

## 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.

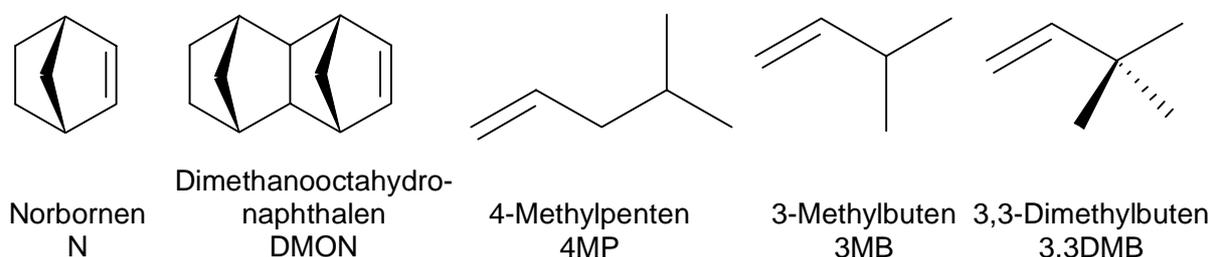


Abbildung 1.1: Molekülstruktur der untersuchten Cycloolefine und  $\alpha$ -Olefine als Comonomere mit ihren Abkürzungen.

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.

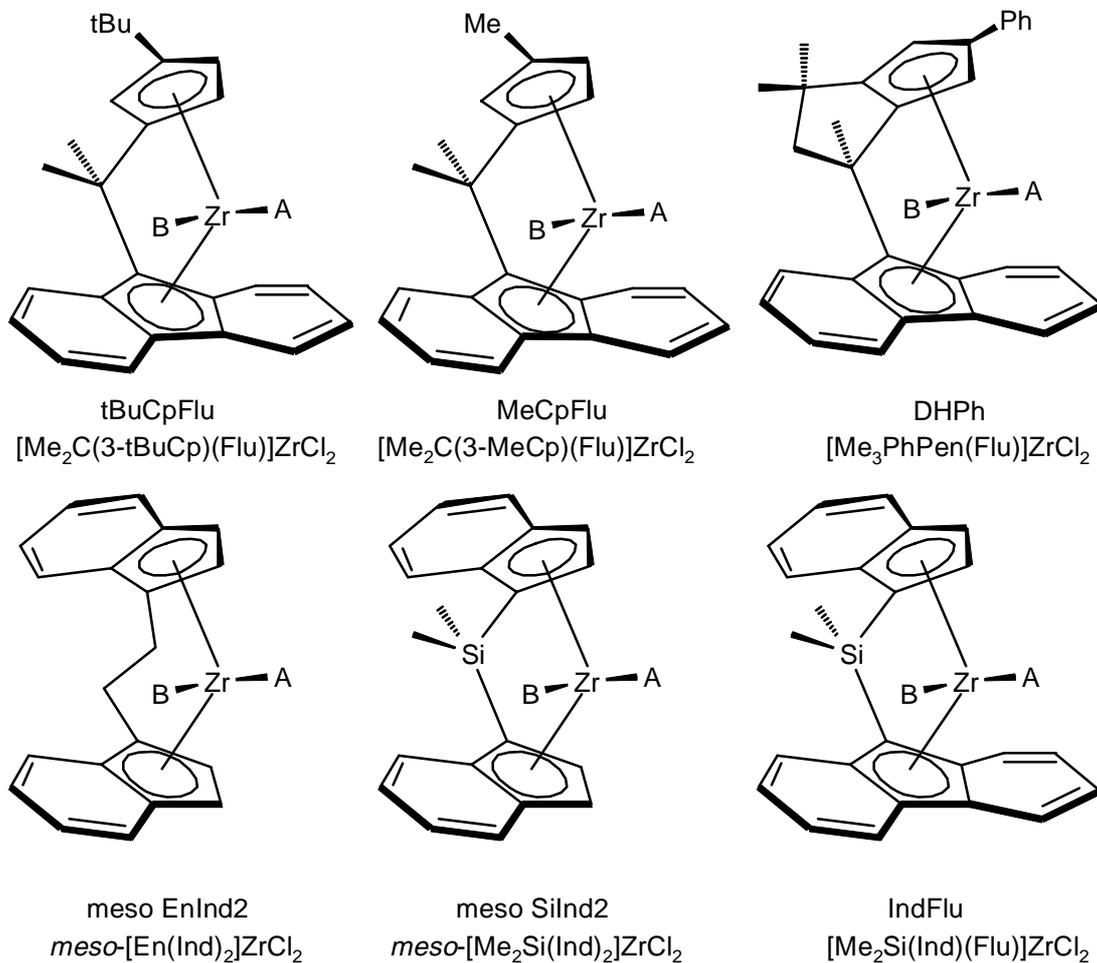


Abbildung 1.2: Molekülstruktur der verwendeten Metallocene und ihre Bezeichnung.

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  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -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.

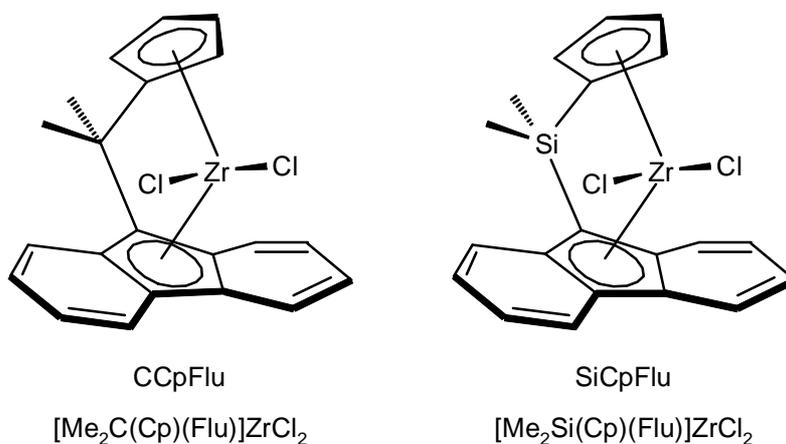


Abbildung 1.3: Molekülstruktur der  $C_s$ -symmetrischen Metallocene und ihre Bezeichnung.

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)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> 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  $r_{3MB} = 0,003$ ).