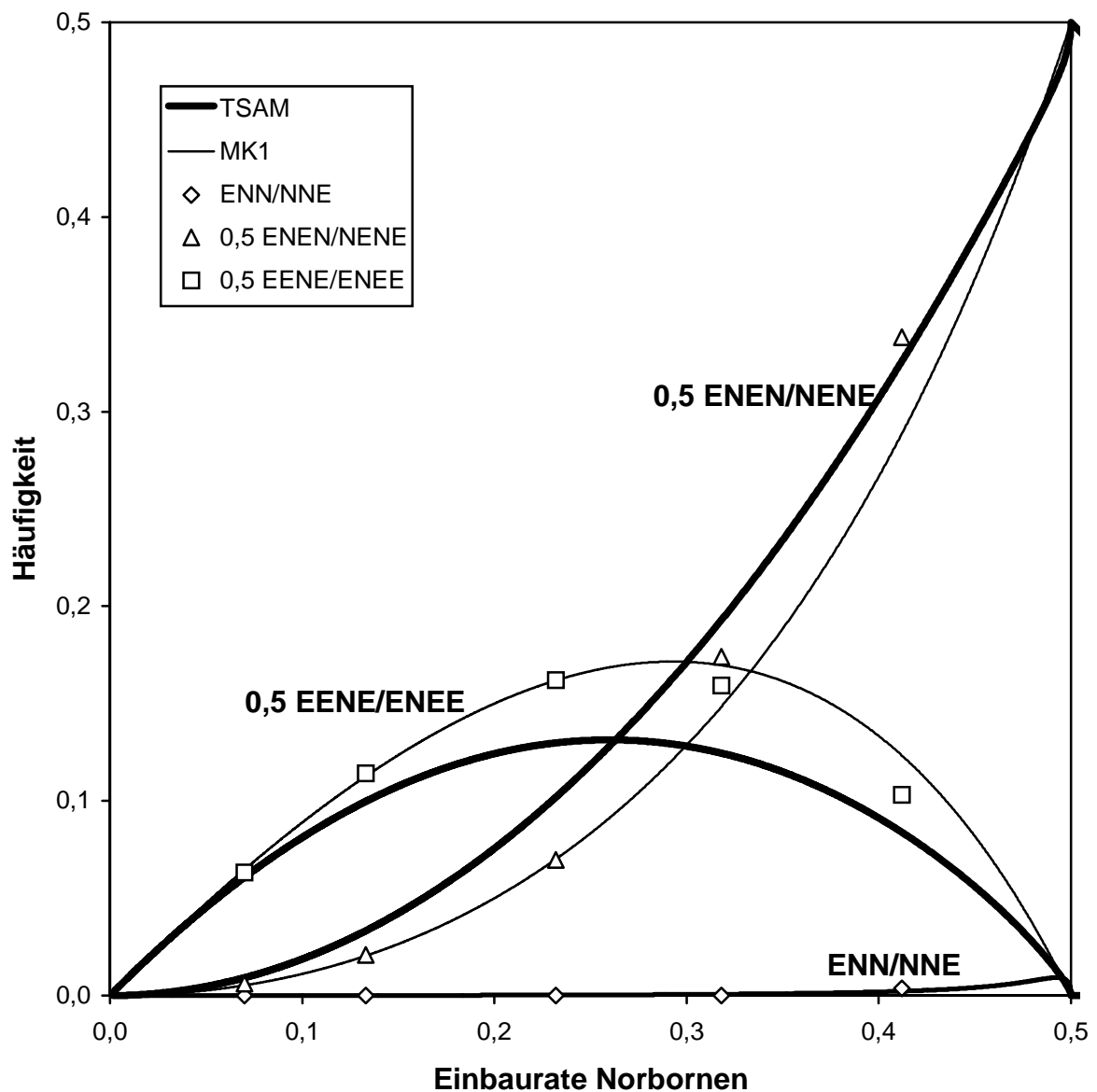


Abbildung 5.35: Vergleich der experimentell bestimmten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und der Triade ENN/NNE im Bereich A des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und TSAM berechneten n -aden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit MeCpFlu/MAO bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurden.

Bei einer Polymerisationstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden nur Copolymere bis 43 % Norbornen erhalten, in diesem Bereich werden noch keine Norbornenblöcke, sondern nur isolierte und

alternierende Norborneneinheiten gebildet. Die Fehlerquadratsumme ist für das Markov-Modell 1. Ordnung am kleinsten, und auch die berechnete Verteilung für dieses Modell gibt die experimentelle Verteilung am besten wieder (s. EENE/ENEE und ENEN/NENE in Abbildung 5.35). Das Markov-Modell 2. Ordnung unterscheidet sich kaum von dem 1. Ordnung. Auch die Copolymerisation bei 0 °C läuft nach einem Retentionmechanismus auf nur einer Seite des Katalysators ab.

5.3.4 [Me₃PhPen(Flu)]ZrCl₂

Die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit [Me₃PhPen(Flu)]ZrCl₂/MAO wurde nur bei 30 °C untersucht. Die Copolymere enthalten bei Einbauraten von bis zu 38 % keine Norbornenblöcke, sondern nur isolierte und alternierende Norborneneinheiten. Die Abbildung 5.36 zeigt die experimentelle Verteilung der Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und die aus den Modellen berechnete.

Tabelle 5.21: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit DHPH/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_N			
30 °C	5,208	0,001			0,2·10 ⁻³
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
30 °C	4,880	5,984	0,0002	0,089	0,1·10 ⁻³
TSAM	r_E^A	r_N^A	r_E^B	r_N^B	
30 °C	2,595	0	325	0	0,3·10 ⁻³

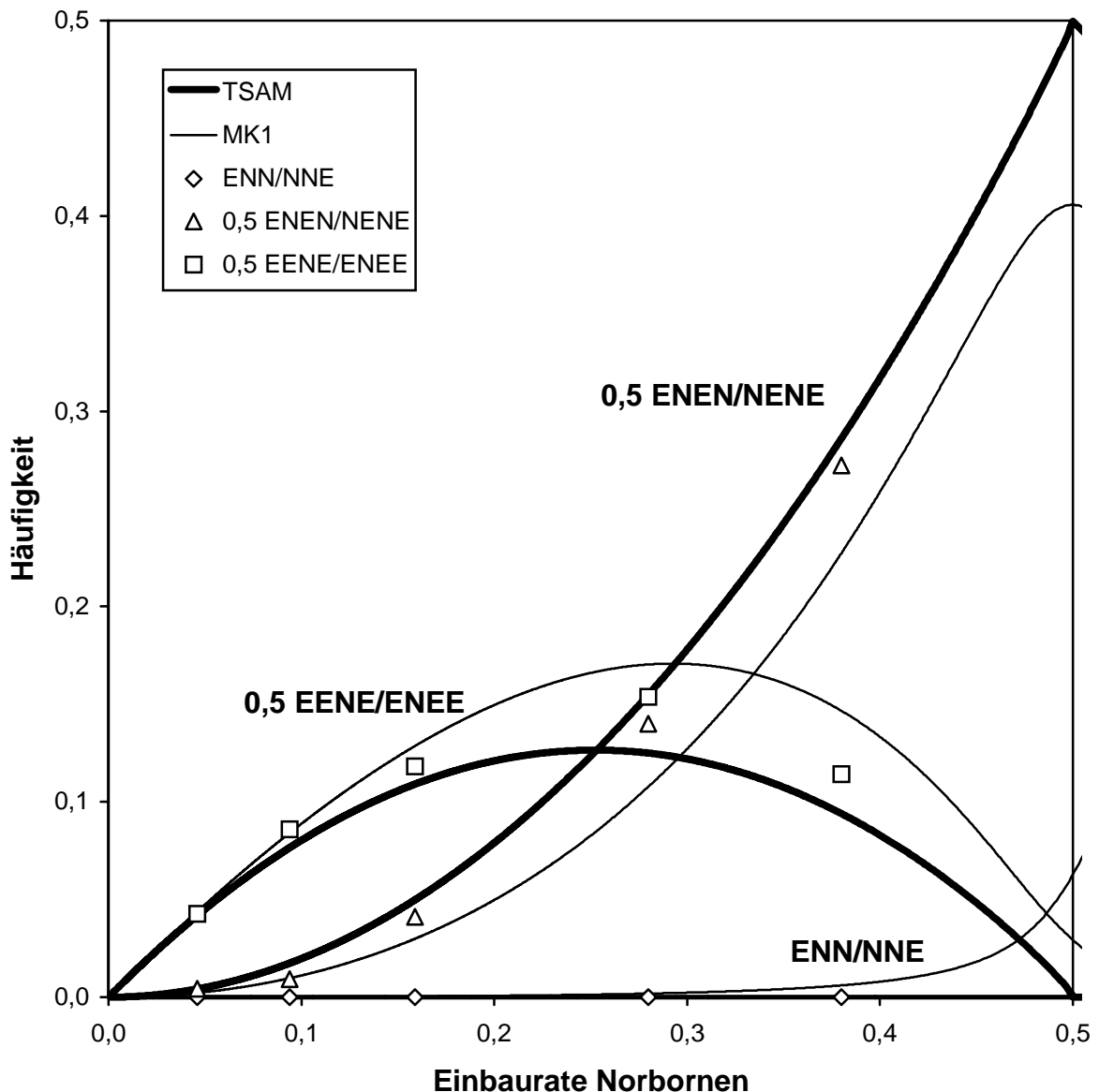


Abbildung 5.36: Vergleich der experimentell bestimmten Tetraden EENE/ENEE und ENEN/NENE und der Triade ENN/NNE im Bereich A des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und TSAM berechneten Tetraden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit DHP/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

Ob die Copolymerisation nach einem alternierenden Zweiseiten-Mechanismus oder einem Retentionsmechanismus verläuft, ist schwer zu sagen, da sich die korrigierten Fehlerquadratsummen FQS' kaum unterscheiden und die experimentelle Verteilung zwischen den durch die beiden Modellen berechneten Verteilungen liegt. Es müßten Copolymere mit Einbauraten über 45 % Norbornen untersucht, da Erfahrungen mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zeigen, daß Norbornenblöcke auch erst ab 48 % Norbornen im Polymer auftreten können. Dies würde die Genauigkeit der Parameter verbessern. Außerdem müssen weitere Insertionsmodelle aufgestellt werden.

5.3.5 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

Die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurde bei 30 °C untersucht. Die Koordinationsstellen an diesem Katalysator sind enantiotop, deshalb kann anhand der Copolymerisation nicht zwischen dem Retentions- und dem alternierenden Mechanismus unterschieden werden. Nur durch Analyse der Stereochemie der verknüpften Norborneneinheiten könnten hierzu Aussagen getroffen werden. Da ein höherer Anteil racemisch verknüpfter Norborneneinheiten gefunden wird, läuft die Copolymerisation nach einem alternierenden Mechanismus ab. Es wird der Einfluß der letzten und vorletzten Monomereinheit auf das Polymerkettenwachstum untersucht.

Die Copolymere enthalten bei Einbauraten ab 20 % Norbornenzweierblöcke, aber keine Norbornendreierblöcke (s. Kapitel 4.3). Es werden Einbauraten von bis zu 63 % bei 99 % im Ansatz erreicht. Die experimentelle Verteilung der norbornenzentrierte Triaden ENE und ENN/NNE, sowie die aus den Modellen berechnete werden in der folgenden Abbildung gezeigt.

Tabelle 5.22: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1 und Markov 2. Ordnung MK2 für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit CCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_N			
30 °C	2,931	0,009			$6,4 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
30 °C	2,400	4,341	0,029	0	$3,5 \cdot 10^{-3}$

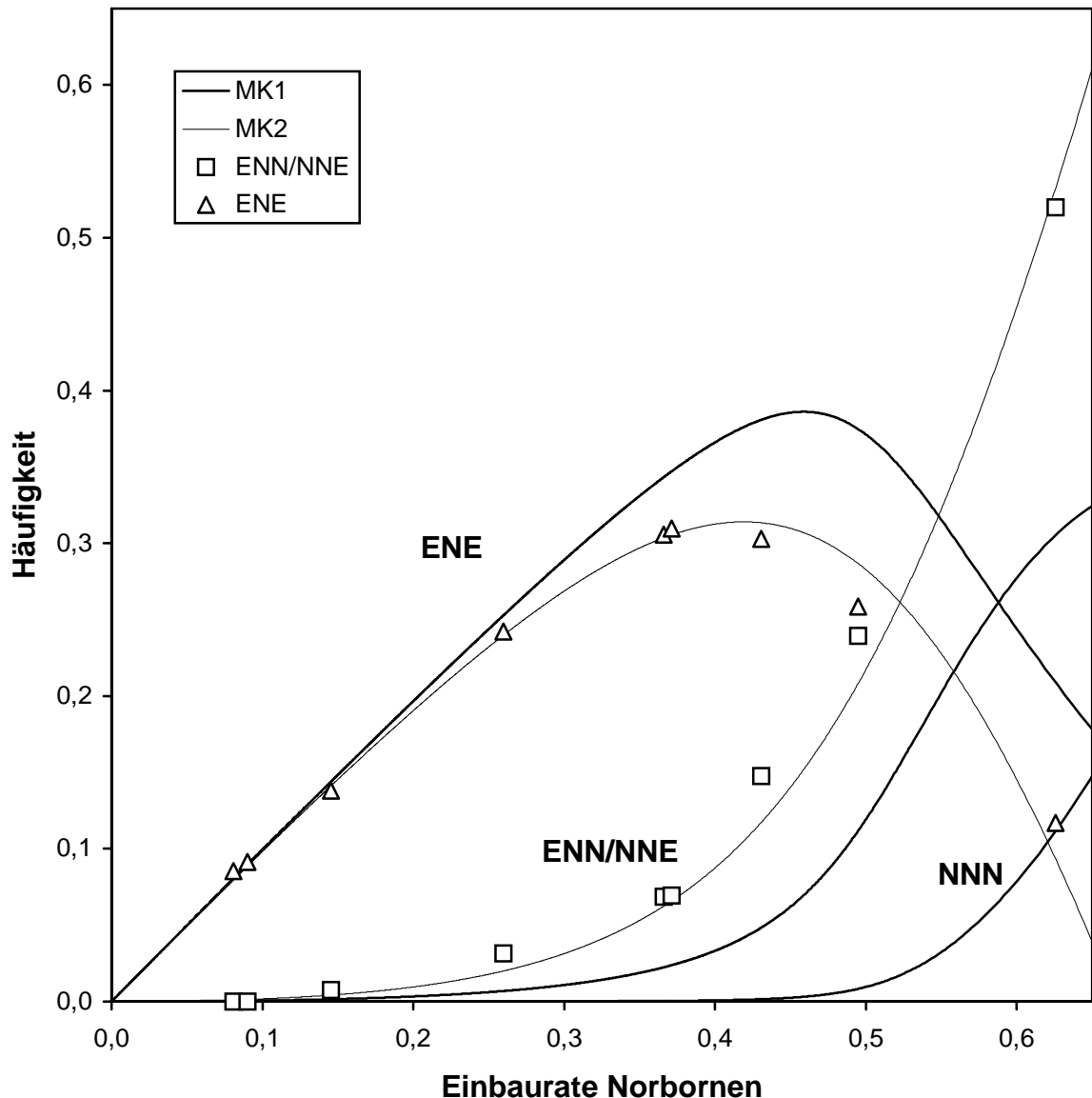


Abbildung 5.37: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE im Bereich C des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und MK2 berechneten Triaden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit CCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

Dieses Katalysatorsystem hat zwei gleiche Koordinationsstellen, deshalb gleichen sich MK1 und TSAM. Die Copolymerisation wird am besten durch das Markov-Modell 2. Ordnung beschrieben, die Fehlerquadratsumme FQS' ist für dieses Modell am kleinsten und die Verteilung wird sehr gut wiedergegeben. Es ist keine Bereichsüberlappung im NMR-Spektrum zu finden, d.h. es werden keine Norbornendreierblöcke gebildet (NNN = 0). Dies wird nur durch den Einfluß der vorletzten Einheit MK2 richtig wiedergegeben.

5.3.6 [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂

Die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO wurde bei 30 °C untersucht. Der größte Teil der Norborneneinheiten in diesen Copolymeren ist racemisch verknüpft. Es wird der Einfluß der letzten und vorletzten Monomereinheit auf das Polymerkettenwachstum untersucht.

Die Copolymere enthalten bei Einbauraten ab 25 % Norbornenzweierblöcke, aber keine Norbornendreierblöcke (s. Kapitel 4.3). Es werden Einbauraten von bis zu 64 % bei 99 % im Ansatz erreicht. Die experimentelle Verteilung der norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE, sowie die aus den Modellen berechnete sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Tabelle 5.23: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1 und Markov 2. Ordnung MK2 für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit SiCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_N			
30 °C	4,441	0,005			$1,7 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
30 °C	3,722	6,088	0,010	0	$0,7 \cdot 10^{-3}$

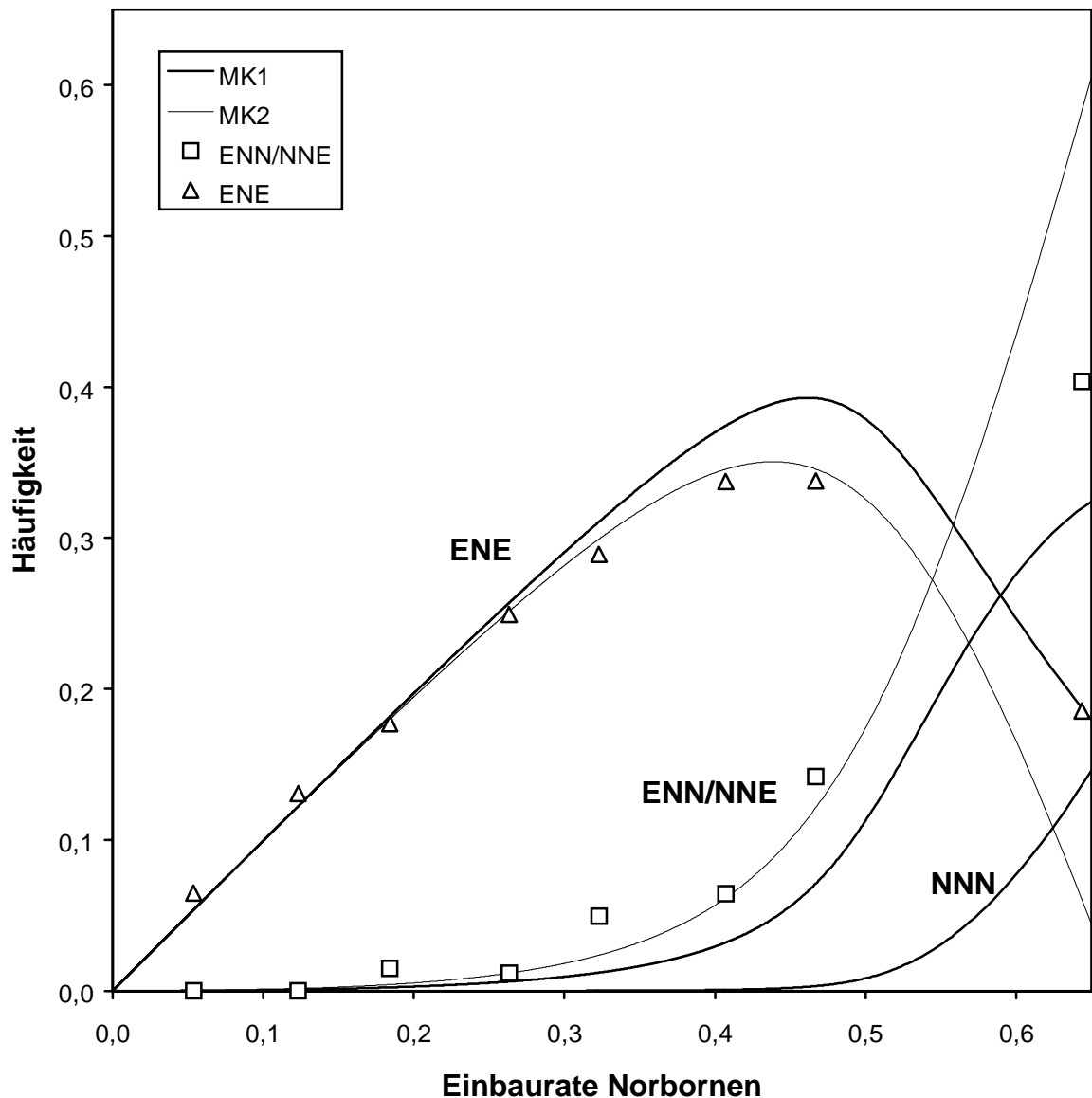


Abbildung 5.38: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Triaden ENE und ENN/NNE im Bereich C des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den nach MK1 und MK2 berechneten Triaden in Ethen-Norbornen-Copolymeren, die mit SiCpFlu/MAO bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden.

Auch die Polymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wird am besten durch das Markov-Modell 2. Ordnung beschrieben. Die experimentelle Triadenverteilung des Copolymers mit $X_N = 64\%$ ist sehr fehlerbehaftet, da das ^{13}C -NMR Spektrum bei diesem Polymer schon sehr komplex ist. Das Vorhandensein von Norbornendreierblöcken ist nicht auszuschließen (#251). Die Copolymerisationsparameter sind mit $r_{EE} = 3,7$ und $r_{NE} = 6,1$ etwas größer als bei der Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Norbornen wird etwas schlechter eingebaut und die Bildung von Norbornenblöcken ist geringer.

5.3.7 *meso*-[En(Ind)₂]ZrCl₂

Die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit *meso*-[En(Ind)₂]ZrCl₂/MAO wurde bei 30 °C untersucht, es ist das einzige der untersuchten *meso*-Systeme, welches monomodale Molmassenverteilungen liefert. Die Koordinationsstellen an diesem Katalysator sind diastereotop. Die Norborneneinheiten sind zum größten Teil *meso* verknüpft. Die Copolymere enthalten ab Einbauraten von 25 % Norbornenzweierblöcke, bei 38 % sind Signale zwischen den vorher separaten Bereichen im NMR-Spektrum zu sehen, wahrscheinlich Norbornendreierblöcke (s. Kapitel 4.3 und Kapitel 5.1.2). Es werden aber keine Polymere mit höheren Einbauraten als 38 % gebildet bei 98 % im Ansatz. Die experimentelle Verteilung der Triaden ENE, ENN/NNE und NNN, sowie die aus den Modellen berechnete sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Tabelle 5.24: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit meso EnInd₂/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS [‘]
MK1	r_E	r_N			
30 °C	18,101	0,007			$1,1 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{NE}	r_{EN}	r_{NN}	
30 °C	14,432	50,535	0,006	0,026	$0,4 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_N^A	r_E^B	r_N^B	
30 °C	11,423	0	40,154	0,015	$2,8 \cdot 10^{-3}$

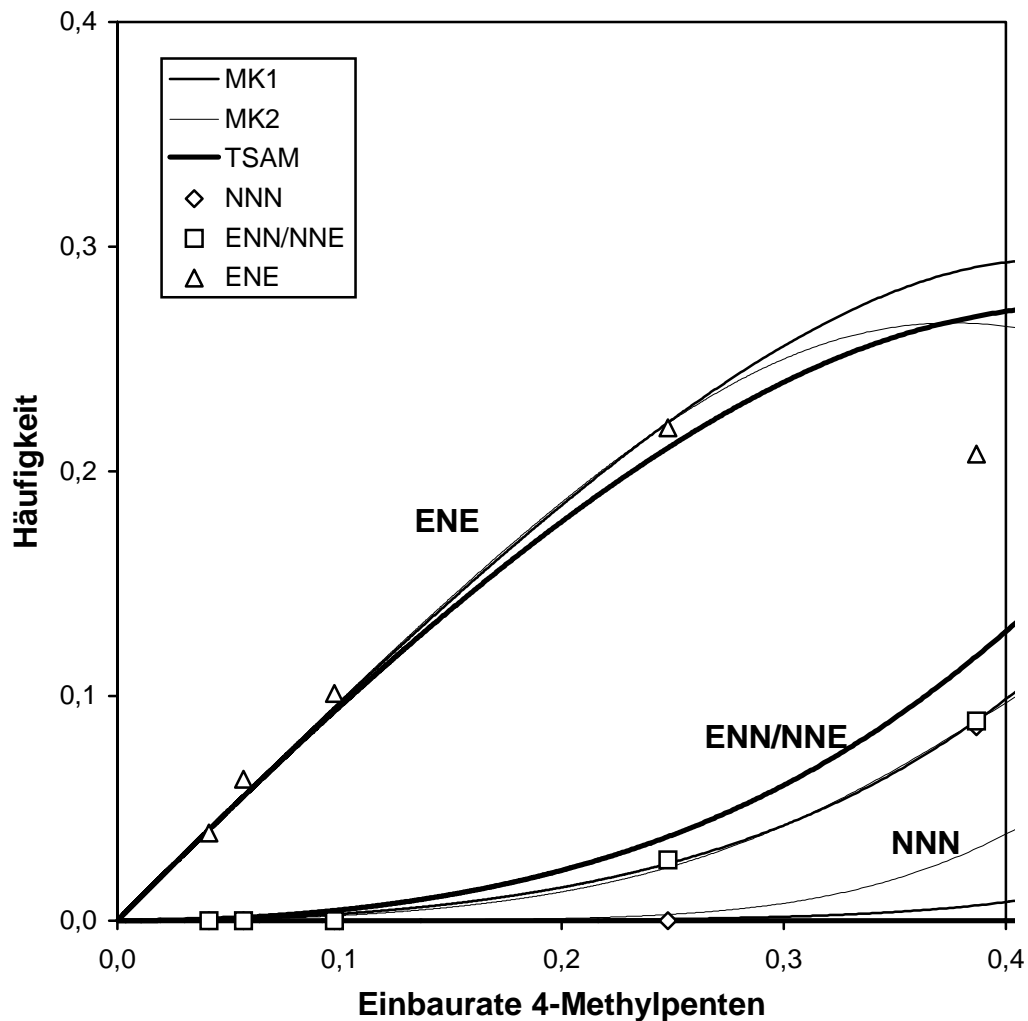


Abbildung 5.39: Vergleich der experimentell bestimmten norbornenzentrierten Triaden ENE, ENN/NNE und NNN mit den nach TSAM, MK1 und MK2 berechneten Triaden in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die mit *meso* EnInd₂/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

Es kann nicht geklärt werden nach welchem Mechanismus die Copolymerisation mit diesem Katalysator verläuft. Die FQS' und die Verteilungen unterscheiden sich kaum. Die Insertion von Ethen ist mit $r_E = 18$ sehr viel schneller als die von Norbornen. Der Einbau von Norbornen mit diesem Katalysatorsystem ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen mit $r_E = 2,5 - 5$ sehr viel schlechter.

5.3.8 Zusammenfassung

Die Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ verläuft nach dem alternierenden Mechanismus auf beiden Seiten des Katalysators.⁵¹ Norbornen insertiert nur auf der unsubstituierten Seite B und nicht auf der anderen Seite. Ethen wird auf beiden Koordinationsstellen eingebaut; die Polymerkette findet also, wenn sie etheterminiert ist, Platz auf der substituierten Seite. Ein Einfluß der vorletzten Einheit wurde mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nicht gefunden. Die letzte Einheit vor einer Norborneninsertion ist immer gleich und zwar eine Etheneinheit.

Die Copolymerisation von Ethen und Norbornen verläuft mit den C_5 -symmetrischen Systemen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ nach dem alternierenden Mechanismus und Einfluß der vorletzten Einheit. Dieser penultimate Effekt könnte auch die Folge der mangelnden Stereochemie der Norborneneinheiten sein. Durch die verschiedenen Verknüpfungsarten des Norbornens, rac oder meso, ergibt sich eigentlich eine Terpolymerisation. Der Einfluß der vorletzten Einheit konnte somit nur scheinbar bestehen. Die Copolymerisationsparameter liegen mit $r_{\text{EE}} = 2,4$ und $r_{\text{NE}} = 4,3$ bzw. $r_{\text{EE}} = 3,7$ und $r_{\text{NE}} = 6,1$ in der gleichen Größenordnung wie der für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ auf der unsubstituierten Seite mit $r_{\text{E}}^{\text{A}} = 3,1$.

Des weiteren muß geprüft werden, ob ein Zweiseiten-Modell mit Einfluß der vorletzten Einheit oder ein Modell für die Terpolymerisation die Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ besser beschreibt, sobald Norbornenblöcke gebildet werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß nur das Markov-Modell 2. Ordnung MK2 mit $r_{\text{NN}} = 0$ die Tatsache wiedergibt, daß keine Norbornendreierblöcke und höhere Blöcke gebildet werden ($\text{NNN} = 0$). Oder, ob sich mit der Bildung von Norbornenblöcken die Struktur des Katalysators verändert und die Polymerisation nach einem komplizierteren Mechanismus als die hier untersuchten Modelle verläuft, könnte möglich sein.

5.4 Copolymerisationsverhalten

Die Copolymerisationen werden so angelegt, daß möglichst Copolymere im gesamten Einbauratenbereich in für die Analytik ausreichender Menge erhalten werden. Die Ethenkonzentration wird innerhalb einer Versuchsreihe konstant gehalten und die Norbornenmenge variiert. Dabei wird angenommen, daß sich die Löslichkeit des Ethens in Toluol durch die Anwesenheit des Norbornens und des entstehenden Polymers nicht verändert.^{109, 110} Die Menge des Methylaluminioxans im Reaktor betrug in Standardversuchen 2,5 g/l; nur bei hohen Norbornenkonzentrationen mußte sie wegen Verunreinigungen der Norbornenlösung auf bis zu 10 g/l erhöht werden. Die Zirkoniumkonzentration wurde je nach Aktivität des Metallocens über einen Bereich von 0,5 µmol/l bis 100 µmol/l variiert. Im Folgenden werden die Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung im Ansatz, der Polymerisationsdauer, der Monomerkonzentration und der Polymerisationstemperatur untersucht.

5.4.1 Ergebnisse

[Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.25: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit tBuCpFlu bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t _p [h]
D32	0,23	0,055	1853	324	57	20	1
D28	0,43	0,080	1133	184	19	16	3
D5	0,58	0,160	296	38	5	6	3
D34	0,69	0,220	355	38	5	5	3
D24	0,83	0,313	437	36	3	4	3
D1	0,87	0,349	421	31	2	3	3
D38	0,91	0,373	205	14	1	1	3
D3	0,93	0,388 ^a	142	10	0,5	1	3
D23	0,97	0,445 ^a	30	2	0,04	0,1	5

^a X_N bestimmt über die Glasstemperatur.

Tabelle 5.26: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit *t*BuCpFlu bei 30 °C, $[E] = 0,711 - 2,768 \text{ mol/l}$, $[MAO] = 1,7 \text{ g/l}$.

#	x_N	X_N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_N/[N]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t_p [h]
171	0	0	27200	190			1	0,711	1
129	0,12	0,019	15613	53	7	4	1	2,768	2
130	0,19	0,033	10132	33	5	3	1	2,768	2
175	0,23	0,056	8662	126	22	16	2	1,137	2
176	0,36	0,096	8838	101	18	13	2	1,280	2
131	0,37	0,093	2983	26	4	9	2	1,265	6
132	0,42	0,108	1309	29	5	7	4	1,265	4

Tabelle 5.27: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit *t*BuCpFlu bei 0 °C, $[E] = 0,391 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 10 \text{ μmol/l}$, $[MAO] = 2,5 \text{ g/l}$.

#	x_N	X_N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_N/[N]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t_p [h]
148	0	0	1776	451			2
147	0,22	0,032	359	82	9	7	2
149	0,37	0,081	143	28	4	3	2
150	0,59	0,165	149	23	3	3	3
152	0,90	0,465 ^a	1	0,1	0,01	0,01	6

^a X_N bestimmt über die Glasstemperatur.

Tabelle 5.28: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit tBuCpFlu bei 60 °C, [E] = 0,164 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x_N	X_N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_N/[N]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t_p [h]
D49	0	0	12790	3868			0,3
D48	0,28	0,064	6178	1520	237	21	0,3
D47	0,51	0,142	1932	376	57	10	1
D46	0,68	0,218	1435	224	28	5	1
D35	0,81	0,289	1121	143	13	10	2
D39	0,91	0,370	1438	146	9	6	2
D29	0,92	0,377	928	93	5	3	2
D45	0,96	0,424 ^a	215	19	1	1	2

^a X_N bestimmt über die Glasstemperatur.

[Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.29: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x_N	X_N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_N/[N]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t_p [h]
109	0	0	435	91			1
103	0,19	0,073	3438	569	179	16	0,25
101	0,37	0,150	3271	430	121	11	0,25
105	0,55	0,218	3926	424	94	8	0,25
102	0,77	0,324	4420	355	45	16	1
108	0,79	0,358	1924	140	21	2	0,25
104	0,89	0,407	5721	362	28	9	0,83
202	0,94	0,438	1602	93	5	3	1,5
111	0,96	0,456 ^a	20	1	0,04	0,1	4,5

^a X_N bestimmt über die Glasstemperatur.

Tabelle 5.30: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 - 0,059 mol/l, [Zr] = 5 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t _p [h]
110	0	0	32	27			5	0,059	2
113	0,20	0,037	359	267	41	7	5	0,059	1
107	0,32	0,110	256	152	37	13	5	0,059	1
106	0,59	0,247	287	115	25	10	5	0,059	1
121	0,83	0,365	300	86	10	4	5	0,059	1
120	0,93	0,418	411	101	6	2	5	0,059	1
122	0,96	0,438 ^a	373	87	3	5	5	0,059	6
123	0,989	0,483	48	48	0,5	4	25	0,059	25
228 ^b	0,995	0,541	6	46	0,3	2	50	0,012	18
229 ^b	0,998	0,600	24	363	1	7	100	0,012	17
227 ^b	0,998	0,540	3	51	0,1	1	100	0,012	18
163 ^c	1	1	0,5		0,2	5	1000	0	72

^a X_N bestimmt über die Glasstemperatur, ^b [MAO] = 8 g/l, ^c [MAO] = 30 g/l.

Tabelle 5.31: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 2,768 mol/l, [Zr] = 1 μmol/l, [MAO] = 1,7 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t _p [h]
172	0	0	18883	68			1
134	0,08	0,027	17269	57	18	10	2
126	0,08	0,024	2331	8	2	2	3
125	0,15	0,048	3158	8	2	2	2
173	0,15	0,049	22989	70	20	11	2
124	0,21	0,065	16872	29	7	4	2

Tabelle 5.32: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 0 °C, [E] = 0,391 mol/l, [Zr] = 10 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t _p [h]
153	0	0	55	14			2
154	0,22	0,070	214	43	11	8	2
155	0,37	0,133	352	59	15	11	2
156	0,60	0,232	291	37	7	5	2
215	0,79	0,318	9	1	0,1	1	20
260 ^a	0,91	0,412	738	39	3	2	2

^a [MAO] = 5 g/l.

Tabelle 5.33: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 60 °C, [E] = 0,164 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [µmol/l]	t _p [h]
196	0	0	13444	4066			5	0,17
213	0,39	0,154	33954	1275	343	10	1	0,08
212	0,61	0,242	15996	467	94	6	1	0,17
211	0,84	0,380	9180	363	39	7	2	0,5
200	0,91	0,412	14666	1242	89	16	5	0,5
203	0,95	0,473 ^a	1156	87	4	3	5	2,5

^a X_N bestimmt über die Glas temperatur.

[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.34: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit CCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t _p [h]
19	0	0	1541	323			5	0,237	0,27
20	0,21	0,090	5880	462	160	10	2,5	0,237	0,17
14	0,40	0,145	5550	741	174	10	5	0,237	0,17
21	0,56	0,260	5086	243	60	22	2,5	0,237	1
22	0,80	0,371	3314	116	17	6	2,5	0,237	1
17	0,90	0,431	961	55	5	2	5	0,237	1
23	0,95	0,495	1785	172	9	10	2,5	0,059	3
34 ^a	0,99	0,626	2084	267	5	9	5	0,059	5
249 ^b	1	1	1,6		1	17	1000	0	72

^a [MAO] = 10 g/l, ^b [MAO] = 30 g/l.

[Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.35: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit SiCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,249 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t _p [h]
246	0	0	8592	360			1	0,237	1
239	0,21	0,054	38957	1368	281	12	1	0,237	0,12
250	0,40	0,123	27150	773	156	9	1	0,237	0,17
243	0,57	0,184	30220	724	116	10	1	0,237	0,25
258	0,71	0,263	13964	264	38	7	1	0,237	0,5
241	0,79	0,323	27454	425	50	9	1	0,249	0,5
236	0,90	0,407	14316	455	34	6	2,5	0,237	0,5
242	0,95	0,467	1108	117	5	8	2,5	0,059	4,08
251 ^a	0,99	0,644	432	55	1	1	5	0,059	4
248 ^b	1	1	0,7		0,3	7	1000	0	72

^a [MAO] = 10 g/l, ^b [MAO] = 30 g/l.

[Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂:

Tabelle 5.36: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit IndFlu bei 30 °C, [E] = 0,059 – 0,249 mol/l, [Zr] = 10 μmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[E] [mol/l]	t _P [h]
223	0	0	5180	2168			0,237	0,25
26	0,21	0,028	332	121	13	5	0,249	1
7	0,22	0,019	706	277	19	2	0,237	0,25
28	0,39	0,058	198	65	6	2	0,249	1
5	0,42	0,088	370	117	16	1	0,237	0,25
24	0,58	0,112	136	40	3	4	0,237	3
4	0,59	0,107	170	51	4	2	0,237	1
9	0,80	0,257	70	15	1	1	0,237	3
25	0,80	0,270	40	9	1	1	0,237	4
6	0,90	0,243	4	1	0,03	0,2	0,237	22
221 ^a	0,91	0,216	86	43	1	0,3	0,237	1
222 ^a	0,95	0,310	8	11	0,2	1	0,059	18

^a [Zr] = 20 μmol/l.

meso-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂:

Tabelle 5.37: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit meso SiInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	t _P [h]
160	0	0	2778	116			1	1
161	0,31	0,096	654	40	9	16	2	5
162	0,49	0,170	260	16	3	6	2,5	5
169	0,70	0,299	27	6	1	2	12,5	5
170	0,91	0,270	21	4	0,1	1	9,5	24

meso-[En(Ind)₂]ZrCl₂:*Tabelle 5.38: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit meso EnInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.*

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t _P [h]
188	0,40	0,041	1971	361	21	19	3
186	0,49	0,057	688	120	7	5	2
189	0,68	0,098	1080	166	8	12	4
187	0,90	0,253	180	18	1	1	5
190 ^a	0,98	0,387	7	2	0,02	0,1	19

^a [E] = 0,059 mol/l.**meso-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂:***Tabelle 5.39: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit meso SiTHInd₂ bei 30 °C, [E] = 0,237 mol/l, [Zr] = 5 µmol/l, [MAO] = 2,5 g/l.*

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	t _P [h]
262	0	0	14754	1544			0,3
265	0,454	0,068	1356	114	10	4	1
263	0,714	0,155	992	64	5	3	2
264	0,894	0,331	290	11	1	1	4

Polynorbornen:*Tabelle 5.40: Ergebnisse der Norbornen-Homopolymerisationen bei 20 °C, [N] = 7,5 mol/l, [Zr] = 1 mmol/l, [MAO] = 30 g/l, t_P = 72 h.*

#	Katalysator	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _N /[N] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	M _w [g/mol] ^a
165	nur MAO	0,03	0,01	0,3	n. d. ^b
167	tBuCpFlu	0,08	0,03	1	1 000
164	iPrCpFlu	0,2	0,07	2	3 600
163	MeCpFlu	0,5	0,19	5	6 800
249	CCpFlu	1,6	0,64	17	67 200
248	SiCpFlu	0,7	0,29	7	67 000
247	IndFlu	0,2	0,06	2	91 100

^a Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PS, ^b nicht detektiert.

5.4.2 Einfluß der Polymerisationszeit

Der kinetische Verlauf der Copolymerisationen kann über den Verbrauch an Ethen, welches während der Reaktion über einen Druckminderer und einen Massendurchflußregler nachdosiert wird, verfolgt werden. Norbornen wird nicht nachdosiert. Um aber über den gesamten Polymerisationszeitraum ein annähernd konstantes Ethen/Norbornen-Verhältnis beizubehalten, wird der Umsatz an Norbornen möglichst klein gehalten (<10 %). Alle Verläufe zeigen, daß der Verbrauch an Ethen in den ersten 15 Minuten maximal ist und dann über den Zeitraum der Polymerisation nahezu konstant bleibt. Die Katalysatoren deaktivierten etwas schneller bei einer Copolymerisationstemperatur von 60 °C als bei 30 °C und 0 °C. Die Abbildung 5.40 und die Abbildung 5.41 zeigen den Ethenverbrauch bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz exemplarisch für zwei unterschiedliche Katalysatoren bei 30 °C. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Aktivierung und Deaktivierung zu erkennen.

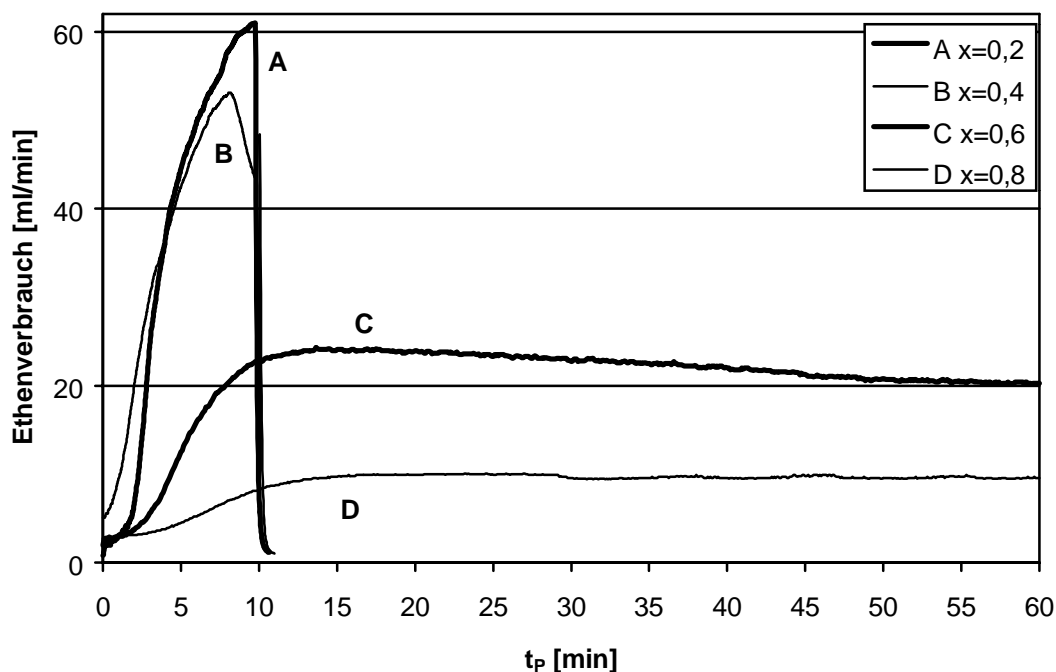


Abbildung 5.40: Kinetischer Verlauf der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz x_N mit CCpFlu/MAO bei 30 °C.

$[E] = 0,237 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 5 \text{ } \mu\text{mol/l}$, $[MAO] = 2,5 \text{ g/l}$. (A : $x_N = 0,2$; B : $x_N = 0,4$; C : $x_N = 0,6$; D : $x_N = 0,8$).

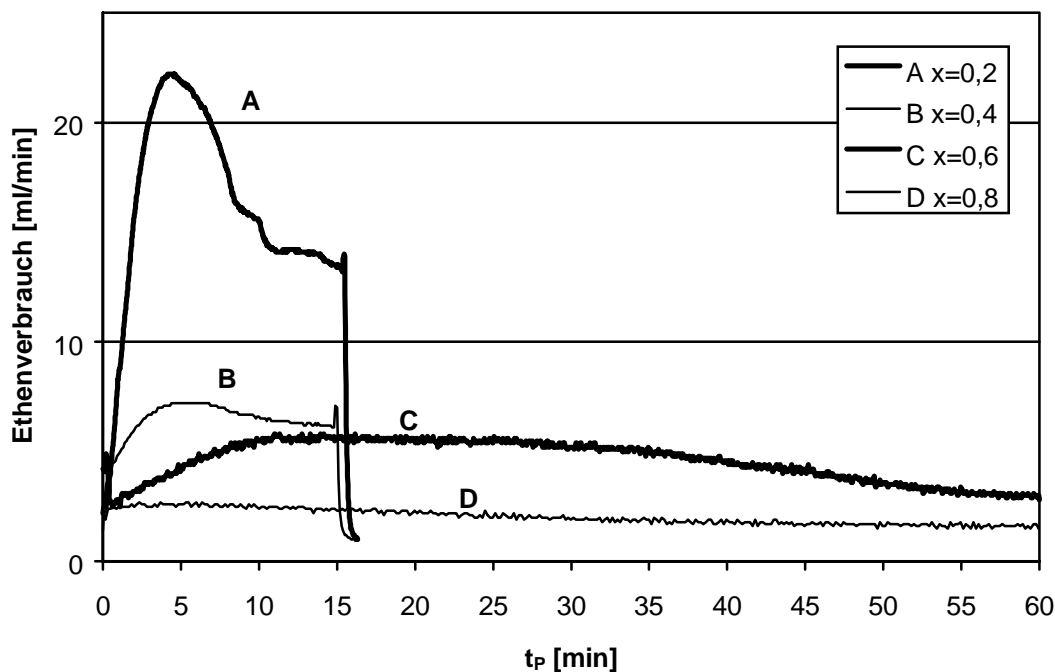


Abbildung 5.41: Kinetischer Verlauf der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz x_N mit IndFlu/MAO bei 30 °C, $[E] = 0,237 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 10 \text{ } \mu\text{mol/l}$, $[MAO] = 2,5 \text{ g/l}$. (A : $x_N = 0,2$; B : $x_N = 0,4$; C : $x_N = 0,6$; D : $x_N = 0,8$).

5.4.3 Aktivitäten

Die Aktivität gibt an, wieviel Polymer (kg) pro Zeiteinheit (h) und Katalysator (mol_{Zr}) gebildet wird. Sie wird über die Reaktionszeit gemittelt, berücksichtigt weder die einzelnen Monomerkonzentrationen noch die Konzentrationen der Katalysatorspezies mit unterschiedlich terminierten Polymerketten noch die Copolymerzusammensetzung. Die Aktivität ist deshalb schwer interpretierbar, aber ein Maß für die technische Einsetzbarkeit des Katalysators. Über die Zusammensetzung der Copolymeren läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit v pro Monomerkonzentration $[M]$ berechnen:

$$\frac{v_E}{[E]} = -\frac{d[E]}{dt \cdot [E]} = \frac{m_{\text{polymer}} \cdot w_E}{M_E \cdot t_P \cdot V_R \cdot [E]}$$

mit m = Masse des Polymers in g, w_E = Gewichtsanteil an Ethen, M_E = Molmasse von Ethen, t_P = Polymerisationsdauer, V_R = Reaktionsvolumen.

Da nur Ethen nachdosiert wurde, kann das Monomerverhältnis bei diesen Versuchen nicht als konstant betrachtet werden. Deshalb werden alle Norbornenkonzentrationen über den Anfangs- und Endkonzentrationswert gemittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus

den Reaktionen der Monomere an beiden Katalysatorseiten mit unterschiedlich terminierten Polymerketten zusammen (s. Kapitel 5.2). Die Reaktionsgeschwindigkeit pro Ethenkonzentration $v_E/[E]$ ist um etwa eine Zehnerpotenz größer als die in bezug auf Norbornen $v_N/[N]$. Beide sinken mit Erhöhung des Norbornenanteils im Ansatz. Die Aktivitätswerte schwanken sehr stark. Diese Schwankungen haben aber keinen Einfluß auf die Einbaurrate oder Mikrostruktur der Copolymere, zumindest für die Copolymere.

Im Folgenden werden die Aktivitäten verschiedener Metallocene bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit gleichen Monomerkonzentrationen verglichen. Die Katalysatorkonzentrationen der einzelnen Versuchsreihen sind je nach Aktivität des Katalysators sehr unterschiedlich, so können nicht die Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern nur die Aktivitäten miteinander verglichen werden. In Abbildung 5.42 sind die Aktivitäten der Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ dargestellt. Die Aktivität des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sinkt sehr stark mit steigendem Norbornenanteil im Ansatz, wohingegen das $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ seine relativ hohe Aktivität bis zu großen Norbornenanteilen beibehält und in der gleichen Größenordnung wie das $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ liegt.

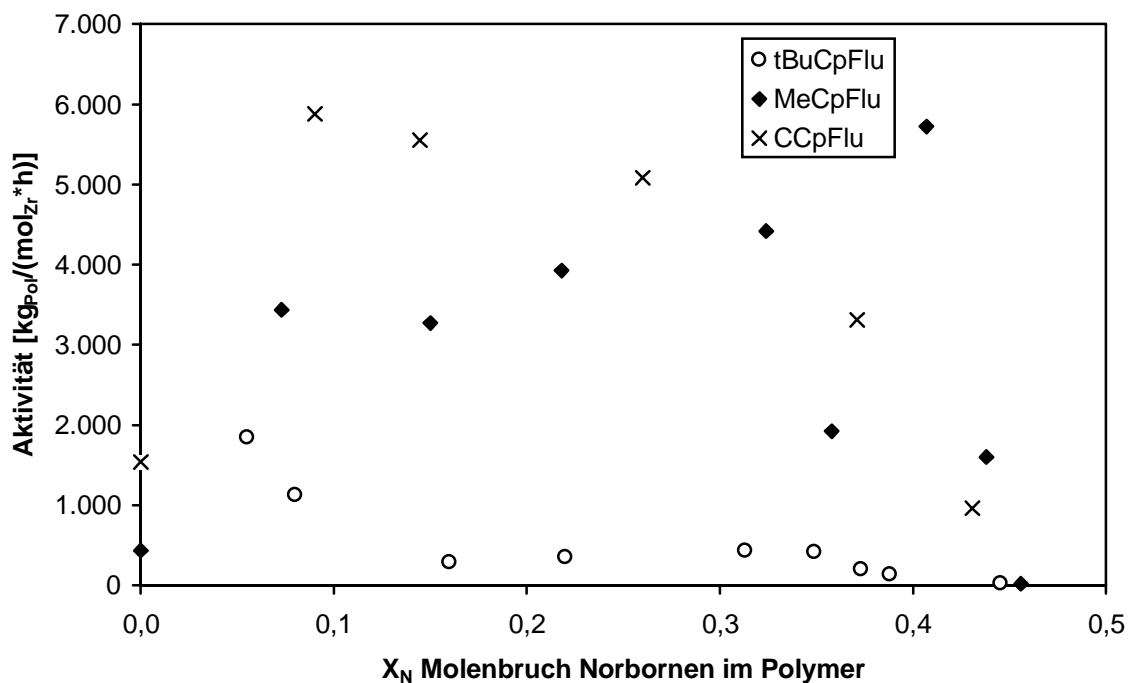


Abbildung 5.42: Aktivitätsvergleich des *tBuCpFlu*, *MeCpFlu* und *CCpFlu* bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisationen, $T_P = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $[E] = 0,237\text{ mol/l}$, $[MAO] = 2,5\text{ g/l}$.

In Abbildung 5.43 sind die Aktivitäten der Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ gegenübergestellt. Es fällt auf, daß die Aktivitäten für das silylverbrückte, unsubstituierte System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sehr viel höher liegen, jeweils ca. eine Zehnerpotenz, als für das isopropylidenverbrückte Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Im Kapitel 5.1 wurde bereits gezeigt, daß das $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Norbornen etwas schlechter einbaut, aber Polymere mit höheren Molmassen bildet. Dies kann nur mit dem geringeren Öffnungswinkel des Ligandensystems erklärt werden. Das $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -System dagegen ist sehr schwach aktiv, noch weniger aktiv als $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Die Ethenpolymerisation erfolgt noch relativ schnell, sobald aber Norbornen eingebaut wird, sinkt die Aktivität sehr stark. Die Aktivitäten sind wenig aussagekräftig, da es sich um Polymergemische und damit um mindestens zwei aktive Katalysatorspezies handelt. Auch die Einbauraten schwanken bei gleichen Monomer-Verhältnissen im Ansatz.

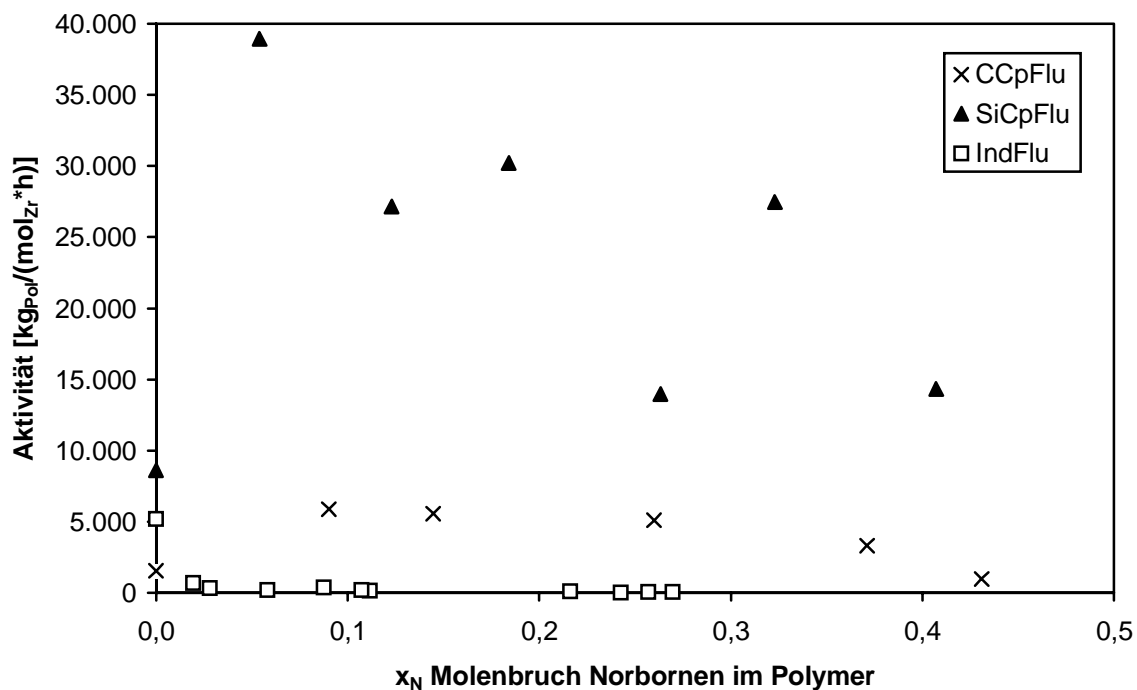


Abbildung 5.43: Aktivitätsvergleich des CCpFlu, SiCpFlu und IndFlu bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisationen, $T_P = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $[E] = 0,237\text{ mol/l}$, $[\text{MAO}] = 2,5\text{ g/l}$.

Verringert man den sterischen Anspruch des Ligandensystems am Zirkon wieder und sieht sich im Vergleich zum $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ die Aktivitäten der *meso*-Verbindungen an (Abbildung 5.44), zeigt sich, daß auch diese Aktivitäten sehr gering sind, sobald Norbornen im Reaktionsansatz vorhanden ist. Die *meso*-Verbindungen bilden bei der Ethen/Norbornen-

Copolymerisation auch Polymergemische. Der hohe sterische Anspruch der einen Koordinationsstelle sowohl bei den *meso*-Bisindenyl-Verbindungen als auch bei dem Indenylfluorenyl-System spiegelt sich also nicht nur in einem geringen Einbau und einer geringen Molmasse wieder, sondern auch in der geringen Aktivität. Dies wurde schon für das Bisfluorenyl-System gefunden.⁸²

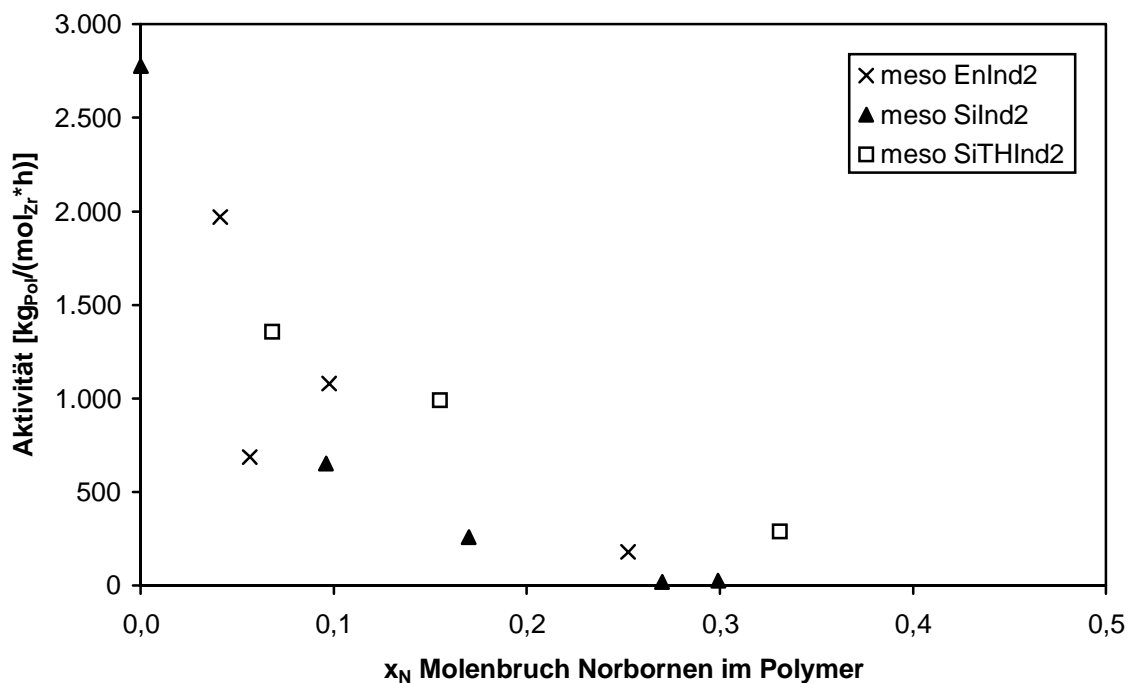


Abbildung 5.44: Aktivitätsvergleich des *meso* SiInd₂, *meso* EnInd₂ und *meso* SiTHInd₂ bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisationen in Toluol, $T_P = 30$ °C, $[E] = 0,237$ mol/l, $[MAO] = 2,5$ g/l.

Eine abnehmende Aktivität mit steigendem Norbornenanteil bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation wurde schon mit anderen Katalysatorsystemen gefunden.^{41,43}

In Abbildung 5.45 sind die Aktivitäten für die Norbornenhomopolymerisationen dargestellt. Die Werte sind sehr gering. Eine Aktivität von unter 0,5 kg/mol_{Zr}*h und Polymere mit niedrigen Molmassen können auch allein vom Methylaluminoxan oder von Spezies der zersetzten Metallocene herrühren. In einem Versuch ohne Metallocen wurden 50 mg Polymer unter den selben Reaktionsbedingungen gebildet. Deshalb wird ein Polynorbornen eigentlich nur von $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ gebildet. Im Vergleich dazu sind Nickel-Katalysatoren bei der Homopolymerisation von Norbornen sehr viel aktiver mit einigen 10.000 kg/mol_{Zr}*h.¹¹¹

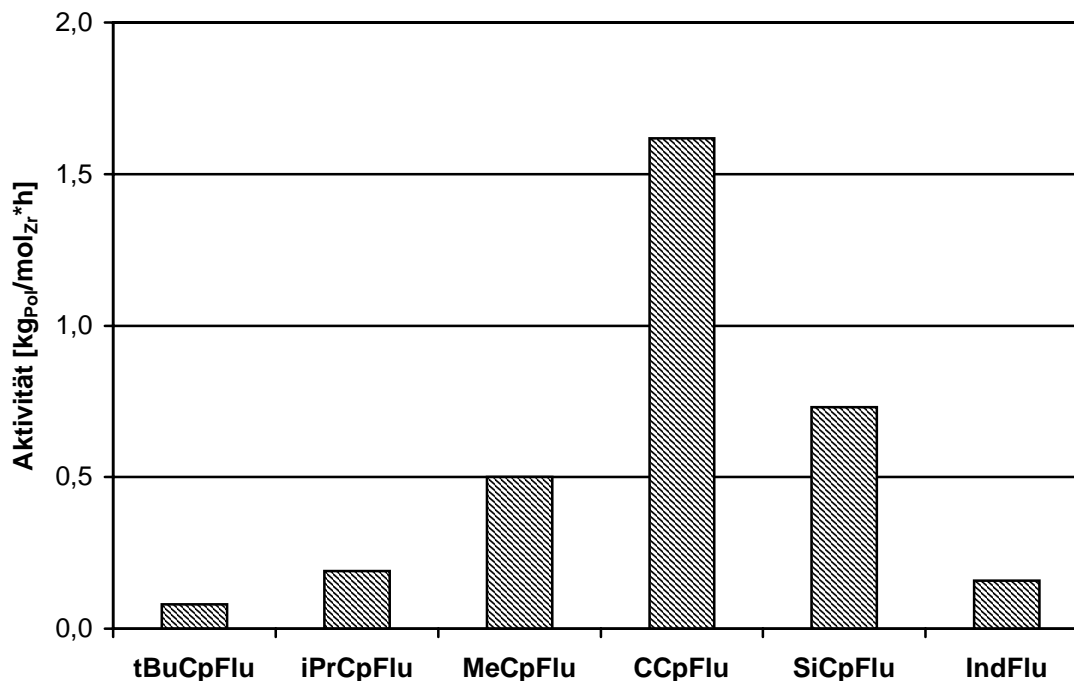


Abbildung 5.45: Aktivitätsvergleich des *tBuCpFlu*, *iPrCpFlu*, *MeCpFlu*, *CCpFlu*, *SiCpFlu* und *IndFlu* bei der Norbornen-Homopolymerisation, $T_P = 20\text{ °C}$, $[N] = 7,5\text{ mol/l}$, $[Zr] = 1\text{ mmol/l}$, $t_P = 72\text{ h}$ und $V_R = 50\text{ ml}$.

5.4.4 Einfluß der Monomerkonzentration

Die Aktivität ändert sich nicht nur mit dem Monomerverhältnis, sondern auch mit der Monomerkonzentration. Um dies zu untersuchen, wurde bei unterschiedlichen Ethendrücken und Norbornenkonzentrationen speziell mit den Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ in einem Bereich von $[\text{E}] = 0,059$ bis $2,768\text{ mol/l}$ polymerisiert. Die Aktivität steigt mit zunehmender Monomerkonzentration; ein genauer Zusammenhang konnte jedoch nicht gefunden werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten weisen keinen Trend auf. Die Einbauraten und *n*-aden Verteilungen hängen nicht von der Gesamtmonomerkonzentration ab und liegen innerhalb der für die Einbaurate gefundenen Fehlerbreite. Dies gilt sowohl für die Bestimmung über die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch für jene über die Glasübergangstemperaturen.

Von Fink et al. wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation in einem Bereich von $[\text{E}] = 0,5 - 12\text{ mol/l}$ und $T_P = 70\text{ °C}$ unter Verwendung der Systems $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ untersucht. Es wurde eine lineare Abhängigkeit von der Ethenkonzentration bis zu einer Konzentration von $[\text{E}] = 2\text{ mol/l}$ gefunden, darüber wurde kein weiterer Anstieg der Geschwindigkeit beobachtet.¹¹²

5.4.5 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation wurde für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und für $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ untersucht. Die Umsätze der Copolymerisationen mit hohen Ethenanteilen liegen etwas über 10 % an eingesetzten Norbornen. Die Aktivitäten der Polymerisationen bei 60 °C sind um ein Vielfaches höher als die bei 30 °C. Die Polymerisationen bei 0 °C verlaufen dagegen sehr langsam. Die Abbildung 5.46 und die Abbildung 5.47 geben die Aktivitäten der Polymerisationen bei 0 °C und 60 °C mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bzw. $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wieder.

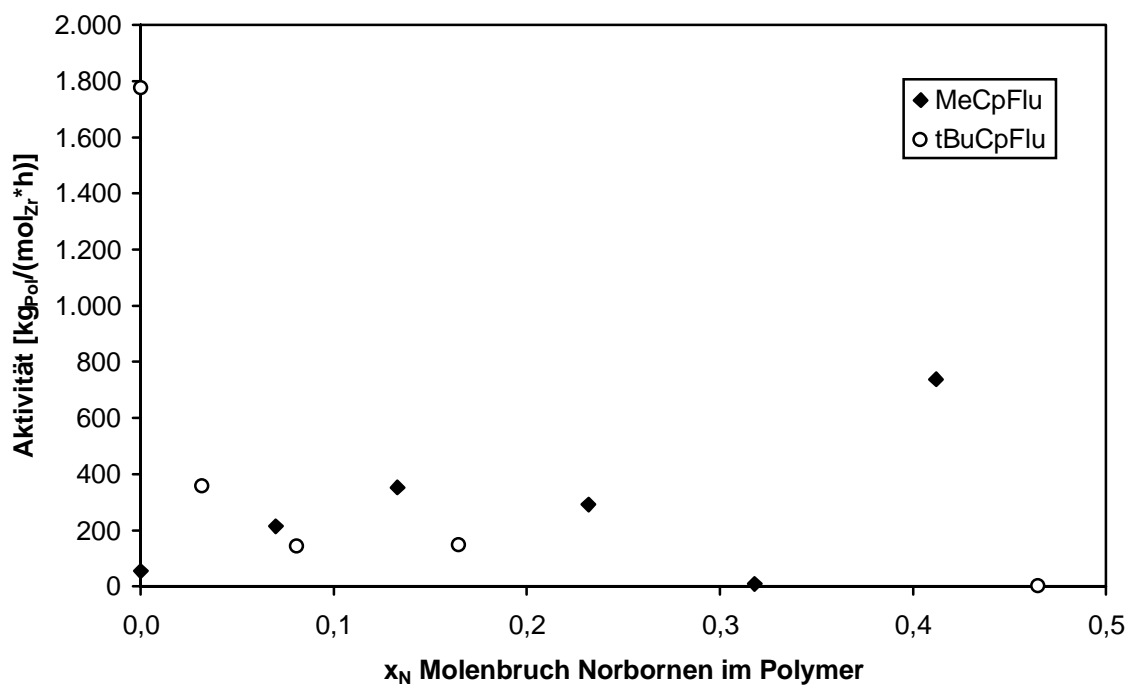


Abbildung 5.46: Aktivitätsvergleich des tBuCpFlu und MeCpFlu bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisationen, $T_P = 0$ °C, $[E] = 0,391$ mol/l, $[Zr] = 10$ $\mu\text{mol/l}$, $[MAO] = 2,5$ g/l.

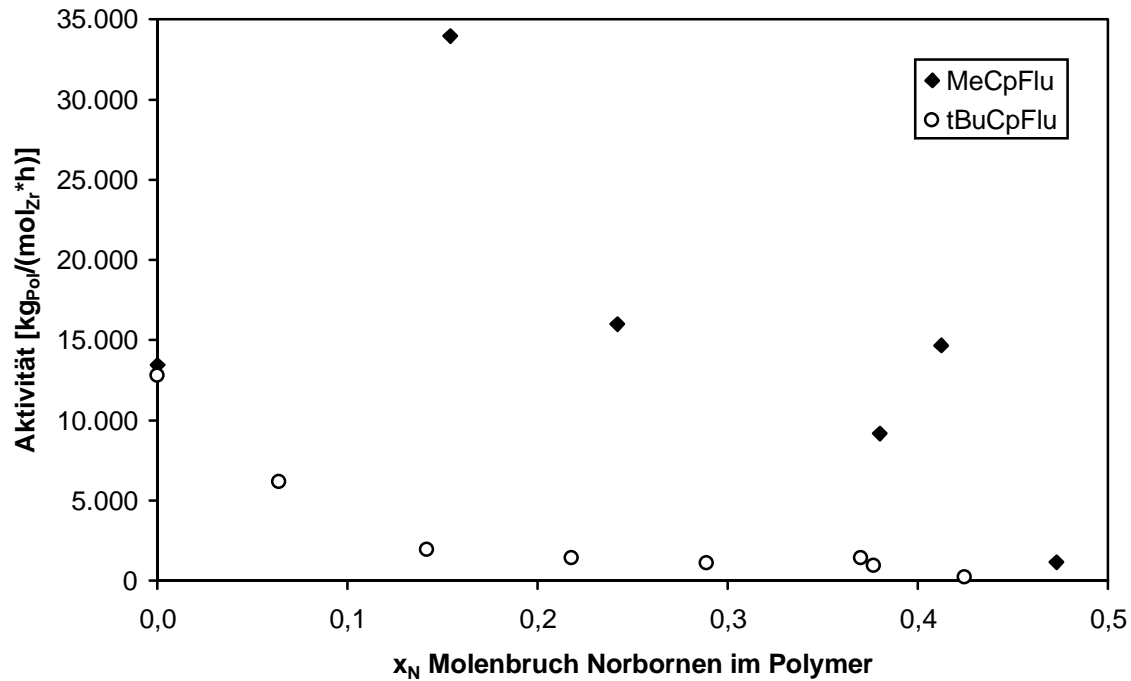


Abbildung 5.47: Aktivitätsvergleich der tBuCpFlu und MeCpFlu bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisationen, $T_P = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $[E] = 0,164\text{ mol/l}$, $[MAO] = 2,5\text{ g/l}$.

Unabhängig von der Polymerisationstemperatur sinkt die Aktivität des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei hohen Norbornenanteilen im Ansatz nicht so stark wie die des $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf den Einbau an Comonomer ist nicht signifikant.

6 Ethen/DMON-Copolymerisation

6.1 Eigenschaften der Ethen/DMON-Copolymere

Da die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sowie $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zu kristallinen, alternierenden Copolymeren führte, wurden Versuche mit dem sterisch anspruchsvolleren DMON mit den gleichen Katalysatoren bei hohem Comonomerüberschuß im Ansatz durchgeführt. Es sollten neue kristalline Copolymere erhalten werden. Die Mikrostrukturen von Copolymeren mit geringerem DMON Anteil im Polymer wurden bereits von Arndt untersucht.⁶² In einem Einbaureatenbereich von bis zu 30 mol% DMON im Copolymer wurden nur isolierte und alternierende Strukturen, aber keine Kristallinität bestimmt.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Ethen/DMON-Copolymerisationen mit MeCpFlu und tBuCpFlu bei 30 °C, $[E] = 0,018 \text{ mol/l}$, $x_{\text{DMON}} = 0,995$, $V_R = 50 \text{ ml}$, $[\text{Zr}] = 100 \text{ } \mu\text{mol/l}$, $[\text{MAO}] = 4 \text{ g/l}$.

#	Katalysator	t_p [h]	T_g [°C]	X_{DMON}^a	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	M_w [g/mol] ^b	D^c
288	MeCpFlu	8	134	0,40	1,3	377	26	530	1,1
289	tBuCpFlu	24	143	0,44	0,4	380	19	580	1,1

^a Einbaureate bestimmt über Glasübergangstemperatur ($T_g = -323,25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot w_E + 201,39 \text{ }^\circ\text{C}$)¹¹³,

^b Massenmittel über GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

Die Aktivität dieser Systeme für die Copolymerisation von Ethen und DMON ist sehr gering. Die Einbaureate wurde über die Glasübergangstemperaturen bestimmt, da die erhaltenen Copolymere nicht löslich und deshalb der hochauflösenden NMR-Spektroskopie nicht zugänglich sind. Auch in Trichlorbenzol bei 135 °C sind sie schlecht löslich, so daß nur das Molmassen des löslichen, niedermolekularen Anteils bestimmt werden konnte. Es wird ein Schmelzpunkt bei 380 °C erhalten, der eine Nahordnung anzeigt. Schon die Copolymere mit kleinen Einbaureaten zeigen eine Tendenz zur alternierenden Struktur, so daß es sich bei Einbaureaten von über 40 mol% DMON im Copolymer nur um eine kristalline, alternierende Mikrostruktur handeln kann. Es wird ein um 60 °C höherer Schmelzpunkt als bei den alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren erhalten.

7 Propen-Polymerisation

Um die Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ in ihrer Tendenz eine bestimmte Mikrostruktur zu bilden einzuschätzen, wurden sie auf ihr Polymerisationsverhalten bezüglich Propen bei 30 °C untersucht.

7.1 Eigenschaften und Mikrostruktur der Polypropene

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Propen-Polymerisationen mit *SiCpFlu*, *IndFlu* und *meso SiTHInd₂* bei 30 °C, $[P] = 1,33 \text{ mol/l}$, $t_P = 2 \text{ h}$, $V_R = 200 \text{ ml}$, $[\text{MAO}] = 2,5 \text{ g/l}$.

#	Katalysator	[Zr] [$\mu\text{mol/l}$]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	$[\eta]$ [ml/g]	M_n [g/mol] ^a	M_w [g/mol] ^b	D^c
237	SiCpFlu	3	5800	3	100	4	361	584 500	373 900	1,5
245	IndFlu	10	600	-6	143	2	69	59 700	45 600	1,8
261	<i>meso</i> - SiTHInd ₂	3	2100	-15	126	3	14	6 900	2 900	1,9

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PP, ^b Gewichtsmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PP, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen.

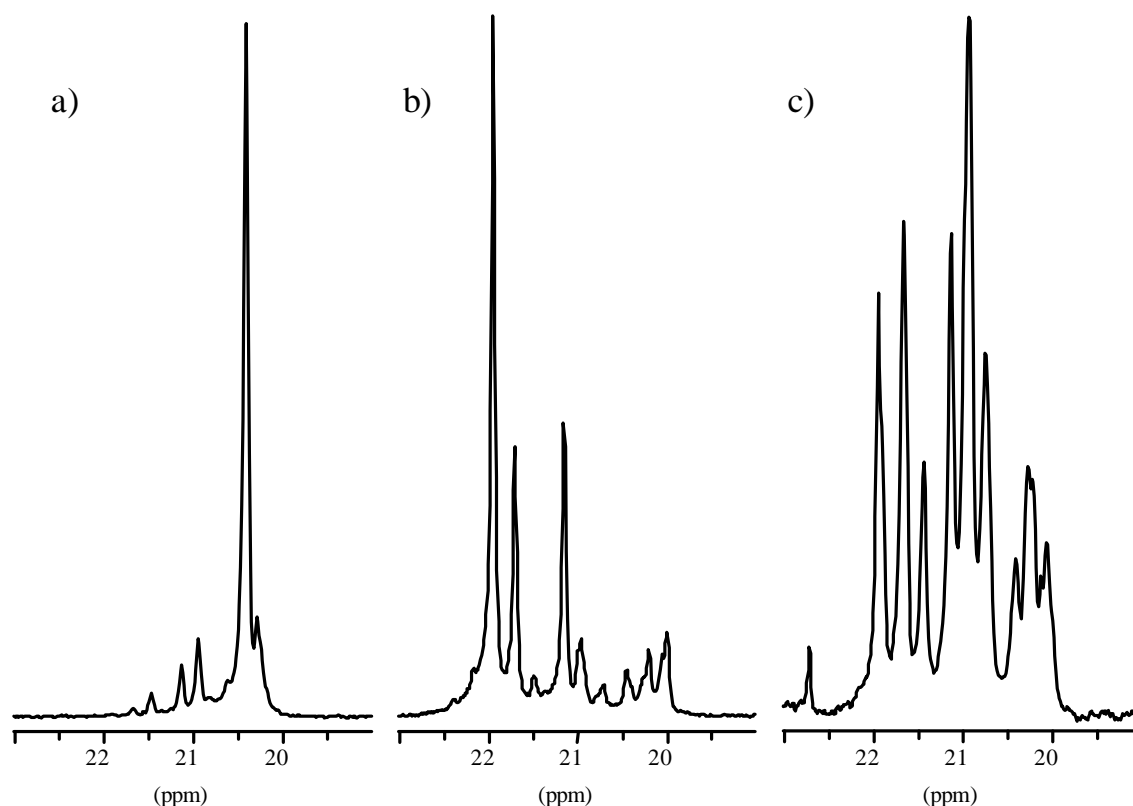


Abbildung 7.1: ^{13}C -NMR-Spektren (Methylkohlenstoffbereich) der mit a) *SiCpFlu*, b) *IndFlu* und c) *meso SiTHInd₂* bei 30 °C und $[P] = 1,33 \text{ mol/l}$ in Toluol hergestellten Polypropene.

Tabelle 7.2: Mikrostruktur der Polypropene hergestellt mit SiCpFlu, SiIndFlu und meso-SiTHInd₂ bei [P] = 1,33 mol/l und 30 °C in Toluol.

#	Katalysator	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrmm+ rmrr	mrmr	rrrr	rrrm	mrrm
237	SiCpFlu	n. d. ^a	0,007	0,022	0,045	0,078	n. d. ^a	0,765	0,083	n. d. ^a
245	IndFlu	0,400	0,147	0,040	0,150	0,065	0,025	0,035	0,065	0,073
261	meso-SiTHInd ₂	0,116	0,139	0,056	0,109	0,267	0,102	0,027	0,131	0,053

^a nicht detektiert.

Die Abbildung 7.1, die Tabelle 7.1 und die Tabelle 7.2 geben die Ergebnisse der Propenpolymerisationen wieder. Die Mikrostruktur wurde nach Zambelli bestimmt.¹¹⁴ [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ bildet entgegen dem Bericht von Chien et al.¹¹⁵, die nur eine schwache Stereoregularität fanden, syndiotaktisches Polypropen mit hohem Molmassen und in guter Aktivität. Die Syndiotaxie ist mit rrrr = 76,5 % geringer als bei dem [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ mit rrrr = 91,7 %.^{116, 117} [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ bildet schwach isotaktisches Polypropen mmmm = 40,0 % mit nicht so hohen Molmassen und mittlerer Aktivität. Die Polymere sind monomodal mit Verteilungen um 2. Dies bestätigt die Annahme, daß die Ursache der bimodalen Verteilungen bei den Ethen/Norbornen-Copolymeren nicht in Verunreinigungen des Katalysators zu suchen ist. Das meso-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂ bildet ein niedermolekulares, ataktisches Polypropen bei relativ hoher Aktivität. Tabelle 7.3 gibt die theoretische Verteilung verschiedener Mikrostrukturen wieder.

Tabelle 7.3: Theoretische Pentadenverteilung bei rein isotaktischen, syndiotaktischen, ataktischen oder hemisotaktischen Polypropen.

Stereochemie	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrmm+ rmrr	mrmr	rrrr	rrrm	mrrm
isotaktisch	1	0	0	0	0	0	0	0	0
syndiotaktisch	0	0	0	0	0	0	1	0	0
ataktisch	0,0625	0,125	0,0625	0,125	0,25	0,125	0,0625	0,125	0,0625
hemisotaktisch	0,1875	0,125	0,0625	0,25	0	0	0,1875	0,125	0,0625

8 Ethen/4-Methyl-1-penten-Copolymerisation

Zur Copolymerisation von Ethen und sterisch anspruchsvollen Comonomeren wurden nicht nur Cycloolefine, sondern auch verzweigte α -Olefine verwendet. Es sollten möglichst alternierende Copolymere hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

Analog der Ethen/Norbornen- und Ethen/DMON-Copolymerisationen wurden zunächst Versuche mit den Katalysatorsystemen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ durchgeführt. Versuche zur Copolymerisation von Ethen und Propen ergaben den höchsten alternierenden Anteil im Copolymer bei $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ in einer Versuchsreihe mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{tBu}, \text{iPr}$).^{89, 107, 108}

Es stellte sich heraus, daß $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ein eher blockartiges Ethen/4-Methyl-penten-Copolymer, während $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ein eher alternierendes Copolymer, bei hohen Einbauraten aber verstärkt auch Comonomerblöcke ausbildet.

Soga et al.^{118, 119} berichten von alternierenden Ethen/Octen-Copolymeren, die bei 0 °C mit *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden, und von alternierenden Ethen/Propen-Copolymeren, die mit $[\text{En}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei -40 °C hergestellt wurden. Deshalb wurden die Untersuchungen auf die Katalysatorsysteme $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ erweitert.

8.1 Struktur und Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere

8.1.1 Ergebnisse

Tabelle 8.1: Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hergestellt mit *t*BuCpFlu bei 30 °C in Toluol.

#	X _{4MP}	X _{4MP}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
D20	0	0		135	151	0,54	110	n. d. ^d		307 700	1,9
182	0,20	0,006		119	109	0,39	95	362	228 300	269 900	2,2
180	0,39	0,025		107	83	0,29	79	267	155 500	162 700	2,0
179	0,58	0,077	-26	91	53	0,19	65	193	116 000	67 500	2,0
181	0,79	0,177	-35	60	10	0,03	25	137	88 400	78 200	1,8
183	0,89	0,408	-25		<i>a</i>			109	97 300	79 100	1,7
205	0,94	0,700	-2		<i>a</i>			70	78 300	46 300	1,9
290	0,98	0,946	16	180	12		146	43	53 000	20 900	1,6
185	1	1 ^e		231	56		212	47	62 300	22 800	2,0

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht detektiert, ^e isotaktisches Poly-4-methylpenten.

Tabelle 8.2: Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hergestellt mit *Me*CpFlu bei 30 °C in Toluol.

#	X _{4MP}	X _{4MP}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
109	0	0		141	163	0,58	109	334	202 500	156 000	1,9
282	0,59	0,120	-39	57	20	0,07	25	173	109 800	85 200	1,5
220	0,77	0,226	-45	<i>a</i>				133	95 600	n. d. ^d	
271	0,90	0,412	-33	<i>a</i>				80	65 300	37 900	1,6
252	0,95	0,494	-27	<i>a</i>				84	78 800	37 100	1,5
272	0,98	0,629	-15	<i>a</i>				78	84 100	30 600	1,5
286	1	1 ^e	30	219	0,3			21	20 500	4 900	1,8

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht detektiert, ^e ataktisches Poly-4-methylpenten.

Tabelle 8.3: Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hergestellt mit IndFlu bei 30 °C in Toluol.

#	X _{4MP}	X _{4MP}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
223	0	0		143	156	0,55	102	n. l. ^d		300 400	1,7
283	0,60	0,080	-36	63	38	0,14	41	228	147 100	98 300	1,9
244	0,71	0,203	-46	<i>a</i>				147	102 500	73 300	1,8
267	0,90	0,325	-40	<i>a</i>				99	75 100	58 900	1,8
253	0,95	0,401	-35	<i>a</i>				93	67 200	35 500	1,6
269	0,98	0,489	-28	<i>a</i>				73	63 600	35 400	1,6
285	1	1 ^e	25	186	11		167	39	47 200	7 600	2,1

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht löslich, ^e keine NMR-spektroskopische Bestimmung.

Tabelle 8.4: Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hergestellt mit IndFlu bei 30 °C, 0 °C und -30 °C in Toluol.

#	T _p [°C]	X _{4MP}	X _{4MP}	T _g [°C]	T _m [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
269	30	0,98	0,489	-28	<i>a</i>	73	63 600	35 400	1,6
284	0	0,98	0,438	-33	<i>a</i>	67	52 200	34 500	1,6
291	-30	0,97	0,343	-40	<i>a</i>	n. d. ^d		25 800	1,9

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht detektiert.

Tabelle 8.5: Eigenschaften der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hergestellt mit meso SiTHInd₂ bei 30 °C in Toluol.

#	X _{4MP}	X _{4MP}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
262	0	0		136	160	0,57	114	n. d. ^d		809 000	1,8
266	0,95	0,097	-31	95	21	0,07	62	72	31 200	36 600	1,7
287	1	1 ^e	27	201	2		163	7	4 800	2 000	1,9

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht detektiert, ^e ataktisches Poly-4-methylpenten, Endgruppen deutlich sichtbar.

8.1.2 Mikrostruktur und Einbauten

Der Einbau an 4-Methylpenten und die Triadenverteilung werden mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der verschiedenen Kohlenstoffatome in Ethen/ α -Olefin-Copolymeren wurden von De Pooter et al.¹²⁰ bestimmt. Die längste Relaxationszeit der Kohlenstoffatome in Ethen/4-Methylpenten-Copolymere hat die Methylgruppe mit $T_1 = 3,01$ s. Da der Kern-Overhauser-Effekt (NOE) bei Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren bei ^1H -breitbandenkoppelten Spektren Intensitätszunahmen der Kohlenstoffatome um bis zu 200 % bewirkt, werden Inverse Gated Decoupling Messungen mit einer Relaxationszeit von $D_0 = 10$ s ($D_0 = 3-5 \cdot T_1$) durchgeführt. Diese Spektren sind quantitativ auf $X_{4\text{MP}} \pm 1$ % auswertbar. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome und die Berechnung der Triadenverteilung der Copolymere erfolgt anhand von Literaturangaben (s. Tabelle 8.6).^{120, 121, 122, 123, 124, 125} Endgruppen sowie Fehleinbauten in Form von 2,1-Insertionen wurden bei den Copolymeren nicht detektiert. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome der Homopoly-4-methylpentene im ^{13}C -NMR-Spektrum wird von Asanuma et al.¹²⁴, Lopez et al.¹²⁵ und Grassi et al.¹²⁶ beschrieben.

Die Homopolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, sind isotaktisch, die, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, sind ataktisch bis schwach isotaktisch und die, die mit *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, sind ataktisch mit detektierbaren Endgruppen, d.h. niedermolekular. Die Stereoregularität dieser Polymere stimmt mit der überein, die bei anderen Homo- α -Olefinen gefunden wird (s. z.B. Polypropene in Kapitel 7). Vom Polymer, welches mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurde, war wegen geringer Katalysatoraktivität nicht genug vorhanden, um ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen (weniger als 100 mg in 8 h und $[\text{Zr}] = 20$ μmol). Ob mit diesem Katalysator überhaupt ein Homo-4-methylpenten gebildet werden kann, ist deshalb nicht eindeutig zu sagen.

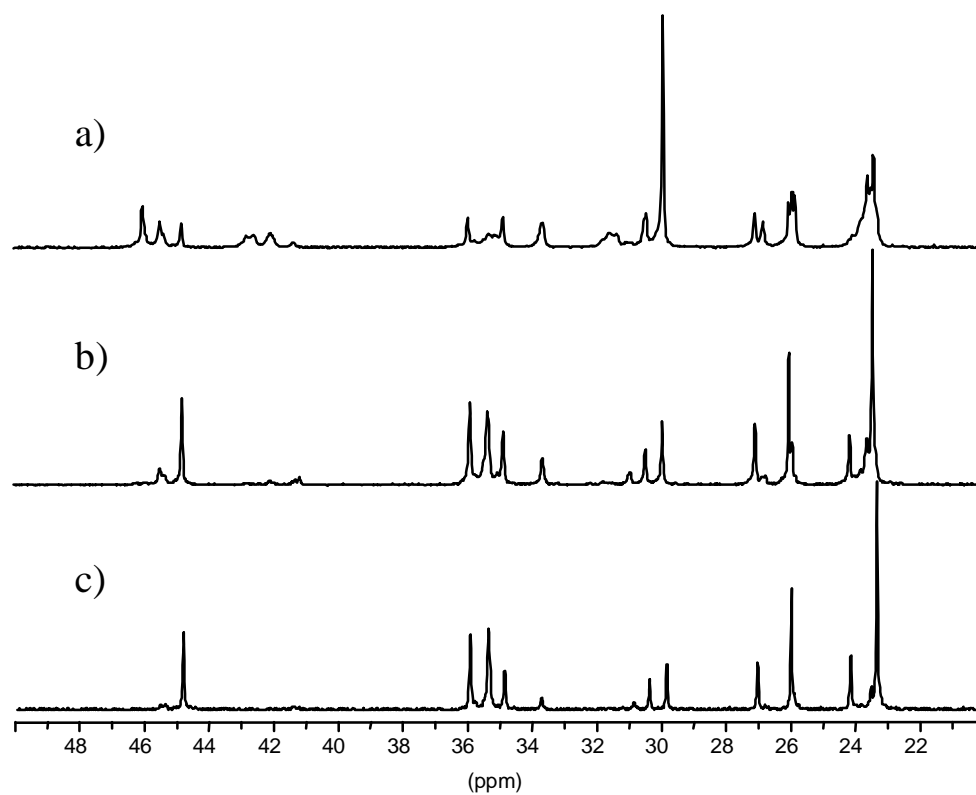


Abbildung 8.1: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren ($X_{4MP} = \sim 40 \text{ mol}\%$) hergestellt mit a) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, b) $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und c) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol.

Tabelle 8.6: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere und die Bereichseinteilung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

^{13}C δ [ppm]	Zuordnung ^a	Sequenz ^b	Bereich
47 – 45,5	3iB4	XXX	A
45,5 – 45,2	3iB4	XXE/EXX	B
45,2 – 44	3iB4	EXE	C
43,3 – 40,5	$S_{\alpha\alpha}, S_{\alpha\alpha\gamma}, S_{\gamma\alpha\alpha\gamma}$	XXXX, EXXX/XXXE, EXXE = XXX + 0,5 EXX/XXE	D
36,5 – 34,5	$T_{\delta\delta}, S_{\alpha\gamma}, S_{\alpha\delta}$	2 EXE + XEX + 0,5 XEE/EEX + 0,5 EEX/XEE	E
33,7	$T_{\beta\delta}$	EXX/XXE	F
33 – 31	$T_{\beta\beta}$	XXX	G
31 – 29	$S_{\delta\delta}, S_{\gamma\delta}, S_{\gamma\gamma}$	2 EEE + 0,5 EEX/XEE	H
28 – 26,6	$S_{\beta\delta}$	EEX/XEE	I
26,6 – 25,5	2iB4	XXX + EXX/XXE + EXE	J
24,15	$S_{\beta\beta}$	XEX	K
24 – 22,5	1iB4	2 (XXX + EXX/XXE + EXE)	L

^a iB4 = *iso*Butyl-Seitengruppe gezählt vom Ende, S = sekundäres C-Atom, T = tertiäres C-Atom, ^b X = 4MP.

Die Triadenverteilung wird aus den Bereichen im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Wenn mehrere Beziehungen bestehen, werden die Mittelwerte berechnet:

$$k \cdot (\text{XXX}) = I(\text{A}) = I(\text{G}) = I(\text{D}) - 0,5 \cdot I(\text{B}) = I(\text{D}) - 0,5 \cdot I(\text{H})$$

$$k \cdot (\text{XXE/EXX}) = I(\text{B}) = I(\text{F}) = 2 \cdot [I(\text{D}) - I(\text{A})] = 2 \cdot [I(\text{D}) - I(\text{G})]$$

$$k \cdot (\text{EXE}) = I(\text{C})$$

$$k \cdot (\text{XEX}) = I(\text{K}) = 0,5 \cdot I(\text{B}) + I(\text{C}) - 0,5 \cdot I(\text{I}) = I(\text{E}) - 0,5 \cdot I(\text{I}) - 2 \cdot I(\text{C}) - 0,5 \cdot I(\text{B})$$

$$k \cdot (\text{EEX/XEE}) = I(\text{I})$$

$$k \cdot (\text{EEE}) = 0,5 \cdot I(\text{H}) - 0,25 \cdot I(\text{I})$$

mit X = 4MP und k unter der Annahme, daß die Summe aller Triaden gleich eins ist. Die Einbaurrate errechnet sich über die Summe der Triaden mit einer zentralen 4-Methylpenteneinheit:

$$X_{4\text{MP}} = \text{EXE} + \text{EXX/XXE} + \text{XXX}.$$

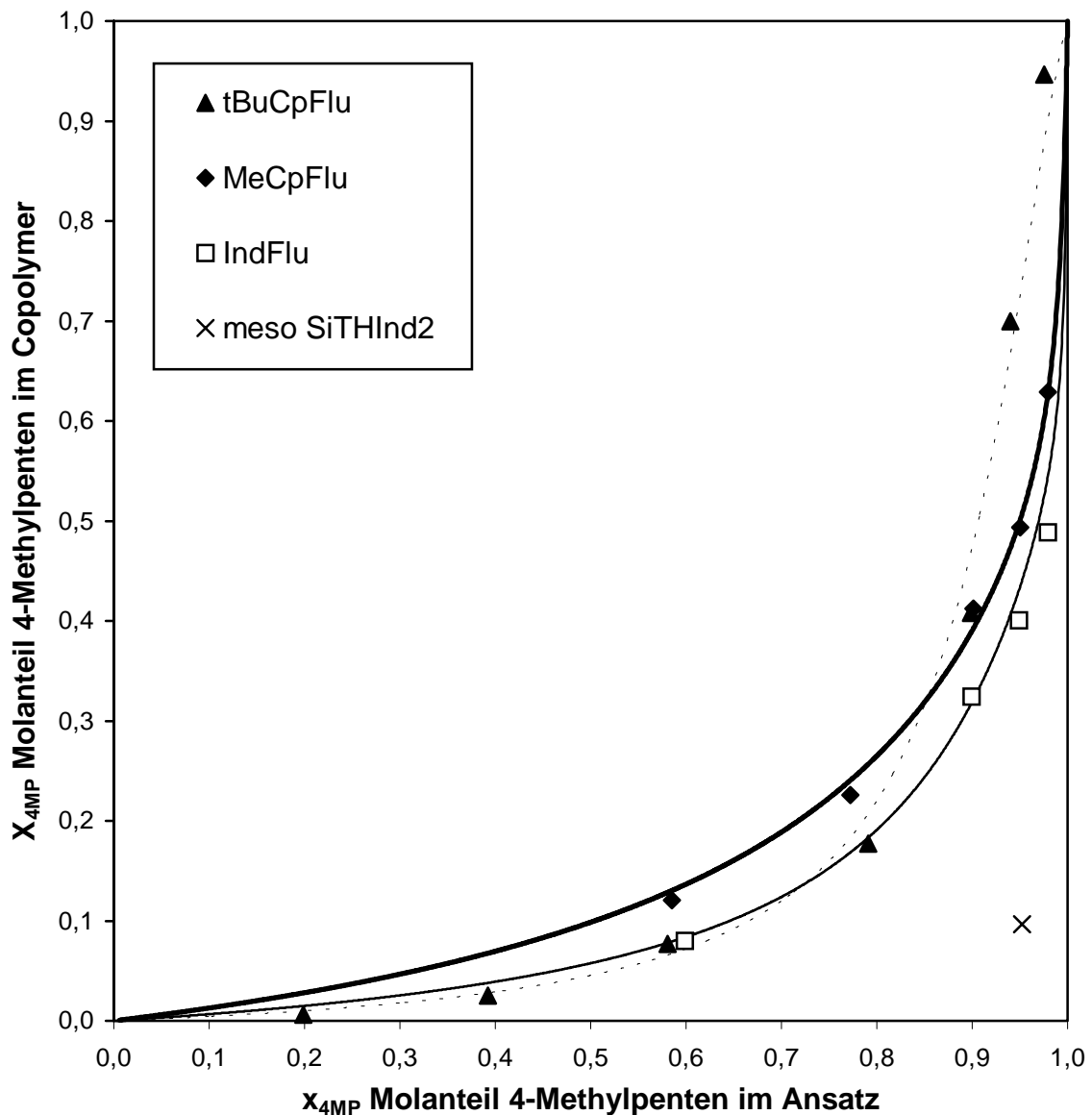


Abbildung 8.2: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisation mit *t*BuCpFlu (angepaßte Linie nach MK1), MeCpFlu (angepaßte Linie nach TSAM), IndFlu (angepaßte Linie nach TSAM) und *meso* SiTHInd₂ bei 30 °C in Toluol. Die Linien geben die Anpassungen an die jeweiligen Modelle wieder.

Anhand der Copolymerisationsdiagramme kann abgeschätzt werden, wie gut das Comonomer in die Polymerkette eingebaut wird. Bei kleinen Molanteilen 4-Methylpenten im Ansatz baut das $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}t\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das Comonomer nicht gut, mit steigendem Anteil im Ansatz aber über den gesamten Einbaubereich ein. Das $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut das 4-Methylpenten etwas besser bei kleinen Molanteilen im Ansatz ein, es werden aber keine Copolymere von über 65 % 4-Methylpenten erhalten. Das $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut das Comonomer etwas schlechter ein, es wird ein Copolymer mit maximal 49 mol% 4-Methylpenten erhalten. Das *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ baut sehr schlecht ein, bei einem

Molenbruch von 0,95 im Ansatz wird nur ungefähr 10 % 4-Methylpenten eingebaut. Im Vergleich zu diesen Systemen wird 4-Methylpenten von anderen Katalysatoren wie $V(acac)_3/Al_iBu_2Cl$, Cp_2ZrCl_2/MAO bzw. *rac*- $En(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ mit $r_E = 50 - 100$ und $r_{4MP} = 0 - 0,01$ sehr viel schlechter eingebaut.¹²⁷ Mit klassischen, heterogenen Systemen sind die Einbauten mit maximal 10 % bei 90 % im Ansatz noch schlechter.¹²⁸

Aus dem Copolymerisationsdiagramm kann keine Aussage über die Mikrostruktur getroffen werden. $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2$ zeigt eine starke Tendenz zur Blockbildung, schon ab Einbauraten von 10 % werden 4-Methylpenten-Zweierblöcke EXX/XXE und ab 18 % 4-Methylpenten-Dreierblöcke XXX gebildet. Auch bei hohen Einbauraten ist die Häufigkeit einer EEE-Sequenz noch sehr hoch. Die 4-Methylpentenblöcke sind isotaktisch, es wird kaum eine Verbreiterung der Signale beobachtet. $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2$ bilden zwar nur Copolymere mit einer maximalen Einbaurate von 63 % an 4-Methylpenten, Comonomer-Zweierblöcke EXX/XXE werden allerdings ab 20 %, die reine 4-Methylpenten Triade XXX ab zirka 40 % gebildet. Mit $[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$ wird ein noch höherer alternierender Anteil erreicht. Ein Copolymer mit 49 % Einbaurate enthält 61 % EXE + XEX, dagegen nur 15 % EXX/XXE und 3 % XXX. Die Signale der Blöcke sind sehr breit und deuten auf ataktische bis schwach isotaktische Verknüpfung. Der alternierende Anteil dieser Copolymere ist mit bis zu 62 % EXE + XEX sehr viel höher als der mittels $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2$ hergestellten Copolymere mit maximal 10 % EXE + XEX. Die Abbildung 8.3 macht die Unterschiede der Triadenverteilung von Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren mit einer Einbaurate von 40 % deutlich, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden.

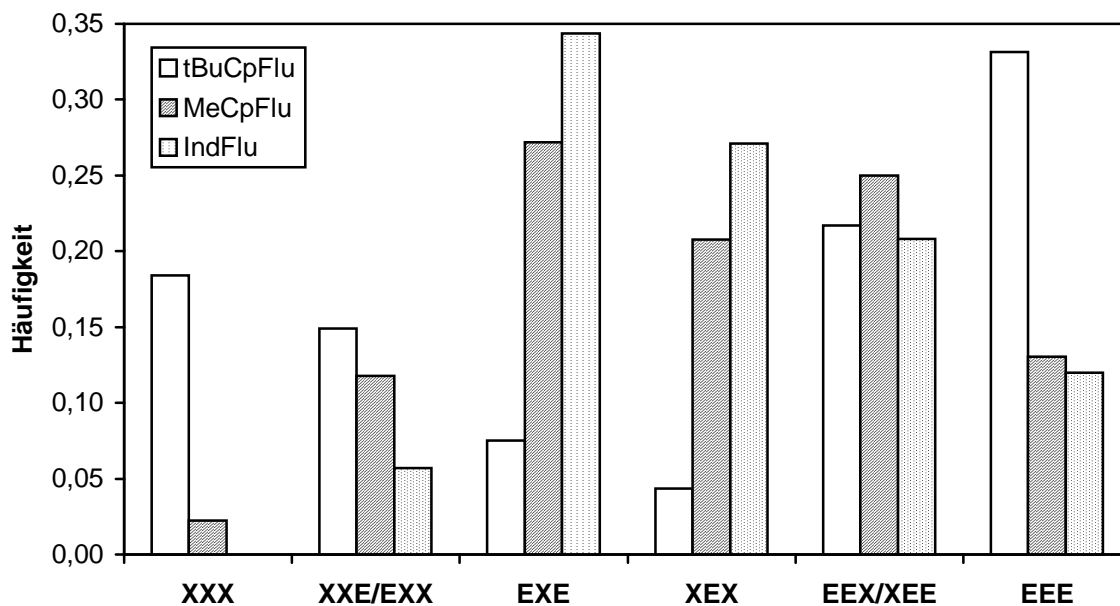


Abbildung 8.3: Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere mit einer Einbaurrate von $X_{4MP} = \sim 40 \text{ mol\%}$, hergestellt mit *t*BuCpFlu/MAO, MeCpFlu/MAO bzw. IndFlu/MAO in Toluol bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\mathbf{X} = 4MP$).

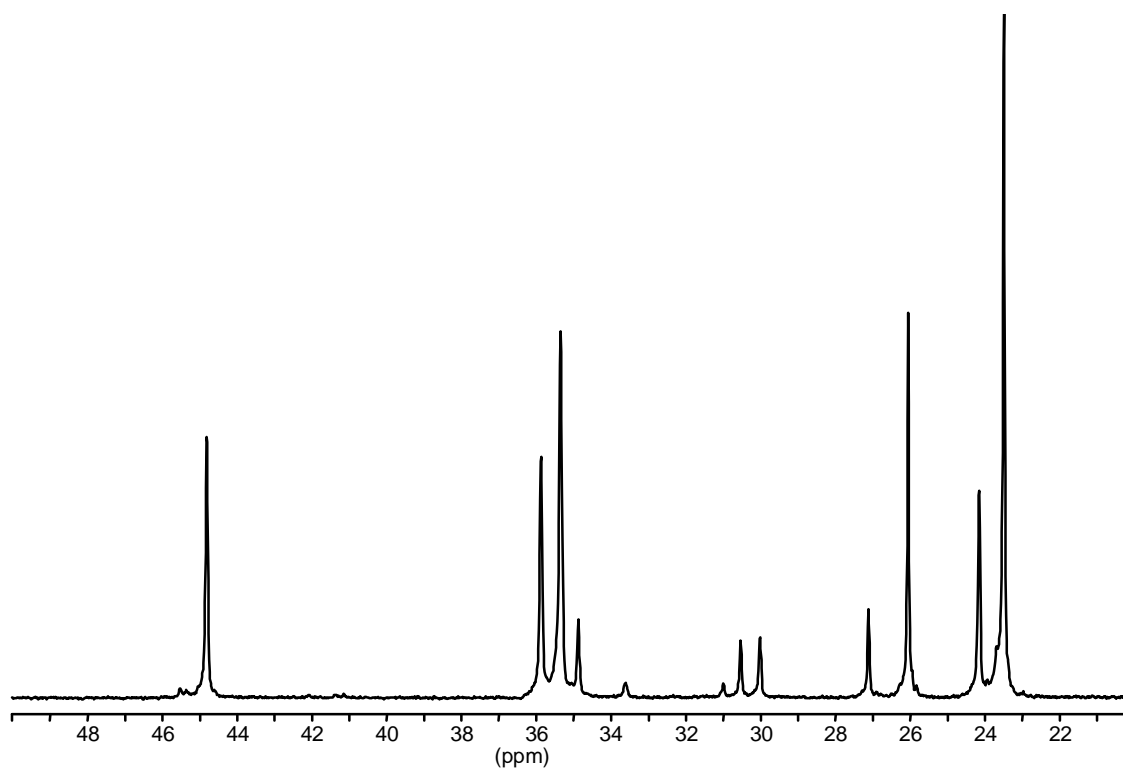


Abbildung 8.4: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren ($X_{4MP} = 44 \text{ mol\%}$), hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol.

Da das $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ den höchsten alternierenden Anteil im Copolymer bildet, wurden mit diesem System Copolymerisationen bei tieferen Polymerisationstemperaturen durchgeführt, um den alternierenden Anteil noch weiter zu erhöhen und möglicherweise kristalline, alternierende Copolymere zu erhalten.

Der Comonomeranteil im Polymer sinkt mit sinkender Polymerisationstemperatur, der alternierende Anteil steigt aber im Vergleich zu Polymeren mit gleicher Einbaurrate. So konnte bei $T_P = 0\text{ °C}$ ein Copolymer erhalten werden, welches bei einer Einbaurrate von 43,8 % 4-Methylpenten 76 % EXE + XEX enthält (s. Abbildung 8.4). Die Triadenverteilung ist in Abbildung 8.5 dargestellt.

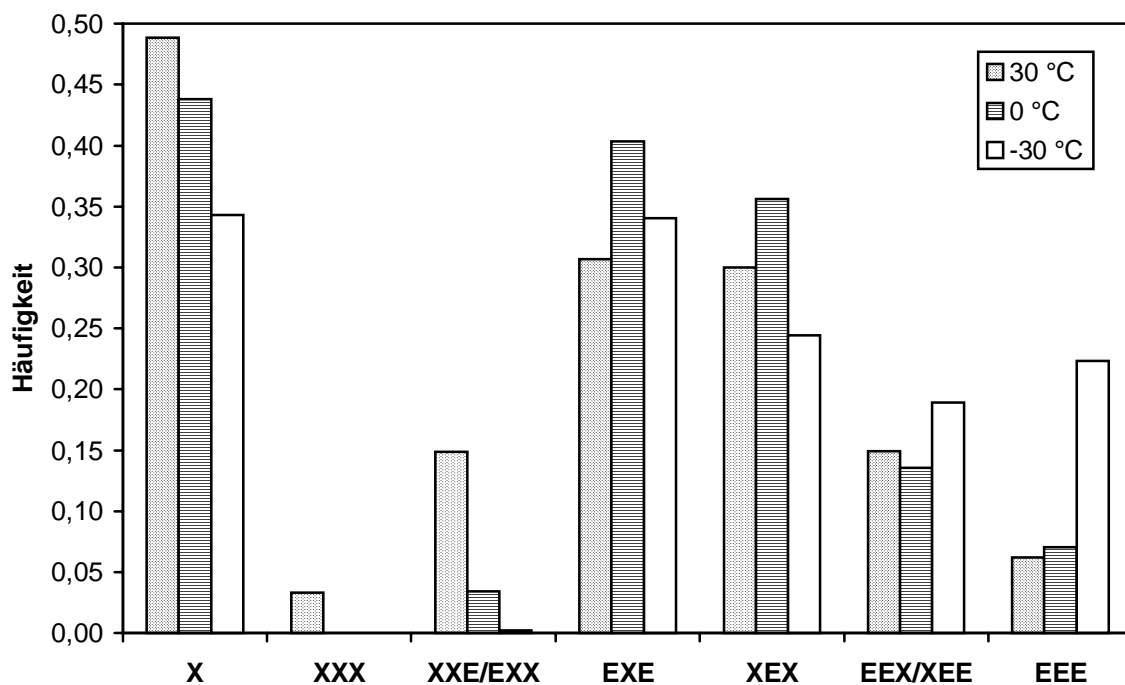


Abbildung 8.5: Einbaurrate X und Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere mit $x_{4MP} = 0,98$, hergestellt mit IndFlu/MAO in Toluol bei 30 °C, 0 °C bzw. -30 °C ($X = 4MP$).

8.1.3 Molmassen

Die Molmassen wurden mittels Viskosimetrie bei 135 °C in Dekalin bestimmt und über die Beziehung nach Scholte um den Massenanteil 4-Methylpenten korrigiert.¹²⁹ Sie sinken mit steigendem Comonomeranteil von 200 000 g/mol auf 50 000 g/mol ab.

Es sind keine großen Unterschiede zwischen den Copolymeren, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, festzustellen. Nur das Copolymer, welches mit *meso*-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂ hergestellt wurde, hat im Vergleich zu anderen Copolymeren mit gleicher Einbaurrate eine geringere Molmasse. Die Molmassen der Homopoly-4-methylpentene sind bis auf das, welches mit [Me₂C(3-*t*BuCp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurde, mit unter 50 000 g/mol relativ gering.

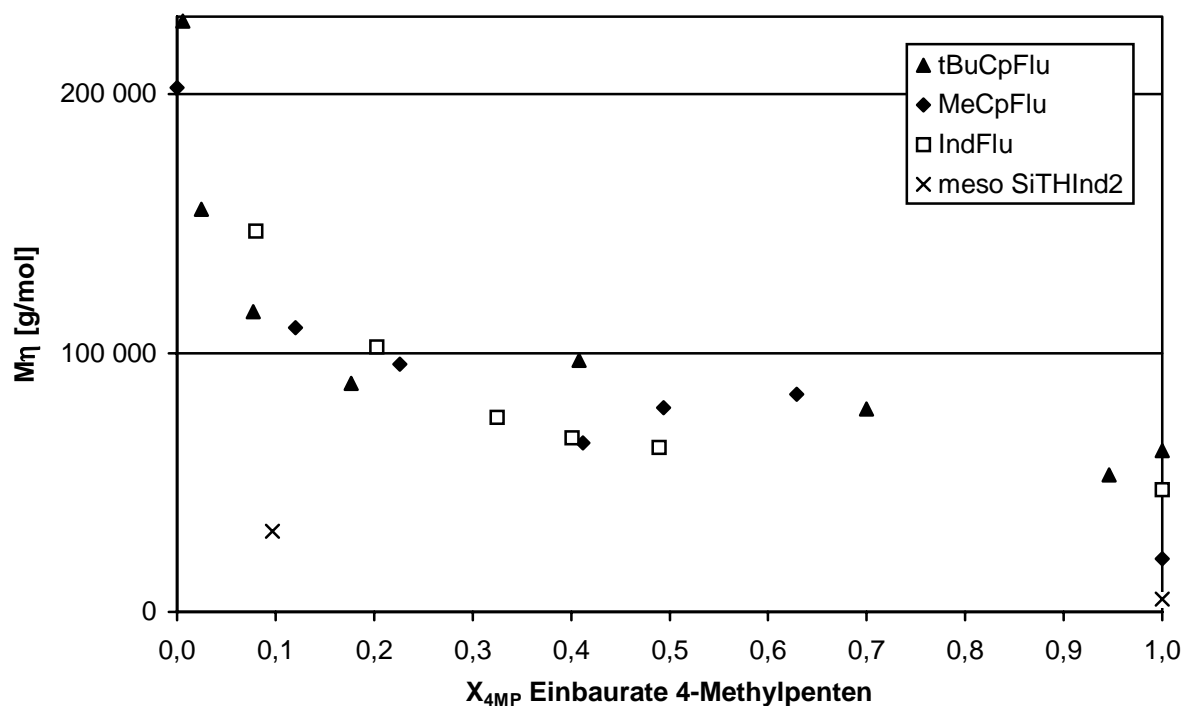


Abbildung 8.6: Molmassen der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, hergestellt mit *t*BuCpFlu, MeCpFlu, IndFlu bzw. *meso* SiTHInd₂ bei 30 °C in Toluol.

8.1.4 Schmelztemperaturen

Die Copolymere besitzen bis zu Einbauraten von zirka 18 mol% noch polyethenähnliche Schmelzpunkte. Da die Homopolymere des 4-Methylpenten bei stereoregulären Aufbau kristallin mit Schmelzpunkten bei 235 – 240 °C sind^{125, 127, 130}, zeigen auch die Copolymere mit sehr hohen Einbauraten und das isotaktische Homopolymer, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, wieder Schmelzbereiche. Die Homopolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, besitzen mit ihrer geringen Stereospezifität Schmelzpunkte bei niedrigeren Temperaturen.

Es werden keine Schmelzbereiche für die alternierenden Copolymere gefunden, obwohl der alternierende Anteil über 60 % liegt. Dies könnte daran liegen, daß die 4-Methylpenteneinheiten nicht streng isotaktisch verknüpft sind oder der alternierende Anteil immer noch zu klein ist.

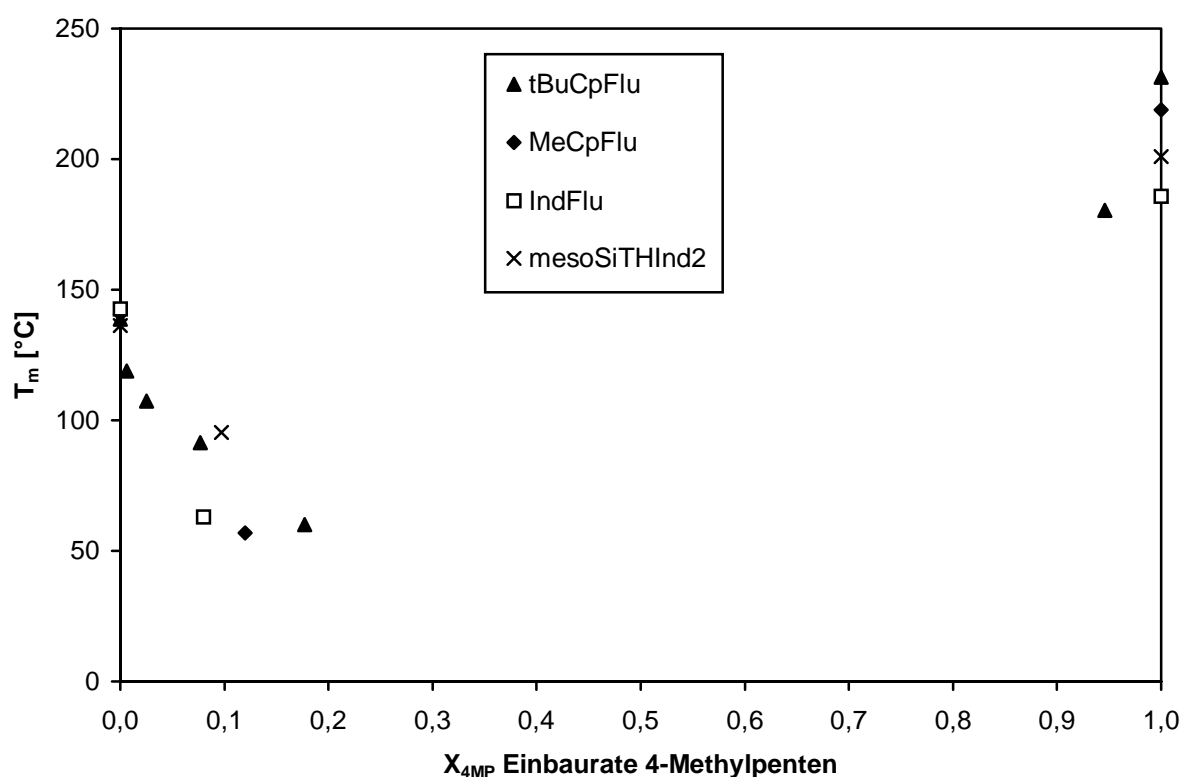


Abbildung 8.7: Schmelzpunkte der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, hergestellt mit *tBuCpFlu*, *MeCpFlu*, *IndFlu* bzw. *meso SiTHInd₂* bei 30 °C in Toluol.

8.1.5 Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen liegen je nach Einbaurrate zwischen -46 und 30 °C und sind in Abbildung 8.8 gegen den Gewichtsanteil Ethen aufgetragen. Die Glasübergänge der Homopoly-4-methylpentene liegen etwa bei 30 °C (Literatur: 50 °C).¹²⁷ Mit steigendem Ethenanteil im Copolymer sinken sie bis zu einem Minimum bei $w_E = 0,57$ ($X_{4MP} = 0,20$), dies ist der Punkt, ab dem polyethenähnliche Schmelzpunkte detektiert werden. Dann steigen sie wieder auf -26 °C bei $w_E = 0,80$ ($X_{4MP} = 0,08$) an, bis sie bei kleinen Einbauratens, welches großen Ethenanteilen entspricht, wegen zu großer Kristallinität nicht mehr detektiert werden können.

Es fällt weiter auf, daß die Glasübergangstemperaturen der Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden und die einen höheren Anteil an Comonomerblöcken enthalten, immer einige Grad über denen der eher alternierenden Copolymere liegen, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bzw. $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden. Die Mikrostruktur beeinflusst die Glasübergangstemperaturen.

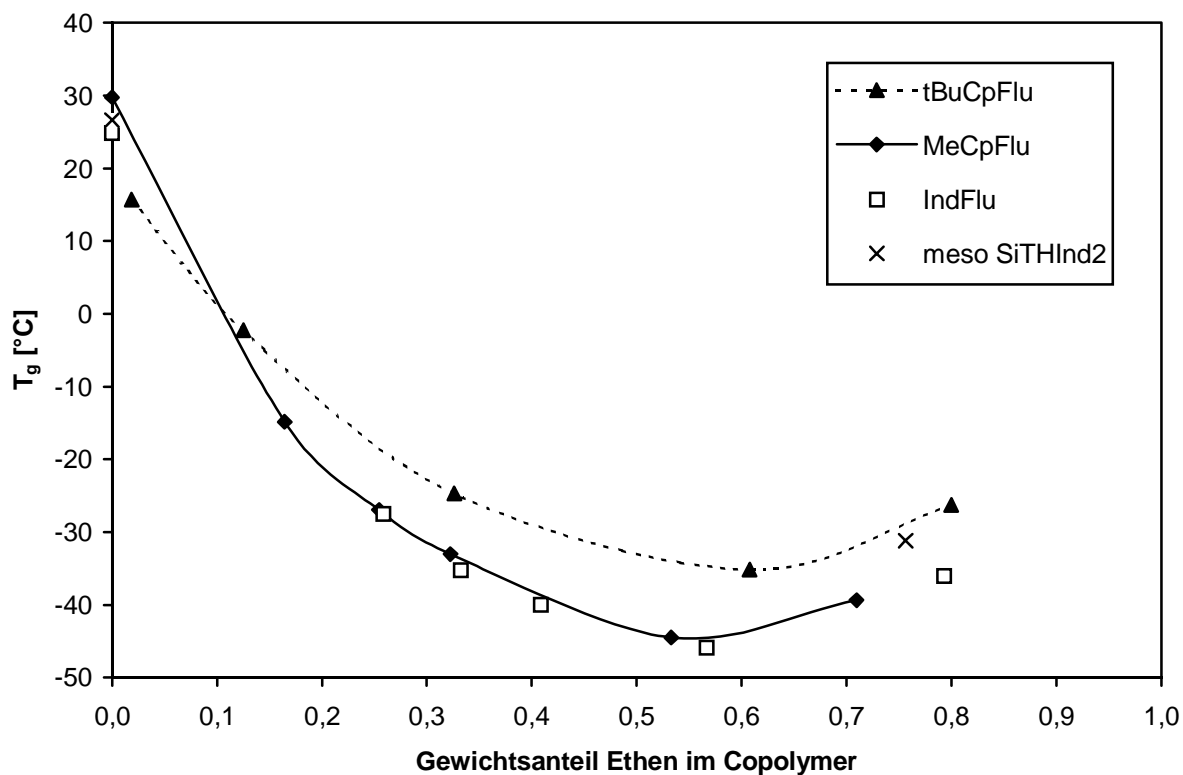


Abbildung 8.8: Glasübergangstemperaturen der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, hergestellt mit *tBuCpFlu*, *MeCpFlu*, *IndFlu* bzw. *meso SiTHInd₂* bei 30 °C in Toluol.

8.2 Mikrostruktur und Mechanismus

Im folgenden Kapitel wird der Mechanismus der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen untersucht. Das Zustandekommen der Mikrostruktur, d.h. die experimentell bestimmte Einbaurrate und die Triadenverteilung, wird mit Hilfe der in Kapitel 5.2 vorgestellten Insertionsmodelle (Markov-Modell 1. Ordnung, Markov-Modell 2. Ordnung und Zweiseiten-Modell) geklärt. Dafür werden die jeweiligen Copolymerisationsparameter bestimmt. Die Triadenverteilung wird über diese Copolymerisationsparameter berechnet und mit den experimentell bestimmten verglichen, um ein Modell auf seine Richtigkeit zu überprüfen.

Die Copolymerisationsparameter werden wie bei den Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit Hilfe eines Computerprogramms (Solver in Excel) durch nichtlineare Regression auf Basis der kleinsten Fehlerquadratsummenmethode (FQS), d.h. der geringsten Abweichung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Molanteilen im Ansatz und der Diadenverteilung im Copolymer, ermittelt. Da nur zwei der drei Diaden linear unabhängig voneinander sind und das Markov-Modell 2. Ordnung (MK2) und das Zweiseiten-Modell (TSAM) bereits vier Parameter benötigen, werden die Diaden aller Copolymere einer Versuchsreihe gleichzeitig zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter herangezogen. Durch dieses Verfahren ist ein Vergleich der Modelle auf Basis der kleinsten Fehlerquadratsumme FQS‘ möglich:

$$\text{FQS}' = \text{FQS} / (\text{Anzahl der unabhängigen, experimentellen Ergebnisse} - \text{Anzahl der Parameter})$$

Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus werden also anhand der Copolymerisationsparameter und der Fehlerquadratsummen FQS‘ gezogen. Zu beachten ist dabei, daß die Copolymerisationsparameter über die Diaden bestimmt werden, der Mechanismus aber anhand einer höheren Ordnung, der Triadenverteilung, überprüft wird.

8.2.1 [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂

Die Abbildung 8.9 zeigt die experimentelle Triadenhäufigkeit und die aus den Modellen berechneten Verteilungen. Die Triadenverteilung lässt sich am besten durch ein Markov-Modell 1. Ordnung beschreiben. Obwohl die FQS' für das Markov-Modell 2. Ordnung kleiner ist als für das 1. Ordnung, lassen sich besonders die 4-methylpentenzentrierten Triaden nicht mit diesem Modell beschreiben. Das alternierende Zweiseiten-Modell fällt auf das Einseiten-Modell zurück.

Erstaunlich ist die große Tendenz zur Blockbildung, was sich auch im Produkt $r_E \cdot r_{4MP} = 6,95$ zeigt. Dies ist für ein Metallocen sehr ungewöhnlich, da mit Metallocenen eigentlich statistische bis eher alternierende Copolymere gebildet werden, und hebt dieses Katalysatorsystem in Kombination mit dem gefundenen Retentionsmechanismus deutlich von den folgenden Systemen ab.

Tabelle 8.7: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit tBuCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_{4MP}			
30 °C	25,733	0,270			$6,0 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{4MPE}	r_{E4MP}	r_{4MP4MP}	
30 °C	22,724	24,427	0,028	0,856	$2,7 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_{4MP}^A	r_E^B	r_{4MP}^B	
30 °C	25,733	0,270	25,733	0,270	$12,0 \cdot 10^{-3}$

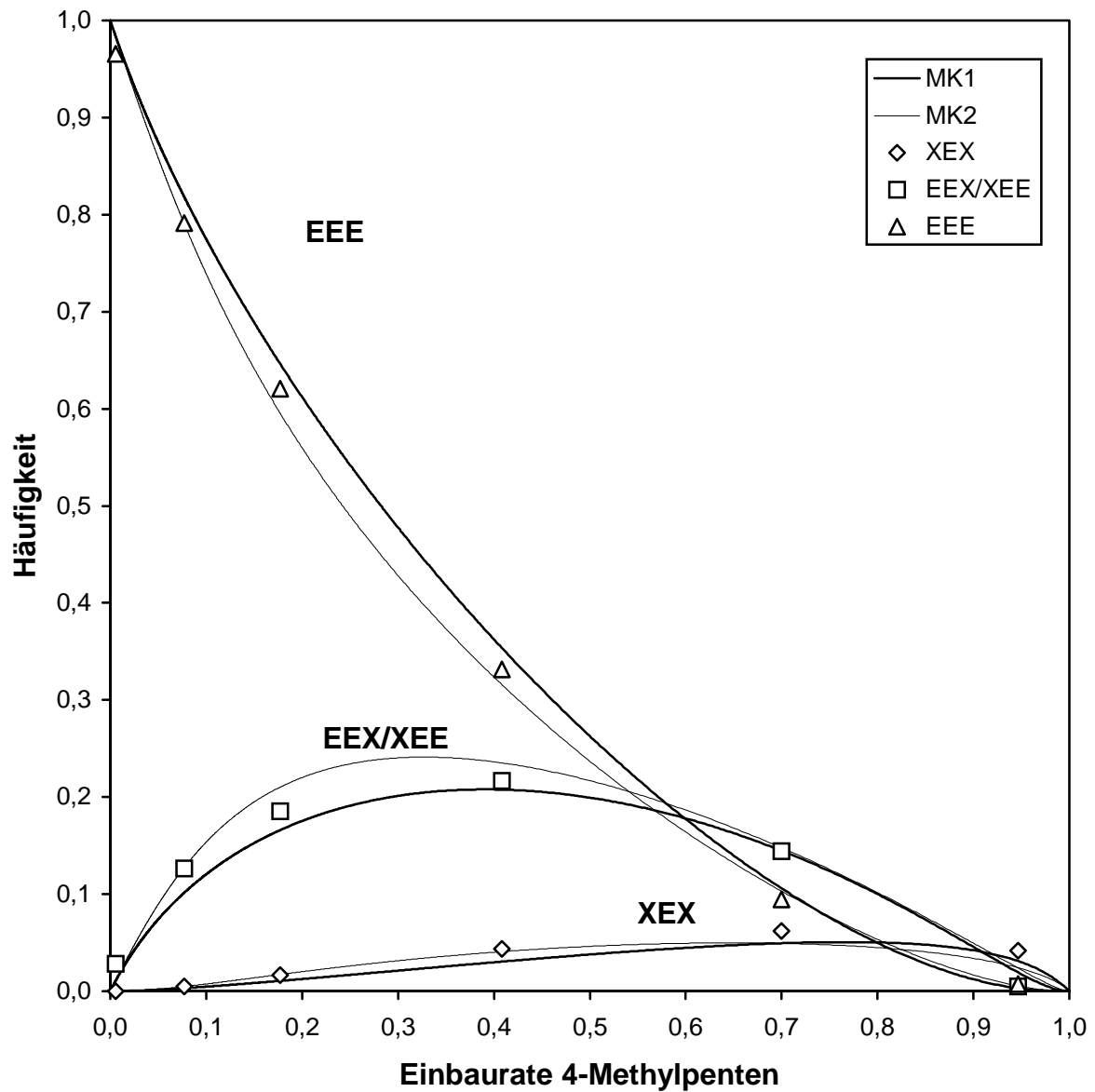


Abbildung 8.9: Vergleich der experimentell bestimmten und nach MK1 und MK2 berechneten ethenzentrierten (oben) und 4-methylpentenzentrierten Triaden (unten) in den mit *t*BuCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellten Copolymeren.

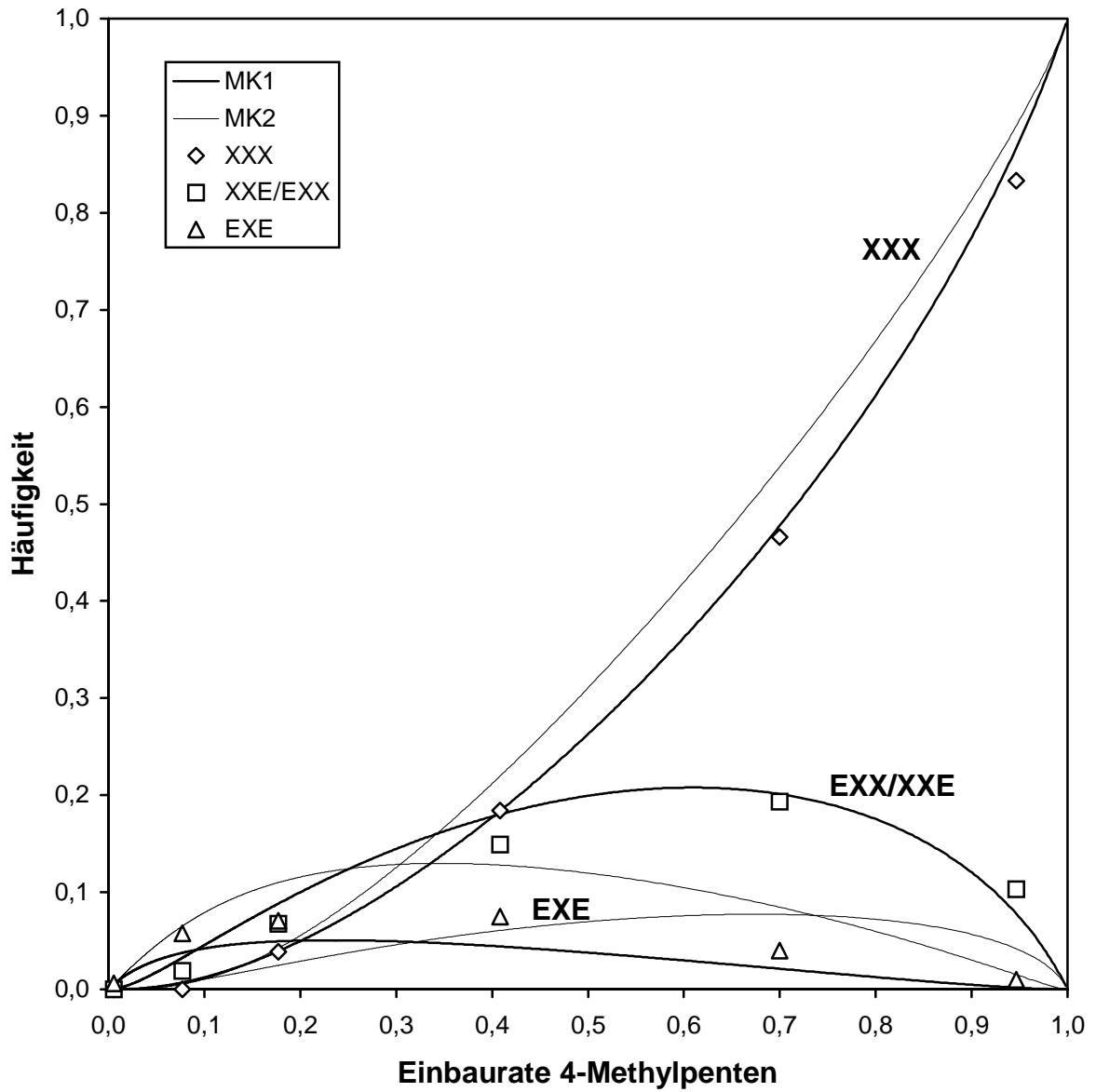


Abbildung 8.10: fortgesetzt.

8.2.2 [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂

Die Abbildung 8.10 zeigt die experimentelle Häufigkeit der Triaden und die aus den Modellen berechneten Verteilungen. Die Triadenverteilung läßt sich am besten durch ein Zweiseiten-Modell (TSAM) beschreiben, obwohl die FQS‘ für das Markov-Modell 1. Ordnung kleiner ist. Vor allem die EEX/XEE Triaden und die EXX/XXE Triaden lassen sich besser mit dem alternierenden Modell wiedergeben. Das Markov-Modell 2. Ordnung ist nicht besser als das 1. Ordnung und wurde deshalb nicht dargestellt.

Die Copolymerisationsparameter r_E und r_{4MP} sind bei diesem Katalysator deutlich kleiner als bei dem *tert*-butylsubstituierten. Es werden keine blockartigen, sondern eher alternierende Copolymere gebildet. Für das alternierende Zweiseiten-Modell zeigen die Parameter auf Seite A nur eine etwa fünfmal schnellere Insertion von Ethen als von 4-Methylpenten, auf der anderen Seite insertiert Ethen 30 mal schneller. Isolierte 4-Methylpenteneinheiten werden bevorzugt und 4-Methylpentenblöcke erst bei hohen Comonomeranteilen im Ansatz gebildet. Da keine Copolymere mit Einbauraten über 63 % bei einem Comonomeranteil im Ansatz von maximal 98 % gebildet wurden, sind die 4-methylpententerminierten Copolymerisationsparameter fehlerbehaftet.

Tabelle 8.8: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS‘
MK1	r_E	r_{4MP}			
30 °C	8,255	0,020			$1,3 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{4MPE}	r_{E4MP}	r_{4MP4MP}	
30 °C	9,875	6,113	0,021	0,019	$1,7 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_{4MP}^A	r_E^B	r_{4MP}^B	
30 °C	4,922	0,199	30,003	0,010	$3,1 \cdot 10^{-3}$

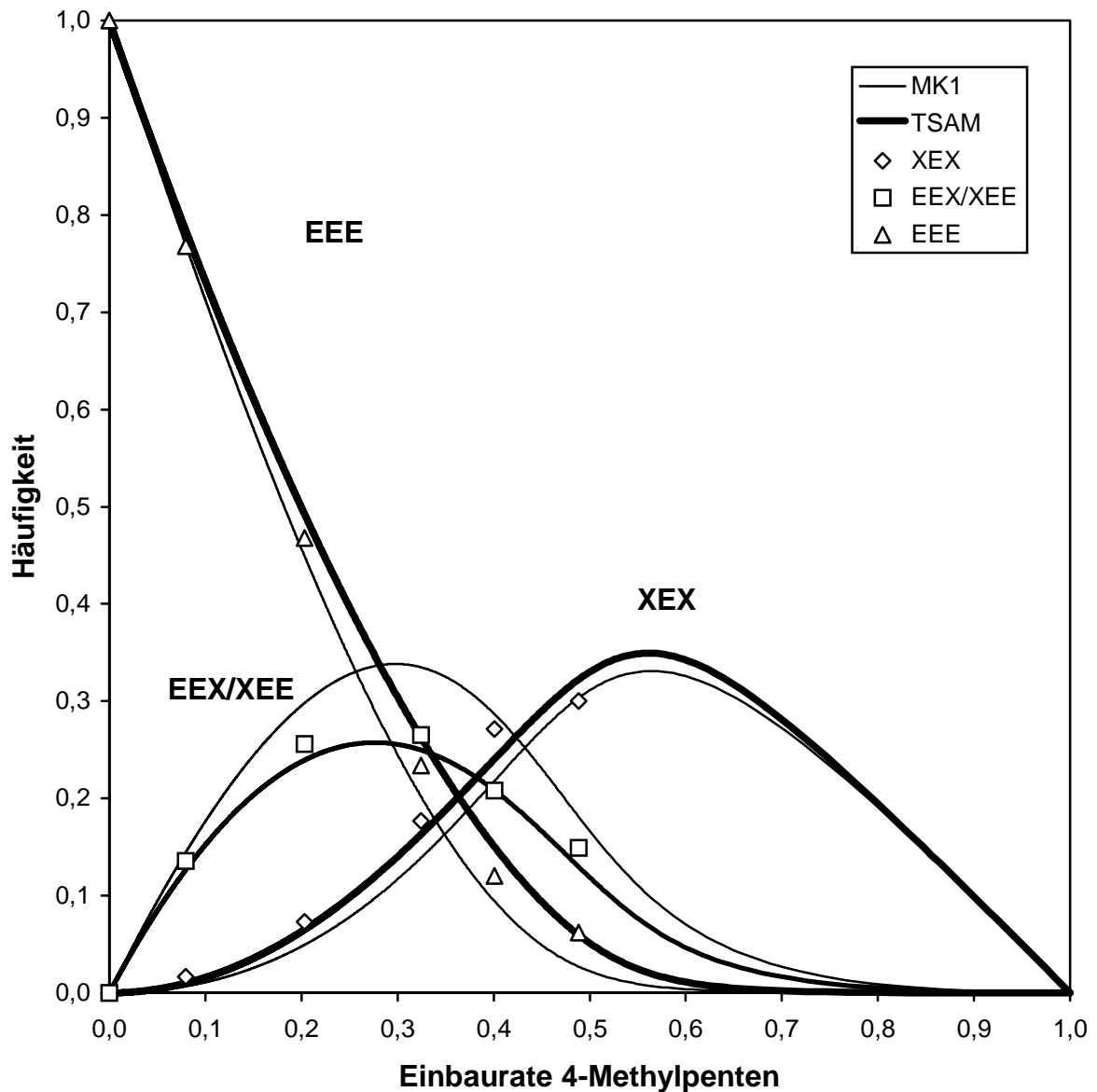


Abbildung 8.10: Vergleich der experimentell bestimmten und nach MK1 und TSAM berechneten ethenzentrierten (oben) und 4-methylpentenzentrierten Triaden (unten) in den mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellten Copolymeren.

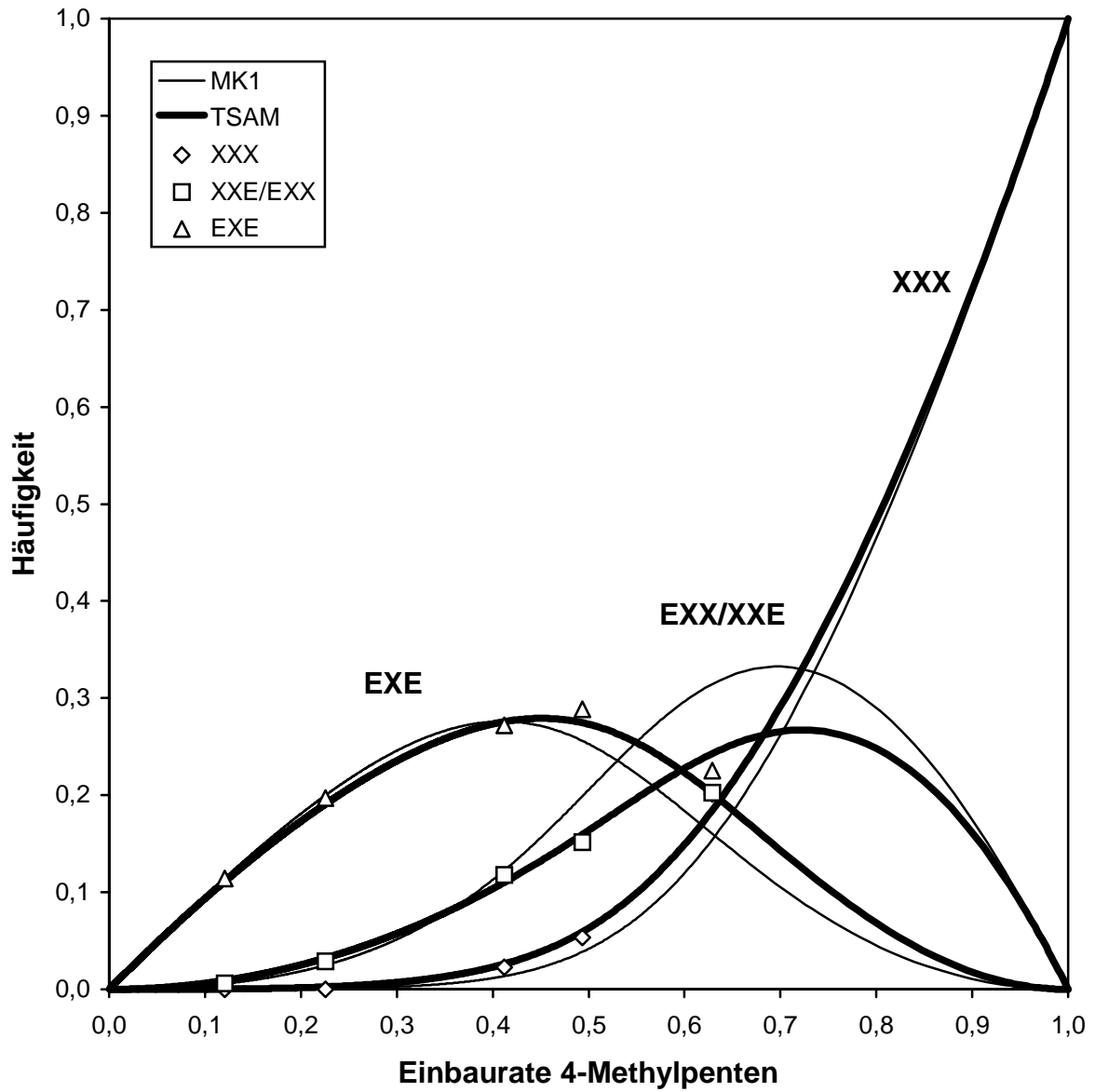


Abbildung 8.10: fortgesetzt.

8.2.3 [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂

Die Abbildung 8.11 zeigt die experimentelle Triadenhäufigkeit und die aus den Modellen berechneten Verteilungen. Die Triadenverteilung läßt sich am besten durch ein Zweiseiten-Modell TSAM beschreiben, obwohl die FQS' für das Markov-Modell 1. Ordnung deutlich kleiner ist. Wie schon für das [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ lassen sich vor allem die EEX/XEE Triaden, die XEX Triade und die EXX/XXE Triaden besser mit dem Zweiseiten-Modell wiedergeben. Das Markov-Modell 2. Ordnung ist wieder nicht besser als das 1. Ordnung und wurde deshalb nicht dargestellt.

Der Copolymerisationsparameter r_E ist bei diesem Katalysator wieder etwas größer als beim [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂, aber immer noch kleiner als beim [Me₂C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl₂. Der alternierende Charakter ist noch etwas größer, da r_{4MP} noch kleiner ist.

Für das alternierende Zweiseiten-Modell zeigen die Parameter auf Seite A eine etwa siebenmal schnellere Insertion des Ethen im Vergleich zum 4-Methylpenten, auf der anderen Seite inseriert Ethen allerdings zirka 80 mal schneller. Die Wahrscheinlichkeit, daß 4-Methylpenten auf Seite B inseriert, ist also sehr gering, deshalb hat der Parameter r_{4MP}^A kaum eine Aussagekraft. Isolierte 4-Methylpenteneinheiten werden bevorzugt, 4-Methylpenten-blöcke erst bei hohen Comonomeranteilen im Ansatz und dann auf Seite B gebildet. Da keine Copolymere mit Einbauraten über 50 % bei einem maximalen Comonomeranteil von 98 % im Ansatz gebildet wurden, sind die 4-methylpententerminierten Parameter fehlerbehaftet. Die Unterschiede der 4-methylpentenzentrierten Triaden wäre für die Modelle bei Einbauraten zwischen 60 und 80 % am größten. Homopoly-4-methyl-penten wird mit diesem Katalysator nur in geringer Aktivität gebildet.

Tabelle 8.9: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit IndCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_{4MP}			
30 °C	11,939	0,006			$2,4 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{4MPE}	r_{E4MP}	r_{4MP4MP}	
30 °C	13,454	10,136	0,003	0,033	$6,0 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_{4MP}^A	r_E^B	r_{4MP}^B	
30 °C	6,845	0,010	77,529	0,003	$9,8 \cdot 10^{-3}$

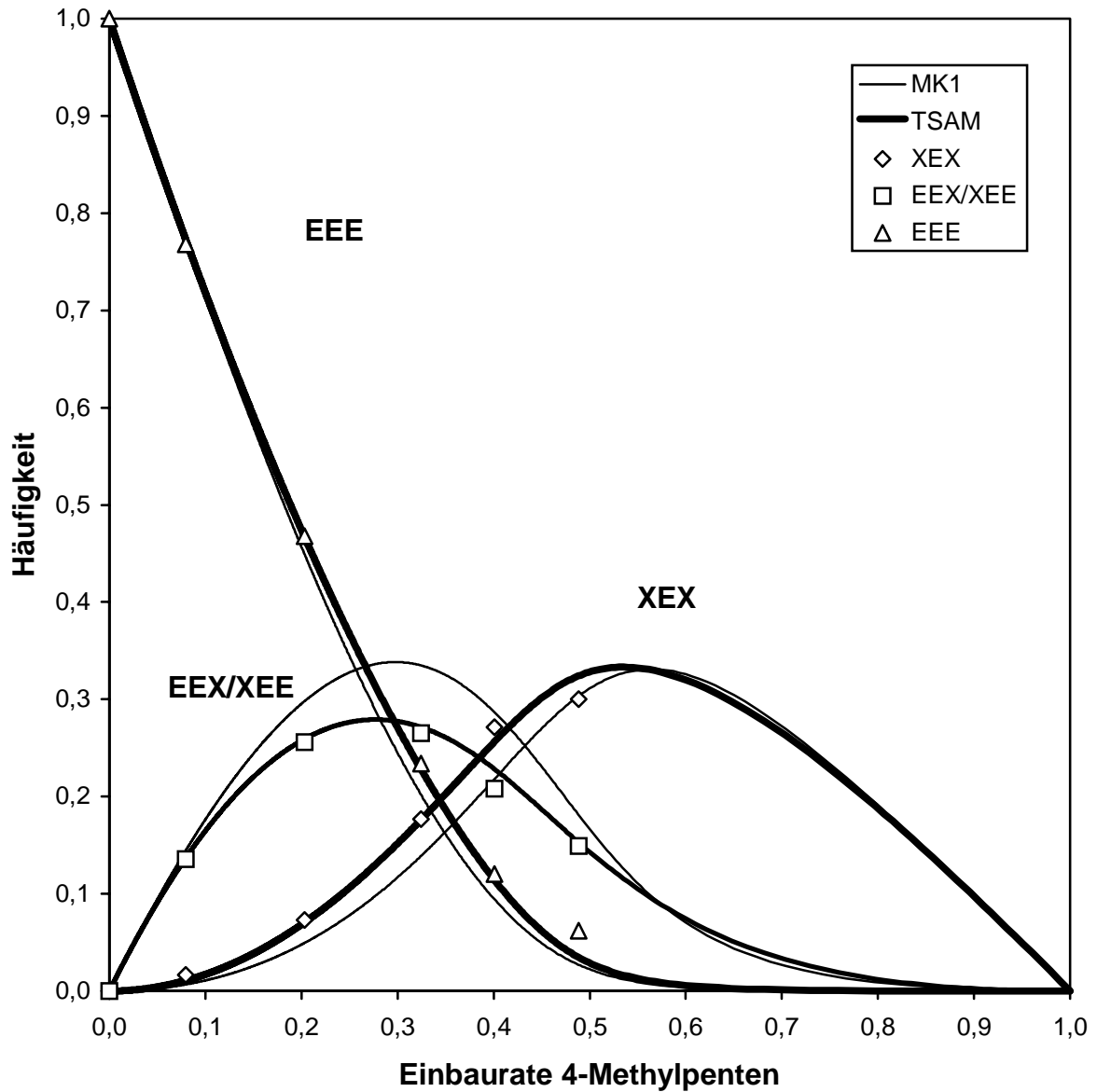


Abbildung 8.11: Vergleich der experimentell bestimmten und nach MK1 und TSAM berechneten ethenzentrierten (oben) und 4-methylpentenzentrierten Triaden (unten) in den mit IndCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellten Copolymeren.

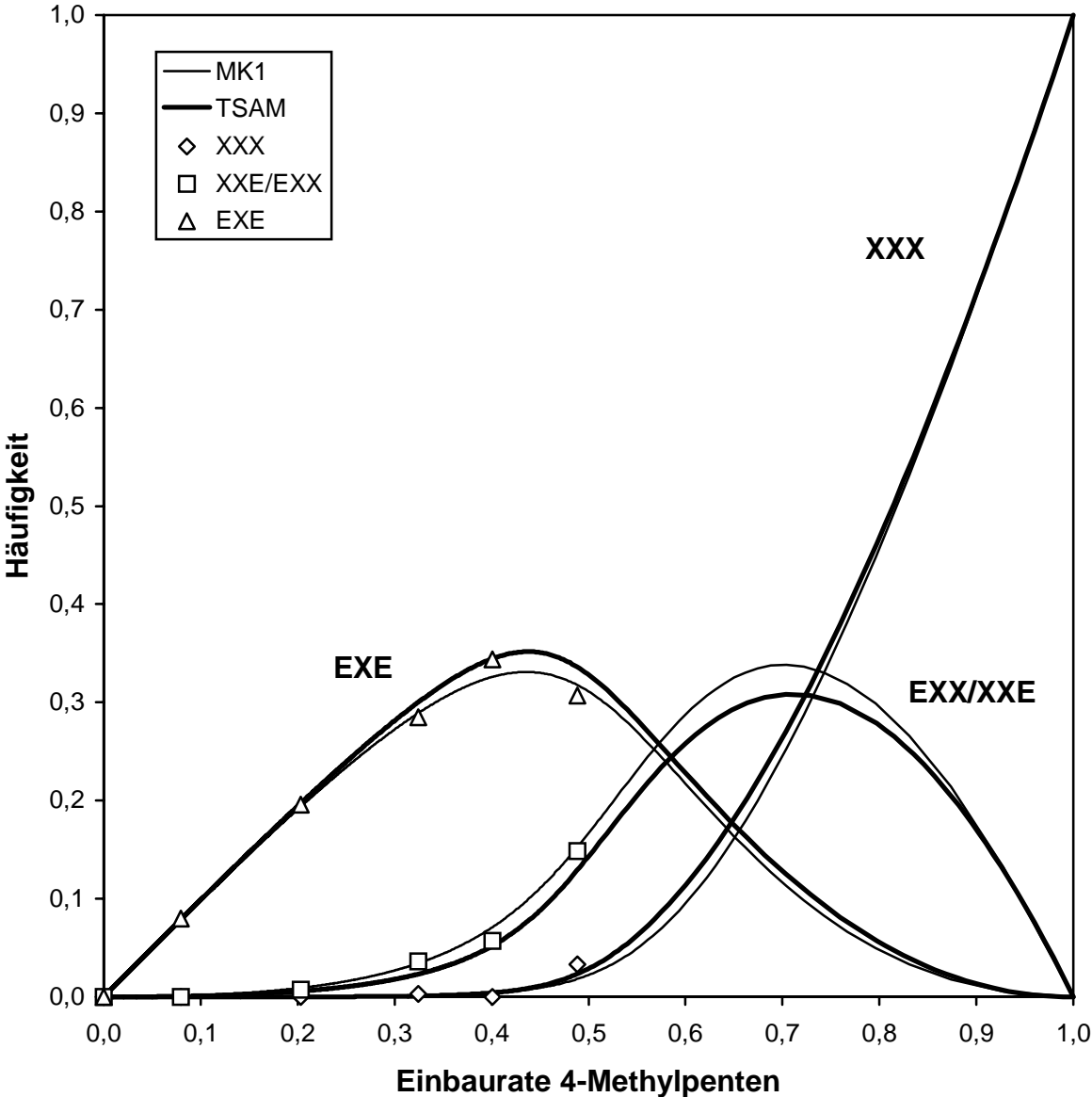


Abbildung 8.11: fortgesetzt.

8.2.4 *meso*-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂

Es wurde nur ein Ethen/4-Methylpenten-Copolymer mit dem *meso*-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂ synthetisiert. Das Comonomer wird sehr schlecht, Ethen zirka 170 mal schneller eingebaut. Die Copolymerisationsparameter wurden für das Markov-Modell 1. Ordnung berechnet, um sie mit den anderen Katalysatoren vergleichen zu können. Aussagen zum Insertionsmechanismus sind mit einem Copolymer nicht möglich.

Tabelle 8.10: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1 für die Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisation mit meso SiTHInd₂/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter	
MK1	r_E	r_{4MP}
30 °C	172,960	0,008

8.3 Copolymerisationsverhalten

Die Copolymerisationen wurden so angelegt, daß möglichst Copolymere im gesamten Einbauratenbereich erhalten wurden. Die Ethenkonzentration wurde innerhalb einer Versuchsreihe von 0 bis 0,237 mol/l und die 4-Methylpentenkonzentration von 0 bis 1,976 mol/l variiert. Dabei wird angenommen, daß sich die Löslichkeit des Ethens in Toluol durch die Anwesenheit des 4-Methylpentens und des entstehenden Polymers nicht verändert. Die Methylaluminoxanmenge im Reaktor wurde konstant bei 2,5 g/l gehalten. Die Zirkonium-konzentration wurde je nach Aktivität des Metallocens über einen Bereich von 2,5 bis 50 $\mu\text{mol/l}$ variiert. Im Folgenden werden die Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer und der Monomerzusammensetzung im Ansatz diskutiert.

8.3.1 Ergebnisse

Tabelle 8.11: Ergebnisse der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit tBuCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l in Toluol.

#	x_{4MP}	X_{4MP}	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$]	$v_E/[E]$ [10^{-6} s^{-1}]	$v_{4MP}/[4MP]$ [10^{-6} s^{-1}]	Umsatz [%]	[Zr] [$\mu\text{mol/l}$]	[E] [mol/l]	t_p [h]
182	0,20	0,006	20698	4255	123	2	5	0,237	0,08
180	0,39	0,025	7164	1352	64	6	5	0,237	0,5
179	0,58	0,077	4347	728	49	15	5	0,237	1
181	0,79	0,177	2209	281	18	11	5	0,237	2
183	0,89	0,408	3823	261	24	14	5	0,237	2
205	0,94	0,700	347	146	20	36	20	0,059	6
290	0,98	0,946	556	22	11	7	5	0,024	2
185	1	1	6		1	3	50	0	7

Tabelle 8.12: Ergebnisse der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l in Toluol.

#	x_{4MP}	X_{4MP}	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_{4MP}/[4MP]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t_p [h]
282	0,59	0,120	9446	702	76	11	2,5	0,237	0,5
220	0,77	0,226	4640	518	45	27	5	0,237	2
271	0,90	0,412	2616	356	32	5	2,5	0,059	0,5
252	0,95	0,494	2264	484	28	8	5	0,059	1
272	0,98	0,629	1868	627	26	8	5	0,024	1
286	1	1	14		1	1	20	0	8

Tabelle 8.13: Ergebnisse der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit IndFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l in Toluol.

#	x_{4MP}	X_{4MP}	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_{4MP}/[4MP]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t_p [h]
223	0	0	5180	2168			10	0,237	0,3
283	0,60	0,080	1553	128	9	1	2,5	0,237	0,5
244	0,72	0,203	4037	1916	188	28	10	0,119	0,5
267	0,90	0,325	5693	978	60	9	2,5	0,059	0,5
253	0,95	0,401	4258	1190	48	14	5	0,059	1
269	0,98	0,489	1420	758	18	5	5	0,024	1
285	1	1	5		0,2	0,4	20	0	8

Tabelle 8.14: Ergebnisse der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen mit meso SiTHInd₂ bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [MAO] = 2,5 g/l in Toluol.

#	x _{4MP}	X _{4MP}	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	v _E /[E] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	v _{4MP} /[4MP] [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[Zr] [μmol/l]	[E] [mol/l]	t _p [h]
262	0	0	14754	1544			2,5	0,237	0,3
266	0,95	0,097	3848	2471	15	2	5	0,059	0,5
287	1	1	397		6	15	8	0	8

8.3.2 Einfluß der Polymerisationszeit

Der kinetische Verlauf der Copolymerisationen kann über den Verbrauch an nachdosiertem Ethen verfolgt werden. 4-Methylpenten wird nicht nachdosiert. Um aber trotzdem über den gesamten Polymerisationszeitraum ein konstantes Ethen/4-Methylpenten-Verhältnis beizubehalten, wird der Umsatz an 4-Methylpenten möglichst klein gehalten (<10 %). Alle Verläufe geben einen Maximalverbrauch an Ethen in den ersten 15 Minuten wieder, der Verbrauch bleibt dann über einen langen Zeitraum nahezu konstant. Die Abbildung 8.12 und die Abbildung 8.13 zeigen den Ethenverbrauch bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz für [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ bei 30 °C. Das [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ erreicht seine maximale Aktivität etwas schneller, deaktiviert dafür aber auch schneller als das [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂. Diese Unterschiede sind allerdings gering. Die Fläche unter den Verbrauchskurven korrespondiert mit der Ethenmasse im Copolymer. Zu beachten ist, daß die Katalysatorkonzentration der Versuche bei x_{4MP} = 0,6 und 0,9 nur 2,5 μmol/l betrug, bei x_{4MP} = 0,95 und 0,98 allerdings 5 μmol/l. Deshalb liegen die Ethenverbräuche bei Versuchen mit niedrigeren 4-Methylpentenanteile im Ansatz scheinbar unter denen bei Polymerisationen mit höheren 4-Methylpentenanteilen.

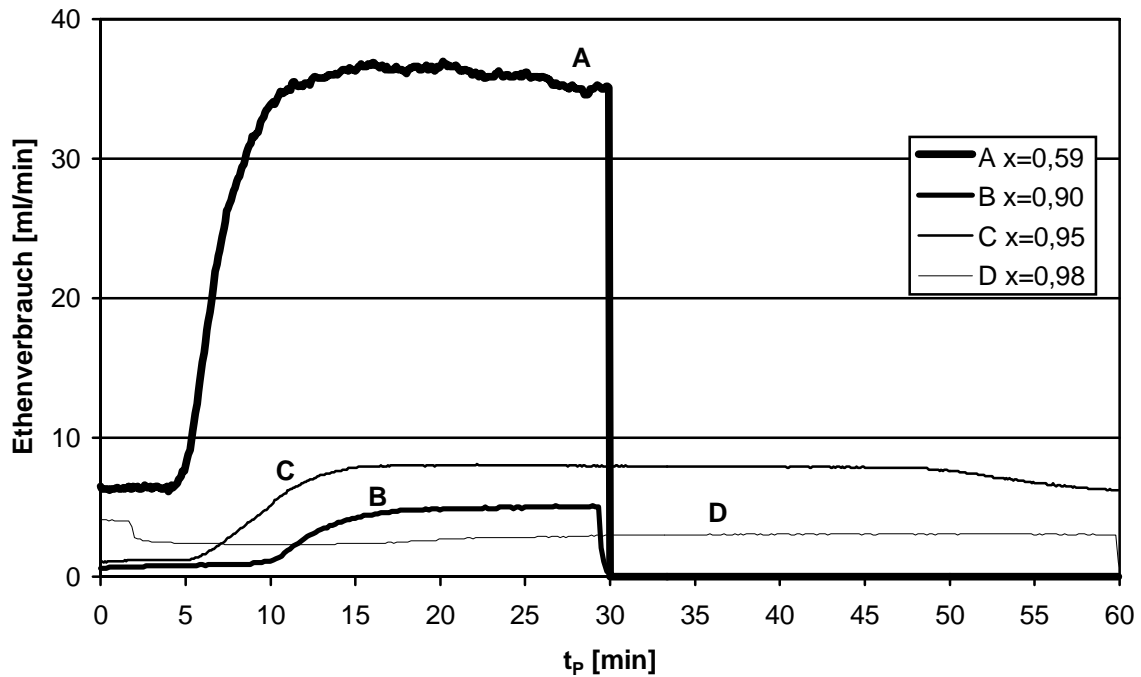


Abbildung 8.12: Kinetischer Verlauf der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz x_{4MP} mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol. (A : $x_{4MP} = 0,59$; B : $x_{4MP} = 0,90$; C : $x_{4MP} = 0,95$; D : $x_{4MP} = 0,98$).

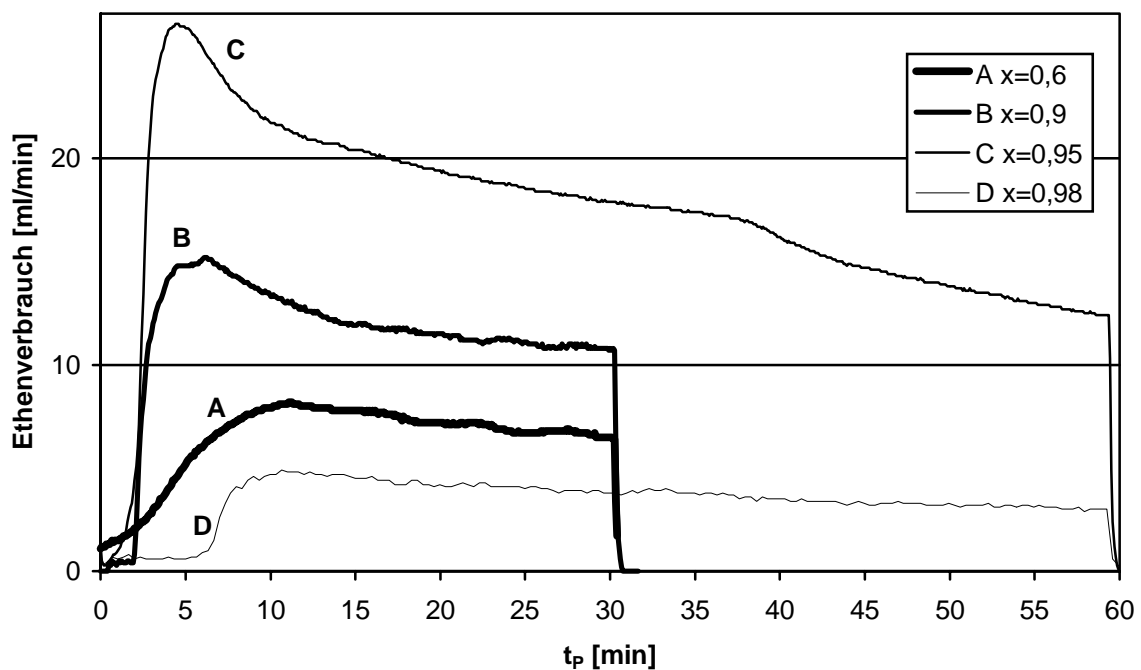


Abbildung 8.13: Kinetischer Verlauf der Ethen/4-Methylpenten-Copolymerisationen bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz x_{4MP} mit IndFlu/MAO bei 30 °C in Toluol. (A : $x_{4MP} = 0,60$; B : $x_{4MP} = 0,90$; C : $x_{4MP} = 0,95$; D : $x_{4MP} = 0,98$).

8.3.3 Aktivitäten

Der Umsatz ist bei einigen Copolymerisationen größer als 10 %. Da nur Ethen nachdosiert wurde, kann das Monomerverhältnis bei den Versuchen nicht als konstant angesehen werden, weshalb alle 4-Methylpentenkonzentrationen über den Anfangs- und Endkonzentrationswert gemittelt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf Ethen ist um etwa eine Zehnerpotenz größer als die Geschwindigkeit in Bezug auf 4-Methylpenten. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten sinken mit Erhöhung des Comonomeranteils im Ansatz. Es sind keine Unterschiede der Aktivität zwischen den Katalysatorsystemen erkennbar. Da die Versuche nur einmal durchgeführt wurden, schwanken die Aktivitätswerte sehr stark. Diese Schwankungen haben aber keinen Einfluß auf die Einbaurate oder Mikrostruktur der Copolymere.

9 Ethen/3-Methyl-1-buten-Copolymerisation

Neben 4-Methylpenten wurde auch 3-Methylbuten zur Copolymerisation mit Ethen verwendet. Dieses verzweigte α -Olefin hat einen noch höheren sterischen Anspruch, da sich die Verzweigung näher an der Doppelbindung und damit näher an der katalytisch angreifbaren Stelle befindet. Da möglichst alternierende Copolymere hergestellt werden sollten und aus der Copolymerisation von Ethen und 4-Methylpenten bekannt war, daß $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ die höchsten alternierenden Anteile im Copolymer liefern, wurden nur diese beiden Systeme untersucht.

9.1 Struktur und Eigenschaften der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere

9.1.1 Ergebnisse

Tabelle 9.1: Eigenschaften der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bei 30 °C in Toluol.

#	X _{3MB}	X _{3MB}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
109	0	0		141	163	0,58	109	334	202 500	156 000	1,9
255	0,70	0,028		100	75	0,27	80	582	461 800	413 700	1,8
278	0,90	0,092	-38	64	31	0,11	39	236	149 500	135 400	1,5
277	0,95	0,174	-45	19	7	0,02	-18	253	189 200	130 200	1,5
279	0,98	0,225	-46	<i>a</i>				162	111 900	94 900	1,5
280	1	1 ^d	17	215	7		194	41	39 300	22 600	1,8

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d keine NMR-spektroskopische Bestimmung.

Tabelle 9.2: Eigenschaften der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere hergestellt mit IndFlu bei 30 °C in Toluol.

#	X _{3MB}	X _{3MB}	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	α	T _k [°C]	[η] [ml/g]	M _η [g/mol] ^a	M _w [g/mol] ^b	D ^c
223	0	0		143	156	0,55	102	n. l. ^d		300 400	1,7
254	0,68	0,092	-34	69	27	0,10	48	236	149 900	117 400	1,7
276	0,89	0,240	-43	<i>a</i>				132	88 200	73 800	1,6
274	0,94	0,308	-39	<i>a</i>				132	89 900	47 500	1,8
275	0,98	0,362	-30	<i>a</i>				111	91 500	55 500	1,7
281	1	1 ^e	27	281	60		260	n. l. ^d			

^a Viskositätsmittel bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE korrigiert um den Massenanteil Comonomer, ^b Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^c Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^d nicht löslich, ^e keine NMR-spektroskopische Bestimmung.

9.1.2 Mikrostruktur und Einbauten

Mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie können wiederum der Einbau an 3-Methylbuten und die Triadenverteilung bestimmt werden. Es werden Inverse Gated Decoupling Messungen mit einer Relaxationszeit von $D_0 = 10$ s durchgeführt. Diese Spektren sind quantitativ auf $X_{3\text{MB}} \pm 1\%$ auswertbar. Die Zuordnungen der Kohlenstoffatome und die Berechnung der Triadenverteilung der Copolymere erfolgte anhand von berechneten Verschiebungen nach Lindeman und Adams¹³¹ und durch Vergleich mit anderen Ethen/ α -Olefin-Copolymeren.^{132, 133, 134} Die Zuordnung der Resonanzen von Poly-3-methylbutenen im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde von Busico et al.^{135, 136} und Asakura et al.¹³⁷ beschrieben. Da die Homopolymere nur in sehr kleiner Menge vorlagen (weniger als 100 mg) und zudem noch schwer löslich sind, konnten keine NMR-Spektren von diesen aufgenommen werden.

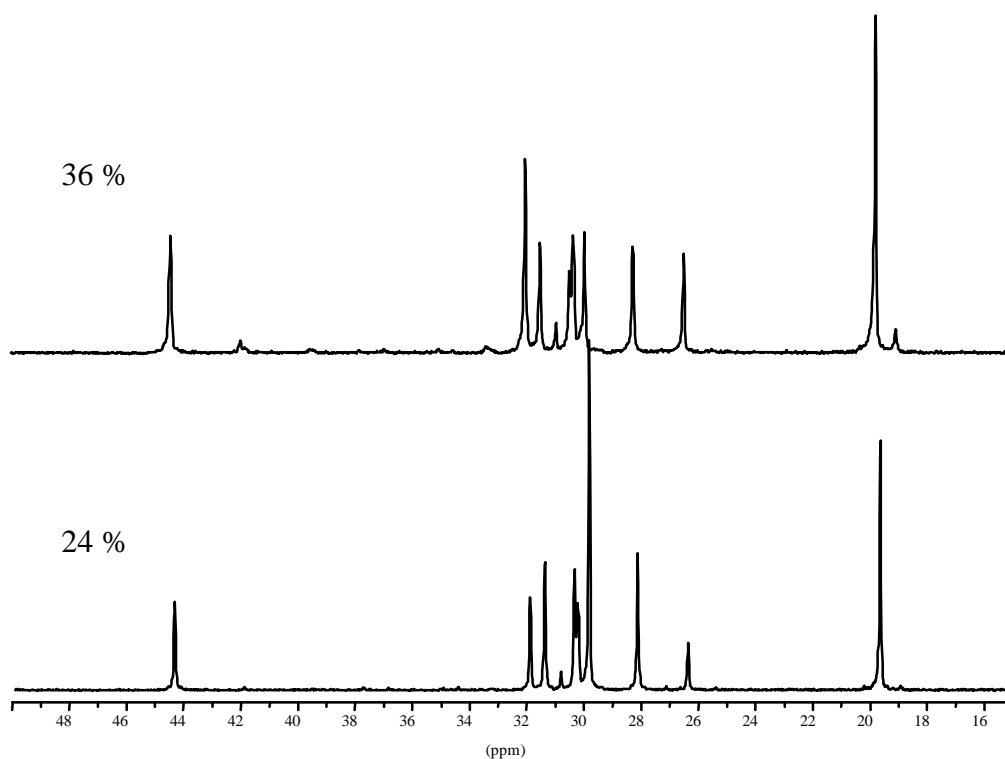


Abbildung 9.1: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/3-Methylbuten-Copolymeren ($X_{3\text{MB}} = 24$ und 36 mol%), hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Tabelle 9.3: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome Ethen/3-Methylbuten-Copolymere im ^{13}C -NMR-Spektrum und die Einteilungen der Bereiche A bis I.

^{13}C δ [ppm] berechnet ^a	^{13}C δ [ppm] gefunden	Zuordnung ^b	Sequenz ^c	Bereich
41,0	44,46	$T_{\delta\delta}$	EXE	A
39,1	42,0	$T_{\beta\delta}$	XXE/EXX	B
36,9	40 – 39*	$T_{\beta\beta}$	XXX	C
34,8	34 – 33*	$S_{\gamma\alpha\alpha\gamma}$	XXX + 0,5 XXE/EXX	D
34,2		$S_{\alpha\alpha\gamma}$		D
33,7	33,4	$S_{\alpha\alpha}$		D
32,3 – 31,8	32,5 - 31	$S_{\alpha\delta}, S_{\alpha\delta}$	EXE + XEX + 0,5 XEE/EEX + 0,5 XXE/EXX	E
30,5 – 29,5	31 – 29	2iP3	EXE + XXE/EXX + XXX	F
30,9 – 29,9	31 – 29	$S_{\delta\delta}, S_{\gamma\delta}, S_{\gamma\gamma}$	2 EEE + 0,5 XEE/EEX	F
28,0	28,3	$S_{\beta\delta}$	EEX/XEE	G
26,1	26,5	$S_{\beta\beta}$	XEX	H
19,9 – 19,7	19,8 - 19	1iP3	2 (EXE + EXX/XXE + XXX)	I

^a Methode nach Lindeman und Adams¹³¹, ^b iP3 = *iso*Propyl-Seitengruppe gezählt vom Ende, S = sekundäres C-Atom, T = tertiäres C-Atom, ^c X = 3MB, * Homopoly-3-methylbuten.

Die Triadenverteilung wird aus den Bereichen im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Wenn mehrere Möglichkeiten vorhanden sind, werden die Mittelwerte folgender Gleichungen berechnet:

$$k \cdot (\text{XXX}) = C$$

$$k \cdot (\text{XXE/EXX}) = B$$

$$k \cdot (\text{EXE}) = A$$

$$k \cdot (\text{XEX}) = H$$

$$k \cdot (\text{EEX/XEE}) = G$$

$$k \cdot (\text{EEE}) = 0,5 \cdot [F - (A + B + C)] - 0,25 \cdot G = 0,5 \cdot (F - 0,5 \cdot I) - 0,25 \cdot G$$

mit X = 3MB und k unter der Annahme, daß die Summe aller Triaden gleich eins ist. Die Einbaurrate ergibt sich aus der Summe der 3-methylbutenzentrierten Triaden:

$$X_{3\text{MB}} = \text{EXE} + \text{EXX/XXE} + \text{XXX}.$$

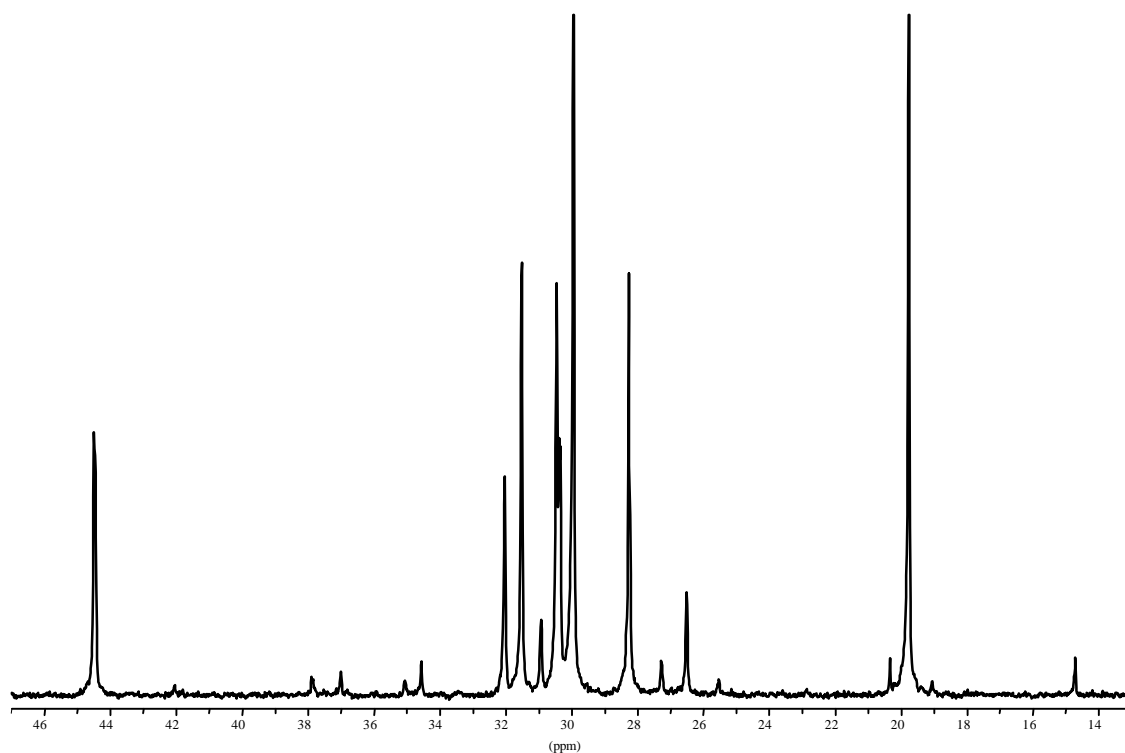


Abbildung 9.2: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/3-Methylbuten-Copolymers ($X_{3\text{MB}} = 23$ mol%), hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Zusätzliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei den mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymeren schon ab einer Einbaurrate von 9 % 3-Methylbuten sichtbar, die mit steigendem Einbau weiter an Intensität zunehmen (s. Abbildung 9.2). Die Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, zeigen die gleichen Signale allerdings erst ab 23 % 3-Methylbuten im Polymer und in einer geringeren Intensität. Diese Signale, die in Tabelle 9.4 aufgeführt sind, könnten Endgruppen oder Fehleinbauten von 2,1-Insertionen zugeordnet werden.^{138, 139}

Tabelle 9.4: Signalzuordnung der Kohlenstoffatome in Fehlininsertionen und Endgruppen der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere im Alkylbereich der ^{13}C -NMR-Spektren (50 – 10 ppm).

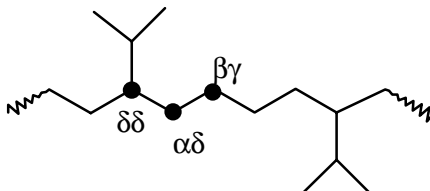
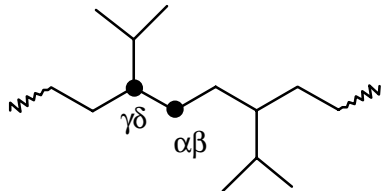
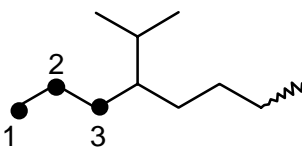
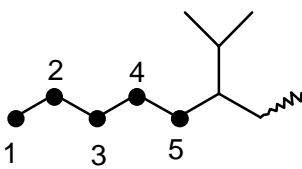
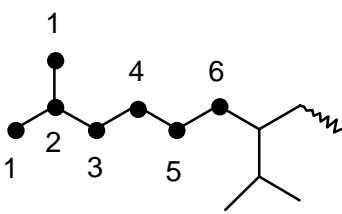
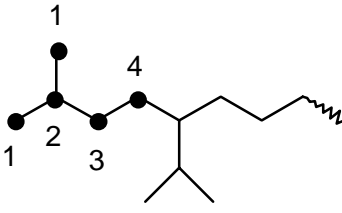
Struktur	Zuordnung ^a	^{13}C δ [ppm] ber.	^{13}C δ [ppm] gef.
2,1-Insertion:			
	$\text{S}_{\beta\gamma}$	28,5	27,27
	$\text{S}_{\alpha\delta}$	31,9	Bereich E
	$\text{T}_{\delta\delta}$	41,0	Bereich A

Tabelle 9.4 Fortsetzung:

Struktur	Zuordnung ^a	¹³ C δ [ppm] ber.	¹³ C δ [ppm] gef.
2,1-Insertion:			
	S _{αβ}	29,9	Bereich F
	T _{γδ}	41,5	-
<i>n</i> -Propyl-Endgruppe:			
	1	13,98	14,7
	2	20,67	20,35
	3	33,86	35,05 oder 34,56
<i>n</i> -Pentyl-Endgruppe:			
	1	13,45	14,7
	2	22,65	25,53
	3	32,47	Bereich E
	4	27,58	27,27
	5, S _{αδ}	31,68	Bereich E
<i>iso</i> -Heptyl-Endgruppe:			
	1	21,7	20,35
	2	27,98	27,27
	3	38,95	37,88
	4	27,5	27,27
	5, S _{βδ}	28,2	Bereich G
	6, S _{αδ}	31,9	Bereich E
<i>iso</i> -Pentyl-Endgruppe:			
	1	21,8	20,35
	2	28,5	27,27
	3	36,97	36,98
	4	28,88	Bereich F

^a S = sekundäres C-Atom, T = tertiäres C-Atom.

Die Signale im Aliphatenbereich wurden nach Lindeman und Adams berechnet und mit den gefundenen verglichen. Es werden Signale für *n*-Propyl-, *n*-Pentyl-, *iso*-Pentyl- und *iso*-Heptyl-Endgruppen detektiert. Ob das Signal bei 27,3 ppm auf 2,1-Fehlinsertionen hindeutet oder ein Signal der Endgruppen ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Signale des $S_{\alpha\beta}$ lägen mit im Signalbereich F von 31 bis 29 ppm.

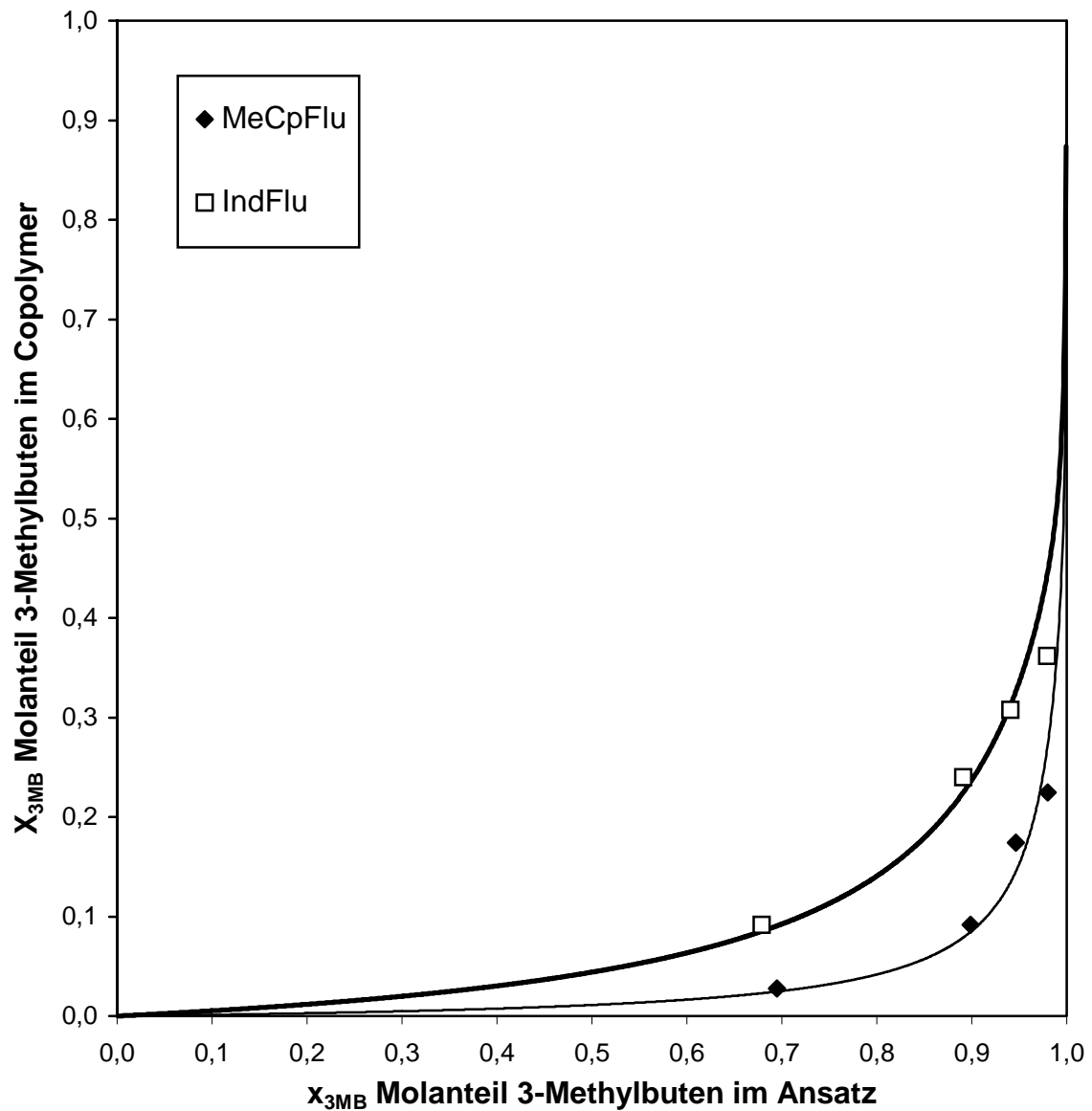


Abbildung 9.3: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen mit MeCpFlu (Linie angepaßt nach MK1) und IndFlu (Linie angepaßt nach MK1) bei 30 °C in Toluol. Die Linien geben die Anpassungen an die jeweiligen Modelle wieder.

Die Abbildung 9.3 gibt die Copolymerisationsdiagramme wieder, aus denen abgeschätzt werden kann, wie gut das Comonomer in die Polymerkette eingebaut wird. Beide Metallocene bauen das 3-Methylbuten schlecht im Vergleich zu anderen Comonomeren ein (vergleiche Norbornen und 4-Methylpenten). Die Methylgruppe an Position 3 behindert den Einbau dieses Comonomers beträchtlich. Im Vergleich zu anderen Katalysatorsystemen wie $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 - \text{AliBu}_3$ oder $\text{V}(\text{acac})_3 - \text{AliBu}_3$ ($r_E = 500$ bis 240)¹²⁷ wird 3-Methylbuten allerdings von den hier untersuchten Systemen noch relativ gut eingebaut. Es werden Copolymere von höchstens 36 % 3-Methylbuten im Produkt bei 98 % im Ansatz gebildet, die schon einen geringen Teil an 3-Methylbutenblöcken enthalten (4 % EXX/XXE). Ob die Katalysatorsysteme wirklich Homopoly-3-methylbuten bilden, bleibt wegen der geringen Aktivität fraglich. Da nur geringe Mengen gebildet wurden, war keine NMR-spektroskopische Analyse möglich.

$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ baut 3-Methylbuten besser in die Polymerkette ein als $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Die Abbildung 9.4 macht die Unterschiede der Triadenverteilung von Ethen/3-Methylbuten-Copolymeren mit einer Einbaurrate von 23 % deutlich, die mit den beiden unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden. Das $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bildet bei einer Einbaurrate von 36 % 3-Methylbuten im Copolymer einen alternierenden Anteil von 53 % EXE + XEX.

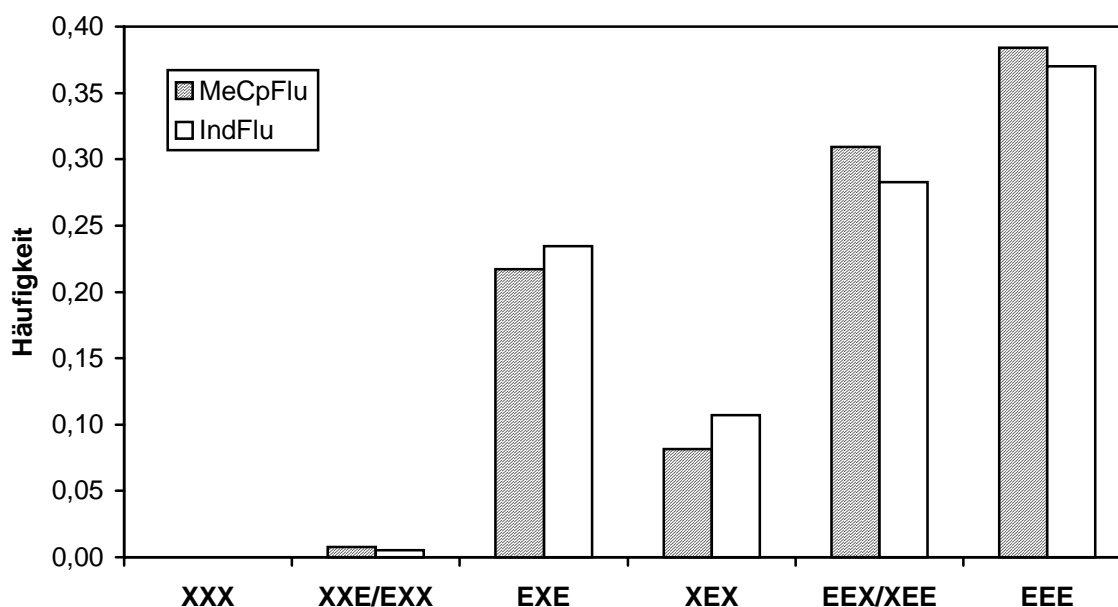


Abbildung 9.4: Triadenverteilung der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere mit einer Einbaurrate von $X_{3MB} = \sim 23 \text{ mol\%}$ hergestellt mit MeCpFlu/MAO bzw. IndFlu/MAO in Toluol bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\mathbf{X} = 3\text{MB}$).

9.1.3 Molmassen

Die Molmassen wurden mittels Viskosimetrie bestimmt und über die Beziehung nach Scholte um den Gewichtsanteil 3-Methylbuten korrigiert.¹²⁹ Sie sinken mit steigendem Comonomeranteil von 500.000 g/mol auf 40.000 g/mol ab.

Es sind keine großen Unterschiede zwischen den Copolymeren, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, festzustellen. Die Molmasse des Homopoly-3-methylbuten, welches mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurde, ist mit 40.000 g/mol relativ gering. Das andere Homopolymer konnte nicht gelöst werden.

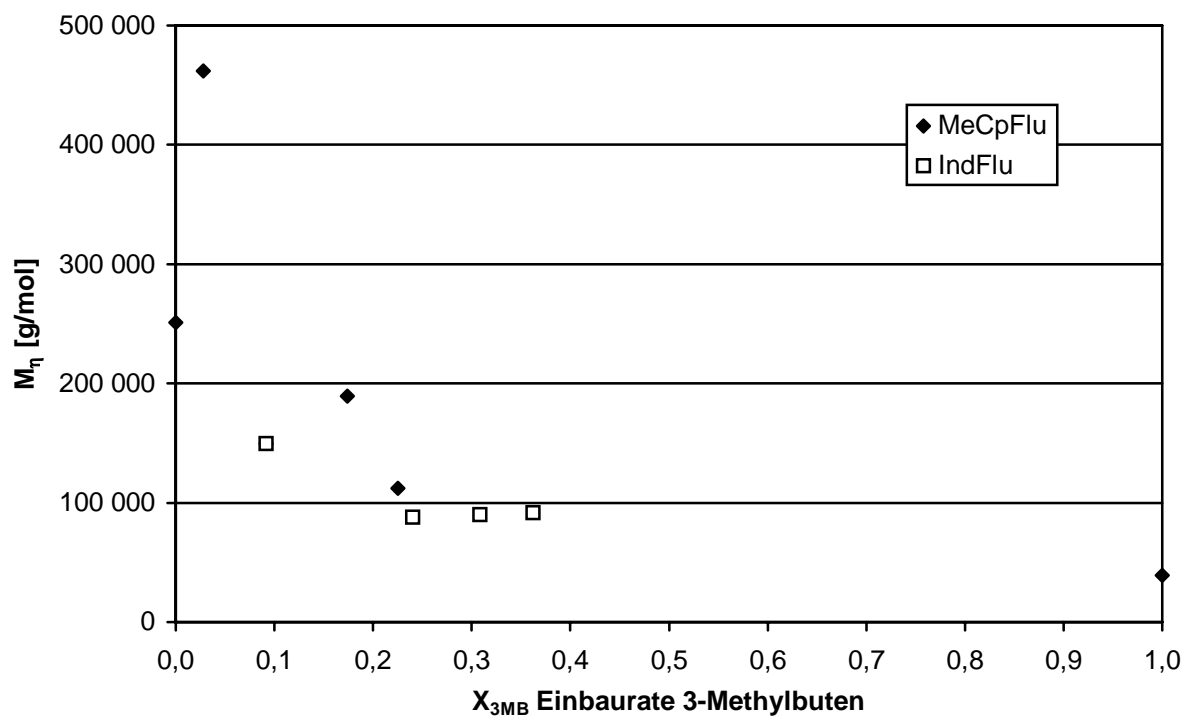


Abbildung 9.5: Molmassen der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu und IndFlu bei 30 °C in Toluol.

9.1.4 Glasübergangs- und Schmelztemperaturen

Auch diese Copolymere besitzen bis zu Einbauraten von zirka 17 mol% Schmelzpunkte. Die isotaktischen Homopolymere des 3-Methylbuten sind kristallin mit Schmelzpunkten bei 350 °C.¹²⁷ Die in dieser Arbeit hergestellten Homopolymere weisen niedrigere Schmelzpunkte von 215 bzw. 280 °C auf, die auf eine geringe Stereoregularität deuten.

Die Glasübergangstemperaturen liegen je nach Einbaurrate zwischen -46 und 27 °C. Die Glasübergangspunkte der Homopoly-3-methylbutene finden sich bei etwa 30 °C (Literatur: 50 °C).¹²⁷ Es wird die gleiche Abhängigkeit gefunden, wie sie bei den Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren beschrieben wurde. Mit sinkendem Ethenanteil im Copolymer sinken die Glasübergangspunkte bis zu einem Minimum bei $X_{3MB} = 0,20$ und steigen dann wieder an.

Da sich die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Copolymere nicht bezüglich ihrer Mikrostruktur unterscheiden, beide sind tendentiell alternierend, sind bei gleicher Einbaurrate für die Schmelz- und Glasübergangspunkte keine Unterschiede erkennbar.

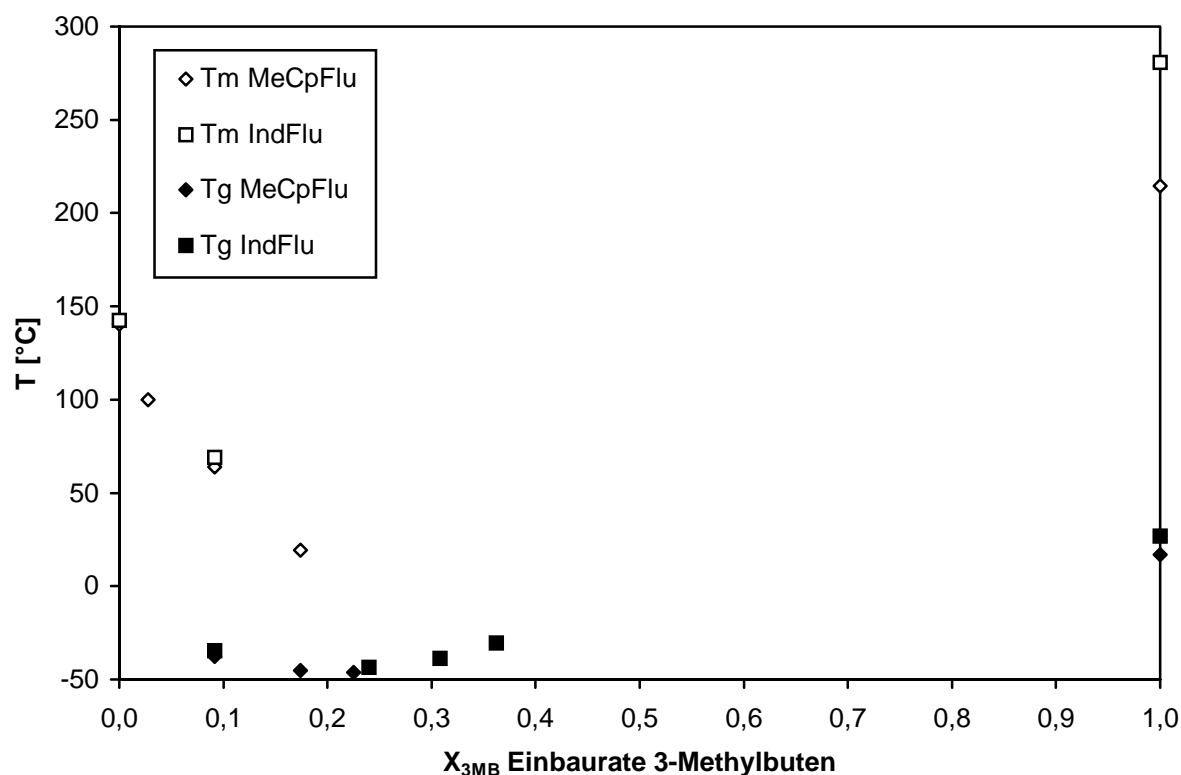


Abbildung 9.6: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere hergestellt mit MeCpFlu bzw. IndFlu bei 30 °C in Toluol.

9.2 Mikrostruktur und Mechanismus

Der Mechanismus der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen und das Zustandekommen der Mikrostruktur, d.h. die experimentell bestimmte Einbauraten und die Triadenverteilung, wird mit Hilfe der in Kapitel 5.2 vorgestellten Insertionsmodelle (Markov-Modell 1. Ordnung, Markov-Modell 2. Ordnung und Zweiseiten-Modell) untersucht.

Die Copolymerisationsparameter werden analog denen der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere bestimmt (s. Kapitel 8.2). Die Triadenverteilung wird über diese Copolymerisationsparameter berechnet und mit den experimentell bestimmten verglichen, um ein Modell auf seine Richtigkeit zu überprüfen.

9.2.1 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

Die Abbildung 9.7 zeigt die experimentelle Triadenhäufigkeit und die aus den Modellen berechneten Verteilungen. Die Triadenverteilung läßt sich am besten durch ein Markov Modell 1. Ordnung beschreiben. Da nur Einbauraten bis 23 % 3-Methylbuten bei einem maximalen Comonomeranteil von 98 % im Ansatz erhalten wurden, sind die Parameter sehr fehlerbehaftet. Die korrigierte Fehlerquadratsumme FQS' sowohl für das Markov-Modell 2. Ordnung als auch für das Zweiseiten-Modell sind noch größer. Da die Copolymerisation von Ethen und 4-Methylpenten mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nach dem Zweiseiten-Modell verläuft, wurden für die Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisation die nach dem Zweiseiten-Modell berechneten Triaden mit den nach dem Markov-Modell 1. Ordnung berechneten verglichen. Es wird deutlich, daß nur das Markov-Modell 1. Ordnung die Copolymerisation von Ethen und 3-Methylbuten gut beschreibt. Ethen wird zirka 90 mal schneller als 3-Methylbuten eingebaut. Die Bildung von Comonomer-blöcken ist mit $r_{3\text{MB}} = 0,001$ stark gehindert. Es wird ein eher alternierendes Copolymer gebildet, dies zeigt sich auch im Produkt der Copolymerisationsparameter mit $r_{\text{E}} \cdot r_{3\text{MB}} = 0,09$.

Tabelle 9.5: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_{3MB}			
30 °C	88,138	0,001			$6,8 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{3MBE}	r_{E3MB}	r_{3MB3MB}	
30 °C	72,823	149,212	0,001	0,001	$12,0 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_{3MB}^A	r_E^B	r_{3MB}^B	
30 °C	45,665	0,001	500	0,005	$17,0 \cdot 10^{-3}$

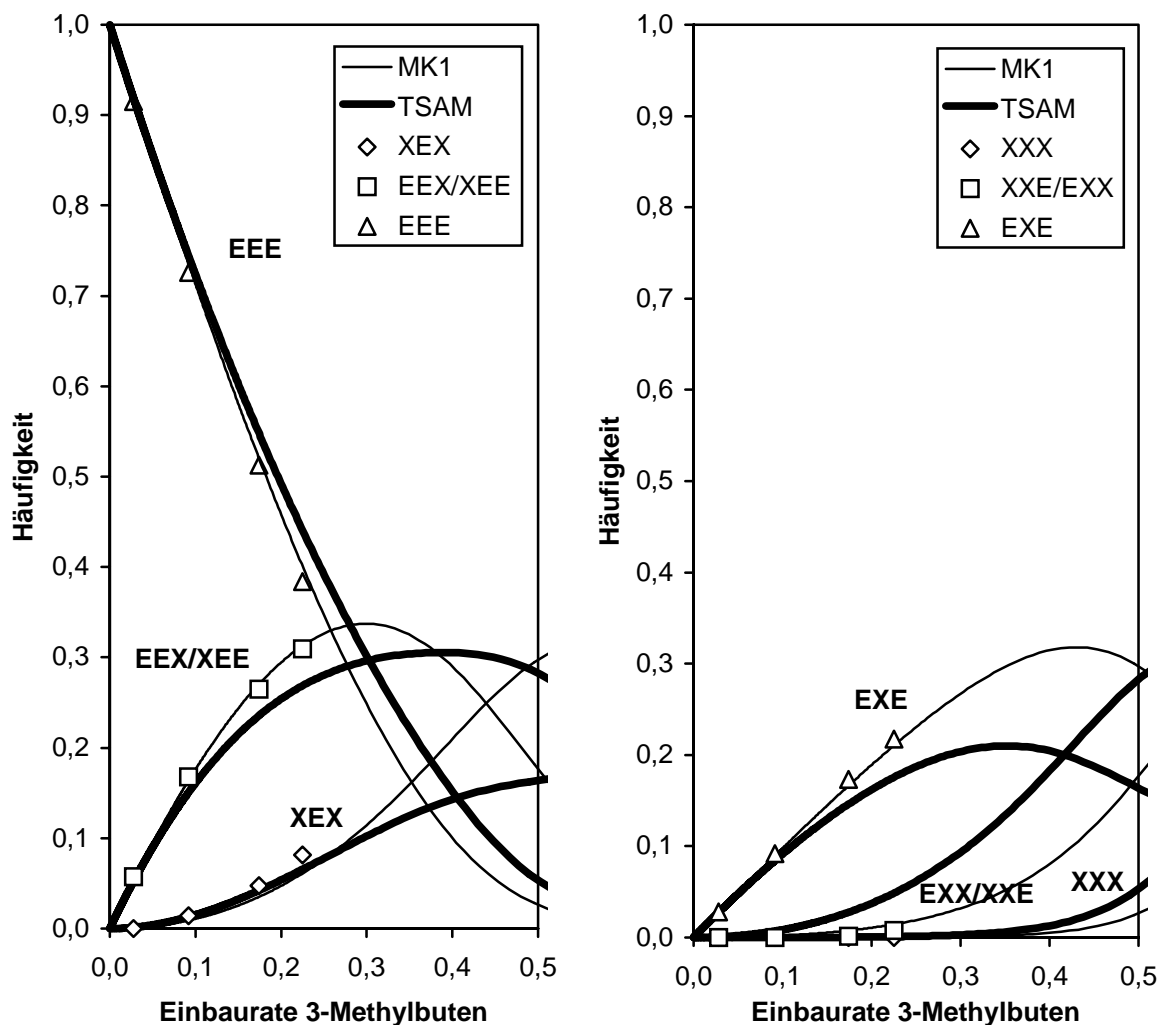


Abbildung 9.7: Vergleich der experimentell bestimmten und nach MK1 und TSAM berechneten ethenzentrierten (links) und 3-methylbutenzentrierten Triaden (rechts) in den mit MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellten Copolymeren.

9.2.2 [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂

Die Abbildung 9.8 zeigt die experimentelle Triadenhäufigkeit und die aus den Modellen berechneten Verteilungen. Die 3-methylbutenzentrierten Triaden lassen sich am besten durch ein Markov-Modell 1. Ordnung, die ethenzentrierten Triaden dagegen durch ein Zweiseiten-Modell beschreiben. Da nur Einbauraten bis 36 % 3-Methylbuten bei einem maximalen Comonomeranteil von 98 % im Ansatz erhalten wurden, sind die Parameter sehr fehlerbehaftet. Die Fehlerquadratsummen FQS' sowohl für das Zweiseiten-Modell als auch für das Markov-Modell 2. Ordnung sind größer als die für das Markov-Modell 1. Ordnung. Es ist nicht eindeutig zu klären, nach welchem Mechanismus die Copolymerisation von Ethen und 3-Methylbuten abläuft.

Ethen wird zirka 20 mal schneller als 3-Methylbuten eingebaut, schneller als von [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂. Dies steht im Gegensatz zur Copolymerisation von Ethen und 4-Methylpenten, bei der [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ 4-Methylpenten schneller einbaut als [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂. Die Bildung von Comonomerblöcken ist mit $r_{3MB} = 0,003$ etwas weniger stark gehindert. Es wird ein eher alternierendes Copolymer gebildet, das Produkt der Copolymerisationsparameter ist 0,06.

Tabelle 9.6: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung MK1, Markov 2. Ordnung MK2 und dem Zweiseiten-Modell TSAM für die Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen mit IndFlu/MAO bei 30 °C in Toluol.

Modell	Parameter				FQS'
MK1	r_E	r_{3MB}			
30 °C	20,736	0,003			$8,3 \cdot 10^{-3}$
MK2	r_{EE}	r_{3MBE}	r_{E3MB}	r_{3MB3MB}	
30 °C	21,558	20,773	0,011	0,002	$8,6 \cdot 10^{-3}$
TSAM	r_E^A	r_{3MB}^A	r_E^B	r_{3MB}^B	
30 °C	9,487	0,003	100	0,007	$12,0 \cdot 10^{-3}$

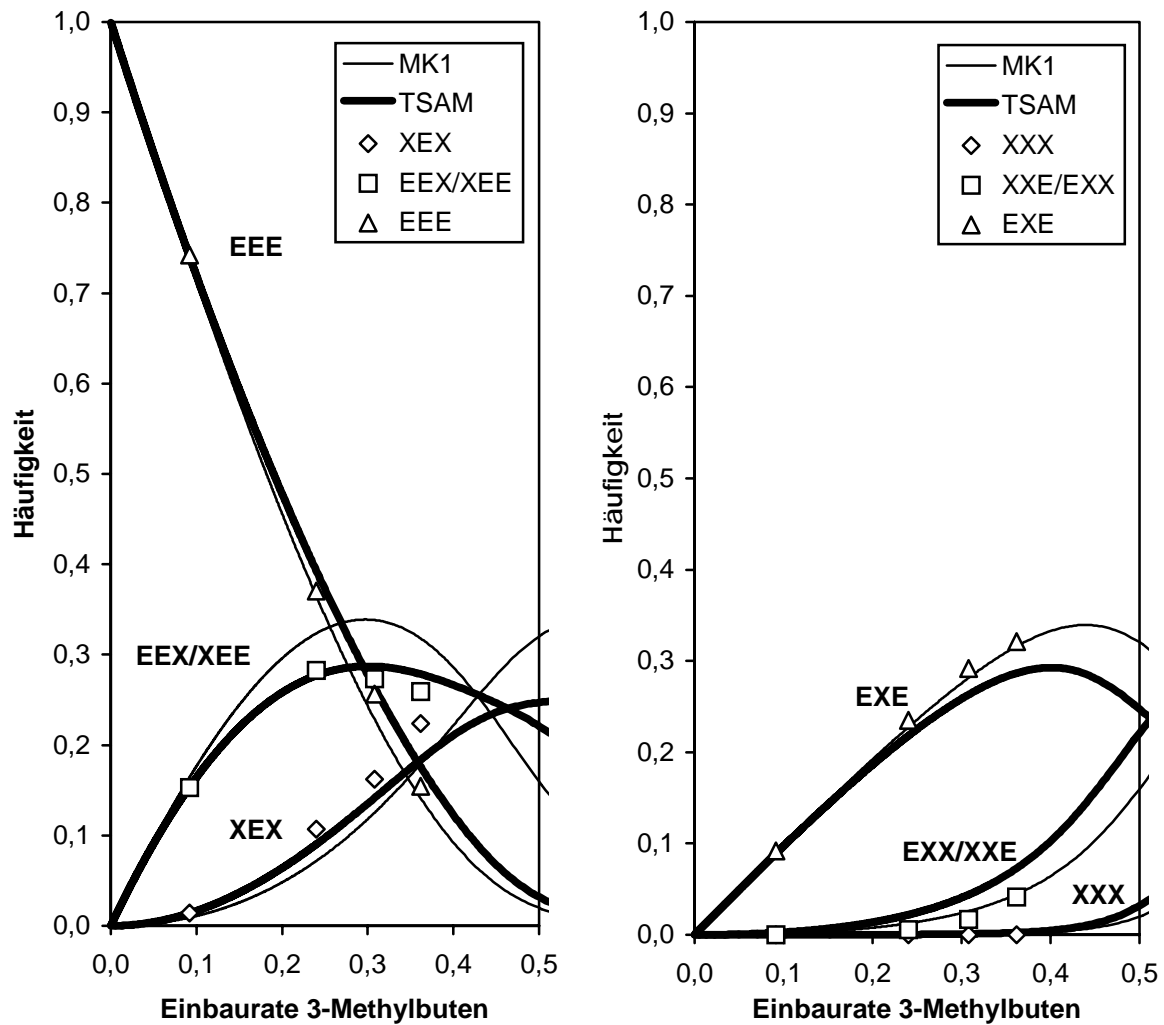


Abbildung 9.8: Vergleich der experimentell bestimmten und nach MK1 und TSAM berechneten ethenzentrierten (links) und 3-methylbutenzentrierten Triaden (rechts) in den mit IndFlu/MAO bei 30 °C hergestellten Copolymeren.

9.3 Copolymerisationsverhalten

Um wegen des geringen Dampfdrucks (~50 mbar) des 3-Methylbutens Fehler bei der Sättigung zu vermeiden, wurde es im Vakuum in Toluol gelöst. Die Masse wurde über eine Waage kontrolliert, die Sättigungszeit betrug ungefähr eine halbe Stunde. Die Ethenkonzentration wurde innerhalb einer Versuchsreihe von 0 bis 0,237 mol/l und die 3-Methylbutenkonzentration von 0 bis 1,44 mol/l variiert. Dabei wird angenommen, daß sich die Löslichkeit des Ethens in Toluol durch die Anwesenheit des 3-Methylbutens und des entstehenden Polymers nicht verändert. Die Methylaluminoxanmenge im Reaktor wurde konstant bei 2,5 g/l gehalten. Die Zirkoniumkonzentration wurde je nach Aktivität des Metallocens über einen Bereich von 5 bis 20 $\mu\text{mol/l}$ variiert. Im Folgenden werden die Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer und der Monomerzusammensetzung im Ansatz untersucht.

9.3.1 Ergebnisse

Tabelle 9.7: Ergebnisse der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen mit MeCpFlu bei 30 °C, [E] = 0 – 0,237 mol/l, [Zr] = 5 $\mu\text{mol/l}$, [MAO] = 2,5 g/l in Toluol.

#	$x_{3\text{MB}}$	$X_{3\text{MB}}$	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$]	$v_{\text{E}}/[\text{E}]$ [10^{-6} s^{-1}]	$v_{4\text{MP}}/[\text{3MB}]$ [10^{-6} s^{-1}]	Umsatz [%]	[E] [mol/l]	t_{p} [h]
109	0	0	435	91			0,237	1
255	0,70	0,028	3890	1526	19	3	0,118	0,5
278	0,90	0,092	2605	1749	19	4	0,059	0,5
277	0,95	0,174	4989	2749	32	6	0,059	0,5
279	0,98	0,225	3450	4185	24	4	0,024	0,5
280 ^a	1	1	11		1	<1	0	2

^a [Zr] = 20 $\mu\text{mol/l}$.

Tabelle 9.8: Ergebnisse der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen mit IndFlu bei 30 °C, $[E] = 0 - 0,237 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 5 \text{ } \mu\text{mol/l}$, $[MAO] = 2,5 \text{ g/l}$ in Toluol.

#	x_{3MB}	X_{3MB}	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Zr} *h]	$v_E/[E]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	$v_{4MP}/[3MB]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹]	Umsatz [%]	[E] [mol/l]	t_p [h]
223 ^a	0	0	5180	542 ^b			0,237	0,3
254	0,68	0,092	4883	1639	73	13	0,118	0,5
276	0,89	0,240	6240	2937	102	18	0,059	0,5
274	0,94	0,308	8399	3198	82	15	0,059	0,5
275	0,98	0,362	5929	5222	58	10	0,024	0,5
281 ^c	1	1	7		1	<1	0,000	2

^a $[Zr] = 20 \text{ } \mu\text{mol/l}$, ^b geteilt durch 4, ^c $[Zr] = 20 \text{ } \mu\text{mol/l}$.

9.3.2 Aktivitäten

Da nur Ethen nachdosiert wurde, kann das Monomerverhältnis bei diesen Versuchen nicht als konstant betrachtet werden. Deshalb wurden alle 3-Methylbutenkonzentrationen über den Anfangs- und Endkonzentrationswert gemittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf Ethen ist um etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die Geschwindigkeit in Bezug auf 3-Methylbuten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Ethen steigen auch mit Erhöhung des Comonomeranteils im Ansatz, d.h. mit steigender 3-Methylbutenkonzentration.

9.3.3 Einfluß der Polymerisationszeit

Alle kinetischen Verläufe zeigen einen Maximalverbrauch an Ethen in den ersten 10 Minuten. Die Verbäuche blieben dann über einen langen Zeitraum nahezu konstant. Die Abbildung 9.9 zeigt den Ethenverbrauch bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz für $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30 °C. Die Unterschiede zwischen den Copolymerisationen mit unterschiedlichen Katalysatoren sind gering. Die Fläche unter den Verbrauchskurven korrespondiert mit der Ethenmasse im Copolymer.

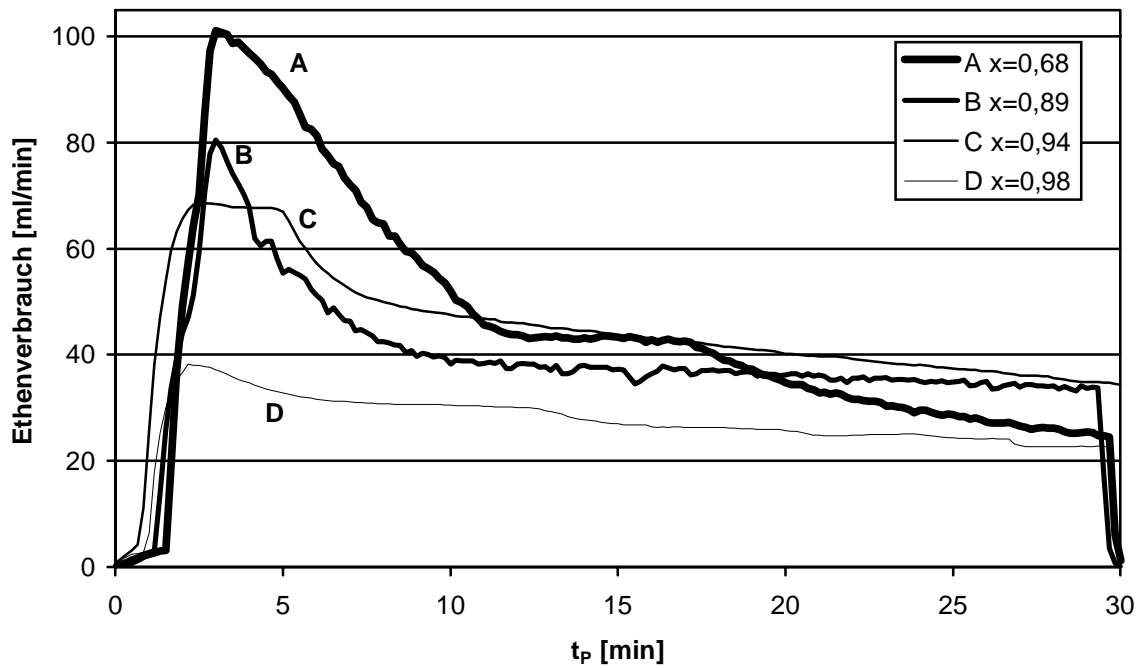


Abbildung 9.9: Kinetischer Verlauf der Ethen/3-Methylbuten-Copolymerisationen bei verschiedenen Molverhältnissen im Ansatz x_{3MB} mit IndFlu/MAO bei 30 °C in Toluol. (A : $x_{3MB} = 0,59$; B : $x_{3MB} = 0,90$; C : $x_{3MB} = 0,95$; D : $x_{3MB} = 0,98$).

10 Ethen/3,3,-Dimethyl-1-buten-Copolymerisation

Der sterische Anspruch des Comonomers kann durch eine weitere Alkylsubstitution in Position 3 noch erhöht werden, deshalb wird die Copolymerisation von Ethen und 3,3-Dimethylbuten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.1 zusammengefaßt.

Tabelle 10.1: Ergebnisse der Ethen/3,3Dimethylbuten-Copolymerisationen mit verschiedenen Katalysatoren mit $[Zr] = 5 \mu\text{mol/l}$ bei 30°C in Toluol.

#	Katalysator	$x_{3,3\text{DMB}}$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$	Aktivität [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}}*\text{h}$]	[E] [mol/l]	T_m [$^\circ\text{C}$]	ΔH_m [J/g]	M_w [g/mol] ^a	D^b
195	CCpFlu	0,80	n. d. ^c	1484	0,237	134	174	295 500	2,0
207	CCpFlu	0,98	< 4	155	0,036	131	167	150 700	2,6
194	<i>meso</i> EnInd ₂	0,80	< 0,1	21948	0,237	142	176	203 500	2,1
191	tBuCpFlu	0,80	< 0,1	7197	0,237	134	136	n. d. ^c	
192	tBuCpFlu	0,94	< 0,1	3958	0,237	143	147	n. d. ^c	
206	tBuCpFlu	0,98	n. d. ^c	1008	0,036	135	151	104 100	1,8

^a Massenmittel aus GPC-Messungen bezogen auf Mark-Houwink-Konstanten für PE, ^b Polydispersität M_w/M_n aus GPC-Messungen, ^c nicht detektiert.

Es wurde versucht, 3,3-Dimethylbuten mit unterschiedlichen Katalysatoren in die Kette einzubauen. Obwohl ein großer Comonomerüberschuß vorhanden war, wurde kein Comonomer eingebaut. Auch der unsubstituierte Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2]$ baute dieses Comonomer kaum ein. Die Anzahl der Methylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome liegt unter vier, es wird praktisch nur Polyethen gebildet. Der Schmelzpunkt sinkt um einige Grad, und die Molmasse sinkt um die Hälfte.

Dies ist erstaunlich, da aus der Literatur bekannt ist, daß Ethen und 2-Methylpropen mit Metallocenen copolymerisiert werden können, obwohl die Methylverzweigung des 2-Methylbuten noch näher an der katalytisch aktivierten Doppelbindung sitzt als beim 3,3-Dimethylbuten.^{121, 140}

11 Diskussion

Das Konzept zur Steuerung der Mikrostruktur bei der Copolymerisation mit C_1 -symmetrischen Metallocenen konnte sowohl für die Ethen/Cycloolefin- als auch für die Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation gezeigt und unter Beweis gestellt werden. Neue alternierende Copolymere konnten hergestellt werden. Trotzdem kann der Mechanismus der Copolymerisation nicht vorhergesagt werden und ist nicht allein von sterischen Effekten am Katalysator abhängig. Der Mechanismus der Polymerisation und speziell der Copolymerisation ist sehr komplex und kann durch die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle nicht in allen Fällen aufgeklärt werden. Neue Modelle müssen aufgestellt werden, die eine Isomerisierung der Polymerkette zulassen oder den Einfluß der vorletzten Einheit in einem Zweiseiten-Modell berücksichtigen.

Der Vergleich der unterschiedlichen Comonomere zeigt, daß z. B. Norbornen als Cycloolefin sehr viel besser in die Polymerkette eingebaut wird als die alkylverzweigten α -Olefinen. Dies wurde von Arndt eingehend untersucht und über die Olefinringspannung und die Doppelbindungsdeformation erklärt.⁵⁹ So kann eine Mikrostruktur oder ein gefundener Mechanismus nicht von der einen Monomerklasse auf die andere übertragen werden. Dies ist speziell der Fall, wenn man die Copolymerisationen mit $[Me_2C(3-tBuCp)(Flu)]ZrCl_2$ betrachtet. Für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation wird ein alternierender Mechanismus gefunden und für die Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation ein Retentionsmechanismus.

11.1 Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Alle Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können für die erythrodiisotaktischen, alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymere zugeordnet und somit die Mikrostruktur aufgeklärt werden. Zum ersten Mal kann die Triadenverteilung bestimmt werden. Außerdem können Norbornenblocksequenzen einer *meso* oder einer *rac*-Verknüpfung zugeordnet werden. Damit ist eine Diadenverteilung für Copolymere bestimmbar, die maximal Norbornenzweierblöcke besitzen.

Die Signale, die zwischen den vier definierten Bereichen im ^{13}C -NMR-Spektrum auftreten und zu einer Bereichsüberlappung führen, konnten nicht zugeordnet werden. Sie deuten wahrscheinlich auf Dreier- und höhere Norbornenblöcke. Aufschluß über diese Signale können nur Copolymere mit höheren Einbauraten speziell höher als 66 % Norbornen geben, die mit Metallocenen kaum gebildet werden. Nur mit Metallocenen der Form $[HMeC(Cp)_2]ZrCl_2$ und $[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ wurden diese Einbauraten überhaupt

erreicht.^{88, 113} Warum Metallocene den Einbauratenbereich von über 66 % in den wenigsten Fällen und wenn nur mit sehr niedrigen Aktivitäten erreichen, kann nur über eine sterische Hinderung bei der Bildung von Norbornenblockstrukturen erklärt werden. Die Norbornen-Homopolymerisation durch Metallocen-Katalyse ist speziell im Vergleich zu den neu entwickelten Nickel-Katalysatoren sehr niedrig aktiv.¹¹¹ In nächster Zukunft wird die Ethen/Norbornen-Copolymerisation durch Nickel-Katalyse zugänglich sein, die Polymere mit hohen Einbauraten und anderen Mikrostrukturen liefert.¹⁴¹ Auch Oligomere des Norbornens mit Ethen- oder Alkyl-Endgruppen würden die Zuordnungen der Signale unterstützen.

Nur durch die Untersuchung weiterer Copolymerstrukturen kann die Zuordnung vervollständigt werden. Neue Kernresonanz-Techniken wie 2D NMR oder ¹H,¹³C long range Korrelationen über zwei und drei Bindungen werden helfen, um zwischen Norbornenzweier- und -dreierblöcken und *meso* oder *rac* Verknüpfung zu unterscheiden.

Das silylverbrückte Metallocen [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ liefert Copolymere mit den höchsten Molmassen und in der höchsten Aktivität. Die Molmassen liegen höher als die der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit den pentalenverbrückten Metallocenen hergestellt wurden.¹⁴² Der Norborneneinbau mit diesem Katalysator ist nur etwas geringer als bei Verwendung des isopropylidenverbrückten Metallocens [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂. Dies kann mit dem geringeren Öffnungswinkel begründet werden. Die Silyl- wie auch die Pentalenverbrückung an anderen Metallocenen könnte die Molmassen von Copolymeren mit anderer Mikrostruktur erhöhen.

Warum mit dem [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ und den *meso*-Verbindungen Polymergemische auftreten, obwohl diese Katalysatorsysteme bei der Ethen/ α -Olefin-Polymerisation eine monomodale Molmassenverteilung zeigen, ist nicht geklärt. Wahrscheinlich ist das Norbornen so groß, daß es die Ligandenstruktur bei der Insertion verändert und sich die Haptizität der Cyclopentadienyl-Metallbindung erniedrigt.⁹⁰

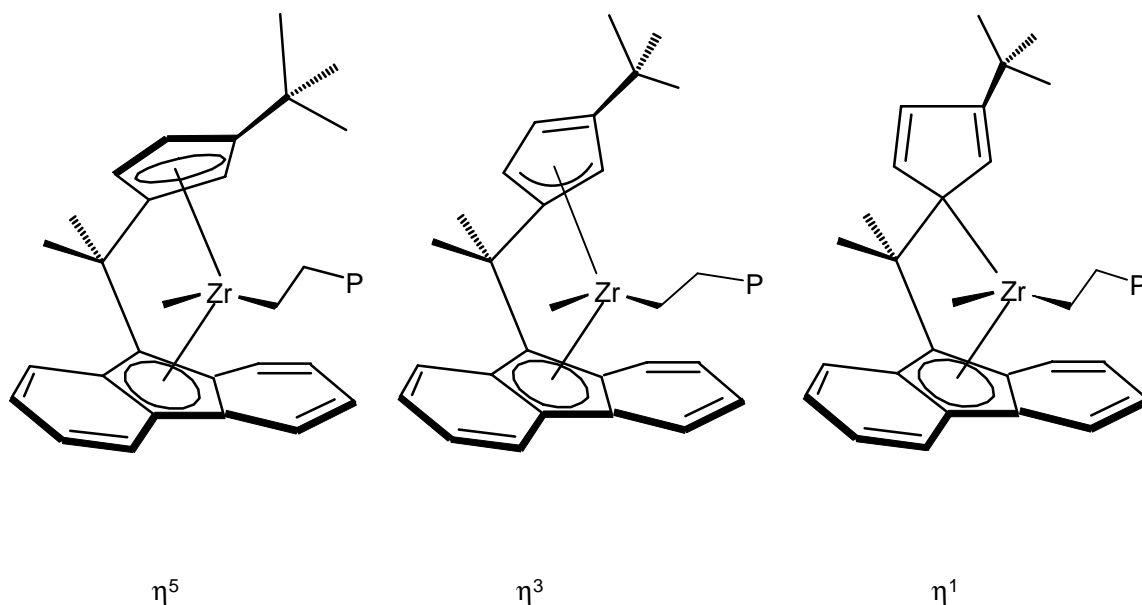


Abbildung 11.1. Haptizitätswechsel der Cp-Metall-Bindung am Beispiel des Metallocens $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ von η^5 über η^3 auf η^1 , je nachdem wie das Metallion durch ein großes Monomer, ein Lösungsmittelmolekül oder das Gegenion stabilisiert wird ($P = \text{Polymerkette}$).

Die neuen, alternierenden Copolymere müssen noch genauer auf ihr Kristallisationsverhalten und ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Es sollte versucht werden, mit dem $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ so hohe Einbauten zu erreichen, daß geklärt werden kann, ob auch mit diesem kristalline Strukturen möglich sind.

Der Mechanismus der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen wird bei verschiedenen Systemen verglichen. Speziell die Reihe der Katalysatoren $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ – $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ – $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ – $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ – $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ – *meso*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ zeigt, daß der Mechanismus nicht allein vom sterischen Anspruch des Ligandensystems abhängt. Die sterisch sehr gehinderten Systeme $[\text{Me}_3\text{PhPen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ arbeiten nach dem alternierenden Mechanismus auf beiden Seiten des Metallocens, während $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nur auf einer Seite nach dem Retentionsmechanismus die Monomere inseriert. Sobald aber Norbornenblöcke gebildet werden, ab Einbauten von 48 %, ändert sich der Mechanismus drastisch und die experimentell bestimmte Mikrostruktur läßt sich durch keines der aufgeführten Modelle beschreiben. Die C_s -symmetrischen Metallocene zeigen einen Einfluß der vorletzten Einheit, anders kann auch die Abwesenheit von Norbornendreierblöcken nicht erklärt werden. Es wurde nicht überprüft, ob Isomerisierungen oder ein Zweiseiten-Modell

mit Einfluß der vorletzten Einheit vorliegen. Die Tatsache, daß nur Copolymere mit einer Einbaurrate von bis zu 66 % erhalten werden, deutet auf Copolymere der Form $(ENN)_n$.

Zur Bestimmung der Triadenverteilung sowohl der Ethen/Norbornen- als auch der Ethen/ α -Olefin-Copolymere sei angemerkt, daß nicht jeweils alle Bereiche der ^{13}C -NMR-Spektren verwendet wurden, sondern nach der Methode von Randell³³ nur immer ein kleiner Teil. Besser verwendet man alle Informationen, indem man die einzelnen Bereiche im NMR-Spektrum als lineares Gleichungssystem betrachtet und über die kleinste Fehlerquadratsumme die Verteilung bestimmt. Dabei sollten auch zwingende Bedingungen berücksichtigt werden, wie z.B. $2 \text{ EXE} + \text{EXX}/\text{XXE} = 2 \text{ XEX} + \text{EEX}/\text{XEE}$ und, daß die Signale für primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome (CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen) im ^{13}C -NMR-Spektrum unterschiedliche Fehler besitzen, aber alle wegen des NOE-Effekts immer eher zu groß und nie zu klein sind.^{102, 143, 144}

11.2 Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation

Etwas anders sieht es bei der Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation aus. Hier läuft die Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nach einem Retentionsmechanismus ab, also genau gegensätzlich zur Ethen/Norbornen-Copolymerisation, aber in Einklang mit der Ethen/Propen- und Ethen/Octen-Copolymerisation.

$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bildet blockartige Ethen/4-Methylpenten-Copolymere. Dies ist sehr ungewöhnlich für Metallocene, die sonst eigentlich nur statistische oder eher alternierende Copolymere liefern. Nur Galimberti et al.¹⁴⁵ und Freidanck^{52, 93} berichten von blockartigen Copolymeren. Erklären kann man dies über das Auftreten zweier verschiedener aktiver Spezies, die sich während der Polymerisation immer wieder ineinander umwandeln, z.B. durch Ligandenfluktuation bei unverbrückten Metallocenen $(2\text{-ArylInd})_2\text{ZrCl}_2$ ¹⁴⁶, oder rotierenden Gruppen am Liganden z.B. die *iso*Propyl-Gruppe im $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-iPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$.^{89, 107, 102} Dies ist beim $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ aber nicht der Fall. Die große *tert*Butyl-Gruppe könnte allerdings einen Haptizitätswechsel verursachen, je nachdem ob ein großes Monomer oder ein kleines Monomer inseriert.

Das $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ arbeitet nach dem alternierenden Mechanismus mit beiden C_1 -symmetrischen Koordinationsstellen (TSAM) und bildet auch ein eher alternierendes Copolymer. Der höchste alternierende Anteil beträgt $\text{EXE} + \text{XEX} = 57\%$ mit einem 4-Methylpentenblockanteil von $\text{XX} = 20\%$ bei einer Einbaurrate von $\text{X}_{4\text{MP}} = 49\%$. Bei höheren Einbauraten werden verstärkt 4-Methylpentenblöcke gebildet.

$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bildet ein hochalternierendes Copolymer mit $\text{EXE} + \text{XEX} = 62\%$ bei $X_{4\text{MP}} = 40\%$. Der Anteil an 4-Methylpentenblöcken ist mit $\text{XX} = 6\%$ sehr gering. Einbauraten von über 50% wurde nicht erreicht, obwohl bei sehr hohen Molanteilen im Ansatz polymerisiert wurde. Bei 0 °C konnte dies noch übertroffen werden mit $\text{EXE} + \text{XEX} = 76\%$ und nur $\text{EXX}/\text{XXE} = 3\%$ bei $X_{4\text{MP}} = 44\%$. Hier sollten noch Versuche mit höheren Comonomeranteilen im Ansatz ($x_{4\text{MP}} > 0,98$) gemacht werden.

Obwohl bei diesen hohen alternierenden Anteilen im Falle der Ethen/Norbornen-Copolymere schon kristalline Bereiche detektiert werden konnten, treten bei den Ethen/4-Methylpenten-Copolymeren noch keine Kristallinitäten auf. Dies ist in der Struktur der Comonomere begründet. Norbornen als Cycloolefin ist sehr viel starrer und eine alternierende $(\text{EN})_n$ -Kette sehr viel unbeweglicher als eine alternierende $(\text{E4MP})_n$ -Kette mit einem flexiblen α -Olefin. Die Mikrostruktur des Polypropens mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zeigt, daß kein rein hemiisotaktisches Polymer gebildet wurde. Dies deutet auf Stereofehler in einer alternierenden Kette, die die Kristallinität hindern. Es sollten Copolymere synthetisiert werden, die einen noch höheren alternierenden Anteil mit stereoregulär verknüpften Einheiten liefern. Die Eigenschaften der alternierenden Copolymere im Vergleich zu den statistischen und blockartigen muß noch genauer untersucht und ausgearbeitet werden.

3-Methylbuten konnte bis zu 36% in die Polymerkette eingebaut werden. Höhere Anteile im Ansatz sollten einen noch etwas größeren Anteil im Polymer liefern. Erstaunlich ist, daß $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das Comonomer besser einbaut als $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Es werden kaum 3-Methylbutenblöcke detektiert, die Homopolymere werden nur mit geringer Aktivität gebildet. Die Struktur der hergestellten Copolymere ist alternierend. Die Copolymerisation läuft eher nach einem Retentionsmechanismus ab, obwohl genaue Aussagen wegen des kleinen abgedeckten Einbauratenbereichs nicht zu treffen sind.

3,3-Dimethylbuten wird von den untersuchten Metallocenen nicht eingebaut, obwohl in jüngster Vergangenheit von Canich et al.¹⁴⁰ sogar der Einbau von 2-Methylpropen, *iso*-Buten, berichtet wurde. Dort wurden Cyclopentadienyl-Amido-Systeme verwendet, es bildete sich ein alternierendes Ethen/2-Methylpropen-Copolymer.

12 Experimenteller Teil

12.1 Allgemeines

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Katalysatorsysteme müssen alle Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden (Schlenk-Technik). Glasgeräte werden im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Inertgas gespült.

12.1.1 Inertgas

Als Schutzgas wird Schweißargon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996 % verwendet, das durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim nachgereinigt wird.

12.1.2 Lösungsmittel

Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan und Hexan werden durch mehrtägiges Kochen in einer Umlaufdestille über Natrium/Kalium absolutiert. Dichlormethan wird über Calciumhydrid getrocknet. Das für Polymerisationen und Katalysatorstammlösungen eingesetzte Toluol wird von der Firma Riedel-de-Haën in Analysenqualität bezogen, entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von 100 ml/min über zwei Säulen geleitet (7 x 100 cm): die eine enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11 und die andere Molsieb 4 Å.

12.1.3 Monomere

Ethen

Als Monomergas dient Ethen der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,8 %. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wird das Gas bei Raumtemperatur mit einem maximalen Volumenstrom von 10 l/min über zwei Säulen geleitet (7 x 100 cm): die eine enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11 und die andere Molsieb 3 Å.

3-Methyl-1-buten

3-Methyl-1-buten wird von der Firma Aldrich in der Reinheit 95 % bezogen und direkt aus der Druckgasflasche eingesetzt.

Norbornen

Norbornen wird von der Firma Merck in der Reinheit 99 % bezogen. Das in Toluol gelöste Comonomer wird über Nacht mit Triisobutylaluminium gerührt und dann im Vakuum abdestilliert. Der Gehalt an Norbornen in der toluolischen Lösung wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Protonenkernresonanzspektren werden mit Aceton- D_6 als Referenz an einem Bruker-AC-100-Spektrometer bei 100 MHz und Raumtemperatur aufgenommen. Die Konzentration der Lösung berechnet sich unter Annahme der gleichen Dichte für Toluol und toluolische Norbornenlösung wie folgt:

$$[N] = \frac{n_N \cdot \rho_{\text{Toluol}} \cdot 1000}{n_N \cdot M_N + n_{\text{Toluol}} \cdot M_{\text{Toluol}}} = \frac{n_N \cdot 860}{n_N \cdot 94,157 + n_{\text{Toluol}} \cdot 92,141}$$

n = Stoffmenge [mol], ρ = Dichte [kg/l], M = Molmasse [g/mol]

4-Methyl-1-penten

4-Methyl-1-penten wird von der Firma Lancaster in der Reinheit 97 % bezogen, entgast und über Molsieb 4 Å getrocknet. Die Dichte beträgt 0,665 kg/l.

3,3-Dimethyl-1-buten

3,3-Dimethyl-1-buten wird von der Firma Lancaster in der Reinheit 97 % bezogen, entgast und über Molsieb 4 Å getrocknet. Die Dichte beträgt 0,653 kg/l.

DMON

Dimethanooctahydronaphthalen wurde freundlicherweise von der Firma B.F. Goodrich zur Verfügung gestellt. Es wird destilliert und über Molsieb 4 Å getrocknet. Die Dichte beträgt 0,993 kg/l.

12.1.4 Katalysatorkomponenten

Methylaluminoxan (MAO)

Als Cokatalysator wird Methylaluminoxan von der Firma Witco eingesetzt. Die 10%ige toluolische Lösung wird über eine D4-Fritte filtriert und das Toluol abdestilliert. MAO wird einen Tag im Ölpumpenvakuum getrocknet und als Feststoff gelagert, da in Lösung eine langsame Selbstkondensation einsetzt. Das MAO besitzt eine mittlere Molmasse von 1300 g/mol. MAO wird als Feststoff in der Glovebox gelagert, dort abgewogen und so zur Polymerisation eingesetzt.

Metallocene

Es werden toluolische Stammlösungen der Konzentration 2 mmol/l angesetzt, die nicht länger als vier Wochen im Gefrierschrank bei -18 °C aufbewahrt werden.

Die Katalysatoren Dimethylsilyl(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilyl(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurden nach Vorschrift synthetisiert.^{115, 147, 148}

Folgende Metallocene wurden dankenswerterweise zur Verfügung gestellt:

(1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl)zirkoniumdichlorid wurde von Herrn R. Werner synthetisiert.¹⁴²

Isopropyliden(1-(3-*tert*-butyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid und Isopropyliden(1-(3-methyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurden von Frau A.-M. Schauwienold synthetisiert.⁸⁹

Isopropyliden(1-(3-*iso*-propyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurde von der Firma Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

Isopropyliden(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurde von Herrn H. Winkelbach synthetisiert.¹⁴⁹

meso-Dimethylsilylbis(2-indenyl)zirkoniumdichlorid und *meso*-Ethylidenbis(2-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden von Herrn S. Dessenne, AK Kaminsky aus den *rac/meso*-Gemischen isoliert. *meso*-Dimethylsilylbis(2-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid wurde von Herrn M. Hoch, Bayer AG zur Verfügung gestellt. Die *meso*-Verbindungen werden unter Lichtausschluß aufbewahrt, um eine Umlagerung zu verhindern. *meso*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ lag in einem *rac/meso*-Verhältnis von 98 : 2 und *meso*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ in einem Verhältnis 99,6 : 0,4 vor. *meso*-[Me₂Si(THInd)₂]ZrCl₂ lag in einer Reinheit von 99,9 % vor.

12.1.5 Gefahrstoffe

Chemikalien	Gef. Symbol	R-Satz	S-Satz
Aceton	F	11	9-16-23-33
Butyllithium (in Hexan)	F, C	11-15-17-34-48/20	16-26-36/37/38-43.11-45
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.12
Chloroform-d ₁	Xn	47-20/22/38/40/48	43-36/37
Dekalin	Xn	20	24/25
2,6-Di- ^{tert} butylkresol	Xn	20/21/22-38	36/37
Dichlordimethylsilan	F, Xi	11-36/37/38	
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Diethylether	F	12-19	9-16-28-33
3,3-Dimethyl-1-buten	F, Xn	11-36/37/38-65	16-26-33-36-62
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-33
Fluoren			22-24/25
Hexachlorbutadien	T	21-25-40	36/37/29-45
Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25/-29-51
Inden	Xn	11-65	23-24/25-62
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
3-Methyl-1-buten	F, Xn	12-36/37/38-65	16-26-33-36-62
4-Methyl-1-penten	F, Xn	11-65	9-16-29-33-62
Na/K-Legierung	C, F	14-15-34	5-8-43
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Norbornen	F, Xn	11-65	16-22-24/25-62
<i>iso</i> -Propanol	F	11	7-16
Pentan	F	11	9-16-29-33
Propen	F+	12	9-16-33
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Toluol	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	20/21/22/36/37-38	44-26-28-36/37/39
Tetrachlorethan-d ₂	T, N	26/27-40-51/53	38-45-61
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
Zirkoniumtetrachlorid	C	14-20/21/22-34	26-36/37/38-45

12.1.6 Entsorgung

Die Entsorgung der gefährlichen Arbeitsstoffe geschieht unter Berücksichtigung der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, dem Gefahrenpotential der Chemikalien und der fachgemäßen Entsorgung werden dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung¹⁵⁰ und den Sicherheitsmerkbältern der Hersteller entnommen.

Alkalimetalle, Lösungen von Organometallverbindungen, Methylaluminoxan und Aluminiumalkylverbindungen werden mit einem hochsiedenden Lösungsmittel überschichtet, unter Inertgas vorsichtig mit *iso*-Propanol unter Rühren zur Reaktion gebracht, anschließend mit Ethanol und zum Abschluß mit 10 %-iger HCl-Lösung versetzt. Organische und wäßrige Phase wurden getrennt und entsprechend entsorgt.

Lösungsmittel werden in organisch halogenfrei und organisch halogenhaltig, wäßrig sauer und wäßrig schwermetallhaltig getrennt und in den vorgesehenen und entsprechend gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugeführt.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel (Filterrückstände, Glasabfälle etc.) werden nach dem Trocknen und ggf. Reinigung in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

12.2 Synthese der Metallocene

12.2.1 Dimethylfluorenylchlorsilan

140 ml (1,188 mol) Dichlordimethylsilan werden in 200 ml Hexan in einem 1 l Dreihalskolben gelöst und auf -25 °C abgekühlt. 20,69 g (120,2 mmol) Fluorenyllithium werden in 200 ml Hexan suspendiert, in den Tropftrichter überführt und mit einem Magnetrührer von der Seite gerührt. Die Suspension wird über 2 Stunden zu der Dichlordimethylsilan-Lösung getropft und langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Filtrieren über Glaswolle/Celite/D4-Fritte wird die Lösung eingeeengt. 23,15 g (89,4 mmol) Dimethylfluorenylchlorsilan kristallisierten bei -20 °C aus der Lösung. Dies entspricht einer Ausbeute von 74 %. Als Nebenprodukt wurde Dimethyldifluorenylsilan gefunden.

Dimethylfluorenylchlorsilan, FluMe₂SiCl:

¹H-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm]: 8,0-7,7 (2H, d); 7,7-7,5 (2H, d); 7,5-7,1 (4H, m);
4,04 (1H, s); 0,13 (6H, s).

Bisfluorenyldimethylsilan, Flu₂Me₂Si:

¹H-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm]: 8,0-6,9 (16H, m); 4,15 (2H, s); -0,53 (6H, s).

12.2.2 Dimethylfluorenylindenylsilan

18,7 g (72,3 mmol) Dimethylfluorenylchlorsilan FluMe₂SiCl werden in 300 ml Hexan/THF (2:1) in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Kühler gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Auf 8,64 g (70,8 mmol) Indenyllithium werden 200 ml THF kondensiert. Diese Lösung wird dann in den Tropftrichter überführt, langsam zur Chlorsilanlösung getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter NH₄Cl-Lösung gequench, mit Diethylether gewaschen, die organische Phase vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Es wurden 22,67 g (67,0 mmol) Fluorenylindenyl-dimethylsilan erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 95 %.

Dimethylfluorenylindenylsilan, FluIndMe₂Si, Isomer A:

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8,0-7,7 (2H, d); 7,7-7,0 (10H, m);
6,89 (1H, dd, J₁ = 5,4 Hz, J₂ = 1,7 Hz);
6,39 (1H, dd, J₁ = 5,4 Hz, J₂ = 2,1 Hz);
4,11 (1H, s); 3,63 (1H, s); -0,26 (3H, s);
-0,48 (3H, s).

Dimethylfluorenylindenylsilan, FluIndMe₂Si, Isomer B:

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8,0-7,7 (2H, d); 7,7-7,4 (2H, d); 7,4-7,1 (8H, m);
6,68 (1H, t, J = 1,7 Hz); 4,23 (1H, s);
3,49 (2H, s); 0,06 (6H, s).

MS (70 eV, Direkteinlaß) m/z (rel. Peakhöhe in %): 338 (20) M⁺, 223 (70) M-Ind,
173 (95) M-Flu, 195 (35), 165 (20) Flu, 145 (45), 115 (5) Ind, 62 (50), 45 (100).

Nebenprodukte bei anderer Zugabereihenfolge:

Dimethylfluorenyl(2-indenyl-4-(dimethylfluorenylsilyl)silan:

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8,0-6,9 (20H, m); 6,15 (1H, d, $J = 1,7$ Hz);
4,15 (1H, s); 3,99 (1H, s); 3,51 (1H, s);
0,14 (3H, s); 0,0 (3H, s); -0,13 (3H, s);
-0,56 (3H, s).

MS (70 eV, Direkteinlaß) m/z (rel. Peakhöhe in %): 560 (0,2) M^+ , 545 (0,5) M-Me,
395 (100) M-Flu, 335 (20), 279 (10), 223 (35), 195 (40), 165 (40) Flu, 145 (10), 115 (5) Ind,
73 (20).

12.2.3 Dimethylcyclopentadienylfluorenylsilan

5,68 g (21,9 mmol) Dimethylfluorenylchlorsilan $\text{FluMe}_2\text{SiCl}$ werden in 100 ml Hexan/THF (2:1) in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Kühler gelöst und auf 0°C abgekühlt. Auf 1,90 g (21,6 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden 100 ml THF kondensiert. Diese Lösung wird dann in den Tropftrichter überführt, langsam zur Chlorsilanlösung getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter NH_4Cl -Lösung gequench, mit Diethylether gewaschen, die organischen Phase vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Es wurden 5,29 g (18,3 mmol) Dimethylfluorenylcyclopentadienylsilan erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 85 %.

Dimethylcyclopentadienylfluorenylsilan, $\text{CpFluMe}_2\text{Si}$, Isomerengemisch:

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8,1-7,0 (8H, m); 6,7-6,4 (1,3H, m);
6,4-6,0 (0,7H, m), 4,0 (1H, s); 3,3-1,7 (2H, m);
0,5 – -0,50 (6H, m, 0,13, -0,05, -0,19).

12.2.4 Dimethylsilyl-(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid

In einem Dreihalskolben werden bei -78°C zu einer Suspension aus 2,8 g Kaliumhydrid in 100 ml THF mittels einer Spritze eine Lösung aus 7,5 g (22,2 mmol) Dimethylfluorenylindenylsilan in 20 ml THF getropft und langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die rotbraune Lösung wird über eine D2-Fritte von überschüssigem Kaliumhydrid befreit und eingengt. Der dunkelrote, zähe Rückstand wird danach in Pentan aufgenommen und so lange gerührt bis sich ein feiner Niederschlag bildet. Überstehendes Pentan wird dekantiert, das restliche Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4,56 g (11,0 mmol) Dianion und 2,56 g (11,0 mmol) Zirkoniumtetrachlorid werden in 100 ml Pentan suspendiert und bei Raumtemperatur eine Woche gerührt. Dann wird über Glaswolle/Celite/D4-Fritte filtriert und mit Pentan gewaschen. Nach einem Vorlagenwechsel wird der Katalysator dreimal mit je 70 ml Toluol von der Fritte gelöst. Die tiefrote, toluolische Lösung wird auf die Hälfte eingengt, 140 mg Dimethylsilyl-(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid kristallisieren bei -20 °C als rotes Pulver. Weiteres Waschen des Niederschlages auf der Fritte mit Dichlormethan ergab nach Einengen und Kristallisation noch einmal 200 mg des gewünschten Produktes. Die Ausbeute beträgt insgesamt 6 %.

Dimethylsilyl-(2-indenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$:

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm]: 8,1-6,8 (12H, m); 6,71 (1H, d, $J = 3,9$ Hz);
5,92 (1H, d, $J = 3,2$ Hz); 1,49 (3H, s);
1,22 (3H, s).

MS (70 eV, Direkteinlaß) m/z (rel. Peakhöhe in %): 498 (35) M^+ , 483 (20) M-Me, 401 (8), 350 (13), 338 (25) Ligand, 289 (8), 276 (5), 235 (10), 223 (60) Ligand-Ind, 195 (35), 173 (100) Ligand-Flu, 145 (50), 115 (15) Ind, 93 (20), 75 (8).

Elementaranalyse: ber.: C: 57,81% H: 4,04 %
gef.: C: 57,80 % H: 4,66 %

12.2.5 Dimethylsilyl-(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid

Die Synthese wird identisch zum oben beschriebenen Verfahren mit 4,85 g (16,8 mmol) Dimethylcyclopentadienylfluorenylsilan, 2,1 g Kaliumhydrid und 3,96 g (17,0 mmol) Zirkoniumtetrachlorid durchgeführt. Diesmal kristallisiert der Hauptteil des gewünschten Produktes als orange farbener Niederschlag bei -20 °C aus Dichlormethan. Es ergab sich eine Ausbeute von 200 mg, dies entspricht 3 %.

Dimethylsilyl-(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$:

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm]: 8,2-8,0 (2H, d); 7,7-7,0 (6H, m);
6,54 (2H, t, $J = 2,4$ Hz); 5,75 (2H, t, $J = 2,4$ Hz);
1,12 (6H, s).

MS (70 eV, Direkteinlaß) m/z (rel. Peakhöhe in %): 448 (85) M^+ , 433 (50) M-Me, 379 (5) M-2Cl, 353 (30), 178 (15), 165 (40) Flu, 123 (40), 84 (80), 49 (100).

Elementaranalyse: ber.: C: 53,55 % H: 4,04 %

gef.: C: 51,46 % H: 4,13 %

12.3 Polymerisationen

12.3.1 Polymerisationsapparatur

Alle Homo- und Copolymerisationen werden halbkontinuierlich in einem 1 l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Bei Versuchen, die mit D gekennzeichnet sind, handelt es sich um Versuche meiner Diplomarbeit.⁵¹

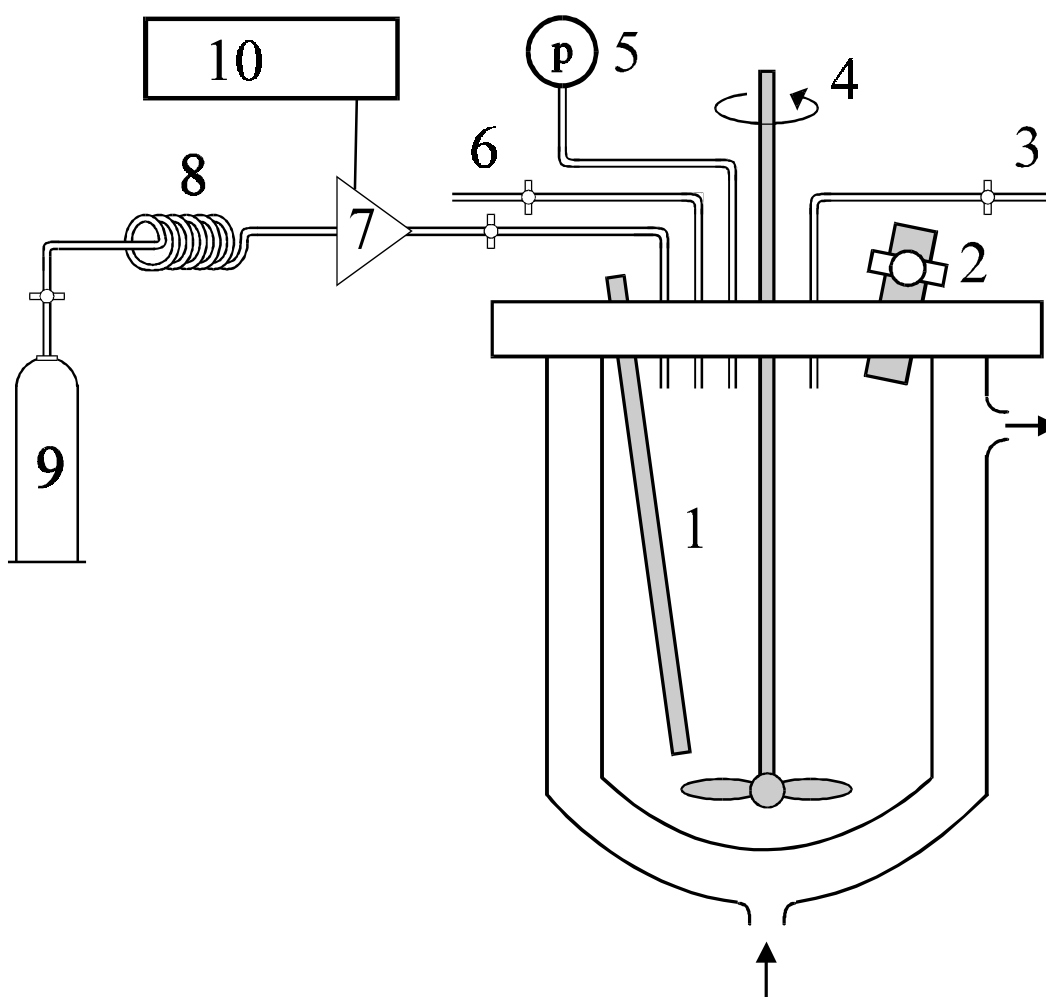


Abbildung 12.1: Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse, (2) Septum, (3) Argon-/Vakuum-Anschluß und Ablassventil, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Toluolzufuhr, (7) Massenflußregler, (8) Reinigungssäulen, (9) Ethendruckgefäß, (10) Kontrollsystem und Datenerfassung.

Der temperierbare Reaktor besteht aus Borsilikatglas und erlaubt Arbeiten bei Drücken von bis zu 6 bar. Er wird durch eine Stahlhalterung gasdicht an den Reaktordeckel angeschraubt. Gefäßmantel und -deckel werden mit einem Thermostaten der Firma Haake mit einer

Schwankung von ± 1 °C bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Zur Durchmischung dient ein durch Magnetkupplung indirekt angetriebener Propellerrührer mit 500 U/min. Mehrere Ein- und Auslaßventile, ein septumgedichtetes Kugelventil, ein Manometer, eine Thermometerhülse und ein Verschlußzapfen zum Einfüllen von Flüssigkeiten und Feststoffen vervollständigen die Apparatur. Der Ethenverbrauch wird über ein an den Massendurchflußregler gekoppeltes Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

12.3.2 Durchführung der Polymerisationen

Vor jeder Polymerisation wird der Autoklav auf Dichtigkeit geprüft, mindestens 60 min bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Nach dem Thermostatisieren des Reaktors auf die gewünschte Versuchstemperatur wird dieser im Argongegenstrom mit 500 mg festem Methylaluminoxan, Comonomerlösung und Toluol befüllt. Im Falle des gasförmigen 3-Methyl-1-buten wird der Reaktor nach dem Füllen mit MAO und Toluol erneut unter Vakuum gesetzt. Über die Kontrolle an der Waage werden 10 – 20 g des Comonomers im Toluol gelöst und dann wird mit Argon wieder Normaldruck im Reaktor hergestellt. Unter Rühren wird zum Abschluß der gewünschte Ethendruck aufgepreßt und nach Sättigung (etwa 5 min) die toluolische Metallocenlösung mittels einer gasdichten Spritze durch das Septum in den Reaktor injiziert. Ethen wird über einen Druckminderer nachdosiert; der Verbrauch an Ethen wird über den an ein Kontrollsystem gekoppelten Massenflußregler verfolgt. Das Reaktionsvolumen beträgt meistens 200 ml. Da ein Nachdosieren von Comonomer nicht möglich ist, jedoch bei konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet werden soll, werden die Polymerisationen möglichst bei einem Comonomerumsatz von unter 10 % abgebrochen. Dazu wird die Ethenzufuhr unterbrochen, der Katalysator durch Zugabe von Ethanol zerstört und das überschüssige Ethen abgelassen. Die Reaktionslösung wird in ein Becherglas überführt.

12.3.3 Aufarbeitung des Polymers

Katalysatorreste werden durch Rühren der Reaktionslösung oder -suspension über Nacht mit einer 10 %igen wäßrigen Salzsäurelösung herausgelöst. Im Falle von toluolunlöslichen Polymeren wird anschließend filtriert und neutral gewaschen. Im Falle von toluollöslichen Polymeren wird die organische Phase im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Danach wird das Copolymer mit Ethanol ausgefällt, über einen Büchnertrichter abfiltriert und gründlich mit Ethanol gewaschen. Getrocknet wird bis zur Massenkonstanz (über Nacht) im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C.

12.4 Polymeranalytik

12.4.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

^{13}C -NMR-Spektren der Polymere werden mit Puls-Fourier-Transform-Technik an einem Bruker-MSL-300-Spektrometer bei 100 °C aufgenommen. Die Entkopplung der Spektren erfolgt entweder nach der Breitbandtechnik für Ethen/Norbornen-Copolymere und alle Homopolymere oder nach dem Inverse Gated Verfahren für Ethen/ α -Olefin-Copolymere.

Tabelle 12.1: Meßbedingungen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie für die Polymere

Polymere:	Ethen/Norbornen-Copolymere und Homopolymere	Ethen/ α -Olefin-Copolymere
Spektrenart:	^1H -breitbandentkoppelt	Inverse Gated
Meßtemperatur:	100 °C	100 °C
Meßfrequenz:	75,47 MHz	75,47 MHz
Pulswinkel:	60 °	90 °
Relaxationszeit:	6 s	10 s
Anzahl der Scans:	500-1000	4000
Sweepweite:	14286 Hz	15152 Hz
Rotationsfrequenz:	20 Hz	20 Hz

Dazu werden 200 bis 400 mg Polymer in 3 ml Perchlorbutadien C_4Cl_6 und 0,3 ml Tetrachlorethan- D_2 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ in einem 10-mm-NMR-Röhrchen bei 100 °C gelöst. Die chemische Verschiebung wird auf Tetrachlorethan bei 74,24 ppm bezogen. Zur Auswertung der Spektren dient das WIN-NMR-Programm der Firma Bruker.

12.4.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

Protonenkernresonanzspektren werden mit einem Bruker-AC-100-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel dient CDCl_3 , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ oder CD_2Cl_2 .

12.4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Glasübergangs-, Schmelz- und Kristallisationstemperaturen (T_g , T_m , T_k) werden mit der DSC-4 der Firma Perkin-Elmer (Proben bis #215) bzw. der DSC-821 der Firma Mettler Toledo (Proben ab #215) bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mit elementarem Indium ($T_m = 156,61$ °C). In ein Aluminiumpfännchen werden etwa 5 mg Substanz eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 K/min und einer Abkühlrate von 30 K/min in verschiedenen Temperaturbereichen zwischen -100 und 350 °C vermessen. Glasübergangspunkte stellen sich

als Stufen, Schmelz- und Kristallisationspunkte als Extrema im DSC-Thermogramm dar. Aus der Fläche des Schmelzpeaks kann unter Berücksichtigung der Polymereinwaage die Schmelzenthalpie bestimmt werden. Es werden immer die Werte der zweiten Aufheizkurve miteinander verglichen.

12.4.4 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der mittleren viskosimetrischen Molmasse (M_η) der Polymerproben dient ein thermostatisierbares Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, $K = 0,005$). Die Durchlaufzeiten mißt ein Viscoboy 2 der Firma Lauda. Dazu werden 20 - 50 mg des Polymers in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei 135 °C gelöst. Zur thermischen Stabilisierung wird dem Decahydronaphthalin 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (1 g/l) zugesetzt. Zur Messung der Durchlaufzeiten wird die Probe heiß filtriert, um den unlöslichen Anteil zu entfernen, und in die einmal mit der heißen Probenlösung gespülten Kapillare gefüllt. Unter Annahme gleicher Dichten von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel (Durchlaufzeit t_0) ergibt sich die spezifische Viskosität η_{sp} , die reduzierte Viskosität η_{red} , und die intrinsische Viskosität $[\eta]$, mit den nach Hagenbach korrigierten Durchlaufzeiten t wie folgt:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta_{sp} V)}{m}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

Die Konzentration der Polymerlösung wird in g pro ml angegeben. Schulz und Blaschke haben eine empirische Beziehung zwischen der reduzierten und der intrinsischen Viskosität angegeben.¹⁵¹ Damit wird es vermieden, für jede Polymerprobe $\eta_{red}(c)$ bei verschiedenen Konzentrationen c messen zu müssen und diese Werte auf $c = 0$ zu extrapolieren, um $[\eta]$ zu ermitteln:

$$[\eta] = \eta_{red} / (1 + 0,267 \cdot \eta_{sp})$$

Zwischen der intrinsischen Viskosität und der mittleren viskosimetrischen Molmasse in g/mol besteht die Mark-Houwink-Staudinger-Beziehung:

$$[\eta] = K \cdot M_\eta^a,$$

die für einen weiten Konzentrationsbereich gültig ist, wobei K und a von Lösungsmittel, Temperatur und Polymer abhängige Konstanten sind.

Bei Copolymeren kann diese Beziehung nur bis zu einem Comonomergehalt von 5 % angewandt werden. Die Auswertung für Ethen/Norbornen-Copolymere erfolgt mit Polyethen-Konstanten, für Ethen/ α -Olefin-Copolymere wird die Beziehung nach Scholte¹²⁹ angewandt:

$$\text{PE4MP:} \quad [\eta] = \left(1 - \frac{2}{3} w_{4MP}\right) K \cdot M_{\eta}^a,$$

$$\text{PE3MB:} \quad [\eta] = \left(1 - \frac{3}{5} w_{3MB}\right) K \cdot M_{\eta}^a.$$

Die Konstanten der Homopolymere in Dekalin bei 135 °C lauten:

$$\text{PE:} \quad K = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ ml/g und } a = 0,725,$$

$$\text{PP:} \quad K = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ ml/g und } a = 0,725.$$

12.4.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Bestimmung der Massenmittel und der Polydispersitäten ($D = M_w/M_n$) der Homo- und Copolymere wird 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 wird 1,2,4-Trichlorbenzol mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Stabilisator (1 g/l) verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 1 ml/min, die Meßtemperatur 135 °C, das Injektionsvolumen 0,1 - 0,15 ml und die Probenkonzentration 0,2 Gewichts%.

Die Detektion erfolgt mit Hilfe eines Verdampfungs-Lichtstreuendetektors PL-EMD-960 der Firma Polymer Laboratories. Dieser Detektor liefert immer etwas zu schmale Verteilungen, da der niedermolekulare Anteil mitverdampft und damit die hohen Molmassen überbewertet werden. Der Säulensatz wird mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma Polymer Laboratories kalibriert. Die Retentionszeiten werden den Polystyrolmolmassen unter Verwendung der universellen Kalibrierung zugeordnet.¹⁵² Die Datenaufzeichnung und Auswertung erfolgte mit einer Software von PSS. Die Umrechnung in Molmassen, die sich wegen fehlender Konstanten für die Copolymere im verwendeten Lösungsmittel nur auf Polyethen beziehen, erfolgt über Mark-Houwink-Konstanten.¹²⁹ Die Molmassen der Polynorbornene wird über die Polystyrol-Konstanten bestimmt.

PE: $K = 4,06 \cdot 10^{-2}$ ml/g und $a = 0,725$,

PP: $K = 1,90 \cdot 10^{-2}$ ml/g und $a = 0,725$,

PS: $K = 1,21 \cdot 10^{-2}$ ml/g und $a = 0,707$.

Da keine entsprechenden Eichsubstanzen mit bekannten Molmassen und Einbauraten vorhanden sind, geben die berechneten Molmassen keine Absolutwerte an.

12.4.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Messungen werden an einem Röntgendiffraktometer D 500 der Firma Siemens mit einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenröhre ($\lambda = 154$ pm) durchgeführt. Die Polymere werden als Pressfolien der Dicke 200 μm in einem Bereich von $2\Theta = 4$ bis 30° vermessen.

Die Copolymere werden dazu über ihren Schmelzpunkt aufgeschmolzen, 30 s in einer Heizpresse zu Folien verarbeitet und dann abgeschreckt. Copolymere mit Schmelzpunkt werden als amorphe und getemperte Proben vermessen.

12.4.7 Temperaturabhängige Röntgenstreuung am Deutschen Elektronen-Synchrotron

Die Messungen werden an der Meßstrecke A2 im HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Die Polymere werden als Pulver in einem Weitwinkelbereich von $2\Theta = 10$ bis 45° und simultan einem Kleinwinkelbereich von $2\Theta = 0,1$ bis 5° vermessen. Kalibriert wird mit einer PET Probe, die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt 154 pm.

Bei den Temperaturrampen werden die Proben von 30°C bis 350°C mit 10 K/min bzw. 20 K/min erhitzt und wieder abgekühlt. Die Streudiagramme werden mit einer Akquisitionszeit von 10 s aufgenommen.

Bei isothermen Kristallisationen werden die Proben 5 min 20 K über ihre Schmelztemperatur erhitzt und dann mit maximaler Geschwindigkeit auf die gewünschte Kristallisationstemperatur T_c abgekühlt. Streudiagramme werden je nach Kristallisationsgeschwindigkeit mit Akquisitionszeiten von 10 oder 30 s aufgenommen.

13 Literatur

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541.
2. G. Natta, P. Pino, F. Coocandini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708.
3. W. Kaminsky, H.-G. Cordes, J. Herwig, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 689.
4. W. Kaminsky, H. Sinn, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99.
5. H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.) „Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerization“, Springer Verlag (1988) 257.
6. W. Kaminsky, *Angew. Chem.* **223** (1994) 101.
7. V.K. Gupta, I.S. Bhardway, *J. M. S. Rev., Macromol. Chem. Phys.* **C34(4)** (1994) 439.
8. H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1255.
9. J. Huang, G.L. Rempel, *Progr. Polym. Sci.* **20** (1995) 459.
10. W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **127** (1997) 143.
11. K. Soga, T. Shiono, *Progr. Polym. Sci.* **22** (1997) 1503.
12. H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233.
13. J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355.
14. H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 63.
15. W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507.
16. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, A. Herrmann, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, *Angew. Chem.* **104** (1992) 1373.
17. W. Spaleck, F. Küber, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dole, E.F. Paulus, *Organometallics* **13** (1994) 954.
18. W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, F. Freidanck, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **112** (1996) 37.
19. J.C. Yoder, M.W. Day, J.E. Bercaw, *Organometallics* **17** (1998) 4946.
20. S. Miyake, L.M. Henling, J.E. Bercaw, *Organometallics* **17** (1998) 5528.
21. J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6255.
22. J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **48/49** (1991) 253.
23. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dole, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **14** (1990) 499.
24. J.A. Ewen, M.J. Elder, EP 537130A1, CA **119** (1993) 250726z, Fina Technology.

25. E.J. Arlmann, P. Cossee, *J. Cat.* **3** (1964) 99.
26. F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **70** (1958) 496.
27. M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **41** (1993) 1220.
28. F.S. Dyachkovskii, A.K. Shilova, A.E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C* **16** (1967) 2333.
29. R. Steiger, Dissertation Universität Hamburg (1990).
30. J.J. Eisch, S.I. Pombrik, G.X. Zheng, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **66** (1993) 109.
31. G.G. Hlatky, H.W. Turner, R.R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1990) 2728.
32. J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.
33. J.C. Randell „Polymer Sequence Determination, Carbon-13C NMR Method“ Academic Press New York (1977).
34. M. Farina, *Macromol. Symp.* **89** (1995) 489.
35. A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, D. Vereecke, K. Den Dauw, J.L. Atwood, U. Thewald, *Macromol. Symp.* **89** (1995) 345.
36. A. Razavi, D. Vereecke, L. Peters, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, J.L. Atwood, in G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Eds.) „Ziegler Catalysts“ Springer Verlag Berlin (1995) 111.
37. P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2217.
38. M.A. Giardello, M.S. Eisen, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12114.
39. R.H. Grubbs, G.W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 85.
40. H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **223** (1994) 121.
41. W. Kaminsky, A. Noll, *Polym. Bull.* **31** (1993) 175.
42. W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **47** (1991) 81.
43. N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **194** (1993) 3167.
44. H.-T. Lang, D. Niedernberg, *Kunststoffe* **85** (1995) 1048.
45. G. Klein, *Kunststoffe* **88** (1998) 2270.
46. M.-J. Brekner, F. Osan, J. Rohrmann, M. Antberg, EP 503422 A1 (1992) Hoechst AG.
47. M. Balsam, P. Barghoorn, U. Stebani, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47** (1999) 209.
48. R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1341.
49. B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.J. Kleiner, L.L. Stotskaya, „Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins“, Hanser Publ., New York (1997) 243.
50. N. Rohse, P. Bailey, S. Ohlsson, *Kunststoffe* **87** (1997) 1374.
51. I. Beulich, Diplomarbeit Universität Hamburg (1996).
52. I. Beulich, M. Arndt, F. Freidanck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, in „Proceedings of the International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag (1999).
53. A. Bark, Dissertation Universität Hamburg (1990).

54. W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 515.
55. W. Kaminsky, A. Bark, I. Däke, in „Catalytic Olefin Polymerization“ T. Keii, K. Soga (Eds.), Kodansha Ltd.: Tokyo, (1990).
56. W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **74** (1992) 109.
57. W. Kaminsky, M. Arndt-Rosenau, „Homo- and Copolymerization of Cycloolefins by Metallocene Catalysts“ in J. Scheirs, W. Kaminsky (Hrsg.) „Metallocene based Polyolefins Vol 1“ J. Wiley in Druck.
58. M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, K. Zoumis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **101** (1995) 171.
59. M. Arndt, Dissertation Universität Hamburg (1994).
60. M. Gosmann, Diplomarbeit Universität Hamburg (1997).
61. H. Roth, U. Meyer, J.-P. Koinzer, G. Wiegand, *Plaste und Kautschuk* **32** (1985) 291.
62. M. Arndt, W. Kaminsky, I. Beulich, in „Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference Met'Con '96“ held in Houston, USA (1996).
63. W. Kaminsky, M. Arndt, I. Beulich, *Polym. Mat. Sci. Engl.* **76** (1997) 19.
64. M. Arndt, I. Beulich, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1221.
65. G.M. Benedikt, B.L. Goodall, N.S. Marchant, L.F. Rhodes, *New J. Chem.* **18** (1994) 105.
66. G.M. Benedikt, B.L. Goodall, L.H. McIntock III, L.F. Rhodes, L.M. Wojcinski II, in „Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference (Metcon '95)“ held in Houston Texas, USA (1995)
67. B.A. Harrington, D.J. Crowther, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **128** (1998) 79.
68. A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **32** (1999) 2816.
69. M. Arndt-Rosenau, I. Beulich, *Macromolecules* in Druck (1999).
70. A. Noll, Dissertation Universität Hamburg (1993).
71. D. Ruckartz, G. Fink, *Macromolecules* **31** (1998) 4874.
72. T. Rische, A.J. Waddon, L.C. Dickinson, W.J. MacKnight, *Macromolecules* **31** (1998) 1871.
73. C.H. Bergström, B.R. Sperlich, J. Ruotoistenmäki, J.V. Seppälä, *J. Polym. Sci.. A Polym. Chem.* **36** (1998) 1633.
74. I. Tritto, L. Boggioni, M.C. Sacchi, P. Locatelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **133** (1998) 139.
75. I. Tritto, L. Boggioni, M.C. Sacchi, P. Locatelli, D.R. Ferro, A. Provasoli, *Macromol. Rapid Commun.* **20** (1999) 279.
76. C.J. Carman, C.E. Wilkes, *Rubber Chem. Technol.* **44** (1971) 20.
77. D. Ruckartz, Dissertation Universität Düsseldorf (1997).
78. M. Arndt, W. Kaminsky, G. Schupfner, in „Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference Met'Con '95“ held in Houston, USA (1995) 403.
79. N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.

80. Th. Wegner, Dissertation Universität Hamburg (1998).
81. D. Ruckartz, G. Fink, *Macromolecules* **31** (1998) 4681.
82. B. Grimm, Dissertation Universität Hamburg (1999).
83. W. Kaminsky, in „Handbook of Polymer Science Part A“, H.R. Kricheldorf (Hg.), Marcel Dekker Verlag, New York (1992).
84. N. Koga, S. Obara, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7109.
85. C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **452** (1993) 63.
86. B. Vollmert, „Grundriss der Makromolekularen Chemie“ E. Vollmert Verlag, Karlsruhe (1988).
87. G. Goldbach, W. Retting, „Kunststoffe, Ordnungszustände und Eigenschaften“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Verlag Chemie Bd. 15 (1978) 219.
88. D. Ruckartz, G. Fink, *Macromolecules* **31** (1998) 4684.
89. A.-M. Schauwienold, Dissertation Universität Hamburg (1999).
90. A. Razavi, in „Proceedings of the International Symposium on Metylorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ held in Hamburg, Germany, W. Kaminsky (Hrg.) (1999).
91. L.H. Sperling, „Introduction to Physical Polymer Science“ John Wiley & Sons, New York (1992).
92. G. Zachmann, in R. Vieweg, D. Braun (Hg.) „Kunststoff-Handbuch“ Bd I Kap 4.1 Carl Hauer Verlag München (1975).
93. F. Freidanck, Dissertation Universität Hamburg in Vorbereitung.
94. B. Janssens, Dissertation Universität Hamburg in Vorbereitung.
95. M. Arndt, I. Beulich, B. Janssens, W. Kaminsky, „Kristallisationsverhalten von mit Metallocenen hergestellten Polyolefinen“, Poster XX. Hamburger Makromol. Symp, Polymeranalytik, Hamburg (1997).
96. U. Schulze, M. Arndt, F. Freidanck, I. Beulich, G. Pompe, E. Meyer, D. Jehnichen, J. Pionteck, W. Kaminsky, *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **A35(7&8)** (1998) 1037.
97. G. Ham (Ed.) „Copolymerization“ Interscience Publishers, New York (1964).
98. H.-G. Elias, „Makromoleküle Bd. 1. Grundlagen“, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag Basel (1990).
99. G. Fink, N. Herfert, P. Montag, in G. Fink, R. Mühlhaupt, H.-H. Brintzinger (Eds.) „Ziegler Catalysts“ Springer Verlag Berlin (1995) 159.
100. B.D. Coleman, T.G. Fox, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1065.
101. H.N. Cheng, G.N. Babu, R.A. Newmark, J.C.W. Chien, *Macromolecules* **25** (1992) 6980.
102. M. Arndt-Rosenau, Habilitationsschrift in Vorbereitung (1999).
103. F.T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1862.
104. F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1594.

105. F.E. Price, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 209.
106. E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polymer Sci.* **1** (1946) 75.
107. M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1135.
108. M.K. Leclerc, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **110** (1998) 964.
109. Landolt-Börnstein II, 1. Teil *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1971), 641.
110. Landolt-Börnstein IV Technik, 4. Teil *Wärmetechnik C1*, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1976), 126.
111. M. Arndt, M. Gosmann, *Polym. Bull.* **41** (1998) 433.
112. D. Ruckartz, G. Fink, *Macromolecules* **31** (1998) 4669.
113. R. Engehausen, Dissertation Universität Hamburg (1994).
114. A. Zambelli, P. Locatelli, *Macromolecules* **8** (1975) 687.
115. Y.-X. Chen, M. D. Rausch, J.C.W. Chien, *J. Organometallic Chem.* **497** (1995) 1.
116. A.-M. Schauwienold, Diplomarbeit Universität Hamburg (1995).
117. W. Kaminsky, O. Rabe, A.-M. Schauwienold, G.U. Schupfner, J. Hanss, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 181.
118. T. Uozumi, K. Miyazawa, T. Sano, K. Soga, *Macromol. Rapid. Commun.* **18** (1997) 883.
119. J. Jin, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, K. Soga, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 337.
120. M. De Pooter, P.B. Smith, K.K. Bennett, M.D. Meadows, C.G. Smith, H.P. Schouwenaars, R.A. Geerards, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 399.
121. W. Kaminsky, A. Bark, R. Spiehl, N. Möller-Lindenhof, S. Niedoba, in „Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization“, W. Kaminsky, H.-J. Sinn (Eds.), Springer Verlag, Berlin (1988) 291.
122. K. Kimura, S. Yuasa, Y. Maru, *Polymer* **25** (1984) 441.
123. R. Mühlhaupt, D.W. Ovenall, S.D. Ittel, *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **26** (1988) 2487.
124. T. Asanuma, Y. Nishimori, M. Ito, N. Uchikawa, T. Shiomura, *Polym. Bull.* **25** (1991) 567.
125. L.C. Lopez, G.L. Wilkes, P.M. Stricklen, S.A. White, *J.M.S. Rev. Makromol. Chem. Phys.* **C32(3&4)** (1992) 301.
126. C. De Rosa, A. Grassi, D. Capitani, *Macromolecules* **31** (1998) 2163.
127. B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.J. Kleiner, L.L. Stotskaya, „Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins“ Hanser/Gardner Publ.Cincinnati (1997) 150.
128. T. Takaoka, S. Ikai, M. Tamura, T. Yano, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **A32(1)** (1995) 83.
129. T.G. Scholte, N.L. Meijerink, H.M. Schoffeleers, A.M.G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3763.

130. Y.V. Kissin, *Adv. Polym. Sci.* **15** (1974) 92.
131. L.P. Lindeman, J.Q. Adams, *Analytical Chem.* **43** (1971) 1245.
132. H.N. Cheng, D.A. Smith, *Macromolecules* **19** (1986) 2065.
133. A. Rossi, J. Zhang, G. Odian, *Macromolecules* **29** (1996) 2331.
134. J.C. Randell, S.P. Rucker, *Macromolecules* **27** (1994) 2120.
135. A. Borriello, V. Busico, R. Cipullo J.C. Chadwick, O. Sudmeijer, *Macromol. Rapid Commun.* **17** (1996) 589.
136. A. Borriello, V. Busico, C. De Rosa, D. Schulze, *Macromolecules* **28** (1995) 5679.
137. T. Asakura, N. Nakayama, *Polym. Commun.* **32** (1991) 213.
138. P. Longo, P. Oliva, L. Oliva, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 491.
139. D.E. Axelson, G.C. Levy, L. Mandelkern, *Macromolecules* **12** (1979) 41.
140. T.D. Shaffer, J.A. Canich, K.R. Squire, *Macromolecules* **31** (1998) 5145.
141. M. Gosmann, Dissertation Universität Hamburg in Vorbereitung.
142. R. Werner, Dissertation Universität Hamburg (1999).
143. D.H. Lee, J.Y. Jho, *Polym. Prepr.* **38(1)** (1997) 817.
144. E.W. Hansen, K. Redford, H. Oysad, *Polymer* **37** (1996) 19.
145. M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **31** (1998) 3409.
146. J.L.M. Petoff, T. Agoston, T.K. Lal, R. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11316.
147. H.G. Alt, M. Jung, G. Kehr, *J. Organometallic Chem.* **562** (1998) 229.
148. J. Imuta, M. Yoshida, Y. Tohi, EP 0754698A3 (1997) Mitsui Petrochem. Ind, Ltd.
149. R. Winkelbach, Dissertation Universität Hamburg (1997).
150. Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste, Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH (1991).
151. G.V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **158** (1941) 130.
152. H. Coll, D.K. Gilding, *J. Polym. Sci. Part A-2* **8** (1970) 89.

14 Anhang

Tabelle 14.1: Intensitäten aller Peaks in den ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem $t\text{BuCpFlu/MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und $[E] = 0,119 - 2,768\text{ mol/l}$ hergestellt wurden.

#	X_N	A 2 ^a	A 1 ^a	B 3 ^a	B 2 ^a	B 1 ^a	Σ C 1-3 ^a	D 6 ^a	D 5 ^a	D 4 ^a	D 3 ^a	D 2 ^a	D 1 ^a
129	0,019		0,019			0,019	0,010			0,050	0,105	0,113	0,732
130	0,033		0,033			0,033	0,017			0,055	0,128	0,099	0,718
D32	0,055	0,007	0,048		0,005	0,050	0,028		0,012	0,059	0,121	0,103	0,706
175	0,056	0,005	0,051		0,008	0,048	0,028		0,022	0,057	0,130	0,104	0,687
D28	0,080	0,011	0,069		0,011	0,069	0,040		0,017	0,084	0,166	0,090	0,642
131	0,093	0,016	0,077	0,007	0,017	0,069	0,047		0,025	0,111	0,194	0,112	0,557
176	0,096	0,016	0,080	0,006	0,014	0,076	0,048	0,013	0,016	0,115	0,177	0,109	0,570
127	0,099	0,012	0,087	0,009	0,008	0,082	0,050	0,000	0,028	0,113	0,192	0,121	0,546
132	0,108	0,027	0,081	0,008	0,017	0,083	0,054	0,000	0,040	0,127	0,200	0,166	0,467
145	0,134	0,032	0,102	0,017	0,018	0,098	0,067	0,021	0,022	0,152	0,199	0,173	0,433
D5	0,160	0,048	0,112	0,018	0,036	0,106	0,080	0,014	0,071	0,184	0,215	0,172	0,344
D34	0,220	0,089	0,131	0,051	0,054	0,116	0,110	0,061	0,067	0,253	0,276	0,120	0,224
D24	0,313	0,186	0,127	0,126	0,063	0,124	0,157	0,116	0,106	0,348	0,234	0,090	0,106
D43	0,315	0,191	0,124	0,132	0,056	0,127	0,158	0,123	0,095	0,364	0,217	0,093	0,107
D1	0,349	0,240	0,109	0,197	0,050	0,102	0,175	0,223	0,112	0,393	0,162	0,068	0,042
D6	0,352	0,256	0,096	0,192	0,062	0,098	0,176	0,182	0,126	0,386	0,187	0,063	0,056
D37	0,370	0,269	0,101	0,219	0,055	0,096	0,185	0,232	0,089	0,423	0,143	0,069	0,044
D10	0,372	0,283	0,089	0,227	0,055	0,090	0,186	0,230	0,129	0,416	0,136	0,063	0,026
D2	0,373	0,277	0,096	0,231	0,047	0,095	0,187	0,212	0,119	0,438	0,126	0,061	0,044

Tabelle 14.1 Fortsetzung:

#	X_N	A 2 ^a	A 1 ^a	B 3 ^a	B 2 ^a	B 1 ^a	$\Sigma C 1-3^a$	D 6 ^a	D 5 ^a	D 4 ^a	D 3 ^a	D 2 ^a	D 1 ^a
D38	0,373	0,272	0,101	0,227	0,048	0,098	0,187	0,225	0,099	0,444	0,130	0,064	0,038
D27	0,374	0,272	0,102	0,211	0,060	0,102	0,187	0,225	0,086	0,427	0,149	0,073	0,040
D14	0,378	0,275	0,103	0,231	0,051	0,096	0,189	0,220	0,112	0,461	0,122	0,053	0,032
D12	0,390	0,297	0,093	0,233	0,057	0,099	0,195	0,220	0,110	0,434	0,149	0,038	0,048
D11	0,394	0,293	0,101	0,261	0,036	0,097	0,197	0,281	0,113	0,443	0,085	0,057	0,022

^a Zuordnung der Peaks nach Tabelle 4.2.

*Tabelle 14.2: Triaden- und zum Teil Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem *t*BuCpFlu/MAO bei 30 °C und $[E] = 0,119 - 2,768$ mol/l hergestellt wurden.*

#	x_N	X_N^a	EEE	EEN/NEE	NEN	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b
129	0,120	0,019	0,842	0,107	0,031	0,000	0,019
130	0,193	0,033	0,827	0,118	0,022	0,000	0,033
D32	0,229	0,055	0,819	0,123	0,004	0,007	0,048
175	0,235	0,056	0,807	0,136	0,001	0,005	0,051
D28	0,432	0,080	0,763	0,152	0,004	0,011	0,069
131	0,367	0,093	0,707	0,165	0,032	0,016	0,077
176	0,357	0,096	0,700	0,187	0,014	0,016	0,080
127	0,356	0,099	0,705	0,184	0,018	0,012	0,087
132	0,423	0,108	0,658	0,216	0,019	0,027	0,081
145	0,532	0,134	0,622	0,206	0,038	0,032	0,102
D5	0,576	0,160	0,554	0,248	0,038	0,048	0,112
D34	0,689	0,220	0,418	0,268	0,094	0,089	0,131
D24	0,830	0,313	0,279	0,256	0,151	0,186	0,127
D43	0,830	0,315	0,274	0,239	0,172	0,191	0,124
D1	0,873	0,349	0,191	0,207	0,247	0,240	0,109
D6	0,902	0,352	0,167	0,178	0,285	0,256	0,096
D37	0,908	0,370	0,157	0,174	0,296	0,269	0,101
D10	0,918	0,372	0,156	0,198	0,275	0,283	0,089
D2	0,907	0,373	0,179	0,205	0,267	0,277	0,096
D38	0,908	0,373	0,146	0,174	0,303	0,272	0,101
D27	0,909	0,374	0,167	0,181	0,278	0,272	0,102
D14	0,905	0,378	0,160	0,185	0,264	0,275	0,103
D12	0,927	0,390	0,166	0,184	0,277	0,297	0,093
D11	0,927	0,394	0,126	0,151	0,329	0,293	0,101

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum.

*Tabelle 14.3: Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem *t*BuCpFlu/MAO bei 60 °C hergestellt wurden.*

#	x_N	X_N^a	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b
D48	0,281	0,064	0,006	0,057
D41	0,419	0,090	0,012	0,075
D47	0,510	0,142	0,031	0,107
D40	0,661	0,201	0,065	0,134
D46	0,681	0,218	0,075	0,146
D35	0,806	0,289	0,142	0,142
D26	0,903	0,350	0,254	0,102
D36	0,907	0,370	0,263	0,107
D39	0,905	0,370	0,256	0,114
D29	0,922	0,377	0,267	0,107

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum.

*Tabelle 14.4: Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem *t*BuCpFlu/MAO bei 0 °C hergestellt wurden.*

#	x_N	X_N^a	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b
147	0,224	0,032	0,003	0,028
149	0,370	0,081	0,012	0,068
150	0,595	0,165	0,058	0,122

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.5: Triaden und zum Teil Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	ENN/NNE ^b	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b	ENE ^c	ENN/NNE ^c
113	0,195	0,037	0,000	0,000	0,035	0,030	0,000
125	0,146	0,048	0,000	0,000	0,044	0,040	0,000
173	0,148	0,049	0,000	0,003	0,047	0,047	0,000
124	0,213	0,065	0,000	0,006	0,063	0,060	0,000
103	0,187	0,073	0,000	0,004	0,067	0,069	0,000
107	0,319	0,110	0,000	0,013	0,092	0,107	0,000
174	0,252	0,111	0,000	0,015	0,096	0,107	0,000
101	0,372	0,150	0,000	0,028	0,116	0,146	0,000
105	0,545	0,218	0,000	0,068	0,156	0,231	0,000
106	0,589	0,247	0,000	0,082	0,162	0,223	0,000
108	0,788	0,358	0,000	0,205	0,143	0,331	0,000
121	0,832	0,365	0,000	0,205	0,149	0,359	0,000
104	0,894	0,407	0,000	0,294	0,115	0,403	0,000
120	0,926	0,418	0,008	0,332	0,084	0,333	0,000
202	0,936	0,438	0,011	0,364	0,067	0,362	0,070
123	0,989	0,483	0,140	0,315	0,033	0,251	0,246
227	0,998	0,540	0,309	0,209	0,023	0,187	0,340
228	0,995	0,541	0,304	0,221	0,023	0,202	0,334
166	0,996	0,569	0,311	0,243	0,000	0,207	0,309
229	0,998	0,600	0,377	0,227	0,000	0,202	0,393

^a Einbauraten als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum, ^c aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.6: Triaden und zum Teil Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem MeCpFlu/MAO bei 60 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	ENN/NNE ^b	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b	ENE ^c	ENN/NNE ^c
213	0,391	0,154	0,000	0,027	0,126	0,137	0,000
212	0,605	0,242	0,000	0,078	0,153	0,245	0,000
211	0,845	0,380	0,000	0,221	0,141	0,410	0,000
200	0,907	0,412	0,010	0,316	0,109	0,377	0,074
201	0,988	0,504	0,132	0,387	0,000	0,306	0,220

^a Einbauraten als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum, ^c aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.7: Triaden und zum Teil Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem MeCpFlu/MAO bei 0 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	ENN/NNE ^b	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b	ENE ^c	ENN/NNE ^c
154	0,223	0,070	0,000	0,006	0,063	0,065	0,000
155	0,365	0,133	0,000	0,021	0,114	0,142	0,000
156	0,597	0,232	0,000	0,070	0,162	0,213	0,000
215	0,790	0,318	0,000	0,174	0,159	0,298	0,000
260	0,910	0,412	0,004	0,338	0,103	0,454	0,000

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum, ^c aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.8: Tetradenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem DHPH/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	0,5 EENE/ENEE ^b	0,5 ENEN/NENE ^b
116	0,197	0,046	0,004	0,043
114	0,372	0,094	0,009	0,086
115	0,544	0,159	0,041	0,118
117	0,787	0,280	0,140	0,154
118	0,906	0,380	0,272	0,114

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich A im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.9: Norbornenzentrierte Triadenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem CCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	ENN/NNE ^b	ENE ^b
11	0,206	0,081	0,000	0,085
20	0,214	0,090	0,000	0,091
14	0,405	0,145	0,008	0,138
21	0,559	0,260	0,031	0,242
13	0,781	0,366	0,069	0,306
22	0,795	0,371	0,070	0,310
17	0,895	0,431	0,148	0,303
23	0,946	0,495	0,239	0,259
34	0,989	0,626	0,520	0,117

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.10: Norbornenzentrierte Triadenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem SiCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	ENN/NNE ^b	ENE ^b
239	0,207	0,054	0,000	0,065
250	0,398	0,123	0,000	0,131
243	0,568	0,184	0,015	0,177
258	0,710	0,263	0,012	0,249
241	0,791	0,323	0,049	0,289
236	0,897	0,407	0,064	0,337
242	0,949	0,467	0,142	0,338
251	0,991	0,644	0,404	0,186

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.11: Norbornenzentrierte Triadenverteilung der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem meso EnInd₂/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_N	X_N^a	NNN ^b	ENN/NNE ^b	ENE ^b
188	0,401	0,041	0,000	0,000	0,039
186	0,491	0,057	0,000	0,000	0,063
189	0,676	0,098	0,000	0,000	0,101
187	0,898	0,253	0,000	0,027	0,219
190	0,983	0,387	0,086	0,089	0,208

^a Einbaurrate als Mittelwert aller Bereiche im ¹³C-NMR-Spektrum nach Kapitel 4.1, ^b aus Bereich C im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 14.12: Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem $t\text{BuCpFlu/MAO}$ bei 30 °C hergestellt wurden.

#	$X_{4\text{MP}}$	$X_{4\text{MP}}$	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
182	0,199	0,006	0,000	0,000	0,006	0,000	0,028	0,966
179	0,581	0,077	0,000	0,019	0,058	0,005	0,126	0,792
181	0,791	0,177	0,039	0,068	0,070	0,017	0,186	0,621
183	0,899	0,408	0,184	0,149	0,075	0,044	0,217	0,331
205	0,940	0,700	0,466	0,194	0,040	0,062	0,144	0,094
290	0,976	0,946	0,833	0,103	0,010	0,041	0,005	0,007

Tabelle 14.13: Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	$X_{4\text{MP}}$	$X_{4\text{MP}}$	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
282	0,585	0,120	0,000	0,006	0,114	0,026	0,198	0,656
220	0,772	0,226	0,000	0,029	0,197	0,076	0,274	0,425
271	0,901	0,412	0,023	0,118	0,272	0,208	0,250	0,130
252	0,951	0,494	0,053	0,152	0,288	0,278	0,178	0,051
272	0,979	0,629	0,201	0,202	0,225	0,276	0,075	0,021

Tabelle 14.14: Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem IndFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	$X_{4\text{MP}}$	$X_{4\text{MP}}$	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
283	0,598	0,080	0,000	0,000	0,080	0,016	0,136	0,768
244	0,714	0,203	0,000	0,008	0,196	0,073	0,256	0,468
267	0,899	0,325	0,003	0,036	0,285	0,177	0,265	0,234
253	0,949	0,401	0,000	0,057	0,344	0,271	0,208	0,120
269	0,980	0,489	0,033	0,149	0,307	0,300	0,149	0,062
284	0,980 ^a	0,438	0,000	0,034	0,403	0,356	0,135	0,070
291	0,974 ^b	0,343	0,000	0,002	0,341	0,244	0,189	0,224

^a $T_P = 0$ °C, ^b $T_P = -30$ °C.

Tabelle 14.15: Triadenverteilung der Ethen/4-Methylpenten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem $\text{meso SiTHInd}_2/\text{MAO}$ bei 30 °C hergestellt wurden.

#	$X_{4\text{MP}}$	$X_{4\text{MP}}$	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
266	0,952	0,097	0,005	0,016	0,076	0,009	0,170	0,724

Tabelle 14.16: Triadenverteilung der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem MeCpFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_{3MB}	X_{3MB}	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
255	0,695	0,028	0,000	0,000	0,028	0,000	0,057	0,915
278	0,899	0,092	0,000	0,000	0,092	0,014	0,168	0,726
277	0,946	0,174	0,000	0,001	0,173	0,047	0,265	0,513
279	0,980	0,225	0,000	0,008	0,217	0,082	0,309	0,384

Tabelle 14.17: Triadenverteilung der Ethen/3-Methylbuten-Copolymere, die mit dem Katalysatorsystem IndFlu/MAO bei 30 °C hergestellt wurden.

#	x_{3MB}	X_{3MB}	XXX	XXE/EXX	EXE	XEX	EEX/XEE	EEE
254	0,679	0,092	0,000	0,000	0,092	0,014	0,153	0,742
276	0,891	0,240	0,000	0,005	0,235	0,107	0,283	0,370
274	0,941	0,308	0,000	0,017	0,291	0,162	0,273	0,256
275	0,979	0,362	0,000	0,041	0,321	0,224	0,259	0,155

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname Beulich, Inken
Geburtsdatum und –ort 11. August 1970 in Hamburg

Schulbildung

08/76 - 07/80 Grundschule an der Isebek, Hamburg
08/80 - 05/89 Gymnasium Dörpsweg, Hamburg
05/89 Allgemeine Hochschulreife

Auslandsaufenthalt

09/89 - 07/90 „au-pair“ in London, Großbritannien
06/90 Certificate of Cambridge Proficiency in English

Hochschulausbildung

10/90 - 12/92 Grundstudium Chemie, Universität Hamburg
12/92 Vordiplomprüfung
12/92 - 03/96 Hauptstudium Chemie, Universität Hamburg
10/93 - 03/94 ERASMUS-Austausch, University of Southampton,
Großbritannien
06/95 Hauptdiplomprüfung
08/95 - 03/96 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. W. Kaminsky unter
Betreuung von Dr. M. Arndt, Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
03/96 Zuerkennung des Diploms, Diplom-Chemikerin
Seit 04/96 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky unter
Betreuung von Dr. M. Arndt-Rosenau, Institut für Technische
und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Beruflicher Werdegang

11/94 - 02/95 und 04/95 - 07/95 Tutorin im Seminar des Nebenfachpraktikums für Physiker
und Geologen in anorganischer und organischer Chemie,
Universität Hamburg
10/95 - 03/96 Studentische Hilfskraft im Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
05/96 - 09/98 und 01/99 - 06/99 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
10/98 - 12/98 Stipendiatin der Graduierten Förderung, Universität Hamburg

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

M. ARNDT, W. KAMINSKY, I. BEULICH: „*C₁ symmetric Metallocenes for Olefin Polymerization: Catalytic Performance and Polymer Properties*“; Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference „Met'Con '96“; Houston Texas (1996), The Catalyst Group.

W. KAMINSKY, M. ARNDT, I. BEULICH: „*New Materials and Kinetic Aspects by Copolymerization of Cyclic Olefins with Metallocene Catalysts*“; Polym. Mat. Sci. Eng. **76** (1997), 19.

M. ARNDT, I. BEULICH: „*C₁-Symmetric Metallocenes for Olefin Polymerization I: Catalytic Performance of [Me₂C(3-tertBuCp)(Flu)]ZrCl₂ in Ethene/Norbornene Copolymerization*“; Macromol. Chem. Phys. **199** (1998), 1221.

U. SCHULZE, M. ARNDT, I. BEULICH, F. FREIDANCK, G. POMPE, E. MEYER, D. JEHNICHEN, J. PIONTECK, W. KAMINSKY: „*Structure and properties of ethene copolymers synthesized by metallocene catalysts*“; J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., **A35 (7&8)** (1998), 1037.

M. ARNDT-ROSENAU, I. BEULICH: „*Microstructure of ethene/norbornene copolymers*“; eingereicht Macromolecules.

I. BEULICH, M. ARNDT-ROSENAU, F. FREIDANCK, W. KAMINSKY, A.-M. SCHAUWIENOLD, U. WEINGARTEN: „*Metallocene Catalyzed Alternating Copolymerization of Olefins*“; in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag (1999) 485.

Poster

20.-22.03.96 XXIX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Friedrichroda/Thüringen: M. ARNDT, I. BEULICH, „*Steuerung der Mikrostruktur bei der metallocenkatalysierten Copolymerisation*“.

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*“.

22.-23.09.97 XX. Hamburger Makromolekulares Symposium, Polymeranalytik in Hamburg: M. ARNDT, I. BEULICH, B. JANSSENS, W. KAMINSKY, „*Kristallisationsverhalten von mit Metallocenen hergestellten Polyolefinen*“.

13.-17.09.98 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*“.

18.-20.11.98 Workshop and Conference on Modern Polyolefins Synthesis - Characterisation - Application, Merseburg/Halle: I. BEULICH, M. GOSMANN, M. ARNDT, „*Microstructure of Norbornene Homo- and Copolymers*“.

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

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

Hamburg, 18.06.99