

**Polymerisation von Propen mittels  
heterogenisierter Metallocen/MAO-  
und  
Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme**

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**André Laban**

aus Hamburg

Hamburg 2001

Gutachter:

Prof. Dr. Walter Kaminsky

Prof. Dr. Stephan Förster

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 01.06.2001

*Meiner Frau Andrea*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1998 bis April 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Kaminsky erstellt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky, danke ich für die interessante Themenstellung. Sein großes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft haben sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Die zwanglose und großzügige Betreuung schuf ein sehr persönliches und motivierendes Arbeitsklima.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises, den Mitarbeitern des Instituts, der Verwaltung und der Werkstatt des Fachbereichs für die freundliche und produktive Arbeitsatmosphäre. Viele trugen durch ihre Einsatzbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Namentlich möchte ich meine Kollegen Ulrich Weingarten, David Arrowsmith und Fabian Müller für deren Diskussions- und Kooperationsbereitschaft hervorheben.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Klaus Horbaschk, der technische Verbesserungen im Labor stets mit großem Eifer und Geschick ermöglichte.

Der Merck KGaA danke ich für die finanzielle Unterstützung. Mein Dank für die gute Zusammenarbeit gilt auch allen Mitgliedern des von der Merck KGaA und dem BMBF geförderten Projekts "Heterogene und homogene Cokatalysatoren und Katalysatoren zur Olefinpolymerisation".





**1 INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>14</b>
5.1	POLYPROPEN	14
5.1.1	<i>Industrielle Produktion</i>	14
5.1.2	<i>Geschichte und Entwicklung stereospezifischer geträgerter Katalysatoren</i>	16
5.1.2.1	Der Cokatalysator Methylaluminoxan	18
5.1.2.2	Mechanismus der Metallocenkatalyse	20
5.1.2.3	Stereochemie der Metallocenkatalyse	22
5.1.2.4	Kettenübertragungsreaktionen	24
5.1.2.5	Geträgerte Metallocenkatalysatoren	25
<b>6</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>29</b>
6.1	HETEROGENISIERTE METALLOCEN-/METHYLALUMINOXANKATALYSATOREN ZUR POLYMERISATION VON PROPEN	29
6.2	ZIEGLER-NATTA-KATALYSATOREN IN KOMBINATION MIT DONORATOMSTABILISIERTEN ALUMINIUMALKYLEN ZUR POLYMERISATION VON 1-ALKENEN	30
<b>7</b>	<b>POLYMERISATION VON PROPEN MITTELS HETEROGENISierter METALLOCEN/MAO-KATALYSATOREN</b>	<b>32</b>
7.1	ALLGEMEINES	32
7.2	ISOTAKTISCHES POLYPROPEN	34
7.2.1	<i>Experimentelle Parameter</i>	34
7.2.2	<i>Variation der Polymerisationstemperatur</i>	36
7.2.2.1	Aktivitäten und Aktivierungsenergien	36
7.2.2.2	Mikrostruktur	42
7.2.2.3	Thermische Eigenschaften	47
7.2.2.4	Molmassen	50
7.2.2.5	Morphologie	52

7.2.3	<i>Variation der Monomerkonzentration</i>	56
7.2.3.1	Aktivitäten	56
7.2.3.2	Mikrostruktur und Thermische Eigenschaften	58
7.2.3.3	Molmassen	60
7.3	SYNDIOTAKTISCHES POLYPROPEN	61
7.3.1	<i>Experimentelle Parameter</i>	61
7.3.2	<i>Variation der Polymerisationstemperatur</i>	63
7.3.2.1	Aktivitäten	63
7.3.2.2	Mikrostruktur	64
7.3.2.3	Thermische Eigenschaften	66
7.3.2.4	Molmassen	68
7.3.2.5	Morphologie	69
7.3.3	$[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2$	72
7.3.3.1	Experimentelle Parameter	72
7.3.3.2	Aktivitäten und Aktivierungsenergien	73
7.3.3.3	Mikrostruktur und Thermische Eigenschaften	75
7.3.3.4	Molmassen	77
7.4	DISKUSSION UND AUSBLICK	78

<b>8</b>	<b>UNTERSUCHUNG DONORATOMSTABILISierter ALUMINIUMALKYLE IN DER ZIEGLER-NATTA-KATALYSE</b>	<b>82</b>
8.1	ALLGEMEINES	82
8.1.1	<i>Homopolymerisation von Ethen und Propen mit gelöstem TiCl<sub>4</sub> als Übergangsmetallkomponente</i>	84
8.1.2	<i>Polymerisation mit geträgerten Katalysatorkomponenten</i>	87
8.1.2.1	Homopolymerisation von Ethen und Propen	87
8.1.2.2	Variation des Al/Ti-Verhältnisses	94
8.1.2.3	Variation der Polymerisationstemperatur	96
8.2	DISKUSSION UND AUSBLICK	100
<b>9</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>103</b>
9.1	ALLGEMEINES	103
9.2	CHEMIKALIEN	103
9.2.1	<i>Inertgas</i>	103
9.2.2	<i>Lösungsmittel</i>	103
9.2.3	<i>Rührmedium</i>	103
9.2.4	<i>Katalysatoren</i>	103
9.2.5	<i>Cokatalysatoren</i>	104
9.2.6	<i>Heterogenisierung der Katalysatoren</i>	105
9.2.7	<i>Monomere</i>	105
9.3	POLYMERISATIONEN	105
9.3.1	<i>Polymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatoren</i>	105
9.3.2	<i>Polymerisation in Anwesenheit donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle</i>	107
9.3.3	<i>Aufarbeitung der Polymere</i>	108
9.4	POLYMERANALYTIK	108
9.4.1	<i><sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie</i>	108
9.4.2	<i>Differentialcalorimetrie</i>	109
9.4.3	<i>Viskosimetrie</i>	109
9.4.4	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	111
9.5	ENTSORGUNG	111
9.6	SICHERHEITSDATEN	112
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>113</b>

## 2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

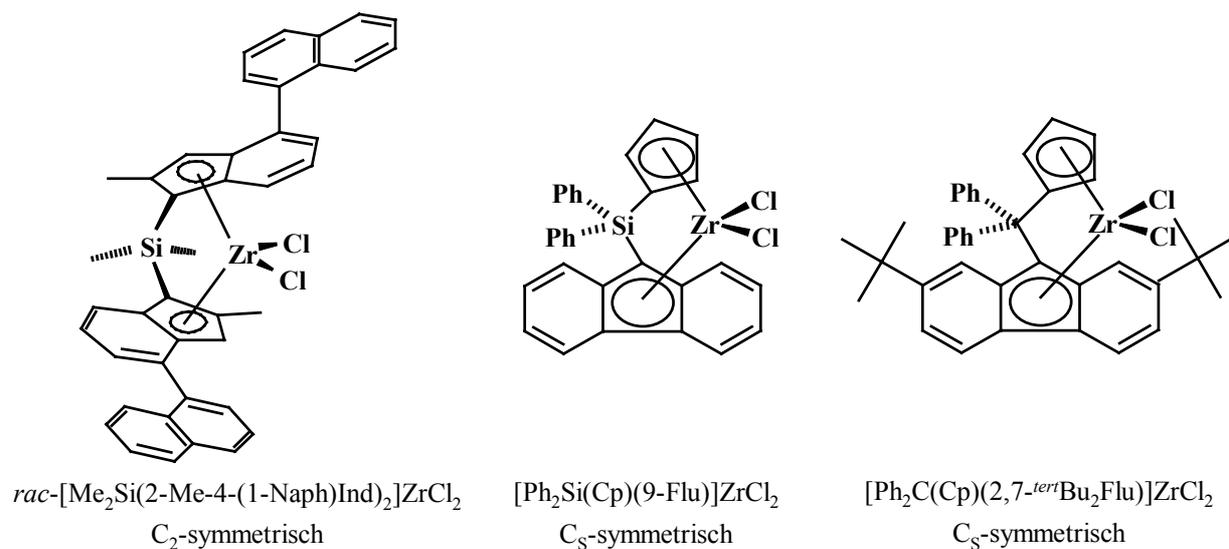
A	Aktivität
$A_0$	präexponentieller Faktor
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
Al/Ti	Stoffmengenverhältnis Aluminium zu Titan
Al/Zr	Stoffmengenverhältnis Aluminium zu Zirconium
$Al_{\text{gesamt}}/Zr$	Stoffmengenverhältnis geträgerten und nicht geträgerten Aluminiums zu Zirconium
$Al_{\text{geträgert}}/Zr$	Stoffmengenverhältnis geträgerten Aluminiums zu Zirconium
Bu	Butyl
BASF	Badische Anilin und Sodafabriken AG
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
Bz	Benzyl
$c_{\text{Ethen}}$	Ethenkonzentration
$c_{\text{Monomer}}$	Monomerkonzentration
$c_{\text{Propen}}$	Propenkonzentration
Cp	Cyclopentadienyl
D	Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Knudsen}}$	Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion
$d_{\text{Pore}}$	Porendurchmesser
$\Delta H^\circ$	Schmelzenthalpie
$\delta$	chemische Verschiebung bezogen auf Trimethylsilan
$E_a$	Aktivierungsenergie
Et	Ethyl
EPDM	Ethen/Propen/Dien-Terpolymer
Flu	Fluorenyl
Ind	Indenyl
iPP	isotaktisches Polypropen
J	Fluss
$\bar{\lambda}$	mittlere freie Weglänge
M	Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl

m	<i>meso</i>
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
$M_w/M_n$	Molmassenverteilung
$M_\eta$	Viskositätsmittel der Molmasse
Naph	Naphthyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
Ph	Phenyl
PE	Polyethen
PET	Polyethylenterphthalat
PP	Polypropen
ppm	parts per million (Einheit der chemischen Verschiebung $\delta$ )
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
R	Gaskonstante $8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$R^2$	Korrelationskoeffizient der Regressionsgleichung
r	<i>racemisch</i>
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
$\text{SiO}_2/\text{MAO}$	auf Silica (Kieselgel) getragertes Methylaluminoxan
sPP	syndiotaktisches Polypropen
T	Temperatur
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_p$	Polymerisationstemperatur
$t_p$	Polymerisationszeit
U	Umdrehungen
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering (Röntgenweitwinkelstreuung)
$\bar{w}$	mittlere Geschwindigkeit

### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Polymerisation von Propen mit heterogenisierten Metallocen/Methylaluminoxankatalysatoren und ermöglicht eine Einschätzung, welche Polymere bei Einsatz der verwendeten Zirconocene und Polymerisationsverfahren in technischen Prozessen erhalten werden könnten. Schwerpunkt dieser Untersuchungen bildet die Evaluierung, wie stark sich die Trägerung der Metallocene und die durchgeführten Polymerisationsverfahren auf die Aktivitäten und Eigenschaften der Produkte auswirken<sup>1</sup>.

Die in dieser Arbeit verwendeten Zirconocene sind in Abbildung 3-1 dargestellt.



**Abbildung 3-1**     *In verschiedenen Polymerisationsverfahren eingesetzte Zirconocene*

Die Auswirkungen der Heterogenisierung auf die Polymerisation sind im Falle der drei untersuchten Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme ähnlich. Verglichen mit nicht geträgerten Systemen führt die Heterogenisierung auf  $SiO_2/MAO$  zu einer Verringerung der Aktivitäten. Dieser Unterschied ist im Falle der Herstellung isotaktischen Polypropens mit  $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2/MAO$  wesentlich größer als bei der Bildung syndiotaktischen Polypropens mit  $[Ph_2C(Cp)(2,7-^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$ . Die geträgerten Metallocene zeigen eine höhere thermische Stabilität, insbesondere bei der Polymerisation in der Gasphase.

Durch Vergleich der Polymerisationsaktivitäten sowie der Produkteigenschaften wie Molmasse, Mikrostruktur, Schmelztemperatur, Kristallinität, Modifikation und Morphologie können aufgrund der so einheitlich wie möglich gewählten Versuchsbedingungen erstmalig alle technisch relevanten Polymerisationsverfahren miteinander verglichen werden. Tabelle 3-1 fasst die Ergebnisse der Polymerisationen und der Polymeranalytik zusammen<sup>2</sup>. Die mittels geträgerter Zirconocene hergestellten Polymere unterscheiden sich bezüglich

chemischer Eigenschaften wie der Mikrostruktur nur geringfügig von den mit Hilfe löslicher Metallocene erhaltenen Produkte, trotzdem liegen signifikante Unterschiede bei physikalischen Eigenschaften wie der Molmasse vor.

**Tabelle 3-1** Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO (isotaktisches Polypropen) und [Ph<sub>2</sub>Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO (syndiotaktisches Polypropen)

	<i>Lösung</i>		<i>Masse</i>		<i>Slurry</i>		<i>Slurry-Masse</i>		<i>Gasphase</i>	
	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>
<b>Produktivität</b>	+++	++	+++	+	+	++	+	+	++	++
<b>Abtrennung des Lösungsmittels</b>	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+
<b>Reactor fouling</b>	-	-	-	-	0	0	+	++	++	++
<b>Temperaturkontrolle</b>	+	0	+	+	+	+	+	++	+++	+++
<b>Mikrostruktur</b>	+++	+	+++	++	++	0	++	+	++	0
<b>Molmassen</b>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	0
<b>Morphologiekontrolle</b>	+	0	+	0	+	+	++	++	+++	+++

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

Bei den Verfahren mit Trägerfixierung des Metallocens tritt eine Limitierung des Stofftransports mittels Diffusion durch den laminaren Grenzfilm zwischen zwei Phasen auf. Da dieser Stofftransportprozess proportional zu  $T^{1/2}$  beschleunigt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch proportional mit  $e^{-1/T}$  wächst, verstärkt sich das Konzentrationsgefälle zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren bei den Verfahren mit Trägerung des Metallocens mit der Temperatur. Hierfür spricht das verstärkte Auftreten der 2,1-*meso*-Regiofehler bei der Bildung isotaktischen Polypropens unter Einsatz dieser Verfahren.

Die Molmassen der Polypropene nehmen stets in der Reihenfolge der Verfahren Slurry-Masse, Slurry, Gasphase ab, was parallel mit der Zunahme des Konzentrationsgefälles zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren einhergeht.

Die Kontrolle der Morphologie der hergestellten isotaktischen und syndiotaktischen Polypropene gelingt mit dem eingesetzten Katalysatormaterial hervorragend. Die in den

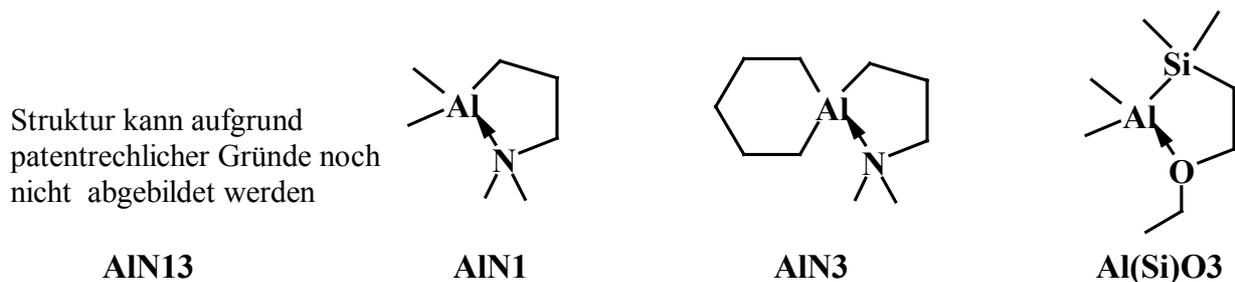
Prozessen mit Heterogenisierung des Katalysatorsystems hergestellten Polymere bestehen aus Partikeln, die bezüglich ihrer Form eine Replikation des Trägermaterials darstellen<sup>3</sup>.

Mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  konnte das unter diesen Bedingungen bis heute mit Abstand am höchsten syndiotaktische Polypropen (Anteil der rrrr-Pentade: 97 %) hergestellt werden. Die mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  nach seiner indirekten Trägerung auf  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  erzielten Aktivitäten und Stereoselektivitäten stellen die höchsten jemals bei der Herstellung syndiotaktischen Polypropens erreichten Werte dar (siehe Tabelle 3-2).

**Tabelle 3-2** Übersicht über die mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  bei der Polymerisation von Propen in Lösung und in Slurry erzielten Ergebnisse

		Polymerisationstemperatur $T_P$					
		Verfahren	0 °C	15 °C	30 °C	45 °C	60 °C
Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}$ ]	Lösung		870	1530	2010	2590	3980
	Slurry		130	650	1400	2600	3920
rrrr [ %]	Lösung		97.0	94.4	89.3	88.5	85.1
	Slurry		96.2	92.2	90.5	88.2	83.6
Schmelztemperatur $T_m$ [ °C]	Lösung		149.0	143.3	137.1	134.5	122.5
	Slurry		146.3	139.4	135.6	129.4	121.5
$M_n$ [g/mol]	Lösung		670000	606000	434000	327000	183000
	Slurry		385000	326000	258000	152000	103000

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden neue donatoratomstabilisierte Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren zur Homopolymerisation von Propen und Ethen mit der Übergangsmetallkomponente Titan-tetrachlorid untersucht.



**Abbildung 3-2** Donoratomstabilisierte Aluminiumalkyle

Die in diesen Aluminiumalkylen enthaltenen Heteroatome führen zu einer intramolekularen koordinativen Donor→Akzeptor-Bindung unter Ausbildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Chelatrings, so dass die Verbindungen koordinativ abgesättigt sind (siehe Abbildung 3-2).

Die Trägerung einer Katalysatorkomponente auf Magnesiumdichlorid führte zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung. Die höchsten Werte wurden bei Einsatz gelöster donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle in Kombination mit dem Ziegler-Natta-Katalysator  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  erhalten. In dieser Arbeit gelang erstmals die Polymerisation von Propen unter Einsatz der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle<sup>4</sup>. Die in Anwesenheit donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle erzielten Ergebnisse übertreffen die unter den gleichen Bedingungen mit dem kommerziell erhältlichen und in der Technik weit verbreiteten Triethylaluminium beobachteten Resultate (siehe Tabelle 3-3).

**Tabelle 3-3** *Aktivitäten und Produkteigenschaften der bei 45 °C mit  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  und gelösten Aluminiumalkylen hergestellten Polypropene, Al/Ti = 5*

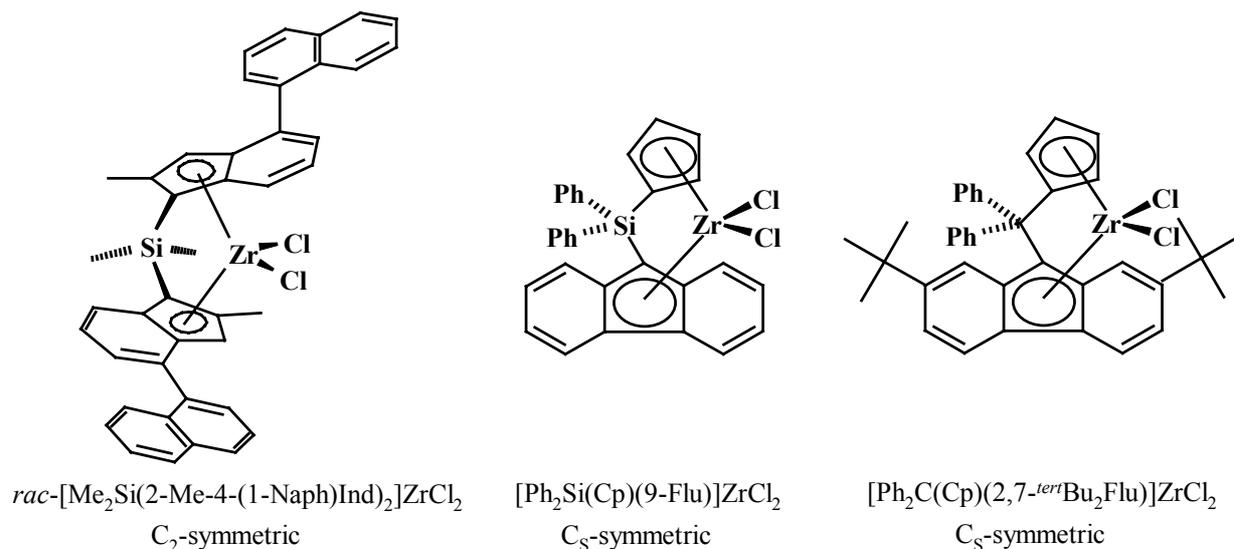
Aluminiumalkyl	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}$ ]	$T_m$ [ °C]	mmmm [ %]	$M_n$ [g/mol]
<b>AlEt<sub>3</sub></b>	340	153.8	44.0	215000
<b>AlN1</b>	315	155.8	37.9	475000
<b>AlN13</b>	455	154.4	45.5	521000
<b>AlN3 (Dimer)</b>	105	154.2	39.1	635000
<b>Al(Si)O3</b>	45	156.7	47.4	416000

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die cokatalytische Leistung des AlN13, welche diejenige des AlEt<sub>3</sub> um 33 % übertrifft. Gleichzeitig führt die Donoratomfunktionalisierung des Cokatalysators zur Erhöhung der Stereoregularität und der Schmelztemperatur der Polymere. Dieses gilt für die meisten getesteten Cokatalysatoren. Die Molmassen der hergestellten Polypropene liegen durchweg in dem für ihre technische Verarbeitung wünschenswerten Bereich.

## 4 SUMMARY

The first part of this thesis deals about polymerization of propene with supported metallocene/MAO-catalysts. It enables to estimate to what extent the zirconocenes and polymerization procedures used can be applied to technical processes. Special emphasis was put on the investigation of the effects of the heterogenization and polymerization process on the activities and the product properties<sup>1</sup>.

The zirconocenes used in this work are shown in Figure 4-1.



**Figure 4-1**                      *Zirconocenes used in different polymerization processes*

When being supported all zirconocenes investigated in this work show similar effects on the polymerization behavior. Compared to non-supported catalyst systems the heterogenization on  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  causes a decrease of the activities. This difference in activities is in the case of the isospecific catalyst system  $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  much bigger than with the syndiospecific catalyst system  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Supported metallocenes show a higher thermal stability, especially in gas phase polymerizations.

By comparing activities and product properties such as molar mass, microstructure, melting temperature, crystallinity, modification and morphology all polymerization processes of technical relevance can be compared in the first time. For this reason all experimental conditions were chosen as uniform as possible. Table 4-1 summarizes the results of the polymerizations and the polymer analyses<sup>2</sup>. The polymers obtained by using supported zirconocenes differ slightly from the products of soluble metallocenes. However, there are significant differences in the physical properties, i. e. molar mass.

A limitation of the monomer transport by diffusion through the laminar border between two phases is taking place in the processes with heterogenization of the metallocene. This transport is accelerated by  $T^{1/2}$  while the reaction rate increases with  $e^{-1/T}$ . This enhances the difference of the concentration between the bulk phase of the reactor and the catalytically active centers in the case of the processes with supported metallocenes with increasing temperature. The elevated presence of 2,1-*meso*-regioirregularities in isotactic polymers produced by the processes slurry, slurry-bulk and gas phase can be explained by these facts.

**Table 4-1** Summary of the results obtained in the polymerisation of propene with *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO (isotactic polypropene) and [Ph<sub>2</sub>Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO (syndiotactic polypropene)

	<i>solution</i>		<i>bulk</i>		<i>slurry</i>		<i>slurry-bulk</i>		<i>gas phase</i>	
	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>	<i>iPP</i>	<i>sPP</i>
<b>productivity</b>	+++	++	+++	+	+	++	+	+	++	++
<b>removal of the solvent</b>	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+
<b>reactor fouling</b>	-	-	-	-	0	0	+	++	++	++
<b>temperature control</b>	+	0	+	+	+	+	+	++	+++	+++
<b>microstructure</b>	+++	+	+++	++	++	0	++	+	++	0
<b>molar masses</b>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	0
<b>morphology control</b>	+	0	+	0	+	+	++	++	+++	+++

+++ : superb, ++ : very good, + : good, 0 : satisfactory, - : unfavorably

The molar masses of the polypropenes decrease always in the order of the processes slurry-bulk, slurry, gas phase which goes parallel with an increase of the concentration gradient between the bulk phase of the reactor and the catalytically active centers on the SiO<sub>2</sub>/MAO particles.

The morphology of the isotactic and syndiotactic polypropenes can be controlled magnificently by the catalyst material used. The polymers produced in processes with heterogenization of the catalyst system consist of particles which are replications of the supporting material with respect to their shape<sup>3</sup>.

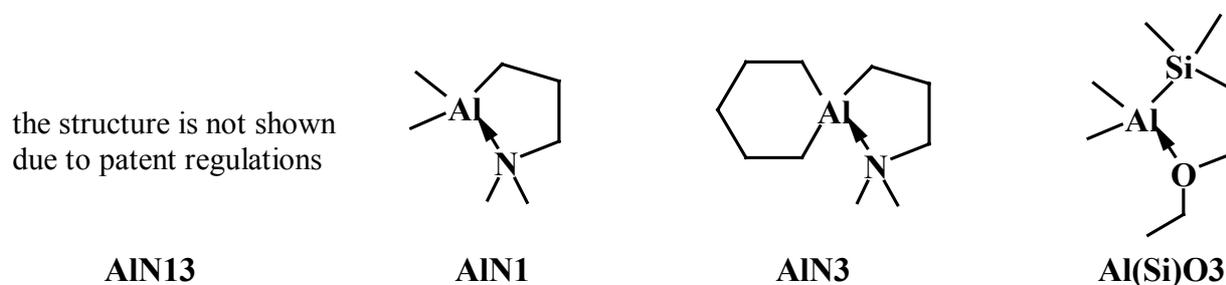
By using the catalyst system [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-*tert*Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO the highest syndiotactic polypropene (amount of rrrr-pentad: 97 %) could be produced in this work by far. The activities and stereoselectivities obtained by [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-*tert*Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub> after its

heterogenization on SiO<sub>2</sub>/MAO are the highest values ever reached in the production of syndiotactic polypropene (see Table 4-2).

**Table 4-2** Overview over the results obtained with  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}tert\text{-}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$  in the polymerization of propene in solution and in slurry

	process	polymerization temperature T <sub>P</sub>				
		0 °C	15 °C	30 °C	45 °C	60 °C
activity [kg <sub>PP</sub> /mol <sub>Zr</sub> · h · mol <sub>propene</sub> /l]	<i>solution</i>	870	1530	2010	2590	3980
	<i>slurry</i>	130	650	1400	2600	3920
rrrr [ %]	<i>solution</i>	97.0	94.4	89.3	88.5	85.1
	<i>slurry</i>	96.2	92.2	90.5	88.2	83.6
melting temperature T <sub>m</sub> [ °C]	<i>solution</i>	149.0	143.3	137.1	134.5	122.5
	<i>slurry</i>	146.3	139.4	135.6	129.4	121.5
M <sub>η</sub> [g/mol]	<i>solution</i>	670000	606000	434000	327000	183000
	<i>slurry</i>	385000	326000	258000	152000	103000

In the second part of this thesis new aluminium alkyls are studied in the homopolymerization of propene and ethene. The cocatalytic properties of these donoratomstabilized aluminium alkyls when being combined with the transition metal component titanium tetrachloride were the center of interest. The heteroatoms present in these aluminium alkyls form an intramolecular coordinative donor→acceptor bond and a five- or six-membered chelat ring is formed. This molecules are coordinatively saturated (see Figure 4-2).



**Figure 4-2** Donoratomstabilized aluminium alkyls

An huge increase of the activities was reached by supporting of one catalyst component on magnesium dichloride. The best results were obtained by using the aluminium alkyls in

solution in combination with the Ziegler-Natta-catalyst  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ . In this thesis the first polymerizations of propene were performed in the presence of these donoratomstabilized aluminium alkyls ever<sup>4</sup>. By using donoratomstabilized aluminium alkyls the results surpass the results which can be obtained with commercial triethylaluminium (see Table 4-3).

**Table 4-3** *Activities and product properties of the polypropenes produced with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  and dissolved aluminium alkyls at 45 °C, Al/Ti = 5*

aluminium alkyl	activity	$T_m$	mmmm	$M_\eta$
	[ $\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{propene}}/\text{l}$ ]	[ °C]	[ %]	[g/mol]
<b>AlEt<sub>3</sub></b>	340	153.8	44.0	215000
<b>AlN1</b>	315	155.8	37.9	475000
<b>AlN13</b>	455	154.4	45.5	521000
<b>AlN3 (Dimer)</b>	105	154.2	39.1	635000
<b>Al(Si)O3</b>	45	156.7	47.4	416000

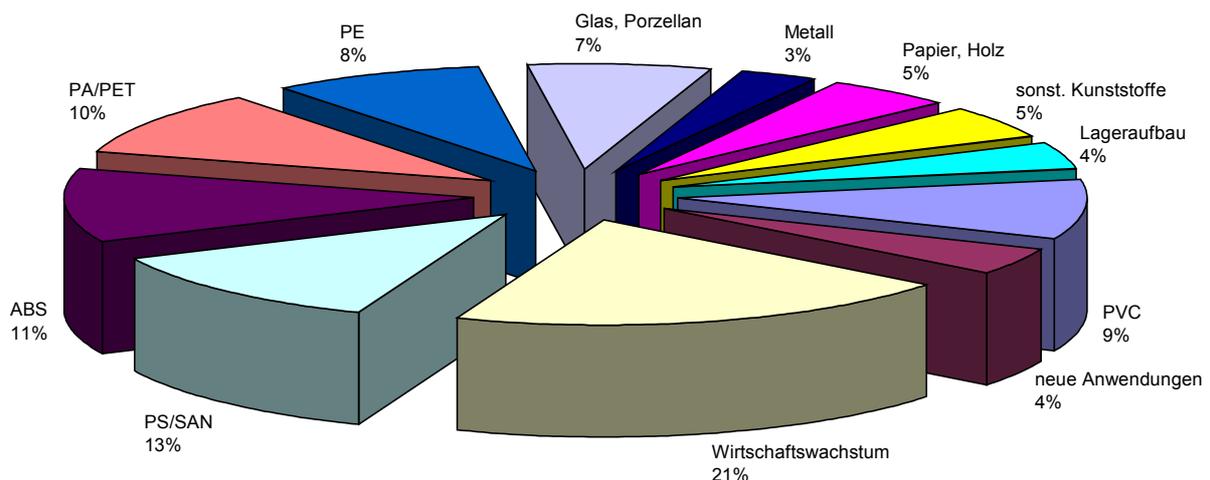
AlN13 showed itself to be an excellent cocatalyst because it exceeds the performance of AlEt<sub>3</sub> with 33 %. An increase of the stereoregularity and the melting temperature of the polymers is taking place at the same time with AlN13 and most of the other cocatalysts tested in this work. The molar masses of the polypropenes are found to be in the range of interest with respect to their technical processing.

## 5 EINLEITUNG

### 5.1 Polypropylen

#### 5.1.1 Industrielle Produktion

Die Produktion von Poly-1-alkenen wie Polyethen und Polypropylen sowie deren Copolymeren befindet sich aufgrund ihrer herausragenden Produkteigenschaften in einem kontinuierlichen und starken Wachstum<sup>5</sup>. Der weltweite Verbrauch an Polypropylen betrug 1999 26.5 Mio. t und das jährliche Wachstum wird bis zur Mitte des nächsten Jahrzehnts ca. 6 Prozent betragen. Zu den etablierten Anwendungen gehören Verpackungsmaterialien, Folien, Fasern, Verbraucherprodukte und Bauteile für die Automobil- und Elektroindustrie<sup>6</sup>. Das niedrige Preisniveau führt zu Selektionsprozessen unter den Produzenten und erhöht gleichzeitig den Substitutionsdruck auf andere höherpreisige Materialien durch die sogenannten Commodities, deren Eigenschaften sich immer stärker für die jeweilige Anwendung maßschneidern lassen. Zeitgleich findet ein ungebremses Mengenwachstum der makromolekularen Werkstoffe statt, da sowohl Hochleistungs- als auch Massenkunststoffe andere Materialien verdrängen. Die Substitution von Polymeren und anderen Werkstoffen wird anhand des Polypropylen sehr deutlich. Von den ca. 2 Mio. t Verbrauchswachstum, die zwischen 1993 und 1998 beobachtet wurden, sind gemäß Abbildung 5-1 80 Prozent auf die Verdrängung anderer Materialien zurückzuführen<sup>7</sup>.



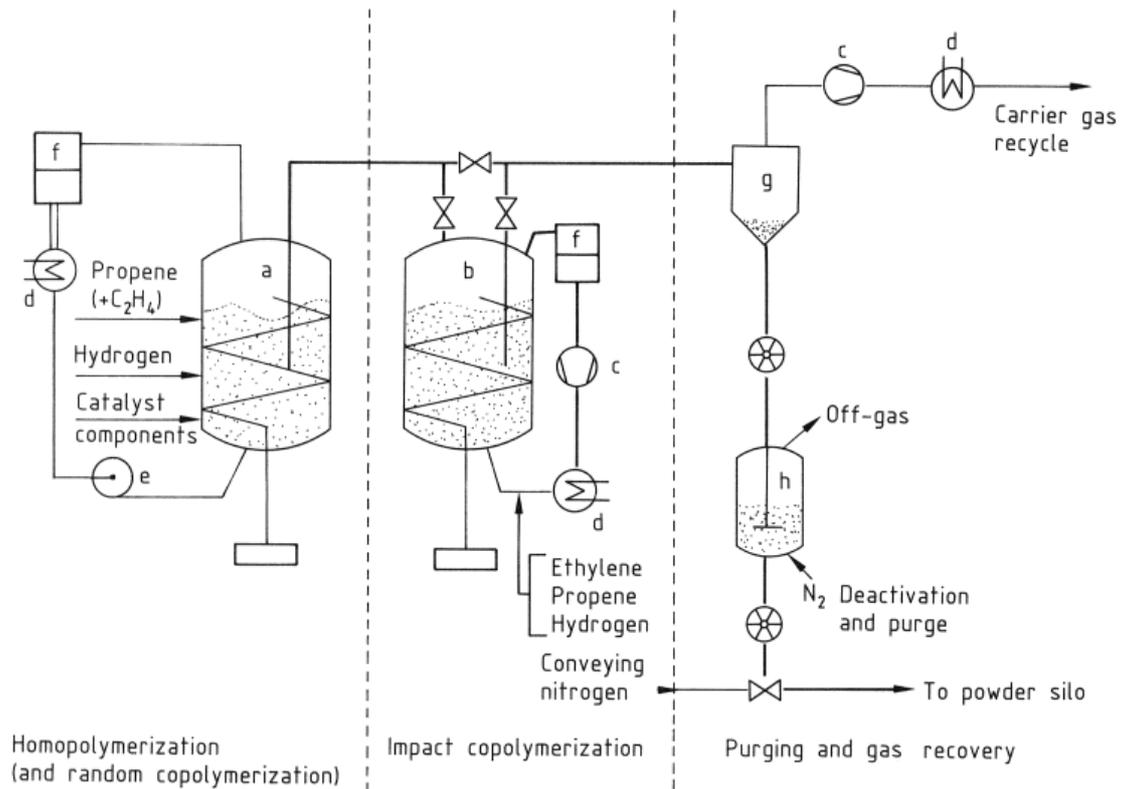
**Abbildung 5-1** Ursachen des Verbrauchswachstums 1993 bis 1998 von Polypropylen in Westeuropa (Gesamt 1.95 Mio. t)

Die Polymerisationstechnologie zur industriellen Produktion des Polypropens besteht in Mehrstufenprozessen und ist ausschließlich auf heterogen katalysierte Reaktionen ausgelegt<sup>8</sup>. In jedem Reaktor können unterschiedliche Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Monomierzusammensetzung) eingestellt werden, so dass sich die Polymereigenschaften und Morphologien in situ variieren lassen. Das Hauptprodukt, das dieser Polymerisationstechnologie entstammt, ist das Impact-Polypropen. In der ersten Polymerisationsstufe wird isotaktisches Polypropen auf dem Katalysator produziert. In einem zweiten Schritt wird dann auf dieser Polymermatrix eine weitere Polymerschicht, bestehend aus einem Homo- oder Copolymer, erzeugt<sup>9,10</sup>. Vier Polymerisationsprozesse werden großtechnisch zur Propenpolymerisation genutzt:

- Montell-Spheripol-Prozess<sup>11</sup>
- BASF-Novolen-Prozess<sup>12,13</sup>
- Amoco-Chisso-Prozess<sup>14</sup>
- Unipol-Shell-Fließbettprozess<sup>15</sup>

Da der BASF-Novolen-Prozess immer mehr an Bedeutung gewinnt und dem in dieser Arbeit überwiegend eingesetzten Polymerisationsverfahren am meisten ähnelt, soll er an dieser Stelle genauer vorgestellt werden.

Beim BASF-Novolen-Prozess (Abbildung 5-2) wird mit zwei hintereinandergeschalteten Kesseln gearbeitet, bei denen es sich um gerührte vertikale Gasphasen-Reaktoren handelt. Der erste Kessel wird bei einer Temperatur von 80 °C und Monomergasdrücken von 20 bis 35 bar ausschließlich zur Homopolymerisation betrieben. Das Propen wird dem Reaktor in flüssigem Zustand zugeführt, wobei der Verdampfungs- und der Expansionsprozess des Gases als Kühlung der exothermen Polymerisationsreaktion dient. Polymer und nicht verbrauchtes Propen werden kontinuierlich aus dem Reaktor in einem Zyklon aufgefangen. Der im entstandenen Homopolymer enthaltene Katalysator wird entweder deaktiviert oder im zweiten Gasphasenreaktor zum Impact-Copolymer weiterpolymerisiert. Hierfür werden mildere Polymerisationsbedingungen gewählt, und zwar eine Temperatur von 60 °C und Monomergasdrücke von 10 bis 25 bar. Unverbrauchtes Monomergas beider Polymerisationsreaktoren wird kondensiert, gereinigt und den Reaktoren erneut zugeführt. Zur Aufarbeitung werden die Polymerpartikel über einen Zyklon in einen Kessel geführt, in dem der Katalysator deaktiviert und mittels eines Stickstoffstromes restliches Monomergas aus dem Produkt gespült wird.



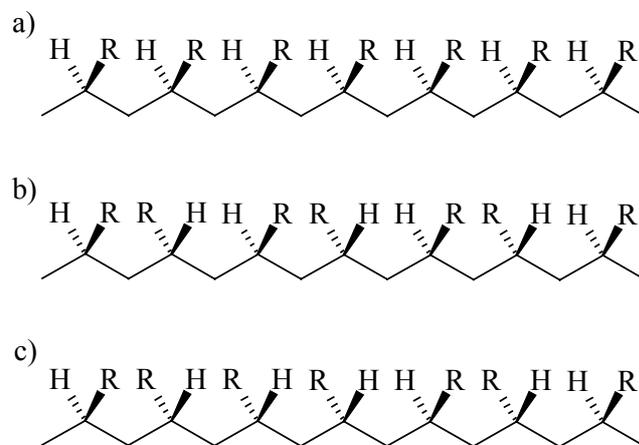
**Abbildung 5-2** BASF-Novolen-Prozess<sup>13,14</sup>

a) erster Reaktor, b) zweiter Reaktor, c) Kühlkreis-Kompressor, d) Kühler/Kondensator, e) Kühlkreispumpe, f) Filter, g) Zyklon, h) Produktentgasungsbehälter

### 5.1.2 Geschichte und Entwicklung stereospezifischer geträgerter Katalysatoren

1953 gelang Karl Ziegler die Ethenpolymerisation mit dem System Titan-tetrachlorid/Triethylaluminiumchlorid bei Raumtemperatur und Normaldruck<sup>16,17</sup>. Das von Ziegler hergestellte Polyethen besitzt aufgrund seiner linearen Struktur eine höhere Dichte (HDPE = **h**igh **d**ensity **p**olyethylene) als das bis dahin bekannte LDPE (LDPE = **l**ow **d**ensity **p**olyethylene), das bei der ICI unter hohen Drücken und Temperaturen radikalisch polymerisiert wurde. Seit 1956 wird HDPE großtechnisch hergestellt (Mülheimer Normaldruckverfahren).

Natta konnte wenige Monate nach Zieglers Erfindung das 1-Alken Propen mit Hilfe des Ziegler-Katalysators polymerisieren, was nach dem ICI-Verfahren nicht möglich ist. Dabei entdeckte er, dass zwei unterschiedliche Produkte gebildet werden<sup>18</sup>. Er erkannte, dass die wachsartigen und kristallinen Produkte Polypropene unterschiedlicher Kettenstruktur sind. Bei der Polymerisation von 1-Alkenen werden chirale Kohlenstoffatome in den Polymerketten gebildet. Prinzipiell sind drei unterschiedliche Kettenstrukturen möglich. Natta führte für diese sich in der Abfolge der relativen Konfiguration an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen unterscheidenden Polymerstrukturen die Begriffe isotaktisch, syndiotaktisch und ataktisch ein<sup>19</sup> (Abbildung 5-3).



**Abbildung 5-3** Mikrostrukturen von Poly-1-alkenen: a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) ataktisch

Karl Ziegler<sup>20</sup> und Giulio Natta<sup>21</sup> erhielten 1963 für ihre richtungsweisenden Arbeiten den Nobelpreis für Chemie.

Neben Ethen- und Propenhomopolymeren lassen sich auch Copolymere von Ethen und 1-Alkenen oder Copolymere dieser untereinander darstellen<sup>22</sup>. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden im Hinblick auf Aktivität und Stereoselektivität stetig verbessert<sup>23</sup>.

Die Katalysatorsysteme zur Polymerisation von 1-Alkenen werden mittlerweile in sechs Generationen unterteilt<sup>24</sup>. Wie Tabelle 5-1 zu entnehmen ist, fand in den letzten Jahrzehnten ein kontinuierlicher Verbesserungsprozess statt, bei dem bis zur fünften Generation vor allem die Oberflächen der geträgerten Katalysatoren vergrößert wurden und der Anteil aspezifisch arbeitender Zentren verringert wurde<sup>25,26</sup>.

Die Entdeckung des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO) von Kaminsky und Sinn führte zu einer Erhöhung der Produktivitäten sowie der Produktvielfalt um mehrere Größenordnungen<sup>27</sup>.

**Tabelle 5-1**      *Übersicht über die Katalysatorgenerationen zur Polymerisation von Propen*

Generation	Zusammensetzung	Produktivität <sup>a</sup> [kg <sub>PP</sub> /g <sub>Katalysator</sub> ]	Isotaxie Index	Morphologie- kontrolle	Prozess- anforderungen
1.	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> 0.33AlCl <sub>3</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	0.8-1.2	90-94	nicht möglich	Entaschen, Entfernung ataktischer Anteile
2.	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	3-5 (10-15)	94-97	möglich	Entaschen
3.	TiCl <sub>4</sub> /Ester/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> /Ester	5-10 (15-30)	90-95	möglich	Entfernung ataktischer Anteile
4.	TiCl <sub>4</sub> /Diester/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub> /Silane	10-25 (30-60)	95-99	möglich	
5.	TiCl <sub>4</sub> /Diether/MgCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>3</sub>	25-35 (70-120)	95-99	möglich	
6.	Zirconocene + Methylaluminoxan	5000-9000 <sup>b</sup>	90-99	in Entwicklung	

<sup>a</sup> Polymerisation: Hexan-Slurry, 70 °C, 7 bar Propen, 4 h, H<sub>2</sub> zur Molmassenkontrolle (Werte in Klammern entstammen von Polymerisationen in Masse, 2 h, 70 °C, H<sub>2</sub>)

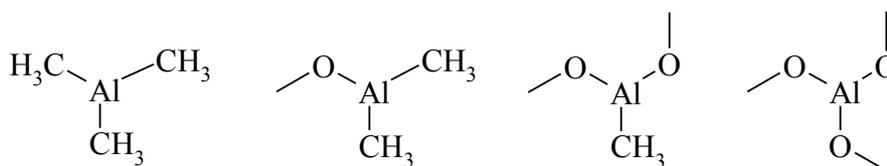
<sup>b</sup> bezogen auf mol<sub>Zr</sub> und 1 h

### 5.1.2.1 Der Cokatalysator Methylaluminoxan

Kaminsky<sup>28</sup> und Sinn gelang 1975 der Durchbruch auf dem Gebiet der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse im Hinblick auf deren industrielle Nutzung. Sie konnten die Aktivität der Ethenpolymerisation mit dem Metallocen Cp<sub>2</sub>Zr(Me)<sub>2</sub>, das durch den Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) aktiviert wurde, um ein Mehrfaches im Vergleich zu den bis dahin bekannten aktivsten Ziegler-Natta-Katalysatoren steigern. Das MAO bildete sich aus Trimethylaluminium durch die Zugabe größerer Wassermengen. Die Polymerisationsversuche mit Propen führten mit diesem Katalysatorsystem zu ataktischen Oligomeren<sup>29</sup>.

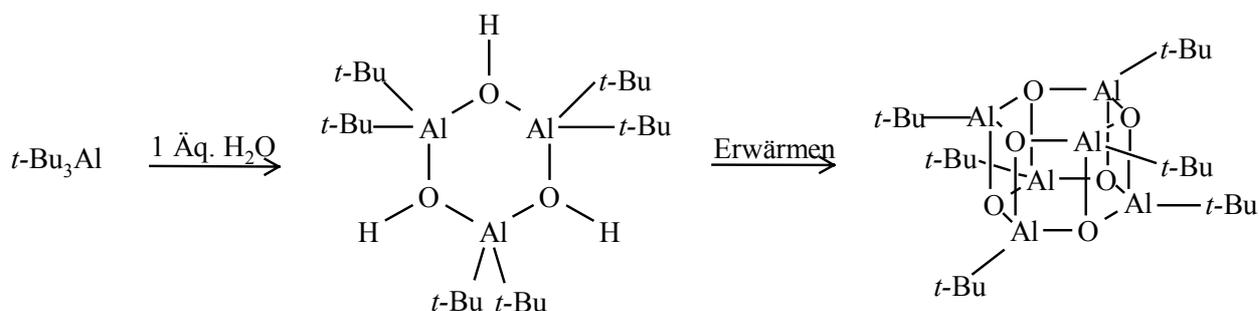
MAO lässt sich durch die partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium mit einfachen hydratisierenden Salzen wie CuSO<sub>4</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> \* 18 H<sub>2</sub>O oder durch kontrollierte Reaktion von AlMe<sub>3</sub> mit Eis herstellen<sup>30,31,32</sup>. Trotz umfangreicher

Untersuchungen konnte die komplexe Struktur des MAO bis heute nicht geklärt werden<sup>33</sup>. In Lösung erschweren dynamische Prozesse wie Assoziations- und Dissoziationsreaktionen von Strukturelementen die Strukturaufklärung. Nach heutigem Kenntnisstand besteht MAO aus einer Mischung von oligomeren  $[-Al-(CH_3)-O-]_n$ -Einheiten ( $n = 8-20$ ) mit mittleren Molmassen von 900-1300 g/mol. In Abbildung 5-4 sind die Strukturelemente gezeigt, aus denen sich das MAO zusammensetzt.



**Abbildung 5-4** Strukturelemente des MAO

Cluster werden als mögliche Strukturen für das MAO diskutiert. Barron konnte für das *tert*-Butylaluminoxan Clusterstrukturen isolieren und charakterisieren (Abbildung 5-5)<sup>34,35</sup>.



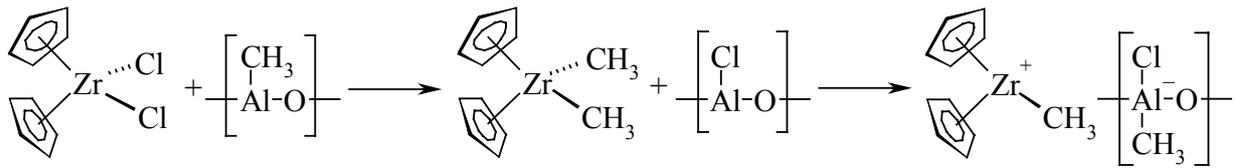
**Abbildung 5-5** Strukturen von Trimeren und Hexameren des *tert*-Butylaluminoxans

Es ist zu beachten, dass das MAO, bedingt durch die Synthese und Alterungsreaktionen, immer auch TMA enthält. Dieses wirkt sich negativ auf die Aktivität und die Molmassen bei der Ethenpolymerisation aus<sup>36</sup>. Eine Erklärung hierfür ist, dass das  $AlMe_3$  als Kettenübertragungsreagenz wirken kann<sup>37</sup>.

Sowohl der Mechanismus der metallocenkatalysierten 1-Alkenpolymerisation als auch die Struktur der aktiven Zentren ist trotz umfangreicher Untersuchungen bisher nicht vollständig aufgeklärt.

Die Aktivierung der Metallocendichloride mit Methylaluminoxan führt zu extrem aktiven Systemen für die Polymerisation von 1-Alkenen.

Bei Reaktion des Metallocendichlorids mit MAO entsteht durch zweifache Methylierung ein Dimethyl-Komplex. Danach wird durch Methylanionabstraktion ein Metallocenmethyl-Kation gebildet (Abbildung 5-6), welches allgemein als aktive Spezies angesehen wird<sup>38,39,40</sup>.



**Abbildung 5-6** Aktivierung des Metallocendichlorids durch den Cokatalysator MAO

Es wird angenommen, dass das Metallocenmethyl-Kation und das MAO in einem Gleichgewicht aus Kontaktionenpaar und solvatisiertem Ionenpaar (aktive Spezies) vorliegen<sup>41</sup>.

Hinweise auf eine kationische aktive Spezies kamen von Jordan<sup>42,43</sup>. Er konnte  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3 \cdot \text{THF}]^-$ - und  $[\text{Cp}_2\text{ZrBz} \cdot \text{THF}]^+$ -Kationen isolieren, die ohne weitere Aktivierung polymerisationsaktiv sind. Als schwach koordinierende Gegenionen setzte Jordan Tetra(phenyl)borat  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  ein. Der Einsatz von Boraten als Gegenionen wurde mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  von Hlatky, Upton und Turner<sup>44</sup> sowie mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  von Marks<sup>45</sup> weitergeführt, die hochaktive, MAO-freie Metallocenkatalysatoren für die Polymerisation von 1-Alkenen erhielten.

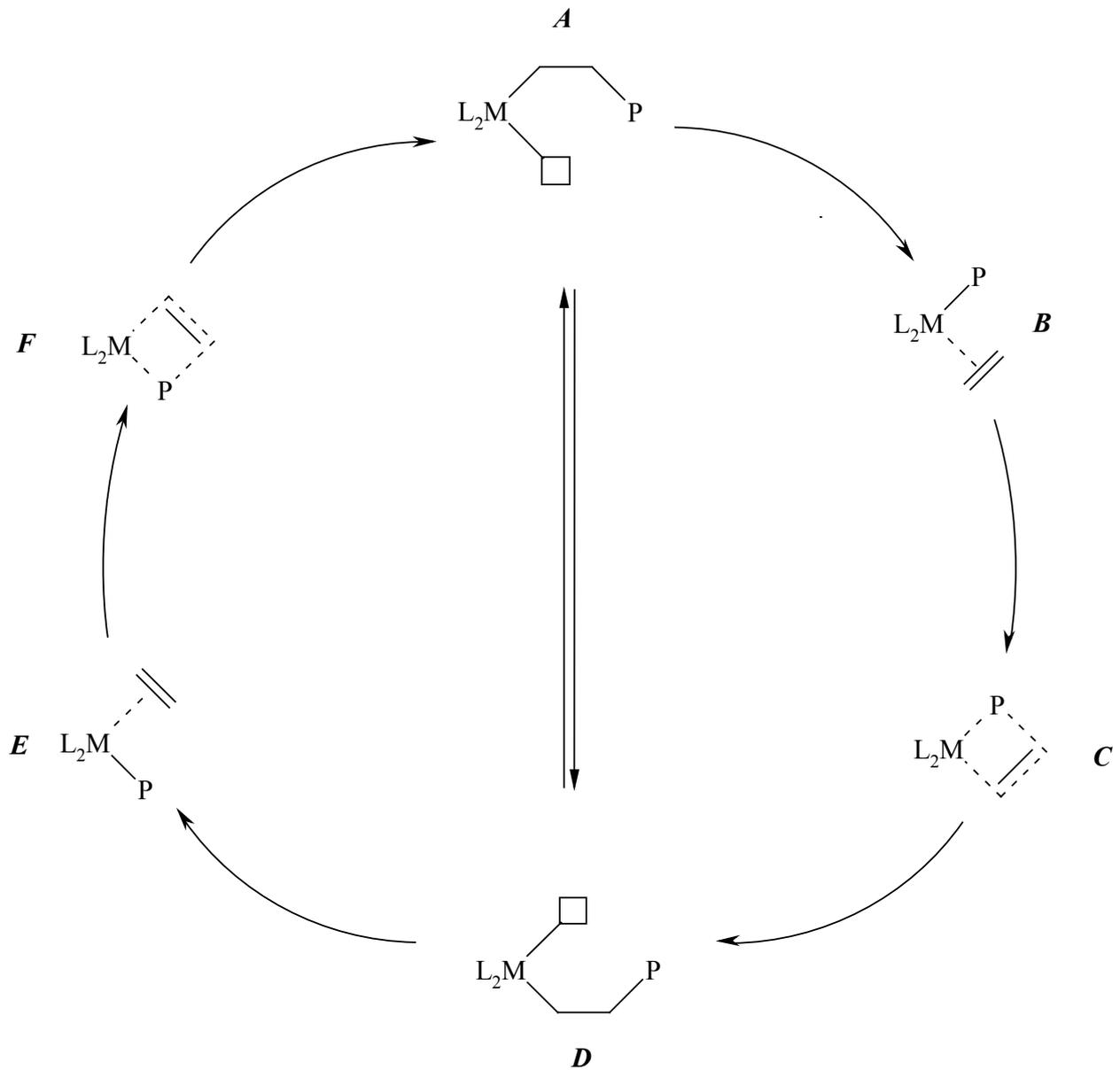
Die Balance der drei Fähigkeiten, Alkylierung des Metallatoms, Abstraktion einer Methylgruppe und Stabilisierung des generierten Metallocenmethyl-Kations ohne mit diesem zu reagieren, machen das MAO zu einem einzigartigen Instrument und dem Cokatalysator der Wahl zur Aktivierung von Metallocenen.

Obwohl der Gebrauch des MAO den entscheidenden Durchbruch herbeiführte, birgt diese Methode der Aktivierung von Metallocen noch Verbesserungspotenzial in sich. Zum einen muss das MAO in einem sehr großen stöchiometrischen Überschuss eingesetzt werden. Er liegt im Bereich einiger Hundert bis mehr als Zehntausend Äquivalente des Metallocens. Daher ist der Gebrauch des MAO verhältnismäßig teuer. Des Weiteren ist das MAO aufgrund des hohen Gehalts an Al-C-Bindungen pyrophor und reagiert heftig mit Luft und Wasser. Zudem ist das MAO die Mischung verschiedener Moleküle, so dass es schwierig ist, MAO gleicher Zusammensetzung und Eigenschaften mit jeder Synthese zu erhalten.

### 5.1.2.2 Mechanismus der Metallocenkatalyse

Die aktive Spezies ist mit 14 Valenzelektronen elektronisch ungesättigt und hochreaktiv gegenüber Lewis-Basen. Neben der Methylierung des Metallocendichlorids und der Bildung der aktiven Spezies durch Methylabstraktion fungiert das MAO auch als Scavenger (engl.: Straßenkehrer oder Dreckfänger), indem es Verunreinigungen abfängt. Ein 1-Alken kann das

MAO-Anion von seiner Koordinationsstelle verdrängen und einen  $\pi$ -Komplex mit dem Metallzentrum ausbilden. Nach dem von Cossée<sup>46,47</sup> und Arlmann ursprünglich für die heterogene Ziegler-Natta-Katalyse postulierten Mechanismus, der für die Metallocenkatalyse allgemein akzeptiert ist, wird das 1-Alken über einen viergliedrigen Übergangszustand in die Metall-Kohlenstoffbindung inseriert.

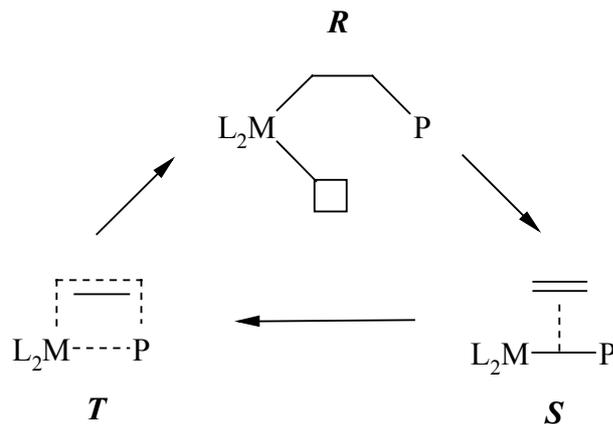


**Abbildung 5-7** *Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung: Polymerkette wandert bei jeder Insertion (Reaktionsfolge A-B-C-D-E-F-A), Isomerisierung zwischen zwei Insertionen (Reaktionsfolge A-B-C-D-A oder A-D-E-F-A), P=Polymerkette, □ = freie Koordinationsstelle*

Man stellt sich vor, dass die Polymerkette bei jeder Insertion wandert. Gemäß Abbildung 5-7 entsteht immer dort, wo sich die Polymerkette befand, eine freie Koordinationsstelle. Zwischen den Insertionen kann es auch zu einer Rückisomerisierung kommen oder die

Polymerkette kann auch immer auf einer Seite bleiben<sup>48,49,50</sup>. Der  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+$ -Komplex stabilisiert sich während der Etheninsertion über eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung<sup>51</sup>. Das gebildete Zirconocenpropyl-Kation stabilisiert sich über  $\gamma$ -agostische oder die energetisch noch günstigeren  $\beta$ -agostischen Wechselwirkungen<sup>52</sup>.

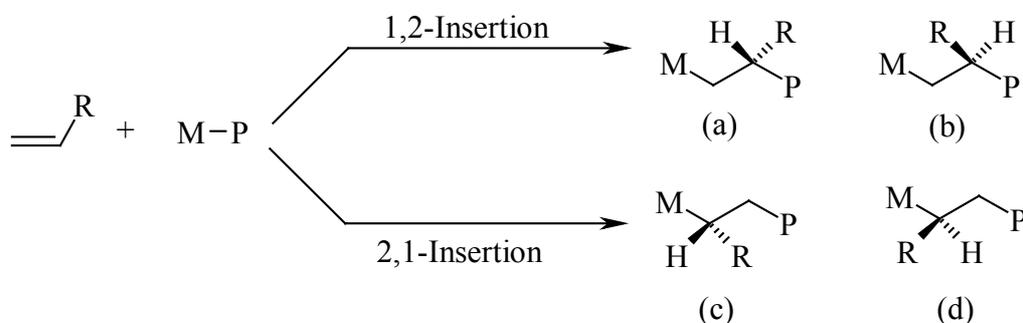
Ziegler untersuchte die Etheninsertion beim Ethylzirconiumkation und kam zum Ergebnis, dass diese nur von der Rückseite erfolgen kann (Abbildung 5-8)<sup>53</sup>.



**Abbildung 5-8** Insertionsmechanismus ohne Kettenwanderung mit Angriff des 1-Alkens von der Rückseite der Polymerkette (Reaktionsfolge R-S-T-R), P=Polymerkette,  $\square$  = freie Koordinationsstelle

### 5.1.2.3 Stereochemie der Metallocenkatalyse

Die Polymerisation von Propen mittels Metallocenkatalysatoren ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Für eine umfassende Übersicht über dieses Gebiet wird auf ausgewählte Literatur verwiesen<sup>54,55</sup>. Ein prochirales 1-Alken kann in eine wachsende Polymerkette in vier unterschiedlichen Orientierungen insertieren (Abbildung 5-9). Dabei können zwei Enantiomerenpaare unterschiedlicher Konstitution (a)/(b) und (c)/(d) gebildet werden.

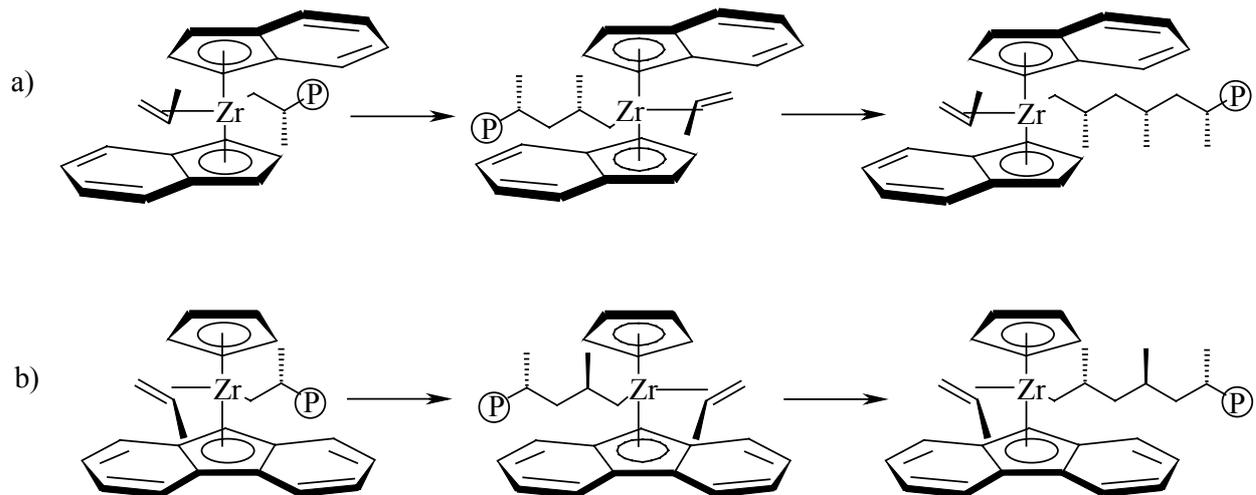


**Abbildung 5-9** Mögliche Orientierungen von 1-Alkenen bei primärer (1,2-) und sekundärer (2,1-) Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung

Die 1,2-Insertion des Monomers ist energetisch gegenüber der 2,1-Insertion bei der homogenen Propenpolymerisation deutlich begünstigt<sup>56</sup>. Deshalb verläuft die Metallocenkatalyse hoch regioselektiv über 1,2-Insertionen. Die Zahl der sekundären Insertionen nimmt mit der Temperatur zu. Folgeinsertionen nach 2,1-Insertionen sind kinetisch stark gehemmt<sup>57</sup>. Für das Zustandekommen von Tetramethylensequenzen (1,3-insertierte Einheiten) in Polypropenen werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Kaminsky und Soga führen diese auf eine 2,1-Insertion, gefolgt von einer 1,3-Insertion des Propens unter Wasserstofftransfer von der Methylgruppe an die Methingruppe zurück<sup>58</sup>. Zambelli erklärt diese Regioirregularitäten ebenfalls mit einer 2,1-Insertion, auf die ein Isomerisierungsschritt folgt<sup>59</sup>. Chien und Rieger führen die Tetramethylensequenzen ebenfalls auf keine direkte 1,3-Insertion zurück. Sie schlugen vor, dass der 1,3-Einbau von Propen nicht durch Isomerisierung einer regioirregulären Einheit am Katalysator erfolgt, sondern als Folge einer Sequenz aus  $\beta$ -Hydrideliminierung eines Methylwasserstoffatoms und anschließender Insertion der Vinyl-Endgruppe in die Zr-H-Bindung<sup>60</sup>.

Zwei Mechanismen werden für die Stereokontrolle der wachsenden Polymerkette diskutiert (siehe Abbildung 7-21). Beim "*chain end control*"-Mechanismus ist die Konfiguration des zuletzt in die Polymerkette insertierten Monomers für die Stereokontrolle verantwortlich, während beim "*catalytic*" oder "*enantiomorphic site control*"-Mechanismus die Orientierung des insertierenden 1-Alkens von der Struktur (Chiralität) des aktiven Zentrums gesteuert wird<sup>61,62</sup>. Durch Analyse der in <sup>13</sup>C NMR-Spektren erkennbaren Fehlinsertionen können beide Mechanismen voneinander unterschieden werden: Bei Kettenendkontrolle entstehen Stereoblockstrukturen, während bei Katalysatorkontrolle Triadenfehler auftreten.

Die Stereospezifität basiert auf den Energieunterschieden zwischen den diastereomeren Übergangszuständen, die bei Anlagerung des prochiralen 1-Alkens an einen chiralen Katalysator möglich sind. Die Stereospezifität ist folglich das Produkt unterschiedlicher Aktivierungsenergien und Reaktionsgeschwindigkeiten.



**Abbildung 5-10** *Enantiomorphie bei a) C<sub>2</sub>- und b) C<sub>5</sub>-symmetrischen Metallocenen. Die Verbrückung der Liganden ist der Übersicht halber nicht mit eingezeichnet.*

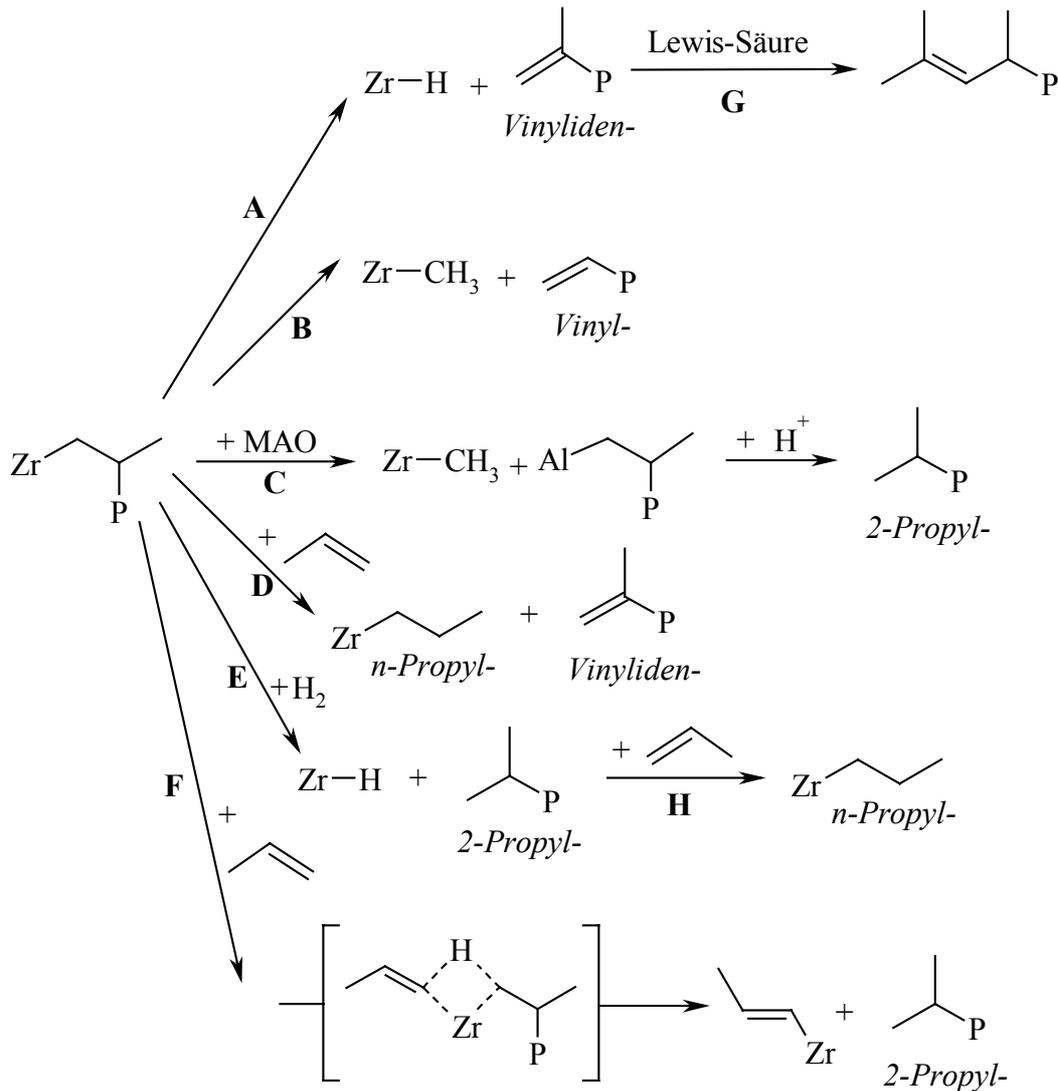
#### 5.1.2.4 Kettenübertragungsreaktionen

Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt überwiegend durch Kettenübertragungsreaktionen. Die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung findet als Folgereaktion aus der  $\beta$ -agostischen Wechselwirkung statt und stellt die häufigste Abbruchreaktion dar<sup>63</sup>. Die wichtigsten Abbruchreaktionen bei der Metallocenkatalyse sind in Abbildung 5-11 zusammengefasst<sup>64</sup>.

Die Endgruppen lassen sich mit Hilfe der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie an Oligomeren untersuchen<sup>65</sup>.

Die Eigenschaften des Metallocens, die MAO-Konzentration und die Polymerisationsbedingungen sind gemeinsam für den jeweils vorherrschenden Kettenübertragungsmechanismus verantwortlich.

Die Molmasse der Polymere wird durch das Verhältnis von Wachstums- und Abbruchreaktionen bestimmt<sup>66,67</sup>. Die im Vergleich zur heterogen katalysierten 1-Alkenpolymerisation enge Molmassenverteilung von  $M_w/M_n \approx 2$  weist nach der Schulz-Flory-Statistik bei der homogenen Katalyse auf eine einzige aktive Spezies mit einem festen Verhältnis von Kettenwachstum- und Abbruchgeschwindigkeiten hin<sup>68,69,70</sup>.



**Abbildung 5-11** Mögliche Abbruchmechanismen und Bildung verschiedener Endgruppen bei der Propenpolymerisation. **A:**  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, **B:**  $\beta$ -Methyl-Eliminierung, **C:** Kettenübertragung auf Al, **D:** Kettenübertragung auf das Monomer (Olefinübergang), **E:** Wasserstoff wirkt als Kettenübertragungsreagenz, **F:**  $\sigma$ -Bindungsmetathese, **G:** Isomerisierung durch Lewis-Säuren, **H:** 1,2-Insertion in Zr-H-Bindung

### 5.1.2.5 Geträgerte Metallocenkatalysatoren

Im Gegensatz zu den konventionellen Ziegler-Natta- und den Phillips-Katalysatoren (auf  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger aufgebracht) besitzen die Katalysatorsysteme, die Metallocene als Übergangsmetallkomponente enthalten, single-site Charakter. Das bedeutet, dass sie sehr einheitliche Polymere produzieren. So liegt die Molmassenverteilung der auf Metallocenbasis erzeugten Poly-1-alkene bei  $M_w/M_n \approx 2$

während die Ziegler-Natta- und die Phillips-Katalysatoren zu wesentlich uneinheitlicheren Produkten mit Molmassenverteilungen im Bereich von  $M_w/M_n \approx 8$  bis 30 führen<sup>71</sup>. Ein weiterer Vorteil der Metallocenkatalysatoren liegt in der Möglichkeit durch gezielte Wahl des Ligandengerüsts die physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Polymere in Bezug auf Mikrostruktur, Comonomergehalt und –abfolge sowie Molmasse genau einzustellen. Aufgrund der Ermittlung sehr vieler Struktur-Wirkungs-Beziehungen haben sich die Metallocene als hochentwickelte Werkzeuge zur Herstellung maßgeschneiderter Polymere entfaltet<sup>72</sup>.

Der Einsatz der Metallocene in industriellen Polymerisationsverfahren ist allerdings mit der Trägerung dieser Systeme verbunden, da die Polymerisationstechnologien für heterogene Katalysatoren ausgelegt sind (Abschnitt 5.1.1). Da die Metallocenkatalysatoren die klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren um ein Vielfaches bezüglich der erzielbaren Produktvielfalt und Produktivität übertreffen, ist die Adaption der Metallocene an bestehende industrielle Polymerisationsprozesse ("drop in-Verfahren") zu einem bedeutenden interdisziplinär geprägten Forschungs- und Entwicklungsgebiet gewachsen<sup>73,74</sup>.

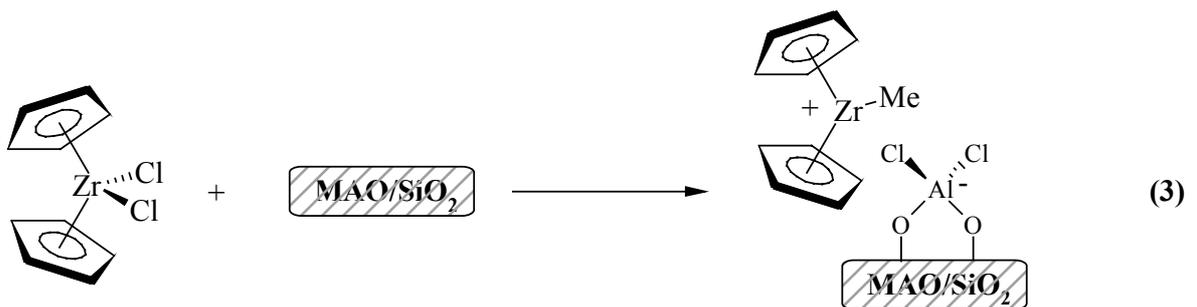
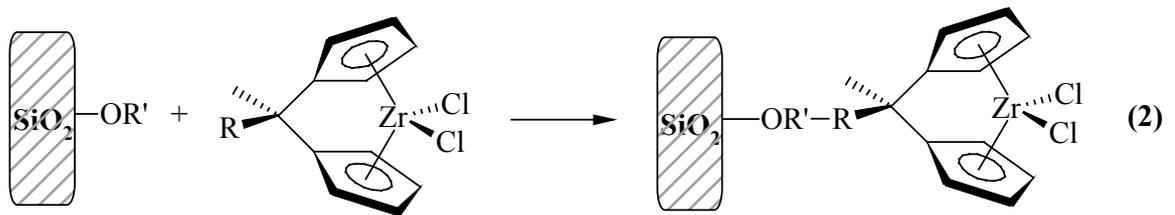
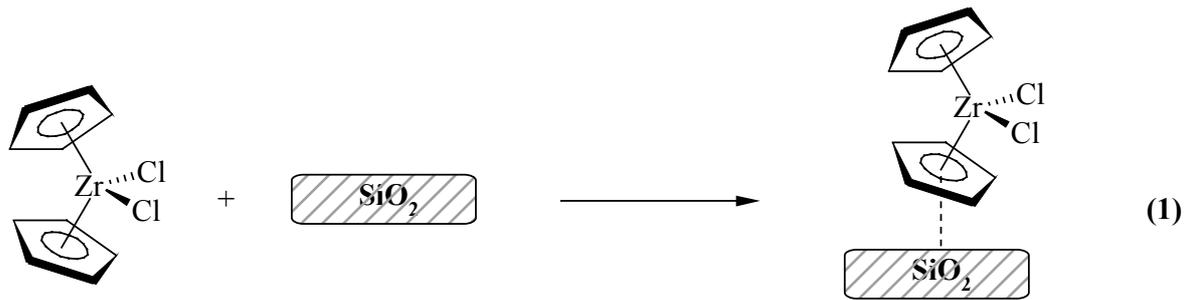
Die Heterogenisierungsmethoden für Metallocene lassen sich nach Art der Bindung an den als Trägermaterial und als Templat<sup>75,76</sup> für die Form der zu bildenden Polymerpartikel fungierenden Festkörper in drei Gruppen zusammenfassen (Abbildung 5-12).

1. Bei der **direkten Trägerung** wird das Metallocen oder eine Mischung des Metallocens mit MAO durch Physisorption oder Chemisorption mit dem Träger verbunden<sup>77,78,79</sup>. Im ersten Fall muss das Metallocen extern mit MAO aktiviert werden.
2. Durch das Verknüpfen von funktionalisierten metallorganischen Komplexen, die beispielsweise an der Brücke eine Ankergruppe (funktionelle Gruppe) tragen, mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägers wird eine **kovalente Trägerung** erreicht<sup>80,81</sup>. Das Metallocen ist bei dieser Methode über kovalente Bindungen an den Träger gebunden. Das zu heterogenisierende Metallocen kann auch als kovalent gebundene Spezies schrittweise direkt auf dem Träger synthetisiert werden<sup>82,83</sup>. Auch im Falle der kovalenten Trägerung muss eine externe Aktivierung des Metallocens erfolgen.
3. Zur **indirekten Trägerung** wird zuerst der Träger mit MAO imprägniert. Im Anschluss daran wird das Metallocen auf das Träger/MAO-Addukt aufgebracht<sup>84,85</sup>. Die Bindung zwischen dem Metallocen und dem geträgerten MAO besitzt einen ionischen Charakter, vergleichbar mit der Bindung zwischen Metallocenmethyl-

Kation und dem MAO im Falle der homogen katalysierten 1-Alkenpolymerisation. Bei der Methode der indirekten Trägerung kann auf den Einsatz von zusätzlichem MAO verzichtet werden.

Die Polymerisationseigenschaften können durch Adsorption der Katalysatoren an Träger eine deutliche Veränderung erfahren<sup>86,87,88,89</sup>. Dieses wird durch die Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Träger hervorgerufen. Besonders zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Silanol-Gruppen im Silicagel, welches als Trägermaterial sehr häufig eingesetzt wird<sup>90</sup>. Die Heterogenisierungsmethoden, bei denen eine Aktivierung mit externem MAO erfolgen muss, führen oft dazu, dass sich das aktivierte Metallocen ablöst. Dieses tritt vor allem bei der Polymerisation im Slurry-Verfahren auf<sup>91,92,93</sup>.

Durch Verwendung der Methode der indirekten Trägerung lassen sich diese Probleme umgehen, allerdings ist aufgrund der Empfindlichkeit der aktivierten Metallocene ein Scavenger einzusetzen. Hierfür haben sich kommerziell erhältliche Trialkylaluminiumverbindungen bewährt<sup>94</sup>. Diese Verbindungen können zwar ein Ablösen der Metallocene vom Träger, nicht aber, wie im Falle des MAO, eine gleichzeitige Aktivierung der gelösten Spezies bewirken<sup>89,91,95</sup>. Triisobutylaluminium (TIBA) findet bevorzugt Verwendung, da sich bei Tri-*n*-alkylaluminiumverbindungen in situ Alkylaluminoxane bilden können. Eine weitere Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz der indirekten Trägerung stellt die Kenntnis der Lagerstabilität der Katalysatoren dar<sup>96</sup>. Da die Aktivität der Katalysatoren mit der Lagerzeit stark abnimmt, hat sich die in situ-Variante, das heißt die Trägerung im Reaktor<sup>97</sup> oder direkt vor der Polymerisation<sup>98</sup> bewährt. In einer neuen Variante der Trägerung wird mit reversibel quervernetztem Polystyrol als Trägermaterial gearbeitet. Das in Lösung mit MAO aktivierte Metallocen wird aufgrund der ionischen Wechselwirkung zwischen dem nucleophil mit Etherbrücken funktionalisierten Polystyrol und dem MAO heterogenisiert. Das Trägermaterial erlaubt die Fragmentierung der während der Polymerisation entstehenden Partikel<sup>99</sup>.



**Abbildung 5-12** Schematische Darstellung von Trägerungskonzepten für Metallocene: (1) direkte Trägerung, (2) kovalente Trägerung, (3) indirekte Trägerung

## 6 PROBLEMSTELLUNG

Industriell werden Poly-1-alkene auf Basis von geträgerten Übergangsmetallkatalysatoren der vierten Gruppe des Periodensystems der Elemente produziert (Abschnitt 5.1). Ziel dieser Arbeit ist es, abzuschätzen inwieweit sich neue Katalysatorsysteme für den Einsatz in technischen Verfahren zur Produktion von Polypropen eignen. Hierfür ist sowohl die Einführung neuer Übergangsmetallkatalysatoren (Metallocene) als auch neuer (donoratom-stabilisierter) Cokatalysatoren zu untersuchen.

### 6.1 Heterogenisierte Metallocen/Methylaluminokatalysatoren zur Polymerisation von Propen

Die Vorteile der Metallocen/Methylaluminokatalysatoren in der Polymerisation von 1-Alkenen liegen in der Möglichkeit, die Produkte in Bezug auf Mikrostruktur, Comonomergehalt und –abfolge sowie Molmasse gezielt bei hohen Produktivitäten herstellen zu können. Im Gegensatz zu den konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren besitzen die Metallocene single site-Charakter, das heißt, dass die katalytisch aktiven Zentren gleichartig sind und die Bildung einheitlicher Produkte bewirken. Des Weiteren entfällt die Deaktivierung der Katalysatoren, da diese ungiftig sind und aufgrund der hohen Aktivitäten in extrem geringer Konzentration eingesetzt werden und so in den Produkten verbleiben können. Aus diesen Gründen erscheint die Einführung von Metallocen/MAO-Katalysatoren in die technische 1-Alkenproduktion als sehr lukrativ.

Die Trägerung dieser Katalysatorsysteme stellt eine Grundvoraussetzung dieser Adaption an bestehende Prozesse dar, da die Einführung der Metallocen/MAO-Katalysatoren nur mit möglichst geringfügigen Modifikationen der bestehenden Verfahren verbunden sein darf, um als "drop in –Technologie" vermarktet werden zu können. Die von dieser Arbeitsgruppe erfolgreich eingeführte und weiterentwickelte Methode der indirekten Heterogenisierung bietet sich daher zur Trägerung der Metallocene an. Als Monomer eignet sich vor allem das Propen, da der Massenkunststoff Polypropen immer mehr an Bedeutung gewinnt und mittlerweile auch Spezialkunststoffe ersetzt<sup>100</sup>. Zudem lässt sich anhand der Mikrostruktur des Polypropens erkennen, in welchem Ausmaß die Heterogenisierung der Metallocene die Eigenschaften der Produkte verändert. Zusätzlich erlaubt die Herstellung des Polypropens eine stärkere Einflussnahme auf die Morphologie der Produkte als im Falle des Polyethens, was für die Verarbeitung der Produkte von hohem Interesse ist<sup>101</sup>. Daher sind zum Vergleich Polymerisationsprozesse ohne Trägerung derselben Metallocene unter analogen Bedingungen zu untersuchen. Insgesamt soll sich aus diesen Arbeiten ein umfassender Vergleich von

Polymerisationsverfahren bezüglich der metallocenkatalysierten Propenpolymerisation ergeben. Hierfür sind das Polymerisationsverhalten von Metallocen/MAO-Katalysatoren zur Herstellung Polypropens unterschiedlicher Mikrostruktur und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte zu erforschen.

## **6.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren in Kombination mit donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen zur Polymerisation von 1-Alkenen**

Das industrielle Potenzial der Ziegler-Natta-Katalysatoren dürfte trotz ihrer über mehrere Jahrzehnte kontinuierlichen Verbesserung noch nicht ausgeschöpft sein. Insbesondere auf dem Gebiet der Aktivatoren besteht weiterhin Verbesserungspotenzial. Vor allem der einzusetzende Überschuss an Cokatalysator wirkt sich als Kostenfaktor deutlich aus. Zudem ist aus sicherheitstechnischen Gründen die Verwendung von nicht pyrophoren Cokatalysatoren wünschenswert.

Die Arbeitsgruppe Prof. Schumann hat eine Vielzahl neuer, nicht pyrophorer Gruppe-13-Organyle dargestellt<sup>102</sup>. Bei diesen Bor-, Aluminium-, Gallium- und Indiumorganylen trägt mindestens einer der drei Organoliganden in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Position ein Stickstoff, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatom. Diese Heteroatome führen zu einer intramolekularen koordinativen Donor→Akzeptor-Bindung unter Ausbildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Chelatrings. Die Verbindungen sind koordinativ abgesättigt. Werden Alkoxy- oder Aminosubstituierte Alkohole oder Amine als Liganden mit zwei Donoratomen verwendet, wird in der Regel neben der intramolekularen Basenstabilisierung eine intermolekulare Koordination des zweiten Donoratoms an ein weiteres Metallzentrum beobachtet. Es kommt zur Dimerisierung der Verbindung. Eine Adduktbildung wird in Gegenwart eines zusätzlichen Trimethylaluminium-Moleküls beobachtet. Bei den synthetisierten Amidometallorganylen erfährt das Metallzentrum eine ausschließlich durch intermolekulare Donor→Metall-Koordination Koordinationszahlerhöhung (Abbildung 6-1).

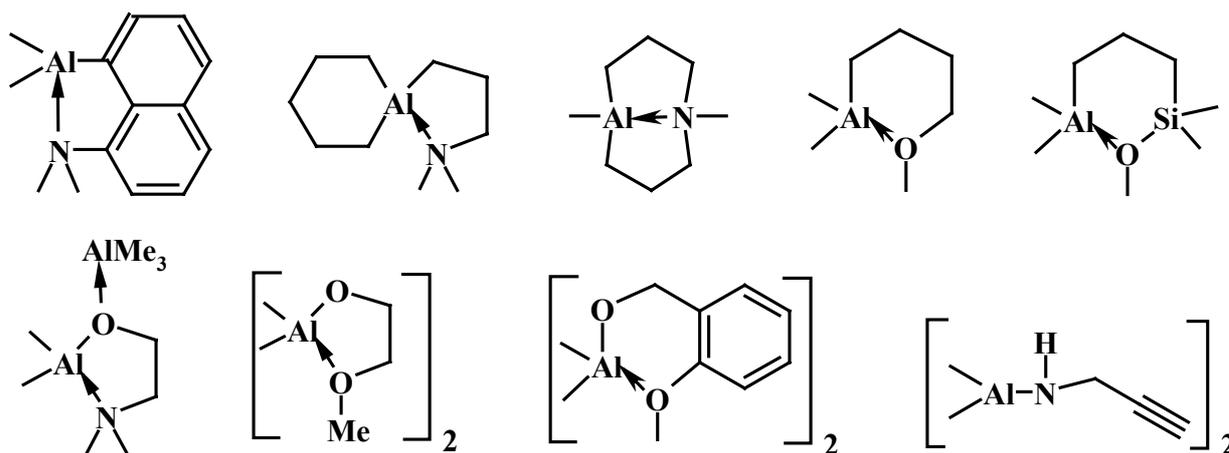


Abbildung 6-1 Donoratomstabilisierte Aluminiumalkyle

Viele dieser zum Teil nahezu luftstabilen heteroatomstabilisierten Gruppe-13-Organyle wurden bisher noch nicht zur Polymerisation von 1-Alkenen eingesetzt. Die Aufgabe, die sich im Zusammenhang mit diesen Verbindungen stellt, ist, diese als Cokatalysatoren in der Ziegler-Natta-Katalyse einzusetzen. Dabei sind Wege aufzuzeigen, nach denen diese donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle zu möglichst hohen Aktivitäten und im Hinblick auf ihren technischen Einsatz zu interessanten Produkten führen. Besonderen Schwerpunkt dieser Untersuchungen soll aus den in Abschnitt 6.1 genannten Gründen die Herstellung von Polypropen bilden.

Diese Arbeiten standen im Zusammenhang mit dem durch die Firma Merck KGaA und das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt "Heterogene und homogene Cokatalysatoren für die Olefinpolymerisation".

## 7 POLYMERISATION VON PROPEN MITTELS HETEROGENISierter METALLOCEN/MAO-KATALYSATOREN

### 7.1 Allgemeines

Zur Ermittlung unter welchen Bedingungen sich geträgerte Metallocene in technische Polymerisationsverfahren einführen lassen und zu welchen Produktcharakteristika diese Metallocen/MAO-Katalysatoren führen, bietet sich ein Vergleich sämtlicher im Arbeitskreis zur Verfügung stehender Polymerisationsverfahren an. Die Verfahren werden in Tabelle 7-1 vorgestellt.

**Tabelle 7-1** *Durchgeführte Polymerisationsverfahren in der Metallocen/MAO-katalysierten Propenpolymerisation*

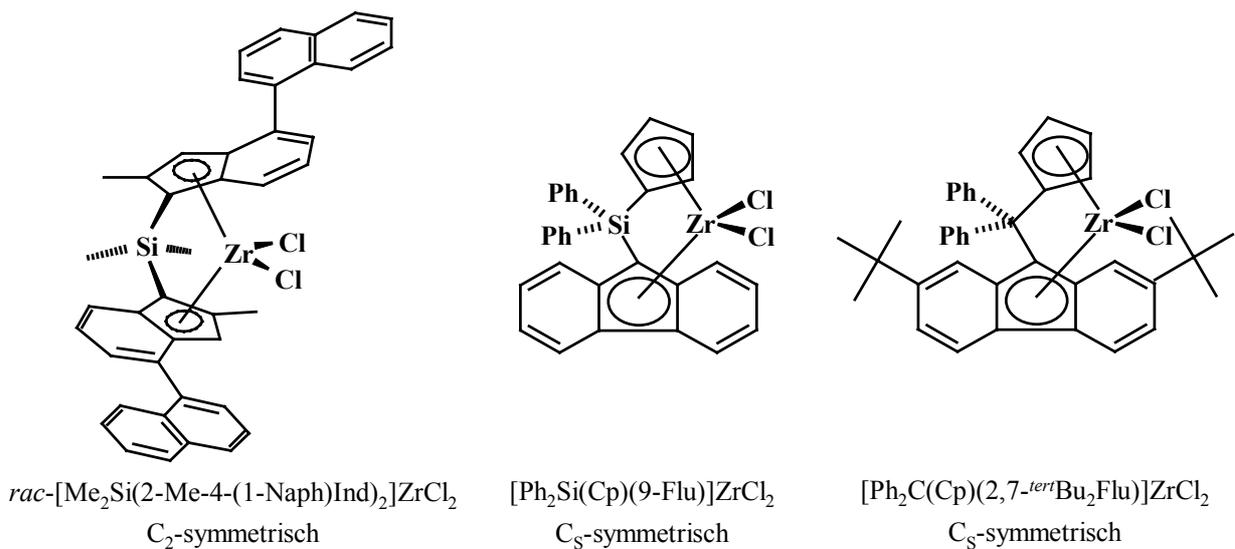
Verfahren	Polymerisation in	Träger
<i>Lösung</i>	Toluol mit gelöstem Katalysator	-
<i>Masse</i>	flüssigem Propen mit gelöstem Katalysator	-
<i>Slurry</i>	Toluol mit geträgertem Katalysator	SiO <sub>2</sub> /MAO
<i>Slurry-Masse</i>	flüssigem Propen mit geträgertem Katalysator	SiO <sub>2</sub> /MAO
<i>Gasphase<sub>NaCl</sub></i>	NaCl als Rührbett mit geträgertem Katalysator	SiO <sub>2</sub> /MAO
<i>Gasphase<sub>PE</sub></i>	PE als Rührbett mit geträgertem Katalysator	SiO <sub>2</sub> /MAO

Unter Einsatz der in Tabelle 7-1 aufgeführten Polymerisationsverfahren lässt sich sowohl der Einfluss der Trägerung des Metallocens als auch der Einfluss des Polymerisationsmediums (Lösungsmittel, flüssiges Monomer, Gasphase) auf die Polymerisation und ihre Produkte systematisch abschätzen. So wurden die Katalysatorsysteme sowohl ungeträgert<sup>109</sup> (in toluolischer Lösung und in Propenmasse), als auch geträgert (in Propenmasse und in toluolischer Slurry) sowie in Gasphasenreaktionen (mit Kochsalz und mit Polyethen<sup>103</sup> als Bettmaterialien im gerührten Festbettreaktor) eingesetzt. Durch Vergleich der Polymerisationsaktivitäten und Aktivierungsenergien sowie der Produkteigenschaften wie Molmasse, Mikrostruktur, Schmelztemperatur, Kristallinität, Modifikation und Morphologie können aufgrund der so einheitlich wie möglich gewählten Versuchsbedingungen erstmalig alle technisch relevanten Polymerisationsverfahren miteinander verglichen werden<sup>1,3</sup>. In allen heterogenen Prozessen wurde zusätzlich Triisobutylaluminium Al(*iso*-Bu<sub>3</sub>) als Scavenger und

Coaktivator zugesetzt. Es wurde bewusst auf den Einsatz zusätzlichen löslichen Methylaluminoxans verzichtet, da dieses zur Ablösung des Metallocens vom Trägermaterial führen kann und das so gebildete aktivierte lösliche Metallocen/MAO-System neben dem geträgerten vorliegt und bezüglich der beabsichtigten Untersuchungen zu unerwünschten Effekten führen würde<sup>92,93</sup>.

Neben der Variation der Polymerisationsverfahren wurde außerdem auch mit Metallocenen unterschiedlicher Symmetrie und Stereoselektivität gearbeitet. Auf diese Weise konnte nicht nur erstmalig der Einfluss des Polymerisationsverfahrens, sondern zusätzlich auch die Adaptionsfähigkeit der Metallocen/MAO-Katalysatoren in Bezug auf die Herstellung isotaktischen und syndiotaktischen Polypropens untersucht werden. Auch die Morphologie der Produkte konnte zum ersten Mal unter Berücksichtigung der ihnen zugrunde liegenden unterschiedlichen Polymerisationsverfahren diskutiert werden.

Die in Abbildung 7-1 gezeigten Zirconocene fanden bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen Verwendung.



**Abbildung 7-1** In verschiedenen Polymerisationsverfahren eingesetzte Zirconocene

Das  $C_2$ -symmetrische  $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2$  wurde von Spaleck publiziert und stellt den vorläufigen Höhepunkt der Entwicklung hochaktiver, hochstereospezifischer Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polypropen hoher Molmassen dar<sup>104,105,106</sup>. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften und der Tatsache, dass dieses Zirconocen in der wissenschaftlichen Literatur bezüglich seines Polymerisationsverhaltens in der Propenpolymerisation nur mit einem Versuchsergebnis charakterisiert wurde, eignet sich das  $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2$  außerordentlich für den Einsatz in den verschiedenen Polymerisationsverfahren.

Die  $C_5$ -symmetrischen Zirconocene  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  wurden erstmals von Alt synthetisiert<sup>107,108</sup>. Sie sind in der wissenschaftlichen Literatur bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens bei der Polymerisation von Propen ähnlich umfangsarm charakterisiert worden wie das eben besprochene  $C_2$ -symmetrische Zirconocen. Untersuchungen von Weingarten<sup>109</sup> und Arrowsmith<sup>103</sup> zeigten, dass sich mittels  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$  EPDM-Terpolymere in Lösung und in der Gasphase mit im Vergleich zu vielen anderen Zirconocenen hohen Aktivitäten herstellen lassen. Aus diesen Gründen erschien die Verwendung dieses Zirconocens zur Herstellung syndiotaktischen Polypropens mittels verschiedener Polymerisationsverfahren als sinnvoll. Es bot sich an, bei der Herstellung syndiotaktischen Polypropens einen besonderen Schwerpunkt zu legen und das hoch syndiospezifisch katalysierende  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  einzusetzen, da zur Herstellung syndiotaktischen Polypropens in der Technik ein noch wesentlich höherer Entwicklungsbedarf als im Falle des isotaktischen Polypropens existiert.

## 7.2 Isotaktisches Polypropen

### 7.2.1 Experimentelle Parameter

Die Einsetzbarkeit von Katalysatorsystemen in technischen Prozessen hängt entscheidend davon ab, ob die Katalysatoren auch unter den in der Technik üblichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Reaktionszeit) ihr im Laborversuch unter milden Bedingungen gezeigtes Polymerisationsverhalten beibehalten. Da diese Arbeit dazu beitragen soll, diese Lücke zwischen einfachem Laborversuch und Technikumsversuch zu schließen, wird im Folgenden vor allem die Temperaturabhängigkeit, später auch die Konzentrationsabhängigkeit bei der Polymerisation von Propen untersucht.

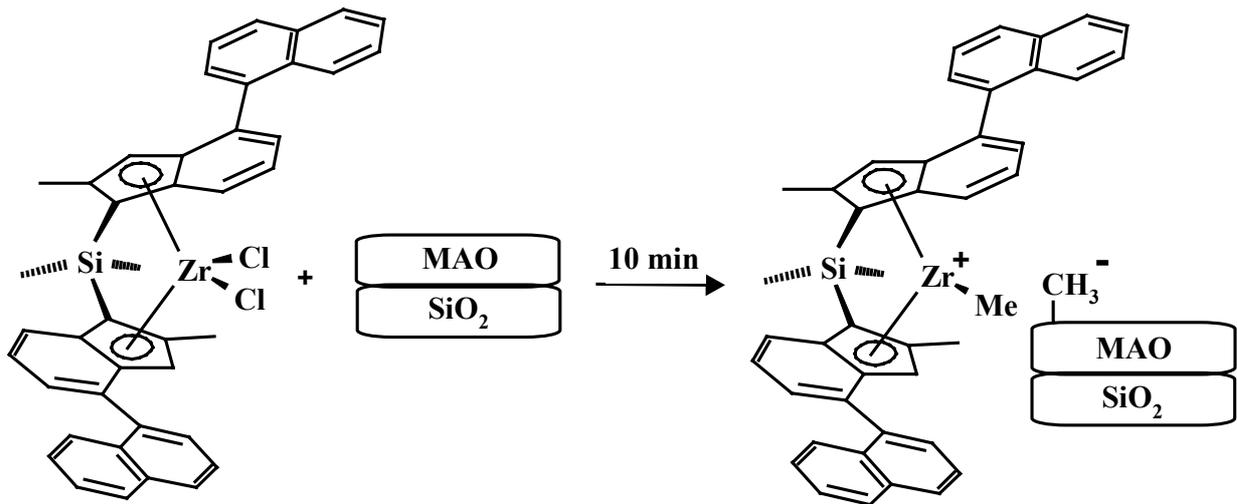
Die hierfür eingesetzten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Die experimentellen Parameter der Polymerisationsverfahren Lösung, Masse und Gasphase wurden im Rahmen der Möglichkeiten möglichst ähnlich gewählt und werden an anderer Stelle detailliert beschrieben<sup>1</sup>.

**Tabelle 7-2** Experimentelle Parameter zur Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> in Slurry und Slurry-Masse

Experimenteller Parameter	Wert
<b>Katalysator</b> <i>rac</i> -[Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-6</sup> mol
<b>Cokatalysator</b> SiO <sub>2</sub> /MAO	5 · 10 <sup>-3</sup> mol <sub>Al</sub>
<b>Al<sub>geträgert</sub>/Zr</b>	1000
<b>Heterogenisierungszeit</b>	10 min
<b>Scavenger</b> Al( <i>iso</i> -Bu) <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-3</sup> mol
<b>Al<sub>gesamt</sub>/Zr</b>	1200
<b>Polymerisationstemperatur</b> T <sub>P</sub> [ °C]	0, 15, 30, 45, 60
<b>Polymerisationszeit</b> t <sub>p</sub>	60 min
<b>Monomerkonzentration bei Variation von T<sub>P</sub></b>	
<b>Slurry</b> [mol <sub>Propen</sub> /l]	1.38
<b>Slurry-Masse</b> [mol <sub>Propen</sub> /l]	12.94, 12.40, 11.86, 11.32, 10.78
<b>Monomerkonzentration bei Variation von</b>	
<b>c<sub>Propen</sub></b> [mol <sub>Propen</sub> /l]	0.28, 0.60, 0.98, 1.38, 3.47, 6.29, 11.86
<b>Lösungsmittel</b> <sup>a</sup>	Toluol
<b>Lösungsmittelvolumen</b> <sup>a</sup>	200 ml

<sup>a</sup> Gilt nur für die Versuche in Slurry. Bei den Versuchen in Slurry-Masse dienten die eingesetzten 400 ml flüssigen Propens gleichzeitig als Reaktionsmedium.

Zur Trägerung der Zirconocene wurde die in Abschnitt 5.1.2.5 vorgestellte Methode der indirekten Trägerung gewählt. Aus den in Abschnitt 5.1.2.5 genannten Gründen kam die Variante der in situ Heterogenisierung, das heißt die Trägerung direkt vor der Polymerisation, zum Einsatz. Als Trägermaterial und kokatalytisch aktive Komponente diente käufliches mit Methylaluminumoxan imprägniertes sphärisches Kieselgel (SiO<sub>2</sub>/MAO). Stellvertretend für die in dieser Arbeit eingesetzten Zirconocene wird die Erzeugung der aktiven Spezies auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>/MAO anhand des *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> in Abbildung 7-2 dargestellt.



**Abbildung 7-2** *Generierung der aktiven Spezies mittels der indirekten in situ Heterogenisierung*

## 7.2.2 Variation der Polymerisationstemperatur

Sowohl aus wissenschaftlicher als auch aus technischer Sicht ist das Polymerisationsverhalten der Metallocen/MAO-Katalysatoren bei höheren Temperaturen von Interesse. Einerseits lassen sich aus dem bei Temperaturerhöhung beobachtbaren Verhalten Rückschlüsse bezüglich des Deaktivierungsverhaltens ziehen<sup>110</sup>. Andererseits erfordern die meisten technischen Polymerisationsprozesse die Temperaturstabilität der Katalysatorsysteme. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit der Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C untersucht.

### 7.2.2.1 Aktivitäten und Aktivierungsenergien

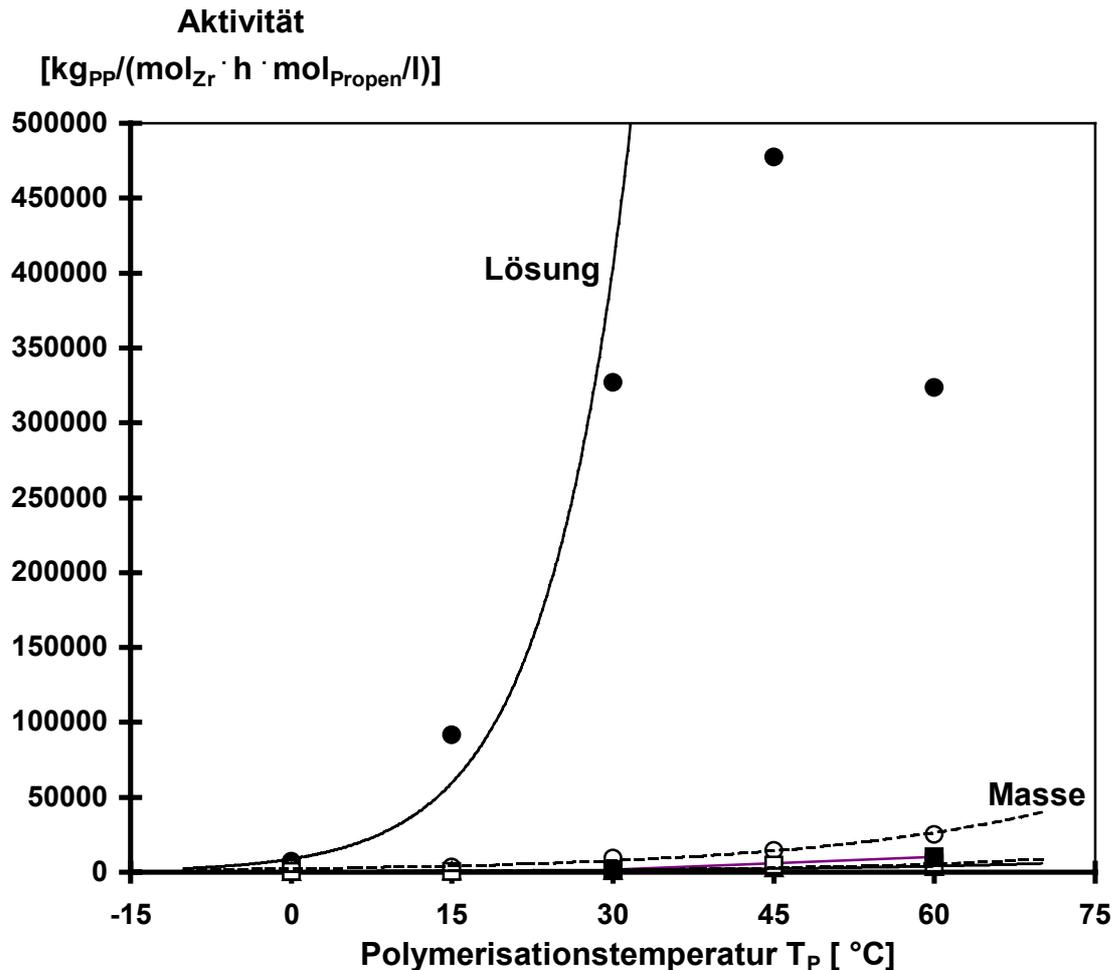
Grundvoraussetzung für den Einsatz eines Katalysatorsystems in der Technik ist, dass dieses eine möglichst hohe Produktivität bei konstanter Produktqualität besitzt. Die für die verschiedenen Polymerisationsverfahren in Abhängigkeit der Temperatur ermittelten Aktivitäten und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 7-3 aufgelistet.

**Tabelle 7-3** *Polymerisation von Propen mit  $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2/MAO$ : Aktivitäten und Aktivierungsenergien bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens*

		<b>Aktivität</b>				
		[kg <sub>PP</sub> /(mol <sub>Zr</sub> · h · mol <sub>Propen</sub> /l)]				
<b>T<sub>P</sub></b>	<b>Polymerisationsverfahren</b>					
<b>[ °C]</b>	<b>Lösung</b>	<b>Masse</b>	<b>Slurry-Masse</b>	<b>Slurry</b>	<b>Gasphase<sub>NaCl</sub></b>	<b>Gasphase<sub>PE</sub></b>
0	7100	2400	12	540	580	590
15	92000	3400	21	690	600	660
30	330000	9200	84	1300	670	1900
45	480000	15000	110	2900	4600	2400
60	320000	25000	170	3700	6100	10000
<b>E<sub>a</sub></b>						
<b>[kJ/mol]</b>	88 <sup>a</sup>	31	35	27	33	35

<sup>a</sup> berechnet unter Berücksichtigung von T<sub>P</sub> bis 30 °C

Die Werte für die Verfahren Lösung, Masse, Gasphase<sub>NaCl</sub> und Gasphase<sub>PE</sub> sind den Arbeiten von Arrowsmith<sup>103</sup> und Weingarten<sup>109</sup>, die in direktem Zusammenhang mit dieser Arbeit standen, entnommen.



**Abbildung 7-3** *Polymerisation von Propen mit  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO: Aktivitäten bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens*

Gemäß Tabelle 7-3, Abbildung 7-3 und deren Ausschnittsvergrößerung, Abbildung 7-4, werden bei Polymerisation in toluolischer Lösung die mit Abstand höchsten Aktivitäten beobachtet. Bei diesem Verfahren übt die Änderung der Polymerisationstemperatur auch den größten Einfluss auf die Aktivität aus. Sie steigt von 0 bis 45 °C stark an und fällt danach stark ab. Das Masse-Verfahren, in dem ebenfalls auf Basis des mit löslichem MAO aktivierten Zirconocens gearbeitet wurde, führt bezogen auf die Monomerkonzentration zu den zweithöchsten Aktivitäten.

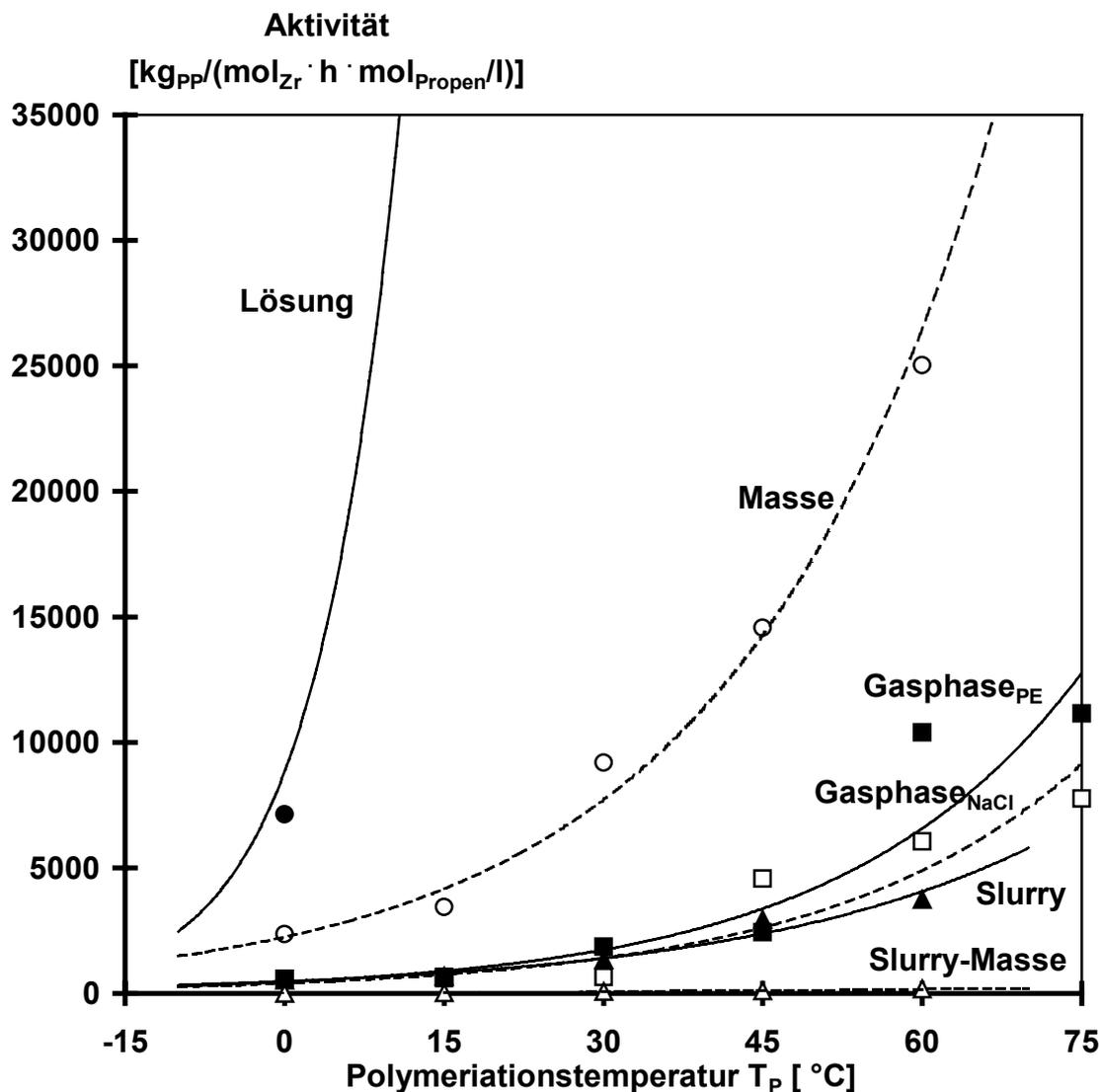
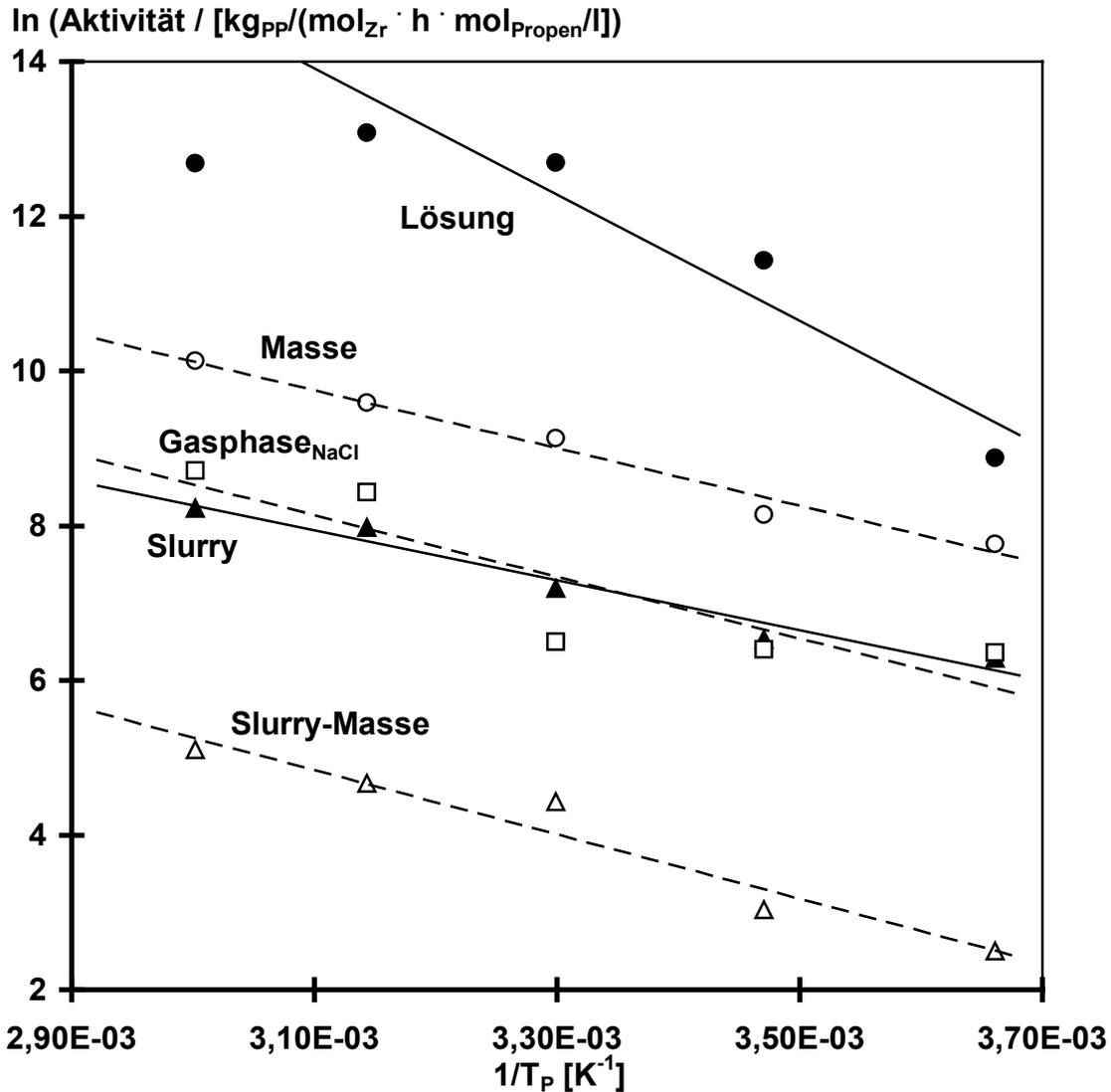


Abbildung 7-4 Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 7-3: Aktivitäten bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens

Die von Spaleck für das gleiche Katalysatorsystem für die Polymerisation in flüssigem Propen berichtete Aktivität liegt bei  $875000 \text{ kg}_{\text{PP}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h})$  bei  $70^{\circ}\text{C}$ <sup>104</sup>. Bei Normierung auf die Monomerkonzentration, die im Falle der Massepolymerisation zwischen ca. 11 bis  $13 \text{ mol}_{\text{Propen}}/\text{l}$  liegt (siehe Abschnitt 7.2.1), kommt man für die hier diskutierten Aktivitäten in eine ähnliche Größenordnung wie Spaleck. Im Gegensatz zur Polymerisation in Lösung kommt es bei dem Masse-Verfahren zu keiner messbaren Deaktivierung des Katalysatorsystems. Die gute Hochtemperaturstabilität könnte auf der Heterogenität des Systems beruhen. Das entstehende hochisotaktische Polypropen ist in flüssigem Propen unlöslich. Daher fällt es während der Polymerisation aus und schirmt so die einzelnen Katalysatormoleküle voneinander ab. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens bimetallischer

Abbruchreaktionen wird auf diese Art und Weise im Vergleich zur Lösungspolymerisation deutlich verringert.

Die in den auf indirekter Trägerung des Zirconocens beruhenden Prozesse erzielten Aktivitäten liegen höher als alle bisher mittels geträgerter Metallocene berichteten Werte<sup>73</sup>. Trotzdem führen diese Prozesse zu wesentlich niedrigeren Aktivitäten als die Prozesse ohne Trägerung des Metallocens. Eine wahrscheinliche Ursache hierfür ist die am aktiven Zentrum lokal niedrigere Monomerkonzentration. Zwar wurde bei den Prozessen Slurry und Slurry-Masse mit den gleichen Gesamtmonomerkonzentrationen wie im Falle der Verfahren Lösung und Masse gearbeitet, jedoch können Diffusionsbarrieren an den Phasengrenzflächen flüssig/fest, gasförmig/fest und gasförmig/flüssig sowie die Löslichkeit des Monomers im Polymer dazu führen, dass die direkte Umgebung der katalytisch aktiven Zentren im Vergleich zur Gesamtmonomerkonzentration an Monomer verarmt<sup>111,112</sup>. Die Abnahme der Aktivitäten in der Reihenfolge Gasphase, Slurry, Slurry-Masse lässt vermuten, dass die Abschirmung der katalytisch aktiven Zentren durch ein starkes Konzentrationsgefälle zwischen Reaktorraum und geträgerem Katalysator begünstigt wird. Die Aktivitätsunterschiede zwischen den Gasphasenprozessen mit Kochsalz und Polyethen als Rührmedium können darauf zurückgeführt werden, dass das Polyethen weniger hygroskopisch als das Kochsalz ist und sich besser vor dem Versuch inertisieren lässt. Daher könnte die Mobilisierung von als "Katalysatorgift" wirkenden Wasserspuren bei Temperaturen oberhalb von 45 °C dazu führen, dass unter Einsatz des Polyethens als Rührmedium höhere Aktivitäten erzielt werden. In Bezug auf die Analytik der Polymere besitzt das Gasphasenverfahren mit NaCl als Rührmedium den entscheidenden Vorteil, dass sich dieses leicht und vollständig vom Polymer lösen lässt und damit die Analytik des reinen Polymers ermöglicht. Bei technischen Prozessen dagegen wird häufig ein Einpolymerisieren des Rühr- oder Wirbelmediums als Füllstoff erwünscht (z. B. Impact-Polymere).



**Abbildung 7-5** Auftragung nach Arrhenius zur Ermittlung der Aktivierungsenergien für das System  $rac\text{-}[Me_2Si(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]ZrCl_2/MAO$  in unterschiedlichen Polymerisationsverfahren

Nach Arrhenius hängt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell von der Temperatur ab<sup>113</sup>:

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_p}}$$

Nach Logarithmieren ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Aktivität von der reziproken Temperatur:

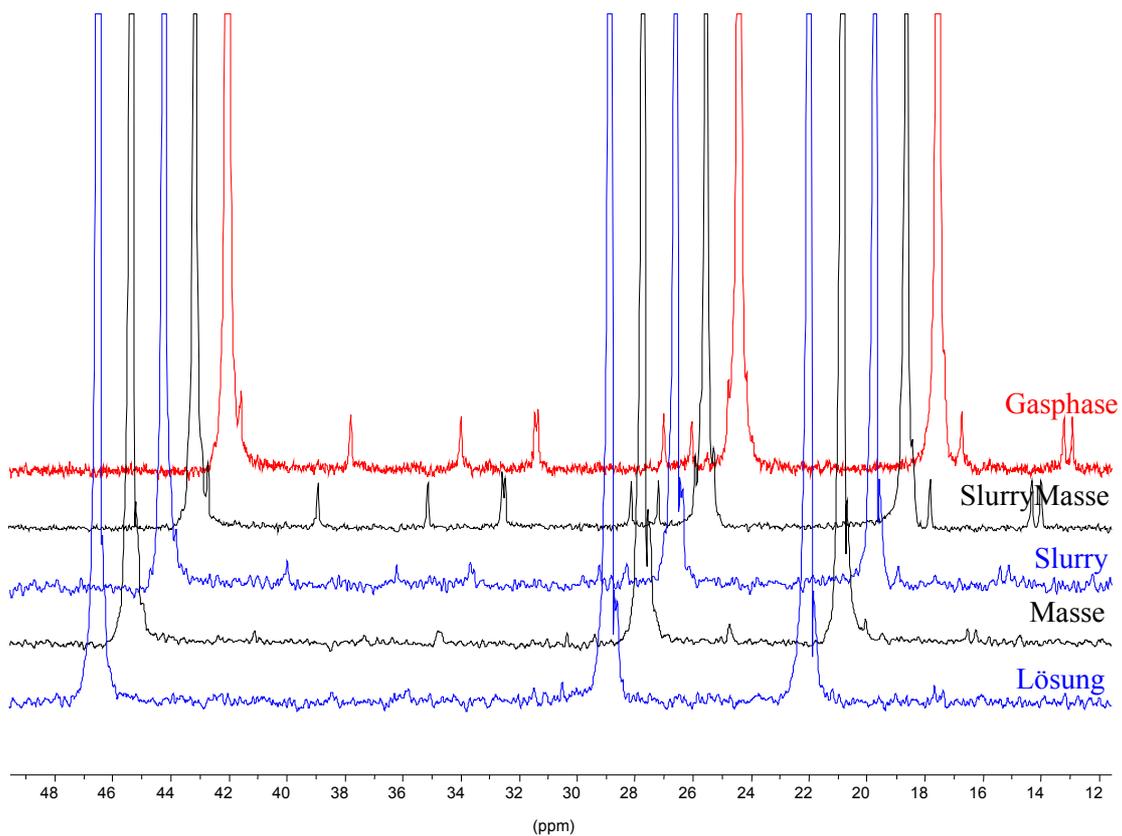
$$\ln A = \ln A_0 - \frac{E_a}{R \cdot T_p}$$

Bei Auftragung von  $\ln$  Aktivität gegen die reziproke Polymerisationstemperatur lässt sich aus der Steigung die Aktivierungsenergie berechnen. Aus Abbildung 7-5 geht hervor, dass sich die Aktivität bei allen auf Trägerung des Zirconocens beruhenden Prozessen über den

gesamten untersuchten Temperaturbereich mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung beschreiben lässt. Bei der Polymerisation in Lösung ohne Trägerung wird dagegen dieser lineare Zusammenhang nicht gefunden. Die Arrhenius-Beziehung besitzt bei der Polymerisation in Lösung nur für Temperaturen bis zu 30 °C Gültigkeit. Offensichtlich gewinnen bei diesen beiden Prozessen andere Reaktionsschritte als die Insertion des Monomers an Bedeutung. Es kommen vor allem bimetallische Abbruchreaktionen in Frage, da hier im Gegensatz zu den Prozessen mit trägerfixierten Metallocenen die aktiven Zentren beweglich sind und mit MAO Zr-CH<sub>2</sub>-Zr-Spezies bilden können. Diese bimetallischen Spezies sind katalytisch inaktiv und werden während der Polymerisation nicht wieder reaktiviert<sup>114</sup>. Die Trägerfixierung der Metallocene führt demzufolge zu einer Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies, da auf diese Art eine Deaktivierung infolge ihres Aufeinandertreffens verhindert wird. Die Aktivierungsenergien liegen im Falle der Verfahren Masse, Slurry, Slurry-Masse, und Gasphase durchweg im Bereich von 30 kJ/mol. Nur die Lösungspolymerisation, welche den einzigen nicht heterogenen Prozess darstellt, führt mit 88 kJ/mol zu einem deutlich höheren Wert für die Aktivierungsenergie. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass sich die mittels der heterogen und homogen katalysierten Prozesse hergestellten Polymere nur geringfügig bezüglich ihrer Eigenschaften unterscheiden. Daher liegt der Schluss nahe, dass sich nicht die chemischen Reaktionen des Katalysezyklus unterscheiden, sondern dass physikalische Ursachen, wie beispielsweise Diffusionseffekte, zu den Aktivitätsunterschieden führen.

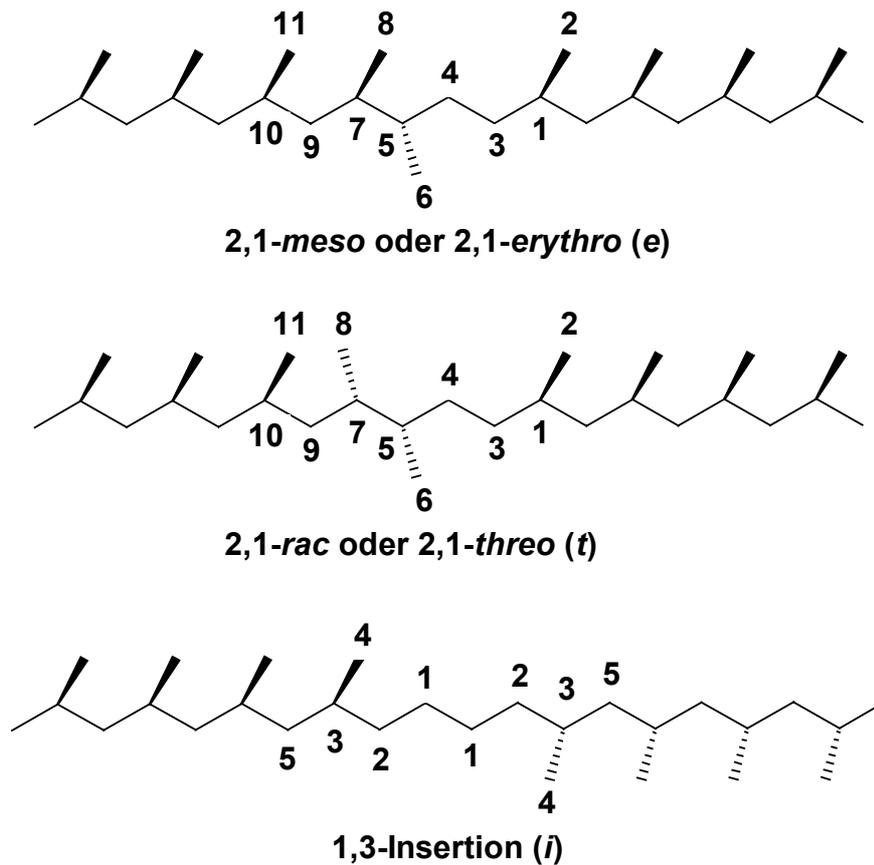
#### **7.2.2.2 Mikrostruktur**

Die Stereo- und Regioselektivität eines Katalysatorsystems lässt sich anhand von <sup>13</sup>C NMR-Spektren der Polypropene ermitteln<sup>115</sup>. Je höher die Stereo- und Regiospezifität eines Katalysatorsystems, desto signalärmer sind die Spektren. Abbildung 7-6 zeigt die zur Auswertung von Stereo- und Regiospezifität zu berücksichtigenden Ausschnitte aus <sup>13</sup>C NMR-Spektren von Polypropenen, die bei 30 °C mittels der Polymerisationsverfahren Lösung, Masse, Slurry, Slurry-Masse und Gasphase<sub>NaCl</sub> hergestellt wurden.



**Abbildung 7-6**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren mit  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellter Polypropene: Variation des Reaktionsverfahrens

Mittels der Resonanzen und ihrer Integrale im Bereich chemischer Verschiebungen von  $\delta = 20 - 22$  ppm lassen sich die Pentadenintensitäten ermitteln. Man erhält Informationen darüber, in welchem Ausmaß *racemisch* und *meso*-konfigurierte Methylgruppen im Polymer auftreten. In isotaktischem Polypropen wurden auch Regiofehler, namentlich 2,1- und 1,3-Insertionen, beobachtet<sup>54</sup>. Die von diesen fehlinsertierten Einheiten verursachten Resonanzen liegen außerhalb des eben beschriebenen Bereichs. In Abbildung 7-7 und Tabelle 7-4 werden Ausschnitte von Kettenstrukturen Regiofehler enthaltenden isotaktischen Polypropens und die von ihnen hervorgerufenen chemischen Verschiebungen vorgestellt.



**Abbildung 7-7** Schematische Darstellung von 2,1- und 1,3-Regiofehlern innerhalb von isotaktischen Polypropylenketten und Nummerierung der C-Atome

**Tabelle 7-4** Zuordnung von Resonanzen 2,1- und 1,3-regioirregulär insertierter Einheiten für  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren von Polypropylen nach Schupfner<sup>116</sup>

Regiofehler	2,1-rac	2,1-meso	1,3
C-Atom	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]
1	31.32	31.36	27.61
2	20.96	21.04	37.31
3	35.09	35.54	30.96
4	32.13	30.22	20.83
5	38.08	38.38	45.95
6	15.34	17.14	
7	34.92	35.89	
8	15.12	17.83	
9	43.02	41.87	

In Tabelle 7-5 wird deutlich, dass sich die Mikrostruktur der Polypropene, die in Prozessen mit Trägerung des Metallocens erzeugt wurden, durch einen höheren Anteil an Regiofehlern verglichen mit den Polymeren aus den Prozessen ohne Trägerung auszeichnet. Dass Zirconocene des Typs *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(R<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> wie beispielsweise *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> zu mehr Regiofehlern als Stereofehlern führen, wurde bereits berichtet<sup>54</sup>. Diese Tendenz ist beim *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> am stärksten ausgeprägt. Da der Anteil der Stereofehler bei den hergestellten Polypropenen für alle Polymerisationsprozesse unterhalb der Fehlergrenze der durchgeführten <sup>13</sup>C NMR-Messungen liegt, ist die Pentadenisotaxie größer als 99 %. Das bedeutet, dass die Isopezifität des Zirconocens durch die indirekte Trägerung nicht signifikant beeinflusst wird. Charakteristisch ist für das eingesetzte hochstereospezifische Katalysatorsystem, dass die 2,1-Regiofehler ausschließlich zu *meso*-konfigurierten Methylgruppen in den Polymerketten führen.

**Tabelle 7-5** *Überblick über die prozentualen Anteile der Pentadenisotaxie und der Regiofehler der mittels der verschiedenen Verfahren hergestellten Polypropene*

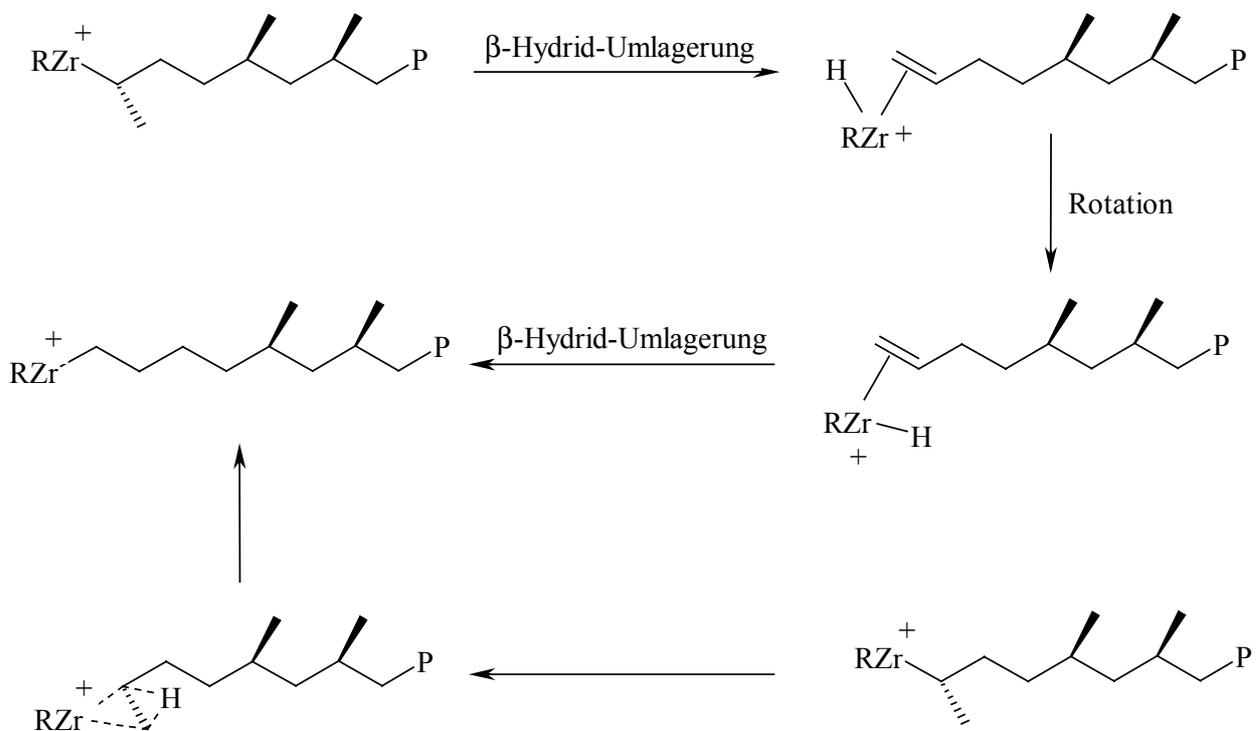
T <sub>P</sub> [ °C]	Lösung		Masse		Slurry		Slurry-Masse		Gasphase <sub>NaCl</sub>		
	mmmm	<i>m</i> -2,1	mmmm	<i>m</i> -2,1	mmmm	<i>m</i> -2,1	mmmm	<i>m</i> -2,1	mmmm	<i>m</i> -2,1	1,3
0	99	-	99	0.3	99	0.6	99	0.7	99	1.1	0
15	99	-	99	-	99	0.6	99	1.2	99	0.8	0
30	99	0.3	99	-	99	0.6	99	1.3	99	1.5	0
45	99	-	99	-	99	0.4	99	1.3	99	1.4	0.3
60	99	0.1	99	0.3	99	0.6	99	1.5	99	1.0	0.3
75	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	99	0.8	0.4

n. b. nicht bestimmt

Das in Tabelle 7-5 ersichtliche Ansteigen des Anteils der Regiofehler mit der Polymerisationstemperatur wurde bereits bei anderen Zirconocen/MAO-Katalysatorsystemen beobachtet<sup>58,117</sup>. Zusätzlich zur 2,1-*meso*-Insertion tritt im Falle der Gasphasenreaktion die 1,3-Insertion ab der Polymerisationstemperatur von 45 °C auf.

Die Ursachen für das Auftreten von 2,1-*meso*-Insertionen und 1,3-Insertionen sind unterschiedlich. Das verstärkte Auftreten von 2,1-*meso*-Insertionen mit steigender

Polymerisationstemperatur dürfte mit der thermisch begünstigten Rotation des koordinierten Propenmoleküls im Zusammenhang stehen. Eine sekundäre Anlagerung des Monomers (siehe Abschnitt 5.1.2.3) erscheint weniger wahrscheinlich. Die von Kaminsky<sup>58</sup> und Soga erstmals beobachteten 1,3-Insertionen werden durch geringe Monomerkonzentrationen am katalytisch aktiven Zentrum erleichtert. Ausgangspunkt für die 1,3-eingebauten Propeneinheiten ist die 2,1-Insertion. Ist das katalytisch aktive Zentrum an Monomer verarmt, kann eine  $\beta$ -Hydrid-Umlagerung stattfinden. Busico und Resconi konnten die Isomerisierung belegen, da das Verhältnis von 2,1- zu 1,3-Insertionen mit der Polymerisationstemperatur ansteigt<sup>118,119</sup>. In Abbildung 7-8 werden beide Mechanismen, die für das Zustandekommen von 1,3-insertierten Propeneinheiten diskutiert werden, dargestellt.



**Abbildung 7-8** Schematische Darstellung der zur 1,3-Insertion von Propen führenden Mechanismen;  $R = \text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2$ ;  $P = \text{Polymerkette}$   
oben: nach Zambelli<sup>59</sup>; unten: nach Chien<sup>60, 120</sup> und Rieger

Wie eben erwähnt, steht das Auftreten von 1,3-Insertionen im Zusammenhang mit der Monomerkonzentration. Bei Polymerisation mit auf  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  geträgertem  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  vergrößert sich das Konzentrationsgefälle zwischen den katalytisch aktiven Spezies und dem Reaktorraum mit der Temperatur. Aufgrund der mit der Polymerisationstemperatur steigenden Aktivität muss ein höherer Volumenstrom an Propen zur Aufrechterhaltung einer konstanten Monomerkonzentration an den sich auf und in den  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ -Partikeln befindlichen aktiven Zentren gewährleistet werden. In diesem

Zusammenhang sind zwei Stofftransportphänomene zu erwähnen<sup>121</sup>. Zum einen der Übergang des Monomers durch den laminaren Grenzfilm zwischen der Bulkphase des Reaktors und dem Katalysatorkorn, welcher durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben wird:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} = -\frac{\bar{\lambda}}{3} \cdot \bar{w} = -\frac{\bar{\lambda}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad \text{mit} \quad J: \text{Fluss}$$

D: Diffusionskoeffizient

$\frac{dc}{dx}$ : Konzentrationsgradient

$\bar{\lambda}$ : mittlere freie Weglänge

$\bar{w}$ : mittlere Geschwindigkeit

Zum anderen ist die Porendiffusion zu berücksichtigen, wenn das Katalysatorkorn porös ist und das Propen durch enge Poren zum geträgerten Katalysator vordringen muss. Ist die mittlere freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  der Gasmoleküle klein gegenüber dem Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , so erfolgt der Stofftransport in der Pore durch Knudsen-Diffusion. Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion  $D_{\text{Knudsen}}$  berechnet sich nach der Formel:

$$D_{\text{Knudsen}} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \bar{w} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

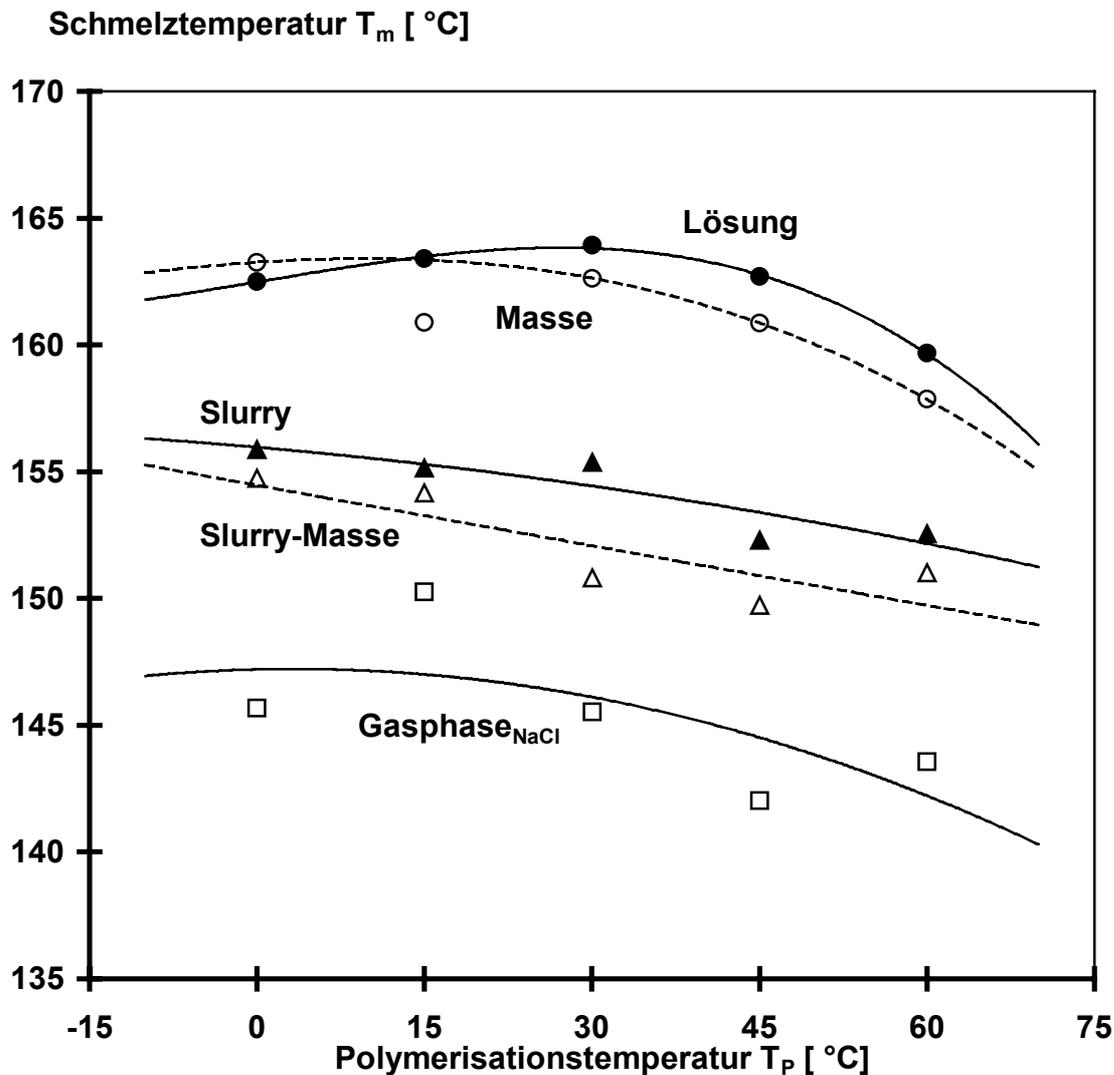
Die Diffusion durch den laminaren Grenzfilm und die Gasdiffusion durch die Poren hängen in gleicher Weise von der Temperatur ab. Da die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Arrhenius-Gesetz exponentiell mit der Temperatur zunimmt, die Diffusionskoeffizienten aber nur proportional zu  $T^{1/2}$  steigen, gewinnen mit steigender Polymerisationstemperatur Diffusionseffekte als geschwindigkeitsbestimmende Faktoren an Bedeutung.

Bei der Gasphasenreaktion ist dieses Konzentrationsgefälle ab 45 °C so stark ausgeprägt, dass in den Polymeren 1,3-Regiofehler detektiert werden können. Ihr Ausmaß nimmt mit der Temperatur zu. Dass bei den Prozessen Slurry und Slurry-Masse im Gegensatz zur Polymerisation in der Gasphase keine 1,3-Regiofehler beobachtet werden, geht vermutlich darauf zurück, dass aus apparativen Gründen die Experimente in der Gasphase mit einer wesentlich geringeren Monomerkonzentration als im Fall der anderen Prozesse von 0.2 mol<sub>Propen</sub>/l durchgeführt wurden.

### **7.2.2.3 Thermische Eigenschaften**

Das Schmelzverhalten von Polymeren wird durch ihre Kristallinität beeinflusst. Bei Oligomeren führt die geringe Kettenlänge zu einer Depression der Schmelztemperatur. Das

Kristallisationsvermögen eines Polymers ist um so höher, je gleichmäßiger seine Mikrostruktur beschaffen ist. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass mit steigender Polymerisationstemperatur die Spezifität der Katalyse sinkt. Dieses Phänomen findet sich auch in der Auftragung der Schmelztemperaturen gegen die Polymerisationstemperatur (Abbildung 7-9) wieder.



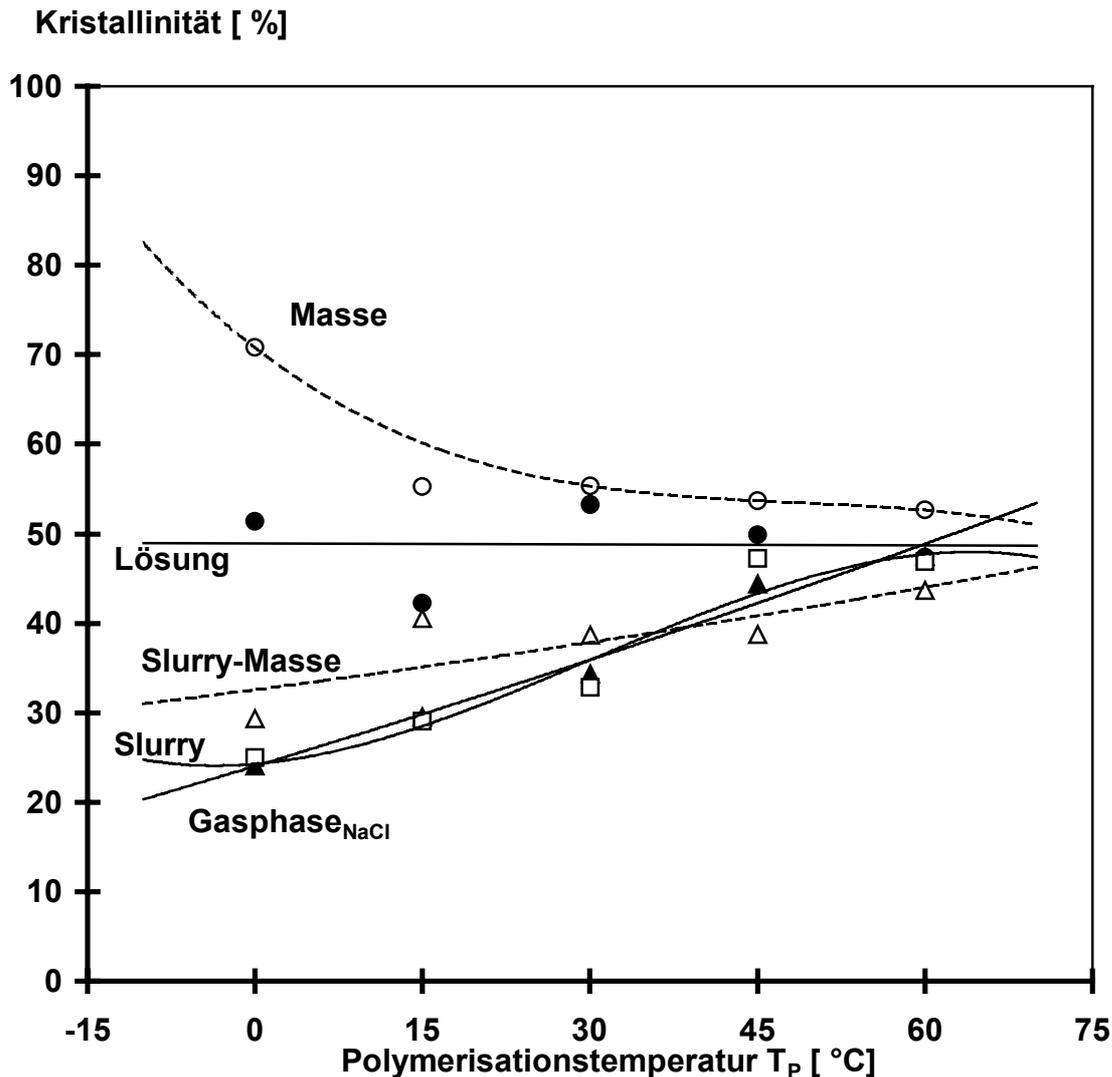
**Abbildung 7-9** *Schmelztemperaturen mit  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren*

Das heißt, je niedriger die Polymerisationstemperatur, desto höher die Schmelztemperatur des erzeugten Polypropens. Und mit steigendem Gehalt fehlinsertierter Propeneinheiten nehmen die Schmelztemperaturen der Polypropene in der Reihenfolge der Verfahren Lösung, Masse, Slurry, Slurry-Masse, Gasphase ab. Die mittels der Verfahren Lösung und Masse hergestellten Polypropene zeigen entsprechend ihrem geringen Gehalt an Irregularitäten hohe

Schmelztemperaturen. Der Wert der Gleichgewichtsschmelztemperatur hochisotaktischen Polypropens liegt den meisten Autoren<sup>122,123</sup> zufolge zwischen 185 und 188 °C, es werden aber auch Werte von bis zu 220 °C diskutiert<sup>124</sup>. Dass die Schmelztemperaturen der hergestellten Polymere deutlich unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur liegen, begründet sich in der thermischen Vorgeschichte der Proben. So verhindert ein schnelles Abkühlen aus der Schmelze die Bildung ausgeprägter kristalliner Bereiche. Die Kristallisation verläuft üblicherweise unvollständig, da der Kristallisationsprozess dann stattfindet, wenn das Polymer als viskose Flüssigkeit vorliegt. In diesem Zustand sind die Ketten stark miteinander verschlungen. Damit die Ketten in eine für die Kristallitbildung notwendige dreidimensionale Ordnung diffundieren können, muss ausreichend Zeit zur Verfügung stehen<sup>125</sup>. Dieses ist jedoch bei der routinemäßigen Messung von Schmelztemperatur und Kristallinität mit Hilfe der Differentialcalorimetrie im Rahmen zweier Aufheiz- und Abkühlzyklen nicht möglich.

Die Kristallinitäten der hergestellten Polypropene lassen keine eindeutige Abhängigkeit in Bezug auf die Polymerisationstemperatur und das eingesetzte Polymerisationsverfahren erkennen (Abbildung 7-10). Die Kristallinitäten der in Lösung hergestellten Proben sind unabhängig von der Polymerisationstemperatur. Während bei den Proben aus den auf Trägerung des Zirconocens beruhenden Verfahren die Kristallinität mit der Polymerisationstemperatur ansteigt, fallen im Falle der mittels des Verfahrens Masse hergestellten Polymere die Kristallinitäten mit der Polymerisationstemperatur. Zur Berechnung der Absolutwerte der Kristallinitäten wurde der Mittelwert der in der Literatur diskutierten Werte für die Schmelzenthalpie der  $\alpha$ -Modifikation isotaktischen Polypropens von  $\Delta H^\circ = 165 \text{ J/g}$  eingesetzt<sup>126,127</sup>.

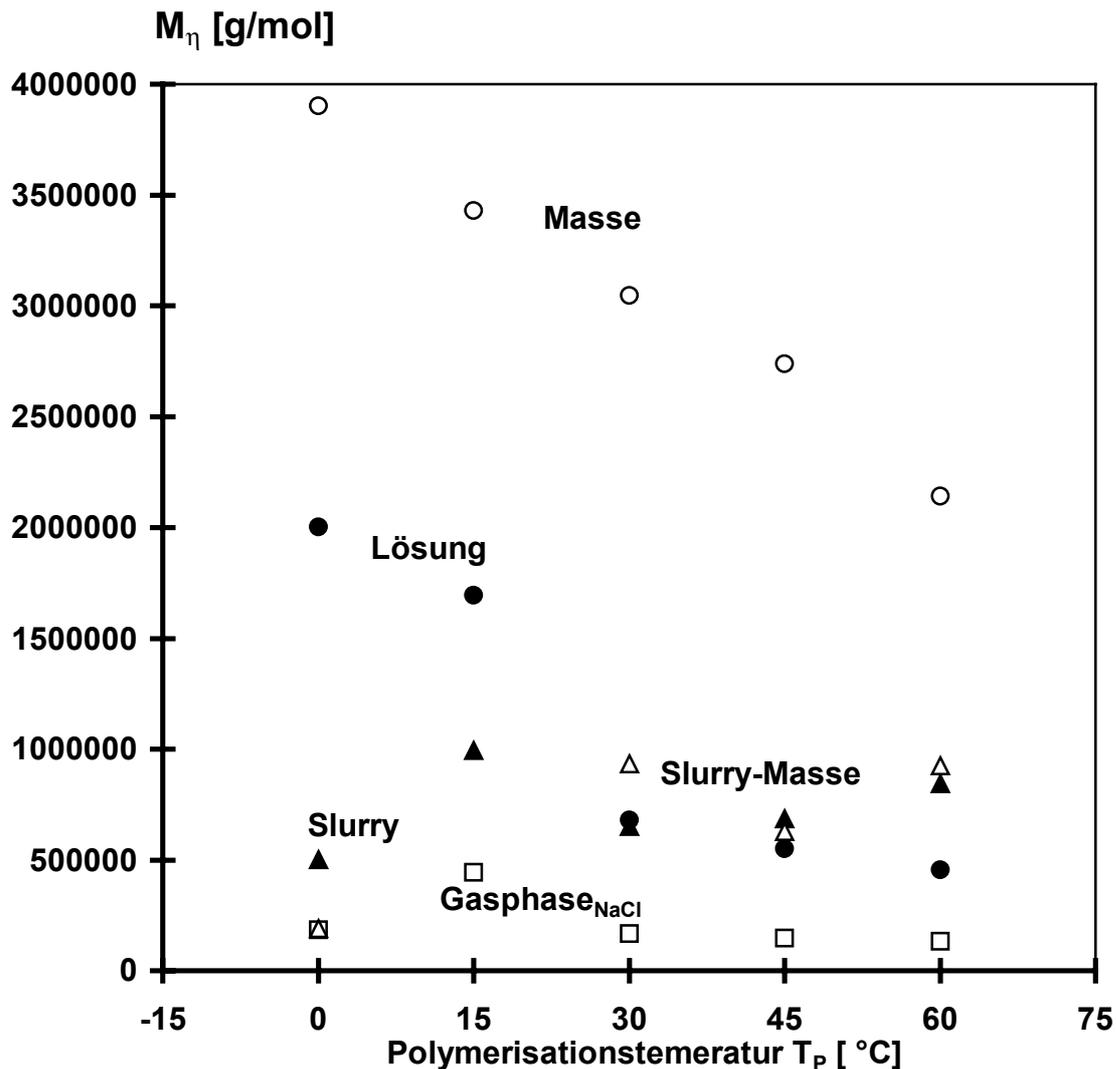
Von den in der Gasphase hergestellten Proben wurden zusätzlich WAXS-Diffraktogramme aufgenommen. Diese Messungen ergaben, dass die kristallinen Bereiche der Proben, die gemäß der <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie 1,3-insertierte Propeneinheiten aufweisen, neben der für isotaktisches Polypropen typischen  $\alpha$ -Modifikation auch die seltenere auf durch Regiofehler begünstigte  $\gamma$ -Modifikation enthalten. Die 1,3-Insertion führt zu einer stärkeren Erniedrigung der Schmelztemperatur als Stereofehler, da in der  $\alpha$ -Phase die Polymerketten in Form von  $3_1$ -Helices (Wendlung, bei der die dritte Propeneinheit wieder die gleiche Stellung im Gitter einnimmt wie der erste) angeordnet sind. Das Kristallisationsvermögen wird erniedrigt, wenn die Wendeln der Helix durch ein 1,3-eingebautes Propenmolekül aufgeweitet werden<sup>128</sup>.



**Abbildung 7-10** Kristallinitäten mit  $rac$ - $[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2/MAO$  hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

#### 7.2.2.4 Molmassen

Die viskosimetrisch ermittelten Molmassen der Polypropene, die unter Zuhilfenahme des nicht geträgerten Zirconocens  $rac$ - $[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2$  hergestellt wurden, sinken mit steigender Polymerisationstemperatur (Abbildung 7-11). Bei Polymerisation in Masse führt die Erhöhung der Temperatur von 0 °C auf 60 °C zu einer Verringerung der Molmasse des erhaltenen Polypropens um den Faktor zwei von  $4.0 \cdot 10^6$  g/mol auf  $2.0 \cdot 10^6$  g/mol. Bei Polymerisation in toluolischer Lösung fällt die Molmasse sogar um den Faktor vier. Ein Ansteigen der Kettenabbruchreaktionen bei höheren Temperaturen bietet eine Erklärung für diese Beobachtungen.



**Abbildung 7-11** Viskosimetrisch bestimmte Molmassen mit  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO hergestellter Polypropene: Variation von Reaktionstemperatur und -verfahren

Die Molmassen der mittels gelöster Metallocen/MAO-Systeme hergestellten Polypropene liegen deutlich über denen der mit heterogenisierten Katalysatoren hergestellten. Bei der Polymerisationstemperatur von 0 °C ergeben sich Unterschiede um den Faktor fünf bis zehn. Ursächlich sind die bereits diskutierten Diffusionseffekte anzuführen. Ein diffusionsbedingter Monomermangel am aktiven Zentrum begünstigt die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung als Kettenabbruchreaktion.

Verglichen mit dem in den Verfahren Lösung und Masse eingesetzten löslichen Katalysatorsystem lassen die Molmassen der mit heterogenisierten Metallocen/MAO-Katalysatoren hergestellten Polypropene nur einen geringen Einfluss bezüglich der Polymerisationstemperatur erkennen. Das impliziert, dass gewisse Kettenabbruchreaktionen

im Falle der heterogenisierten Systeme unbedeutend sind. Beispielsweise wird der Alkylgruppentransfer bei den Polymerisationsverfahren ohne Trägerung des Metallocens gegenüber den Prozessen mit Trägerung begünstigt. Bei den Verfahren Lösung und Masse kann es zwischen gelöstem Zirconocen und im hohen Überschuss auch als Scavenger zugegebenem Methylaluminoxan wesentlich leichter zu einer Methylgruppenübertragung kommen als im Falle der Verfahren mit trägerfixierten Zirconocenen. Aufgrund der mehrere Größenordnungen betragenden Aktivitätsunterschiede konnte das Al/Zr-Verhältnis in den Verfahren Lösung und Masse nicht konstant gehalten werden. Vor allem bei den Versuchen mit sehr großen Aktivitäten, die bei hohen Polymerisationstemperaturen durchgeführt wurden, macht sich dieser Sachverhalt bemerkbar.

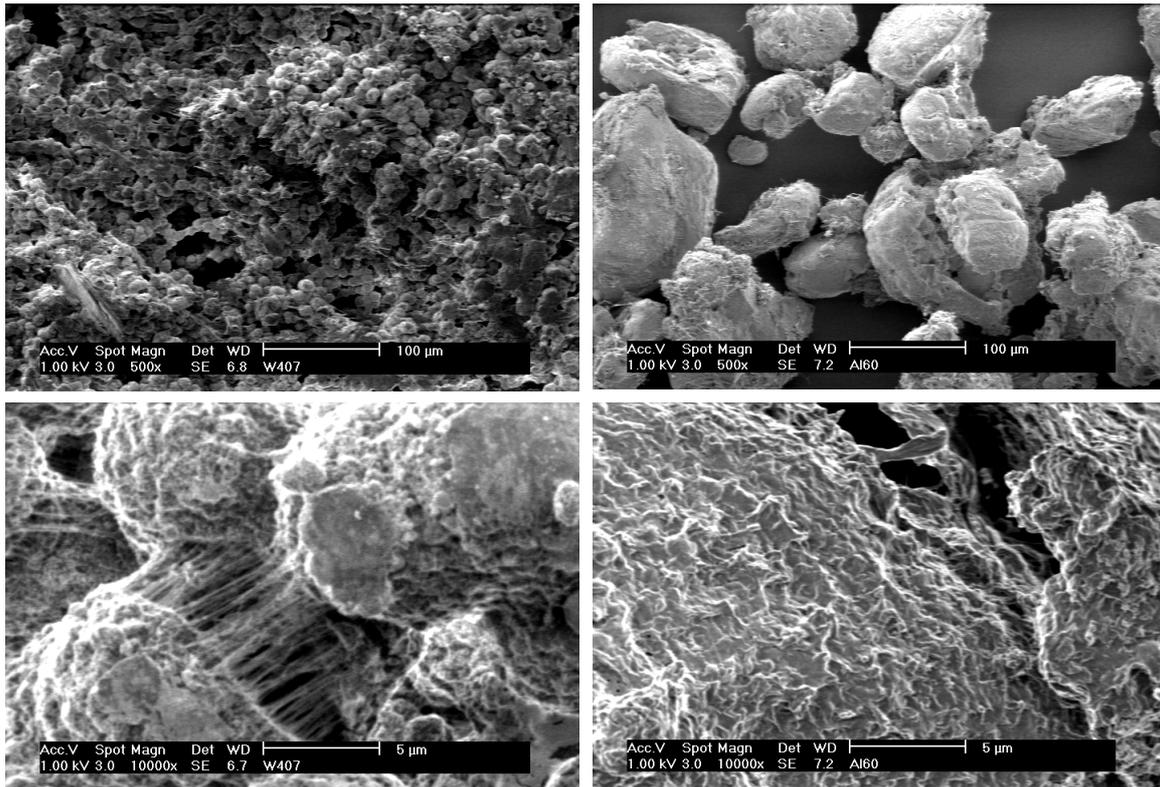
#### **7.2.2.5 Morphologie**

Das morphologische Erscheinungsbild eines Polymers ist ein wichtiges Merkmal in Bezug auf dessen technische Verarbeitbarkeit. Zur genaueren Untersuchung der Morphologie bedient man sich der Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Da sich die Morphologie der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Polymere nicht nennenswert unterscheidet, werden hier nur die bei den höchsten Aktivitäten dargestellten Polymere bezüglich ihrer Morphologie diskutiert.

Im Falle des mittels der homogen katalysierten Lösungspolymerisation hergestellten Polypropens ergibt sich eine uneinheitliche Produktmorphologie. Die Morphologie kann als flockig beschrieben werden, wobei bereits in der Übersichtsaufnahme, und noch deutlicher bei höherer Vergrößerung, Mikropartikel deutlich zu erkennen sind. Besonders auffällig sind die Fäden, die bei hoher Vergrößerung gut sichtbar werden und als verstrecktes Polymer (Faserkristalle) interpretiert werden. Das gesamte Erscheinungsbild der Probe deutet auf Scherung der Probe während der Polymerisation hin (Abbildung 7-12).

Insgesamt führt eine Veränderung der Polymerisationstemperatur im Falle der homogen katalysierten Lösungspolymerisation zu keiner signifikanten Änderung der Polymermorphologie.



*Lösung 60 °C*

*Slurry 60 °C*

**Abbildung 7-12** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mittels unterschiedlicher Verfahren in Lösung und in Slurry bei 60 °C hergestellter Polypropene

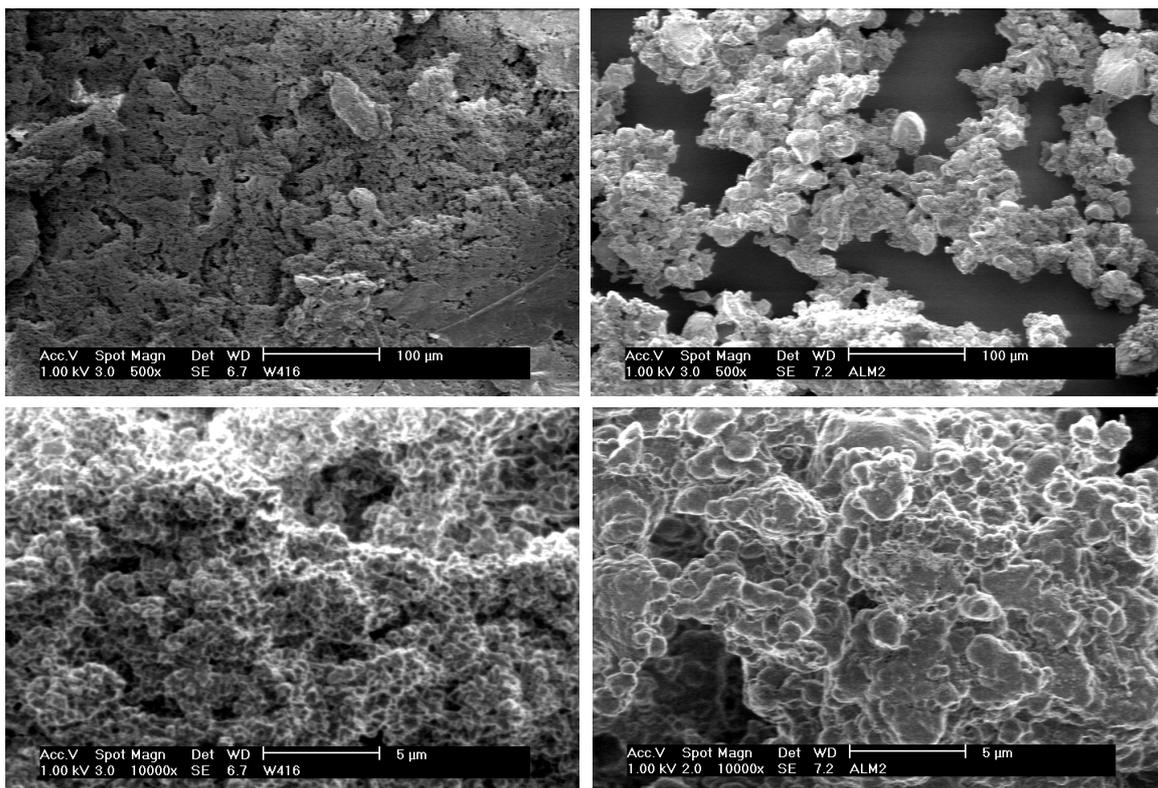
Auch im Falle der heterogen katalysierten Slurry-Polymerisation treten keine Änderungen in der Morphologie des Polypropens in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur auf. Deutlich zeigt sich hier aber das Replikationsverhalten der untersuchten Proben, das heißt die Beibehaltung der ursprünglichen Trägerform nach erfolgter Polymerisation. Somit wird im Fall der Slurry-Polymerisation unabhängig von der Polymerisationstemperatur erreicht, dass sich ein Pulverprodukt bildet (Abbildung 7-12). Das aus einem entsprechenden Kontrollversuch zurückgewonnene SiO<sub>2</sub>/MAO besitzt eine mit der ursprünglichen Partikelform vergleichbare Morphologie. Die Replikation des Trägerteilchens bei der Polymerisation ist folglich gegeben.

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

Die in flüssigem Propen hergestellten Polypropene zeichnen sich durch eine hohe Schüttdichte aus (Abbildung 7-13). Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt auch bei der Massepolymerisation zu keinen signifikanten Änderungen in der Polymorphologie, während zum Beispiel die Molmasse von  $4.1 \cdot 10^6$  auf  $2.1 \cdot 10^6$  g/mol deutlich sinkt. Auch verringert sich bei diesen Polymeren die Schmelztemperatur von  $163 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $158 \text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Abschnitt 7.2.2.3 und Abschnitt 7.2.2.4).

Auch bei dem Verfahren Slurry-Masse ist kein deutlicher Temperatureffekt in Bezug auf die Morphologie zu beobachten (Abbildung 7-13).

Beide Masseverfahren führen zu vergleichbaren Produkten. Diese unterscheiden sich von den in Toluol hergestellten Polypropenen dadurch, dass sie eine höhere Schüttdichte aufweisen und keine Fäden besitzen, was auf eine deutlich geringere Scherung während der Synthese hindeutet. Die Isomorphie ist darauf zurückzuführen, dass beide Verfahren heterogene Prozesse darstellen, da das entstehende Produkt in flüssigem Propen unlöslich ist – es sich also um Fällungspolymerisationen handelt.



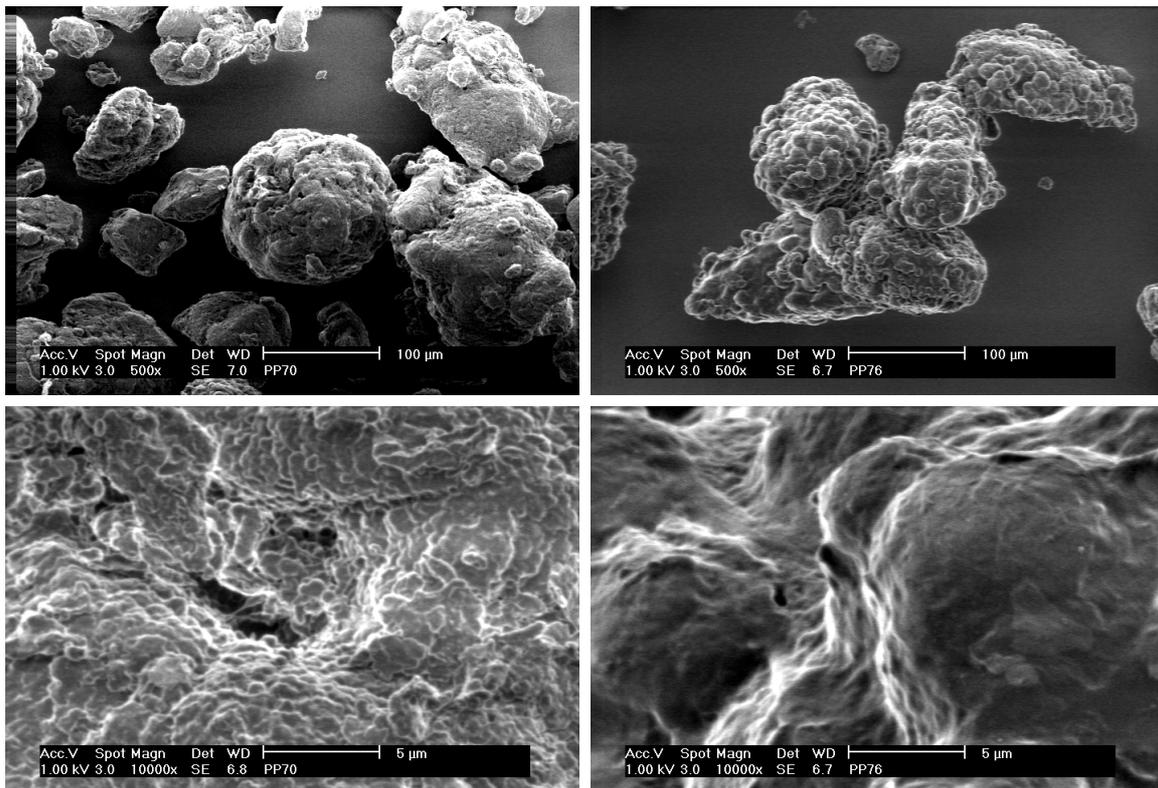
*Masse 60 °C*

*Slurry-Masse 60 °C*

**Abbildung 7-13** *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des in flüssigem Propen mittels ungeträgerter und geträgerter Metallocenkatalyse bei 60 °C hergestellten Polypropens*

Auch in den Gasphasenprozessen ist keine Änderung der Polymormorphologie durch Veränderung der Polymerisationstemperatur erkennbar (Abbildung 7-14). Die Morphologie der in Gasphase hergestellten Partikel ist vergleichbar mit den in Slurry hergestellten, auch hier wird gerade bei 60 °C Polymerisationstemperatur eine hervorragende Replikation erreicht.

Außer der replizierten Form ist ein Einfluss des Bettmaterials auf die Polymormorphologie, speziell die Form und Größe der Mikropartikel, nicht erkennbar, wie aus einem Vergleich der im NaCl- und der im PE-Bett hergestellten Polypropene zu entnehmen ist (Abbildung 7-14).



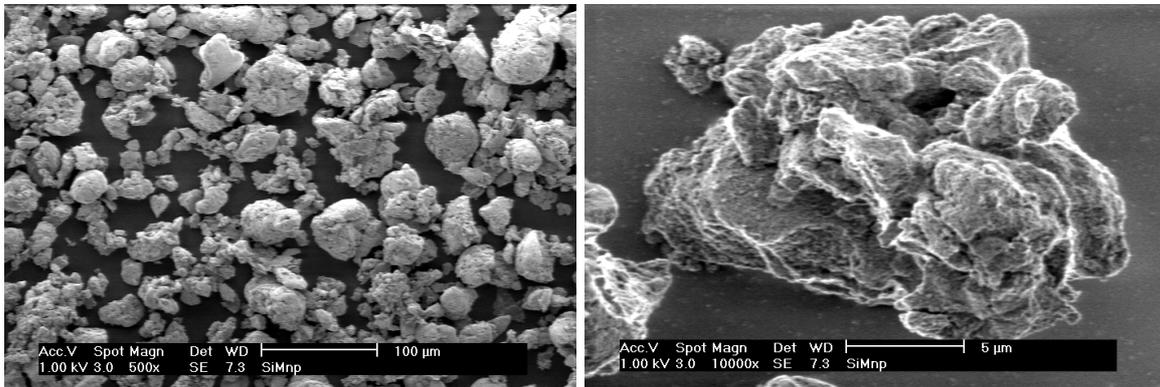
**60 °C Gasphase<sub>NaCl</sub>**

**60 °C Gasphase<sub>PE</sub>**

**Abbildung 7-14** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polypropen, hergestellt in der Gasphase mittels auf Silica geträgertem Metallocen und Natriumchlorid bzw. Polyethen als Wirbelbett

Um zu überprüfen, ob das als Trägermaterial für den Katalysator verwendete und mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan imprägnierte Silica die Ausbildung der Polymormorphologie in der Slurry- und in der Gasphasenpolymerisation beeinflusst, wurden Kontrollversuche durchgeführt. Sie unterscheiden sich von den bisher diskutierten Versuchen darin, dass sie in Abwesenheit des Monomers durchgeführt wurden. Alle anderen Parameter wie Vorreaktion, Rührgeschwindigkeit, Druck und Aufarbeitung wurden im Vergleich zu den Polymerisationen beibehalten. Die aus diesen Versuchen zurückgewonnene Katalysatorasche

besitzt die gleiche Morphologie wie die Polymerpartikel, die mittels der Slurry- und Gasphasenverfahren hergestellt wurden. Folglich wirkt das Trägermaterial als Vorlage zur Ausbildung der Polymerpartikel (Abbildung 7-15).



**Abbildung 7-15** *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aus Kontrollversuchen zurückgewonnenen Katalysatorrückständen*

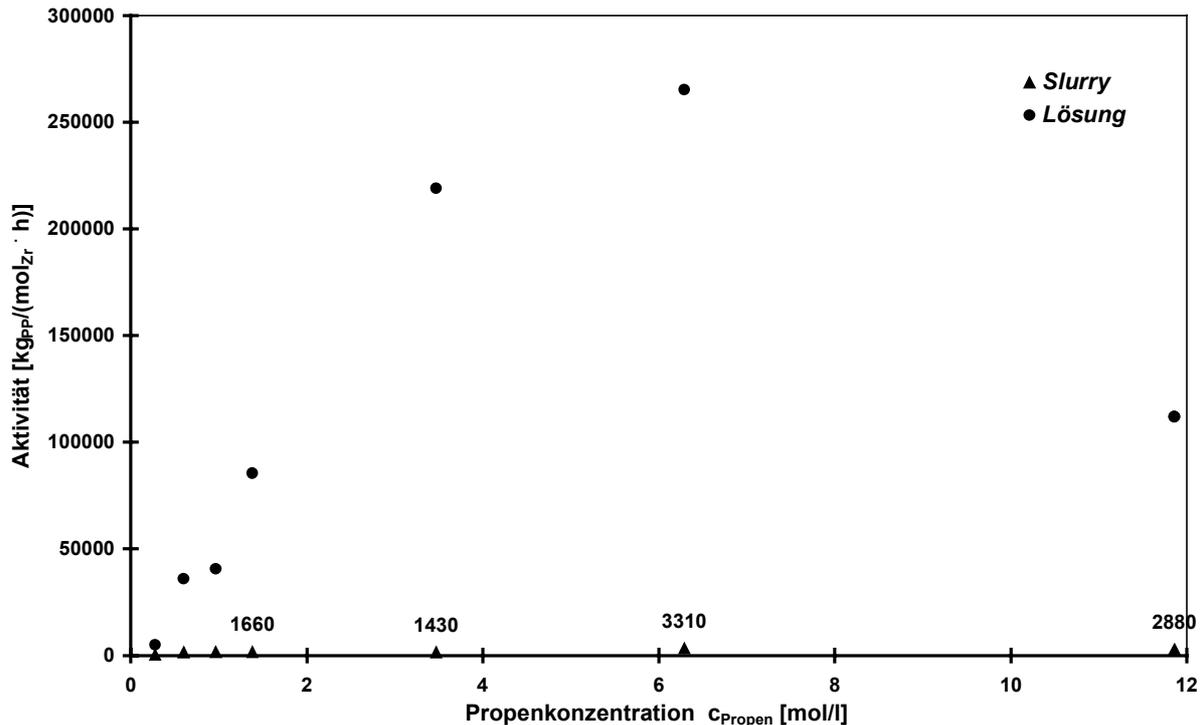
## 7.2.3 Variation der Monomerkonzentration

### 7.2.3.1 Aktivitäten

Um herauszufinden, ob die Polymerisation über einen bestimmten Temperaturbereich diffusionskontrolliert verläuft, bietet sich die Untersuchung des Einflusses der Monomerkonzentration auf die Aktivität an. Unter der Annahme, dass sich eine für das Monomer nicht frei durchgängige Polymerhülle um die aktiven Zentren auf dem SiO<sub>2</sub>/MAO-Träger ausbildet, lässt sich der Konzentrationsverlauf entlang der Polymerhülle mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes beschreiben:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

Das Vorliegen eines konstanten Konzentrationsgradienten wird hierfür vorausgesetzt. Ist die Monomerdiffusion durch die Polymerhülle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Polymerisationsgeschwindigkeit zeitlich konstant, so sollte die Aktivität in linearer Beziehung zur Propenkonzentration stehen, sofern bezüglich der Propenkonzentration eine Reaktionsordnung von eins vorliegt. In Abbildung 7-16 ist die Aktivität gegen die Propenkonzentration für das System *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO für die Polymerisation in Lösung und in Slurry aufgetragen.



**Abbildung 7-16** Auftragung der Aktivität gegen die Propenkonzentration für das System  $rac\text{-}[Me_2Si(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]ZrCl_2/MAO$  in Lösung und in Slurry, Polymerisationstemperatur  $T_P = 30\text{ °C}$

Aus Abbildung 7-16 ist ersichtlich, dass die Aktivitätsunterschiede zwischen homogenem und heterogenisiertem Katalysatorsystem beträchtlich sind. Der Verlauf der mit dem heterogenisierten Zirconocen  $rac\text{-}[Me_2Si(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]ZrCl_2/SiO_2/MAO$  erzielten Aktivitäten lässt sich nicht durch eine lineare Anpassung beschreiben. Auch bei Verwendung des gelösten Analogons werden bei Polymerisation in Masse ( $c_{\text{Propen}} = 11.86\text{ mol/l}$ ) nicht in den Trend passende Werte für die Aktivität gefunden. Eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität bis zu einem Bereich mittlerer Propenkonzentrationen zeigt eine Reaktionsordnung von etwa eins bezüglich des Propens an. In der Literatur<sup>129,130,131</sup> finden sich Reaktionsordnungen zwischen 1 und 1.5.

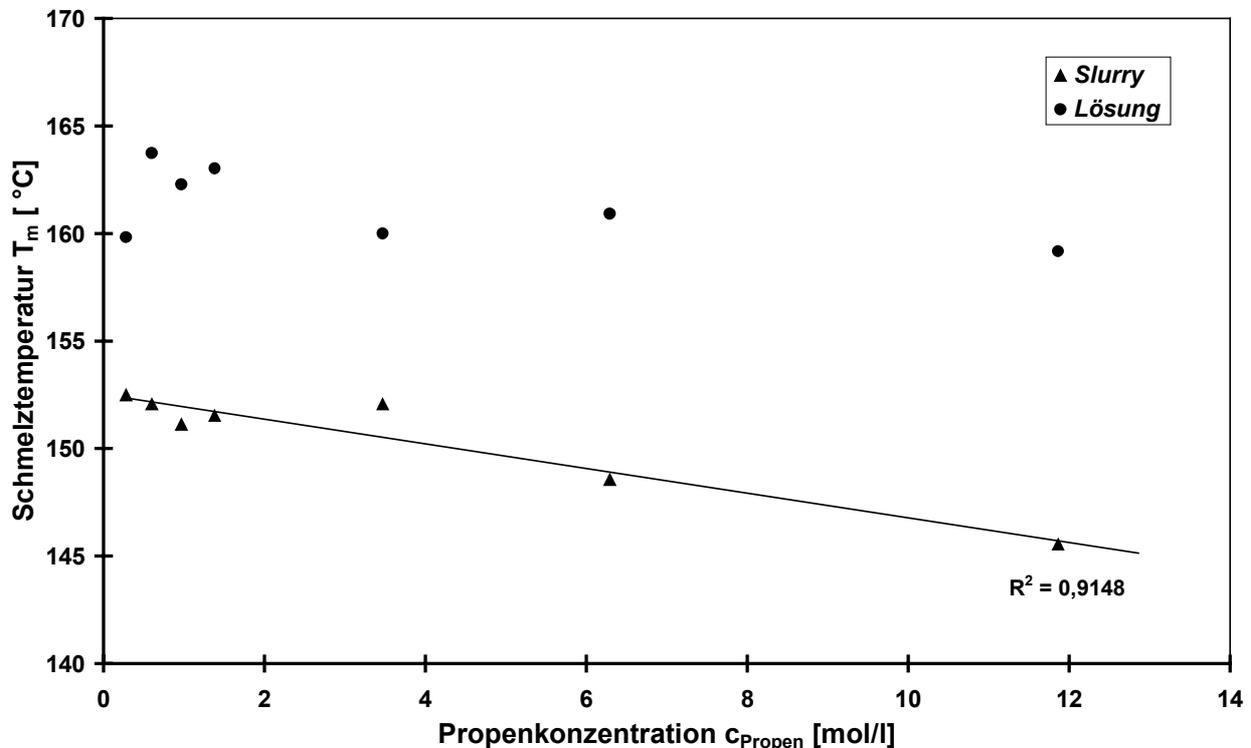
Ob die Polymerisation mit dem geträgerten Metallocen diffusionskontrolliert verläuft, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden. Offensichtlich liegen bei Polymerisation in flüssigem Propen im Vergleich zu den niedrigeren Monomerkonzentrationen deutlich andere, niedrigere Aktivitäten bedingende Verhältnisse vor. Das Kettenwachstum verläuft an den katalytisch aktiven Zentren aufgrund der höheren Propenkonzentration zunächst schneller, kann dann jedoch aufhören, da sie nicht mehr für das Monomer zugänglich sind. Auf diese Weise könnte ein "Zupolymerisieren" der katalytisch

aktiven Zentren für die im Falle der Polymerisation in Masse niedrigeren Aktivitäten verantwortlich sein.

Auch führen Sorptionseffekte des Propens im bereits entstandenen Polymer dazu, dass an den katalytisch aktiven Zentren andere Monomerkonzentrationen als in der Bulkphase des Reaktors vorliegen. Die Thermodynamik der Sorption schildern Hutchinson und Ray<sup>111,112</sup> auf Basis des von Floyd<sup>132,133</sup> zur Beschreibung des Wachstums von Polymerpartikel entwickelten "Multigrain Model". So konnte Müller zeigen, dass sich die Copolymerisation von Ethen und Propen in Anwesenheit eines heterogenisierten Metallocen/MAO-Katalysatorsystems unter Berücksichtigung der Sorption der Monomere im entstehenden Polymer genauer beschreiben lässt<sup>134</sup>.

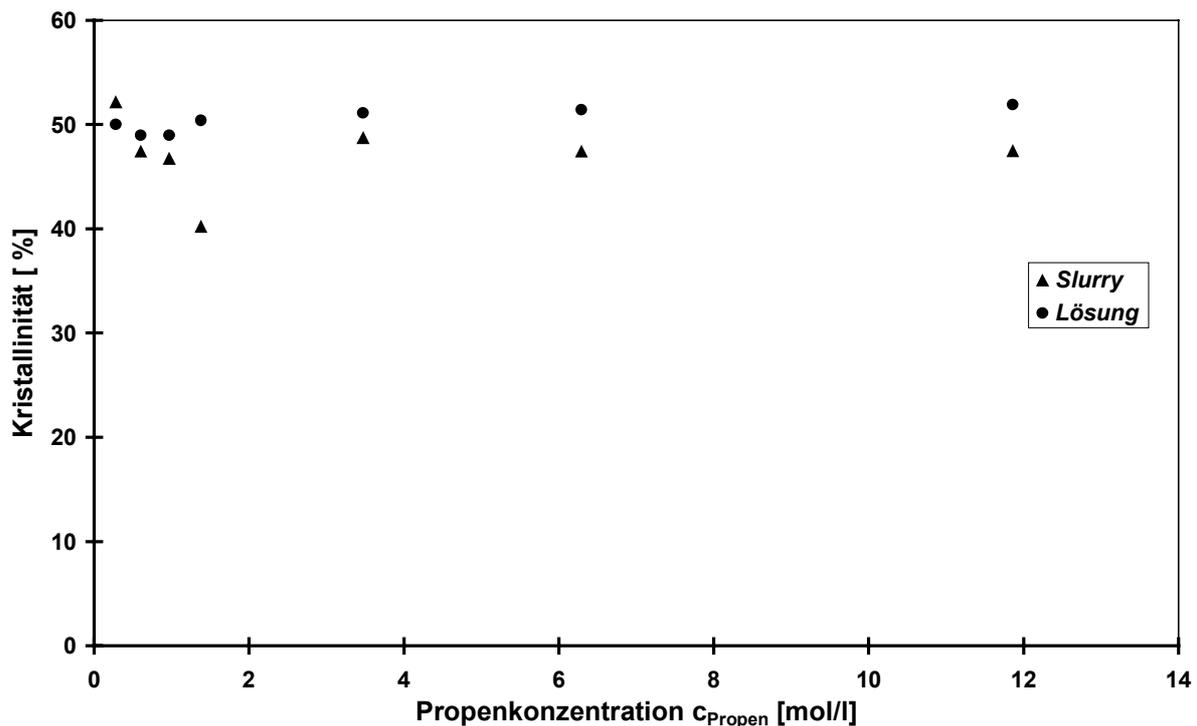
### 7.2.3.2 Mikrostruktur und Thermische Eigenschaften

Die Schmelztemperaturen der unter Variation der Monomerkonzentration hergestellten Polypropene sinken mit steigender Propenkonzentration (Abbildung 7-17). Der Rückgang der Schmelztemperatur mit steigender Monomerkonzentration kann im Fall des Polymerisationsverfahrens in Slurry als angenähert linear beschrieben werden.



**Abbildung 7-17** *Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von der Monomerkonzentration der mit heterogenisiertem und gelöstem  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO hergestellten Polypropene*

Dieser Rückgang der Schmelztemperatur bei steigender Monomerkonzentration ist unter Berücksichtigung der Mikrostruktur der Polymere erklärbar. Und zwar sind bezüglich der Propenkonzentration zwei gegenläufige Effekte zu berücksichtigen. Einerseits steigt mit sinkender Monomerkonzentration die Zahl der Stereofehler und andererseits erhöht sich der Anteil an Regiofehlern mit zunehmender Propenkonzentration. Der Effekt Regiofehler auf die Schmelztemperatur ist demzufolge größer als derjenige der Stereofehler (häufigster Stereofehler wird durch die mmrr-Pentade beschrieben). Bei den im Verfahren Lösung hergestellten Polymeren steigt die Pentadeniostaxie von 97.9 % auf 99.9 % mit zunehmender Propenkonzentration während der Anteil der 2,1-*meso*-Regiofehler von 0.1 % auf 0.4 % anwächst. Der Anteil der Stereo- und Regiofehler ist bei den im Verfahren Slurry hergestellten Polypropenen größer. Die Pentadenisotaxie steigt von 93.0 % auf 96.0 % mit zunehmender Monomerkonzentration und der Anteil 2,1-*meso*-regiofehlinsertierter Einheiten nimmt von 0.7 % auf 1.5 % zu. Da bei Polymerisation mit heterogenisiertem Metallocen sowohl der Anteil an Stereofehlern als auch an Regiofehlern in den resultierenden Polymeren höher ist, liegen die Schmelztemperaturen niedriger.



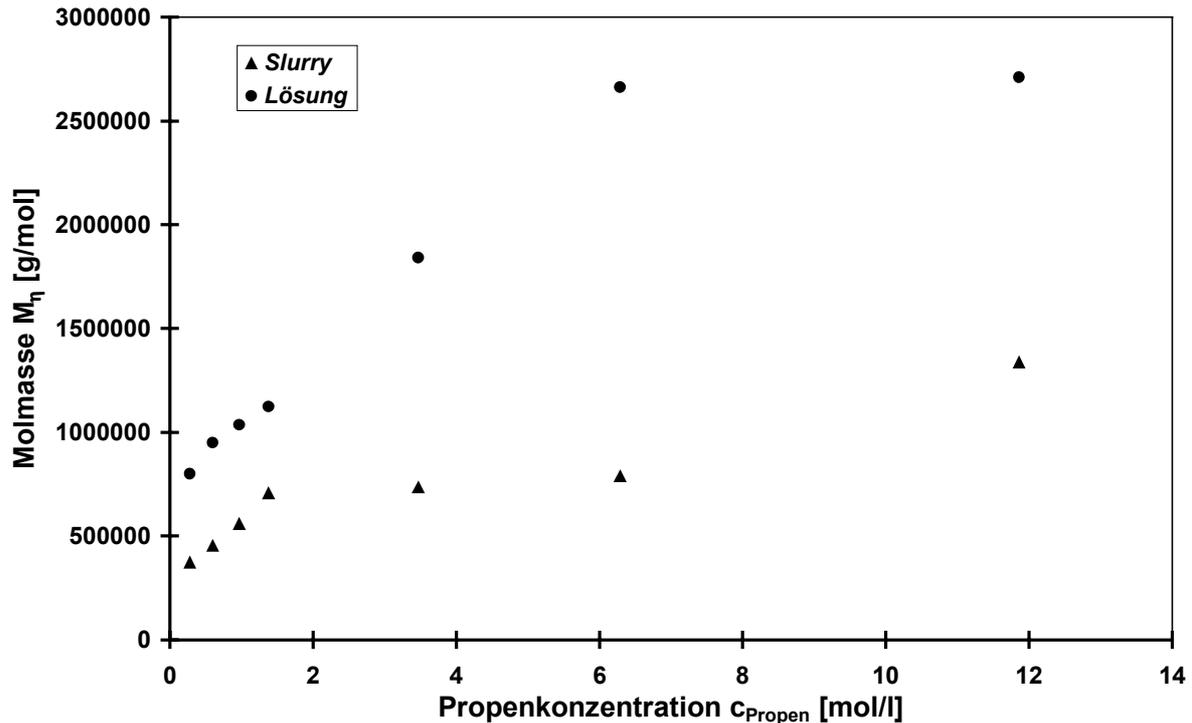
**Abbildung 7-18** *Abhängigkeit der Kristallinitäten von der Monomerkonzentration der mit heterogenisiertem und gelöstem  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO hergestellten Polypropene*

Die Kristallinitäten der bei Variation der Propenkonzentration unter Einsatz des gelösten Katalysatorsystems hergestellten Polymere liegen bei ca. 50 % (Abbildung 7-18). Die

Polypropene, die mit dem geträgerten System  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO erhalten werden, weisen in der Regel um 2 % niedrigere Kristallinitäten auf. Es liegt nahe, dieses auf die verringerte Stereo- und Regioregularität der in Slurry hergestellten Polymere zurückzuführen.

### 7.2.3.3 Molmassen

Die Molmassen der bei Variation der Propenkonzentration hergestellten Polymere nehmen im Bereich kleiner Monomerkonzentrationen ungefähr linear mit der Propenkonzentration zu (Abbildung 7-19). Für die Molmassen der mit gelöstem  $rac$ -[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO erhaltenen Polypropene gilt dieser Zusammenhang bis zur Monomerkonzentration von 6.29 mol/l. Die nächsthöhere unter definierten Versuchsbedingungen einstellbare Propenkonzentration stellt die Polymerisation in flüssigem Propen dar. Bei Polymerisation in Masse erhöht sich die viskosimetrisch bestimmte Molmasse  $M_n$  der mit nicht geträgertem Metallocen hergestellten Polymere nur noch geringfügig. Mit auf SiO<sub>2</sub>/MAO trägerfixiertem Zirconocen wird ab der Monomerkonzentration von 1.38 mol/l ein Plateau bezüglich der Molmasse erreicht. Erst bei Übergang in flüssiges Propen (Monomerkonzentration  $c_{\text{Propen}} = 11.86$  mol/l) wird eine deutliche Erhöhung der Molmasse erreicht. Die Auswirkungen des Übergangs der Konzentrationsverhältnisse von in Toluol gelöstem Propen zum flüssigem Propen auf die Polymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatoren wurde in der Literatur bisher kaum beschrieben<sup>135,136</sup>. Die Diskussion der Auswirkung der Monomerkonzentration auf das Polymerisationsverhalten der Metallocen/MAO-Katalysatoren beschränkt sich meist auf den Bereich von Propenkonzentrationen von 0 bis etwa 6 mol/l. Kaminsky und Schupfner beobachteten für das gelöste System  $rac$ -[En(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO, dass sich die Molmasse ab der Propenkonzentration von 5 mol/l nicht mehr signifikant erhöht<sup>116</sup>. Es ist anzunehmen, dass ab einer gewissen Grenzkonzentration das Verhältnis von Kettenwachstums- und Kettenabbruchschritten konstant ist. Da ein Kettenwachstumsschritt immer bimolekular und damit abhängig von der Monomerkonzentration ist, während die Kettenabbruchreaktion auch monomolekularer Ordnung sein kann, verringern niedrige Propenkonzentrationen das relative Verhältnis von Kettenwachstums- zu Kettenabbruchreaktionen.



**Abbildung 7-19** *Abhängigkeit der viskosimetrisch bestimmten Molmassen von der Monomerkonzentration der mit heterogenisiertem und gelöstem  $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO}$  hergestellten Polypropene*

### 7.3 Syndiotaktisches Polypropen

Die Adaptionsfähigkeit von Metallocen/MAO-Katalysatoren an verschiedene Polymerisationsprozesse zur Herstellung syndiotaktischen Polypropens soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Aus diesem Grund werden  $C_S$ -symmetrische Zirconocene eingesetzt. Für eine detailliertere Beschreibung der Hintergründe dieser Untersuchungen sei auf Abschnitt 7.1 verwiesen.

#### 7.3.1 Experimentelle Parameter

Die zur Herstellung syndiotaktischen Polypropens unter Einsatz der verschiedenen Polymerisationsverfahren eingesetzten Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 7-6 aufgelistet.

**Tabelle 7-6** Experimentelle Parameter zur Polymerisation von Propen mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$  in Lösung, Slurry, Masse, Slurry-Masse und Gasphase

Experimenteller Parameter	Wert
<b>Katalysator</b> $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$	$5 \cdot 10^{-6}$ mol
<b>Cokatalysator</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>/MAO</b> bei <i>Slurry, Slurry-Masse, Gasphase</i>	$5 \cdot 10^{-3}$ mol <sub>Al</sub>
<b>MAO</b> bei <i>Lösung, Masse</i>	$2.75 \cdot 10^{-2}$ mol <sub>Al</sub>
<b>Al<sub>geträger</sub>/Zr</b>	1000
<b>Heterogenisierungszeit</b>	10 min
<b>Scavenger</b> Al( <i>iso</i> -Bu) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$ mol
<b>Al<sub>gesamt</sub>/Zr</b> bei <i>Slurry, Slurry-Masse, Gasphase</i>	1200
<b>Al<sub>gesamt</sub>/Zr</b> bei <i>Lösung, Masse</i>	5500
<b>Polymerisationstemperatur</b> T <sub>P</sub> [ °C]	0, 15, 30, 45, 60
<b>Polymerisationszeit</b> t <sub>p</sub>	60 min
<b>Monomerkonzentration bei Variation von T<sub>P</sub></b>	
<i>Lösung, Slurry</i> [mol <sub>Propen</sub> /l]	1.38
<i>Masse, Slurry-Masse</i> [mol <sub>Propen</sub> /l]	12.94, 12.40, 11.86, 11.32, 10.78
<i>Gasphase</i> [mol <sub>Propen</sub> /l]	0.2
<b>Lösungsmittel</b> <sup>a</sup>	Toluol
<b>Lösungsmittelvolumen</b> <sup>a</sup>	200 ml

<sup>a</sup> Gilt nur für die Versuche in Lösung und in Slurry. Bei den Versuchen in Masse und in Slurry-Masse dienten die eingesetzten 400 ml flüssigen Propens gleichzeitig als Reaktionsmedium.

Um Quervergleiche zu ermöglichen, wurden die Reaktionsbedingungen soweit wie möglich analog zu den im Abschnitt 7.2 (Isotaktisches Polypropen) eingesetzten Reaktionsbedingungen gewählt.

**7.3.2 Variation der Polymerisationstemperatur**

**7.3.2.1 Aktivitäten**

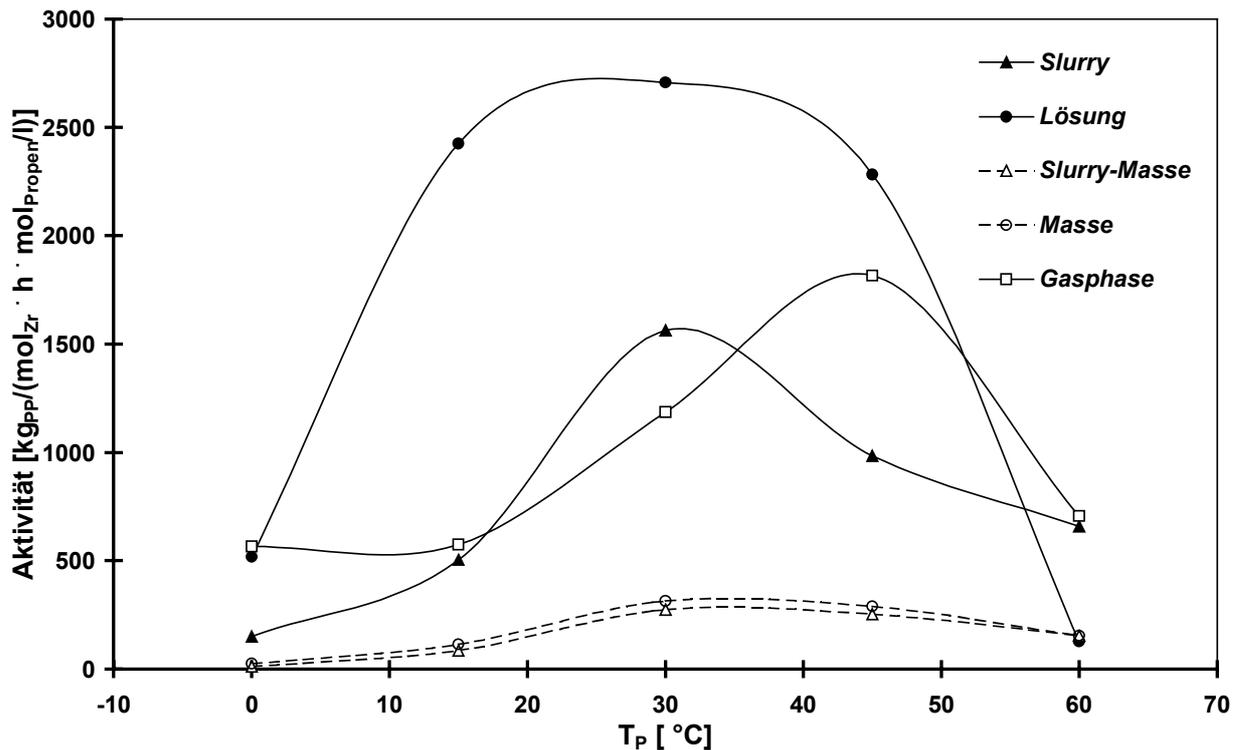
Die für die verschiedenen Polymerisationsverfahren in Abhängigkeit der Temperatur ermittelten Aktivitäten sind in Tabelle 7-7 aufgelistet und in Abbildung 7-20 graphisch dargestellt.

**Tabelle 7-7** *Polymerisation von Propen mit [Ph<sub>2</sub>Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub>: Aktivitäten bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens*

T <sub>P</sub> [ °C]	Aktivität [kg <sub>PP</sub> /(mol <sub>Zr</sub> · h · mol <sub>Propen</sub> /l)]				
	Polymerisationsverfahren				
	Lösung	Masse	Slurry-Masse	Slurry	Gasphase <sub>NaCl</sub>
0	520	30	10	150	570
15	2430	120	90	510	580
30	2700	320	280	1560	1190
45	2280	290	250	990	1820
60	130	160	150	660	710

Bei den Verfahren Lösung, Masse, Slurry und Slurry-Masse zeigen die Aktivitäten einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur. Sie steigen zunächst mit der Polymerisationstemperatur an, erreichen bei 30 °C einen Maximalwert und fallen danach wieder vergleichbar steil ab. Bei der Gasphasenpolymerisation wird dagegen erst bei 45 °C der Maximalwert der Aktivität erreicht.

Die mit dem System [Ph<sub>2</sub>Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO erzielten Aktivitätswerte liegen im Falle der Polymerisation in Lösung um etwa 50 % niedriger und im Falle der Polymerisation in Slurry um 35 % höher als die von Winkelbach<sup>80</sup> für [Me<sub>2</sub>C(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO bei 30 °C angegebenen Werte. Bei den auf den ersten Blick niedrig erscheinenden Werten für die Verfahren Masse und Slurry-Masse ist zu beachten, dass die Monomerkonzentration zur Berechnung der Aktivitäten mitberücksichtigt wurde.



**Abbildung 7-20** *Polymerisation von Propen mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ : Aktivitäten bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens*

Offensichtlich führt die Heterogenisierung zu einer Unterdrückung von Kettenabbruchreaktionen verglichen mit den Verfahren ohne Trägerung des Zirconocens. Um dieses zu verifizieren, wären Versuchsreihen mit noch enger gewählten Temperaturintervallen durchzuführen. Im Falle der Verfahren Slurry und Slurry-Masse sollten die Maxima der Aktivitäten bei höheren Polymerisationstemperaturen ermittelbar sein, anders als im Falle der Verfahren Lösung und Masse. Denkbar ist auch, dass die Wechselwirkung des Metallocens mit dem  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  stabilisierend wirkt, so dass eine thermisch bedingte Destruktion des Zirconocens (z. B. an der  $\text{Ph}_2\text{Si}$ -Brücke) erschwert wird.

Die Bestimmung von Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Polymerisationen ist nicht möglich, da die Aktivitäten nicht in einem exponentiellen Zusammenhang mit der Polymerisationstemperatur stehen.

### 7.3.2.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der erzeugten Polymere wurde mittels  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie untersucht. Die Pentadensyndiotaxie nimmt mit zunehmender Polymerisationstemperatur ab, da die enantiomorphic site control mit steigender Temperatur nachlässt. Beim Betrachten der in

Tabelle 7-8 angegebenen Pentadensydotaxien fällt auf, dass bei den Verfahren Masse und Slurry-Masse Polymere mit deutlich höheren Syndiotaxien gebildet werden als bei den entsprechenden Verfahren in Lösung oder Slurry. Außerdem fallen die Werte für die Polymere aus den Verfahren Masse und Slurry-Masse nicht so stark ab. Dass die Polymerisation in Gasphase zu den geringsten Syndiotaxien führt, passt in dieses Bild, weil die Monomerkonzentration bei diesem Verfahren am niedrigsten ist. Somit zeigt sich neben einer niedrigen Polymerisationstemperatur eine hohe Propenkonzentration für hohe Syndiotaxien verantwortlich. Beim Vergleich von Polymerisationsverfahren, die sich nur bezüglich der Trägerung des Katalysators, nicht aber in der Monomerkonzentration, unterscheiden, weisen die Polymere aus den Verfahren mit Heterogenisierung nur geringfügig kleinere Syndiotaxien auf. Das bedeutet, dass die Trägerung selbst die Stereospezifität des  $C_S$ -symmetrischen Zirconocens nur in geringem Maße reduziert.

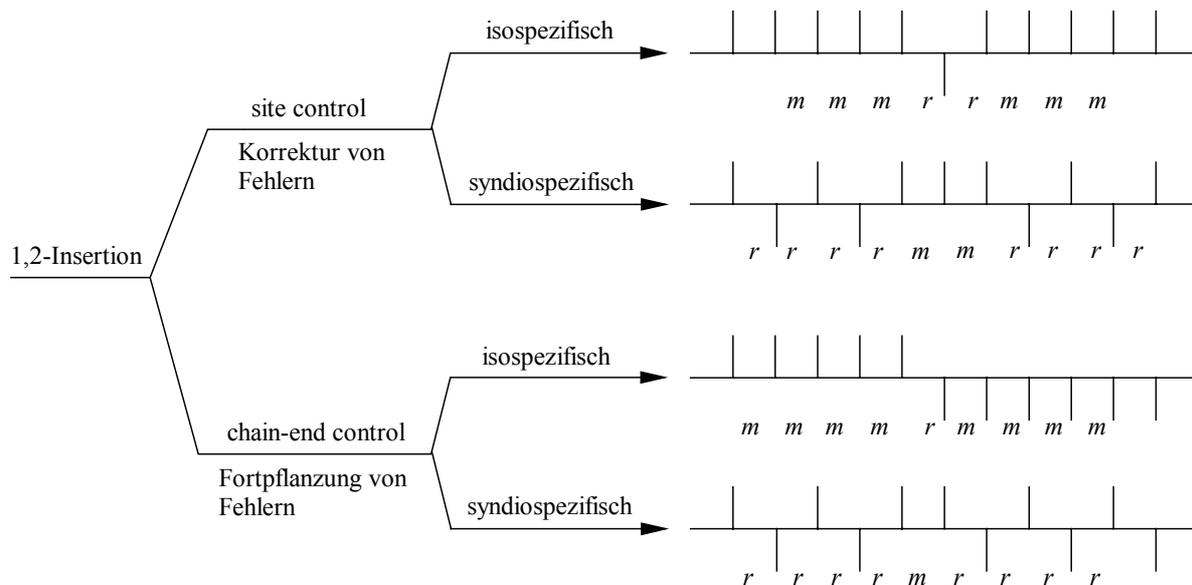
**Tabelle 7-8** *Überblick über die prozentualen Anteile der Pentadensydotaxie der mittels der verschiedenen Verfahren mit  $[Ph_2Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl_2/MAO$  hergestellten Polypropene*

	<i>Lösung</i>	<i>Masse</i>	<i>Slurry</i>	<i>Slurry-Masse</i>	<i>Gasphase<sub>NaCl</sub></i>
$T_P$ [ °C]	rrrr [ %]	rrrr [ %]	rrrr [ %]	rrrr [ %]	rrrr [ %]
0	84.6	85.7	79.6	85.0	74.5
15	78.6	81.7	77.8	78.8	69.7
30	73.0	78.6	77.2	78.1	67.7
45	65.3	76.2	64.8	77.6	53.6
60	45.8	73.1	44.0	72.8	39.6

Die Syndiotaxie der Produkte liegt bei der Polymerisationstemperatur von 30 °C um etwa 18 % (Lösung) beziehungsweise 5 % (Slurry) unter den für  $[Me_2C(Cp)(9-Flu)]ZrCl_2/MAO$  gefundenen Werten<sup>80</sup>. Bei 60 °C sind die Unterschiede noch stärker ausgeprägt. Im Falle der  $C_S$ -symmetrischen Zirconocene ermöglicht die Diphenylsilylverbrückung der beiden  $\eta^5$ -gebundenen Aromaten geringere Stereospezifitäten als Analoga mit Isopropylidenverbrückung. Eine Auswertung der in der Literatur erhältlichen Polymerisationsdaten ergibt für unsubstituierte *ansa*-(Cp)(9-Flu)-Zirconocene, dass die Syndiotaxie in der Reihenfolge  $Me_2C > Ph_2C > PhP \approx CH_2CH_2 > Ph_2Si > Me_2Si$  abnimmt<sup>54</sup>.

Durch die Betrachtung von Stereofehlern können Rückschlüsse bezüglich des vorherrschenden Mechanismus zur Stereokontrolle gezogen werden. Die Pentaden, die in den Polypropenen neben der rrrr-Pentade auftreten, sind die rrrm-, rmrr-, mrrm-, mmrr- und die mrrm-Pentade.

Abbildung 7-21 zeigt die vier möglichen stereospezifischen Polymerisationsmechanismen, die zu regelmäßigen Mikrostrukturen bei der Polymerisation von 1-Alkenen führen können.



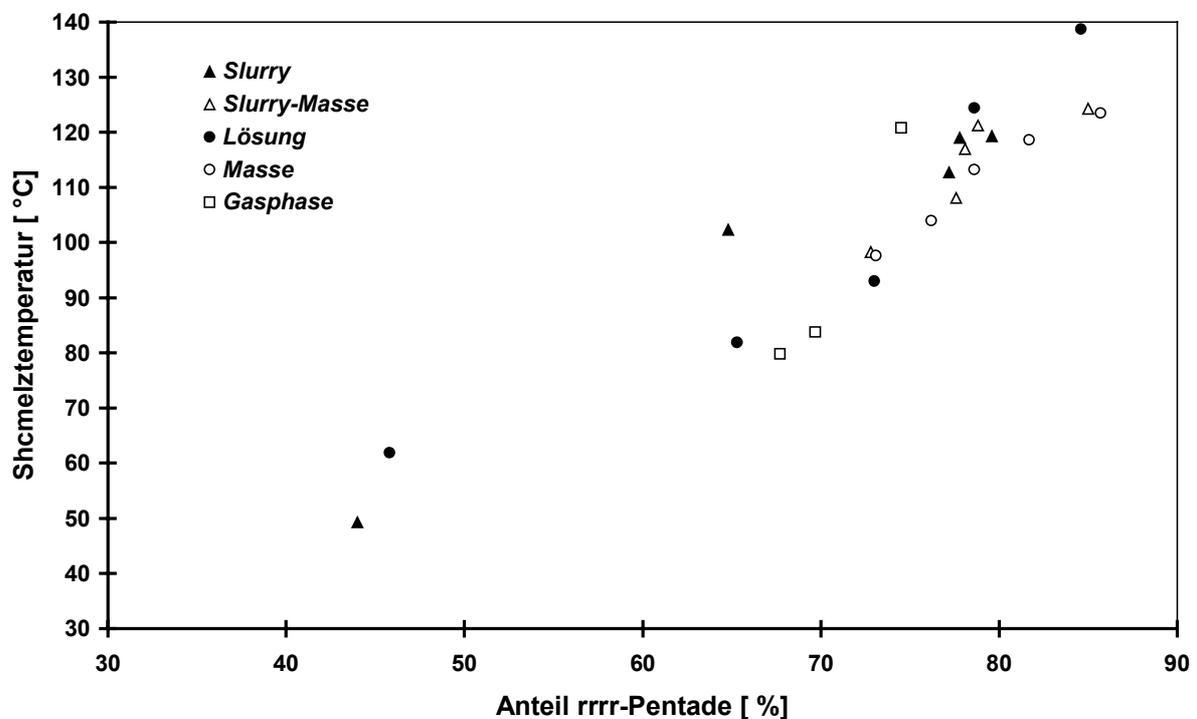
**Abbildung 7-21** Mechanismen der Stereokontrolle bei der primären Polyinsertion von 1-Alkenen<sup>137</sup>

Da bei den Stereofehlern neben mm-Triaden auch isolierte m-Diaden auftreten, ist nicht sicher, ob nur der enantiomorphie site control-Mechanismus für die Ausbildung der Mikrostruktur verantwortlich ist. Die m-Diaden können sowohl von einer von dem jeweiligen Kettenende ausgehenden Stereokontrolle als auch durch die zwischen zwei Insertionen stattfindenden Isomerisierungen (back-skips) hervorgerufen werden<sup>54</sup>.

### 7.3.2.3 Thermische Eigenschaften

Syndiotaktisches Polypropen ist ein teilkristalliner polymorpher Kunststoff. Es bietet die Möglichkeit, neben der chemischen Modifikation durch physikalische Methoden Einfluss auf seine Eigenschaften zu nehmen. Das heißt, dass durch die Verarbeitung die Eigenschaften des Kunststoffes eingestellt werden können. Eine umfangreiche Diskussion der Kristallisation, Morphologie und mechanischen Eigenschaften syndiotaktischen Polypropens stammt von Loos<sup>138,139</sup>.

Das Schmelzverhalten syndiotaktischen Polypropens ist durch zwei Schmelzbereiche gekennzeichnet. Deren mögliche Ursachen stehen im Forschungsinteresse<sup>140,141,142</sup>. Die in dieser Arbeit für die Schmelztemperaturen angegebenen Werte wurden mittels Differentialcalorimetrie bestimmt und beziehen sich ausschließlich auf das Maximum der zweiten Schmelzendotherte. Es wird davon ausgegangen, dass die Schmelztemperatur ideal syndiotaktischen Polypropens unter Gleichgewichtsbedingungen im Bereich von 160 °C und 185 °C liegt<sup>143</sup>. Die in der Praxis beobachtete Schmelztemperatur liegt etwa 10 °C unterhalb derjenigen isotaktischen Polypropens entsprechend hoher Taktizität<sup>144,145</sup>. Die Schmelztemperaturen der in den verschiedenen Polymerisationsverfahren unter Variation der Temperatur hergestellten syndiotaktischen Polypropene sind in Abbildung 7-22 in Abhängigkeit der Pentadensyndiotaxie abgebildet.



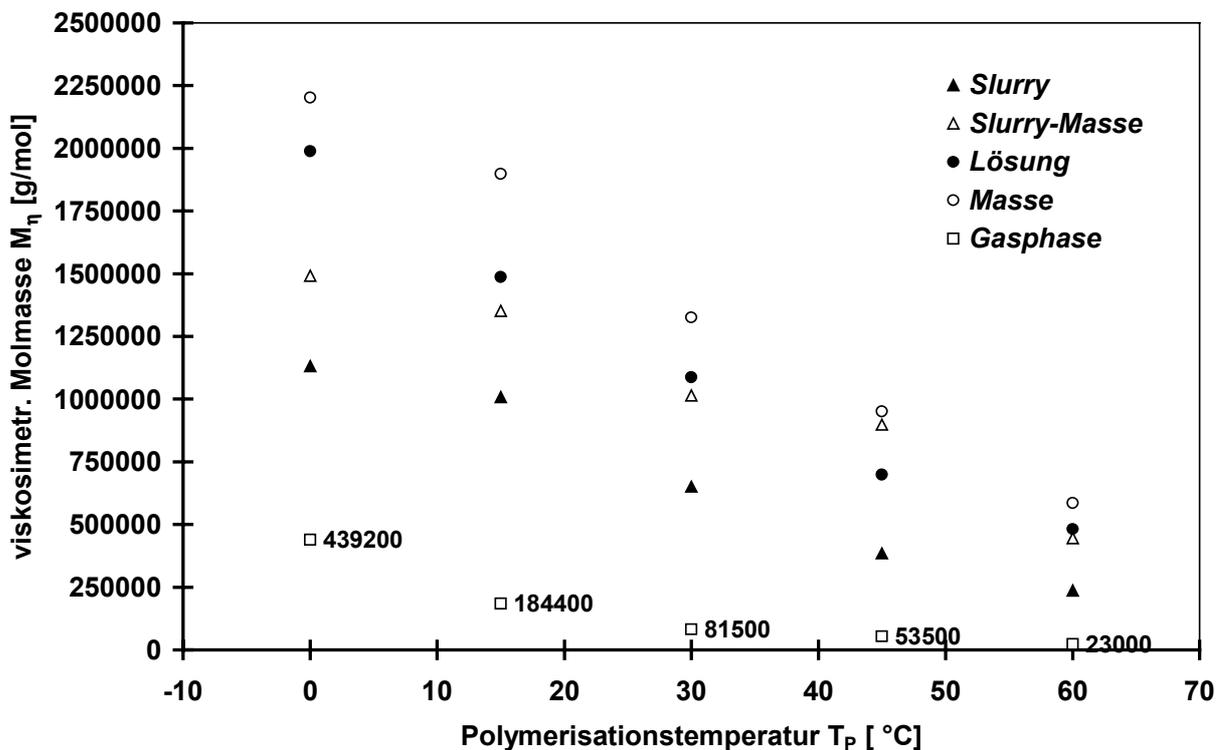
**Abbildung 7-22** Auftragung der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit des Anteils der rrrr-Pentade für verschiedene Polymerisationsverfahren, Katalysatorsystem:  $[Ph_2Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl_2/MAO$

Es ist in Abbildung 7-22 ein linearer Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und der Syndiotaxie der Polymere zu erkennen. Dieser gilt für alle fünf eingesetzten Polymerisationsprozesse, wobei die Produkte je nach eingesetztem Verfahren eine unterschiedlich stark ausgeprägte Sensibilität gegenüber dem Absinken des Anteils der rrrr-Pentade zeigen. Besonders stark fällt die Schmelztemperatur der Polymere aus dem Gasphasenprozess mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Für die bei 45 °C und 60 °C

hergestellten Produkte aus dem Gasphasenprozess konnten keine Schmelzpunkte detektiert werden. Die Materialien besitzen bei ca. 1 °C Glasübergangspunkte. Bei den Produkten, die anderen Prozessen entstammen, fällt auf, dass die Verfahren Masse und Slurry-Masse sowie die Verfahren Lösung und Slurry zu einem ähnlichen Verlauf der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit der Mikrostruktur führen. Eine Gemeinsamkeit dieser jeweils ein Paar bildenden Verfahren stellt die eingesetzte Monomerkonzentration und nicht die Heterogenisierung des Zirconocens dar.

### 7.3.2.4 Molmassen

Die Molmassen der hergestellten syndiotaktischen Polypropene nehmen annähernd linear mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Dieser Verlauf deutet auf das Vorherrschen der gleichen Abbruchreaktionen für die Verfahren mit und ohne Heterogenisierung hin. Das System  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  erzeugt Polypropen, welches mit Werten für das Viskositätsmittel der Molmasse  $M_\eta$  bis zu  $2.2 \cdot 10^6$  g/mol deutlich hochmolekularer als alle bisher hergestellten syndiotaktischen Polypropene ist<sup>54</sup>.



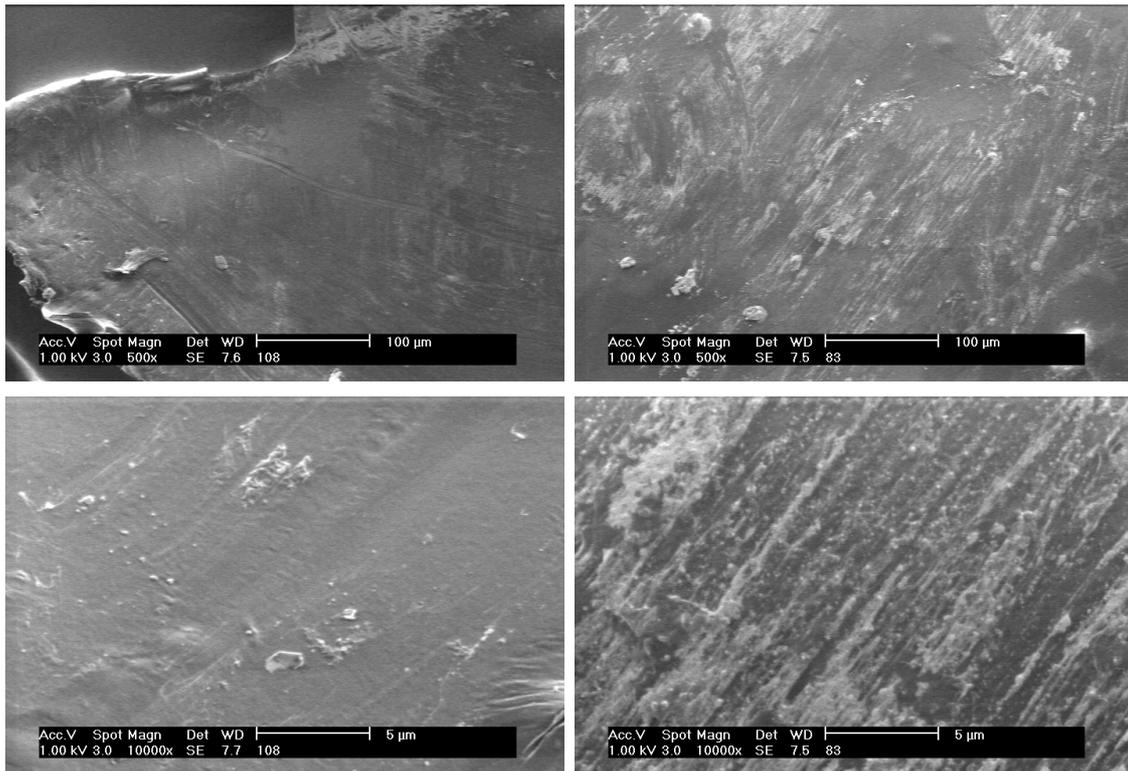
**Abbildung 7-23** Auftragung der viskosimetrisch bestimmten Molmassen in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur für verschiedene Polymerisationsverfahren, Katalysatorsystem:  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Aus den in der Literatur beschriebenen Polymerisationsergebnissen ergibt sich, dass die Molmassen der mit unsubstituierten *ansa*-(Cp)(9-Flu)-Zirconocenen hergestellten Polypropene in der Reihenfolge  $\text{Ph}_2\text{C} < \text{PhP} < \text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{Me}_2\text{C} \approx \text{Me}_2\text{Si} < \text{Ph}_2\text{Si}$  steigen. Die Molmassen der in den Verfahren mit Trägerung des Zirconocens hergestellten Polymere liegen niedriger als im Falle entsprechender Verfahren ohne Heterogenisierung. Eine physikalisch bedingte Ursache, wie die durch Diffusionseffekte eingeschränkte Monomerzufuhr zu den aktiven Zentren, könnte hierfür ausschlaggebend sein.

### **7.3.2.5 Morphologie**

Die Morphologie der hergestellten syndiotaktischen Polypropene wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In diesem Abschnitt werden die bei 30 °C hergestellten Polymere bezüglich ihrer Morphologie vorgestellt. Bei dieser Polymerisationstemperatur können die Produkte mit den in der Regel höchsten Aktivitäten für das Katalysatorsystem  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in Kombination mit den eingesetzten Polymerisationsverfahren dargestellt werden (siehe Abschnitt 7.3.2.1).

Abbildung 7-24 zeigt die transparenten folienartigen Produkte der Polymerisation in Lösung in der Polymerisation in Slurry. Ein Replikationseffekt der Trägerpartikel ist bei den in Slurry hergestellten Polymeren nur in geringem Maße zu erkennen. Die bei hoher Vergrößerung sichtbaren inhomogenen Bereiche lassen sich als ein ursprünglich von einem Trägerpartikel aus gewachsenes Polymer interpretieren.

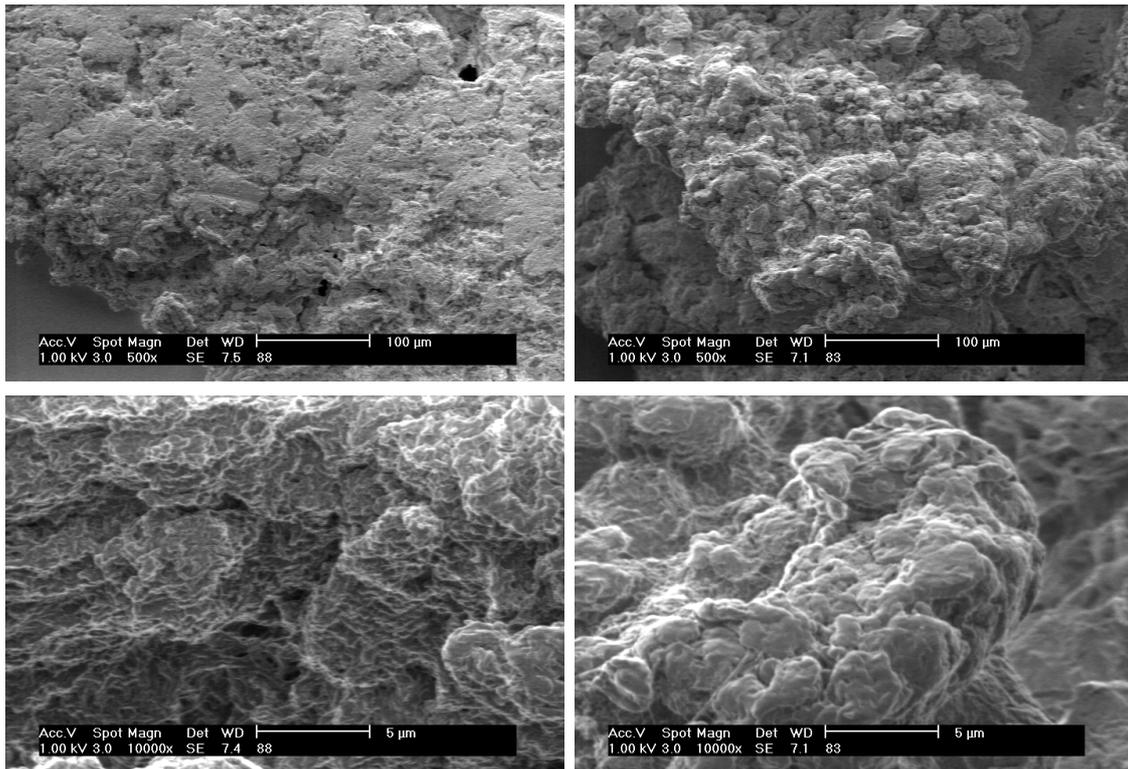


### *30 °C Lösung*

### *30 °C Slurry*

**Abbildung 7-24** *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mittels unterschiedlicher Verfahren in Lösung und in Slurry bei 30 °C hergestellten Polypropen*

Im Gegensatz zu den in Lösung und in Slurry hergestellten Produkten weisen die in den Verfahren Masse und Slurry-Masse hergestellten syndiotaktischen Polypropene keinen folienartigen Charakter auf (Abbildung 7-25). Das mit dem Verfahren Slurry-Masse hergestellte Polymer lässt auf eine Replikation des kugelförmigen SiO<sub>2</sub>/MAO-Trägermaterials schließen, da es sich aus vielen Polymerteilchen zusammensetzt.

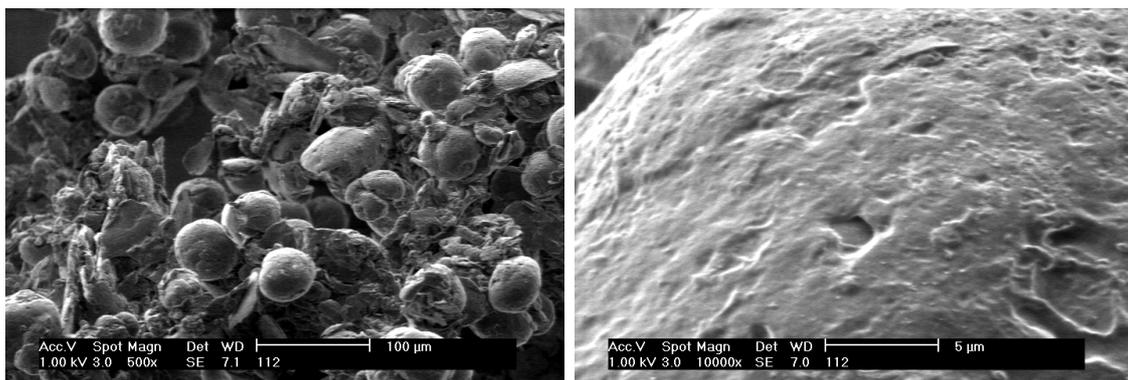


**30 °C Masse**

**30 °C Slurry-Masse**

**Abbildung 7-25** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von in flüssigem Propen mittels ungeträgerter und geträgerter Metallocenkatalyse bei 30 °C hergestelltem Polypropen

Die Produkte, die bei Polymerisationen in der Gasphase entstehen, lassen eine ausgezeichnete Nachbildung der durch das SiO<sub>2</sub>/MAO-Trägermaterial vorgegebenen kugelförmigen Morphologie erkennen (Abbildung 7-26).



**45 °C Gasphase**

**Abbildung 7-26** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polypropen, hergestellt bei 45 °C in der Gasphase mittels auf Silica geträgertem Metallocen

### 7.3.3 $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

Das von Alt erstmals synthetisierte Zirconocen  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  ist in der wissenschaftlichen Literatur bezüglich seines Polymerisationsverhaltens nahezu uncharakterisiert<sup>107</sup>. Nach von Arndt-Rosenau auf Basis des Molecular Modelling durchgeführten Berechnungen sollte dieses Zirconocen im Kombination mit dem Cokatalysator MAO die Bildung hochsyndiotaktischen Polypropens katalysieren<sup>146</sup>. Die voluminösen *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 7 des Fluorenylringsystems verstärken demzufolge den dirigierenden Effekt des  $C_s$ -symmetrischen *ansa*-(Cp)(Flu)-Ligandengrundgerüsts auf die enantiofaciale Orientierung der an das Zirconium koordinierenden Propenmoleküle. Die Syndiospezifität sollte gegenüber *ansa*-(Cp)(Flu)-Systemen ohne Substituenten am Fluorenylringsystem erhöht sein, da das Alternieren der enantiofacialen Orientierung (*re/si*) bei Koordination der Propenmoleküle nach jeder Insertion begünstigt wird.

Die Herstellung hochsyndiotaktischen Polypropens ist weit weniger ausgereift als im Falle des hochisotaktischen Pendanten. Es ist jedoch auch aus industrieller Sicht sehr erstrebenswert, hochsyndiotaktisches Polypropen mit hohen Aktivitäten herzustellen, da dieses Material die Kombination einiger hervorragender Eigenschaften wie außergewöhnlicher Transparenz, sehr hoher Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur, gute Beständigkeit gegen  $\gamma$ -Strahlen und niedrige Steifigkeit aufweist<sup>7</sup>.

In den folgenden Abschnitten soll der Einsatz des  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  sowohl in gelöster als auch in geträgerter Form zur Polymerisation von Propen diskutiert werden.

#### 7.3.3.1 Experimentelle Parameter

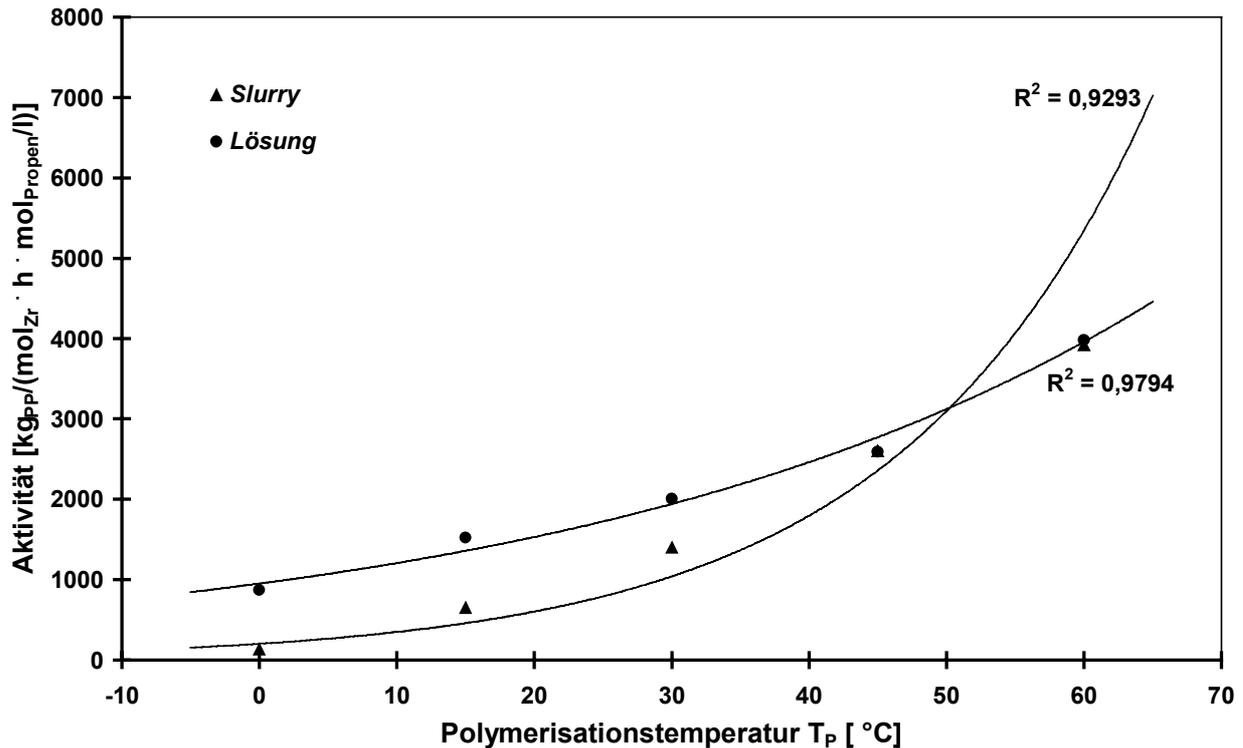
Die experimentellen Parameter der zur Darstellung hochsyndiotaktischen Polypropens durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7-9 aufgelistet.

**Tabelle 7-9** Experimentelle Parameter zur Polymerisation von Propen mit  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$  in Lösung und in Slurry

Experimenteller Parameter	Wert
<b>Katalysator</b> $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2$	$5 \cdot 10^{-6}$ mol
<b>Cokatalysator</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>/MAO</b> bei <i>Slurry</i>	$5 \cdot 10^{-3}$ mol <sub>Al</sub>
<b>MAO</b> bei <i>Lösung</i>	$2.75 \cdot 10^{-2}$ mol <sub>Al</sub>
<b>Al<sub>geträgert</sub>/Zr</b>	1000
<b>Heterogenisierungszeit</b>	10 min
<b>Scavenger</b> Al( <i>iso</i> -Bu) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$ mol
<b>Al<sub>gesamt</sub>/Zr</b> bei <i>Slurry</i>	1200
<b>Al<sub>gesamt</sub>/Zr</b> bei <i>Lösung</i>	5500
<b>Polymerisationstemperatur</b> T <sub>p</sub>	0 °C, 15 °C, 30 °C, 45 °C, 60 °C
<b>Polymerisationszeit</b> t <sub>p</sub>	60 min
<b>Monomerkonzentration bei Variation von T<sub>p</sub></b>	
<b>Lösung, Slurry</b> [mol <sub>Propen</sub> /l]	1.38
<b>Lösungsmittel</b>	Toluol
<b>Lösungsmittelvolumen</b>	200 ml

### 7.3.3.2 Aktivitäten und Aktivierungsenergien

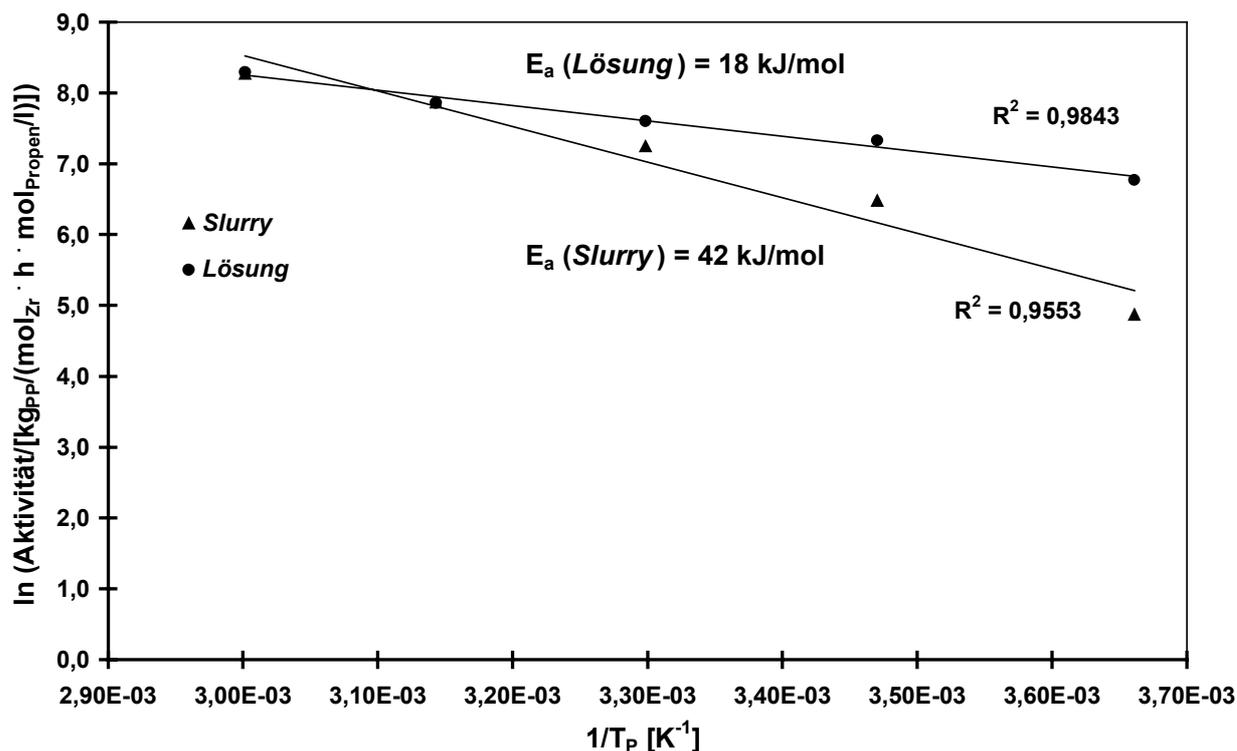
Die Aktivitäten der in Lösung und in Slurry mit dem Katalysatorsystem  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$  durchgeführten Polymerisationen von Propen sind in Abbildung 7-27 graphisch dargestellt.



**Abbildung 7-27** Polymerisation von Propen mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ : Aktivitäten bei Variation der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens

Die Aktivität nimmt bei Polymerisation mit gelöstem und mit auf  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  geträgertem Zirconocen kontinuierlich mit der Temperatur zu. Der Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur lässt sich für beide eingesetzte Verfahren gut an eine Exponentialfunktion anpassen. Ein durch die thermische Labilität des Metallocens bedingter Aktivitätseinbruch wie im Falle des  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  wird mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  erfreulicherweise nicht beobachtet. Offensichtlich verleiht die  $\text{Ph}_2\text{C}$ -Brücke dem Zirconocen eine höhere thermische Beständigkeit als die  $\text{Ph}_2\text{Si}$ -Brücke. Die Aktivitäten können aufgrund der ausgezeichneten Temperaturbeständigkeit des  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  auf bis knapp  $4000 \text{ kg}_{\text{PP}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l})$  bei  $60 \text{ °C}$  gesteigert werden. Die bei hohen Temperaturen mit dem heterogenisierten Zirconocen erzielten Aktivitäten übertreffen alle bisher über syndiospezifisch katalysierende Metallocene publizierten Werte<sup>54</sup>. Erstaunlicherweise verringert sich der Aktivitätsunterschied zwischen dem homogen und dem heterogen katalysierten Prozess mit zunehmender Polymerisationstemperatur.

Die Aktivierungsenergien beider Polymerisationsprozesse können analog zu dem in Abschnitt 7.2.2.1 geschilderten Verfahren ermittelt werden. Abbildung 7-28 zeigt die entsprechende Auftragung nach Arrhenius.



**Abbildung 7-28** Auftragung nach Arrhenius zur Ermittlung der Aktivierungsenergien für das System  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in unterschiedlichen Polymerisationsverfahren

Die ermittelten Aktivierungsenergien von  $E_a$  (Lösung) = 18 kJ/mol und  $E_a$  (Slurry) = 42 kJ/mol liegen ähnlich wie die von Winkelbach<sup>80</sup> für das System  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  ermittelten Werte. Dass die Aktivierungsenergie für das heterogenisierte System höher liegt als für das nicht geträgerte System, die Polymere sich jedoch chemisch kaum unterscheiden (siehe folgende Abschnitte), spricht für eine physikalisch bedingte Ursache. Diffusionseffekte kommen vor allem als Ursache für den Unterschied bezüglich der Aktivierungsenergien in Betracht (siehe Abschnitt 7.2.2.2).

### 7.3.3.3 Mikrostruktur und Thermische Eigenschaften

Die Analytik der Mikrostruktur der unter Verwendung von  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellten Polypropene erfolgte mittels <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie. Die Anteile der rrrr-Pentade und die Schmelztemperaturen der bei Temperaturen von 0 °C bis 60 °C hergestellten Polymere wurden zur Tabelle 7-10 zusammengefasst.

Die Syndiotaxien der bei 0 °C hergestellten Polypropene übertreffen die bisher veröffentlichten Werte für unter vergleichbaren Polymerisationsbedingungen hergestellte Polypropene um mindestens 3,4 %. So erzielte Resconi<sup>54</sup> mit dem bis dato am besten

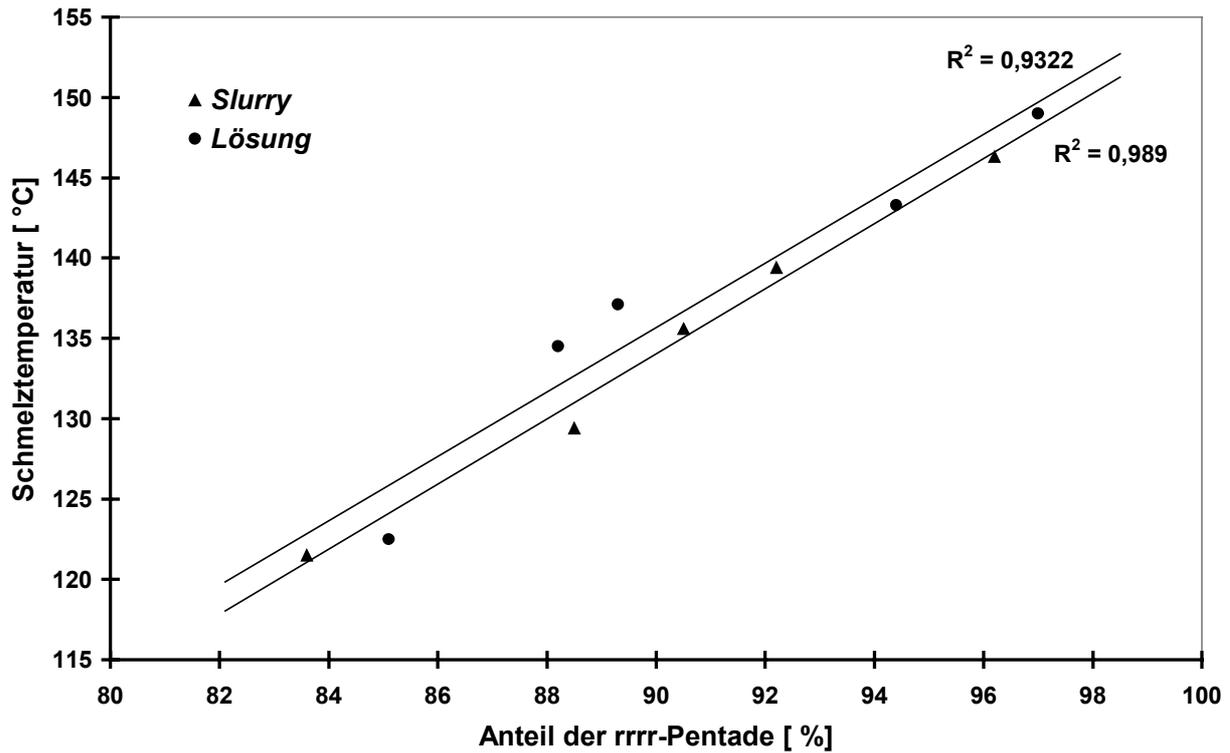
syndiospezifisch arbeitenden Zirconocen  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  in Masse eine Pentadensyndiotaxie von 93.6 %.

**Tabelle 7-10** *Überblick über die prozentualen Anteile der Pentadensyndiotaxie und der Schmelztemperaturen der mittels der Verfahren Lösung und Slurry mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellten Polypropene*

$T_P$ [ °C]	<i>Lösung</i>		<i>Slurry</i>	
	rrrr [ %]	$T_m$ [ °C]	rrrr [ %]	$T_m$ [ °C]
0	97.0	149.0	96.2	146.3
15	94.4	143.3	92.2	139.4
30	89.3	137.1	90.5	135.6
45	88.2	134.5	88.5	129.4
60	85.1	122.5	83.6	121.5

Da die Stereospezifität mit der Monomerkonzentration zunimmt, sind bei Polymerisation mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  in flüssigem Propen noch höhere als die in dieser Arbeit erzielten Syndiotaxien zu erwarten.

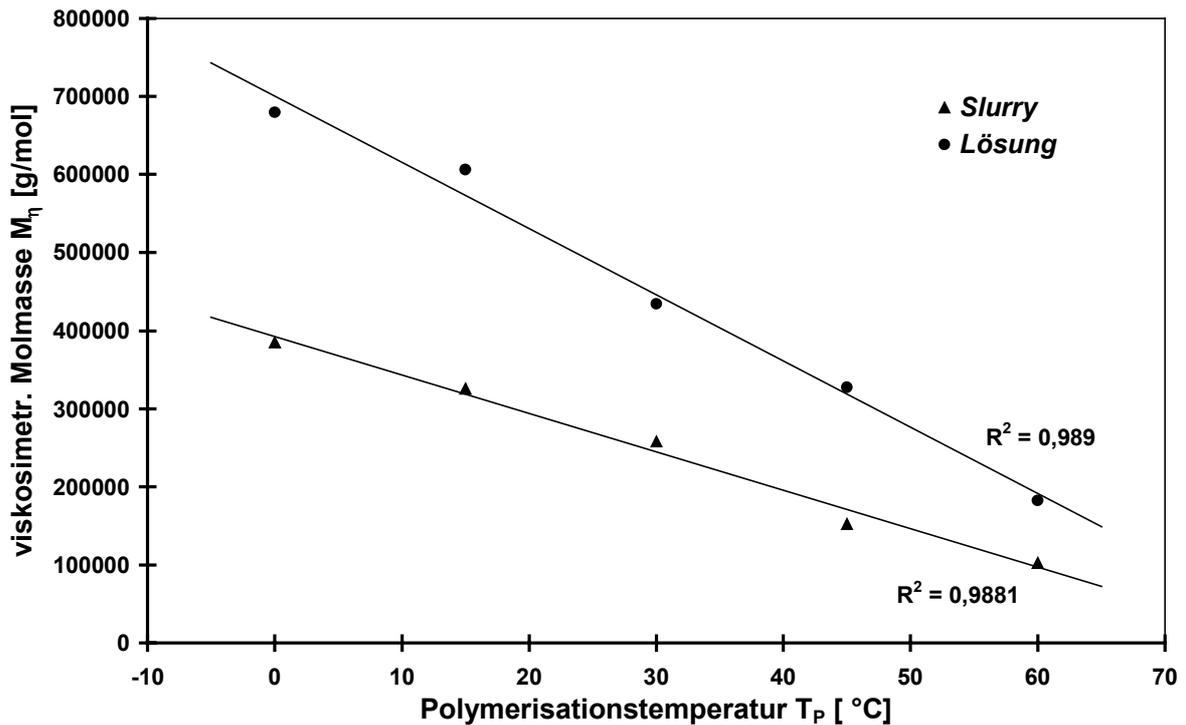
In Abbildung 7-29 werden die Schmelztemperaturen in Abhängigkeit des Anteils der rrrr-Pentade dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schmelztemperaturen linear mit der Pentadensyndiotaxie abnehmen. Dieses gilt in gleicher Weise für die mittels des homogenen und des heterogenen Verfahrens hergestellten Polymere. Die Schmelztemperaturen der mit  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  erhaltenen Polypropene liegen wesentlich höher als die mit  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  hergestellten Polymere. Dieses ist auf die deutlich stereoregulärere Mikrostruktur der unter Einsatz des  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  hergestellten Polymere zurückzuführen.



**Abbildung 7-29** Auftragung der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit des Anteils der rrrr-Pentade für verschiedene Polymerisationsverfahren, Katalysatorsystem:  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$

### 7.3.3.4 Molmassen

Die viskosimetrisch bestimmten Molmassen der mit  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$  in Lösung und in Slurry hergestellten Polypropene sind in Abbildung 7-30 in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur wiedergegeben.



**Abbildung 7-30** Auftragung der viskosimetrisch bestimmten Molmassen in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur für verschiedene Polymerisationsverfahren, Katalysatorsystem:  $[Ph_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2/MAO$

Es besteht eindeutig ein linearer Zusammenhang zwischen der Polymerisationstemperatur und dem Viskositätsmittel der Molmasse der erzeugten Polypropene.  $M_\eta$  nimmt mit der Polymerisationstemperatur ab, was sich auf eine Verringerung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von Kettenaufbau- zu Kettenabbruchreaktionen zurückführen lässt.

Die Molmassen der mit Hilfe des homogen katalysierten Verfahrens hergestellten Polymere sind etwa doppelt so hoch wie die Analoga aus dem heterogen katalysierten Verfahren. Die Begünstigung von Kettenabbruchreaktionen infolge diffusionsbedingten Monomermangels an den trägerfixierten katalytisch aktiven Zentren bietet für diesen Sachverhalt eine plausible Erklärung.

Die Viskositätsmittel der Molmassen der hochsyndiotaktischen Polypropene liegen durchweg im für die technische Verarbeitung wünschenswerten Bereich.

## 7.4 Diskussion und Ausblick

Dieser Abschnitt soll die Diskussionsergebnisse der Herstellung isotaktischen und syndiotaktischen Polypropens mittels verschiedener Polymerisationsverfahren und

Katalysatorsysteme zusammenfassen und Anhaltspunkte für die Fortführung der bisher vorgestellten Arbeiten geben.

Die **Auswirkungen der Heterogenisierung** auf die Polymerisation sind im Falle der drei untersuchten Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme ähnlich. Die Heterogenisierung führt dazu, dass niedrigere Aktivitäten als mit nicht geträgerten Systemen erreicht werden. Dieser Unterschied ist im Falle der Herstellung isotaktischen Polypropens mit *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO wesentlich größer als bei der Bildung syndiotaktischen Polypropens mit [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Die höhere thermische Stabilität der geträgerten Metallocene, insbesondere bei der Polymerisation in der Gasphase, geht vermutlich auf die Tatsache zurück, dass der Kettenabbruch durch Alkylgruppentransfer auszuschließen ist. Im Gegensatz dazu können sich bei den Verfahren ohne Trägerung katalytisch inaktive bimetallische Zr-CH<sub>2</sub>-Zr-Spezies aufgrund der freien Beweglichkeit von Zirconocen und in großem Überschuss vorhandenem MAO bilden.

Die mittels geträgerter Zirconocene hergestellten Polymere unterscheiden sich bezüglich chemischer Eigenschaften wie der Mikrostruktur nur geringfügig von den mit Hilfe löslicher Metallocene erhaltenen Produkten, trotzdem liegen signifikante Unterschiede bei physikalischen Eigenschaften wie der Molmasse vor. Daher bietet eine physikalisch bedingte Ursache eine glaubhafte Erklärung. Die Limitierung des Stofftransports mittels Diffusion durch den laminaren Grenzfilm zwischen zwei Phasen und die Knudsendiffusion in den Poren des Katalysatorpartikels kann bei den Verfahren ohne Trägerfixierung des Metallocens nicht in Erscheinung treten. Da die beiden hier genannten Stofftransportprozesse proportional zu  $T^{1/2}$  beschleunigt werden, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch mit  $e^{-1/T}$  wächst, verstärkt sich das Konzentrationsgefälle zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren bei den Verfahren mit Trägerung des Metallocens mit der steigenden Temperatur. Hierfür spricht das verstärkte Auftreten der 2,1-*meso*-Regiofehler im Falle des isotaktischen Polypropens. Die bei der Polymerisation in Gasphase bei hohen Polymerisationstemperaturen zusätzlich detektierbaren 1,3-Regiofehler unterstützen diese Aussage, da hier das Konzentrationsgefälle am größten ist.

Die Molmassen der mit heterogenisierten Zirconocenen dargestellten Polymere liegen niedriger als bei den mit löslichen Katalysatorsystemen hergestellten Polypropenen. Die hierfür verantwortlichen Kettenabbruchreaktionen (z. B.  $\beta$ -H-Eliminierung) könnten infolge diffusionsbedingten Monomermangels vermehrt auftreten. Insgesamt befinden sich die mittels trägerfixierter Metallocen/MAO-Katalysatoren erhaltenen isotaktischen und syndiotaktischen

Polypropene in dem für die technische Verarbeitung günstigen Bereich von 80000 bis 600000 g/mol.

Die Molmassen der Polypropene nehmen stets in der Reihenfolge der Verfahren Slurry-Masse, Slurry, Gasphase ab, was parallel mit der Zunahme der Absolutkonzentration und des Konzentrationsgefälles des Monomers zwischen Bulkphase des Reaktors und den katalytisch aktiven Zentren einhergeht.

Die Morphologie der Produkte steht eindeutig im Zusammenhang mit der Form des Katalysatormaterials. Das heißt, dass die in den Prozessen mit Heterogenisierung des Katalysatorsystems hergestellten Polymere aus Partikeln bestehen, die bezüglich ihrer Form eine Nachbildung des Trägermaterials darstellen.

Mit Hilfe von analogen Untersuchungen, bei denen ebenfalls die Polymerisationstemperatur und im Unterschied zu den hier diskutierten Experimenten die Monomerkonzentration variiert wird, ließe sich der Einfluss der Diffusionseffekte noch genauer beschreiben.

Die bei Copolymerisation von Propen mit höheren 1-Alkenen entstehenden Polymere sollten sich bezüglich ihrer Durchlässigkeit gegenüber dem Homopolymer des Polypropens unterscheiden. Daher könnte sich das Polymerisationsverhalten geträgerter Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme im Vergleich zu den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten ändern. Möglicherweise kann schon eine geringe Einbaurrate eines Comonomers eine Steigerung der Aktivität bewirken.

Durch genaue Verfolgung der Kinetik der Polymerisation mit Entnahme der Produkte während der Polymerisation und anschließender Analytik mittels Rasterelektronenmikroskopie erhielt man weitere Informationen über das Wachstum des Polymers und die Fragmentierung des Trägermaterials. Arbeiten zu dieser Thematik stammen von Fink<sup>147,148</sup>, der bei Verwendung mancher Trägermaterialien eine Vorpolymerisation, gefolgt von einer Induktionsperiode und anschließendem Polymerwachstum von außen nach innen beschreibt. Dieses Wachstumsmodell für SiO<sub>2</sub>-geträgerte Metallocen-Katalysatoren gilt nur für niedrige Temperaturen, geringe Monomerkonzentrationen und geringe Katalysatorkonzentrationen<sup>149</sup>. In dieser Arbeit wurden wesentlich weiter gefasste Temperatur- und Konzentrationsbereiche untersucht. Zwar wurde eine mit zunehmender Polymerisationstemperatur abnehmende Induktionsphase, jedoch keine Vorpolymerisation beobachtet.

Weitere Arbeiten sollten sich besonders auf die Herstellung hochsyndiotaktischen Polypropens fokussieren. Mit [Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO steht ein außerordentlich geeignetes Katalysatorsystem zur Verfügung. Es ermöglicht die Bildung des bis heute mit Abstand höchstsyndiotaktischen Polypropens (Anteil der rrrr-Pentade: 97 %). Gleichzeitig

erreicht man mit diesem System die höchsten Aktivitäten nach Heterogenisierung in Bezug auf die Herstellung syndiotaktischen Polypropens. In Analogie zu den erhaltenen Ergebnissen ließe sich bei Einsatz in flüssigem Propen und Polymerisationstemperaturen unterhalb von 0 °C eine weitere deutliche Steigerung der Syndiotaxie erzielen. Auf diesem Wege könnte ein Material gewonnen werden, welches als Muster ideal syndiotaktischen Polypropens einer Vielzahl polymerphysikalischer und anwendungstechnischer Untersuchungen in vielen Forschungs- und Entwicklungsinstituten unterzogen werden könnte.

## **8 UNTERSUCHUNG DONORATOMSTABILISierter ALUMINIUMALKYLE IN DER ZIEGLER-NATTA-KATALYSE**

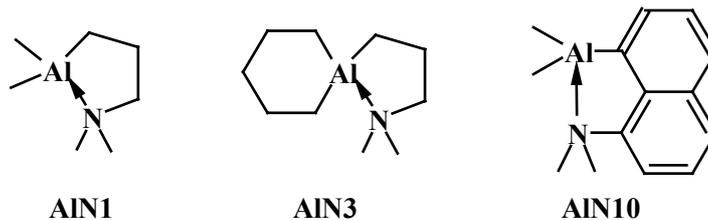
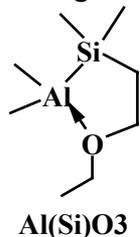
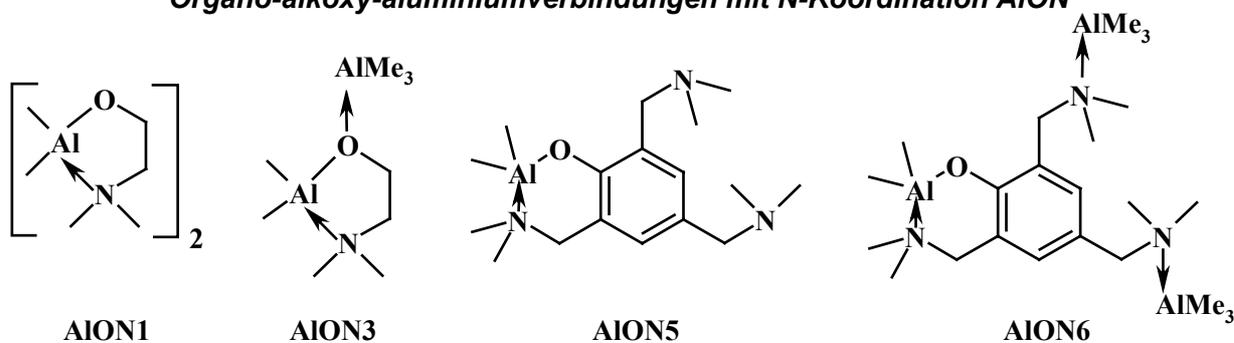
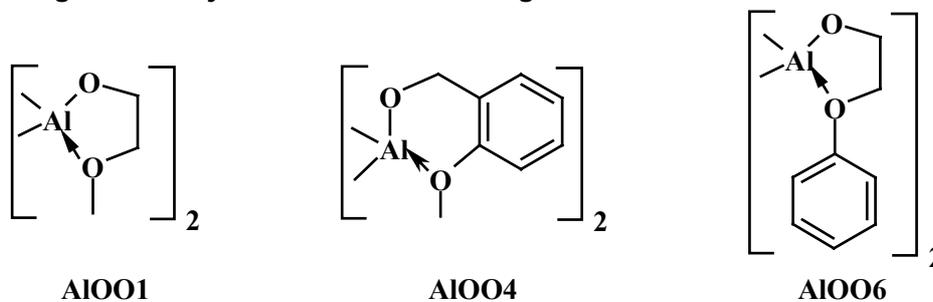
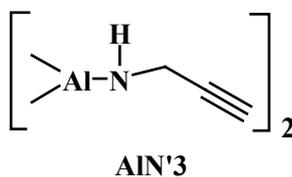
### **8.1 Allgemeines**

Die Ausgangslage bezüglich der Untersuchung donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle in der Ziegler-Natta-Katalyse war von einigen in sich widersprüchlichen Aussagen seitens der von Weiss<sup>150</sup> im Vorläuferprojekt erhaltenen Ergebnisse gekennzeichnet. Diese Widersprüche galt es zunächst auszuräumen, beziehungsweise reproduzierbare Versuchsbedingungen zu finden und die von Weiss erzielten Ergebnisse zu verifizieren.

Da in der Polymerisation von 1-Alkenen in der Regel mit Ethen höhere Aktivitäten als mit Propen erzielt werden, wurden die Katalysatorsysteme zuerst in der Polymerisation des Ethens auf ihre Wirksamkeit getestet.

Da die Polymerisationsbedingungen im Laufe der Zeit modifiziert wurden, werden die zur Untersuchung donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle in der Ziegler-Natta-Katalyse verwendeten experimentellen Parameter jeweils mit den Ergebnissen der Versuche aufgeführt.

Die von der Arbeitsgruppe Prof. Schumann im Rahmen des Projekts für die Polymerisationsuntersuchungen zur Verfügung gestellten Aluminiumalkyle werden in Abbildung 8-1 dargestellt.

**Organoaluminiumverbindungen mit N-Koordination AIN****Organoaluminiumverbindungen mit O-Koordination AIO****Organo-alkoxy-aluminiumverbindungen mit N-Koordination AION****Organo-alkoxy-aluminiumverbindungen mit O-Koordination AIOO****Organo-amido-aluminiumverbindungen AIN'****Abbildung 8-1**

In dieser Arbeit eingesetzte donoratomstabilisierte Aluminiumalkyle (Die Benennung erfolgte mittels der Trivialnamen). Die Struktur Verbindung AIN13 ist aus patentrechtlichen Gründen nicht abgebildet.

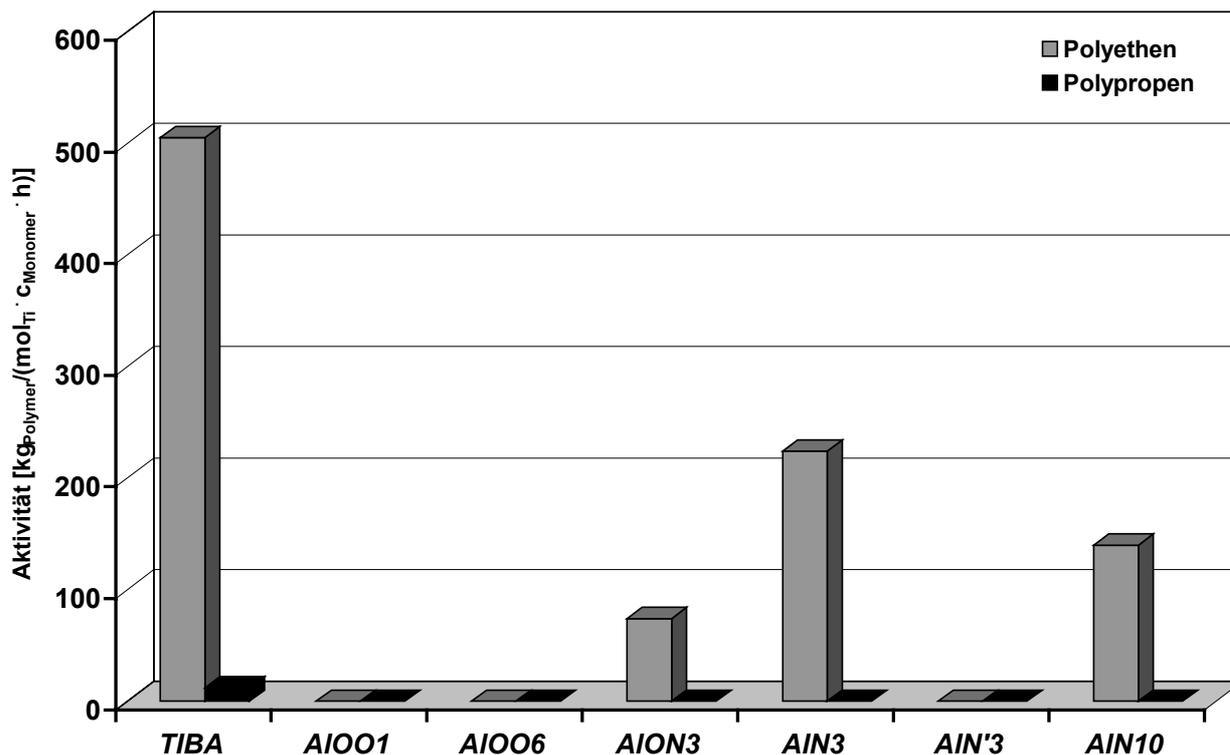
### 8.1.1 Homopolymerisation von Ethen und Propen mit gelöstem $\text{TiCl}_4$ als Übergangsmetallkomponente

Die experimentellen Parameter zur Reproduktion der von Weiss erzielten Werte in der Polymerisation von Ethen wurden nach Möglichkeit analog zu den entsprechenden Versuchen des Vorläuferprojekts gewählt. Zusätzlich wurden Polymerisationen mit käuflichen Aluminiumalkylen als Referenzsysteme durchgeführt. Außerdem wurden die donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle erstmals in der Polymerisation von Propen getestet. Aufgrund der höheren Löslichkeit des Propens im Vergleich zum Ethen wurde ein niedrigerer Monomergasdruck eingestellt. Die experimentellen Parameter werden in Tabelle 8-1 aufgelistet.

**Tabelle 8-1** *Experimentelle Parameter zur Homopolymerisation von Ethen und Propen mit gelöstem  $\text{TiCl}_4$  und gelösten Aluminiumalkylen*

<b>Experimenteller Parameter</b>	<b>Wert</b>
<b>Katalysatorkonzentration <math>\text{TiCl}_4</math></b>	$5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{Ti}}/\text{l}$
<b>Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis</b>	
Al/Ti	5
<b>Polymerisationstemperatur <math>T_p</math></b>	50 °C
<b>Polymerisationszeit <math>t_p</math></b>	60 min
<b>Monomerdruck</b>	
<b><math>p_{\text{Ethen}}</math></b>	10 bar
<b><math>p_{\text{Propen}}</math></b>	2 bar
<b>Lösungsmittel</b>	Toluol bzw. n-Heptan
<b>Lösungsmittelvolumen</b>	500 ml
<b>Rührerdrehzahl</b>	400 U/min

Die Polymerisationsergebnisse sowohl der Ethen- als auch der Propenpolymerisationen sind in Abbildung 8-2 dargestellt.



**Abbildung 8-2** Aktivitäten verschiedener Katalysator/Cokatalysator-Systeme im Vergleich zum System  $\text{TiCl}_4/\text{TIBA}$  bei der Homopolymerisation von Ethen und Propen bei 50 °C

Aus Abbildung 8-2 geht hervor, dass die eingesetzten Katalysator/Cokatalysator-Systeme im Vergleich zu bekannten Systemen gering aktiv sind. Die stickstoffhaltigen Aluminiumorganyle ermöglichen zwar die Ethen-, nicht aber die Propenpolymerisation. Die auf Weiss zurückgehenden Polymerisationsbedingungen erwiesen sich als problematisch, weil aufgrund der sehr hohen Katalysatorkonzentration selbst bei den geringen Aktivitäten so große Polymermengen im Reaktor entstehen, dass eine reproduzierbare Reaktionsführung aus verschiedenen Gründen nur schwer möglich ist. Da die katalytisch aktiven Zentren innerhalb des während der Polymerisation ausfallenden voluminösen Polymers liegen, muss das im Verlaufe der Polymerisation verbrauchte Ethen zu den aktiven Zentren durch die im Polymer befindlichen Kanäle zu den aktiven Zentren diffundieren. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist diffusionskontrolliert und in diesem Fall nicht mehr direkt proportional zur Monomerkonzentration, weil die Konzentration des Ethens an den aktiven Zentren geringer ist als in der restlichen Reaktionslösung. Unter diesen Bedingungen ist die Wärmeabfuhr erschwert, so dass keine isotherme Reaktionsführung gewährleistet werden kann. So müssen auch die Einflüsse anderer, sonst eher weniger wichtiger Polymerisationsbedingungen, wie etwa der Rührerdrehzahl mitberücksichtigt werden.

Bei der Polymerisation von Propen mit den verschiedenen in Abbildung 8-2 aufgelisteten Katalysator/Cokatalysator-Systemen spielen die eben genannten Effekte keine Rolle, weil nur das System  $\text{TiCl}_4/\text{TIBA}$  aktiv ist.

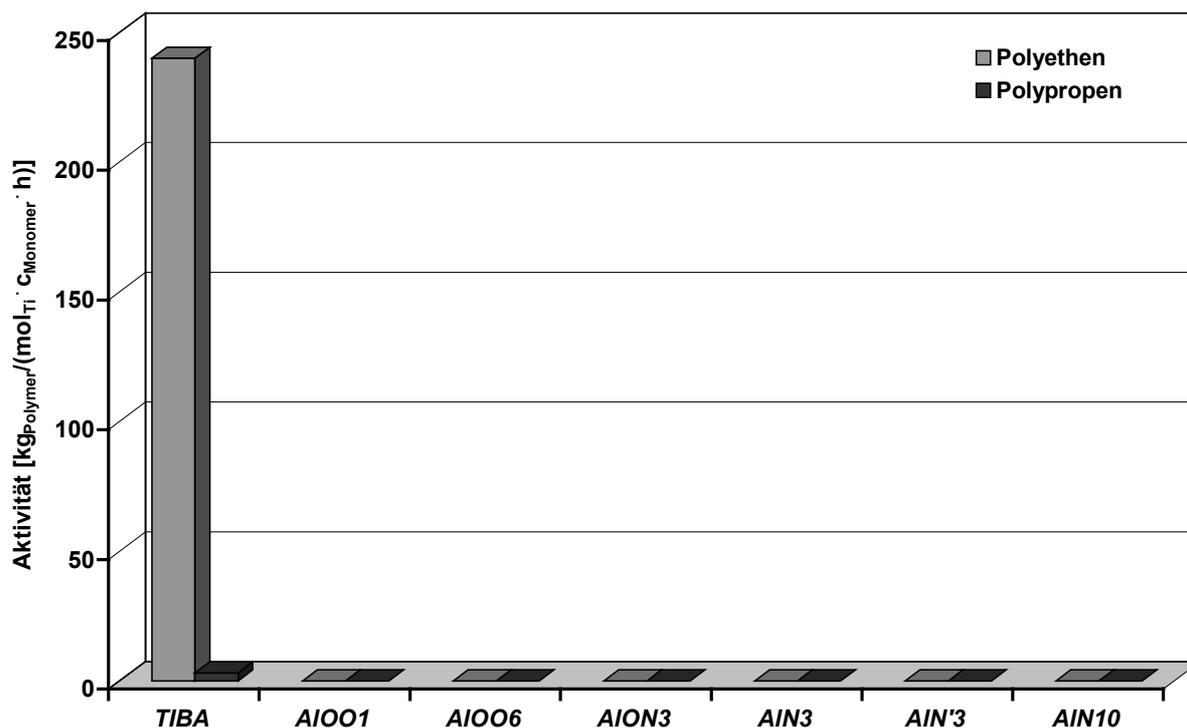
Die bei 50 °C hergestellten Polyethene wurden mit Hilfe der Differentialcalorimetrie, der Viskosimetrie und der  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Auswertung der NMR-Spektren ergab, dass die Polyethene unverzweigt sind, da nur eine Resonanz bei  $\delta \approx 30$  ppm auftritt. Die Ergebnisse der viskosimetrischen und differentialcalorimetrischen Untersuchungen sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

**Tabelle 8-2** *Viskosimetrisch bestimmte Molmassen, Schmelztemperaturen und Kristallinitäten der bei 50 °C mit gelöstem  $\text{TiCl}_4$  und verschiedenen Aluminiumalkylen hergestellten Polyethene*

Aluminiumalkyl	$M_n$ [g/mol]	$T_m$ [°C]	Kristallinität [%]
TIBA	2100000	139.6	49.3
AION3	2000000	138.3	42.3
AIN'3	1800000	138.6	44.0
AIN10	1900000	139.4	48.0
AIN3	2100000	137.8	48.9

Die Viskositätsmittel der Molmassen liegen mit Werten von ca.  $2 \cdot 10^6$  g/mol sehr hoch. Die Schmelztemperaturen und Kristallinitäten liegen in für hochmolekulares und unverzweigtes Polyethen typischen Bereichen.

Zur Untersuchung der Aussage, dass unter den der Abbildung 8-2 zugrunde liegenden Bedingungen, insbesondere der Polymerisationstemperatur von 50 °C, die donoratomstabilisierten Aluminiumorganyle durch Umlagerungsreaktionen wie beispielsweise Umalkylierungen effizientere Cokatalysatoren bilden, wurden alle bisher besprochenen Versuche unter milderer Bedingungen im 1l-Glasautoklaven durchgeführt. Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind in Abbildung 8-3 graphisch dargestellt.



**Abbildung 8-3** Aktivitäten verschiedener Katalysator/Cokatalysator-Systeme im Vergleich zum System  $\text{TiCl}_4/\text{TIBA}$  bei der Homopolymerisation von Ethen und Propen bei 30 °C

Die Versuchsergebnisse legen nahe, dass sich donoratomstabilisierte Aluminiumorganyle thermisch induziert in Richtung  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  oder ähnlichen Verbindungen verändern. Dafür spricht, dass von den eingesetzten Übergangsmetall/Aluminiumorganyl-Systemen nur  $\text{TiCl}_4/\text{TIBA}$  bei 30 °C polymerisationsaktiv ist, während bei 50 °C auch  $\text{AlON}_3$ ,  $\text{AlN}_3$  und  $\text{AlN}_{10}$  die Bildung von Polyethen ermöglichen.

Die eingesetzten Aluminiumalkyle sind mit Ausnahme des Triisobutylaluminiums (Aktivität =  $3 \text{ kg}_{\text{PP}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Propen}}/l)$ ) inaktiv bei der Polymerisation von Propen.

## 8.1.2 Polymerisation mit geträgerten Katalysatorkomponenten

### 8.1.2.1 Homopolymerisation von Ethen und Propen

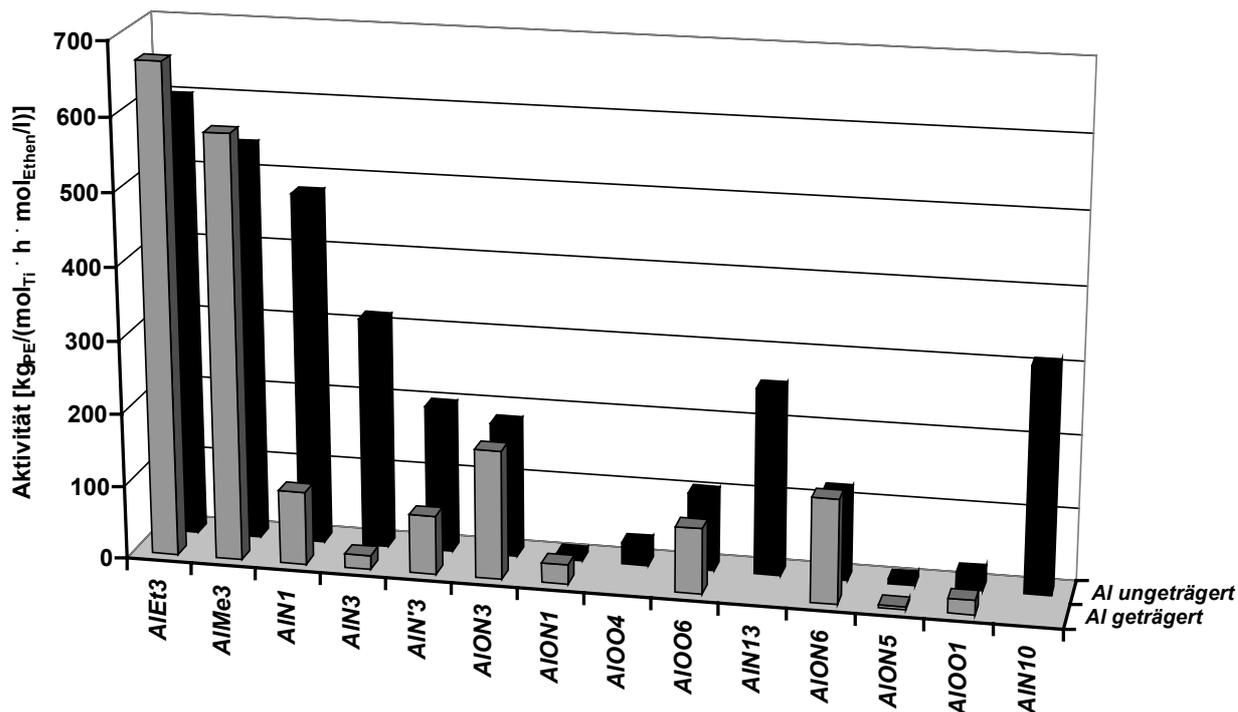
Die donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle wurden in Anwesenheit des Trägermaterials Magnesiumdichlorid mit der Übergangsmetallverbindung Titan-tetrachlorid zur Homopolymerisation von Ethen und Propen eingesetzt. Dabei wurden die Aluminiumalkyle sowohl auf dem  $\text{MgCl}_2$  geträgert und mit gelöstem  $\text{TiCl}_4$  verwendet, als auch in gelöster Form in Kombination mit auf  $\text{MgCl}_2$ -geträgertem  $\text{TiCl}_4$  eingesetzt.

Typische Bedingungen für die den folgenden Abbildungen zugrunde liegenden Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 8-3 zusammengestellt.

**Tabelle 8-3** *Experimentelle Parameter zur Homopolymerisation von Ethen und Propen unter Einsatz einer gelösten und einer geträgerten Katalysatorkomponente*

<b>Experimenteller Parameter</b>	<b>Wert</b>
<b>Katalysatorkonzentration</b> $\text{TiCl}_4$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Ti}}/\text{l}$
<b>Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis</b>	
Al/Ti	5
<b>Polymerisationstemperatur</b> $T_P$	30 °C
<b>Polymerisationszeit</b> $t_P$	60 min
<b>Monomerdruck</b>	
$p_{\text{Ethen}}$	2 bar
$p_{\text{Propen}}$	2 bar
<b>Lösungsmittel</b>	Toluol
<b>Lösungsmittelvolumen</b>	200 ml
<b>Rührerdrehzahl</b>	400 U/min

Die bei der Homopolymerisation von Ethen beobachteten Aktivitäten sind in Abbildung 8-4 graphisch dargestellt.



**Abbildung 8-4** Vergleich der Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethen mit geträgerten und nicht geträgerten Cokatalysatoren, Übergangsmetallkomponente:  $TiCl_4$

Die kommerziell erhältlichen Aluminiumalkyle  $AlEt_3$  und  $AlMe_3$  zeigen im geträgerten wie auch im ungeträgerten Fall die höchsten Aktivitäten. Die donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle führen bei Einsatz in gelöster Form zu höheren Aktivitäten als in den analogen Versuchen mit geträgerten Aluminiumverbindungen. Sehr erfreulich ist, dass die Verbindung  $AlN1$  mit  $480 \text{ kgPE}/(\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{Ethen}/l)$  recht dicht an die mit  $AlMe_3$  erzielbaren Werte heranreicht.

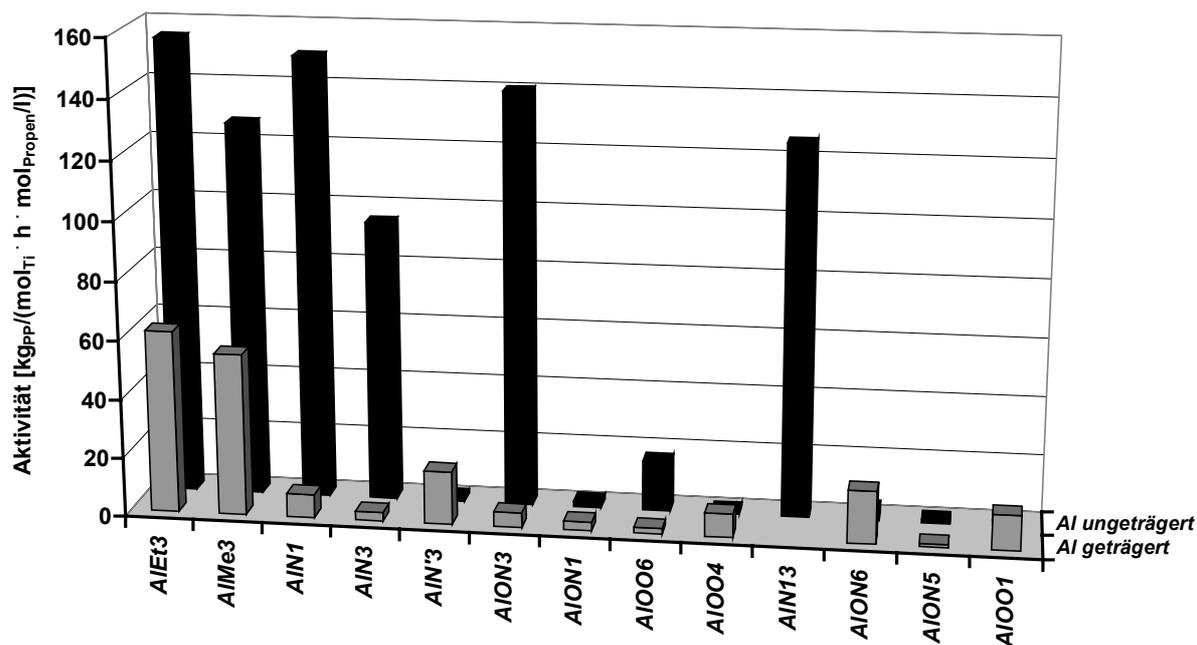
Die hergestellten Polyethene wurden mit Hilfe der Differentialkalorimetrie und der Viskosimetrie charakterisiert. Dieses gilt vor allem für die mit höheren Aktivitäten hergestellten Proben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-4 aufgelistet.

Mit Ausnahme der mit  $AlN3$  hergestellten Polymere unterscheiden sich die Polyethene nicht signifikant bezüglich ihrer Schmelztemperaturen und Kristallinitäten. Die Werte befinden sich im Bereich technisch relevanter Produkte. Die Molmassen der Polyethene liegen mit  $2.6 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  bis  $3.1 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  deutlich höher als die in der Technik hergestellten Produkte.

**Tabelle 8-4** *Produkteigenschaften der mit geträgerten und nicht geträgerten Cokatalysatoren hergestellten Polyethene, Übergangsmetallkomponente:  $TiCl_4$*

Aluminumalkyl	Aktivität	$T_m$	Kristallinität	$M_\eta$
	[ $kg_{PE}/(mol_{Ti} \cdot h \cdot mol_{Ethen}/l)$ ]	[ $^{\circ}C$ ]	[ % ]	[g/mol]
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlEt<sub>3</sub></b>	670	139.1	53	3530000
<b>AlEt<sub>3</sub></b>	600	138.9	51	2590000
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN1</b>	100	135.5	59	3100000
<b>AlN1</b>	480	136.4	47	3240000
<b>AlN13</b>	255	136.4	42	2940000
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN3</b>	20	135.8	21	2570000
<b>AlN3</b>	315	135.1	42	3430000
<b>MgCl<sub>2</sub>/Al0N3</b>	175	137.8	42	2890000
<b>Al0N3</b>	180	136.6	45	3120000

Alle in Abbildung 8-4 aufgelisteten Aluminiumalkyle wurden auch in der Polymerisation von Propen sowohl in geträgerter als auch in nicht geträgerter Form eingesetzt. Die dabei erhaltenen Aktivitäten sind Abbildung 8-5 zu entnehmen.



**Abbildung 8-5** Vergleich der Aktivitäten bei der Polymerisation von Propen mit geträgerten und nicht geträgerten Cokatalysatoren, Übergangsmetallkomponente:  $TiCl_4$

Gemäß Abbildung 8-5 konnte erstmals Polypropen unter Einsatz der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle hergestellt werden.

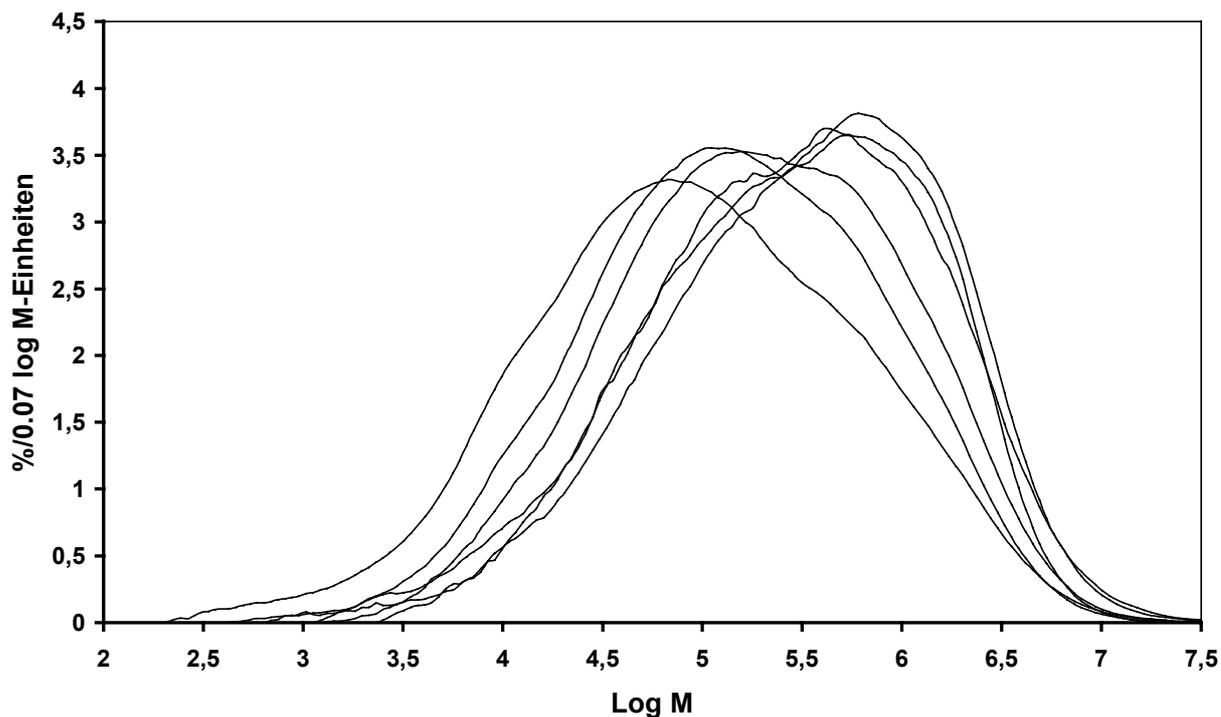
Auch bei der Polymerisation von Propen zeigen die gelösten Aluminiumalkyle in Kombination mit auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid deutlich höhere Aktivitäten als ihre geträgerten Analoga. Die in Anwesenheit des gelösten AlN1 beobachtete Aktivität von  $148 \text{ kg}_{PP}/(\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{Propen}/l)$  liegt nur um  $2 \text{ kg}_{PP}/(\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{Propen}/l)$  unterhalb der mit gelöstem AlEt<sub>3</sub> beobachteten Aktivität.

Die Analytik der hergestellten Polypropene erfolgte mittels Differentialcalorimetrie, Viskosimetrie, Gelpermeationschromatographie und <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie. Die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in Tabelle 8-5 und Tabelle 8-6 dargestellt.

**Tabelle 8-5** *Vergleich der Produkteigenschaften der mit geträgerten und nicht geträgerten Cokatalysatoren hergestellten Polypropene, Übergangsmetallkomponente:  $TiCl_4$*

Aluminiumalkyl	Aktivität	mmm	$T_m$	Kristallinität	$M_\eta$	$M_w/M_n$
	$[kg_{PP}/(mol_{Ti} \cdot h \cdot mol_{Propen}/l)]$	[ % ]	[ °C ]	[ % ]	[ g/mol ]	
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlEt<sub>3</sub></b>	62	46.5	152.2	12	388000	13.2
<b>AlEt<sub>3</sub></b>	155	51.1	151.0	10	312000	28.4
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN1</b>	8	57.9	152.8	24	704000	
<b>AlN1</b>	150	54.3	154.4	8	634000	13.4
<b>AlN13</b>	125	45.4	151.5	8	472000	11.5
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN3</b>	3	38.3	145.8	15	886000	
<b>AlN3</b>	95	36.9	148.5	8	740000	15.9
<b>MgCl<sub>2</sub>/Al0N3</b>	5	56.9	155.3	19	735000	
<b>Al0N3</b>	140	36.3	153.5	19	748000	11.7

Die Schmelztemperaturen und Molmassen der Polypropene liegen in interessanten Bereichen im Hinblick auf deren technische Verarbeitung. Die Molmassenverteilungen weisen mit  $M_w/M_n \approx 12 - 16$  eine für mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte Poly-1-alkene typische Breite auf. Die bei der gelpermeatographischen Untersuchung erhaltenen Elugramme werden in Abbildung 8-6 dargestellt.



**Abbildung 8-6** *Eluogramme der mit ungeträgerten Cokatalysatoren hergestellten Polypropene*

Die Mikrostruktur der Produkte ist von ataktischen Sequenzen geprägt, wie aus der in Tabelle 8-6 wiedergegebenen Pentadenverteilung hervorgeht.

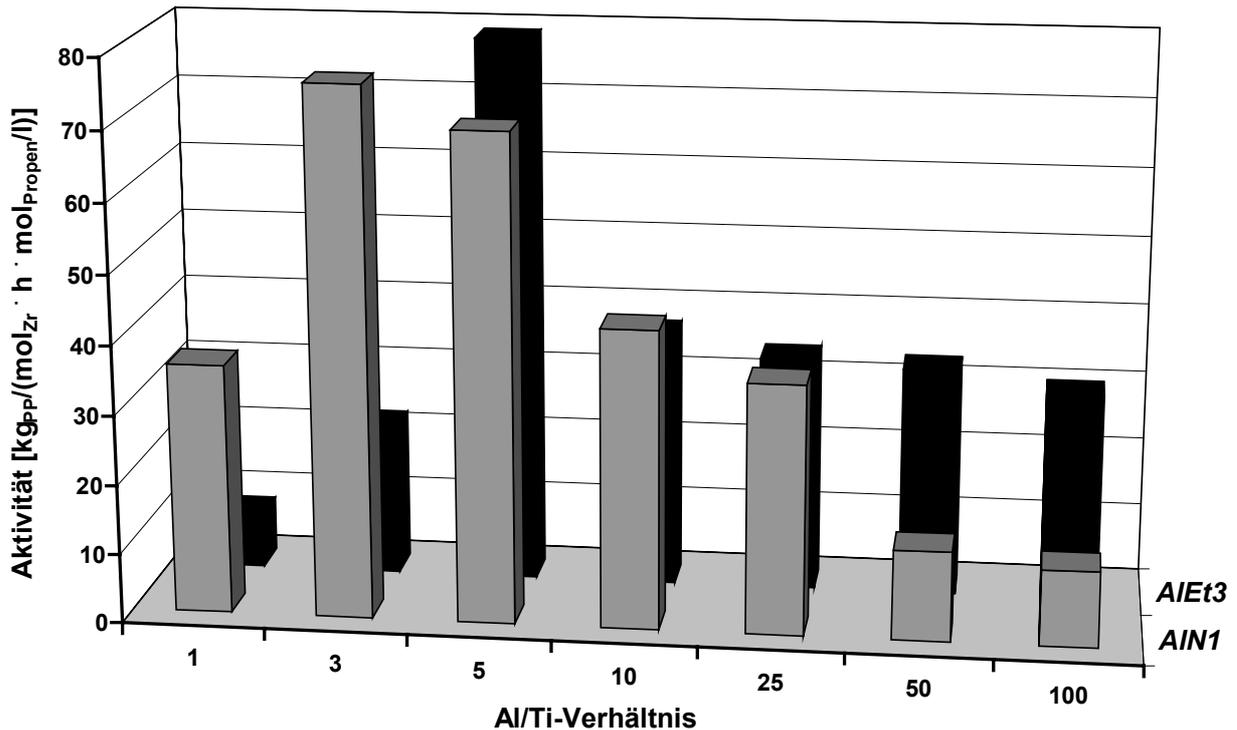
Die mit auf  $\text{MgCl}_2$  geträgerten donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen hergestellten Polypropene weisen höhere Pentadenisotaxien als bei ihrer Verwendung in gelöster Form mit  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  auf. Umgekehrt verhält es sich bei dem als Referenzverbindung verwendeten Triethylaluminium. Mit den donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen als Cokatalysator werden zum Teil höhere Stereoselektivitäten als mit dem  $\text{AlEt}_3$  als Cokatalysator erzielt. Dieser Resultat kann von der effektiveren Blockierung aspezifisch arbeitender Ti-Zentren auf der Oberfläche des  $\text{MgCl}_2$  mittels der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle verursacht werden. Obwohl mit geträgerten donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen höhere Stereoselektivitäten erzielbar sind, ist der Polymerisation mit  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  und gelösten Aluminiumalkylen Vorrang in Bezug auf die weiteren Untersuchungen einzuräumen, da sie in der Regel zu größeren Aktivitäten führt.

**Tabelle 8-6** *Pentadenverteilungen und isotaktische Sequenzlängen der mit geträgerten und nicht geträgerten Cokatalysatoren hergestellten Polypropene, Übergangsmetallkomponente:  $TiCl_4$*

Aluminiumalkyl	$n_{iso}$	P e n t a d e								
		mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	rmrr	mrmm	rrrr	rrrm	mrrm
		[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlEt<sub>3</sub></b>	7	46.5	10.9	2.9	0.0	12.8	8.7	2.9	8.7	6.5
<b>AlEt<sub>3</sub></b>	7	51.0	8.1	2.0	10.3	6.9	1.7	11.5	5.0	3.4
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN1</b>	10	57.9	9.1	1.4	0.0	9.7	6.0	2.7	8.0	5.3
<b>AlN1</b>	8	54.3	11.7	4.7	11.3	6.4	2.9	2.5	3.8	2.4
<b>AlN13</b>	6	45.4	9.1	2.4	11.3	7.2	2.2	11.2	2.0	9.3
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlN3</b>	5	38.3	8.9	2.6	0.0	13.6	9.1	2.4	13.3	11.8
<b>AlN3</b>	5	36.9	10.2	2.5	13.8	8.8	1.8	14.3	7.0	4.8
<b>MgCl<sub>2</sub>/AlON3</b>	8	56.9	6.1	0.8	8.9	7.5	0.9	13.5	2.7	2.8
<b>AlON3</b>	5	36.3	10.9	3.7	12.0	9.1	2.8	12.7	6.4	6.2

### 8.1.2.2 Variation des Al/Ti-Verhältnisses

Die Variation des Al/Ti-Verhältnisses mit dem Ziel der Verringerung der Menge der einzusetzenden Katalysatorkomponenten ist im Hinblick auf eine technische Anwendung ein sehr wichtiger Aspekt. Aus diesem Grunde wurden das bisher aussichtsreichste donoratomstabilisierte Aluminiumalkyl, das AlN1, sowie das in der technischen Produktion von Poly-1-alkenen üblicherweise eingesetzte AlEt<sub>3</sub> untersucht. Die Polymerisationsbedingungen wie Temperatur und Druck wurden in Anlehnung an technische Bedingungen gewählt. Die bei der Homopolymerisation von Propen beobachteten Aktivitäten sind in Abbildung 8-7 dargestellt.



**Abbildung 8-7** Vergleich der Aktivitäten bei der Polymerisation von Propen mit gelöstem AlN<sub>1</sub> und AlEt<sub>3</sub> als Cokatalysator in Abhängigkeit des Al/Ti-Verhältnisses bei 60 °C in *n*-Hexan,  $c_{Ti} = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Übergangsmetallkomponente: TiCl<sub>4</sub>,  $p_{Propen} = 6$  bar,  $t_p = 60$  min

Aus den in Abbildung 8-7 dargestellten Werten geht hervor, dass besonders bei niedrigen Al/Ti-Verhältnissen das AlN<sub>1</sub> als Cokatalysator zu höheren Aktivitäten führt als das kommerziell erhältliche AlEt<sub>3</sub>. Dieser Befund bekräftigt die bisherigen erfreulichen Ergebnisse bezüglich des AlN<sub>1</sub> als Alternative, beziehungsweise Weiterentwicklung für die bisher in der Technik verwendeten Cokatalysatoren. Dass die Absolutwerte der Aktivitäten bei diesen Untersuchungen niedriger liegen als bei den bisher vorgestellten Ergebnissen, geht vermutlich auf zwei Ursachen zurück. Zum einen wurde hier bei niedrigeren Gesamtmengen an auf MgCl<sub>2</sub>-geträgerten TiCl<sub>4</sub> gearbeitet, so dass die Scavengerfunktion nur in begrenztem Maße ausgeübt werden kann. Zum anderen begünstigt die Polymerisationstemperatur von 60 °C die thermische Zerstörung des Aluminiumalkyls.

Neue Ergebnisse, die bei einem weltweit führenden Poly-1-alken-Produzenten mit der Verbindung im Rahmen der Testung von AlN<sub>10</sub> als Cokatalysator bei der Ethenpolymerisation erzielt wurden<sup>151</sup>, deuten darauf hin, dass für jedes donoratomstabilisierte Aluminiumalkyl ein optimales Al/Ti-Verhältnis existiert. Dieses sollte bei der zukünftigen Erprobung neuer Aluminiumalkyle unbedingt berücksichtigt werden.

Die Schmelzpunkte und Kristallinitäten der bei Variation des Al/Ti-Verhältnisses hergestellten Polypropene sind in Tabelle 8-7 aufgelistet.

**Tabelle 8-7** *Vergleich der Schmelzpunkte und Kristallinitäten der mit den gelösten Cokatalysatoren AlN1 und AlEt<sub>3</sub> unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses hergestellten Polypropens*

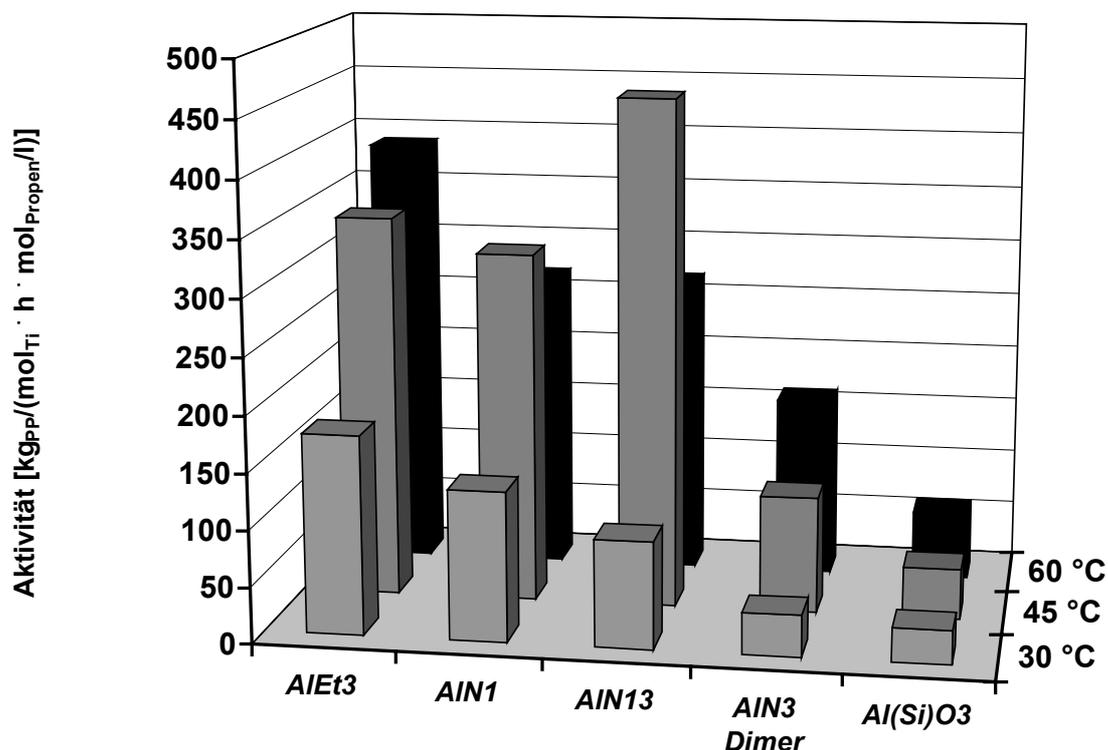
Al/Ti-Verhältnis	AlN1	AlEt <sub>3</sub>	AlN1	AlEt <sub>3</sub>
	T <sub>m</sub> [ °C]	T <sub>m</sub> [ °C]	Kristallinität [ %]	Kristallinität [ %]
1	153.4	n. d.	10.1	n. d.
3	154.1	146.5	13.5	6.9
5	155.8	153.1	25.0	17.8
10	155.8	152.8	22.2	19.5
25	155.8	151.1	17.1	6.3
50	156.5	152.5	29.9	20.8
100	155.8	-	38.4	-

Aus den in Tabelle 8-7 aufgeführten Daten geht hervor, dass die Variation des Al/Ti-Verhältnisses den Schmelzpunkt der mit AlN1 hergestellten Polypropene praktisch nicht beeinflusst. Die Schmelzpunkte der in Anwesenheit des AlEt<sub>3</sub> hergestellten Polypropene liegen um 3 bis fast 8 °C niedriger als bei entsprechenden mit AlN1 hergestellten Polymeren. Auch die Kristallinitäten der mit AlN1 als Cokatalysator hergestellten Polypropene übertreffen signifikant die Kristallinitäten der mit AlEt<sub>3</sub> produzierten Analoga. Die Mikrostruktur des mit AlN1 und AlEt<sub>3</sub> bei Al/Ti = 10 hergestellten Polypropens wurde mittels <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie ermittelt. Es ergeben sich Pentadenisotaxien von mmmm = 51.7 % (AlN1) und 47.8 % (AlEt<sub>3</sub>). Im Hinblick auf die Produktion isotaktischen Polypropens liegen somit deutliche Vorteile auf Seiten des AlN1 als Cokatalysator im Vergleich zum AlEt<sub>3</sub>.

### 8.1.2.3 Variation der Polymerisationstemperatur

Genauso wie in den Abschnitten, die die Polymerisation von Propen mit geträgerten Metallocen/MAO-Katalysatoren behandeln, spielt die Variation der Polymerisationstemperatur bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren eine ebenso eminent wichtige Rolle im Hinblick auf deren Einsatz in technischen Produktionsprozessen.

In Abbildung 8-8 sind die Aktivitäten dargestellt, die mit fünf verschiedenen Aluminiumalkylen bei den Polymerisationstemperaturen von 30, 45 und 60 °C erzielt wurden.

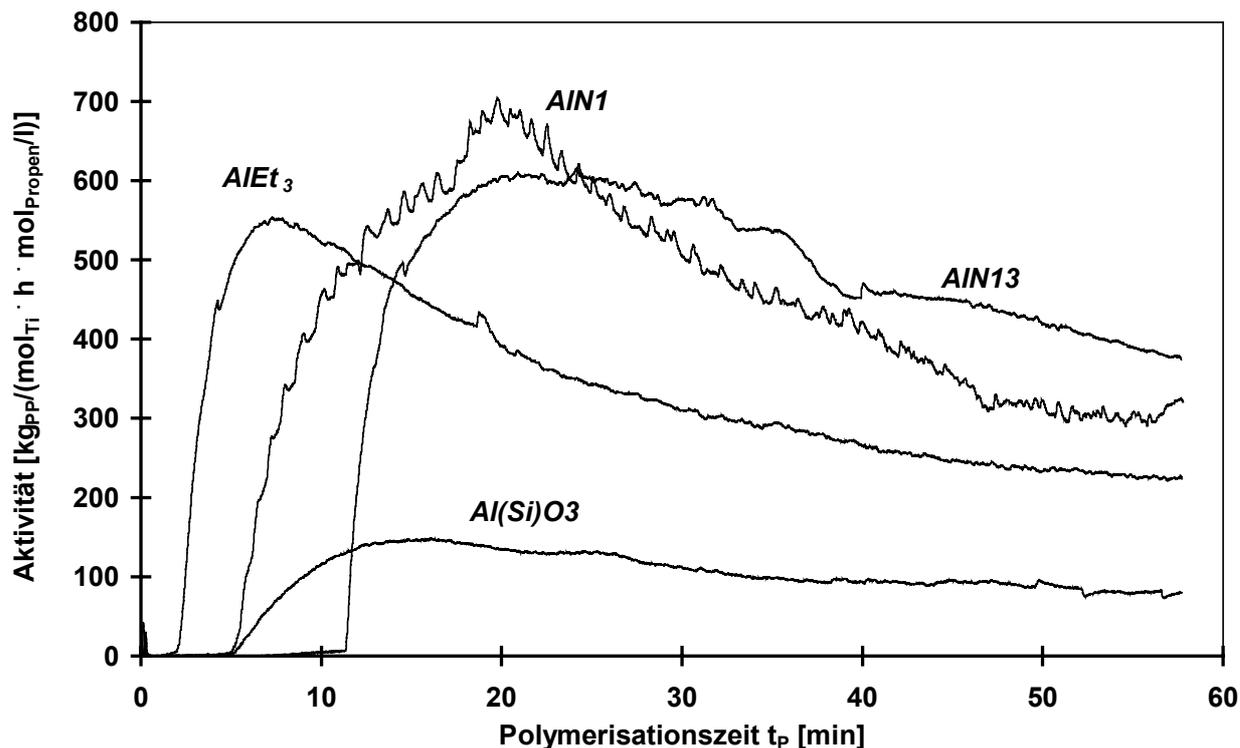


**Abbildung 8-8** Polymerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen mit  $MgCl_2/TiCl_4$  und gelösten Aluminiumalkylen in *n*-Hexan,  $c_{Ti} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $Al/Ti = 5$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$

Bei Polymerisation in Gegenwart von  $AlEt_3$ ,  $AlN_3$  (Dimer) und  $Al(Si)O_3$  nimmt die Aktivität mit der Polymerisationstemperatur zu. Bei den Polymerisationen in Gegenwart von  $AlN_1$  und  $AlN_{13}$  wird bei 45 °C die höchste Aktivität beobachtet. Offensichtlich kommt es bei diesen Cokatalysatoren bevorzugt zu Deaktivierungsreaktionen bei 60 °C oder diese Verbindungen werden thermisch verändert. Besonders erfreulich ist, dass das  $AlN_{13}$  zum mit Abstand höchsten Aktivitätswert von 455  $\text{kg}_{PP}/(\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{Propen}/\text{l})$  führt. Das  $AlEt_3$  führt dagegen bei 45 °C nur zu einer Aktivität von 340  $\text{kg}_{PP}/(\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{Propen}/\text{l})$ .

Um genauere Aussagen über den kinetischen Verlauf der Polymerisationen zu gewinnen, wurde der Monomerverbrauch in Abhängigkeit der Polymerisationszeit mit Hilfe von Massendurchflussmessern und nachgeschalteter elektronischer Datenverarbeitung aufgezeichnet. Aus dem Monomerverbrauch pro Zeiteinheit lässt sich die Polymerisationsaktivität zu einem beliebigen Zeitpunkt der Polymerisation berechnen.

Exemplarisch sind in Abbildung 8-9 die Aktivitätsverläufe der Propenpolymerisation mit ungeträgerten donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen in Kombination mit auf  $MgCl_2$  geträgertem  $TiCl_4$  dargestellt.



**Abbildung 8-9** *Aktivitätsverläufe der Polymerisation von Propen mit verschiedenen gelösten Aluminiumalkylen mit  $MgCl_2/TiCl_4$  bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  in Hexan*

Bei allen Katalysator/Cokatalysatorsystemen ist eine Induktionsphase bis zum Beginn eines messbaren Monomerverbrauchs zu beobachten. Diese Induktionsphase nimmt in der Reihenfolge  $AlEt_3$  (ca. 2 min),  $AlN1$  (ca. 5 min),  $Al(Si)O_3$  (ca. 5.5 min),  $AlN13$  (ca. 12 min) zu. Offensichtlich benötigen die Aluminiumalkyle unterschiedlich lange, um das geträgerte  $TiCl_4$  zur Polymerisation zu aktivieren. Des Weiteren werden entweder unterschiedlich viele  $Ti$ -Zentren pro Mol Aluminiumalkyl aktiviert oder die aktiven Zentren unterscheiden sich bezüglich ihrer Aktivität und Lebensdauer. Nach der Induktionsphase erfolgt bei allen Polymerisationen ein starker Anstieg des Monomerverbrauchs bis zu einem Maximalwert. Nach dem Durchlaufen des Aktivitätsmaximums verringert sich die Polymerisationsaktivität kontinuierlich. Dieses ist auf die Deaktivierung der polymerisationsaktiven Zentren zurückzuführen.

Aus diesen Verläufen geht hervor, dass das  $AlN13$  nach der Induktionsphase ein mindestens genauso guter Cokatalysator ist wie das kommerzielle  $AlEt_3$ . Die Propenpolymerisation in Anwesenheit des  $AlN1$  zeigt einen ähnlichen Verlauf. Bei der Polymerisation mit  $Al(Si)O_3$  als Cokatalysator findet die Deaktivierung langsamer statt. Nachteilig ist aber gegenüber den eben diskutierten Cokatalysatoren, dass die Aktivität auf einem deutlich niedrigeren Niveau verläuft.

Eine Übersicht über die Produkteigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen mit  $MgCl_2/TiCl_4$  und gelösten Aluminiumalkylen hergestellten Polypropene bietet Tabelle 8-8.

**Tabelle 8-8** *Produkteigenschaften der mit  $MgCl_2/TiCl_4$  und gelösten Aluminiumalkylen bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Polypropene*

Aluminiumalkyl	T <sub>P</sub> [ °C]	T <sub>m</sub> [ °C]	Kristallinität [ %]	mmm [ %]	n <sub>iso</sub>	M <sub>η</sub> [g/mol]
AlEt <sub>3</sub>	30	153.2	12	37.6	5	247000
AlEt <sub>3</sub>	45	153.8	16	44.0	6	215000
AlEt <sub>3</sub>	60	155.8	26	42.3	6	200000
AlN1	30	155.2	10	34.9	4	438000
AlN1	45	155.8	11	37.9	5	475000
AlN1	60	155.6	9	40.8	5	406000
AlN13	30	156.3	11	47.7	7	438000
AlN13	45	154.4	11	45.5	7	521000
AlN13	60	154.5	18	43.5	8	634000
AlN3 (Dimer)	30	154.2	9	40.0	5	546000
AlN3 (Dimer)	45	154.2	10	39.1	5	635000
AlN3 (Dimer)	60	154.1	10	36.5	5	431000
Al(Si)O3	30	155.9	11	45.7	7	427000
Al(Si)O3	45	156.7	14	47.4	9	416000
Al(Si)O3	60	156.5	26	44.4	7	200000

Gemäß Tabelle 8-8 liegen die Schmelztemperaturen der mit verschiedenen Cokatalysatoren hergestellten Polypropene im Bereich von 153 bis 157 °C. Im Hinblick auf einen technischen Einsatz der donoratomstabilisierten Cokatalysatoren bei hohen Polymerisationstemperaturen ist erfreulich, dass die Erhöhung der Polymerisationstemperatur nicht zu einem Absinken der Schmelztemperaturen führt. Besonders bemerkenswert ist, dass die Verbindung Al(Si)O3 zu den höchsten Schmelztemperaturen führt.

Die Kristallinitäten der Polymere liegen im Bereich von 9 bis 26 %. Die Werte der bei 60 °C mit AlEt<sub>3</sub>, AlN13 und Al(Si)O3 hergestellten Polymere heben sich deutlich von den am häufigsten gemessenen Kristallinitäten ab. Die Ursache für diesen Befund könnte darin liegen,

dass die bei höheren Temperaturen hergestellten Polymere nach der Polymerisation eine andere thermische Behandlung erfahren als die in der Nähe der Raumtemperatur hergestellten Polymere.

Die in Tabelle 8-8 angegebenen Pentadenisotaxien der Polypropene liegen zwischen 35 und 47 %. Die höchsten Werte werden bei den in Anwesenheit des  $\text{AlN13}$  und  $\text{Al}(\text{Si})\text{O3}$  dargestellten Polymeren beobachtet. Die isotaktischen Sequenzlängen der Produkte liegen zwischen  $n_{\text{iso}} = 5$  und 8. Im Falle des  $\text{AlN1}$  nimmt die Pentadenisotaxie mit der Polymerisationstemperatur zu. Mit den anderen Aluminiumalkylen wird erwartungsgemäß beobachtet, dass die Pentadenisotaxie aufgrund der mit erhöhter Polymerisationstemperatur begünstigten Stereofehler bei Insertion des Propens bei 60 °C geringer ist als bei 45 °C.

Die viskosimetrisch bestimmten Molmassen der Polypropene befinden sich mit 200 000 bis 635 000 g/mol alle in einem Bereich, der eine Verarbeitung der Polymere, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguss, ermöglicht. Auffällig ist, dass die mit  $\text{AlEt}_3$  hergestellten Polymere die niedrigsten Molmassen besitzen.

## 8.2 Diskussion und Ausblick

Die Kombinationen aus gelösten donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen und gelöstem Titan-tetrachlorid erwiesen sich als nur begrenzt geeignete Katalysatorsysteme in der Polymerisation von Ethen. Die Polymerisation von Propen ist mit diesen Systemen im Gegensatz zu Vergleichssystemen mit käuflicher Aluminiumkomponente nicht möglich. Der Einsatz von Katalysatorsystemen, bei denen eine Katalysatorkomponente auf Magnesiumdichlorid aufgebracht ist, führt zu deutlichen Aktivitätssteigerungen. Dieser Befund steht im Einklang mit den Fortschritten, die bei der Entwicklung der Heterogenkatalysatoren auf Titanbasis für die Polymerisation von 1-Alkenen erzielt wurden<sup>25,152,153,154,155,156</sup>.

Der Vergleich der Polymerisationsergebnisse offenbart, dass auch bei Polymerisation in Anwesenheit donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle die höchsten Aktivitäten zu erzielen sind, wenn das  $\text{TiCl}_4$  in geträgerter und der Cokatalysator in gelöster Form eingesetzt wird. Die mit Hilfe der Trägerung einer Katalysatorkomponente herbeiführbare Aktivitätssteigerung ist so groß, dass das sterisch anspruchsvollere Monomer Propen in Anwesenheit von donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen polymerisiert werden kann. Dieses war bis dato nicht möglich.

Interessanterweise weisen die mit auf  $\text{MgCl}_2$  geträgerten donoratomstabilisierten Aluminiumalkylen hergestellten Polypropene höhere Pentadenisotaxien als bei ihrer Verwendung in gelöster Form mit  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  auf. Denkbar ist, dass die Donoratome die aspezifisch arbeitenden Ti-Zentren blockieren. Beim heteroatomfreien Referenzsystem  $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$  tritt dieser Effekt nicht auf.

Wesentliche Verbesserungen der Stereoselektivitäten ließen sich durch Einsatz kommerziell erhältlichen  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  und von Donoren erzielen.

Bezüglich der Aktivitäten übertreffen einige donoratomstabilisierte Aluminiumalkyle das als Cokatalysator in der Ziegler-Natta-Polymerisation etablierte  $\text{AlEt}_3$ . Die zum Teil bis zu 10 min kürzere Induktionsphase des  $\text{AlEt}_3$  führt zu einer Verfälschung der Aktivitätswerte der 60 min nach Zugabe der Cokatalysatorkomponente beendeten Polymerisationen. Unter Berücksichtigung der Induktionsphase verändern sich die Aktivitätswerte zugunsten der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle. Die Durchführung der Vorreaktion der Katalysatorkomponenten in einem separaten Gefäß und anschließende Überführung des aktivierten Systems in den Autoklaven mittels eines Schleusensystems bietet sich als Lösungsweg an.

Die Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit der Aktivität vom Al/Ti-Verhältnis zeigen, dass bei Verwendung donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle geringere Mengen an Cokatalysator als im Falle des Triethylaluminiums zu optimalen Ergebnissen führen. In der Möglichkeit, mit einer niedrigeren Menge an Cokatalysator ohne Einbuße an Produktivität zu arbeiten, besteht ein bedeutender Vorteil der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle. Das optimale Al/Ti-Verhältnis gilt es in Zukunft für jedes aussichtsreiche Katalysatorsystem zu finden. Hierfür ist zu berücksichtigen, dass die Fähigkeit als Katalysatorgift wirkende Verunreinigungen abzufangen von der Temperatur abhängt. Folglich ist das Al/Ti-Verhältnis für jedes Katalysatorsystem und jede Polymerisationstemperatur zu optimieren. Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung<sup>157</sup> ist eine Begrenzung der Zahl der zu diesem Zweck erforderlichen Experimente möglich.

Da noch keine systematischen Beziehungen zwischen Struktur der Cokatalysatoren und der in deren Anwesenheit erzeugten Polypropene erkennbar sind, kann nach dem derzeitigen Stand der Ergebnisse die Entwicklung von genaueren Modellen bezüglich des Polymerisationsmechanismus und der cokatalytischen Wirkung der donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle nicht erfolgen. Wünschenswert ist der Einsatz einer Reihe von Coaktalysatoren, bei denen bezüglich bestimmter Strukturmerkmale systematische Variation erfolgt. Auf diese Art und

Weise könnten Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen den Strukturen der eingesetzten Cokatalysatoren und den Eigenschaften der Polymere ermittelt werden.

Des Weiteren erscheint die Durchführung von Polymerisationen unter in der Technik verwendeten Bedingungen (Polymerisation in flüssigem Propen bei Temperaturen oberhalb von 60 °C) als sinnvoll, um die Cokatalysatoren unter möglichst produktionsnahen Bedingungen zu testen.

## 9 EXPERIMENTELLER TEIL

### 9.1 Allgemeines

Alle Arbeiten bis zur Polymeraufarbeitung wurden aufgrund der hohen Empfindlichkeit der eingesetzten Katalysatoren und Cokatalysatoren gegenüber Lewis-Basen wie Wasser und Sauerstoff in Inertgasatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-, Spritzen- und Glovebox-Techniken durchgeführt.

### 9.2 Chemikalien

#### 9.2.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99.996 % verwendet, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim nachgereinigt wurde.

#### 9.2.2 Lösungsmittel

Das für die Polymerisationen und Katalysatorstammlösungen eingesetzte Toluol, n-Hexan und n-Heptan der Firma Merck besaß einen Reinheitsgrad von 99.5 %. Die Lösungsmittel wurden mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, entgast und über zwei Säulen geleitet. Eine Säule war mit Molekularsieb 0.4 nm und die zweite Säule mit dem BASF-Kupferoxidkatalysator R3-11 gefüllt.

#### 9.2.3 Rührmedium

Das zur Vorbehandlung der Rührmedien verwendete Triisobutylaluminium wurde von der Firma Witco GmbH bezogen und ohne Vorbehandlung eingesetzt.

Das bei den Polymerisationen in der Gasphase als Rührmedium verwendete NaCl wurde von der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad von >99 % bezogen. Das Rührmedium wurde vor dem Gebrauch mindestens drei Tage im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet.

#### 9.2.4 Katalysatoren

Die Metallocene *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> und [Ph<sub>2</sub>Si(Cp)(9-Flu)]ZrCl<sub>2</sub> wurden von der Firma Boulder Scientific bezogen.

[Ph<sub>2</sub>C(Cp)(2,7-<sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>Flu)]ZrCl<sub>2</sub> wurde von Andreas Hopf<sup>158</sup> synthetisiert und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Das freundlicherweise zur Verfügung gestellte  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  wurde von Sebastian Dechert (Arbeitskreis Prof. Schumann) hergestellt.

### 9.2.5 Cokatalysatoren

Für die Polymerisationen mit heterogenisierten Metallocenen wurde ein  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ -Träger von Witco (TA 02794/HL/04) ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Der  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$ -Träger zeichnet sich durch folgende Charakteristik aus:

Aluminium-Gehalt:	23.0 %
Silicium-Gehalt:	25 %
Silicagel	Grace SYLOPOL™ 2104
Methyl/Al-Verhältnis:	1.30
Hydrolysegas:	248 ml/g
Dichte Silica:	0.2 – 0.3 g/cm <sup>3</sup>
Porenvolumen:	1.5 cm <sup>2</sup> /g
Aktive Oberfläche:	270 – 300 m <sup>2</sup> /g
Durchschnittliche Teilchengröße:	30 – 90 μm

Für die Polymerisationen in Lösung und Masse wurde lösliches Methylaluminoxan der Firma Albemarle verwendet. Dieses wurde über eine D4-Fritte filtriert und das TMA-haltige Toluol abkondensiert, anschließend wurde es über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Polymerisation wurde es dann als toluolische Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/ml eingesetzt, wobei die Lösung innerhalb von höchstens acht Wochen aufgebraucht wurde, da bei Methylaluminoxanen in Lösung eine langsame Selbstkondensation einsetzt, die eine Abnahme der Polymerisationsaktivität zur Folge hat.

Die im Rahmen des von der Merck KGaA geförderten BMBF-Projekts "Heterogene und homogene Cokatalysatoren und Katalysatoren zur Olefinpolymerisation" verwendeten donoratomstabilisierten Aluminiumalkyle wurden im Arbeitskreis Prof. Schumann synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Triethylaluminium, Trimethylaluminium und Triisobutylaluminium wurden von der Firma Witco GmbH bezogen.

### 9.2.6 Heterogenisierung der Katalysatoren

Die Metallocene wurden mit der Methode der indirekten in situ Heterogenisierung an den SiO<sub>2</sub>/MAO-Träger gebunden. Hierfür wird zu einer schnell gerührten Suspension von SiO<sub>2</sub>/MAO in Toluol (100 mg in 1 ml) bei Raumtemperatur 1 ml einer toluolischen  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l Lösung des Zirconocens gegeben. Während des Rührens ist eine Farbveränderung des Zirconocens zu beobachten. Nach 10 min wird die Suspension in den Reaktor überführt.

### 9.2.7 Monomere

Propen wurde von der Firma Messer Griesheim mit einer Reinheit von 99.95 % und Ethen von der Firma Linde mit einer Reinheit von 99.8 % bezogen. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wurden die gasförmigen Monomere über zwei Säulen geleitet, wobei die erste mit Molekularsieb 1 nm und die zweite mit BASF-Kupferoxidkatalysator R3-11 gefüllt war.

## 9.3 Polymerisationen

### 9.3.1 Polymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatoren

Die Durchführung der Polymerisationen erfolgte in halbkontinuierlicher Betriebsweise. Eine Ausnahme stellen Polymerisationen in flüssigem Propen dar, die aus apparativen Gründen diskontinuierlich betrieben wurden.

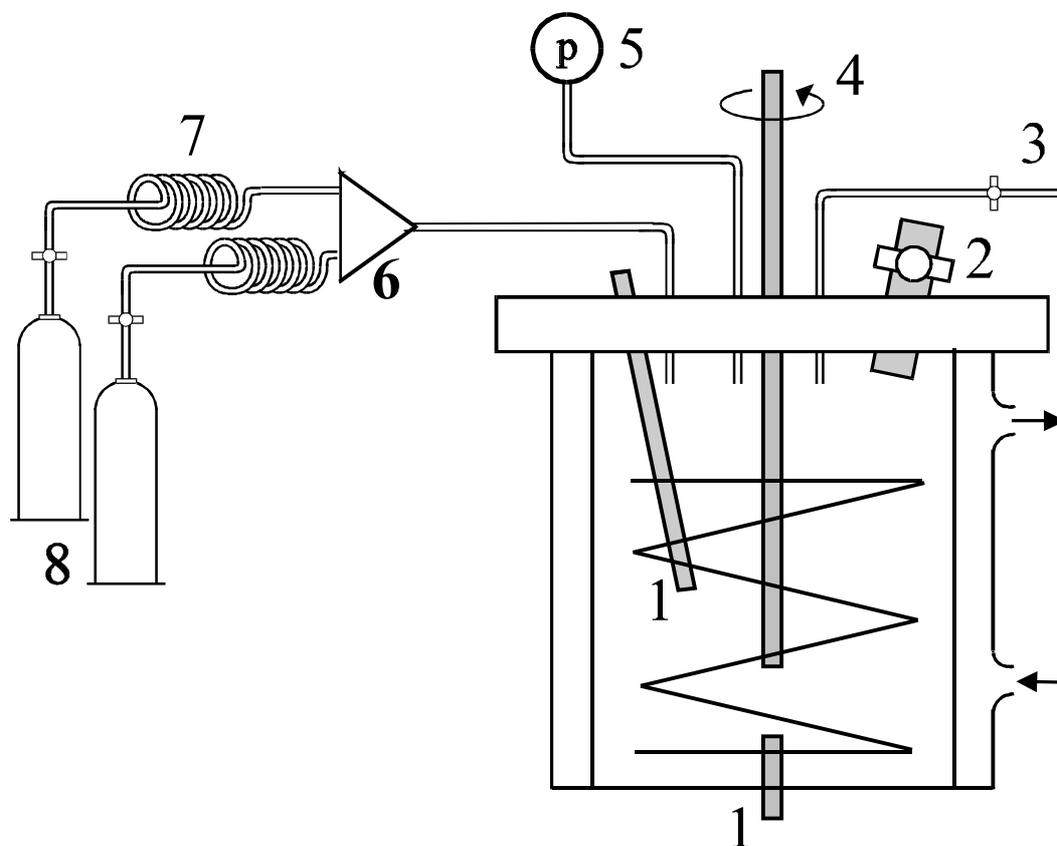
Die für die *Polymerisationen in der Gasphase* eingesetzte Apparatur ist in Abbildung 9-1 skizziert.

Vor jeder Polymerisation wird der Reaktor auf Dichtigkeit überprüft. Dabei muss ein angelegter Druck von 6 bar mindestens 30 Minuten lang gehalten werden.

Das gereinigte Glasdruckgefäß wird mit 200 ml vorgetrocknetem Rührmedium gefüllt (NaCl = 250 g, PE = 80 g) und dicht verschlossen. Der Reaktor wird unter Rühren (100 U/min) bei einer eingestellten Thermostatterperatur von 95 °C aufgeheizt. Nach dem Erreichen der maximalen Betttemperatur von etwa 85 °C wird eine Stunde im Ölpumpenvakuum evakuiert. Danach wird der Reaktor ebenfalls unter Rühren (200 U/min) auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gebracht und mehrmals mit Argon gespült. Dann wird 1 ml einer  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l toluolischen Al(*iso*-Bu)<sub>3</sub>-Lösung im Argongegenstrom direkt in das Rührmedium gespritzt, das danach 30 Minuten lang durchmischt wird

(200 U/min). Anschließend wird die vorreagierte toluolische Katalysatorsuspension direkt in das Rührmedium gegeben. Das Toluol wird innerhalb von 10 Minuten im Ölpumpenvakuum unter schnellem Rühren (300 U/min) entfernt.

Die Polymerisation wird durch das Aufpressen des Propens begonnen, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Da das Monomer über einen Bypass zugeführt wird, beträgt die Totzeit etwa 20 bis 30 Sekunden. Nach Erreichen des gewünschten Drucks wird das Monomer über einen Massendurchflussregler geführt. Die Polymerisation wird durch schnelles Ablassen des Propens und durch fünfminütiges Evakuieren an der Ölpumpe und anschließendes Einspritzen von 5 ml Ethanol in das Rührmedium abgebrochen.



**Abbildung 9-1**

*Reaktor für Propenpolymerisationen in der Gasphase*

*1: Thermometerhülsen in der Gasphase und im Rührmedium,  
2: Einlass, wahlweise mit Septum, 3: Argon-/Vakuum-Anschluss und  
Ablassventil, 4: helicaler Rührer, 5: Manometer,  
6: Massendurchflussregler, 7: Reinigungssäulen für das Propen,  
8: Propendruckgefäß*

Für die Polymerisationsverfahren *Lösung, Masse, Slurry und Slurry-Masse* wurde an einem analogen Reaktorstand ein Glasrührgefäß mit Rundboden sowie ein Propellerrührer eingesetzt. Der Reaktor wurde vor jedem Experiment auf Dichtigkeit überprüft und eine Stunde bei 95 °C im Ölpumpenvakuum von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit. Die für das jeweilige Experiment in Slurry oder Lösung als Lösungsmittel verwendete Menge an Toluol wurde mit Hilfe einer gasdichten, hinter den Reinigungssäulen befindlichen Burette abgemessen und mittels eines Einlassventils direkt in den Reaktor überführt.

Die Suspension des auf SiO<sub>2</sub>/MAO in situ geträgerten Zirconocens wurde bei den Polymerisationen in Slurry und Slurry-Masse über eine Druckschleuse in den vollständig beschickten, temperierten und an Monomer gesättigten Reaktorinnenraum eingebracht.

Die Polymerisationen in flüssigem Propen wurden in einem Stahl-Autoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Dieser wurde bei Raumtemperatur im Argongegenstrom mit Aluminiumalkyl beschickt. Dann wurde er auf eine Temperatur von -20 °C gebracht und es wurden ca. 100 l Propen aufgepresst, so dass 400 ml Propen einkondensierten. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktion durch Injektion einer toluolischen Metallocen-Lösung mit Hilfe der Druckschleuse gestartet. Die Reaktion wurde durch Einspritzen von ca. 5 ml Ethanol mit Hilfe der Druckschleuse abgebrochen.

### 9.3.2 Polymerisation in Anwesenheit donoratomstabilisierter Aluminiumalkyle

Die Polymerisationen wurden in einem 1l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Der Reaktor wurde vor jedem Versuch bei 95 °C eine Stunde im Ölpumpenvakuum evakuiert und zwischendurch mehrfach mit Argon gespült. Der Autoklav wurde nacheinander mit Lösungsmittel und dem in Lösungsmittel suspendierten geträgerten Cokatalysator befüllt. Danach wurde das Monomer mit dem gewünschten Druck aufgepresst. Nach dem Sättigen der im Reaktor befindlichen Suspension mit dem Monomer wurde die Polymerisation durch Injektion einer Lösung von Titan-tetrachlorid gestartet. Bei den Experimenten mit gelösten Aluminiumalkylen und geträgertem Titan-tetrachlorid erfolgte zunächst die Zugabe der Katalysatorsuspension. Die Polymerisationen wurden dann durch Injektion einer Lösung des Cokatalysators gestartet. Die isobare Reaktionsführung wurde durch die Monomerversorgung des Reaktors, bestehend aus einem Druckregler und einem Massendurchflussregler der Firma Brooks Instruments, gewährleistet. Der Monomerverbrauch wurde mittels der von Möller<sup>159</sup> entwickelten Software Poly-O-Matic aufgezeichnet.

Die Polymerisationen wurden durch Injektion von 5 ml Ethanol beendet.

### 9.3.3 Aufarbeitung der Polymere

Der Reaktorinhalt der in NaCl durchgeführten Versuche wird in einen Liter einer Mischung aus Wasser, verdünnter Salzsäure und Ethanol (3:1:1) überführt und über Nacht gerührt. Das sich an der Oberfläche absetzende Polymer wird durch Filtrieren abgetrennt, mehrmals mit viel Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Die in Toluol unlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in einer Mischung aus Wasser, verdünnter Salzsäure und Ethanol (3:1:1) gerührt. Nach Absaugen der Lösung wurden die Polymere mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die Lösung abgesaugt, noch dreimal mit je 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen und abgesaugt. Dann wurde das Polymer über Nacht im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

Die toluolischen Polymerlösungen wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in einer Mischung aus Wasser, verdünnter Salzsäure und Ethanol (3:1:1) gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit je 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Nach der weitgehenden Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 30 °C und 40 mbar wurde versucht, das Polymer durch Zugabe von 100 ml Ethanol auszufällen. Gelingt dieses, wurde das Polymer aus der Lösung entfernt und getrocknet. Blieb das Polymer eine hochviskose Flüssigkeit, so wurden das restliche Toluol sowie der Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer über Nacht bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

## 9.4 Polymeranalytik

### 9.4.1 <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie

Die <sup>13</sup>C NMR-Spektren der Polymere wurden mit einem MSL-300-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Zur Messung wurden 300 bis 500 mg Polymer in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 3.5 g Perchlorbutadien gelöst und mit 0.5 g 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan als Lockmittel und innerem Standard ( $\delta = 74.24$  ppm) versetzt. Alle Proben wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt gemessen.

Folgende Messparameter wurden verwendet:

Sweep-Frequenz:	75.47 MHz
Sweep-Weite:	150 ppm
Pulswinkel $D_1$ :	60 °
Relaxationszeit $D_0$ :	6 s
Messtemperatur:	100 °C
Anzahl der Scans:	1000

Die Spektren wurden mit dem Win-NMR-Programm der Firma Bruker ausgewertet.

#### 9.4.2 Differentialcalorimetrie

Die DSC-Messungen zur Bestimmung der thermischen Übergänge wurden mit einer DSC 821e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium, Zink, Wasser und Cyclopentan.

Zur Messung wurden 2-5 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen und im Temperaturbereich von -100 °C bis 150 °C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min vermessen. Von den durch zweimaliges Aufheizen erhaltenen Daten wurden die des zweiten Aufheizens (2<sup>nd</sup> Heat) verwendet. Die in den Thermogrammen auftretenden Schmelzpunkte und Glasübergänge wurden mit Hilfe der Software STAR<sup>e</sup> der Firma Mettler Toledo auf einer Unix-Workstation ausgewertet.

#### 9.4.3 Viskosimetrie

Ein auf 135 °C temperiertes Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a,  $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ) wurde für die Messungen verwendet.

Als Lösungsmittel diente Decahydronaphthalin (Dekalin), das mit 1 g/l 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol als Stabilisator versehen war. Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Viskoboy 2 gemessen.

Zur Herstellung der Polymerlösung wurden 50 mg des Polymers mit 50 ml Decahydronaphthalin versetzt, in einem geschlossenen Kolben ohne Rühren bei 135 °C über Nacht im

Trockenschrank gelöst und vor der Messung heiß filtriert. Die Kapillare wurde gereinigt, indem diese zweimal mit der nächsten zu untersuchenden Polymerlösung gespült wurde.

Die Messungen wurden solange wiederholt, bis sich konstante Werte einstellten beziehungsweise bis eine für eine Mittelwertbildung hinreichende Anzahl von Messwerten vorlag.

Die Molmasse eines Polymers kann aus der Laufzeit einer Lösung desselben durch eine Kapillare bestimmt werden<sup>160</sup>. Dabei gilt unter der Annahme gleicher Dichten von Polymerlösung und Lösungsmittel:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

mit der spezifischen Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$ , der Durchlaufzeit der Polymerlösung unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur  $t$  und der Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur  $t_0$ .

Aus der so erhaltenen spezifischen Viskosität ergibt sich die reduzierte Viskosität  $\eta_{\text{red}}$  nach:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c}$$

mit  $c$  der Konzentration in g/100 ml.

Werden die Werte der von der Konzentration der gelösten Polymere abhängigen reduzierten Viskosität auf die Konzentration Null extrapoliert, so wird die intrinsische Viskosität oder der Staudinger-Index  $[\eta]$  erhalten:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$$

Diese Definition setzt voraus, dass die Viskositäten im Messbereich von der Schergeschwindigkeit unabhängig sind.

Um den Aufwand, zahlreiche Messungen zur Aufnahme einer Konzentrationsreihe durchzuführen, zu vermeiden, wurden Funktionen entwickelt, die es ermöglichen, den Staudinger-Index aus einer Ein-Punkt-Messung zu bestimmen. Es wurde die Schulz-Blaschke-Beziehung<sup>161</sup> zur Berechnung verwendet:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{red}}}{1 + k_{\text{SB}} \cdot \eta_{\text{spez}}},$$

mit  $k_{\text{SB}} = 0.267$ .

Der Zusammenhang zwischen Staudinger-Index und der Molmasse des Polymers wird durch die Mark-Houwink-Beziehung beschrieben:

$$[\eta] = k \cdot M_{\eta}^a$$

Die Konstanten betragen unter den gegebenen Messbedingungen für Polypropen  $k = 23.8 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$  und  $a = 0.725$  und  $k = 47.5 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$  und  $a = 0.725$  für Polyethen.

#### 9.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Dutch Polymer Institute der Universität Eindhoven von Herrn Dr. Joachim Loos angefertigt. Dabei wurde Niederspannungstechnik verwendet. Die Proben wurden unbehandelt und nicht-beschichtet bei einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von 1 kV betrachtet, wodurch Aufladungen vermieden und eine bessere topographische Abbildung der Probenoberfläche erreicht wurden.

#### 9.5 Entsorgung

Die Entsorgung und der Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, das heißt gemäß dem Chemikaliengesetz (ChemG)<sup>162</sup> und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)<sup>163</sup>.

Lösungsmittel wurden in halogenfrei und halogenhaltig getrennt und in die dafür vorgesehenen Sammelbehälter überführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in Kunststoffbehältern gesammelt. Lösungen von Aluminiumalkylen wurden unter Inertgasatmosphäre mit Toluol verdünnt und erst vorsichtig mit *iso*-Propanol, dann mit Ethanol und später mit Wasser hydrolysiert. Nach dem Ansäuern mit wässriger Salzsäure wurden organische und wässrige Phase getrennt und wie beschrieben entsorgt.

## 9.6 Sicherheitsdaten

In Tabelle 9-1 sind die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien aufgeführt.

**Tabelle 9-1**                    *Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien*

<b>Chemikalien</b>	<b>Gefahrstoffsymbol</b>	<b>R-Satz</b>	<b>S-Satz</b>
Decahydronaphthalin	F, Xi	10-20/21	16-23
Ethanol	F	11	2-7-16
Ethen	F+	12	9-16-33
Hexachlor-1,3-butadien	T	23/24/25	44
Isopropanol	F	11	7-16
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Propen	F+	13	9-16-33
Salzsäure	C	34-37	2-26
SiO <sub>2</sub> /MAO	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
1,1,2,2-Tetrachlorethan	T	26/27	2-38-45
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d <sub>2</sub>	T	26/27	2-38-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
Triisobutylaluminium	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43

**10 LITERATURVERZEICHNIS**

- <sup>1</sup> D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.*,  
angenommen.
- <sup>2</sup> A. Laban, Vortrag beim DECHEMA 34. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in  
Verbindung mit dem Fachtreffen Reaktionstechnik, 23. März 2001, Weimar.
- <sup>3</sup> W. Kaminsky, D. Arrowsmith, A. Laban, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten,  
*Chem.-Ing.-Tech.*, angenommen.
- <sup>4</sup> K. Köhler, E. Poetsch, H. Schumann, B. Wassermann, S. Dechert, W. Kaminsky, A.  
Laban, M. Arnold, J. Knorr, Merck KGaA, DE 100 10 796.6, 08.03.2000.
- <sup>5</sup> *Kunststoff-Zeitung* **2000**, 20, 9.
- <sup>6</sup> A. Echte, *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH, Weinheim, **1993**,  
Kap 8.1.
- <sup>7</sup> M. Balsam, C. Lach, R.-D. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, 48, 328.
- <sup>8</sup> O. Olabisi, *Handbook of Thermoplastics*, Marcel Dekker Inc., New York, **1997**, Ch. 1.
- <sup>9</sup> P. Galli, F. Dilani, T. Simonazzi, *Polymer J.* **1985**, 17, 37.
- <sup>10</sup> T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 303.
- <sup>11</sup> *Hydrocarbon Processing* **1995**, 74, 140.
- <sup>12</sup> J. F. Ross, W. A. Bowles, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 149.
- <sup>13</sup> <http://www.targor.de/targor/html/d/techno/techno.htm>
- <sup>14</sup> K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, *Ullmann's*  
*Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim,  
**2000**, Abschnitt 2.5.6.
- <sup>15</sup> *Hydrocarbon Processing* **1995**, 74, 142.
- <sup>16</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *German Patent* 533362, **1953**.
- <sup>17</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 143.
- <sup>18</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini, D. Danuso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- <sup>19</sup> G. Natta, *Makromol. Chem.* **1960**, 67, 213.
- <sup>20</sup> K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- <sup>21</sup> G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553.
- <sup>22</sup> M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- <sup>23</sup> S. van der Ven, *Polypropylene and other Polyolefins: Polymerization and*  
*Characterization*, Elsevier Science Publishers B. V., **1990**.

- 24 E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconi, *Polypropylene Handbook*, E. P. Moore (Ed.), Hanser Publishers, München, **1996**, 11.
- 25 P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92* (11), 869.
- 26 M. Boero, M. Parrinello, S. Hüffer, H. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 501.
- 27 R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- 28 A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688.
- 29 H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- 30 W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
- 31 J. Herwig, W. Kaminsky, *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 464.
- 32 J. Bliemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, T. Tikwe, N. von Thienen, K. Urllass, H. Winter, O. Zarncke, *Ziegler Catalysts*, R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger (Eds.), Springer Verlag, Berlin, **1995**, Kap. 4.
- 33 H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation*, W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), Springer Verlag, Berlin, **1988**, 257.
- 34 A. R. Barron, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- 35 Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1983**, *12*, 3856.
- 36 E. Giannetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi, *J. Pol. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2117.
- 37 L. Resconi, S. Bossi, L. Abbis, *Macromolecules* **1990**, *30*, 4489.
- 38 W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- 39 P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.
- 40 C. Sihata, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- 41 J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 109.
- 42 R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- 43 R. F. Jordan, R. E. La Pointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols., R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- 44 a) US Pat. Appl. 459921 **1990**;  
b) G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 256897v.
- 45 a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623;

- b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- 46 P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- 47 E. J. Arlmann, P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- 48 M. Farina, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 489.
- 49 A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, D. Vereecke, K. Den Dauw, J. L. Atwood, U. Thewald, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 345.
- 50 A. Razavi, D. Vereecke, L. Peters, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, J. L. Atwood, *Ziegler Catalysts*, R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger (Eds.), Springer Verlag, Berlin, **1995**, 111.
- 51 M.-H. Prosenc, C. Janiak, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 4036.
- 52 H. Weiss, M. Ehring, R. Aldrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919.
- 53 L. Fan, J. C. Lohrenz, T. K. Woo, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91.
- 54 L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- 55 H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107 (11)*, 1255.
- 56 H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687.
- 57 V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Makromol. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 97.
- 58 K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 305.
- 59 A. Grassi, P. Ammendola, P. Longo, E. Albizzati, L. Resconi, R. Mazzocchi, A. Zambelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 539.
- 60 B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. Chien, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559.
- 61 L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832.
- 62 P. Corradini, V. Busico, G. Guerra, *Comprehensive Polymer Science*, Sir G. Allen (Ed.), Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, **1989**, Ch. 3.
- 63 W. Kaminsky, *Handbook of Polymer Science, Part A*, H. R. Kricheldorf (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, **1992**, 1.
- 64 a) T. Tsutsui, N. Kashiwa, A. Mizuno, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 565;
- b) T. Mise, A. Kageyama, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1991**, 1525;
- c) B. Rieger, A. Reinmuth, W. Röhl, H.-H. Brintzinger, *J. Mol. Cat.* **1993**, *82*, 67;

- d) S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.-H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1305.
- 65 A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzochi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 617.
- 66 B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1988**, Band III, 102.
- 67 H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1990**, Kap 3.
- 68 G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.* **1935**, *B 30*, 379.
- 69 G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.* **1939**, *B 43*, 25.
- 70 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877.
- 71 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 5, Ch. 13.
- 72 W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- 73 G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- 74 M. O. Kristen, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 89.
- 75 H.-F. Hermann, L. L. Böhm, *Polymer Commun.* **1991**, *32*, 58.
- 76 T. E. Nowlin, R. I. Mink, F. Y. Lo, T. Kumar, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1167.
- 77 F. Renner, Dissertation, Universität Hamburg **1992**.
- 78 W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **1993**, *14*, 239.
- 79 H. F. Hermann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, Hoechst AG, EP 0563917, **1993**.
- 80 H. Winkelbach, Dissertation, Universität Hamburg **1997**.
- 81 M. Antberg, H. F. Hermann, J. Rohrmann, Hoechst AG, EP 0496193, **1992**.
- 82 K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3347.
- 83 J. Jin, T. Uozomi, K. Soga, *Macromol. Chem., Rapid Comm.* **1995**, *16*, 317.
- 84 W. Kaminsky, J. Dutschke, H. Maedler, M. Miri, M. Schlobohm, DE 3240382.
- 85 W. Kaminsky, H. Maedler, EP 0307877.
- 86 S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1780.
- 87 K. Soga, R. Koide, T. Uozomi, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **1993**, *14*, 511.
- 88 H. Winkelbach, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1994**.
- 89 W. Kaminsky, F. Renner, H. Winkelbach, *Proceedings of MetCon '94*, Houston **1994**.
- 90 M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224.

- 91 D. Arrowsmith, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1997**.
- 92 P. J. T. Tait, R. Ediati, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, **1999**, 307.
- 93 W. Kaminsky, D. Arrowsmith, C. Strübel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2959.
- 94 K. Soga, H. Nakatani, *Macromolecules* **1990**, 23, 957.
- 95 C. Strübel, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**.
- 96 C. Strübel, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 97 W. Kaminsky, H. Winkelbach, *Topics in Catalysis* **1999**, 7, 61.
- 98 D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 160, 97.
- 99 M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gegorinous, *Macromolecules* **2000**, 33, 7713.
- 100 R. Mülhaupt, *Polymere*, BASF AG, Ludwigshafen **1995**.
- 101 J. C. Haylock, R. A. Phillips, M. D. Wolkowicz, *Metallocene-based Polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), Wiley, Chichester, **2000**, Ch. 15.
- 102 a) L. Pohl, E. Pötsch, K. Weiss, K. H. Thiele, H. Schumann, Merck Patent GmbH, DE 4 240 294, **1992**.
- b) L. Pohl, E. Poetsch, H. L. Hirsch, H. Schumann, K. Weiss, Merck Patent GmbH, DE 4 306 569, **1993**.
- c) L. Pohl, E. Poetsch, H. Schumann, K. Weiss, H. L. Hirsch, Merck Patent GmbH, DE 4 309 821, **1993**.
- d) H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 117.
- e) H. Schumann, S. Wernick, F. Girgsdies, R. Weimann, *Main Group Metal Chem.* **1996**, 19, 331.
- f) H. Schumann, *Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 03D0021A3*, **1997**.
- 103 D. Arrowsmith, Dissertation, Universität Hamburg **2001**.
- 104 W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, 13, 954.
- 105 W. Spaleck, A. Winter, B. Bachmann, V. Dolle, F. Küber, J. Rohrmann, *MetCon '93*, Houston TX, **1993**.
- 106 W. Spaleck, *Metallocene-based Polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), Wiley, Chichester, **1999**, Ch. 18.

- 107 K. Patsidis, H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 63.
- 108 H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- 109 U. Weingarten, Dissertation, Universität Hamburg **2000**.
- 110 T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, E. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1989.
- 111 R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 51.
- 112 S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32, 2231.
- 113 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, **1996**, Kap. 25.
- 114 M. Bochmann, T. Cuenca, D. Hardy, *J. Organomet. Chem.* **1994**, C10, 484.
- 115 J. C. Randall, *Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method*, Academic Press, New York, **1977**.
- 116 G. U. Schupfner, Dissertation, Universität Hamburg **1995**.
- 117 S. Jüngling, S. Koltzenburg, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1.
- 118 L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Ziegler, *Macromolecules* **1995**, 28, 6667.
- 119 V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, J. F. Modder, O. Sudmeijer, *Macromolecules* **1994**, 27, 7538.
- 120 B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1990**, 23, 3559.
- 121 E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**, Kap. 13.
- 122 V. Petraccone, G. Guerra, C. DeRosa, A. Tuzi, *Macromolecules* **1985**, 18, 813.
- 123 Y. F. Wang, D. R. Loyd, *Polymer* **1993**, 34, 4740.
- 124 R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 1417.
- 125 J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, **1997**, Kap. 11.
- 126 B. Monasse, J. M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.* **1985**, 263, 822.
- 127 U. Gauer, B. Wunderlich, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **1981**, 10, 1051.
- 128 D. Fischer, S. Jüngling, M.J. Schneider, J. Suhm, R. Mülhaupt, *Metallocene-based Polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), Wiley, Chichester, **2000**, Ch. 4.
- 129 W. Kaminsky, R. Werner, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, **1999**, 170.
- 130 G. Fink, N. Herfert, P. Montag, *Ziegler Catalysts*, R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H.

- Brintzinger (Eds.), Springer Verlag, Berlin, **1995**, 159.
- 131 M. Ystenes, *J. Catal.* **1991**, *129*, 383.
- 132 S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 2935.
- 133 S. Floyd, T. Heiskanen, T. W. Taylor, G. E. Mann, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1021.
- 134 F. Müller, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2000**.
- 135 L. Resconi, I. Camerati, O. Sudmeijer, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 145.
- 136 L. Resconi, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 421.
- 137 L. Resconi, L. Abis, G. Franciscano, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6814.
- 138 J. Loos, Dissertation, Universität Dortmund **1996**.
- 139 J. Loos, M. Buhk, J. Petermann, K. Zoumis, W. Kaminsky, *Polymer* **1996**, *37*, 387.
- 140 S. Haftka, K. Könnecke, *J. Macromol. Sci. Phys.* **1991**, *B30 (4)*, 319.
- 141 G. Balbontin, D. Dainelli, M. Galimberti, G. Paganetto, *Macromol. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 693.
- 142 A. Margio, C. Marega, R. Zannetti, A. Celli, G. Paganetto, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 225.
- 143 G. Balbontin, D. Dainelli, M. Galimberti, G. Paganetto, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 693.
- 144 A. Galambos, M. Wolkowicz, R. Zeigler, *Catalysis in Polymer Synthesis*, E. J. Vandenberg, J. C. Salamone (Eds.), ACS Symposium Series, **1991**, Vol. 496.
- 145 J. Rodriguez-Arnold, J. Bu, S. Z. D. Cheng, E. T. Hsieh, T. W. Johnson, R. G. Geerts, S. J. Palackal, G. R. Hawley, M. B. Welch, *Polymer* **1994**, *35*, 5194.
- 146 M. Arndt-Rosenau, Habilitation Universität Hamburg, in Vorbereitung.
- 147 C. Przybyla, J. Zechlin, B. Weimann, G. Fink, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, **1999**, 321.
- 148 G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, .
- 149 B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, *48*, 12.
- 150 K. Weiss, *Abschlußbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 03D0021C9*, **1998**.
- 151 K. Köhler, Merck KGaA, Darmstadt, *persönliche Mitteilung*.
- 152 A. Mayr, P. Galli, . Susa, G. DiGrusco, E. Giochetti, *Brit. Pat.* 1 286 867, Montedison, **1969**.
- 153 R. N. Haward, A. N. Roper, K. L. Fletcher, *Polymer* **1973**, *14*, 15.

- 154 K. Gardner, I. W. Parsons, R. N. Haward, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1683.
- 155 U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzocchi, *Belg. Pat.* 785 332, Montedison, **1972**.
- 156 U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzocchi, *Belg. Pat.* 785 334, Montedison, **1972**.
- 157 M. Otto, *Chemometrie, Statistik und Computereinsatz in der Analytik*, VCH Weinheim, **1997**.
- 158 A. Hopf, Dissertation in Vorbereitung.
- 159 A. Möller, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2001**.
- 160 H.-G. Elias, *An Introduction to Polymer Science*, VCH Weinheim, **1997**, Ch. 5.8.
- 161 G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **1941**, *158*, 130.
- 162 *BGBI. I*, **25.7.1994**, 1703.  
*BGBI. I*, **14.5.1997**, 1060.
- 163 *BGBI. I*, **26.10.1993**, 1782, 2049.  
*BGBI. I*, **15.4.1997**, 782.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

André Laban  
geboren am 09.03.1972 in Hamburg  
verheiratet

### Schulbildung

1978 -1988                    Albert-Schweitzer-Gesamtschule, Hamburg  
1988 -1991                    Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hamburg  
Allgemeine Hochschulreife

### Zivildienst

07/1991 - 09/1992            Ersthelfer-Ausbilder bei der Johanniter-Unfall-Hilfe

### Hochschulbildung

10/1992                        Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg,  
Nebenfach: Physik  
12/1994                        Vordiplom  
04/1996 - 07/1996            Auslandsaufenthalt an der University of North Wales Bangor  
(ERASMUS-Stipendium)  
12/1998                        Zuerkennung des Diploms in Chemie

### Diplomarbeit

03/1998 - 12/1998            unter der Betreuung von Prof. Dr. W. Kaminsky (Lehrstuhl für  
Technische Chemie) über  
*Propenoligomerisation und 1,3-Pentadienpolymerisation mit  
"Single Site"/MAO-Katalysatoren*

### Promotion

seit 12/1998                    unter der Betreuung von Prof. Dr. W. Kaminsky (Lehrstuhl für  
Technische Chemie)

### Berufstätigkeiten

01/1995 - 06/1995            Saalassistent im Grundpraktikum für Organische Chemie  
07/1995 - 09/1995            Betriebspraktikum in der Beiersdorf AG,  
*tesa* Forschung und Entwicklung  
10/1996 - 02/1997            Tutor in der Studieneingangsphase für Biochemiker und  
10/1997 - 02/1998            Molekularbiologen  
03/1998 - 09/1998            Studentische Hilfskraft im Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie  
03/1999 - 04/2001            Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie

## Liste der Publikationen

### Patente

K. Köhler, E. Poetsch, H. Schumann, B. Wassermann, S. Dechert, W. Kaminsky,  
A. Laban, M. Arnold, J. Knorr, Merck KGaA

***Katalysatorsysteme für die Ziegler-Natta-Polymerisation***

DE 100 10 796.6

K. Köhler, E. Poetsch, H. Schumann, B. Wassermann, S. Dechert, W. Kaminsky,  
A. Laban, M. Arnold, J. Knorr, Merck KGaA

ähnlicher Titel wie oben, jedoch z. Zt. keine genaueren Angaben möglich

### Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten

***Comparison of the Polymerization of Propene by Homogeneous and Heterogeneous  
Metallocene/MAO-Catalysts under Different Polymerization Conditions***

*Macromol. Chem. Phys.*, angenommen.

W. Kaminsky, D. Arrowsmith, A. Laban, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten

***Einfluß der Polymerisationsverfahren auf die Produkteigenschaften von  
Metallocen-Polypropen***

*Chem.-Ing.-Tech.*, angenommen.

### Vorträge bei Konferenzen

A. Laban

***Prozessvergleich der Propenpolymerisation mit heterogenen Metallocen/MAO-  
Katalysatoren***

**DECHEMA 34. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Verbindung mit dem  
Fachtreffen Reaktionstechnik, 21.-23. März 2001, Weimar**

## Posterbeiträge bei Konferenzen

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten

***PP-Synthesis with highly active homogeneous and heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts***

Hamburger Makromolekulares Symposium 1999, 20.-22. September 1999, Hamburg

D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, M. Vathauer, U. Weingarten

***Vergleich der Homopolymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren und mit differierenden Cokatalysatoren***

Makromolekulares Kolloquium Freiburg 2000, 24.-26. Februar 2000, Freiburg

A. Laban, A. Eisenhardt, U. Weingarten, W. Kaminsky

***Eigenschaftsprofil eines neuen ansa-Cyclopentadienyl-Amido-Katalysators auf Vanadium-Basis für die  $\alpha$ -Olefin- und Dienpolymerisation***

DECHEMA 33. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 22.-24. März 2000, Weimar

A. Laban, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos, G. Weickert, U. Weingarten

***Prozessvergleich der Propenpolymerisation mit heterogenen Metallocen/MAO-Katalysatoren***

DECHEMA 34. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Verbindung mit dem

Fachtreffen Reaktionstechnik, 21.-23. März 2001, Weimar

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbstständig 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, 30.04.2001

