

**Homo- und Copolymerisation von Styrol mit Alkylstyrolen
sowie Homopolymerisation von 1,3-Butadien
mit Halbsandwich-Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Constantin Schwecke
aus Reinbek

Hamburg 2001

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky
- Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten Prüfung: 17.05.2001

Für meine Eltern.

Danke.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 1998 bis März 2001 unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas sowie die fortlaufende Unterstützung und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit

Für das gute Arbeitsklima und die vielen hilfreichen Anregungen danke ich allen Mitglieder der Arbeitsgruppe. Hervorheben möchte ich hierbei Frank Freidanck und Andrea Eisenhardt, die durch selbstlose, ungeschminkt kritische Diskussionen sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meinen Laborkollegen Ralf Werner, Frank Freidanck, Phu Tran und Oliver Sperber danke ich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit, die gegenseitige Hilfe und nicht zuletzt die hervorragende Stimmung während der Arbeit.

Im weiteren gilt mein Dank

- Andrea Eisenhardt, Fabian Müller, Olivera Stojkovic und Jessika Rogmann für das Korrekturlesen meiner Arbeit; Christian Seidel für die Korrektur der englischen Übersetzung
- Stefan Bleck, Andrea Eisenhardt und Christian Strübel für die aufopferungsvolle und sehr verlässliche Zusammenarbeit an der GPC
- Isabel Albers, Frank Freidanck, Inken Beulich, Olivera Stojkovic, Marc Vathauer, Andre Laban und Andreas Hopf für die NMR-Messungen
- Oliver Pyrlik, Phu Tran und Mattis Gosmann für die Betreuung der DSC
- Stefan Bleck für diverse Viskosimetriemessungen
- Ulrich Weingarten und Phu Tran für die Betreuung und Instandhaltung der Glove-Box
- Inken Beulich, Isabel Albers, Mattis Gosmann, Oliver Pyrlik, Ulrich Weingarten, Michael Arndt-Rosenau und Bart Janssens für die Hilfe bei den WAXS-Messungen am DESY
- Benjamin Hinrichs, Oliver Pyrlik und Andreas Möller für die Betreuung des Computer-Netzwerkes
- Christian Schmidt für sein hilfreiches Schwerpunktpraktikum
- Marc Vathauer und David Arrowsmith für das Korrigieren von englischen Veröffentlichungen
- Klaus Horbaschk und Marie Zeise stellvertretend für die gesamte Werkstatt für die feinmechanischen Arbeiten, Holger Stockhusen für die Elektronik- und Peter Harry für die Glasbläserarbeiten und Klaus Röhr für den reibungslosen Ablauf des Bestellwesens.

Nicht zuletzt sei allen Genannten für den Gewinn an persönlicher Lebenserfahrung gedankt, für die jeder seinen ihm eigenen Beitrag geleistet hat.

Abkürzungsverzeichnis

alphaMeS	α -Methylstyrol
aPS	ataktisches Polystyrol
BR	Butadiene Rubber (Polybutadien)
Bu	Butylgruppe
BuMe ₄ CpTiCl ₃	Butyltetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid
Bz	Benzylgruppe (C ₆ H ₅ CH ₂ -Gruppe)
BzCpTiCl ₃	Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid
Cp	Cyclopentadienylgruppe
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylgruppe
CpTiCl ₃	Cyclopentadienyltitantrichlorid
CpTiF ₃	Cyclopentadienyltitantrifluorid
Cp*TiCl ₃	Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid
dA	differentielle Aktivität
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differentialkalorimetrie)
Et	Ethylgruppe
EtMe ₄ CpTiCl ₃	Ethyltetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid
GPC	Gelpermeationschromatographie
H ₄ Ind	4,5,6,7-Hydroinden-1-yl-Gruppe
Ind	Indenylgruppe
Mt	Metall
MAO	Methylaluminoxan
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methylgruppe
MeCpTiCl ₃	Methylcyclopentadienyltitantrichlorid
M η	viskosimetrische Molmasse
mMeS	<i>meta</i> -Methylstyrol
Mn	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse
n. best.	nicht bestimmt
n.a.	nicht angegeben
n.d.	nicht detektiert
n.def.	nicht definiert

NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
oMeS	<i>ortho</i> -Methylstyrol
P	Polymergruppe
PE	Polyethen
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenylgruppe (C ₆ H ₅ -Gruppe)
(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)cyclopentadienyltitantrichlorid
pMeS	<i>para</i> -Methylstyrol
Pol	Polymer
PpMeS	Poly- <i>para</i> -methylstyrol
PptBuS	Poly- <i>para-tert.</i> -butylstyrol
Pr	Propylgruppe
PrMe ₄ CpTiCl ₃	Propyltetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid
PS	Polystyrol
ptBuS	<i>para-tert.</i> -Butylstyrol
S-co-alphaMeS	Poly(styrol- <i>co</i> - α -methylstyrol)
S-co-mMeS	Poly(styrol- <i>co</i> - <i>meta</i> -methylstyrol)
S-co-oMeS	Poly(styrol- <i>co</i> - <i>ortho</i> -methylstyrol)
S-co-pMeS	Poly(styrol- <i>co</i> - <i>para</i> -methylstyrol)
S-co-ptBuS	Poly(styrol- <i>co</i> - <i>para-tert.</i> -butylstyrol)
sPS	syndiotaktisches Polystyrol
T	Temperatur
tBu	<i>tert.</i> -Butylgruppe
T _C	Kristallisationstemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
T _{Pol}	Polymerisationstemperatur
t _{Pol}	Polymerisationszeit
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
X	Halogenrest
X _{Pol}	Comonomer-Einbau [mol/mol]
x	Stoffmengenanteil Comonomer an der Gesamtmonomer-Menge im Ansatz [mol/mol]

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung / Summary.....	1 / 6
2	Einleitung.....	11
2.1	Allgemeines.....	11
2.2	Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse.....	13
2.3	Katalysatoren zur Darstellung von sPS und BR.....	15
2.4	Methylaluminoxan	15
2.5	Syndiotaktisches Polystyrol	17
2.5.1	<i>Mechanismus der sPS-Herstellung.....</i>	<i>17</i>
2.5.1.1	Aktive Spezies.....	17
2.5.1.2	Kettenwachstum	19
2.5.1.3	Abbruchreaktionen	20
2.5.2	<i>Kristallstrukturen des sPS.....</i>	<i>21</i>
2.5.3	<i>Polymere substituierter Styrole.....</i>	<i>23</i>
2.6	Butadiene Rubber	25
2.6.1	<i>Stereospezifische Polymerisation von 1,3-Butadien.....</i>	<i>25</i>
2.6.1.1	Aktive Spezies.....	25
2.6.1.2	Insertion des 1,3-Butadiens	27
3	Aufgabenstellung	30
4	Synthese der Halbtitanocene.....	32
4.1	Allgemeines.....	32
4.2	Synthese von „verbrückten“ Halbsandwichverbindungen.....	34
4.2.1	<i>Synthese von $BzCpTiCl_3$.....</i>	<i>34</i>
4.2.2	<i>Synthese von $(PhCMe_2)CpTiCl_3$</i>	<i>35</i>
5	Homopolymerisation von Styrol.....	36
5.1	Allgemeines.....	36
5.2	Aktivitäten.....	37
5.2.1	<i>Polymerisation von Styrol mit $BzCpTiCl_3$</i>	<i>38</i>
5.2.2	<i>Polymerisation von Styrol mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$</i>	<i>41</i>
5.2.3	<i>Aktivitätsvergleiche.....</i>	<i>43</i>
5.3	Eigenschaften der Polymere.....	45

5.3.1	<i>Thermisches Verhalten</i>	45
5.3.1.1	BzCpTiCl ₃	45
5.3.1.2	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	48
5.3.2	<i>Molmassen</i>	50
5.3.2.1	BzCpTiCl ₃	50
5.3.2.2	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	51
6	Polymerisation von 1,3-Butadien	53
6.1	Allgemeines.....	53
6.2	Aktivitäten.....	53
6.2.1	<i>Polymerisation von 1,3-Butadien mit BzCpTiCl₃</i>	53
6.2.2	<i>Polymerisation von 1,3-Butadien mit (PhCMe₂)CpTiCl₃</i>	55
6.2.3	<i>Polymerisation in Methylcyclohexan</i>	60
6.2.4	<i>Aktivitätsvergleiche</i>	61
6.3	Glasübergangstemperaturen und Mikrostruktur.....	63
6.3.1	<i>Allgemeines</i>	63
6.3.2	BzCpTiCl ₃	63
6.3.3	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	64
6.3.4	(Alkyl)Me ₄ CpTiCl ₃	66
6.4	Molmassen.....	67
7	Copolymerisation von Styrol mit Alkylstyrolen	69
7.1	Allgemeines.....	69
7.2	Aktivitäten.....	71
7.3	Copolymerisationsverhalten.....	72
7.4	Thermisches Verhalten.....	74
7.4.1	<i>Bestimmung der Schmelz- und Glasübergangstemperaturen</i>	74
7.4.2	<i>Bestimmung der Kristallisationszeiten</i>	76
7.4.2.1	Methodische Betrachtungen.....	76
7.4.2.2	Vergleich der Kristallisationszeiten der mit CpTiX ₃ hergestellten Polymere... 80	80
7.4.2.3	Kristallisationszeiten der verschiedenen mit CpTiF ₃ hergestellten Polymere .. 82	82
7.5	Modifikationsveränderungen.....	86
7.5.1	<i>Auswirkungen der Comonomere</i>	86
7.5.2	<i>Vergleich der Modifikationen der mit CpTiX₃ hergestellten Polymere</i>	91
7.6	Molmassen.....	91
7.7	Abschließende Betrachtungen.....	94

8	Diskussion und Ausblick	97
9	Experimenteller Teil	102
9.1	Chemikalien	102
9.2	Inertgas	104
9.3	Lösungsmittel	104
9.4	Monomere	105
9.5	Methylaluminoxan	105
9.6	Katalysatoren.....	105
9.7	Entsorgung	106
9.8	Synthesen	106
9.8.1	<i>Synthese von Benzylcyclopentadien.....</i>	<i>107</i>
9.8.2	<i>Synthese von Trimethylsilyl(benzylcyclopentadien)</i>	<i>107</i>
9.8.3	<i>Synthese von Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid</i>	<i>107</i>
9.8.4	<i>Synthese von 2,2-Dimethylfulven.....</i>	<i>108</i>
9.8.5	<i>Synthese von [1-Methyl-1-(trimethylsilylcyclopentadienyl)-ethylbenzol]</i>	<i>109</i>
9.8.6	<i>Synthese von (1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-cyclopentadienyltitantrichlorid</i>	<i>109</i>
9.9	Polymerisationen.....	110
9.10	Aufarbeitung der Polymere	112
9.11	Kristallisation der Polymere.....	112
9.12	Analytik.....	113
9.12.1	<i>¹H-NMR-Spektroskopie.....</i>	<i>113</i>
9.12.2	<i>¹³C-NMR-Spektroskopie.....</i>	<i>114</i>
9.12.3	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC).....</i>	<i>114</i>
9.12.4	<i>Gelpermeationschromatographie (GPC)</i>	<i>115</i>
9.12.5	<i>Viskosimetrie</i>	<i>116</i>
9.12.6	<i>Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS).....</i>	<i>118</i>
9.12.7	<i>Elementaranalyse</i>	<i>119</i>
10	Literatur.....	120
11	Anhang.....	128

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Homopolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien sowie der Copolymerisation von Styrol und Alkyl-substituierten Styrolen.

Zur Polymerisation wurden Halbtitanocene in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) verwendet, die sich im allgemeinen bereits als sehr geeignet für die Homopolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol gezeigt haben. Abb. 1-1 zeigt die in dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten Halbtitanocene.

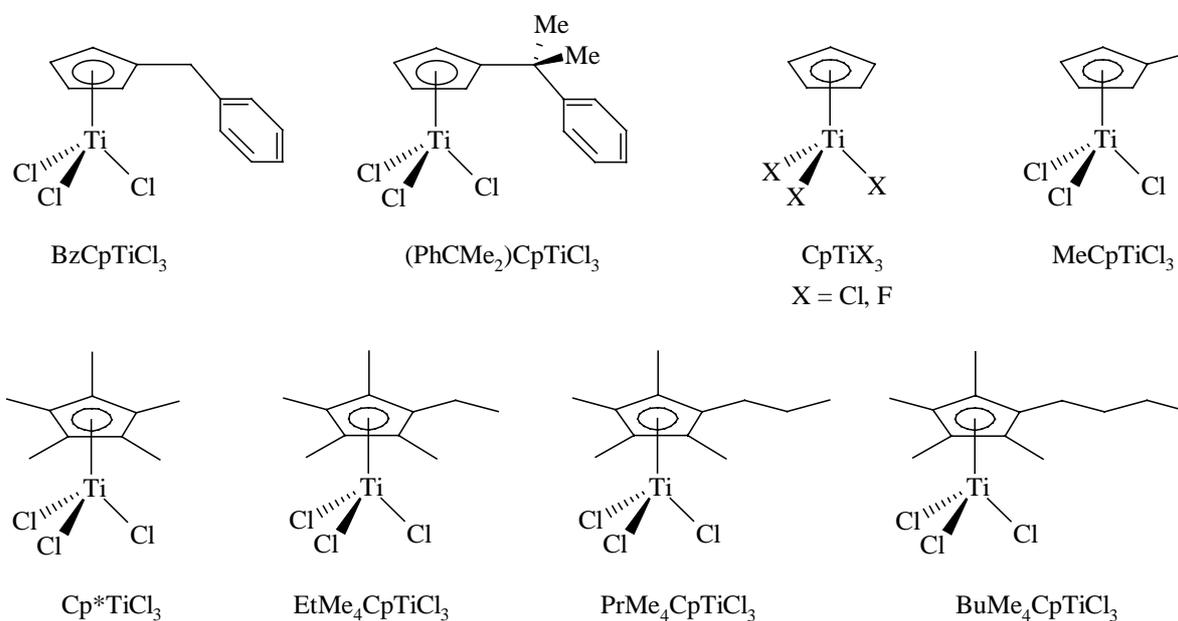


Abb. 1-1 In der Arbeit verwendete Katalysatoren

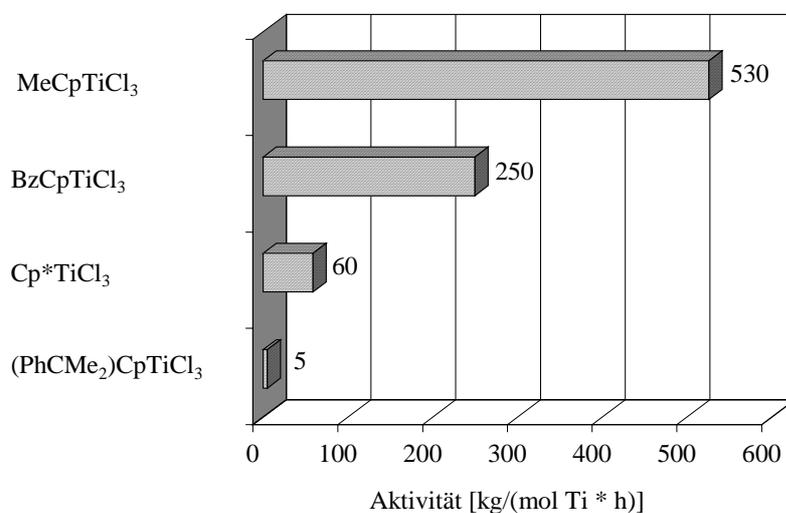
Die beiden Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ wurden während der Arbeit synthetisiert. Sie besitzen eine am Cyclopentadienylring substituierte und am Titan potentiell koordinationsfähige Gruppe, die in den Mechanismus der Polymerisation eingreifen sollte. Der Katalysator BzCpTiCl_3 wurde erstmalig synthetisiert. Beide Katalysatoren, BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$, wurden erstmals zur Homopolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien eingesetzt.

Um Vergleiche ziehen zu können, wurden Styrol-Polymerisationen mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Halbsandwichverbindungen Cp^*TiCl_3 und MeCpTiCl_3 sowie Butadien-Polymerisationen mit CpTiCl_3 , MeCpTiCl_3 und Cp^*TiCl_3 durchgeführt. Zusätzlich

wurden die Alkyl-substituierten Katalysatoren $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$, $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ und $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ erstmalig für die Polymerisation von 1,3-Butadien eingesetzt.

Einen Schwerpunkt der Arbeit bildet die Beantwortung der Frage, ob sich während der Polymerisation von Styrol oder 1,3-Butadien eine Koordination der Bz- bzw. (PhCMe_2) -Gruppe von BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ (im weiteren allgemein als Cp-Substituent bezeichnet) ausbildet und sich daraus resultierende Auswirkungen auf die Eigenschaften der mit ihnen produzierten Polymere erkennen lassen. Hierzu konnten bei der Polymerisation von Styrol, anders als bei der Polymerisation von 1,3-Butadien, einige Hinweise gefunden werden. Dies läßt interessante Aussagen zu mechanistischen Grundlagen beider Homopolymerisationen sowie der Copolymerisation zu.

Alle Katalysatoren sind in der Lage, Styrol syndiospezifisch zu polymerisieren. Aus der Struktur des jeweiligen Katalysators ergeben sich unterschiedliche Aktivitäten, die in Abb. 1-2 als Standardwerte bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C dargestellt sind.



Hierbei erweist sich der Katalysator BzCpTiCl_3 als deutlich aktiver als $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$. Beide Katalysatoren erreichen nicht die Aktivität des Katalysators MeCpTiCl_3 , BzCpTiCl_3 ist aber aktiver als Cp^*TiCl_3 .

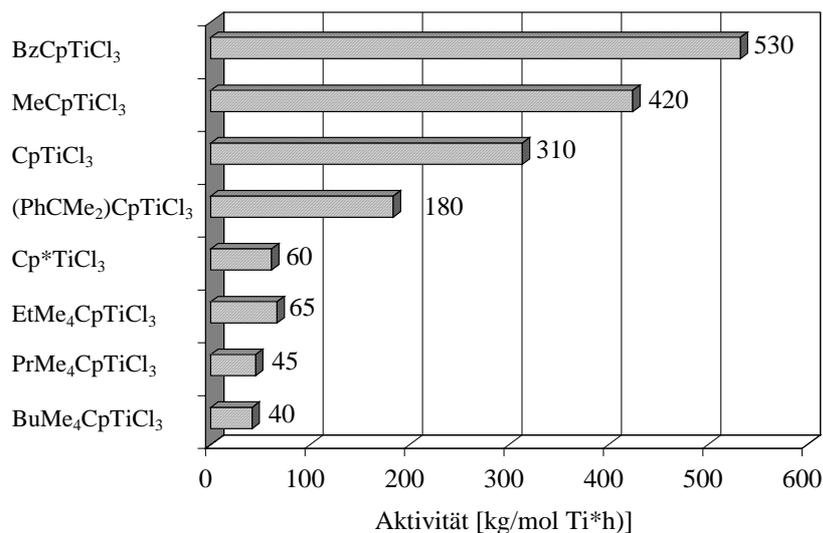
Abb. 1-2 Aktivitäten der Styrolhomopolymerisationen. $T_{\text{Pol}} = 30\text{ °C}$, $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$, 145 mg MAO, $\text{Al} / \text{Ti} = 2000$, 25 ml Toluol, $t_{\text{Pol}}((\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3) = 24\text{ h}$

Der Katalysator BzCpTiCl_3 erreicht bei 30 °C bei der Polymerisation von Styrol innerhalb von 5 min sein Aktivitätsmaximum von 400 kg/(mol Ti·h). Höhere Temperaturen bewirken ein schnelleres Erreichen des Maximums und ein schnelleres Abfallen der Aktivität. Es

werden höhere mittlere Aktivitäten als bei 30 °C erreicht. Die Aktivität des Katalysators BzCpTiCl_3 ist sehr stabil gegen hohe Al / Ti – Verhältnisse.

BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ produzieren bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C ein Polystyrol mit Schmelzpunkten von 269 °C und 267 °C und Glasübergangstemperaturen von etwa 100 °C. Die Molmasse beträgt bei denselben Bedingungen 65000 g/mol bzw. 38000 g/mol.

Abb. 1-3 zeigt die Aktivitäten der für die Butadienpolymerisation verwendeten Katalysatoren bei 30 °C. Die Aktivitäten, die mit BzCpTiCl_3 (530 kg/(mol Ti·h)) und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ (180 kg/(mol Ti·h)) erreicht werden, liegen in einem sehr guten Bereich. Der Wert von BzCpTiCl_3 übertrifft die Aktivität des MeCpTiCl_3 von 420 kg/(mol Ti·h) und die des CpTiCl_3 von 310 kg/(mol Ti·h). Die Katalysatoren Cp^*TiCl_3 , $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$, $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ und



$\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ liegen mit Aktivitäten um 60 kg/(mol Ti · h) an letzter Stelle.

Abb. 1-3 Aktivitäten der 1,3-Butadienhomopolymerisationen. $T_{\text{Pol}} = 30 \text{ °C}$, $t_{\text{Pol}} = 20 \text{ min}$, 145 mg MAO, Al / Ti = 2000, 100 ml Toluol

Die Aktivitäten der beiden in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ erreichen innerhalb von 5 min ihr Aktivitätsmaximum. Höhere Temperaturen lassen die mittleren Aktivitäten ansteigen. Die Aktivität des Katalysators $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ ist sehr stabil gegen hohe Al / Ti – Verhältnisse, d.h., die Aktivität bleibt bei großen Al / Ti – Verhältnissen auf einem konstant hohen Niveau, während sich beim BzCpTiCl_3 ein Aktivitätsmaximum herausbildet.

Mit den erstmals für die 1,3-Butadienpolymerisation eingesetzten Katalysatoren konnten mit den Alkyl-substituierten Katalysatoren Mikrostrukturen von 76 % *cis*-, 4 % *trans*- und 20 % vinyl- Anteilen, mit BzCpTiCl_3 von 82 % *cis*-, 2 % *trans*- und 16 % vinyl-Anteilen und mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ von 88 % *cis*-, 1 % *trans*- und 11 % vinyl-Anteilen hergestellt werden. Entsprechend dem vinyl-Anteil variieren die Glasübergangstemperaturen von $-88\text{ }^\circ\text{C}$ über $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-94\text{ }^\circ\text{C}$. Die Molmassen liegen zwischen $2 \cdot 10^6\text{ g/mol}$ und $3 \cdot 10^6\text{ g/mol}$. Die Verwendung von Methylcyclohexan anstelle von Toluol als Polymerisationslösungsmittel ändert die Eigenschaften des mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ hergestellten Polybutadiens nicht.

Für die Copolymerisation von Styrol wurden die Comonomere *para*-, *meta*-, *ortho*- und α -Methylstyrol sowie *para-tert.*-Butylstyrol verwendet. Als Katalysator wurde das hochaktive CpTiF_3 gewählt. Ziel der Copolymerisation war die Herabsetzung des Schmelzpunktes des syndiotaktischen Polystyrols von $260\text{ }^\circ\text{C}$.

Mit allen Comonomeren lassen sich syndiotaktische Copolymere herstellen. Für die Copolymerisation von Styrol mit *para*-Alkylstyrolen wurden die Copolymerisationsparameter zu $r_1 = 0.63$ und $r_2 = 0.69$ für *para*-Methylstyrol und $r_1 = 1.14$ und $r_2 = 0.67$ für *para-tert.*-Butylstyrol bestimmt. Hierbei bezeichnet 1 das jeweilige Comonomer und 2 das Styrol. Bei der Copolymerisation mit *para*-Alkylstyrol können deutlich höhere Aktivitäten erreicht werden als bei Copolymerisationen mit an anderen Stellen substituierten Alkylstyrolen.

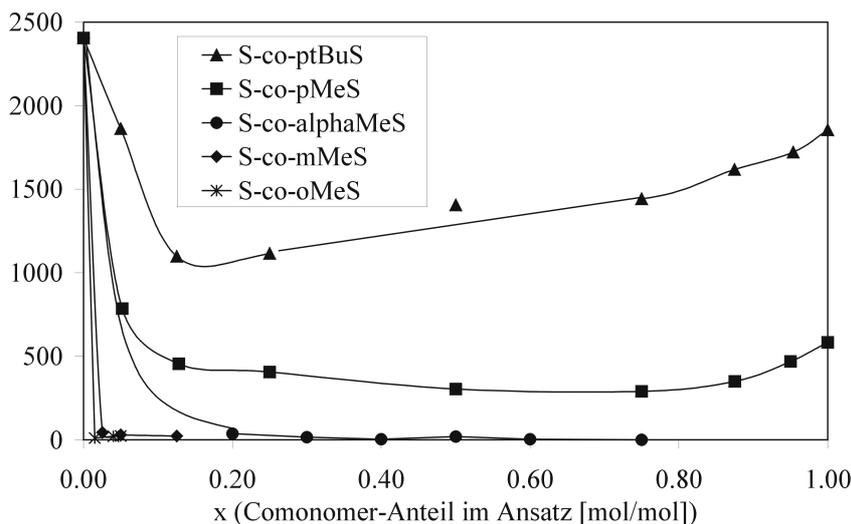


Abb. 1-4 zeigt die Aktivitätsverläufe der Copolymerisationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Ansatz.

Abb. 1-4 Aktivitätsverläufe der verschiedenen Copolymerisationen in Abhängigkeit von Stoffmengenanteil Comonomer an der Gesamtmonomermenge, $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, CpTiF_3

Tab. 1-1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der hergestellten Copolymere.

Mit allen Comonomeren läßt sich der Schmelzpunkt des syndiotaktischen Polystyrols senken. Gleichzeitig bedeutet der zunehmende Comonomereinbau jedoch eine z.T. deutliche Verlängerung der Kristallisationszeit und bei allen Copolymeren außer bei Styrol-co-*para-tert.*-Butylstyrol eine Veränderung der Modifikation.

Styrol / *para-tert.*-Butylstyrol-Copolymere lassen sich mit größeren Molmassen (etwa 400000 g/mol) herstellen als die Copolymere der anderen Alkylstyrole (200000 g/mol – 300000 g/mol). Die Copolymerisation von Styrol mit *ortho*-Methylstyrol ergibt Polymere mit Molmassen von nur 50000 g/mol.

Tab. 1-1 Eigenschaften der Styrol-Copolymere

Comonomer	ΔT_m [°C]	Kristalliner Bereich	$t_{1/2}$ [s]	Modifikations- änderung	x / X_{Pol}	Aktivität [kg/(mol _{Ti} ·h)]	M_η [g/mol]
ptBuS	40	bis 4 %	234	Nein	1 / 1	1 500	400 000
pMeS	60	bis 20 %	290	Ja	1 / 1	500	250 000
mMeS	50	bis 16 %	289	Ja	0.6 / 1 ^a	25	250 000
oMeS	50	bis 9 %	211	Ja	0.6 / 1 ^a	25	50 000
alphaMeS	30	bis 16 %	n.d.	n.d.	10 / 1 ^a	4	150 000

ΔT_m = maximal mögliche Schmelzpunktreduzierung, $t_{1/2}$: geringste gemessene Halbwertszeit der Kristallisation, x/X_{Pol} = Verhältnis von Comonomeranteil im Ansatz und Comonomereinbau, M_η : viskosimetrisch bestimmte Molmasse

^a nur im kristallinen Bereich untersucht

1 Summary

The presented work deals with the homopolymerization of styrene and 1,3-butadiene as well as the copolymerization of styrene and alkyl substituted styrenes.

Half-titanocenes, which are known as being qualified for the homopolymerization of styrene and 1,3-butadiene, are used in combination with methyl aluminoxane (MAO). Fig. 1-1 shows the catalysts which were used and synthesized during this work.

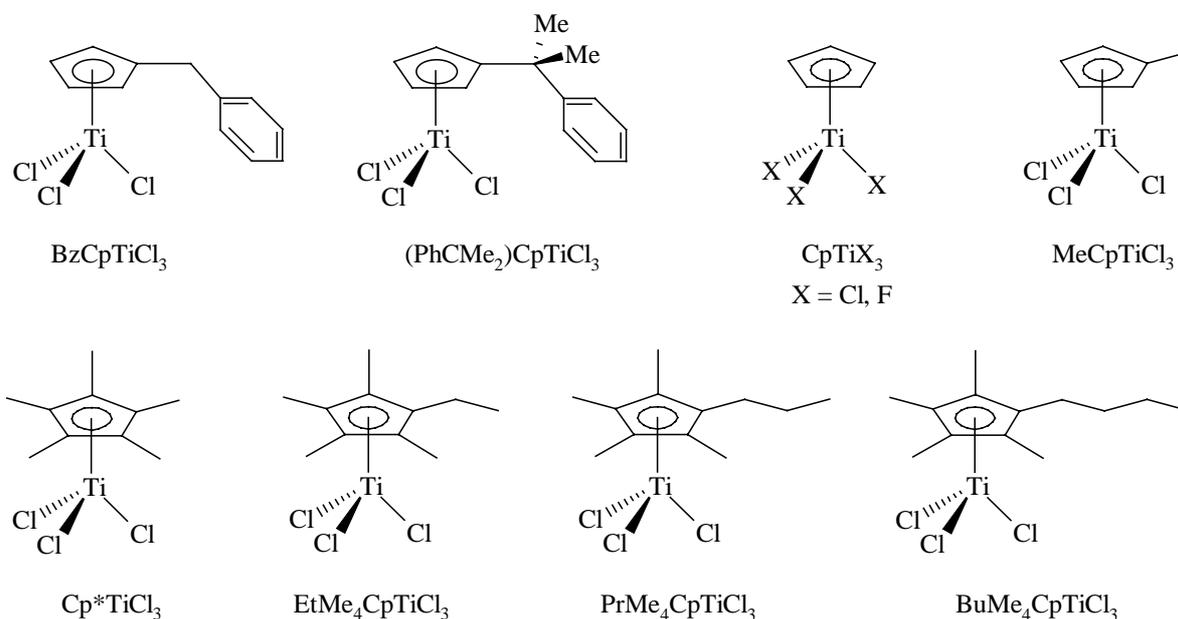


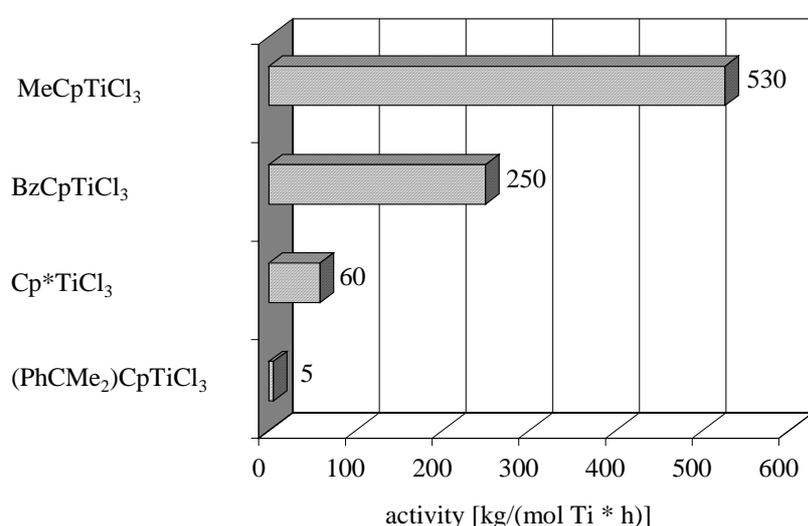
Fig 1-1: catalysts which were used during this work

The catalysts BzCpTiCl_3 and $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ were synthesized during this work. They are substituted at the cyclopentadienyl ring with an organic group which is potentially able to coordinate to the titanium and therefore influences the polymerization mechanism. The catalyst BzCpTiCl_3 was synthesized for the first time. BzCpTiCl_3 and $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ were used for the homopolymerization of styrene and 1,3-butadiene for the first time.

To compare these two catalysts with already known catalytic systems, styrene homopolymerization were carried out with the halfsandwich compounds Cp^*TiCl_3 and MeCpTiCl_3 . For the homopolymerizations of 1,3-butadiene the catalysts CpTiCl_3 , MeCpTiCl_3 and Cp^*TiCl_3 were used. Additionally the catalytic systems $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$, $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ and $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ were used for the first time to polymerize 1,3-butadiene.

One of the main points of this work is the question whether there is a coordination of the ligand substituted to the cyclopentadienyl group (Cp-ligand) to the titanium during the polymerization or not and whether this coordination influences the physical properties of the polymers. Some hints for this coordination were seen when polymerizing styrene and analysing the styrene homopolymers. While polymerizing 1,3-butadiene and analysing the physical properties of the resulting polybutadienes, no hints for the coordination could be found. This leads to interesting aspects concerning the homopolymerizations and the copolymerization of styrene and 1,3-butadiene.

All catalysts are able to polymerize styrene in a syndiospecific manner. The structures of the catalysts lead to different activities which can be seen in Fig. 1-2. The use of BzCpTiCl_3 leads



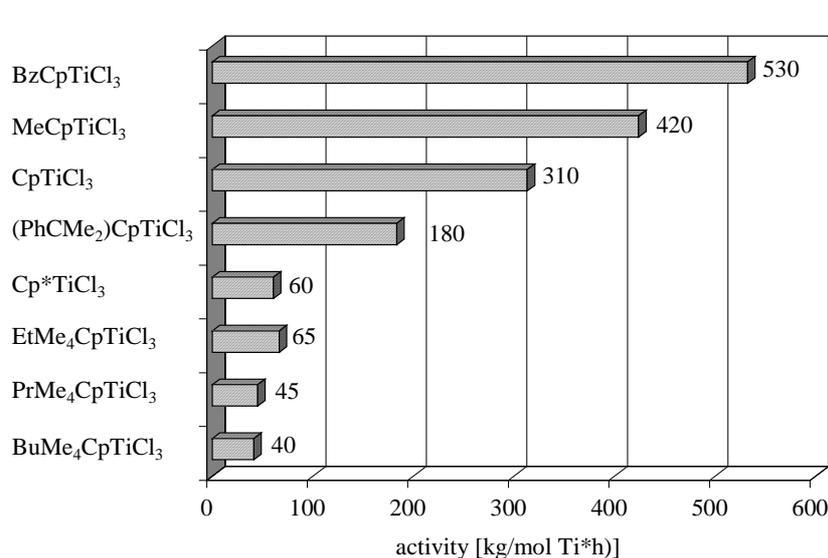
to higher activities than the use of $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$. Both catalysts do not reach the activity of MeCpTiCl_3 , but BzCpTiCl_3 produces polystyrene with higher activities than Cp^*TiCl_3 .

Fig. 1-2: activities of styrene homopolymerization, $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$, 145 mg MAO, $\text{Al} / \text{Ti} = 2000$, 25 ml toluene, $t_{\text{Pol}}((\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3) = 24\text{ h}$

Using BzCpTiCl_3 at $30\text{ }^\circ\text{C}$, an activity maximum of $400\text{ kg}/(\text{mol Ti}\cdot\text{h})$ can be observed after 5 minutes. Higher temperatures lead to a faster increase and decrease of polymerization activity. The average activity is higher than at $30\text{ }^\circ\text{C}$. Raising the Al / Ti ratio it can be seen that the activity of BzCpTiCl_3 is nearly constant.

At a polymerization temperature of $30\text{ }^\circ\text{C}$ BzCpTiCl_3 and $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ produce polystyrenes with melting points of $269\text{ }^\circ\text{C}$ and $267\text{ }^\circ\text{C}$. The glass transition temperatures are about $100\text{ }^\circ\text{C}$ and molar masses reach $65000\text{ g}/\text{mol}$ and $38000\text{ g}/\text{mol}$.

Fig. 1-3 shows the activities of all catalysts which were used for the homopolymerization of 1,3-butadiene. The activities of BzCpTiCl_3 (530 kg/(mol Ti·h)) and $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ (180 kg/(mol Ti·h)) are very good. The activity of BzCpTiCl_3 exceeds those of MeCpTiCl_3 (420 kg/(mol Ti·h)) and CpTiCl_3 (310 kg/(mol Ti·h)). The catalysts (Cp^*) , $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$,



$\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ and $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ produce butadiene rubber with activities of only about 60 kg/(mol Ti·h).

Fig. 1-3: activities of 1,3-butadiene homopolymerization, $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$, 145 mg MAO, $\text{Al} / \text{Ti} = 2000$, 100 ml toluene

BzCpTiCl_3 and $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ reach their activity maximum at a polymerization temperature of $30\text{ }^\circ\text{C}$ after 5 minutes of polymerization time. Higher temperatures increase their average activity. Raising the Al / Ti ratio, it can be seen that the activity of $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ is nearly constant whereas the activity of BzCpTiCl_3 decreases.

The microstructures produced by all catalysts which were used for the homopolymerization of 1,3-butadiene are as follows: $(\text{Alkyl})\text{Me}_4\text{CpTiCl}_3$ 76 % *cis*, 4 % *trans* and 20 % vinyl; BzCpTiCl_3 82 % *cis*, 2 % *trans* and 16 % vinyl; $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ 88 % *cis*, 1 % *trans* and 11 % vinyl. Corresponding to the vinyl quota the glass transition temperatures amount to $-88\text{ }^\circ\text{C}$, $-90\text{ }^\circ\text{C}$ and $-94\text{ }^\circ\text{C}$. The molar masses vary between $2 \cdot 10^6\text{ g/mol}$ and $3 \cdot 10^6\text{ g/mol}$. The usage of methyl cyclohexane (MCH) instead of toluene as a solvent for the polymerization does not influence the physical properties of butadiene rubber produced by $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$.

The comonomers *para*-, *meta*-, *ortho*- and α -methyl styrene as well as *para-tert*.-butyl styrene were used for the copolymerization of styrene with the highly active catalyst CpTiF_3 .

The main point of interest concerning the copolymerization was the decrease of the high melting point of syndiotactic polystyrene of about 260 °C.

All copolymers produced by CpTiF_3 are highly syndiotactic. The copolymer parameters of the copolymerization of styrene and *para*-alkyl styrenes are determined as $r_1 = 0.63$ and $r_2 = 0.69$, if *para*-methyl styrene is used and $r_1 = 1.14$ and $r_2 = 0.67$ if *para-tert.*-butyl styrene is used (1 = comonomer, 2 = styrene). The activities reached with *para*-alkyl styrenes are higher compared with the copolymerization of styrene and *meta*-, *ortho*- or α -methyl styrene.

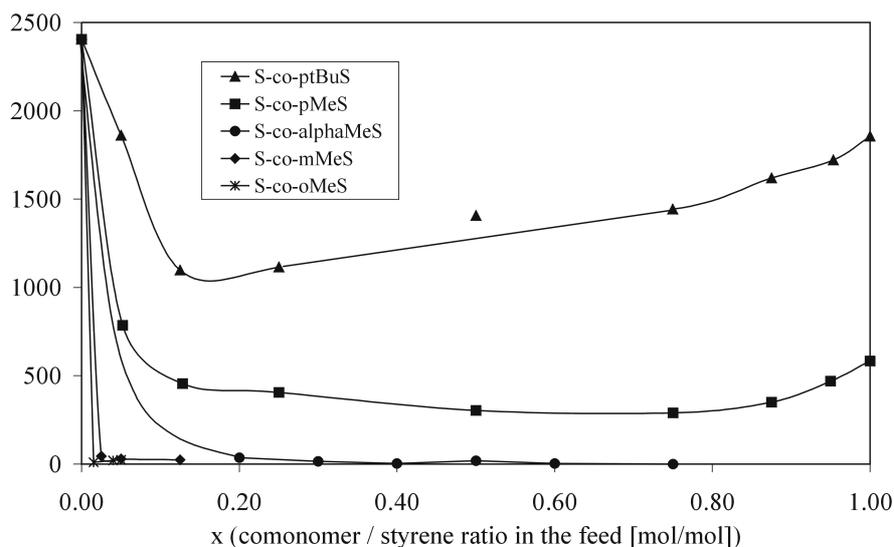


Fig. 1-4 shows the activities of the copolymerization of styrene with different alkyl styrenes dependent on the styrene to comonomer ratio in the feed.

Fig. 1-4: activities of the different copolymerizations dependent on the comonomer / styrene ratio in the feed, $T_{pol} = 30$ °C, CpTiF_3

Table 1-1 shows an overview of the properties of the resulting copolymers.

All copolymers are able to reduce the high melting point of syndiotactic polystyrene. But parallel to the increasing incorporation of comonomer the time of crystallisation increases, too. In addition, a change of modification of the copolymers can be observed with increasing incorporation rate of the comonomer. Only *para-tert.*-butyl styrene do not change the modification of sPS.

Styrene / *para-tert.*-butyl styrene – copolymers were synthesized with higher molar masses (about 400000 g/mol) than the other copolymers are (200000 – 300000 g/mol). Copolymers of styrene and *ortho*-methyl styrene only reach about 50000 g/mol.

comonomer	ΔT_m [°C]	range of crystallinity	$t_{1/2}$ [s]	change of modification	x / X_{Pol}	activity [kg/(mol _{Ti} ·h)]	M_η [g/mol]
ptBuS	40	up to 4 %	229	no	1 / 1	1 500	400 000
pMeS	60	up to 20 %	204	yes	1 / 1	500	250 000
mMeS	50	up to 16 %	215	yes	0.6 / 1 ^a	25	250 000
oMeS	50	up to 9 %	207	yes	0.6 / 1 ^a	25	50 000
alphaMeS	30	up to 16 %	n.d.	n.d.	10 / 1 ^a	4	150 000

ΔT_m = maximum of melting point reduction, $t_{1/2}$: lowest measured halflife period of crystallisation, x/X_{Pol} = comonomer in the feed / incorporation rate of comonomer, M_η : viscosimetric molar mass

^a analysed in the range of crystallinity only

2 Einleitung

2.1 Allgemeines

Seit über 40 Jahren werden Polyolefine sowohl im Laboratorium als auch in der Industrie hergestellt. In dieser Zeit haben insbesondere Polyethen und Polypropen eine herausragende Bedeutung erlangt. Das Interesse an Copolymeren von Ethen und Cycloolefinen^{1,2} für optische Anwendungen sowie von Ethen und Styrol^{3,4} für Verpackungen, Kabel und Leitungen, Automobilteile und für Elastomeranwendungen⁵ steigt an. Auch die Homopolymerisation von Styrol erfreut sich steigender Beachtung. So stellen die Firmen Dow Chemical und Idemitsu beide syndiotaktisches Polystyrol, Questa[®] und Xarec[®], her. Polybutadien wird ebenfalls von Dow Chemical mit Hilfe von Cobalt-, Nickel- und Lithium-Katalysatoren⁶ hergestellt. Die Bayer AG verkauft darüber hinaus mit Hilfe von Neodym hergestelltes Polybutadien⁷.

Die industrielle Entwicklung der Polyolefinproduktion setzte im Jahre 1930 ein. Fawcett und Gibson⁸ stellten LDPE (Low Density Polyethylene) bei der ICI (Imperial Chemical Industries) nach dem sogenannten Hochdruckverfahren her.

Ein neues, katalytisches Verfahren zur Polymerisation von Ethen wurde 1953 von K. Ziegler^{9,10,11} entdeckt. Die Katalysatoren der ersten Generation waren Systeme bestehend aus TiCl_4 und Trialkylaluminium und zeichneten sich durch geringe Aktivität aus. Hierbei wurde bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur gearbeitet (Mülheimer Normaldruck-Verfahren). Als Produkt entstand HDPE¹² (High Density Polyethylene). Bei Copolymerisationen von Ethen mit höheren α -Olefinen ($\text{C}_3 - \text{C}_{18}$) entsteht LLDPE (Linear Low Density Polyethylene). LLDPE weist bei mit LDPE vergleichbaren Dichten und Schmelzpunkten andere Werkstoffeigenschaften auf.

1954 gelang es Giulio Natta^{13,14} mit dem Katalysatorsystem $\text{TiCl}_3 / \text{AlEt}_3$, Propen zu polymerisieren. Das elastomere, heterogene Produkt konnte durch Lösungsmittlextraktion in vier Fraktionen aufgetrennt werden. Anhand von IR- und Röntgenuntersuchungen konnte Natta die Mikrostruktur der Fraktionen bestimmen. Er fand heraus, daß Propen sich sowohl regiospezifisch (1,2-Insertion) als auch stereospezifisch angeordnet hatte. 1955 gelang ihm die isospezifische Polymerisation von Styrol^{15,16} und Dien-Polymerisation^{17,18}.

Die Taktizität hat entscheidenden Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere. So existieren z.B. starke Unterschiede in der Kristallinität von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polystyrol.

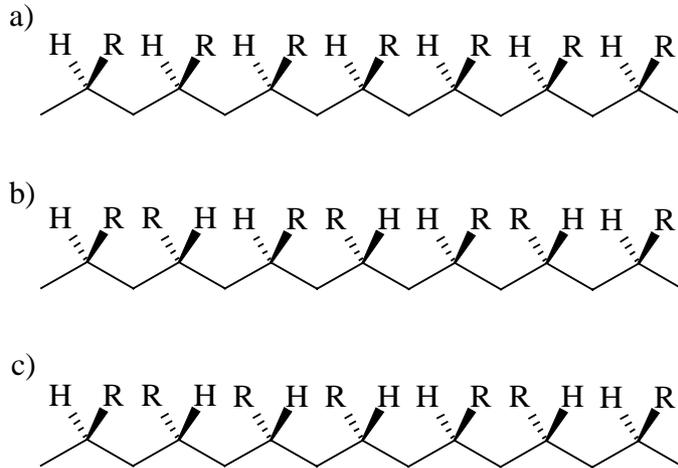


Abb. 2-1 Taktizitäten von Polyolefinen: a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) ataktisch; R = Alkyl oder Aryl

Als isotaktisch bezeichnet man ein Polymer, bei dem alle tertiären Kohlenstoffatome der Polymerhauptkette die gleiche relative Konfiguration haben. Bei einem syndiotaktischen Polymer wechseln sich die relativen Konfigurationen des tertiären C-Atoms ab, während der Begriff ataktisch eine statistische Reihenfolge der Konfigurationen am tertiären Kohlenstoff bezeichnet (Abb. 2-1).

Die Entdeckung der homogenen Katalyse mit Metallocenen in Kombination mit Aluminiumalkylen machte es erstmals möglich, mit definierten Katalysator-Systemen arbeiten zu können, da die Struktur der Metallocene durch Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt war.

Bei der Metallocen-Katalyse liegt meistens nur eine aktive Spezies vor (single-site-Katalysatoren). Aus diesem Grunde wurden die Metallocene für kinetische und mechanistische Studien eingesetzt. Die ersten Systeme zeigten allerdings keine Stereospezifität und eine nur geringe Aktivität^{19,20,21,22}.

1976 entdeckten Sinn und Kaminsky^{23,24,25}, daß die Kombination aus dem Metallocendichlorid Cp_2TiCl_2 mit Trimethylaluminium und geringen Mengen an Wasser zu

einer erheblichen Aktivitätssteigerung führt. Hierbei entsteht durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium das Methylaluminoxan (MAO). Es liegt vermutlich als Oligomer in Ketten- und Ringform vor.²⁶ In den folgenden Jahren setzte eine rasante Entwicklung der Metallocen-Katalyse mit MAO als Cokatalysator ein.

Entstanden bei Natta noch Polymergemische, deren einzelne Fraktionen sich in ihrer Taktizität unterschieden, so konnten nun mit Hilfe der neuen Metallocen-Katalysatoren gezielt Polymere mit definierten Taktizitäten hergestellt werden.

1982 führte Brintzinger²⁷ die Synthese von *rac/meso*-[En(4,5,6,7-H₄Ind)₂]TiCl₂ durch, bei dem die beiden tetra-Hydroindenyleinheiten durch eine Ethylidenbrücke verbunden sind (*ansa*-Metallocene, *lat. ansa* = Henkel). Die Brücke verhindert die Rotation der H₄Ind-Gruppe um die η⁵-Bindung. Mit dem *rac/meso*-Gemisch konnte eine Mischung aus ataktischem und isotaktischem Polypropen hergestellt werden.²⁸ Kaminsky^{29,30} konnte 1985 mit der racemischen Form von [En(4,5,6,7-H₄Ind)₂]ZrCl₂ isotaktisches Polypropen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung herstellen.

In den folgenden Jahren wurden die Katalysatorsysteme durch die Variation der Liganden, der Verbrückung und des Zentralatoms verbessert.^{31,32,33} Heute stehen viele Katalysatoren zur Verfügung, die Polymere mit spezifischer Mikrostruktur herstellen können.

2.2 Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse

Trotz vielfältiger Untersuchungen^{34,35,36} konnte der Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse bis heute nicht restlos aufgeklärt werden. Es wurden verschiedene Modelle entwickelt. So wird bei dem Insertionsmechanismus nach Patat und Sinn³⁷ ein bimetallischer Übergangszustand diskutiert. Allgemein akzeptiert wird der monometallische Mechanismus nach Cossee und Arlmann^{38,39,40} (Abb. 2-2). Hierbei bildet sich ein Vier-Zentren-Übergangszustand, bei dem das zuvor koordinierte Olefin eine konzertierte *cis*-Insertion durchläuft.

Bei der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse ist der aktive Komplex ein Kation. Erste Hinweise auf das Vorhandensein einer kationischen Zwischenstufe gab es bereits 1967.⁴¹ Nachdem

Jordan⁴² 1986 Salze des Kations $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$ bei einer Ethenpolymerisation erfolgreich eingesetzt hatte, wurde das Vorhandensein eines Kations als aktive Spezies anstelle des ungesättigten Komplexes allgemein anerkannt.

An die freie Koordinationsstelle der 14e-Spezies lagert sich das Olefin in Form eines π -Komplexes an. Es kommt zur Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustandes und zur *cis*-Insertion des Olefins in die M-R-Bindung. An der Stelle, an der vorher die Polymerkette saß, bildet sich nun eine neue freie Koordinierungsstelle.

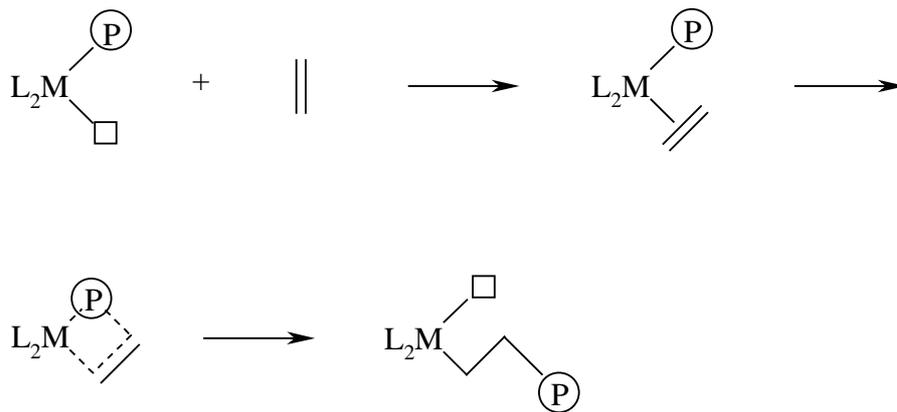


Abb. 2-2 Mechanismus der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse nach Cossee und Arlmann

In jüngster Zeit wird auch ein Mechanismus ohne Kettenwechsel diskutiert.^{43,44}

Methylaluminoxan spielt bei der Polymerisation eine entscheidende Rolle. Durch Alkylierung des Metallocens und die anschließende Abstraktion einer Methylgruppe der alkylierten Form des Metallocens wird die polymerisationsaktive Spezies gebildet. Diese wird durch das schwache Gegenion $[\text{MAO}-\text{CH}_3]^-$ stabilisiert. Überschüssiges MAO wirkt als Scavenger und entfernt Verunreinigungen aus der Polymerisationslösung.^{25,45}

Eisch⁴⁶ stellte 1993 fest, daß ein Gleichgewicht zwischen einem Ionen-Kontaktpaar und einem getrennten Ionenpaar vorliegt (Abb. 2-3).

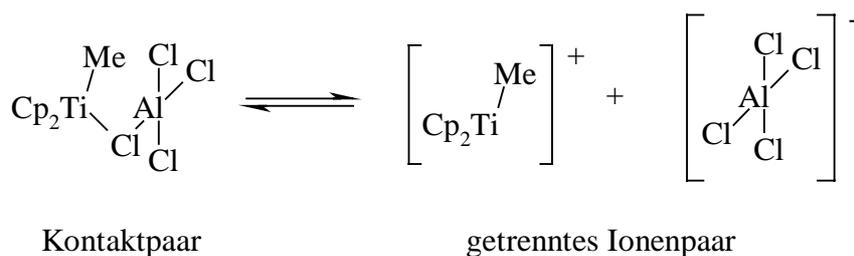


Abb. 2-3 Gleichgewicht zwischen dem Kontakt- und dem getrennten Ionenpaar

Eine Verschiebung des Gleichgewichtes hin zum getrennten Ionenpaar beschleunigt die Reaktion, da hierbei das polymerisationsaktive Metalloceniumkation freigesetzt wird.

2.3 Katalysatoren zur Darstellung von sPS und BR

Anders als bei der Herstellung von Polyolefinen kommen bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol sowie bei der Polymerisation von 1,3-Butadien Halbsandwich-Verbindungen des Titans in Verbindung mit MAO zum Einsatz. Mit diesen Verbindungen konnte Ishihara^{47,48} 1986 hochsyndiotaktisches Polystyrol herstellen. Zambelli⁴⁹ teilte 1991 die Katalysatoren in zwei Gruppen ein. Hierbei beinhaltet die Gruppe der Katalysatoren vom Typ 1 Verbindungen wie CpTiCl_3 oder CpTiCl_2 und die Gruppe der Katalysatoren vom Typ 2 solche, wie Titanalkoxide, Tetrabenzyltitan und Dibenzyltitan. In dieser Arbeit wurden Katalysatoren des Typs 1 verwendet.

Durch Ligandenvariation konnte mittlerweile die Aktivität der Halbtitanocene des Typs CpTiCl_3 deutlich gesteigert werden.^{50,51} Eine weitere Steigerung der Aktivität konnte in den letzten Jahren durch die Fluorierung^{50,51,52,53} der bis dahin chlorierten Halbsandwich-Komplexe erreicht werden, ein Effekt, der bei der Heterogenisierung der Katalysatoren verloren geht⁵⁴. Neueste Untersuchungen befassen sich mit der Variation der Halbsandwich-Katalysatoren durch sterisch sehr anspruchsvolle Liganden.^{55,56,57,58,59}

2.4 Methylaluminoxan

MAO entsteht durch partielle Hydrolyse von TMA. Es liegt vermutlich als Oligomer mit einem Oligomerisierungsgrad von 5 bis 28 vor, die mittleren Molmassen liegen zwischen $M_n = 800 - 1000$. Es besteht aus verschiedenen, sich wiederholenden Struktureinheiten, die Abb. 2-4 entnommen werden können.⁶⁰

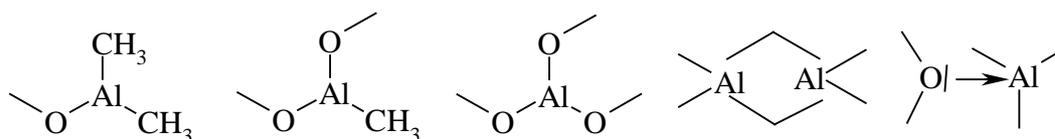


Abb. 2-4 Strukturelemente des Methylaluminoxans

Ursprünglich wurde angenommen, daß es sich bei MAO in Analogie zu den Dialkylsiloxan-Polymeren um lineare Ketten handelt. 1980 entdeckte Kaminsky⁶¹ cyclische Strukturen. Giannetti⁶² und Sugano⁶³ fanden eine lineare Anordnung von Tetraedern. Mason⁶⁴ konnte 1993 eine dreidimensionale „open cage“-Struktur von *tert.*-Butylaluminoxan feststellen (Abb. 2-5) und eröffnete damit die Diskussion über die möglichen Clusterstrukturen für MAO.

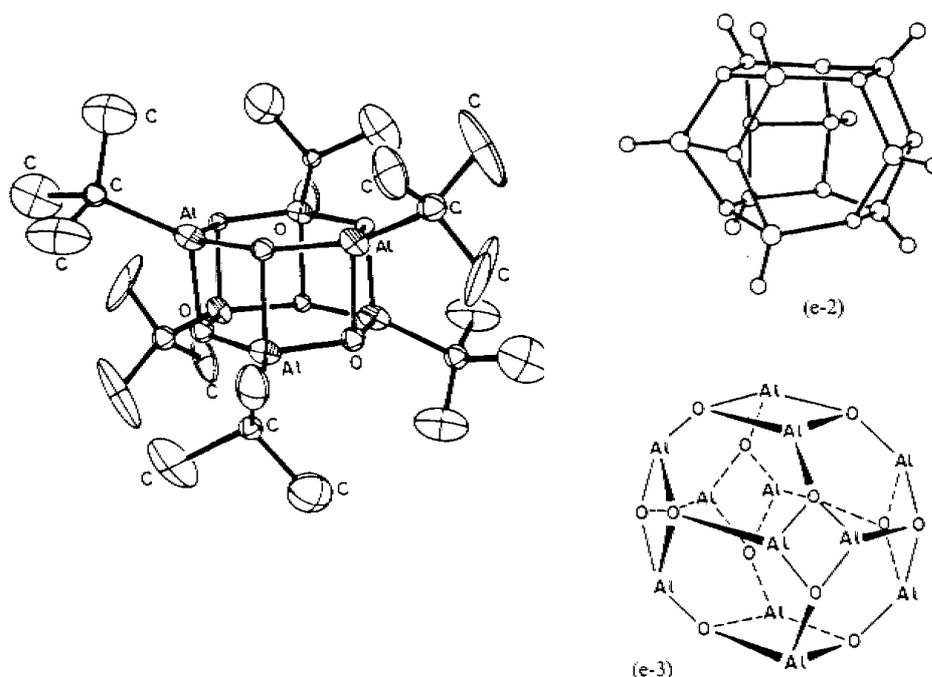


Abb. 2-5 Käfig-Strukturen von *tert.*-Butylaluminoxan

Quantenmechanische Berechnungen ergaben für MAO eine $\text{Me}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9$ – Käfigstruktur mit C_{3h} -Symmetrie, die als Modellstruktur für Methylaluminoxan in Lösung angesehen wird.^{65,66} Hiernach sind 17 % der Methylgruppen im Methylaluminoxan verbrückt. Diese Gruppen sind instabil und lassen sich im Gegensatz zu Methylendgruppen gegen Chlor austauschen. Bei einem vollständigem Austausch aller verbrückten Methylgruppen gegen Chlor kann MAO nicht mehr zur Aktivierung von Metallocenen verwendet werden. Die genaue Struktur des MAOs ist bis heute noch nicht geklärt.

2.5 Syndiotaktisches Polystyrol

Syndiotaktisches Polystyrol weist eine bemerkenswerte Kombination von Materialeigenschaften auf.⁶⁷ So erlaubt die geringe Feuchtigkeitsaufnahmekapazität eine technisch einfache Verarbeitung. Zusätzlich ermöglicht sPS durch sein gutes Fließverhalten, durch Spritzgußverfahren Bauteile mit sehr dünnen Wanddicken herzustellen. Durch die geringe Dichte von sPS (1.05 g/cm³) wird eine zusätzliche Materialersparnis erreicht. Ein Bauteil aus sPS zeichnet sich durch seine Formstabilität, sein geringes Verzugsverhalten und gute Chemikalienbeständigkeit aus. Die über ein breites Frequenz- und Temperaturspektrum beständige Dielektrizitätskonstante und die inhärent hohe Kriechstromfestigkeit legen Anwendungen in der Elektrotechnik, z.B. sPS-Folien in Kondensatoren, nahe. Auch die Automobilindustrie nutzt die guten Werkstoffeigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols in der Automobilelektronik, aber auch im Kühlmittelkreislauf und bei Scheinwerferreflektoren. Nicht zuletzt wird sPS in der Medizintechnik und bei Gehäusen von Haushaltsgeräten eingesetzt.

In Zukunft wird der sPS-Absatz insbesondere durch Substitutionen anderer Kunststoffe wachsen. Insbesondere im Polyester- und Polyamidbereich werden sich durch den Einsatz von syndiotaktischem Polystyrol Kostenreduzierungen ergeben, die damit die weitere Markteinführung beschleunigen werden.

2.5.1 Mechanismus der sPS-Herstellung

2.5.1.1 Aktive Spezies

Die Struktur und die Entstehung der polymerisationsaktiven Spezies ist bis heute noch nicht abschließend geklärt. Chien⁶⁸ schlug 1989 eine initiiierende aktive Spezies ähnlich der bei der Polymerisation von α -Olefinen vor. Diese entsteht durch Abstraktion der Halogen-Atome und anschließende Methylierung der Titankomponente durch MAO. Hierbei wird Ti(IV) zu Ti(III) reduziert. Die Reduktion erfolgt vermutlich über das im MAO vorhandene TMA. Danach wird ein Halogen des reduzierten Komplexes vom MAO durch eine Methylgruppe substituiert. Durch die Abstraktion des verbleibenden Halogens entsteht die polymerisationsaktive Spezies (Abb. 2-6).

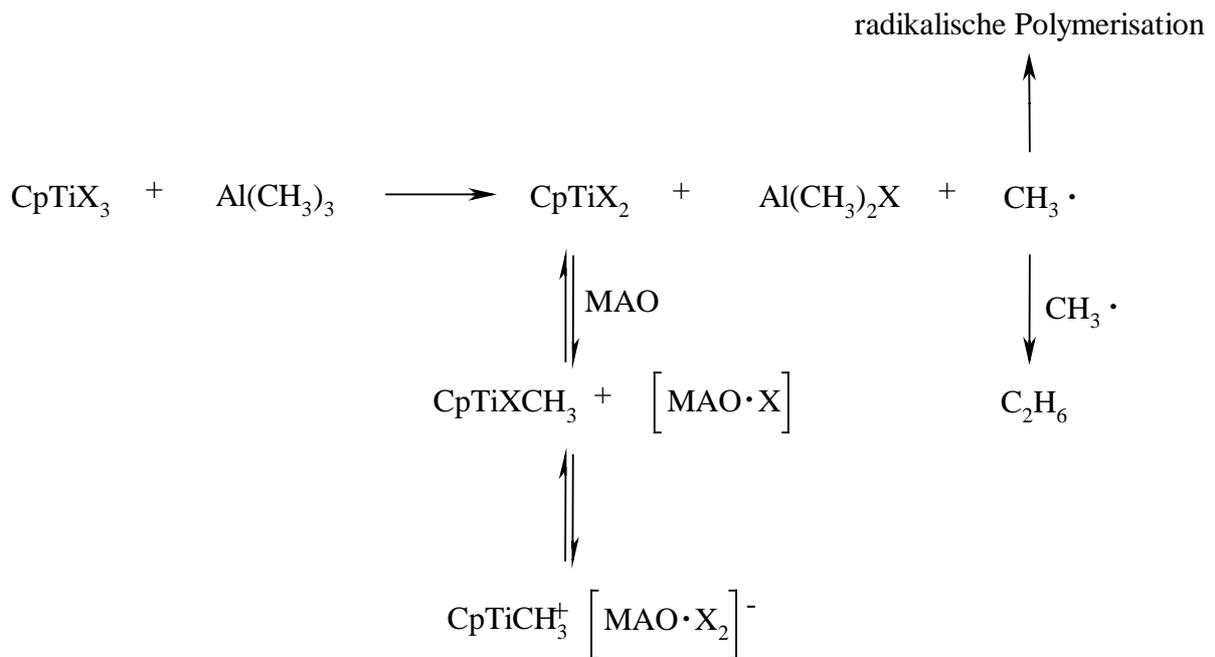


Abb. 2-6 Bildung der polymerisationsaktiven Spezies⁶⁹

Neuere Untersuchungen widersprechen der Darstellung von Chien.^{65,66} Es konnte gezeigt werden, daß sich Zirconocene sowohl mit TMA als auch mit MAO monomethylieren lassen. Eine Dimethylierung findet nicht statt. Anders als von Chien für Halbtitanocene beschrieben läßt sich bei der Aktivierung eines Zirconocens nur die Chlorierung des MAO und nicht die des TMA erkennen. Der Austausch von Gruppen zwischen TMA und MAO wird hierbei ausgeschlossen, da dieser in toluolischen MAO / TMA – Lösungen nicht beobachtet werden konnte.

Eine zweifelsfreie Aufklärung der Entstehung der aktiven Spezies fehlt bis heute.

Nach der Bildung der polymerisationsaktiven Spezies führt die Koordinierung eines Styrol-Moleküls über die vinyliche und eine aromatische Doppelbindung zu einem Komplex $[\text{CpTiCH}_3(\text{Styrol})]^+$ (Abb. 2-7). Die erste Insertion erfolgt demnach in eine Ti-CH₃-Bindung. Die wachsende Polymerkette ist ab dem ersten Insertionsschritt η^3 -gebunden. Nach einem Kettenabbruch durch β -H-Eliminierung (s. Kap. 2.5.1.3) entsteht eine Ti-H-Spezies, die ihrerseits polymerisationsaktiv ist. Die Insertion erfolgt in die Ti-H-Bindung.

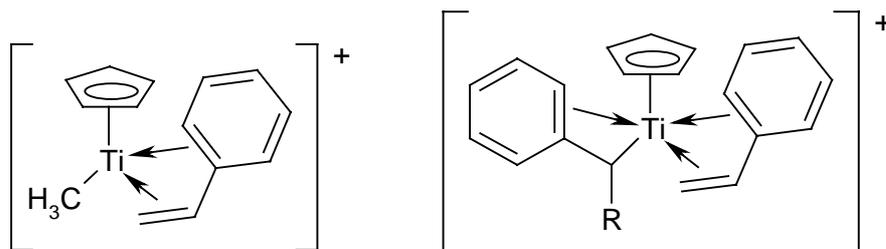


Abb. 2-7 Übergangszustand der aktiven Spezies bei der Styrol-Polymerisation

2.5.1.2 Kettenwachstum

Zambelli⁷⁰ untersuchte 1987 die Monomerinsertion am System TiBz₄ / MAO / Styrol. Zusätzlich zum MAO setzte er ¹³C-angereichertes Triethylaluminium ein. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnte er das zusätzliche Signal eines Methylenkohlenstoffatoms einer 3-¹³C,1-Phenylbutyl-Endgruppe zuordnen (Abb. 2-8), die nur auftreten kann, wenn das Monomer zuvor regioselektiv sekundär eingebaut wird (2,1-Einbau).

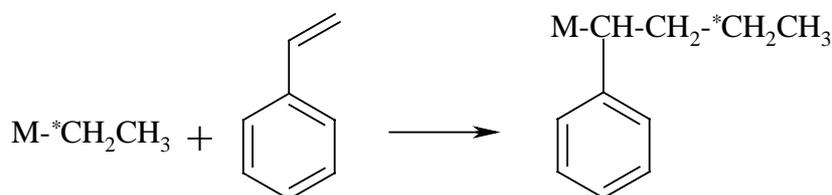


Abb. 2-8 Nachweis der Sekundärinsertion des Styrols

Diese 2,1-Insertion konnte von Ishihara⁷¹ bestätigt werden und ist auch bei der syndiospezifischen Polymerisation von Propen mit Vanadium-Katalysatoren⁷² beobachtet worden.

Longo⁷³ konnte 1988 anhand von Untersuchungen der Kopplungskonstanten vicinaler Protonen im Copolymer aus Perdeuterostyrol und *cis*-Styrol-β-d klären, daß es sich bei der Addition der wachsenden Monomerkette an das Monomer um eine *cis*-Addition handeln muß.

Das Kettenwachstum verläuft nach einem „chain end-Mechanismus“. Die Stereochemie der Insertion wird hierbei von der chiralen Konformation des zum Ti α-ständigen

Kohlenstoffatoms der zuletzt insertierten Einheit bestimmt.^{74,75} Die syndiotaktische Konfiguration der Polymerkette kommt durch die abstoßenden Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen zwischen der zuletzt insertierten Einheit der wachsenden Kette und dem neu angelagerten Monomer zustande (Abb. 2-9).

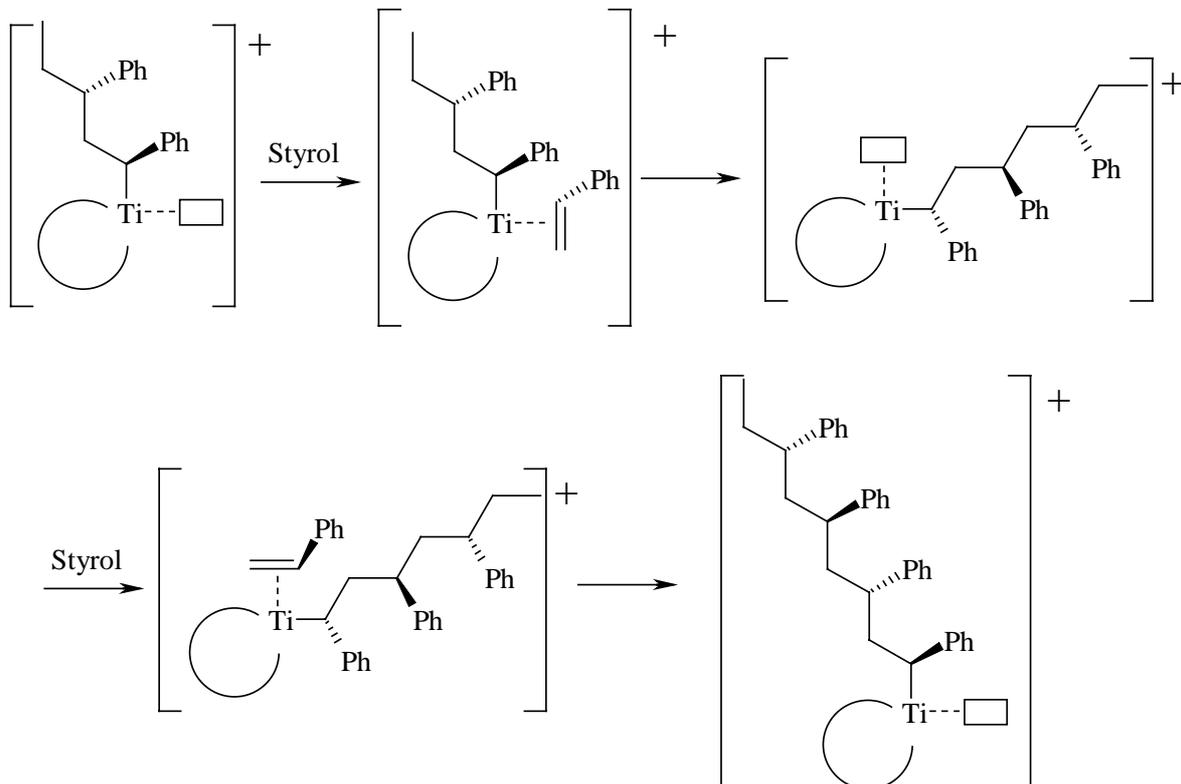


Abb. 2-9 Stereokontrolle bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol; Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen. Die Ligandensphäre wird durch einen Kreis symbolisiert.⁶⁹

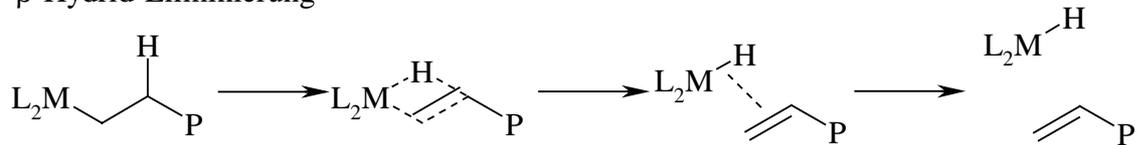
Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird der elektrophile Angriff des elektronenarmen Metalls auf eine Styrol-Doppelbindung angesehen.⁷⁶ Die Kinetik ist bezogen auf die Styrol-Konzentration erster Ordnung.⁷⁷

2.5.1.3 Abbruchreaktionen

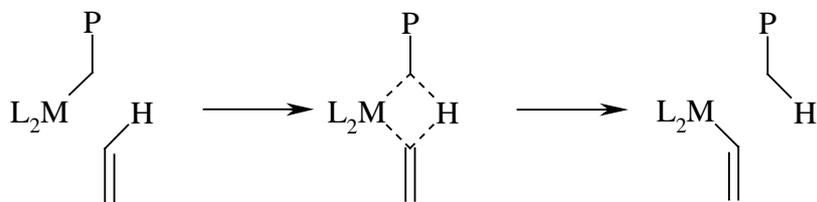
Als Abbruchreaktionen kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht (Abb. 2-10). Die häufigste dieser Reaktionen ist die β -Hydrid-Eliminierung^{78,79}, bei der eine wiederum aktive Ti-H-Spezies entsteht. Dies verdeutlicht die Funktion des Methylaluminoxans, da diese bei der analogen Umsetzung des Monomers mit Aluminiumalkylen nicht beobachtet wurde.⁶⁸

Neben der β -Hydrid-Eliminierung finden auch σ -Bindungsmetathesen und Alkylgruppenaustausch-Reaktionen statt. Diese sind jedoch von untergeordneter Rolle, da sie erst an Bedeutung gewinnen, wenn zusätzlich zum MAO Aluminiumalkyle wie Trimethylaluminium oder Tri-*iso*-butylaluminium zugesetzt werden.

β -Hydrid-Eliminierung



σ -Bindungsmetathese



Alkylgruppenaustausch

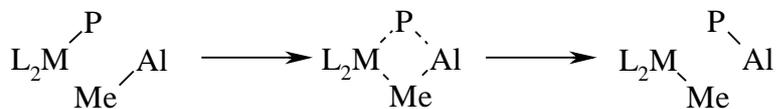


Abb. 2-10

Kettenübertragung- und Abbruchreaktionen bei der Übergangsmetall-katalytischen Polymerisation

2.5.2 Kristallstrukturen des sPS

1955 gelang Natta die isospezifische Polymerisation von Styrol.^{15,16} Isotaktisches Polystyrol ist kristallin und weist einen Schmelzpunkt von 230 °C auf. Für technische Anwendungen ist es dennoch ungeeignet, da es nur sehr langsam kristallisiert. So erfolgt eine vollständige Kristallisation innerhalb orientierter iPS-Filme erst nach 150 min.⁸⁰ Über den Mechanismus der Kristallisation von iPS existieren in der Literatur einige Untersuchungen.^{81,82,83,84,85}

Syndiotaktisches Polystyrol weist im Vergleich zu isotaktischem Polystyrol eine wesentlich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit^{86,87,88,89} auf, die es für technische Anwendungen interessant macht.

Mit einem Kristallinitätsanteil von bis zu 70 % ist sPS ein teilkristallines Polymer. Amorpher und kristalliner Anteil haben annähernd die gleiche Dichte. Dies führt zu der hohen Formbeständigkeit von sPS-Bauteilen, die einen weiteren Grund für das industrielle Interesse an sPS darstellt.⁶⁷

Das Kristallisationsverhalten des syndiotaktischen Polystyrols ist sehr komplex. Je nach Kristallisationsart können durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bis zu vier Schmelzpunkte in einer sPS-Probe festgestellt werden.^{90,91} Von diesen lassen sich je zwei der α -Form und der β -Form zuordnen, die weiter unten erklärt werden.

Der Hauptschmelzpunkt von sPS liegt abhängig von den Polymerisationsbedingungen um 260 °C. Damit kann sPS nur unter Schwierigkeiten verarbeitet werden. Ideal wäre es, ein sPS mit einem niedrigeren Schmelzpunkt zu erhalten, das zudem genauso schnell kristallisiert.

Ishihara⁴⁷ schlug 1986 eine planare Struktur des sPS vor. Kobayashi⁹² benennt später eine α -Form, die er aus einer getemperten amorphen Probe erhielt, und eine β -Form, die er aus Lösung kristallisierte. Die α -Form zeigt eine planare zickzack-, die β -Form dagegen eine helikale Konformation (Abb. 2-11).

Zambelli⁹³ und Corradini⁷⁸ fanden 1988 bzw. 1990 zwei weitere Kristallstrukturen des sPS (γ - und δ -Form). Sie besitzen eine helikale s(2/1)2-Konformation.

De Rosa^{94,95,96} fand im Zeitraum zwischen 1990 und 1992, daß sich bei der α - und der β -Form jeweils zwei Modifikationen unterscheiden lassen. Die α' -, α'' -, β' - und β'' -Modifikationen unterscheiden sich in ihrem strukturellen Ordnungsgrad.

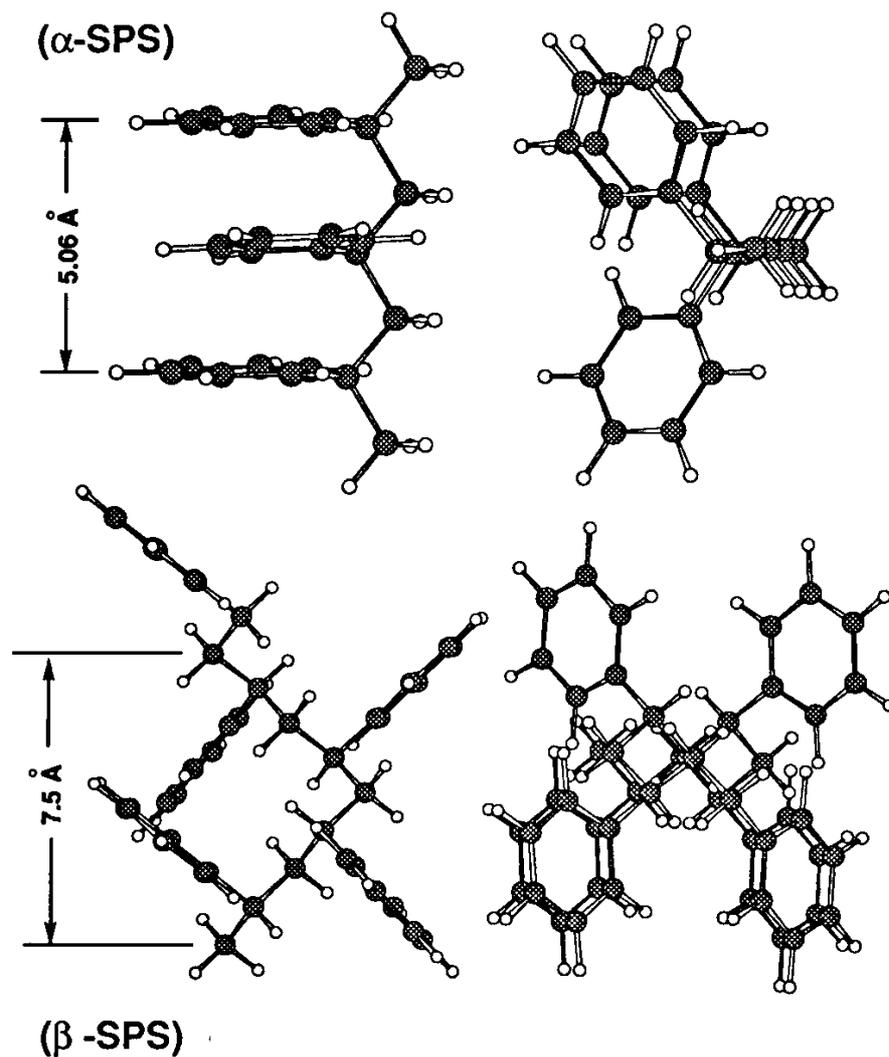


Abb. 2-11 α - und β -Form des sPS⁹²

2.5.3 Polymere substituierter Styrole

Para-substituierte Styrol-Derivate lassen sich in der Regel syndiospezifisch polymerisieren. Ishihara⁴⁸ polymerisierte neben Styrol sowohl die *para*-substituierten Verbindungen *para*-Methylstyrol, *para-tert.*-Butylstyrol und die *para*-Halogenstyrole von Chlor, Brom und Iod, als auch *meta*- und *ortho*-Methylstyrol mit dem Katalysator CpTiCl₃ zu syndiotaktischen Homopolymeren.

Zambelli⁹⁷ stellte syndiotaktisches Poly-*para*-methylstyrol und Poly-*meta*-methylstyrol mit dem Katalysator TiBz₄ her. Keinen Erfolg hatte er bei der Polymerisation von *para*-Methoxystyrol, *para*-Chlorostyrol, *meta*-Chlorostyrol und *ortho*-Chlorostyrol. Diese Monomere ließen sich nur zu einem kleinen Anteil syndiospezifisch polymerisieren.

Die Poly-*para-n*-Alkylstyrole der Monomere *para-n*-Ethyl-, *para-n*-Propyl- und *para-n*-Butylstyrol wurden von Nakatani⁹⁸ hergestellt.

Ein Poly- α -Methylstyrol konnte mit dem System Cp*TiMe₃ / B(C₆F₅)₃ hergestellt werden.⁹⁹ Hierzu wurden aufgrund der sterischen Hinderung des Monomers eine extrem hohe Katalysatormenge benötigt.

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Homopolymerisation von funktionalisierten Styrolderivaten. So wurden Poly(*para-tert.*-butyldimethylsilyloxystyrol), Poly(*para*-hydroxystyrol)¹⁰⁰ und maskierte Aminoderivate¹⁰¹ von syndiotaktischem Polystyrol hergestellt.

Das Schmelzverhalten des auch in dieser Arbeit synthetisierten Poly-*para*-methylstyrol wird in der Literatur im Gegensatz zum Poly-*para-tert.*-butylstyrol unterschiedlich angegeben. Ishihara⁴⁸ fand für die Homopolymere von *para-tert.*-Butylstyrol und *para*-Methylstyrol Schmelzpunkte von 310 °C bzw. 173 °C sowie Glaspunkte von 137 °C bzw. 106 °C. Im Gegensatz dazu beschreiben Soga, Nitta, Takata und Nakatani^{98,102} Poly-*para*-methylstyrol als amorph mit einem Glaspunkt von 106 °C. Dow Chemical¹⁰³ beschreibt 1996 in einem Patent ein Poly-*para-tert.*-butylstyrol mit einem Schmelzpunkt von 310 °C und ein Poly-*para*-methylstyrol mit zwei Schmelzpunkten bei 169 °C und 198 °C.

Corradini beschreibt Poly-*para*-methylstyrol als weder aus abgeschreckten amorphen Phasen noch aus der Schmelze kristallisierbar.¹⁰⁴ Trotzdem wurden verschiedene Kristallstrukturen, die durch Fällung oder Lösungsmittel-induzierte Kristallisation entstehen, entdeckt.^{105,106,107,108,109}

Copolymere von Styrol und substituierten Styrolen wurden mit dem Katalysator CpTiCl₃ 1997 von *para*-Methylstyrol¹⁰² und 1998 mit *n*-Butylstyrol¹¹⁰ hergestellt. Durch den Einbau des Comonomers kann innerhalb eines bestimmten Bereiches der Schmelzpunkt des syndiotaktischen Polystyrols gesenkt werden. Dow Chemical¹⁰³ beschreibt die Copolymerisation von Styrol mit *para*-Methylstyrol und *para-tert.*-Butylstyrol. Eine Untersuchung des Schmelzverhaltens der Copolymere findet nicht statt. 1999¹¹¹ konnten Copolymere von Styrol und *para-tert.*-Butyldimethylsilyloxystyrol hergestellt werden.

2.6 Butadiene Rubber

Synthesekautschuk wurde 1956 bei Phillips Petroleum das erste mal großtechnisch hergestellt.¹¹² Hierbei wurden Titan(IV)-iodid in Kombination mit Aluminiumalkylen eingesetzt. Es entstand ein hoch 1,4-*cis*-haltiges Polybutadien, daß heutzutage großen Absatz vor allem in der Reifenindustrie¹¹³, aber auch bei Schuhsohlen und Transportbändern¹¹⁴ findet. Allgemein fanden Synthesekautschuke 1997 einen Absatz von 10 Mio. Tonnen. Hieran hatte das Polybutadien mit 18 % den zweitgrößten Anteil.¹¹⁵ Im Jahr 1998 wurde ein steigender Verbrauch von 18 Mio. Tonnen für das Jahr 2000 prognostiziert.¹¹³

Polybutadien wird industriell hauptsächlich durch Übergangsmetallkatalyse hergestellt. Hierbei finden die Metalle Titan, Cobalt, Nickel und Neodym Anwendung, mit denen sich Polybutadiene mit einem 1,4-*cis*-Anteil von > 90 % herstellen lassen, die sich durch ihre hohe Elastizität, den geringen Wärmeaufbau durch Deformation und resultierend aus ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur von etwa -100 °C durch gute Tieftemperatureigenschaften auszeichnen.¹¹⁶

2.6.1 Stereospezifische Polymerisation von 1,3-Butadien

2.6.1.1 Aktive Spezies

Für die Polymerisation von 1,3-Butadien können ebenfalls Halbsandwich-Katalysatoren des Titans verwendet werden. Allerdings zeigen sie ein anderes Polymerisationsverhalten als bei der Polymerisation von Styrol.¹¹⁷ Während die Aktivität bei der Styrolpolymerisation mit zunehmender Methylierung des Cp-Ringes des Katalysators⁵¹ entsprechend den Reduktionsgeschwindigkeiten¹¹⁸ dieser verschiedenen methylierten Verbindungen mit Et₂AlCl abnimmt, steigt bei der Butadienpolymerisation die Aktivität bei Verwendung des 1,2-dimethylierten Titankomplexes sprunghaft an.⁵¹

Untersuchungen von Porri¹¹⁹, Zambelli¹²⁰ und Newman¹²¹ sagen aus, daß es sich bei der aktiven Spezies der Butadienpolymerisation wie bei Polymerisation von Styrol um Ti(III) handeln muß. Zambelli konnte diese Annahmen 1997 theoretisch untermauern.¹²² Die Entstehung der aktiven Spezies wurde bereits in Kapitel 2.5.1.1 beschrieben.

1998 schlug Chien¹²³ Ti(IV) als die aktive Spezies der Butadienpolymerisation vor. Bis heute konnte keine der beiden Theorien bewiesen werden.

Unterschiede sich die Oxidationsstufe der jeweiligen aktiven Spezies bei der Styrol- bzw. Butadienpolymerisation, so könnte dies die Mißerfolge bei den Styrol / 1,3-Butadien – Copolymerisationsversuchen erklären.⁵¹ Der Grund hierfür könnte aber auch die Andersartigkeit der beiden Monomere und die damit verbundene unterschiedliche Koordinationsfähigkeit an das Titanzentrum des Katalysators sein.

Die Koordination des Butenyl-Anions und der wachsenden Polymerkette an das Titan unterscheidet sich stark von der des Styrols und seiner wachsenden Kette. So bildet sich, wie Abb. 2-12 zeigt, bei der Polymerisation von 1,3-Butadien eine klassische Allyl-Bindung.^{124,125,126,127,128,129}

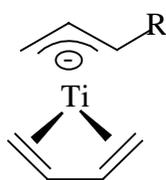


Abb. 2-12 Schematische Wiedergabe der Allylkoordination, der Cp-Ring befindet sich oberhalb der Zeichenebene

Die wachsende Polymerkette ist hierbei η^3 -gebunden und kann in zwei verschiedenen Konfigurationen existieren (*anti*- und *syn*-Struktur), die untereinander isomerisieren können (Abb. 2-13). Jedoch stellt die *syn*-Anordnung die thermodynamisch stabilere Form dar.

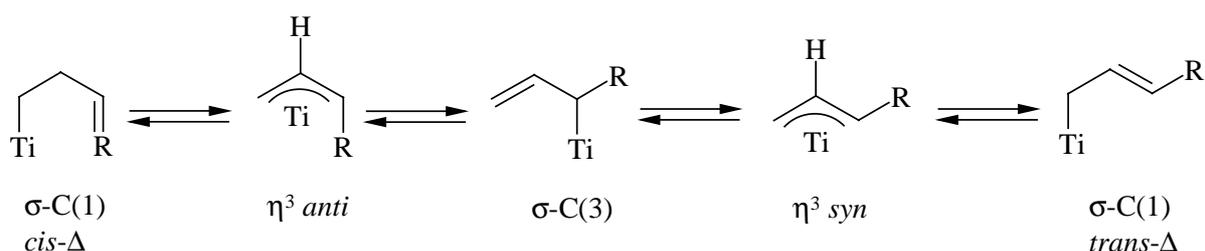


Abb. 2-13 Konfigurationsmöglichkeiten der wachsenden Polymerkette an das Metall

2.6.1.2 Insertion des 1,3-Butadiens

In der Literatur existieren zwei verschiedene Vorstellungen über den Insertionsschritt des 1,3-Butadiens.^{130,131,132,133,134} Sie unterscheiden sich in der Haptizität der Koordination der Butenylgruppe, aus der heraus der Angriff auf das Butadien erfolgt. Die Vorstellungen reichen hierbei von einer σ - bis zu einer η^3 -Koordination. Welcher Mechanismus bevorzugt wird, hängt von energetischen Gesichtspunkten des verwendeten Übergangsmetalls ab. So wird angenommen, daß die elektropositiven d-elektronenarmen Übergangsmetalle wie Ti oder Nd eine reaktive σ -gebundene Butenylgruppe bevorzugen.

1,3-Butadien kann 1,2- und 1,4-insertieren (Chemoselektivität). Die 1,4-Insertion kann zu *cis*- und *trans*-Einheiten führen (Stereoselektivität). Abb. 2-14 zeigt die möglichen Strukturen des Polybutadiens.^{135,136,137}

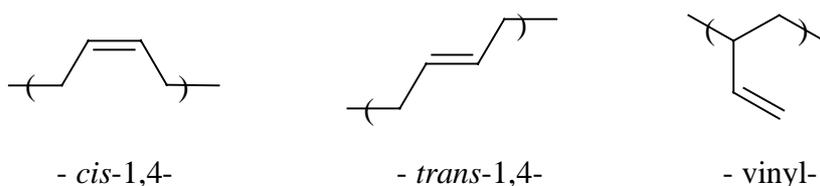


Abb. 2-14 Mikrostruktur des Polybutadiens

Zwar ergeben quantenmechanische Berechnungen¹³⁸ einen bevorzugten Angriff an das endständige C-Atom des 1,3-Butadiens, was zu *cis*- und *trans*-Strukturen führt, trotzdem aber werden vinyl-Einheiten im Polybutadien beobachtet. Es wird vermutet, daß vinyl-Strukturen entstehen, indem die Insertion des Monomers nicht am C1 der Kette, sondern an C3 stattfindet (Abb. 2-15). Porri¹³⁵ nimmt an, daß hier insbesondere der geometrische Bau des Komplexes eine Rolle spielt. Eine 1,2-Insertion, die zu einer Vinyl-Einheit führt, resultiert folgend aus einer geringen geometrischen Veränderung der aktiven Spezies. In diesem Fall muß ein terminales C-Atom des Monomers auf Bindungsabstand zu C3 und nicht zu C1 der η^3 -gebundenen Kette stehen.^{135,139}

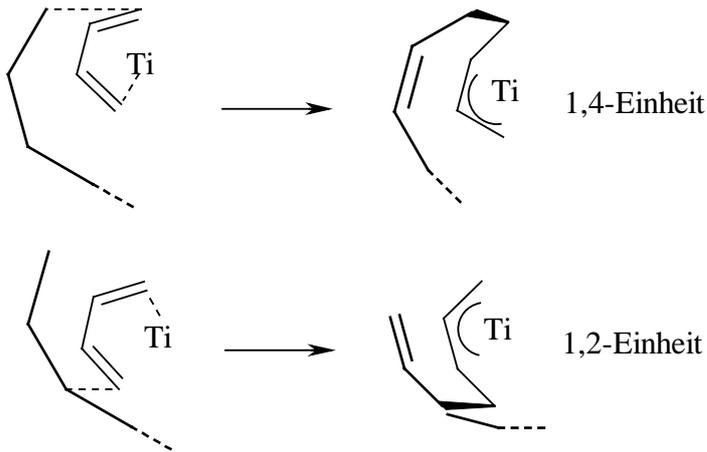


Abb. 2-15 Bildung von 1,4- bzw. 1,2-Einheiten. Die Butenylgruppe liegt oberhalb, das 1,3-Butadien unterhalb und das Titan in der Zeichenebene.

Abb. 2-16 zeigt den Reaktionsmechanismus der Butadienpolymerisation bezogen auf die Entstehung von 1,4-Strukturelementen. Hierbei können im Polymer eine *cis*- und eine *trans*-Einheit unterschieden werden. Diese resultieren aus verschiedenen Koordinationen des Monomers an die aktive Spezies. Sie kann sowohl η^2 als auch η^4 erfolgen und ergibt eine η^3 -koordinierten Polymerkette, die je nach Ausrichtung (*syn* oder *anti*) zu *trans*- oder *cis*-Produkten führen kann.

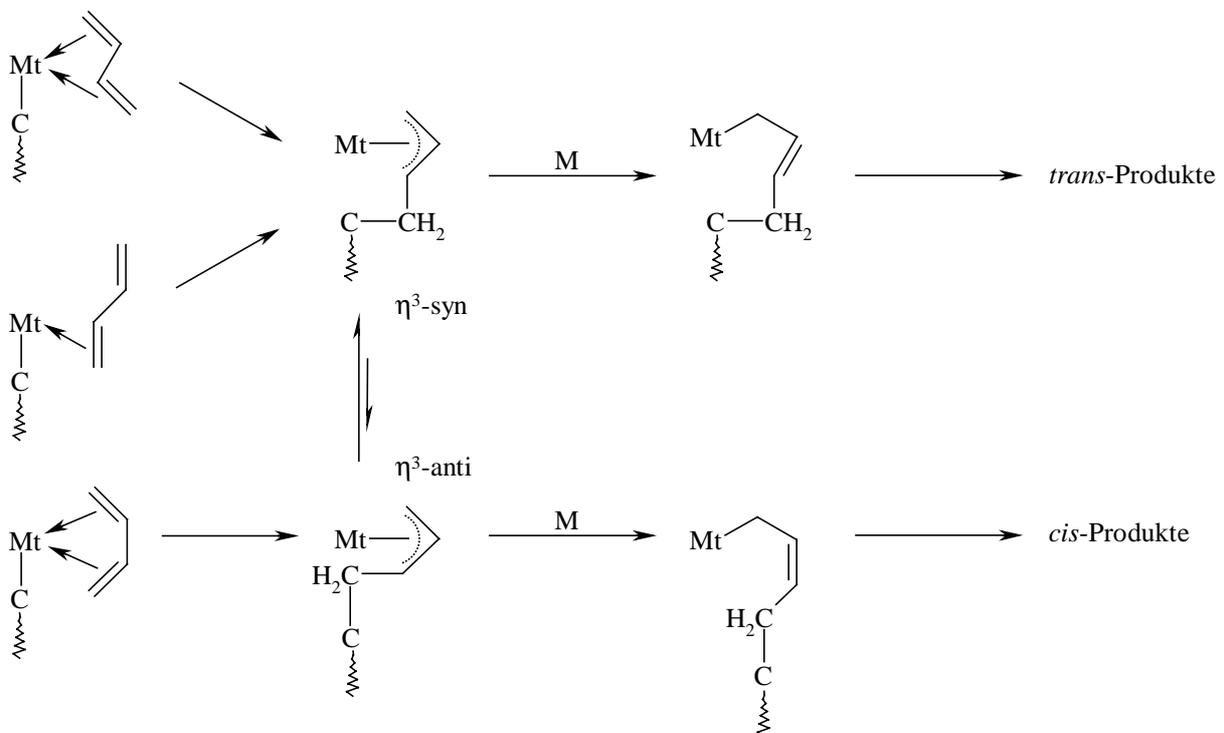


Abb. 2-16 Reaktionsschema für die Bildung von 1,4-*trans*- oder 1,4-*cis*-Polybutadien nach Porri¹³⁵, *M* = Monomer, *Mt* = Metall

Die Bildung von *cis*-Produkten führen wiederum zu einer *anti*-, die Bildung von *trans*-Produkten ergibt eine *syn*-Konformation. Es bilden sich die sich selbst stützenden Kreisläufe^{135,140} *cis* → *syn* → *cis* usw. und *trans* → *anti* → *trans* usw..

Ein zweiter Reaktionsschritt beeinflusst zusätzlich das Verhältnis zwischen den *cis*- und *trans*-Einheiten des Polymers. NMR-Untersuchungen¹⁴¹ haben gezeigt, daß zwischen der *syn*- und der *anti*-Form ein chemisches Gleichgewicht herrscht. Somit ist das Verhältnis von zwei Reaktionsgeschwindigkeiten verantwortlich für die Struktur des Polybutadiens: die Geschwindigkeit der eben beschriebenen Gleichgewichtsreaktion und die Geschwindigkeit der Monomeranlagerung. Wenn letztere z.B. aus sterischen Gründen, wie dies bei der Polymerisation von Isopren der Fall ist, verlangsamt wird, entsteht mit demselben Katalysator ein anderes Produkt als bei der Polymerisation des sterisch im Vergleich wenig gehinderten 1,3-Butadiens.^{142,143,144} Der Cyclopentadienyl-Ligand besitzt nur geringen Einfluß auf die Mikrostruktur.¹⁴⁵ Um diesen Einfluß zu vergrößern wird der Cyclopentadienyl-Ring deshalb sehr stark verändert werden müssen.

3 Aufgabenstellung

Halbsandwichkomplexe des Typs CpTiCl_3 sind bereits erfolgreich bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol und in der Katalyse der Butadienpolymerisation eingesetzt worden. Die vielfältigen Variationen des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylring beeinflussen insbesondere die Polymerisationsaktivität. Die Eigenschaften der Polymere können allerdings in nur geringen Bandbreiten maßgeschneidert werden. So entstehen bei der Polymerisation von 1,3-Butadien Polymere mit sehr ähnlicher Mikrostruktur von etwa 20 % vinyl- und 80 % 1,4-*cis*-Anteil. Mit Halbtitanocenen hergestelltes Polystyrol besitzt eine Schmelztemperatur von etwa 260 °C.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Eigenschaften der aus der Katalyse mit Halbsandwich-Verbindungen des Titans resultierenden Polymere so zu verändern, daß eine breitere Anwendung ermöglicht wird. Hierzu sollten die drastische Änderung des Katalysatordesigns und die Copolymerisation realisiert werden.

Die Veränderung des Katalysatordesigns sollte so erfolgen, daß die Anlagerung der Monomere an das aktive Zentrum des Katalysators beeinflußt wird. Es bietet sich aus diesem Grunde die Veränderung der Ligandenstruktur in Form einer Substitution des Cyclopentadienylringes durch eine potentiell koordinationsfähige Gruppe an.

Findet eine Koordination dieser Gruppe während der Polymerisation statt, so sollte sich diese auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysators und damit auch auf die hergestellten Homopolymere von Styrol und 1,3-Butadien auswirken. Dies macht es erforderlich, sowohl das Polymerisationsverhalten der Katalysatoren als auch die Eigenschaften der Polymere genau zu untersuchen. Es bieten sich NMR-, DSC-, GPC- sowie viskosimetrische Untersuchungen an. Mögliche Auswirkungen auf Kristallstrukturen sollten mit WAXS-Messungen belegt werden.

Copolymerisationen verändern die Eigenschaften des Homopolymers sehr stark. In diesem Fall sollte insbesondere der hohe Schmelzpunkt des Polystyrols, der zuweilen die Verarbeitbarkeit des Polystyrols behindert, herabgesetzt werden. Die anderen positiven Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols sollten weitestgehend erhalten bleiben. Als

Comonomere bieten sich hieraus resultierend alkylsubstituierte Styrolderivate an, da sie eine dem Styrol sehr ähnliche Struktur besitzen.

Es sollten die Auswirkungen von verschiedenen Comonomeren auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysators CpTiF_3 sowie die Eigenschaften der aus der Katalyse resultierenden Copolymere untersucht werden (DSC, GPC, Viskosimetrie, NMR), um das geeignetste Comonomer bestimmen zu können.

Eine der herausragenden Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols ist seine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Auswirkungen von Comonomeren auf die Kristallisationszeiten sind bisher noch unbekannt und bedürfen einer eingehenden Untersuchung. Hierzu sollten zeit- und temperaturabhängige Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen (WAXS) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt werden.

4 Synthese der Halbtitanocene

4.1 Allgemeines

Die während dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichverbindungen BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ (Abb. 4-1) stellen im Vergleich zu den bisher untersuchten Systemen Katalysatoren dar, die einen großen, potentiell koordinationsfähigen Substituenten am Cp-Ring besitzen.

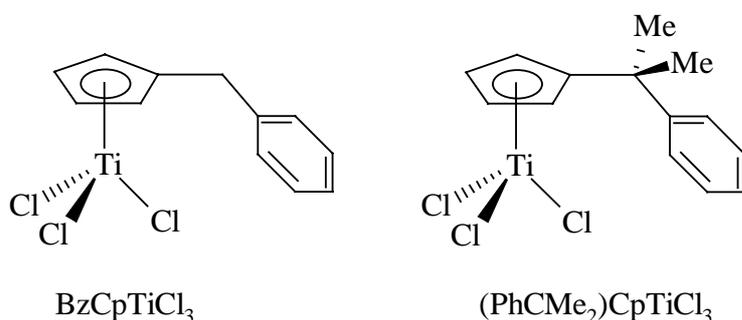


Abb. 4-1 In dieser Arbeit synthetisierte Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

Die großen Liganden machen zum besseren Verständnis des Textes eine für Halbtitanocene ungewöhnliche Nomenklatur nötig. So werden im Verlaufe der Arbeit neue Begriffe eingeführt, die in Abb. 4-2 am Beispiel des Katalysators $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ erklärt werden.

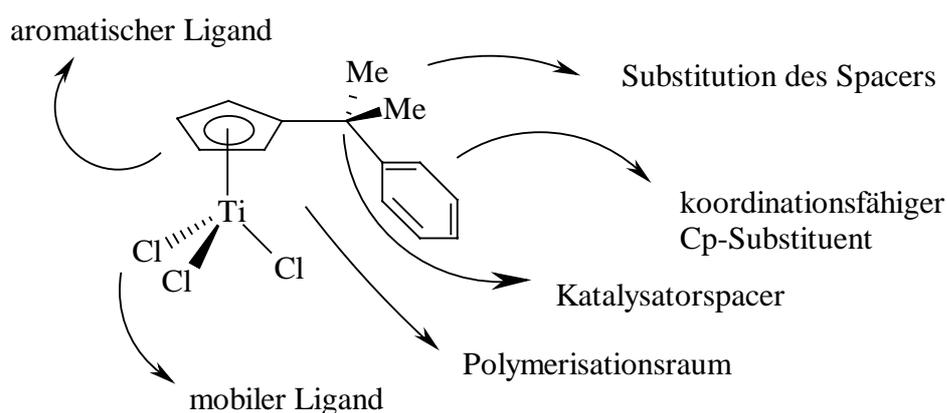


Abb. 4-2 Begriffserklärung für die in dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichkomplexe

In der neueren Literatur finden sich Untersuchungen über die Struktur von verbrückten Halbsandwichkomplexen.^{55,56,57,58} Röntgenstrukturanalysen zeigen keine Hinweise auf eine

Koordination des Cp-Substituenten neben der des Cp-Ringes selber und der drei mobilen Liganden. Nach einer Umsetzung mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ jedoch zeigen die resultierenden Salze deutliche Hinweise auf eine Koordination des Cp-Substituenten sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -NMR. Röntgenstrukturanalysen beweisen das Vorhandensein einer Koordination des Cp-Substituenten an das Metall. Borat-Salze von Halbsandwichkatalysatoren oder Metallocenen gelten im allgemeinen als Modellsubstanzen für die polymerisationsaktive Spezies. Eine Koordination des Cp-Substituenten während der Polymerisation kann deswegen als wahrscheinlich angesehen werden und sollte Auswirkungen auf die produzierten Polymere erkennen lassen.

Mit der Synthese der Verbindungen BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ und deren Einsatz bei der Polymerisation von Styrol und 1,3-Butadien eröffnen sich neue Variationsmöglichkeiten im Katalysatordesign. Neben dem Austausch oder der Variation des koordinationsfähigen Liganden kann der Katalysatorspacer ähnlich wie die Katalysatorbrücke bei den Metallocenen verändert werden. Es bieten sich hierbei andere Spaceratome (C, Si, Ge) oder eine Verlängerung des Spacers an.

Bisher wurden durch den Austausch der mobilen (z.B. Fluorierung) und der Variation des aromatischen Liganden z.B. durch Alkylierung ($\text{Me}_x\text{CpTiCl}_3$) oder Vergrößerung des aromatischen Systems (IndTiCl_3 , PhCpTiCl_3) beachtliche Aktivitätssteigerungen erreicht.^{50,51,146} Katalysatoren auf Basis eines anderen Metalls haben sich als nicht geeignet erwiesen. So sind Zirkonium- oder Hafniumverbindungen⁵⁰ für die Polymerisation von Styrol kaum und Vanadium-Katalysatoren^{147,148} nicht aktiv. Letztere produzieren zwar ein Polybutadien mit hohem 1,4-trans-Anteil.^{149,150} Dieses allerdings ist kristallin und wird deswegen in der Technik nicht eingesetzt.

4.2 Synthese von „verbrückten“ Halbsandwichverbindungen

Bei der Ligandensynthese konnte auf Cyclisierungsreaktionen verzichtet werden. Die Substitutionen konnten in den vorhandenen Cyclopentadien-Ring eingebaut werden.

Royo¹⁵¹ setzte aufbauend auf den Ergebnissen von Clark¹⁵² und Jutzi^{153,154} trimethylsilyl-substituierte Verbindungen des Cyclopentadiens zur Umsetzung mit Titan-tetrachlorid ein. Er erhielt die Halbsandwichverbindungen in hohen Ausbeuten.



Die Methode nach Royo konnte erfolgreich bei der Synthese verbrückter Halbtitanocene durchgeführt werden.

4.2.1 Synthese von BzCpTiCl₃ (Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid)

Abb. 4-3 zeigt die für die Herstellung von BzCpTiCl₃ genutzte Syntheseroute. Cyclopentadienyllithium und Benzylchlorid konnten käuflich erworben werden. Die Umsetzung zu Benzylcyclopentadien und die Reinigung erfolgte analog der von Blaha¹⁵⁵ beschriebenen Methode. Eine anschließende Deprotonierung wurde mit Kaliumhydrid durchgeführt. Das erhaltene Salz wurde unbehandelt mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Nach Zugabe von Titan-tetrachlorid entstand Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid.

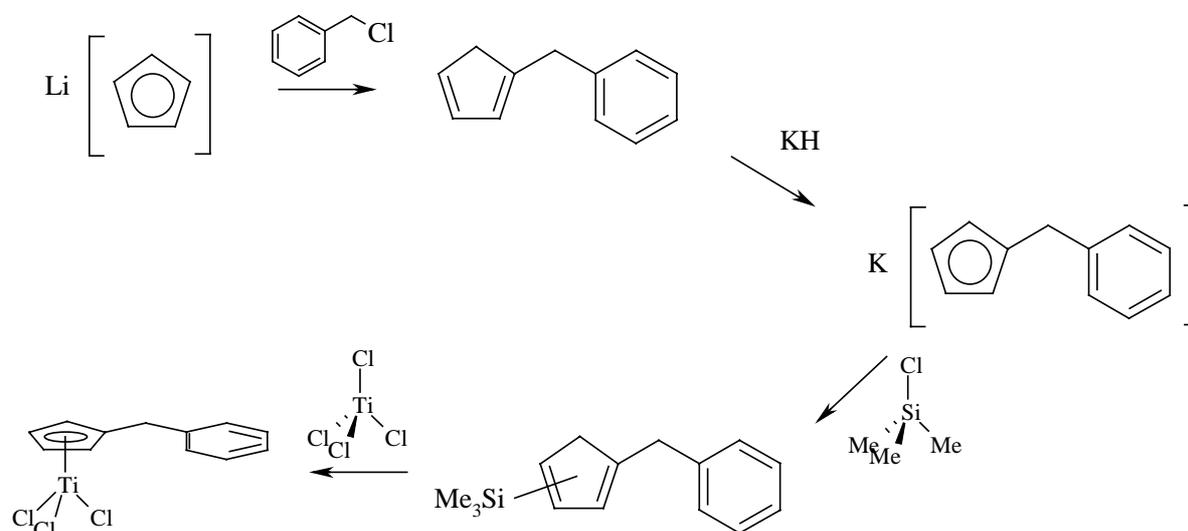


Abb. 4-3 Syntheseweg zur Darstellung von BzCpTiCl₃

4.2.2 Synthese von $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ (1-Methyl-1-phenyl-ethyl)cyclopentadienyltitantrichlorid

Abb. 4-4 zeigt die für die Herstellung von $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ genutzte Syntheseroute. Zur Darstellung des Katalysators $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ konnte ein in der Literatur beschriebener Syntheseweg durchgeführt und optimiert werden.⁵⁶ Ausgehend von frisch destilliertem Cyclopentadien, das mit Aceton umgesetzt wurde, konnte das 2,2-Dimethylfulven hergestellt werden.¹⁵⁶ Die Vervollständigung des Liganden erfolgte im selben Schritt wie die Lithiierung mit Hilfe von Phenyllithium. Das Salz wurde *in situ* durch Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid zu 1-Methyl-1-(trimethylsilyl-cyclopentadienyl)ethylbenzol umgesetzt. Eine weitere Umsetzung mit Titan-tetrachlorid erbrachte den Katalysator $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ ((1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-cyclopentadienyltitantrichlorid).

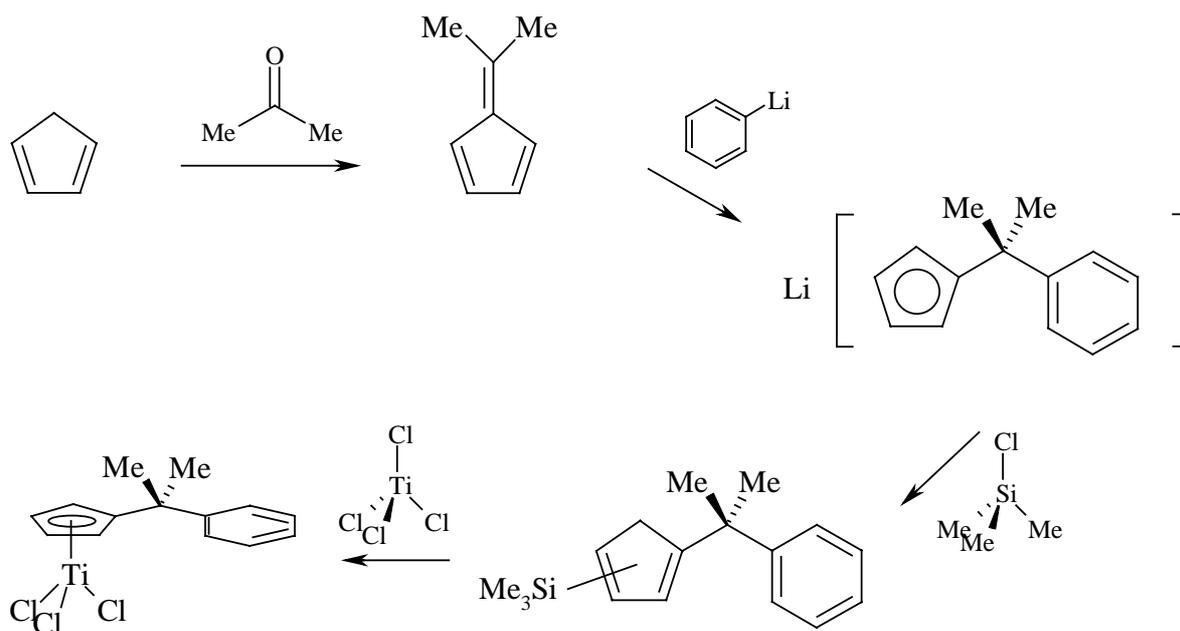


Abb. 4-4 Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

5 Homopolymerisation von Styrol

5.1 Allgemeines

Nach der Entwicklung von Katalysatoren zur syndiospezifischen Polymerisation von Styrol durch Ishihara^{47,48} setzte eine schnelle Entwicklung weiterer Katalysatoren ein.^{51,52,53,55,146}

Die Polymerisation von Styrol basiert auf einem Chain end-Mechanismus.^{74,75} Aus diesem Grunde ist es kaum möglich, Variationen des syndiotaktischen Polystyrols herzustellen. Die bisherigen Katalysatoren⁵¹ produzieren sPS zwar mit unterschiedlichen Aktivitäten. Die resultierenden Polymere sind allerdings im Bezug auf ihre Molmasse oder ihren Schmelzpunkt sehr ähnlich.

In dieser Arbeit wurden die Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ synthetisiert. Der Unterschied zu den bisher bekannten Systemen^{50,51} besteht in der möglichen Koordinationsfähigkeit des Cp-Substituenten, durch die eine Beeinflussung des Titanzentrums der aktiven Spezies möglich wird. Abb. 5-1 zeigt die schematische Darstellung eines potentiellen Übergangszustandes.

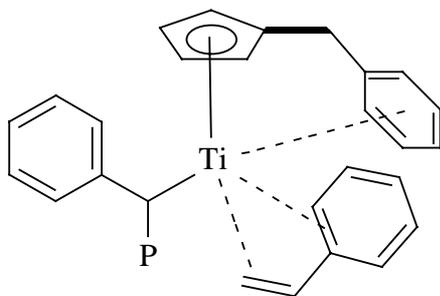


Abb. 5-1 Möglicher Übergangszustand bei der Polymerisation von Styrol mit BzCpTiCl_3

Die oben wiedergegebene mögliche Koordination des Cp-Substituenten an das Titan kann durch eine Newman-Projektion verdeutlicht werden (Abb. 5-2). Hierbei wird das Molekül entlang der Bindung zwischen dem Cp-Ring und dem Kohlenstoffatoms des Katalysatorsacers betrachtet (Bindung in Abb. 5-1 hervorgehoben). Der Cp-Ring selber wird einem C-Atom entsprechend als Punkt ohne räumliche Ausdehnung dargestellt.

Eine Koordination des Cp-Substituenten am Titan entspricht hiernach der in Abb. 5-2a dargestellten synperiplanaren (engl.: fully eclipsed) Konformation. Findet keine Koordination statt (Abb. 5-2b), sollte eine antiperiplanare (engl.: staggered) Konformation vorliegen.

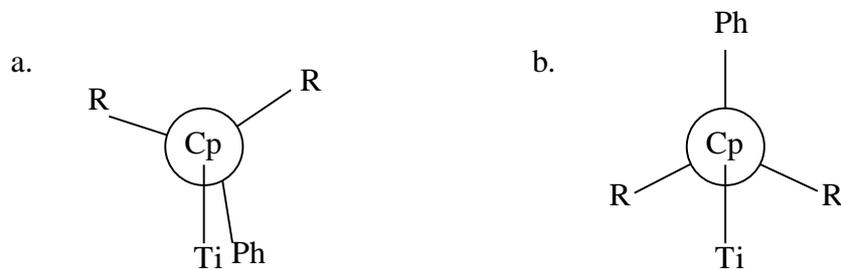


Abb. 5-2 Newman-Projektion der möglichen Konformationen der aktiven Spezies von $BzCpTiCl_3$ ($R = H$) oder $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ ($R = Me$)
a. synperiplanare Konformation, b. antiperiplanare Struktur

Für die Beeinflussung der Polymerisation durch den jeweiligen Cp-Substituenten kann es bei der synperiplanaren Konformation der aktiven Spezies zwei Möglichkeiten geben.

1. Es findet eine nur zeitweilige Koordination des Cp-Substituenten an das Titanzentrum statt.
2. Die Koordination findet permanent statt und blockiert damit eine Koordinationstelle.

Beide Fälle sollten sich anhand des Polymerisationsverhaltens des Katalysators und der daraus resultierenden Eigenschaften der Polymere verifizieren lassen.

5.2 Aktivitäten

Aktivitäten werden im allgemeinen als sogenannte „over-all“-Aktivitäten angegeben. Sie beschreiben die Aktivität des katalytischen Systems als Mittelwert über den Polymerisationszeitraum von einer Stunde. Diese Art der Aktivitätsbeschreibung sagt jedoch nichts über den Aktivitätsverlauf innerhalb einer Polymerisation aus. Im folgenden werden die „over-all“-Aktivitäten zur Vereinfachung nur „Aktivitäten“ genannt, während Aktivitäten, die die Katalysatorleistung zu einem bestimmten Zeitpunkt der Polymerisation beschreiben, als differentielle Aktivitäten bezeichnet werden.

5.2.1 Polymerisation von Styrol mit BzCpTiCl_3

BzCpTiCl_3 ist in der Lage, in Kombination mit MAO Styrol syndiotaktisch mit guten Aktivitäten zu polymerisieren.

Aus vorhergehenden Arbeiten^{50,51} ist bekannt, daß die Variation des Aluminium / Titan – Verhältnisses einen großen Einfluß auf die Polymerisationsaktivität besitzt. Zu beobachten ist dort insbesondere ein ausgeprägtes Maximum der Aktivität bei einem Al / Ti – Verhältnis von 1200. Dies ist unabhängig davon, ob die MAO- oder die Katalysatormenge verändert wird.

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Abhängigkeit der Aktivität vom Al / Ti – Verhältnis die Katalysatormenge variiert und die MAO-Menge bei 145 mg konstant belassen. Diese Methode hat den Vorteil, daß der Scavanger-Effekt bei jeder Polymerisation unverändert bleibt. Zudem ist es sinnvoll, keine großen MAO-Mengen zu verwenden, da sich Styrol mit MAO ohne zusätzlichen Katalysator aspezifisch polymerisieren läßt.

Abb. 5-3 zeigt den Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit vom Al / Ti – Verhältnis.

Bei der Styrolpolymerisation mit BzCpTiCl_3 konnte ein nur sehr schwach ausgeprägtes Aktivitätsmaximum festgestellt werden. Die Aktivität steigt bis zu einem Al / Ti – Verhältnis von etwa 2000 an. Danach fällt sie nur sehr leicht wieder ab, so daß von einem Aktivitätsplateau gesprochen werden kann. Dies unterscheidet den Katalysator BzCpTiCl_3 von den bisher bekannten Systemen.

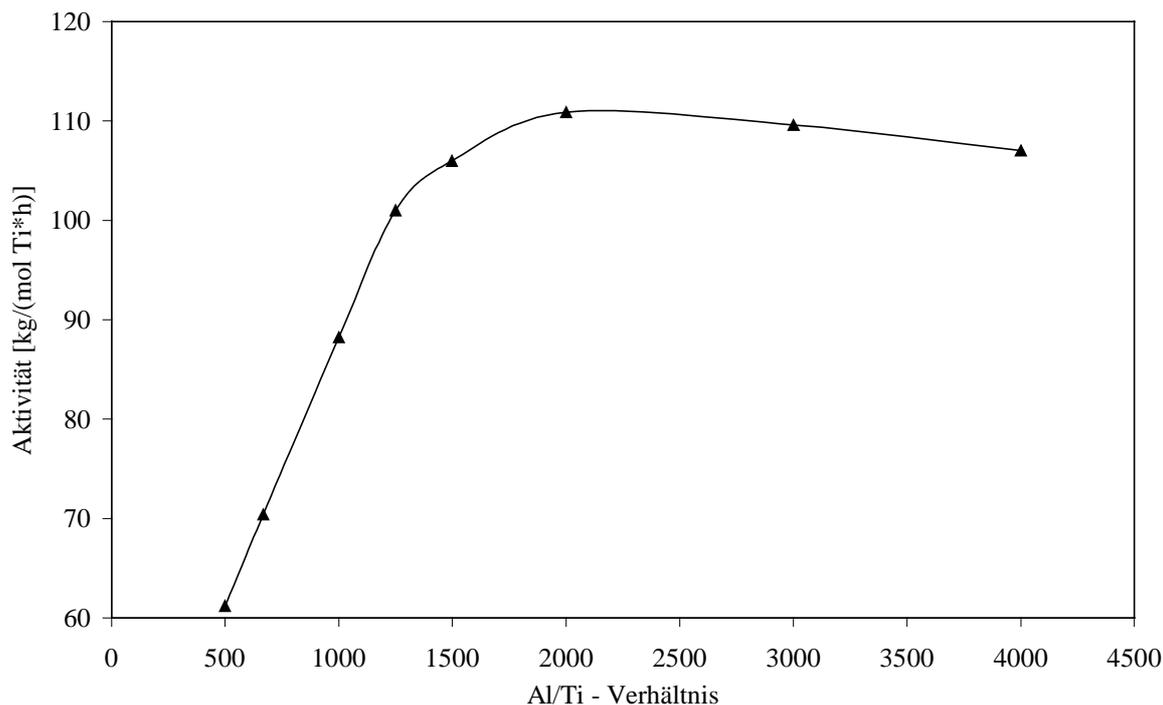


Abb. 5-3 *Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit vom Al/Ti – Verhältnis. Verwendet wurden 145 mg MAO und eine variierende Menge an Katalysator. $T_{Pol} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 25 ml Toluol, 25 ml Styrol*

Das in Abb. 5-3 beschriebene Polymerisationsverhalten kann als erster Hinweis auf eine mögliche synperiplanare Konformation des Cp-Substituenten und des Titans interpretiert werden. Unter der Annahme, das aktive Zentrum würde durch die Koordination des Cp-Substituenten besser vor dem in der Polymerisationslösung vorhandenen überschüssigen MAO abgeschirmt, könnte die Verminderung des negativen Einflusses von MAO im großen Überschuss erklärt werden.

Im Gegensatz zu der auf eine Stunde Polymerisationszeit bezogenen Aktivität eines Katalysators ermöglicht die Messung der Aktivität zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation Aussagen über das kinetische Verhalten des betrachteten Systems. Bei der Polymerisation von Gasen (z.B. Ethen oder Propen) kann eine Kinetik über das Nachsättigen des Monomers als Verbrauch aufgenommen werden. Bei der Polymerisation von Styrol kann diese Methode nicht angewandt werden.

Statt dessen wird die Bestimmung des kinetischen Verhaltens in dieser Arbeit mittels differentieller Aktivitäten durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine Methode, die die Kinetik nicht aus einer einzigen Polymerisation, sondern aus mehreren, von einander abhängigen Polymerisationen bestimmt. Bei identischen Polymerisationsbedingungen werden die Einzelpolymerisationen nach festgelegten Zeiträumen beendet. In die differentielle

Aktivität dA eines Zeitraumes Δt_{Pol} fließen dann nur die Differenzen der Polymerisationszeit t_{Pol} und der Ausbeute m von zwei aufeinander folgenden Polymerisationen ein.

$$dA = \frac{\Delta m}{n_{Ti} \cdot \Delta t_{Pol}}$$

mit n_{Ti} : Stoffmenge an in der Polymerisationslösung vorhandenem Katalysator [mol]

Abb. 5-4 zeigt die aus den differentiellen Aktivitäten folgenden Kinetiken bei Polymerisationstemperaturen von $T_{Pol} = 30 \text{ °C}$, $T_{Pol} = 50 \text{ °C}$ und $T_{Pol} = 70 \text{ °C}$ und einem Al / Ti – Verhältnis von 2000. Es kann beobachtet werden, daß sich die Kinetiken nicht von den schon bekannten Verläufen^{50,51,146} unterscheiden.

Es ist ein Aktivitätsmaximum zu erkennen, das mit steigender Polymerisationstemperatur ausgeprägter wird. Das Maximum wird innerhalb der ersten 5 Minuten erreicht.

Unter der Annahme, daß die aktive Spezies in einer synperiplanaren Konformation vorliegt und sich eine Koordination des Cp-Substituenten an das Titan ausbildet, sollte dies auf das Polymerisationszentrum stabilisierend wirken, da offene Koordinationsstellen abgesättigt werden. Wenn der durch Koordination stabilisierte Komplex polymerisationsaktiv ist, sollte die Aktivität nur sehr langsam absinken, da zu jedem Zeitpunkt viele aktive Spezies vorliegen. Dies ist aber nicht der Fall. Das hier aufgestellte Modell deutet demnach darauf hin, daß die synperiplanare Konformation des Titan-Komplexes nicht aktiv ist.

Höhere Polymerisationstemperaturen steigern die maximale differentielle Aktivität. Werden bei 30 °C $400 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ erreicht, steigt die differentielle Aktivität bei 50 °C auf einen Maximalwert von $680 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ und bei 70 °C auf $950 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$.

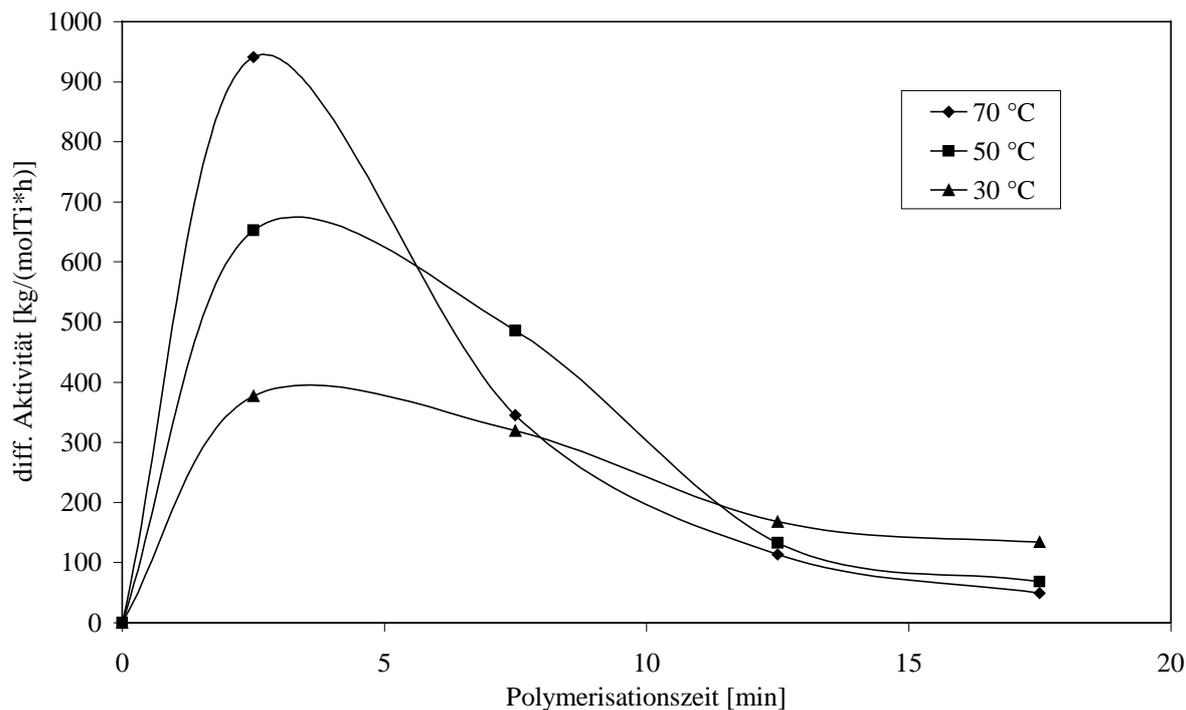


Abb. 5-4 Kinetiken der Styrol-Polymerisation mit $BzCpTiCl_3$ bei 30 °C, 50 °C und 70 °C und $Al/Ti = 2000$, 145 mg MAO

5.2.2 Polymerisation von Styrol mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$

Auch der Katalysator $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ ist in der Lage in Kombination mit MAO syndiotaktisches Polystyrol herzustellen. Vergleicht man allerdings die Aktivität der Styrolpolymerisation mit der von $BzCpTiCl_3$, so kann festgestellt werden, daß der dimethylsubstituierte Spacer einen aktivitätsmindernden Einfluß besitzt. Die Polymerisationszeit wurde auf 24 h erhöht. Bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und den für die Styrolpolymerisation mit $BzCpTiCl_3$ optimalen Bedingungen (145 mg MAO, $Al / Ti = 2000$) ergibt sich eine Aktivität von 5 kg/(mol Ti·h). Aus diesem Grunde wurde auf die systematische Untersuchung des Einflusses des Al / Ti – Verhältnisses verzichtet.

Die Aktivitätseinbußen können mit der Ligandenstruktur erklärt werden. Die freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen dem Cp und der Methylengruppe des Katalysatorsparacers, die beim Bz-Liganden noch gegeben ist, wird durch die beiden Methylgruppen eingeschränkt. Statt dessen bewirken diese die verstärkte Ausbildung einer synperiplanaren Konformation des Komplexes (s. Abb. 5-2). Eine Koordination des Ringes an das Titan sollte ein Energieminimum und damit eine relativ stabile Struktur ergeben (Abb. 5-5).

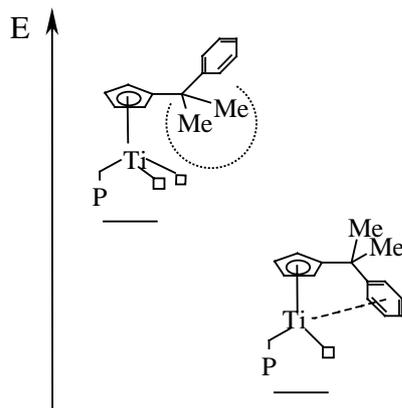


Abb. 5-5 Mögliche energetische Zustände der aktiven Spezies von $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

In diesem Fall würde sich eine Blockade einer Koordinationstelle ausbilden, durch die die Polymerisation gehemmt wird. Durch die beiden Methylgruppen sollte die Koordinationswahrscheinlichkeit des Ringes an das Titan erhöht werden, so daß sich eine Aktivitätsminderung gegenüber dem Katalysator BzCpTiCl_3 ergibt.

Abb. 5-6 zeigt eine Zusammenfassung der Polymerisationsversuche von Styrol mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$, die im folgenden beschrieben werden.

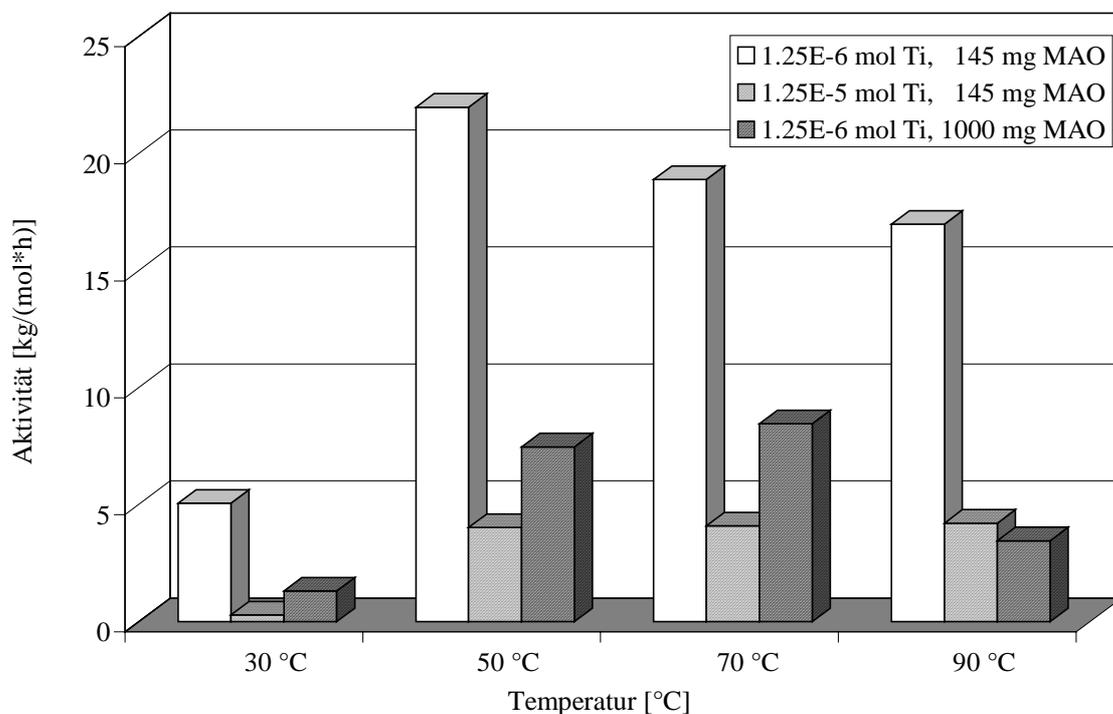


Abb. 5-6 Aktivitäten der Styrolpolymerisation mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$, 25 ml Toluol, 25 ml Styrol

Um die Ergebnisse der Polymerisationen mit denen mit BzCpTiCl_3 vergleichen zu können, wurden die dort genannten Bedingungen beibehalten. Zusätzlich wurden dieselben Polymerisationen mit einer um das zehnfache erhöhten Katalysatormenge durchgeführt, um größere Ausbeuten zu erhalten. Um herauszufinden, ob sich große MAO-Mengen auf die Koordination des Cp-Substituenten auswirken, wurde in weiteren Versuchen die MAO-Menge auf 1 g pro Polymerisation erhöht ($\text{Al} / \text{Ti} = 14000$). Das sich hierbei bildende ataktische Polystyrol wurde durch Auswaschen mit Toluol von der syndiotaktischen Fraktion getrennt.

Wie Abb. 5-6 entnommen werden kann, läßt sich die Aktivität bei der Verwendung von vergleichbaren Katalysator- und MAO-Mengen von $5 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ auf $22 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhen, bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die Aktivität wieder auf $17.0 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ ab.

Bei der Verwendung der zehnfachen Katalysatormenge läßt sich die Aktivität bei einer Polymerisationstemperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ von $4 \text{ kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ nicht überschreiten. Bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich nur marginale Veränderungen feststellen. Dies steht im Einklang mit in der Literatur vorhandenen Daten.¹⁵⁷

Kommt ein großer Überschuß von MAO zum Einsatz, so sinkt die Aktivität im Vergleich zu einem kleineren Überschuß an MAO ab. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten des Katalysatorsystems $\text{BzCpTiCl}_3 / \text{MAO}$ bei dem bei größeren Al / Ti – Verhältnissen ab 2000 eine leichte Aktivitätsabnahme zu erkennen war.

5.2.3 Aktivitätsvergleiche

Eine Einordnung nach Katalysatoraktivitäten wurde bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Es wurde ein Polymerisationszeitraum von 20 min betrachtet. Die Polymerisationszeiten mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ betragen 24 h.

Abb. 5-7 zeigt die Aktivitäten der beiden in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren im Vergleich zu den methylsubstituierten Halbsandwichverbindungen MeCpTiCl_3 und Cp^*TiCl_3 . Es ist zu erkennen, daß die Aktivitäten des BzCpTiCl_3 zwischen denen des monomethylierten (MeCpTiCl_3) und des pentamethylierten Katalysators Cp^*TiCl_3 liegen. Mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ lassen sich deutlich geringere Aktivitäten erzeugen.

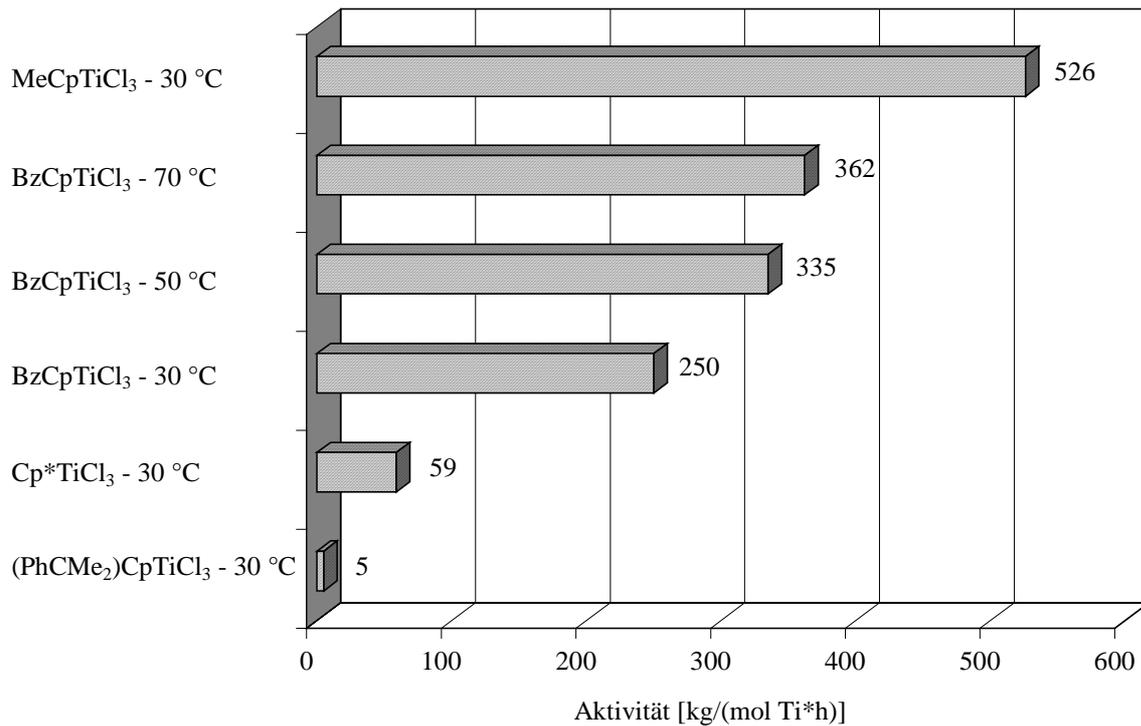


Abb. 5-7 Einordnung der Katalysatoren nach ihrer Aktivität. 25 ml Styrol, 25 ml Toluol, 145 mg MAO, Al / Ti = 2000, $t_{pol} = 20 \text{ min}$, $t_{pol}((PhCMe_2)CpTiCl_3) = 24 \text{ h}$

Interessant ist hierbei insbesondere der Vergleich zwischen MeCpTiCl₃ und BzCpTiCl₃. Wenn die Benzyl-Gruppe nicht koordinieren, also eine antiperiplanare Konformation vorliegen würde (s. Abb. 5-2), ähnelt die dann existierende Struktur vom sterischen Anspruch her der des monomethylierten Katalysators (Abb. 5-8). Es sollten sich aus diesem Grunde ähnliche Aktivitäten finden lassen. Dies ist aber, wie Abb. 5-7 zeigt, nicht der Fall. Der monomethylierte Katalysator ist aktiver als der benzylsubstituierte. Das ausschließliche Vorliegen einer antiperiplanaren Konformation scheint damit unwahrscheinlicher, eine sich verändernde Konformation von antiperiplanar bis synperiplanar dagegen wahrscheinlicher zu sein.

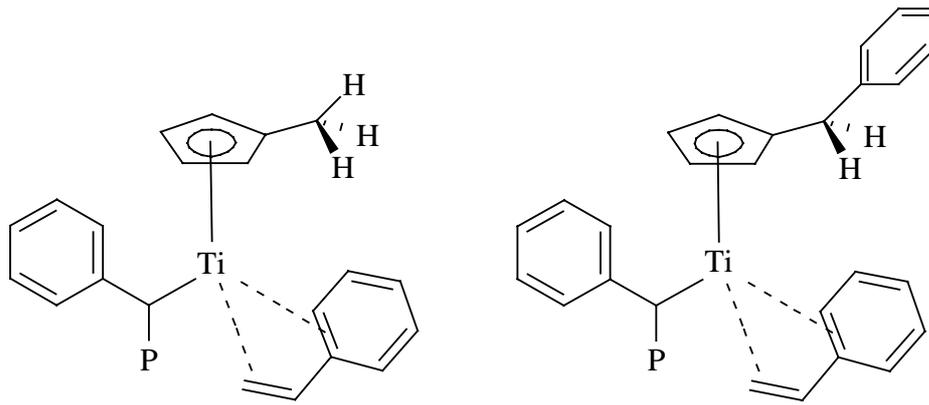


Abb. 5-8 Aktive Spezies des Katalysators MeCpTiCl_3 und hypothetische antiperiplanare Konformation der aktiven Spezies des Katalysators BzCpTiCl_3 ohne Koordination des Cp-Substituenten

5.3 Eigenschaften der Polymere

5.3.1 Thermisches Verhalten

5.3.1.1 BzCpTiCl_3

Zur Charakterisierung der erhaltenen Polymere gehört die Untersuchung des thermischen Verhaltens. Tab. 5-1 zeigt die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der Polystyrolproben, die mit BzCpTiCl_3 hergestellt wurden. Aus verschiedenen Modifikationen resultierende zweite und dritte Schmelzpunkte werden hierbei in Klammern angegeben.

Zunächst kann festgestellt werden, daß sowohl das Al / Ti – Verhältnis als auch die Polymerisationszeit keinen Einfluß auf den Schmelzpunkt oder die Glasübergangstemperatur haben. Lediglich die steigende Polymerisationstemperatur bewirkt ein Absinken des Schmelzpunktes ausgehend von 269 °C bei $T_{\text{Pol}} = 30$ °C auf 262 °C bei $T_{\text{Pol}} = 70$ °C. Zur Verdeutlichung wurde nur der Verlauf des höchsten Schmelzpunktes im Text wiedergegeben. Tab. 5-1 kann aber entnommen werden, daß auch die zweiten Schmelzpunkte bei steigender Polymerisationstemperatur sinken.

Die Glasübergangstemperaturen zeigen sich ebenfalls unabhängig vom Al / Ti – Verhältnis und von der Polymerisationszeit. Auch die Variation der Polymerisationstemperatur bewirkt keine signifikante Änderung der Glasübergangstemperatur.

Tab. 5-1 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen von mit $BzCpTiCl_3$ hergestellten sPS-Proben

Run	Zeit [min]	T_{Pol} [°C]	Al / Ti	T_g [°C]	T_m^a [°C]
1	60	30	750	101	269 (260 / 255)
2	60	30	2000	100	269 (258 / 255)
3	60	30	4000	101	269 (256) ^b
4	10	30	2000	100	267 (255)
5	20	30	2000	100	267 (259 / 255)
6	60	30	2000	100	267 (259 / 256)
7	20	50	2000	100	266 (258)
8	20	70	2000	97	262 (247)

^a zweiter und dritter Schmelzpunkt in Klammern

^b Das Thermogramm von run 3 beinhaltet neben zwei Schmelzpunkten eine weitere Schulter, die nicht ausgewertet werden konnte.

Das Vorhandensein von mehreren Schmelzpunkten bei syndiotaktischem Polystyrol ist literaturbekannt.^{50,90,91} In den meisten Fällen werden zwei Schmelzpunkte gefunden. Polystyrole, die mit $BzCpTiCl_3$ hergestellt wurden, weisen in der Regel drei Schmelzpunkte auf. Zusätzliche Schmelzpunkte können grundsätzlich auch von einem zweiten Polymer stammen, das gleichzeitig mit dem Hauptpolymer gebildet wurde. In diesem Fall liegt eine zweite, katalytisch aktive Spezies in der Polymerisationslösung vor. Um auszuschließen, daß es sich um das Produkt einer zweiten aktiven Spezies handelt, wurde auch der erste Aufheizvorgang der jeweiligen DSC-Messung betrachtet. Abb. 5-9 zeigt beispielhaft ein Thermogramm einer mit $BzCpTiCl_3$ hergestellten Polystyrol-Probe. Es ist zu beobachten, daß im ersten Aufheizvorgang nur ein Schmelzpunkt existiert. Der dritte Schmelzpunkt ist also eine Materialeigenschaft und resultiert nicht aus potentiellen Verunreinigungen des Katalysators. Diese Interpretation wird gestützt durch die im nächsten Kapitel beschriebenen GPC-Messungen, die eine monomodale Verteilung mit der Polydispersität von 2 für jede sPS-Probe zeigen.

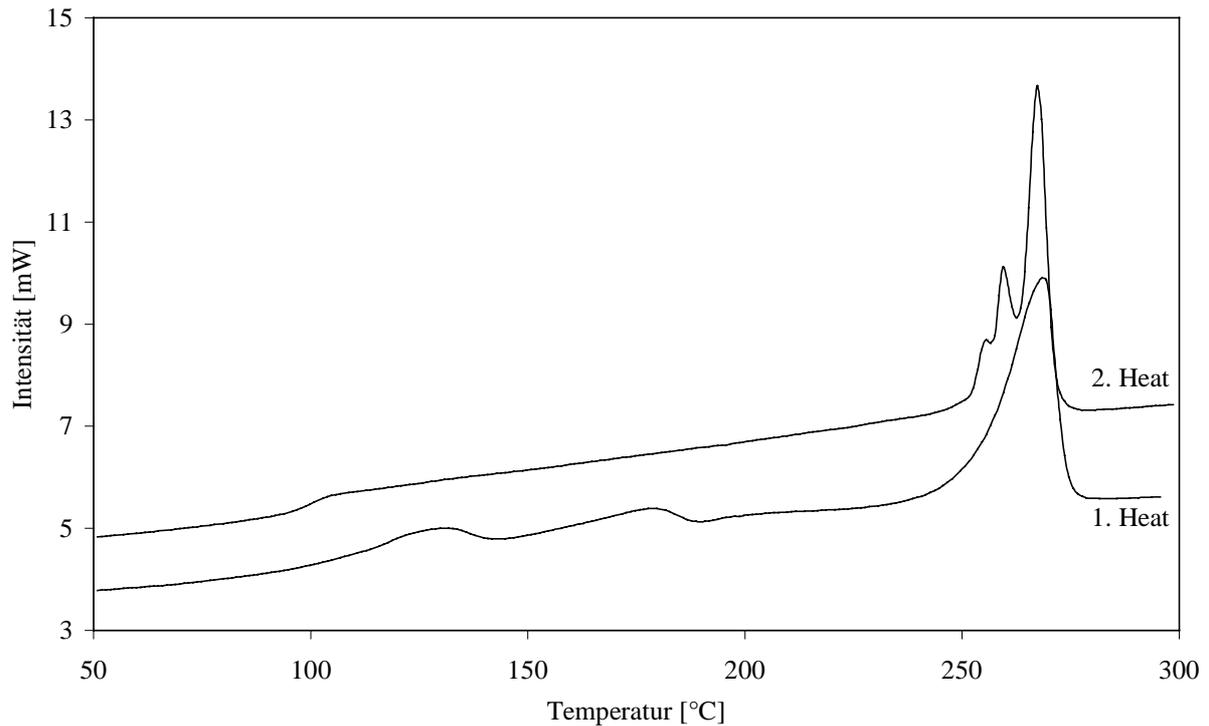


Abb. 5-9 Thermogramm einer mit $BzCpTiCl_3$ hergestellten sPS-Probe.

Um die Ursache für den dritten Schmelzpunkt zu finden, wurden die mit $BzCpTiCl_3$ hergestellten Proben einer Röntgenweitwinkelanalyse unterzogen und mit einer mit dem am Cp-Ring unsubstituierten Katalysator $CpTiCl_3$ hergestellten Probe verglichen. Abb. 5-10 zeigt die WAXS-Spektren der beiden mit den unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Polystyrole. Es kann beobachtet werden, daß beide Polymere in einer α -Modifikation kristallisieren. Anhand der vorhandenen WAXS-Daten konnte kein Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt werden. Ein Unterschied in der Kristallstruktur konnte somit nicht gefunden werden. Trotzdem ist nicht auszuschließen, daß das mit $BzCpTiCl_3$ hergestellte Polystyrol auch in anderen Modifikationen als die Vergleichsprobe kristallisiert. Für zukünftige Untersuchungen sollten WAXS-Spektren daher mit einer deutlich längeren Aquisitionszeit aufgenommen werden, um das Verschwinden von Kristallreflexen im Rauschen zu unterbinden.

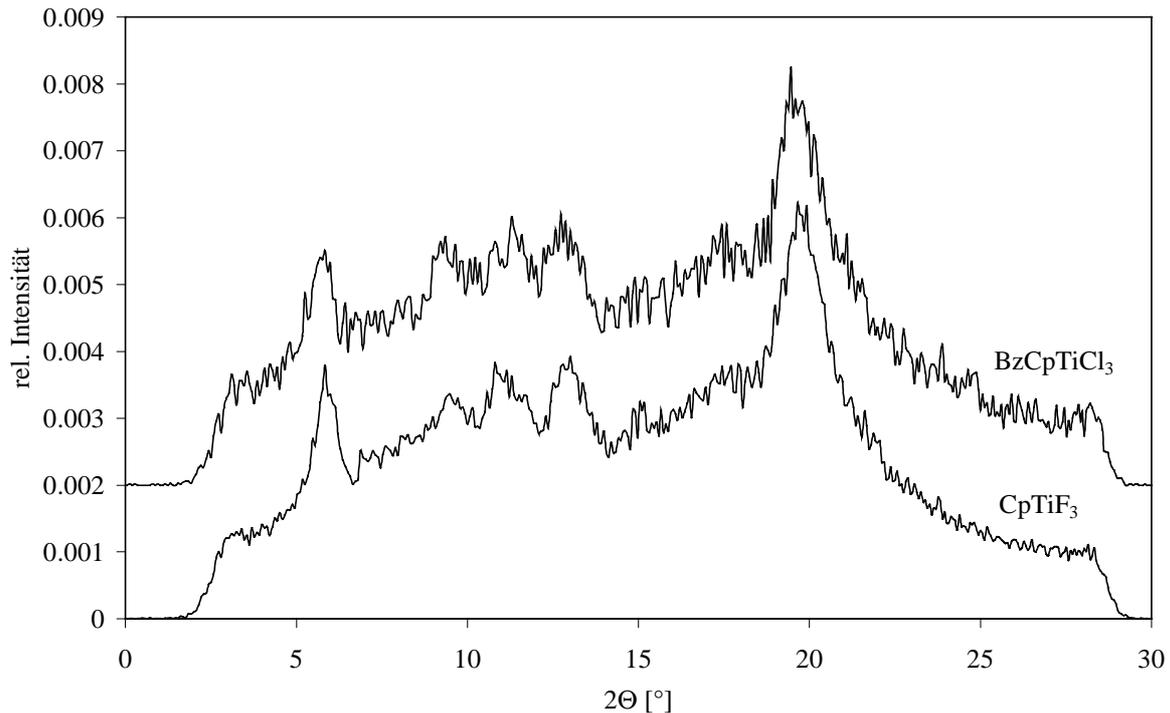


Abb. 5-10 Vergleich der Röntgenweitwinkelspektren zweier Polystyrolproben, die mit BzCpTiCl_3 bzw. mit CpTiCl_3 hergestellt wurden.

5.3.1.2 $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

Im Vergleich zu den mit BzCpTiCl_3 hergestellten sPS-Proben zeigt syndiotaktisches Polystyrol, das mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ produziert wurde, nur zwei Schmelzpunkte und damit ein für sPS normales Schmelzverhalten.

Tab. 5-2 zeigt die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ hergestellten sPS-Proben. Der Schmelzpunkt von bei 30 °C Polymerisationstemperatur hergestellten Polymeren liegt mit 267 °C etwas niedriger verglichen mit sPS-Proben, die mit BzCpTiCl_3 hergestellt wurden.

Um den vorhandenen Trend eindeutiger beschreiben zu können, werden im folgenden Text nur die höchsten Schmelzpunkte genannt. Diese stehen stellvertretend für alle Schmelzpunkte, die eine Polymerprobe aufweist. Ein mit ihnen beschriebener Trend findet sich auch bei der Betrachtung der weiteren Schmelzpunkte wieder.

Die Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ist nicht so stark ausgeprägt, wie dies bei den anderen sPS-Proben, hergestellt mit BzCpTiCl_3 , der Fall ist. So läßt sich bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur um 20 °C auf 50 °C kein signifikanter Unterschied

feststellen. Erst bei Proben, die bei 70 °C hergestellt wurden, läßt sich eine Abnahme des Schmelzpunktes um 3 °C erkennen. sPS-Proben, die bei 90 °C produziert wurden, weisen einen Schmelzpunkt von 261 °C auf.

Wird die Katalysatormenge um das zehnfache erhöht, so läßt sich ein Absinken des Schmelzpunktes beobachten. Dies ist zwar nicht so ausgeprägt, steht aber im Einklang mit den Ergebnissen der Styrol-Polymerisation mit heterogenisierten Katalysatoren⁵⁴, bei der ähnliche Katalysatormengen eingesetzt wurden.

Gegenüber der Erhöhung der Katalysatormenge hat der Einsatz eines großen Überschusses an MAO keinen signifikanten Einfluß auf die Schmelztemperatur des Polymers.

Die Glasübergangstemperaturen lassen sich nur schwer detektieren, sollten aber im Bereich von 100 °C liegen, wie dies die tabellierten Werte und alle Erfahrungswerte der Literatur⁶⁹ zeigen.

Tab. 5-2 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen von mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ hergestelltem sPS, $t_{Pol} = 24 h$

Run	T_{Pol} [°C]	m(MAO) [g]	n($(PhCMe_2)CpTiCl_3$) [10^{-6} mol]	Al / Ti	T_g [°C]	T_m^a [°C]
10	30	0.145	1.25	2000	n.d.	267 ^b
11	30	0.145	12.50	200	n.d.	263 (248)
12	30	1.000	1.25	14000	n.d.	268 (261)
13	50	0.145	1.25	2000	101	268 (258)
14	70	0.145	1.25	2000	n.d.	265 (258)
15	90	0.145	1.25	2000	101	261 (247)

^a zweiter und dritter Schmelzpunkt in Klammern

^b Das Thermogramm von run 10 beinhaltet eine Schulter, die nicht ausgewertet werden konnte.

5.3.2 Molmassen

5.3.2.1 BzCpTiCl₃

Polystyrol, das mit anderen substituierten und nicht-substituierten Cyclopentadienyltitan- oder mit Indenyltitan- Katalysatoren hergestellt wurde weist eine Molmasse zwischen 200000 g/mol und 400000 g/mol auf.^{51,158} Das mit BzCpTiCl₃ hergestellte Polystyrol dagegen ist deutlich niedermolekularer. Es läßt sich eine Masse von etwa 60000 g/mol bestimmen ($T_{\text{Pol}} = 30\text{ °C}$, Al / Ti = 2000).

Tab. 5-3 zeigt sowohl die durch Viskosimetrie bestimmten Molmassen der sPS-Proben als auch die in der GPC ermittelten Polydispersitäten M_n / M_w .

Tab. 5-3 Molmassen und Polydispersitäten der mit BzCpTiCl₃ hergestellten Polystyrole

Run	t_{Pol} [min]	T_{Pol} [°C]	Al / Ti	M_{η} [g/mol]	M_n / M_w
1	60	30	750	85000	2.0
2	60	30	2000	63000	2.0
3	60	30	4000	54000	2.0
4	10	30	2000	69000	2.1
5	20	30	2000	65000	2.0
6	60	30	2000	64000	2.0
7	20	50	2000	67000	2.1
8	20	70	2000	79000	2.1

Die relativ geringen Massen können durch die Struktur des Cp-Liganden erklärt werden. In dem Moment, in dem der Bz-Ligand an das Titan koordiniert, wird eine Koordinationsstelle für das eintretende Styrol für eine gewisse Zeitspanne blockiert. Während dieser Zeit kann die Kette nicht weiter wachsen. Die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit bleibt aber konstant, so daß sich relativ gesehen die Abbruchgeschwindigkeit gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit vergrößert. Die Folge hieraus sind geringe Molmassen. Die Bestimmung der Molmassen ist damit ein wichtiger Hinweis darauf, daß es während der Polymerisation zu einer Koordination des Cp-Substituenten kommen könnte.

Tab. 5-3 zeigt die Molmassen der mit BzCpTiCl_3 hergestellten Polystyrole. Normalerweise erniedrigt eine steigende Polymerisationstemperatur die Molmasse des resultierenden Polymers.¹⁴⁶ Im Falle des Katalysators BzCpTiCl_3 kann eine Abnahme der Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur nicht beobachtet werden. Auch hierfür kann eine mögliche Koordination des Cp-Substituenten eine Erklärung bieten. Je höher die Polymerisationstemperatur ist, desto eher verändert sich die Konformation der aktiven Spezies. Andere Konformationen als die antiperiplanare werden wahrscheinlicher, so daß das Verhältnis von Kettenabbruchgeschwindigkeit zu Kettenwachstumsgeschwindigkeit kleiner wird und neben der temperaturbedingten Abnahme der Molmasse auch ein die Molmasse vergrößernder Effekt auftritt. Die sich mit der Polymerisationstemperatur kaum verändernde Molmasse der Polystyrole, die mit BzCpTiCl_3 hergestellt wurden, könnte dadurch erklärt werden, daß beide gegenläufige Effekte die Molmasse in der selben Größenordnung beeinflussen.

Steigt das Al / Ti – Verhältnis an, so verringert sich resultierend aus dem höheren Überschuß an MAO die Molmasse der Polymere von 85000 g/mol bei einem Al / Ti – Verhältnis von 750 auf 54000 g/mol bei einem Al / Ti – Verhältnis von 4000. Die Polymerisationszeit hat im untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Molmassen der Polystyrole.

Alle durch gelpermeationschromatographische Untersuchungen vermessene Polystyrole sind monomodal. Die Polydispersitäten der Polymerproben von 2.0 bis 2.1 verdeutlichen das Vorhandensein nur einer polymerisationsaktiven Spezies.

Wie schon beschrieben kann die Existenz des dritten Schmelzpunktes durch die enge Molmassenverteilung als Materialeigenschaft bestätigt werden. Würden weitere polymerisationsaktive Zentren in der Polymerisationslösung vorhanden sein, käme es zu breiten, multimodalen Verteilungen.

5.3.2.2 $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

Wie Tab. 5-4 zeigt, weisen auch die Proben, die mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ hergestellt wurden, eine im Vergleich zu den bisher bekannten Polystyrolen geringere Molmasse auf. Zudem kann beobachtet werden, daß die Molmassen mit 38000 g/mol bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und einem Al / Ti – Verhältnis von 2000 nochmals

tiefer liegen als die der Polymere, die mit BzCpTiCl_3 hergestellt wurden (64000 g/mol bei $T_{\text{Pol}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Al} / \text{Ti} = 2000$). Die Methylgruppen des Katalysatorsacers von $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ sollten eine Bevorzugung der synperiplanaren Konformation des Cp-Substituenten und des Titans bewirken. Dies würde bedeuten, daß sich die Koordinationswahrscheinlichkeit des Cp-Substituenten bei $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ im Vergleich zu BzCpTiCl_3 erhöht. Hieraus würde eine weiter verringerte Wachstumsgeschwindigkeit und eine weiterhin unbeeinflusste Kettenabbruchgeschwindigkeit resultieren, was die nochmals reduzierten Molmassen erklären würde.

Tab. 5-4 zeigt zudem, daß sowohl die deutliche Vergrößerung der Katalysator- als auch der MAO-Menge die Molmasse der Polymere verringert. Die Verringerung der Molmasse durch hohe Katalysatormengen ist aus der Oligomerisation von Olefinen bekannt.¹⁵⁹ Hohe Überschüsse an MAO beeinflussen die Molmassen der Polymere und damit die Konformation der aktiven Spezies nicht.

Ein Einfluß der Temperatur konnte nicht gefunden werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Styrolpolymerisation mit BzCpTiCl_3 .

Tab. 5-4 Molmassen und Polydispersitäten der mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ hergestellten Polystyrole

Run	T_{Pol} [$^\circ\text{C}$]	m(MAO) [g]	n($(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$) [10^{-6} mol]	Al / Ti	M_n [g/mol]
10	30	0.145	1.25	2000	38000
12	30	0.145	12.50	200	26000
13	30	1.000	1.25	14000	20000
14	50	0.145	1.25	2000	49000
15	70	0.145	1.25	2000	40000
16	90	0.145	1.25	2000	46000

6 Polymerisation von 1,3-Butadien

6.1 Allgemeines

Für die Butadienpolymerisation eignen sich wie im Falle der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol Halbsandwichkomplexe des Titans. Die Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ und die Analytik der mit ihnen hergestellten Polymere bei der Styrolpolymerisation zeigt, daß die Polymerisation durch die Wahl des Substituenten am Cp-Ring beeinflußt werden kann. Dies verspricht sowohl für die Homopolymerisation von 1,3-Butadien als auch für die Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol interessante Erkenntnisse.

Für die Homopolymerisation von 1,3-Butadien wäre insbesondere die Variation der Mikrostruktur durch eine Koordination der Cp-Substituenten am Titan oder die bei der Polymerisation von Styrol beobachtete Reduktion der Molmasse wünschenswert.

Eine zu beobachtende oder auch nicht zu beobachtende Koordination der Cp-Substituenten an das Titan während der Polymerisation läßt wichtige Erkenntnisse bezüglich einer Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien mit Halbtitanocenen erwarten.

6.2 Aktivitäten

6.2.1 Polymerisation von 1,3-Butadien mit BzCpTiCl_3

BzCpTiCl_3 ist in Kombination mit MAO in der Lage 1,3-Butadien mit sehr guten Aktivitäten zu polymerisieren.

Aus früheren Arbeiten⁵¹ ist bekannt, daß die Polymerisationszeit und das Al / Ti-Verhältnis einen großen Einfluß auf die differentielle Aktivität und die Aktivität haben.

In Anlehnung an die Untersuchungen der Polymerisation von Styrol wurde deshalb die Abhängigkeit der Aktivität vom Al / Ti – Verhältnis durch Variation der Katalysatormenge

und das kinetische Verhalten des Katalysators durch Variation der Polymerisationszeit ermittelt.

Die Untersuchung des kinetischen Verhaltens des Katalysators BzCpTiCl_3 erfolgte mit der gleichen Methode, wie diese bei der Homopolymerisation von Styrol beschrieben wurde. Generell wurde eine Menge von 10 g 1,3-Butadien in den Reaktor gegeben.

Abb. 6-1 zeigt die Abhängigkeit der Aktivität vom Al / Ti – Verhältnis. Es ist zu beobachten, daß sich ein Maximum bei einem Al / Ti – Verhältnis von 1000 ausbildet. Dies unterscheidet das Verhalten des Katalysators BzCpTiCl_3 bei der Polymerisation von 1,3-Butadien von dem bei der Polymerisation von Styrol. Die Abschirmung des Titanzentrum scheint anders als beim Styrol nicht vorhanden sein.

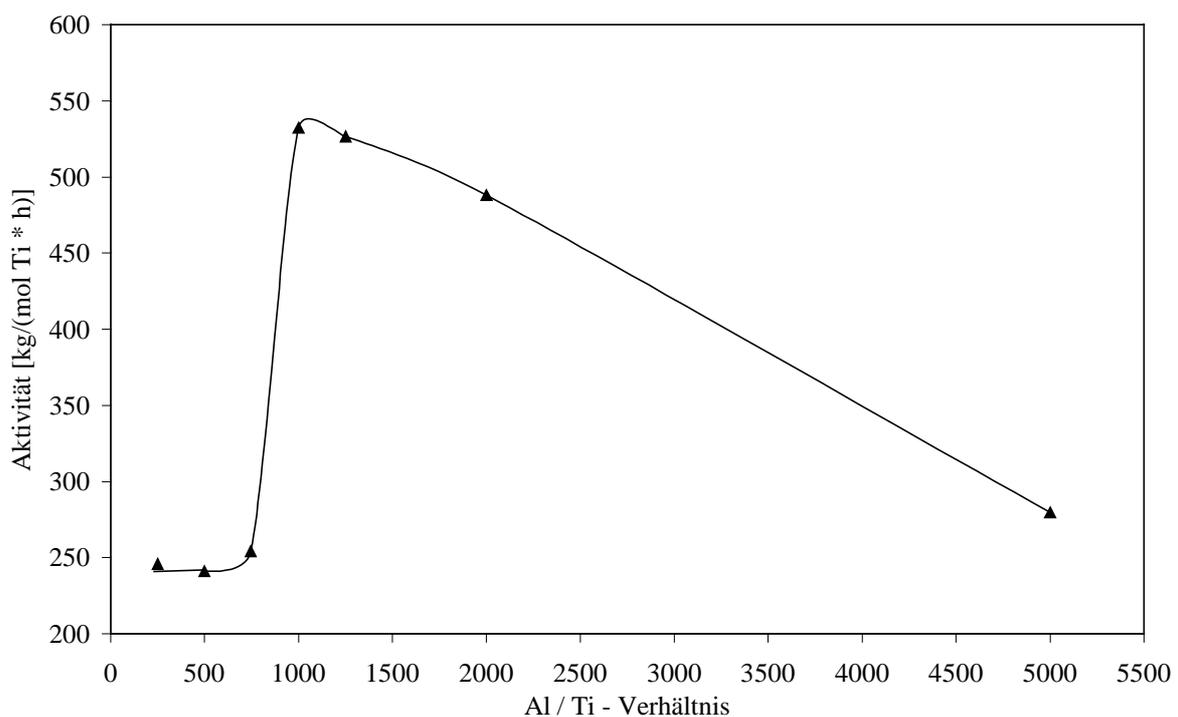


Abb. 6-1 Aktivitätsverlauf der Butadien-Polymerisation mit BzCpTiCl_3 in Abhängigkeit vom Al / Ti – Verhältnis. 290 mg MAO, $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$

Abb. 6-2 zeigt die aus den differentiellen Aktivitäten folgenden Kinetiken bei Polymerisationstemperaturen von $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Al / Ti – Verhältnis von 1000.

Der Verlauf der Kinetiken unterscheidet sich nicht von den schon bekannten Verläufen früherer Systeme.^{51,160} Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 30 °C auf 70 °C bewirkt eine Steigerung der maximalen differentiellen Aktivität von 670 kg/(mol Ti · h) auf 2270 kg/(mol Ti · h).

Das Aktivitätsmaximum wird mit steigender Polymerisationstemperatur ausgeprägter und früher erreicht. Auch hier ist der Cp-Substituent nicht in der Lage, die aktive Spezies über einen längeren Zeitraum zu stabilisieren.

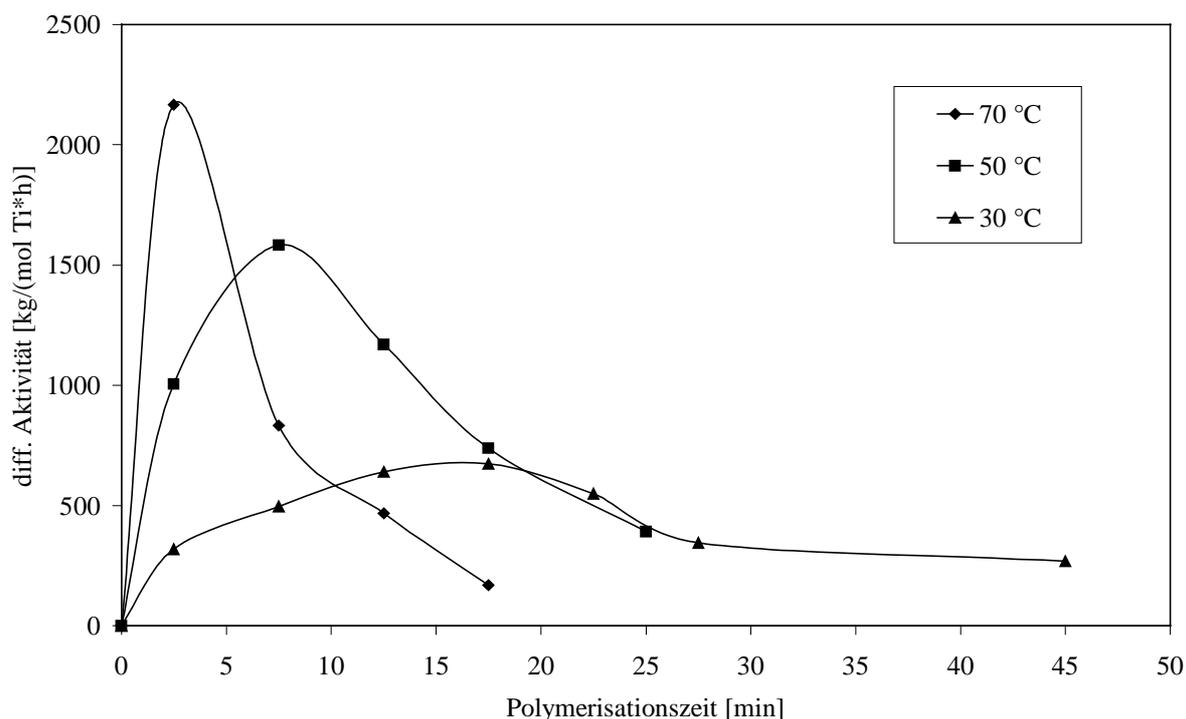


Abb. 6-2 Kinetiken der 1,3-Butadien-Polymerisation mit $BzCpTiCl_3$ bei 30 °C, 50 °C und 70 °C und $Al/Ti = 1000$, $n(Ti) = 1.25 \cdot 10^{-6}$ mol.

6.2.2 Polymerisation von 1,3-Butadien mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$

Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $BzCpTiCl_3$ scheint keine Koordination des Cp-Substituenten stattzufinden. In diesem Fall muß die aktive Spezies während der Polymerisation in einer antiperiplanaren Konformation vorliegen (s. Abb. 5-2b). Es liegt nahe zu versuchen, die synperiplanare Konformation durch die Substitution des Spacers mit zwei Methylgruppen zu begünstigen.

Entsprechend der vorher beschriebenen Polymerisationen wurde auch das Verhalten des Katalysators $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ bezüglich der Polymerisation von 1,3-Butadien untersucht. So

wurden unter gleichen Bedingungen wie bei den Polymerisationen mit BzCpTiCl_3 die Auswirkungen des variierenden Al / Ti – Verhältnisses auf die Aktivität und die Kinetiken bei verschiedenen Temperaturen analysiert.

Abb. 6-3 zeigt die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivitäten vom Al / Ti – Verhältnis. Anders als bei der Butadienpolymerisation mit BzCpTiCl_3 bildet sich kein Maximum der Aktivität heraus, sondern ein Aktivitätsplateau.

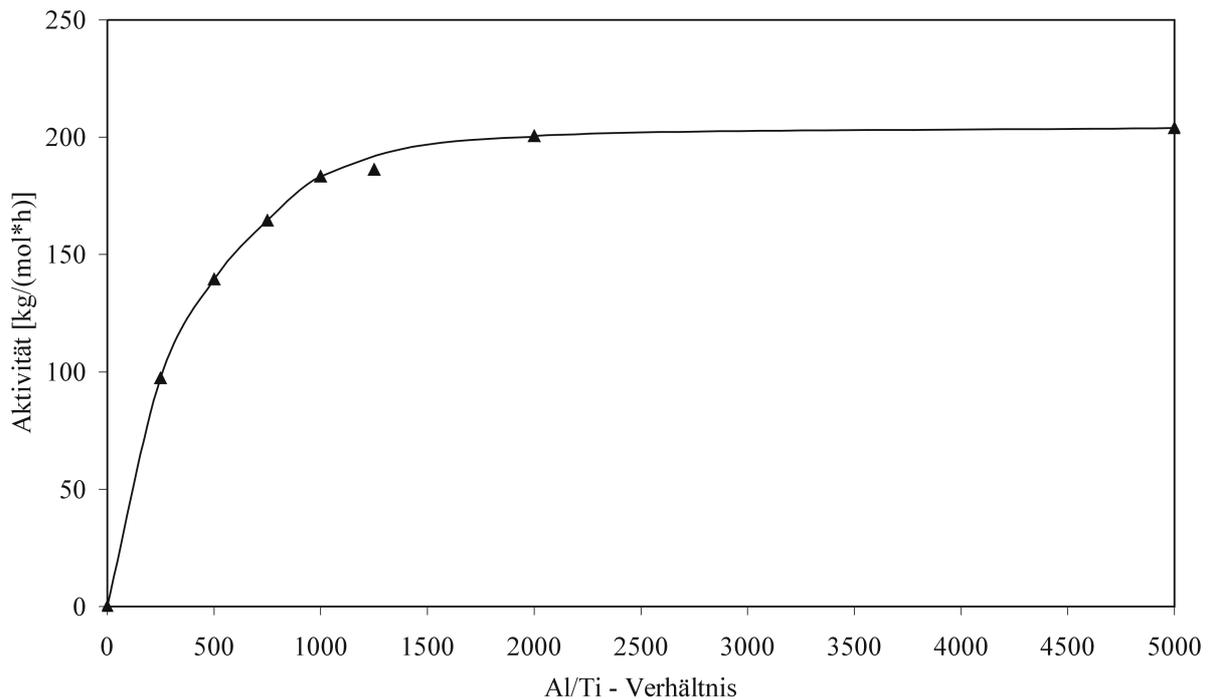


Abb. 6-3 Aktivitätsverlauf der Butadien-Polymerisation mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ in Abhängigkeit vom Al / Ti – Verhältnis. 290 mg MAO, $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$

Diese Unempfindlichkeit gegen hohe Überschüsse an MAO spricht für eine Abschirmung des Katalysatorzentrums, für die es bei dem Katalysator $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ allerdings zwei Möglichkeiten gibt, die Abb. 6-4 verdeutlicht. Sowohl durch die potentielle Koordination des Ph-Ringes an das Titan als auch durch eine rein sterische Abschirmung der in den Polymerisationsraum hineinragenden Methylgruppen kann das Katalysatorzentrum einen Schutz vor einem großen Überschuß an MAO erhalten.

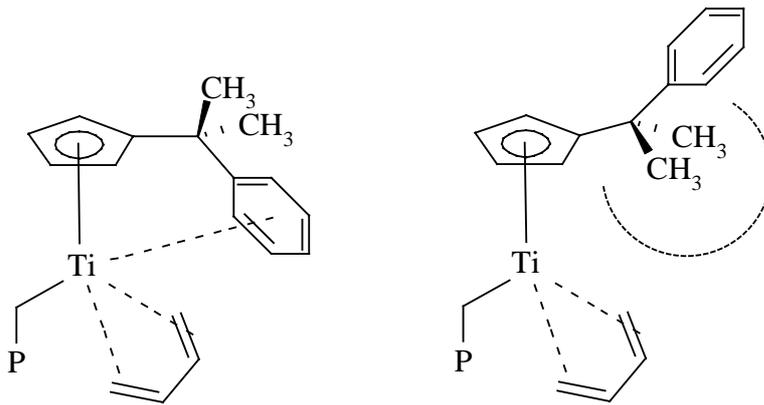


Abb. 6-4 Mögliche Abschirmungen des Katalysatorzentrums bei der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$

Abb. 6-5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Aktivitäten. Die Kinetiken wurden bei Polymerisationstemperaturen von $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Al / Ti – Verhältnis von 1000 aufgenommen und zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf zu den schon bekannten Kinetiken. Im Falle der Butadienpolymerisation würde eine Koordination des Cp-Substituenten nicht zu einer Blockade des Katalysators führen, da auch ein nur über eine Doppelbindung koordinierendes 1,3-Butadien in eine Polymerkette eingebaut werden kann (s. Abb. 2-16). Somit könnte eine Koordination des Cp-Substituenten den Verlauf der Kinetik verändern. Dies könnte dann im Umkehrschluß als Hinweis auf eine mögliche Koordination des Cp-Substituenten dienen. Da die Kinetiken sich von denen schon erforschter Systeme aber nicht unterscheiden, scheint der Cp-Substituent in antiperiplanarer Konformation zum Katalysatorzentrum zu stehen. In diesem Fall würden die beiden Methylgruppen in den Polymerisationsraum hineinragen und dort eine sterische Hinderung der Polymerisation darstellen.

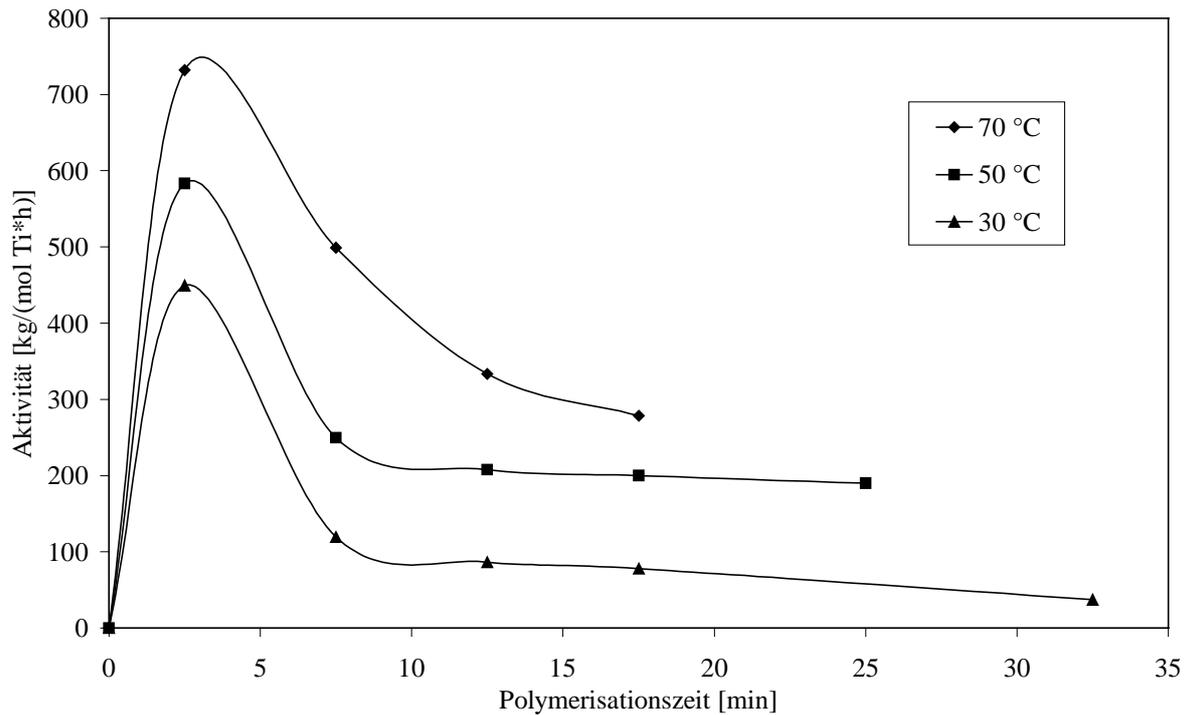


Abb. 6-5 Kinetiken der 1,3-Butadien-Polymerisation mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ bei 30 °C, 50 °C und 70 °C und $\text{Al/Ti} = 1000$, $n(\text{Ti}) = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Bei der Betrachtung von Abb. 6-5 fällt auf, daß bei der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ der stationäre Zustand der Polymerisation auch bei der niedrigen Temperatur von 30 °C sehr schnell erreicht wird. Im folgenden wird versucht, diese Beobachtung anhand bekannter Modelle zu erklären.

Mülhaupt und Fischer^{157,161} stellen das Zustandekommen des stationären Zustandes bei der Polymerisation mit Metallocenen als eine Folge von reversiblen und irreversiblen Prozessen dar. Abb. 6-6 stellt diesen Zusammenhang übertragen auf die Katalyse mit Halbtitanocenen dar.

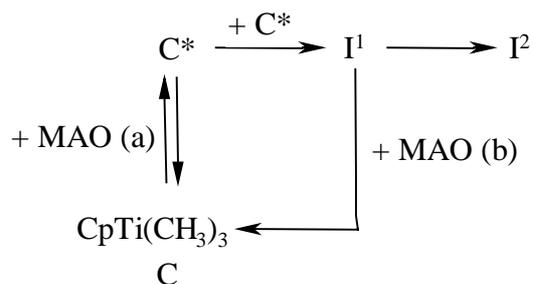


Abb. 6-6 Aktivierung, Deaktivierung und Regeneration der aktiven Spezies durch MAO sowie Bildung des stationären Zustandes,¹⁵⁷ C = methylierter Katalysator, C* = aktive Spezies, I¹ = regenerierbare inaktive Spezies, I² = nicht-regenerierbare inaktive Spezies

Ausgehend von einem Alkyl-Titan-Komplex C wird hierbei in einem schnellen und reversiblen Schritt (a) mit Hilfe von MAO eine aktive Spezies C* gebildet. Diese kann in einem langsamen, irreversiblen Schritt in die zwar polymerisationsinaktive, aber reaktive Spezies I¹ übergehen, die wiederum mit Hilfe von MAO über einen Zwischenschritt (b) zurück zu C* umgewandelt werden kann. In Konkurrenz dazu kann aus I¹ auch die inaktive Spezies I² werden, die nicht wieder zu regenerieren ist. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn sich der Kreislauf der Schritte (a) und (b) im Gleichgewicht befindet, d.h., gleich viele inaktive Spezies I¹ wieder aktiviert wie aktive Spezies C* deaktiviert werden.

Ist der Regenerationsschritt (b) I¹ → C* schnell, so bleibt die Aktivität des Systems auf einem hohen Level und fällt nur langsam ab. In diesem Fall existieren zu jedem Zeitpunkt viele aktive Spezies C*, weil annähernd alle inaktiven Spezies I¹ sofort wieder aktiviert werden. Der stationäre Zustand wird somit nur langsam erreicht. Ist dagegen der Regenerationsschritt (b) I¹ → C* langsam, fällt die Aktivität schnell ab, bis so viele inaktive Spezies I¹ vorhanden sind, daß ihre Anzahl ausreicht, um die hier langsame Regenerierung (b) auszugleichen. In diesem Fall existieren also am Anfang der Polymerisation viele und dann schnell weniger aktive Zentren. Der stationäre Zustand wird somit schnell erreicht.

Die Polymerisation mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ scheint dem zuletzt beschriebenen Zusammenhang zu folgen. Eine nur langsam mögliche Reaktivierung der inaktiven Form I¹ von (PhCMe₂)CpTiCl₃ bedeutet, daß I¹ hier relativ stabil sein muß, um sich der Reaktivierung durch MAO zu entziehen. Ein Stabilitätswachstum bei an sich reaktiven Verbindungen wird im allgemeinen durch Absättigung ihrer Koordinationsstellen erreicht. Dies legt den Schluß nahe, daß sich die inaktive Form I¹ von (PhCMe₂)CpTiCl₃ durch die Koordination des Ph-Ringes stabilisiert und so vom MAO nur schwer reaktiviert werden kann. Die Folge wären die in Abb. 6-5 bereits beschriebenen Verläufe der differentiellen Aktivitäten der Polymerisationen mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ / MAO.

Bei der inaktiven Spezies I¹ geht man davon aus, daß es sich um zweikernige Komplexe handelt, die über eine μ -(CH₃)-Gruppe verbunden sind. Vor kurzem konnte diese These durch die Isolierung eines Borat-Salzes des verbrückten Halbtitanocens (Me₂PhCMe₂)CpTiMe₃ bestätigt werden.⁵⁸ Das Salz kristallisierte aus Brombenzol unter Substitution einer Methylgruppe durch ein Bromatom aus. Eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 6-7) zeigte einen zweikernigen Komplex, der über ein μ -Brom verbunden ist. An beiden Titanzentren koordiniert der Phenylring. (PhCMe₂)CpTiCl₃ sollte ein ähnliches Verhalten zeigen und damit eine relativ stabile Spezies I¹ aufweisen, was zu den oben beschriebenen Kinetiken führen könnte.

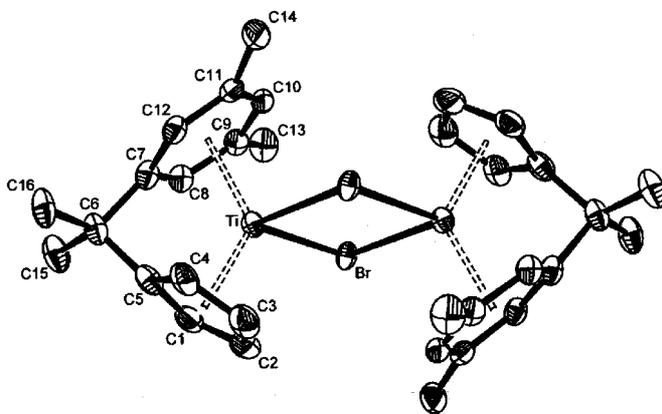


Abb. 6-7 Röntgenstruktur des Kations von {[Me₂PhCMe₂CpTi(μ -Br)]₂}[B(C₆F₅)₄]₂⁵⁸

6.2.3 Polymerisation in Methylcyclohexan

Allgemein werden heutzutage chemische Reaktionen aus Kosten- und Umweltgesichtspunkten nur noch ungerne in aromatischen Lösungsmittel durchgeführt.¹⁶² Um diesen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen, wurde 1,3-Butadien mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ / MAO in Methylcyclohexan (MCH) polymerisiert. Abb. 6-8 zeigt die hierbei erhaltenen Aktivitäten bei verschiedenen Temperaturen (T_{Pol} = 30 °C, 50 °C, 70 °C) verglichen mit den entsprechenden Polymerisationen in Toluol. Zu beobachten ist eine mit der Temperatur ansteigende Aktivität von 183 kg/(mol Ti·h), 316 kg/(mol Ti·h) und 460 kg/(mol Ti·h) bei der Wahl von Toluol als Lösungsmittel. Wird Methylcyclohexan verwendet, findet ebenfalls eine Zunahme der Aktivität von 127 kg/(mol Ti·h) auf 182 kg/(mol Ti·h) und 365 kg/(mol Ti·h) mit steigender Temperatur statt. Allerdings sind die Aktivitäten um etwa ¼ kleiner.

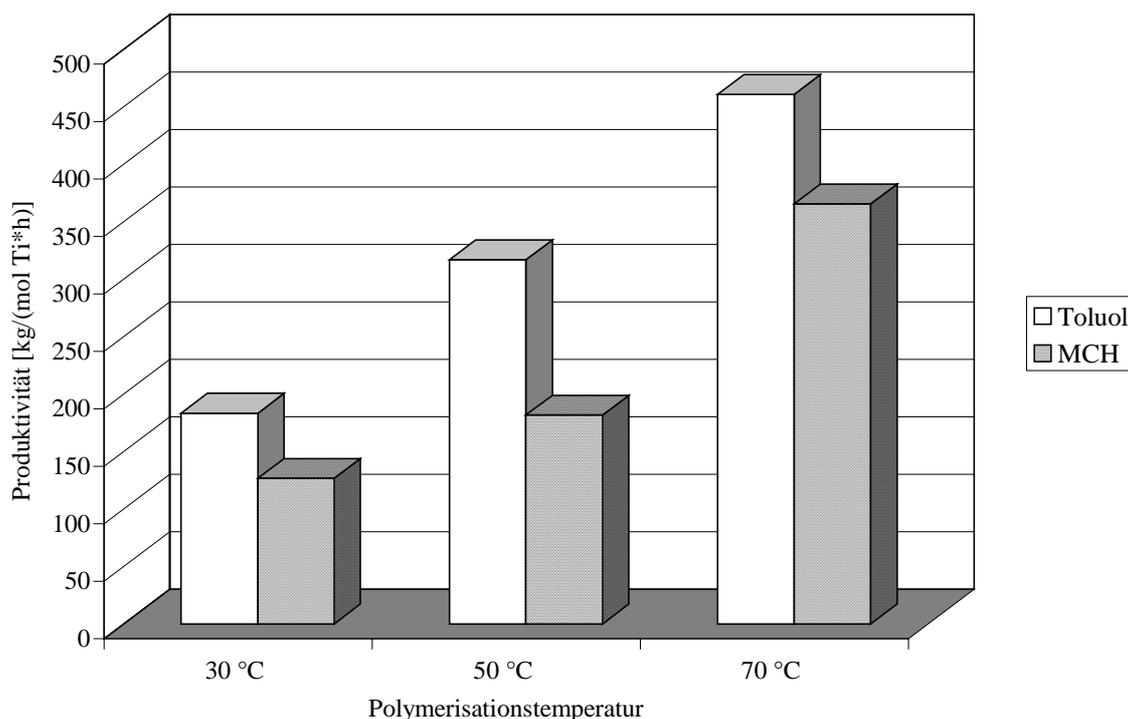


Abb. 6-8 Polymerisation mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ in Toluol und Methylcyclohexan (MCH).
10 g 1,3-Butadien, Lösungsmittelvolumen 100 ml, 290 mg MAO, Al/Ti = 1000

6.2.4 Aktivitätsvergleiche

Zur Einordnung der Katalysatorleistungen wurden die Aktivitäten von $BzCpTiCl_3$ und $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ mit denen der Verbindungen $CpTiCl_3$, $MeCpTiCl_3$ und Cp^*TiCl_3 verglichen. Zusätzlich wurden drei weitere Katalysatoren, $EtMe_4CpTiCl_3$, $PrMe_4CpTiCl_3$ und $BuMe_4CpTiCl_3$, verwendet, die ähnlich wie die in dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichverbindungen einen größeren Substituenten am Cp-Ring tragen. Allerdings sind diese Alkyl-Substituenten nicht koordinationsfähig. Alle Katalysatoren wurden bei identischen Polymerisationsbedingungen verwendet.

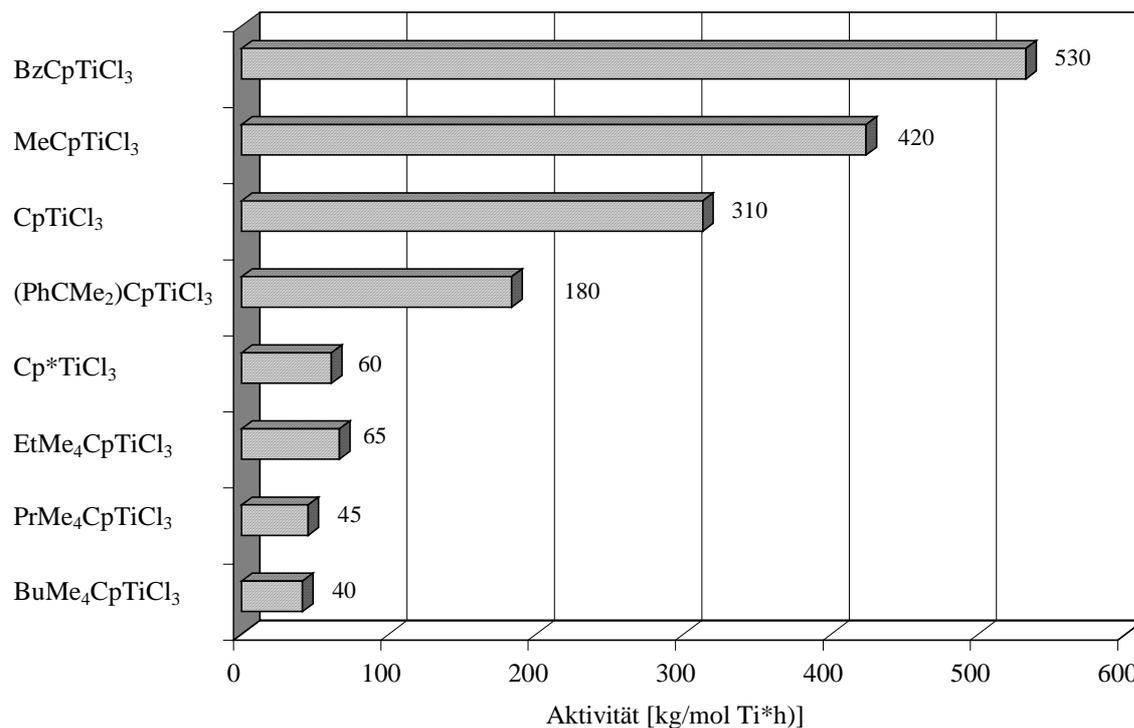


Abb. 6-9 Einordnung der Katalysatorleistungen. Polymerisationsbedingungen: 10 g 1,3-Butadien, 100 ml Toluol, 290 mg MAO, Al / Ti = 1000, $T_{Pol} = 30\text{ °C}$

Abb. 6-9 zeigt die Aktivitäten der beiden in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren im Vergleich zu den oben genannten Halbsandwichverbindungen. Es ist zu erkennen, daß BzCpTiCl₃ mit 530 kg/(mol Ti·h) eine sehr beachtliche Aktivität aufweist. Aus vorhergehenden Arbeiten⁵¹ kann ersehen werden, daß nur der dimethylierte Katalysator Me₂CpTiCl₃ diese Aktivität noch übertrifft.

Der monomethylierte Katalysator MeCpTiCl₃ liegt mit 420 kg/(mol Ti·h) an zweiter Stelle, gefolgt von der sich an dritter Stelle befindenden unsubstituierten Verbindung CpTiCl₃ mit 310 kg/(mol Ti·h) und (PhCMe₂)CpTiCl₃ mit 180 kg/(mol Ti·h). (PhCMe₂)CpTiCl₃ ist gegenüber dem CpTiCl₃ stärker sterisch gehindert, so daß die niedrige Aktivität erklärt werden kann.

Die Katalysatoren Cp*TiCl₃, EtMe₄CpTiCl₃, PrMe₄CpTiCl₃ und BuMe₄CpTiCl₃ sind deutlich weniger aktiv (65 kg/(mol Ti·h) – 40 kg/(mol Ti·h)) als die vorher beschriebenen. Dies stimmt mit den Literaturangaben bei der Polymerisation von Styrol überein.⁵⁰ Zu beobachten ist allerdings ein Aktivitätsanstieg ausgehend von Cp*TiCl₃ nach EtMe₄CpTiCl₃. Diese Zunahme der Aktivität bei Alkylierung des Cp-Ringes um eine weitere Einheit (z.B. eine Methylgruppe), die nicht in den Polymerisationsraum hineinragt, konnte sowohl bei dem Übergang von Cp*TiCl₃ auf EtMe₄CpTiCl₃ als auch bei CpTiCl₃ auf MeCpTiCl₃ sowie MeCpTiCl₃ auf BzCpTiCl₃ beobachtet werden.

6.3 Glasübergangstemperaturen und Mikrostruktur

6.3.1 Allgemeines

Die in dieser Arbeit angegebenen Mikrostrukturen des Polybutadiens wurden mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie¹⁶³ bestimmt. Eine Überprüfung erfolgte stichprobenhaft mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei der Bayer AG. Beide Methoden liefern im Rahmen kleiner Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse.

Die Glasübergangstemperaturen wurden durch DSC-Messungen bestimmt.

Frühere Arbeiten⁵¹ haben gezeigt, daß sowohl Substitutionen am Cp-Ring von Halbsandwichkatalysatoren als auch der Austausch des mobilen Liganden von Chlor zu Fluor nur einen sehr geringen Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens haben. Auch die Heterogenisierung der Katalysatoren beeinflusst die Glasübergangstemperatur und die Mikrostruktur der Polybutadiene nicht.¹⁶³

Über Spacergruppen „verbrückte“ Halbsandwichkatalysatoren sind für die Polymerisation von 1,3-Butadien noch nicht untersucht worden. Eine Koordination des Cp-Substituenten an das Titan könnte Auswirkungen auf die Mikrostruktur haben. In diesem Fall sollte sich, wie dem Reaktionsschema Abb. 2-16 entnommen werden kann, der 1,4-*trans*-Anteil erhöhen, da eine η^2 -Anlagerung bevorzugt wäre.

6.3.2 BzCpTiCl_3

Tab. 6-1 zeigt die Glasübergangstemperaturen und die Mikrostruktur der mit BzCpTiCl_3 hergestellten Polybutadiene. Es wurden die Polymerisationszeit und -temperatur und das Al / Ti – Verhältnis variiert. Den Ergebnissen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann entnommen werden, daß keine dieser Größen Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens hat. Aus diesem Grunde kann die Mikrostruktur von allen Proben im Mittel mit 81 % 1,4-*cis*-, 3 % 1,4-*trans*- und 16 % vinyl-Anteil beschrieben werden. Diese Werte unterschieden sich nicht signifikant von denen der methylsubstituierten Katalysatoren⁵¹ und unterstreichen die bisherige Annahme, daß die Bz-Gruppe während der Polymerisation nicht an das Titan koordiniert. Auch der Glaspunkt liegt mit $-89\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $-90\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich der BR-Proben, die mit methylsubstituierten Katalysatoren hergestellt wurden.

Tab. 6-1 Mikrostruktur und Glasübergangstemperaturen der mit $BzCpTiCl_3$ hergestellten Polybutadiene

run	T_{Pol} [°C]	t_{Pol} [min]	Al/Ti	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	vinyl [%]	Tg [°C]
21	30	10	1000	81.9	0.6	17.5	-90
22	30	20	1000	82.6	1.0	16.2	-89
23	30	60	1000	81.8	0.8	17.4	-89
24	30	20	500	81.0	4.0	14.2	-90
25	30	20	2000	81.7	0.8	17.2	-90
26	50	20	1000	81.1	2.0	16.7	-89
27	70	20	1000	80.7	2.0	17.1	-89

6.3.3 (PhCMe₂)CpTiCl₃

Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse von mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ hergestellten Polybutadienen (Tab. 6-2) zeigen ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit der Mikrostruktur von den variierten Größen Polymerisationszeit, Al / Ti – Verhältnis und Polymerisationstemperatur. Die Mikrostruktur kann somit im Mittel zu 87 % 1,4-*cis*, 1 % 1,4-*trans* und 12 % vinyl beschrieben werden. Auch hier kann im Vergleich zu früheren Arbeiten⁵¹ kein signifikanter Anstieg der 1,4-*trans*-Anteile im Polymer beobachtet werden (vergl. Mechanismus der Dien-Polymerisation in Abb. 2-16). Eine Koordination des Cp-Substituenten ist damit unwahrscheinlich. Im Umkehrschluß sollten die beiden Methylgruppen des Katalysatorsparacers in den Polymerisationsraum hineinragen und dort eine sterische Hinderung der Polymerisation bewirken. Diese läßt sich durch den erhöhten 1,4-*cis*- und den verringerten vinyl-Anteil feststellen.

Die Glasübergangstemperaturen liegen mit –93 °C bzw. –94 °C etwas tiefer als bei den Polymeren, die mit $BzCpTiCl_3$ hergestellt wurden, und können durch den relativ geringen vinyl-Anteil im Polymer erklärt werden.

Tab. 6-2 Mikrostruktur und Glasübergangstemperaturen der mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ hergestellten Polybutadiene

Run	T_{Pol} [°C]	t_{Pol} [min]	Al/Ti	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	vinyl [%]	Tg [°C]
31	30	5	1000	87.2	0.9	12.9	-94
32	30	20	1000	86.3	1.2	12.4	-93
33	30	45	1000	86.7	1.3	11.9	-93
34	30	20	250	86.4	0.8	12.7	-93
35	30	20	5000	86.9	1.2	11.9	-94
36	50	20	1000	88.0	1.0	11.0	-94
37	70	20	1000	87.7	0.5	11.8	-94

Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien in Methylcyclohexan wurde eine verringerte Aktivität des Katalysators $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ festgestellt. Diese hat jedoch keinen Einfluß auf die Glasübergangstemperaturen und die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere. Tab. 6-3 zeigt, daß sich die Mikrostruktur und die Glasübergangstemperaturen auch bei Variation der Polymerisationstemperatur nicht signifikant von denen in Toluol hergestellter Polybutadiene unterscheiden.

Tab. 6-3 Mikrostruktur und Glasübergangstemperaturen der mit $(PhCMe_2)CpTiCl_3$ hergestellten Polybutadiene. $t_{Pol} = 20$ min, 100 ml Methylcyclohexan, 290 mg MAO, Al / Ti = 1000

run	T_{Pol} [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	vinyl [%]	Tg [°C]
41	30	87.7	0.7	11.6	-94
42	50	87.2	1.2	11.6	-94
43	70	88.0	0.7	11.3	-94

6.3.4 (Alkyl)Me₄CpTiCl₃

Die Katalysatoren Cp*TiCl₃, EtMe₄CpTiCl₃, PrMe₄CpTiCl₃ und BuMe₄CpTiCl₃ zeichnen sich durch eine unterschiedlich große Alkylkette am Cp-Ring aus. Diese kann am Katalysatorzentrum nicht koordinieren. Es sollte sich deshalb aus sterischen Gründen während der Polymerisation eine antiperiplanare Konformation der Katalysatoren ausbilden.

Wenn ein großer Substituent am Cp-Ring, der nicht koordiniert und nicht in den Polymerisationsraum hineinragt (antiperiplanare Konformation), z.B. aus elektronischen Gründen die Mikrostruktur beeinflussen kann (+/-I-Effekt, +/-M-Effekt), sollten sich ausgehend von der aus früheren Arbeiten bekannten und hier bestätigten Mikrostruktur von mit Cp*TiCl₃ hergestelltem Polybutadien Auswirkungen mit zunehmender Verlängerung der Alkylkette im ¹³C-NMR erkennen lassen. Bleibt die Mikrostruktur von den Alkylketten der Katalysatoren dagegen unbeeinflusst, muß die veränderte Mikrostruktur der Polybutadiene, die mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ hergestellt wurden, unabhängig von elektronischen Effekten und, wie bereits angenommen, auf sterischen Effekten der beiden in den Polymerisationsraum hineinragenden Methylgruppen beruhen.

Tab. 6-4 zeigt, daß die größer werdende Alkylkette am Cp-Ring keinen signifikanten Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens ausübt. Ein nicht-koordinativer elektronischer Effekt kann damit ausgeschlossen werden.

Tab. 6-4 Mikrostruktur und Glasübergangstemperaturen der mit (Alkyl)CpTiCl₃ hergestellten Polybutadiene. $T_{Pol} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{Pol} = 180\text{ min}$, 100 ml Toluol, 290 mg MAO, Al/Ti = 1000

run		1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	vinyl	Tg
		[%]	[%]	[%]	[°C]
51	Cp*TiCl ₃	74.9	4.8	19.2	-85
52	EtMe ₄ CpTiCl ₃	75.4	4.5	19.2	-88
53	PrMe ₄ CpTiCl ₃	75.3	4.3	19.6	-88
54	BuMe ₄ CpTiCl ₃	76.6	3.3	20.1	-89

6.4 Molmassen

Die Bestimmung der Molmassen erfolgte durch viskosimetrische Messungen.

Anders als bei der Polymerisation von Styrol kann die Molmasse hier nicht als Hinweis auf eine mögliche Koordination des jeweiligen Cp-Substituenten gelten. Im Gegensatz zu Styrol kann 1,3-Butadien auch η^2 koordinieren und somit die Blockade einer Koordinationsstelle umgehen. Die Polymerkette kann also während einer potentiellen Koordination des Cp-Substituenten weiterwachsen.

Tab. 6-5 zeigt die Molmassen der einzelnen Polybutadien-Proben in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator, von der Polymerisationstemperatur und bei der Polymerisation mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ vom Lösungsmittel.

Alle Molmassen liegen mit $1.5 \cdot 10^6$ g/mol bis $3 \cdot 10^6$ g/mol sehr hoch. Es kann aber beobachtet werden, daß insbesondere die Wahl des Katalysators einen großen Einfluß auf die Molmasse des Polymers ausübt. Hierbei produzieren die Katalysatoren, deren Cp-Substituenten nicht so weit in den Polymerisationsraum hineinragen, Polymere mit niedrigerer Molmasse von etwa $2 \cdot 10^6$ g/mol. Mit $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ dagegen lassen sich unabhängig vom zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel Polybutadiene mit bis im Mittel $3 \cdot 10^6$ g/mol herstellen.

Der Einfluß der Temperatur fällt beim Katalysator BzCpTiCl_3 sehr viel deutlicher aus als bei $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$.

Tab. 6-5 *Molmassen der mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit vom Polymerisationslösungsmittel und der Herstellungstemperatur*

Run	Katalysator	T _{Pol} [°C]	Polymerisations- lösungsmittel	M _n [10 ⁶ g/mol]
22	BzCpTiCl ₃	30	Toluol	2.0
26	BzCpTiCl ₃	50	Toluol	2.0
27	BzCpTiCl ₃	70	Toluol	1.5
32	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	30	Toluol	3.4
41	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	30	MCH	3.1
36	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	50	Toluol	3.2
42	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	50	MCH	3.0
37	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	70	Toluol	3.3
43	(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	70	MCH	3.1
51	Cp*TiCl ₃	30	Toluol	3.3
52	EtMe ₄ CpTiCl ₃	30	Toluol	3.2
53	PrMe ₄ CpTiCl ₃	30	Toluol	2.6
54	BuMe ₄ CpTiCl ₃	30	Toluol	2.1

7 Copolymerisation von Styrol mit Alkylstyrolen

7.1 Allgemeines

Die vorangegangenen Kapitel zeigen, daß durch das Katalysatordesign ein Einfluß auf den Mechanismus der Styrol-Homopolymerisation ausgeübt werden kann. Das resultierende Polystyrol besitzt andere Eigenschaften, als das mit den bisher untersuchten Katalysatoren hergestellte. Die Beeinflussung des Schmelzverhalten ist jedoch nicht signifikant.

Ziel der Copolymerisation von Styrol war die Herstellung von Copolymeren, die möglichst Polystyrol-ähnlich sind, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt als das syndiotaktische Polystyrol aufweisen. Entsprechend wurden die folgenden Styrol-ähnlichen Monomere verwendet.

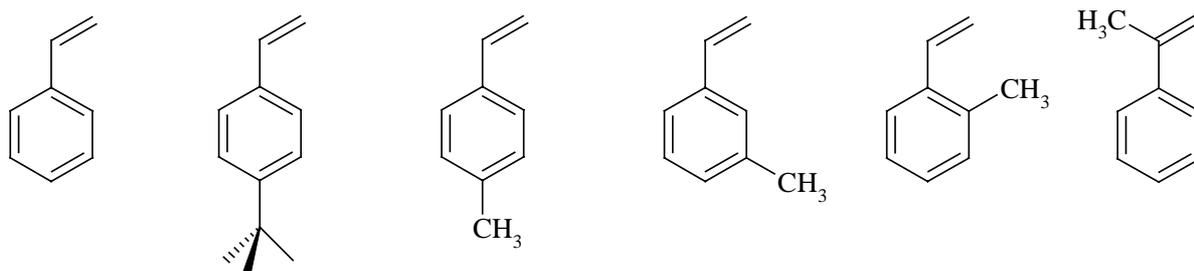


Abb. 7-1 Styrol und verwendete Comonomere, von links: Styrol, para-tert.-Butylstyrol, para-Methylstyrol, meta-Methylstyrol, ortho-Methylstyrol, α -Methylstyrol

Para-Methylstyrol, *para-tert.*-Butylstyrol und α -Methylstyrol wurden über den gesamten Molenbruch auf ihre Produkteigenschaften untersucht. Bei der Verwendung von *meta*-Methylstyrol und *ortho*-Methylstyrol wurde aufgrund des sehr hohen Preises der Monomere nur der technisch interessante Bereich der Copolymerisation betrachtet.

Neben dem Preis und der Verfügbarkeit ist das Polymerisationsverhalten der einzelnen Comonomeren von industriellem Interesse. Um möglichst hohe Aktivitäten zu erreichen, wurde der Katalysator CpTiF₃ ausgesucht, da dieser sich als sehr aktiv in Bezug auf die Homopolymerisation von Styrol erwiesen hat.^{50,51} Im folgenden wurde untersucht, ob sich mit

diesem Katalysator auch bei der Copolymerisation hohe Aktivitäten entlang des Molenbruchs verzeichnen lassen.

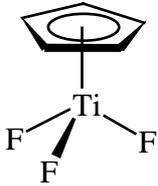


Abb. 7-2 Für die Styrol-Copolymerisationen verwendeter Katalysator $CpTiF_3$

Alle Copolymerisationen wurden bei 30 °C durchgeführt, um die temperaturbedingte aspezifische Polymerisation der Monomere zu reduzieren. Gleichzeitig wurde die Menge des zur Polymerisation zugesetzten Methylaluminioxans gegenüber den in Kapitel 5 beschriebenen Mengen mit 100 mg niedriger angesetzt, da MAO insbesondere *para*-Methylstyrol aspezifisch polymerisieren kann. Zudem lassen sich bei niedrigeren Al/Ti-Verhältnissen mit fluorierten Katalysatoren optimale Aktivitäten erreichen.

Die unterschiedlichen Substitutionen am Styrol-Grundgerüst der Comonomere sollten unterschiedliche Auswirkungen auf das Einbauverhalten des Katalysators haben. Ein möglichst leichter Einbau der Comonomere ist hierbei wünschenswert, um mit möglichst geringen Konzentrationen an in der Regel teurem Comonomer arbeiten zu können. Der Katalysator $CpTiF_3$ bietet hierbei neben hohen Aktivitäten eine sehr offene Struktur an, die den Einbau an Comonomer gute Chancen bietet.

Die verwendeten Comonomere sollten aufgrund ihrer Struktur in der Lage sein, die Kristallinität von reinem syndiotaktischen Polystyrol zu verändern und zu Copolymeren führen, die sich durch einen niedrigeren Schmelzpunkt als sPS auszeichnen. Im folgenden wird deshalb von einer Schmelzpunktreduktion gesprochen.

Alle anderen Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols sollen wenn möglich erhalten bleiben. Aus diesem Grunde wurden eventuelle Veränderungen in der Kristallstruktur der Copolymere analysiert.

Syndiotaktisches Polystyrol zeichnet sich im Vergleich zu seinem isotaktischen Analogon durch eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Dies macht es für technische Anwendungen interessant. Aus diesem Grunde wurden die Auswirkungen des

Comonomereinbaus auf die Kristallisationsgeschwindigkeit durch zeit- und temperaturabhängige Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS) untersucht.

Eine weitere wichtige Produkteigenschaft ist die Molmasse der Copolymere, die mittels GPC und Viskosimetrie bestimmt wurde.

7.2 Aktivitäten

Für die Homopolymerisation von Styrol mit dem System $\text{CpTiF}_3 / \text{MAO}$ lassen sich sehr hohe Aktivitäten von 2400 $\text{kg}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ verzeichnen. Abb. 7-3 zeigt den Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit des Comonomergehaltes im Ansatz.

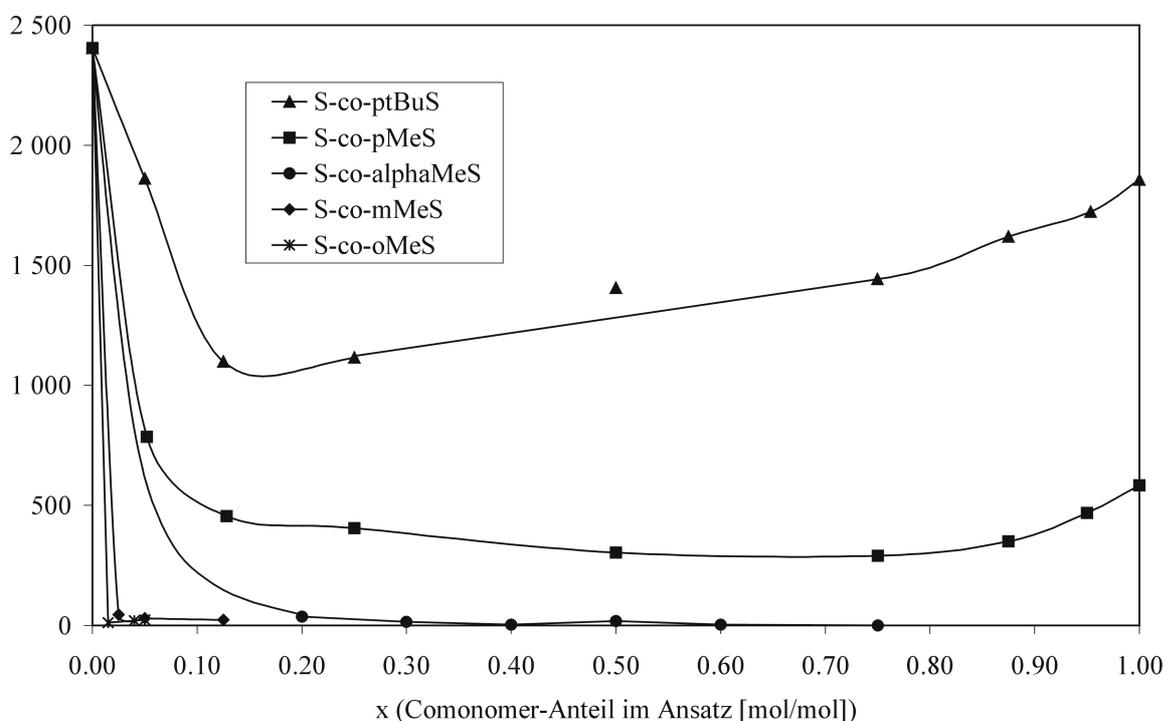


Abb. 7-3 Aktivitätsverläufe der verschiedenen Copolymerisationen, $[\text{Ti}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, 100 mg MAO, $T_{\text{Pol}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Für alle verwendeten Comonomere gilt, daß die Aktivität mit steigendem Comonomeranteil im Ansatz zunächst stark abfällt. Bei den *para*-Alkylstyrolen läßt sich dann ein langsamer Anstieg beobachten.

Frühere Arbeiten¹⁶⁴ zeigen, daß sich bei der Homopolymerisation von *para-tert.*-Butylstyrol oder *para*-Methylstyrol mit CpTiF_3 anstelle von CpTiCl_3 keine aus der Fluorierung des Katalysators resultierende Aktivitätssteigerung erkennen läßt. Entsprechend sollte der

aktivitätssteigernde Effekt der Fluorierung mit steigendem Comonomeranteil im Ansatz verschwinden und zu der zu beobachtenden Aktivitätsverminderung führen.

Es läßt sich feststellen, daß die *para*-substituierten Alkylstyrole die Gesamtaktivität deutlich weniger verringern als *meta*-, *ortho*- oder α -Methylstyrol. Nach einer Reduzierung der Aktivität bildet sich ein Aktivitätsplateau aus, das mit steigendem Comonomeranteil in der Polymerisationslösung je nach Substituent unterschiedlich stark wieder ansteigt. Generell gilt, daß sich Styrol / *para-tert.*-Butylstyrol – Copolymere mit höheren Aktivitäten herstellen lassen als Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymere. Auch läßt sich eine größere Aktivitätssteigerung bei hohen Comonomeranteilen im Ansatz beobachten. Dieser Effekt kann mit der stärkeren Aktivierung der vinyliischen Doppelbindung¹⁶⁵ (+M- / +I-Effekt) durch die *para-tert.*-Butylgruppe im Vergleich zu *para*-Methylgruppe erklärt werden, der bei beiden Comonomeren dem oben beschriebenen Aktivitätsverlust entgegenläuft.

Die geringe Aktivität, die bei Verwendung der anderen drei Comonomere beobachtet wurde, läßt sich durch die sterisch gehinderte Doppelbindung erklären. Wie bereits beschrieben, wurden die sehr teuren Comonomere *meta*- und *ortho*-Methylstyrol nur im technisch interessanten Bereich untersucht. Über den weiteren Verlauf der Aktivität mit steigendem Comonomeranteil im Ansatz kann deswegen keine Aussage getroffen werden.

Mit α -Methylstyrol als Comonomer werden die geringsten Aktivitäten erreicht. Trotz des sehr aktiven Katalysators konnten bei hohen Zusammensetzungen im Ansatz keine Copolymere und kein Poly- α -Methylstyrol hergestellt werden.

7.3 Copolymerisationsverhalten

Die Methylgruppe des α -Methylstyrols stellt eine starke sterische Hinderung der Doppelbindung des Comonomers dar. Aus diesem Grunde ist ein sehr hoher Überschuß an α -Methylstyrol nötig, um sehr kleine Einbauraten zu erhalten. Ab 75 % α -Methylstyrol im Ansatz läßt sich kein Polymer mehr herstellen. Dies bedeutet allerdings nur einen maximalen Einbau von 16 %.

Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, daß Einbauverhalten von α -Methylstyrol durch Copolymerisationsparameter zu beschreiben.

Während α -Methylstyrol schlecht eingebaut wird, werden die *para*-Alkylstyrole gut eingebaut. Zur Beschreibung des Einbauverhaltens wurde ein Markov 1 - Mechanismus zu Grunde gelegt. Dieser beschreibt die Insertion einer Monomereinheit in Abhängigkeit von der

vorher in das Polymer eingebauten Einheit. Abb. 7-4 zeigt die experimentell gefundenen Daten und die aus ihnen resultierende Extrapolation nach der Markov 1 - Statistik.

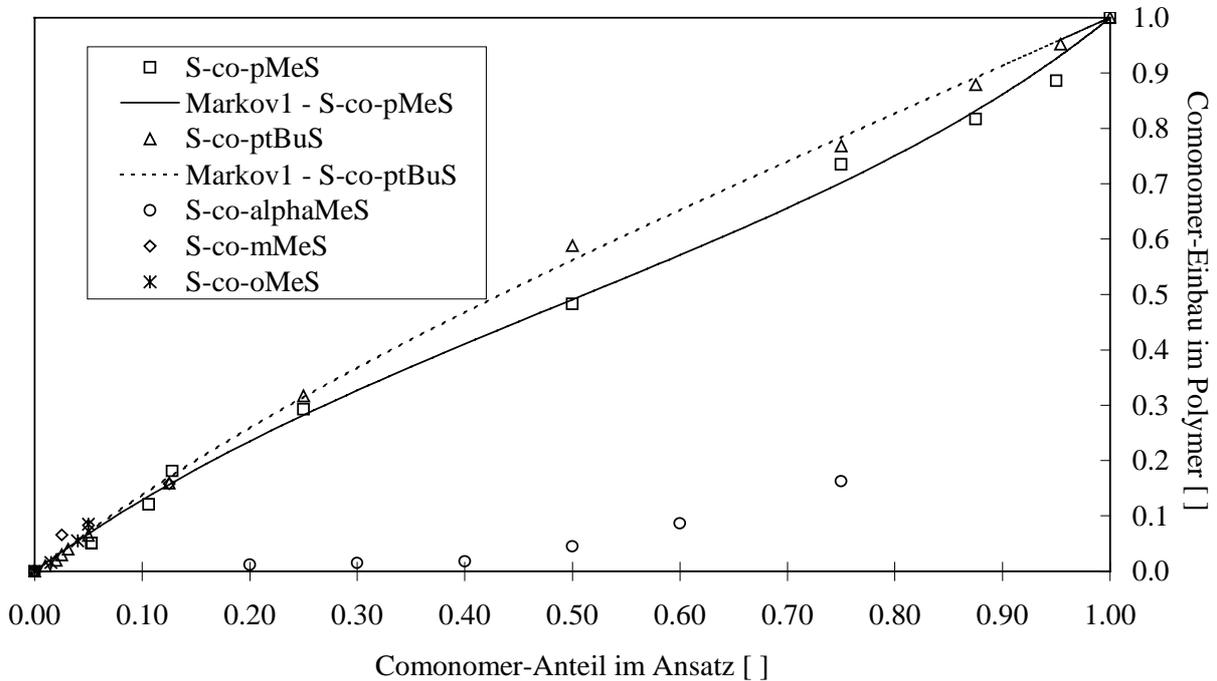


Abb. 7-4 Copolymerisationsdiagramm, dargestellt sind Stoffmengenanteile

Unter der Annahme, Styrol sei 2 und das jeweilige Comonomer sei 1, ergeben sich folgende Copolymerisationsparameter:

<i>para-tert.</i> -Butylstyrol	$r_1 = 1.14$	$r_2 = 0.67$
<i>para</i> -Methylstyrol	$r_1 = 0.63$	$r_2 = 0.69$

Es gilt

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{und} \quad r_2 = k_{22}/k_{12} \quad \text{mit } k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

r_1 beschreibt das Einbauverhalten nach einer Comonomereinheit, r_2 beschreibt den Vorgang nach einer Styroleinheit.

Die r_2 -Parameter sind bei beiden Comonomeren fast identisch und kleiner als 1. Sowohl *para-tert.*-Butylstyrol als auch *para*-Methylstyrol werden nach einer Styroleinheit eingebaut. *Para-tert.*-Butylstyrol ist dem *para*-Methylstyrol hierbei leicht überlegen, was mit der stärkeren Aktivierung der Doppelbindung erklärt werden kann. Dagegen unterscheiden sich die r_1 -

Parameter. Nach einer Comonomereinheit wird im Falle einer Styrol / *para-tert.*-Butylstyrol-Copolymerisation bevorzugt *para-tert.*-Butylstyrol, bei einer Styrol / *para*-Methylstyrol-Copolymerisation bevorzugt eine Styroleinheit eingebaut.

Ortho-Methylstyrol und *meta*-Methylstyrol können aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten nicht durch Copolymerisationsparameter beschrieben werden.

Detaillierte Einbauraten können Tab. 7-2 bis Tab. 7-6 in Kapitel 7.6 entnommen werden.

7.4 Thermisches Verhalten

7.4.1 Bestimmung der Schmelz- und Glasübergangstemperaturen

Von technischem Interesse sind die Polystyrol-ähnlichen Copolymere, d.h., Copolymere, die einen Schmelzpunkt besitzen und mit möglichst wenig Comonomereinbau eine deutliche Schmelzpunktreduzierung im Vergleich zum reinen syndiotaktischen Polystyrol bieten.

Das Phänomen der doppelten Schmelzpunkte ist auch bei reinem syndiotaktischen Polystyrol bekannt^{50,51,90} und tritt neben den *ortho*-Methylstyrol – Copolymeren auch bei den *meta*-Methylstyrol – Copolymeren auf. In den Abbildungen dieser Arbeit werden im folgenden bei Doppelschmelzpunkten zwei Verläufe gleicher Kennzeichnung dargestellt. In Tabelle finden sich Doppelschmelzpunkte in Klammern.

Alle verwendeten Comonomere sind in der Lage, den Schmelzpunkt des syndiotaktischen Polystyrols zu reduzieren. Bei einigen Copolymeren treten hierbei doppelte Schmelzpunkte auf, die die Existenz von mehreren Modifikationen anzeigen (s. Kap. 2.5.2, S. 21). Abb. 7-5 zeigt die erhaltenen Schmelzpunkte der Copolymere. Je nach Größe und Stellung des Alkyl-Substituenten am Ring ergeben sich unterschiedlich starke Absenkungen. Alle Copolymere werden ab einem spezifischen Einbau an Comonomer amorph. Nur α -Methylstyrol – Copolymere wurden ausschließlich im kristallinen Zustand erhalten. Bedacht werden muß hierbei allerdings, daß sie nur bis zu einem Einbau von 16 % herstellbar sind.

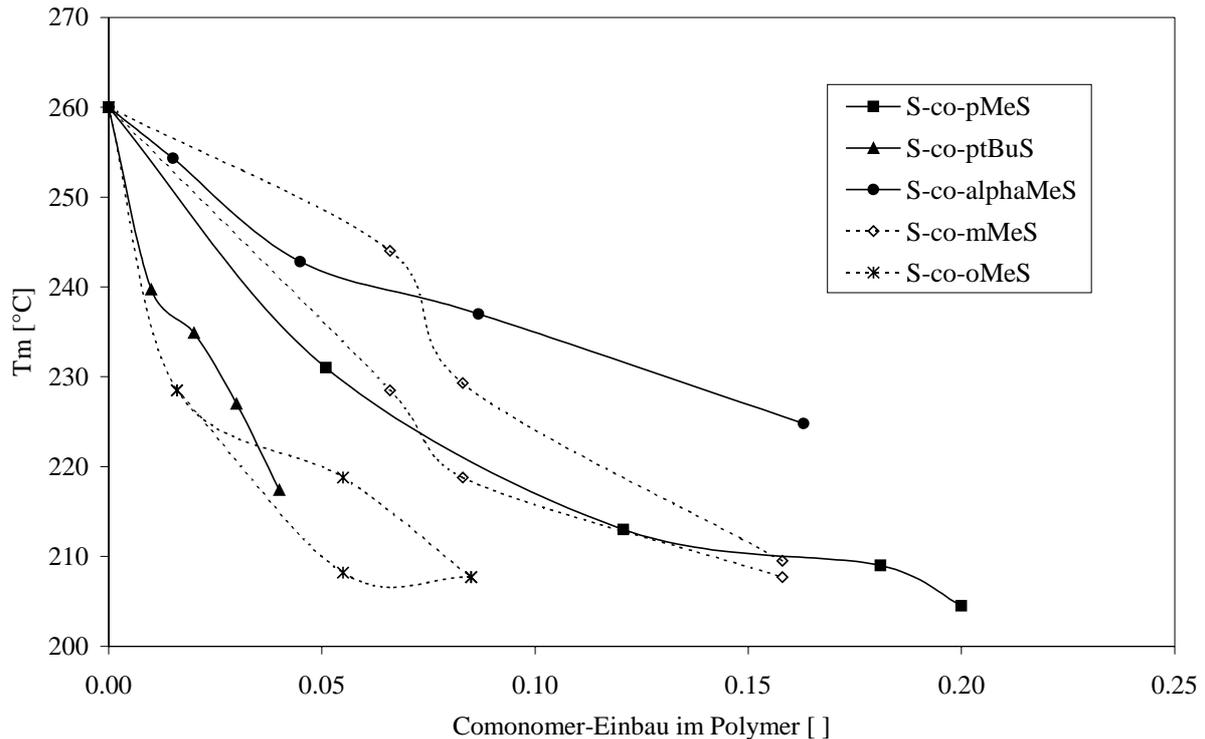


Abb. 7-5 Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Stoffmengenanteil des Comonomers im Polymer, das Auftreten von doppelten Schmelzpunkten (resultierend aus der Existenz mehrerer sPS-Modifikationen) wird durch eine Aufteilung der Verbindungslinie in zwei Graphen mit den gleichen Punktsymbolen gekennzeichnet

Die größte Absenkung des Schmelzpunktes von etwa 60 °C wird durch die Copolymerisation von Styrol mit *para*-Methylstyrol erreicht. Eine maximale Absenkung von etwa 50 °C kann bei Verwendung von *ortho*- oder *meta*-Methylstyrol verzeichnet werden. Wird *para-tert.*-Butylstyrol oder α -Methylstyrol verwendet, so können kleinere Absenkungen des Schmelzpunktes beobachtet werden (40 °C, 30 °C). Allerdings ist zu beachten, daß die Menge an Comonomer, die benötigt wird, um die jeweilige maximale Absenkung des Schmelzpunktes zu erreichen, sowohl im Ansatz als auch im Polymer bei *para-tert.*-Butylstyrol die kleinste ist. Wird davon ausgegangen, daß jeder Einsatz von Comonomer in der Industrie teurer als die Produktion des reinen sPS ist, so scheint *para-tert.*-Butylstyrol hier das geeignetste Monomer zu sein. Zwar sind *ortho*-Methylstyrol - Copolymere den *para-tert.*-Butylstyrol - Copolymeren insofern ähnlich, als daß ebenfalls wenig Comonomer für eine drastische Schmelzpunktreduzierung nötig ist. Jedoch ist *ortho*-Methylstyrol sehr teuer und zeigt bei einigen Proben doppelte Schmelzpunkte, von denen je der obere für die industrielle Verarbeitung interessant ist.

Wie schon beschrieben, gehen alle Copolymere außer α -Methylstyrol – Copolymere ab einem spezifischen Comonomergehalt in den amorphen Zustand über. Durch geeignete thermische Kristallisation lassen sich jedoch bei Styrol / *para-tert.*-Butylstyrol – Copolymeren ab einem Einbau an Comonomer von $> 75\%$ wieder sehr ausgeprägte Schmelzpunkte detektieren (run 69a – 69d in Tab. 7-2). Nach Durchführung des gleichen Kristallisationsverfahrens läßt sich auch für Poly-*para-tert.*-butylstyrol ein Schmelzpunkt bei $304\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachten. *Para*-Methylstyrol – Copolymere mit hohen Einbauraten lassen sich thermisch nicht kristallisieren. Das *para*-Methylstyrol – Homopolymer allerdings läßt sich aus toluolischer Lösung kristallisieren, indem von einer toluolischen Lösung des Polymers das Toluol sehr langsam entfernt wird. Es bildet sich ein kristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt von $181\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine detaillierte Liste der kristallinen Polymere kann Tab. 7-2 bis Tab. 7-6 in Kapitel 7.6 entnommen werden.

Bei der Betrachtung der Glasübergangstemperaturen können die verschiedenen Copolymere in drei Gruppen unterteilt werden. Während *para*-Alkylstyrole die Glasübergangstemperaturen der Copolymere erhöhen, senken *meta*- und α -Methylstyrol die Glasübergangstemperaturen ab. *Ortho*-Methylstyrol senkt die Glasübergangstemperatur in dem untersuchten Bereich um einen sehr geringen Wert ab, so daß hier von einer Konstanz gesprochen werden kann. Die Glasübergangstemperaturen werden ebenfalls in Tab. 7-2 bis Tab. 7-6 in Kapitel 7.6 dargestellt.

7.4.2 Bestimmung der Kristallisationszeiten

7.4.2.1 Methodische Betrachtungen

Die Kristallisationszeiten der technisch interessanten Copolymere wurden am HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) an der Meßstrecke A2 mittels zeit- und temperaturabhängiger Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) bestimmt.

Zunächst wurde eine Abstimmung der Meßtemperatur zwischen DSC und der WAXS-Meßapparatur vorgenommen, um sicherzustellen, daß die Proben temperatur im WAXS-Versuchsaufbau und in der DSC übereinstimmen. Hierzu wurde ein DSC-Thermogramm mit dem temperaturabhängigen Verlauf des Integrals unter den kristallinen Anteilen des WAXS-Defraktogramms verglichen. Abb. 7-6 zeigt den Schmelzverlauf einer Polystyrolprobe in der

DSC im Vergleich zu dem Gesamtintegral unter den um den amorphen Halo reduzierten Signalen (Peakintegral) der selben Probe im WAXS-Versuchsaufbau. Der plötzliche Abfall des Peakintegrals zeigt das Schmelzen der Probe als Verschwinden von Kristallinität an. Es konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Schmelztemperaturen festgestellt werden.

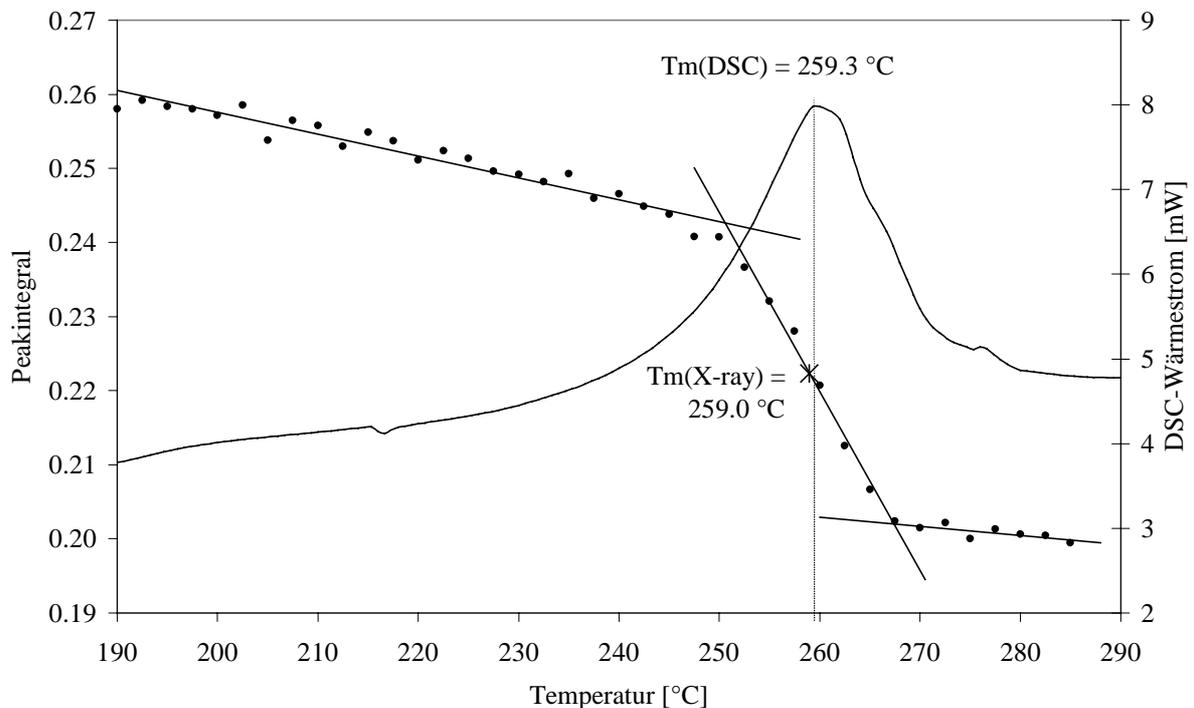


Abb. 7-6 Verifizierung der Proben temperatur in der DSC und während einer WAXS-Messung

Zur Bestimmung der Kristallisationszeit wurde jede Probe isotherm bei mindestens drei Temperaturen vermessen. Pro Comonomer wurden mindestens drei Proben mit unterschiedlichem Comonomereinbau untersucht, um Aussagen über den Einfluß des Comonomergehaltes im Polymer auf die Kristallisationszeit treffen zu können. α -Methylstyrol – Copolymere konnten nicht mehr vermessen werden.

Abb. 7-7 zeigt das für jede Probe durchlaufene Temperaturprogramm. Vor jeder isothermen Kristallisation wurde die Probe für 5 min bei 20 °C oberhalb des Schmelzpunktes T_m gehalten und dann schnell auf die jeweilige Kristallisationstemperatur T_1 , T_2 oder T_3 gekühlt.

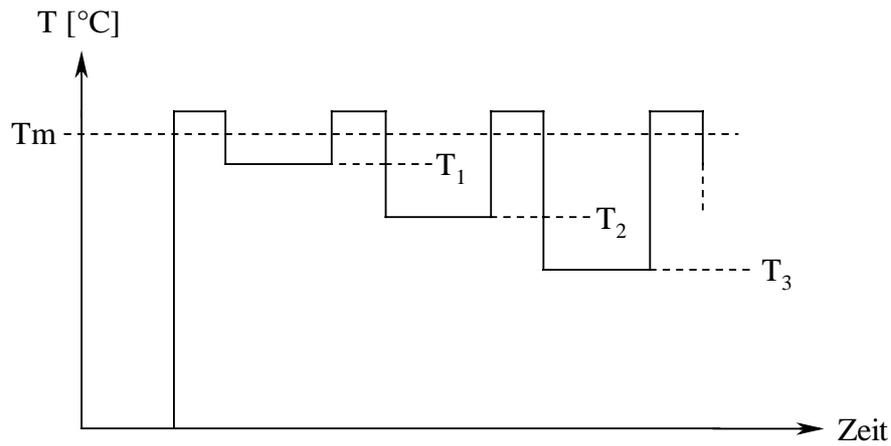


Abb. 7-7 isothermes Temperaturprogramm zur Bestimmung der Kristallisationszeiten, T_1 , T_2 , T_3 : zur isothermen Kristallisation gewählte Temperaturen unterhalb von T_m

Nach Umformung der bei der Messung erhaltenen Daten in ein zu neueren Programmen kompatibles Format konnte die isotherme Kristallisation in der Form, die Abb. 7-8 beispielhaft anhand einer sPS-Probe zeigt, dargestellt werden. Deutlich kann das Anwachsen von Kristallsignalen auf dem amorphen Halo beobachtet werden.

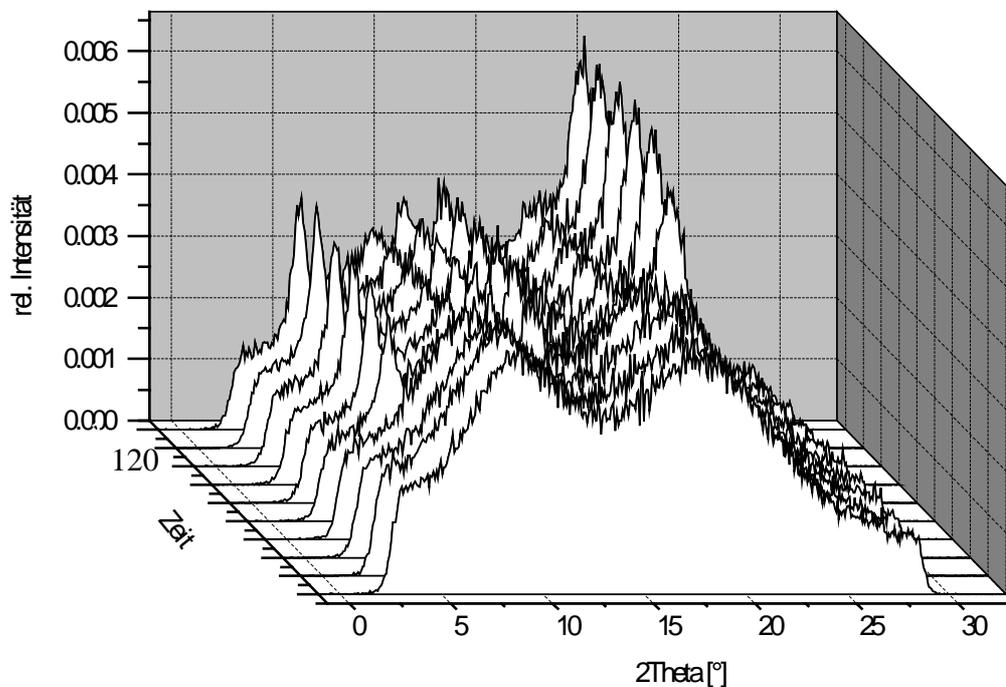


Abb. 7-8 isotherme Kristallisation von sPS bei 230°C

Im folgenden wird beispielhaft die Auswertung einer solchen isothermen Kristallisation beschrieben und graphisch dargestellt.¹⁶⁶

Mit Erreichen der Kristallisationstemperatur wurde alle 5 s, 10 s oder 15 s ein Spektrum der Substanz aufgenommen. Diese einzelnen Spektren einer Gesamtmessung werden im folgenden Frames genannt.

Mit Hilfe des Programms Otoko wurden die kristallinen Anteile jedes Frames im Verlaufe einer isothermen Kristallisation vom amorphen Halo getrennt und integriert. Das Integral wurde gegen die Kristallisationszeit aufgetragen. Es handelt sich um einen S-förmigen Verlauf (Abb. 7-9), der zunächst durch eine Induktionsphase gekennzeichnet ist. Der steile Anstieg bezeichnet das Sphärolitenwachstum, die sogenannte Primärkristallisation. Diese Kristallisation wurde als die entscheidende angesehen. Da sie aber fließend in die Sekundärkristallisation übergeht, die die Kristallisation innerhalb der Sphärolithen beschreibt und den letzten, nur schwach steigenden Teil der S-Kurve darstellt, ist es schwierig, einen Endpunkt der Primärkristallisation zu bestimmen. Die Sekundärkristallisation selber ist ein sehr langsamer Prozeß, bei dem die Kristallinität einem Grenzwert entgegenstrebt. Auch hier ist ein Endpunkt schwierig zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurde die Größe der Halbwertszeit $t_{1/2}$ definiert als die Zeit, nach der die Hälfte der Primärkristallisation beendet ist. Im Folgenden wird die Berechnung der Kristallisationshalbwertszeit beschrieben.¹⁶⁷

Allen drei Phasen der Kristallisation wurde eine lineare Funktion angepaßt (Abb. 7-9). Für die Funktionen der Induktionsphase und der Sekundärkristallisation wurden die Schnittpunkte mit der Y-Achse berechnet und hieraus der Mittelwert bestimmt. Dieser Mittelwert bezeichnet die Halbwertsintensität, d.h. den Kristallisationsgrad von 50 %. Wird dieser Wert für y in die Funktion der Primärkristallisation eingesetzt, so erhält man durch Auflösen nach x die Kristallisationshalbwertszeit $t_{1/2}$. Im weiteren wird $t_{1/2}$ nur noch als Kristallisationszeit bezeichnet.

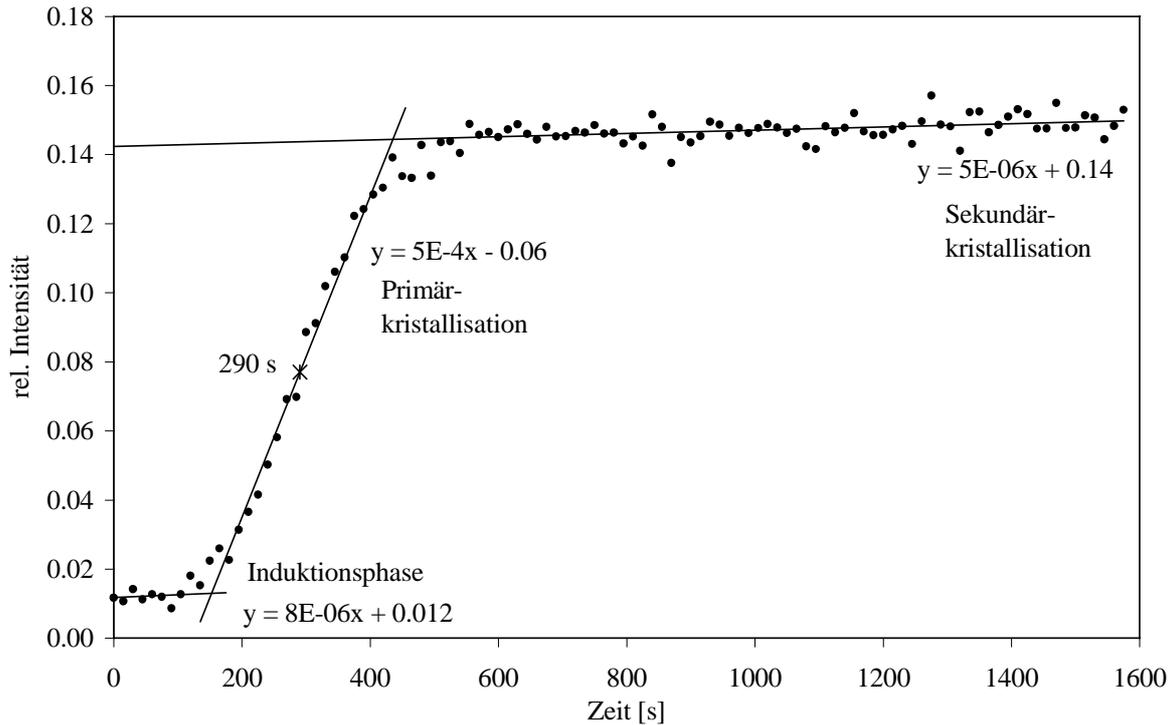


Abb. 7-9 Isotherme Kristallisation eines Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymers, $X_{pol} = 12 \%$, $T_C = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{1/2} = 290 \text{ s}$

7.4.2.2 Vergleich der Kristallisationszeiten der mit CpTiX_3 hergestellten Polymere

Der Einfluß des mobilen Liganden auf die Kristallisationszeit der Copolymere wurde durch den Vergleich isothermer Kristallisationen von mit CpTiF_3 hergestellten Copolymeren mit Copolymeren, die mit CpTiCl_3 hergestellt wurden, ermittelt. Als Comonomer wurde *para*-Methylstyrol gewählt, da der Einbaubereich, in dem kristalline Copolymere erhalten werden, am größten ist. Die Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymere wurden eigens für die WAXS-Messungen mit CpTiCl_3 so hergestellt, daß sie den Copolymeren, die mit CpTiF_3 produziert wurden, möglichst ähnlich sind. Dies bedingt einen annähernd gleichen Einbau an Comonomer und einen vergleichbaren Schmelzpunkt (Tab. 7-1).

Tab. 7-1 *sPS und Styrol / para-Methylstyrol – Copolymere hergestellt mit CpTiCl₃*

S-co-pMeS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]
12	0.00	0.00	260	100
13	0.05	0.05	231	102
14	0.10	0.12	215	100
15	0.12	0.18	208	103

Abb. 7-10 zeigt die erhaltenen Halbwertszeiten der isothermen Kristallisationen von den mit CpTiF₃ und CpTiCl₃ Styrol-Homo- und Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymeren bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen. Schmelz- und Glaspunkte sowie die Zusammensetzung im Polymerisationsansatz und den daraus resultierenden Comonomereinbau im Polymer der mit CpTiCl₃ hergestellten Copolymere können Tab. 7-1 entnommen werden.

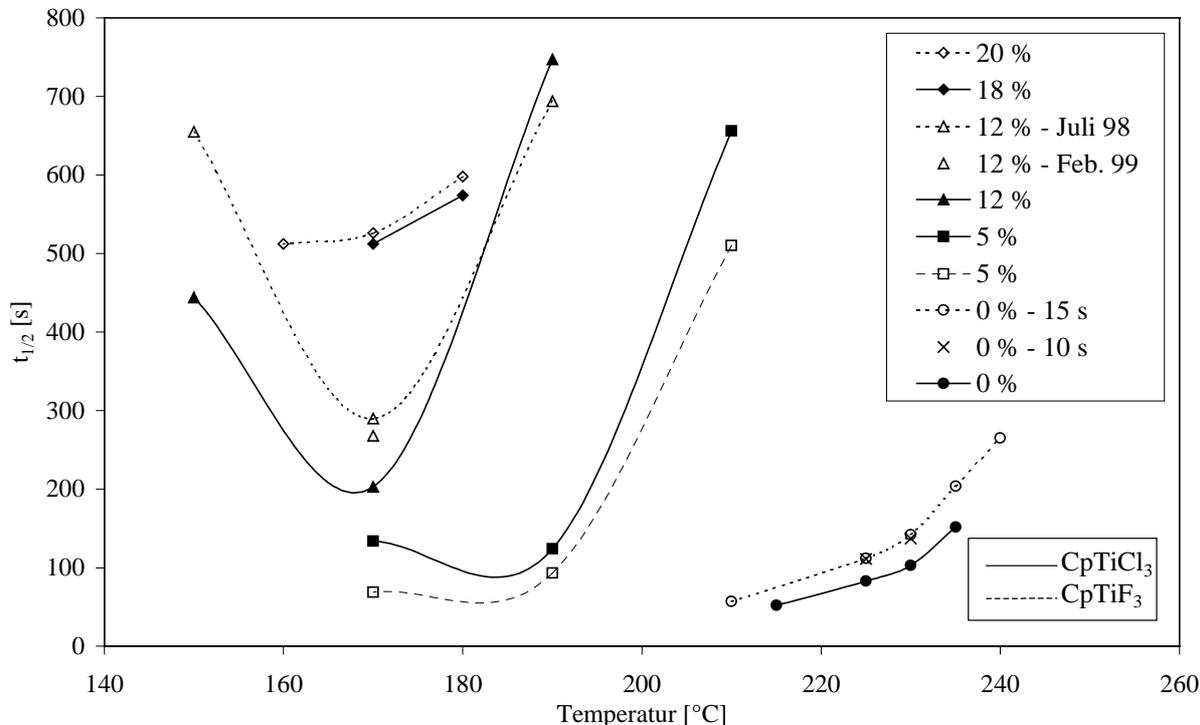


Abb. 7-10 *Vergleich von Styrol / para-Methylstyrol – Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomer-Einbau, die mit den Katalysatoren CpTiF₃ und CpTiCl₃ hergestellt wurden*

Wie Abb. 7-10 zeigt, sind die Kristallisationszeiten unabhängig vom verwendeten Katalysator. Homo- und Copolymere mit ähnlichem Schmelzpunkt und Einbau kristallisieren gleich schnell. Gleichzeitig kann festgestellt werden, daß die Kristallisationszeit mit zunehmendem Einbau von *para*-Methylstyrol anwächst. Für jedes Copolymer existiert eine optimale Kristallisationstemperatur, bei der die Kristallisationszeit am kürzesten ist. Bei reinem sPS konnte keine optimale Kristallisationstemperatur bestimmt werden. Statt dessen ist die Kristallisationszeit ab einer Kristallisationstemperatur von 210 °C nicht mehr bestimmbar, da die Kristallisation schon eingesetzt hat bzw. zum Teil schon beendet war, bevor die gewünschte Temperatur erreicht wurde. Dies unterstreicht die guten Werkstoffeigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols, da es bei Temperaturen unter 210 °C quasi sofort kristallisiert. Die Auswirkungen der weiteren Comonomere auf die Kristallisationszeit werden später ausführlicher diskutiert.

Da die Kristallisationen in zwei verschiedenen Meßzeiten aufgenommen wurden, wurden einige Proben doppelt vermessen, um den möglichen Fehler abschätzen zu können. Beispielhaft ist eine dieser Fehlerbestimmungen in Abb. 7-10 dargestellt und macht deutlich, daß die Ergebnisse verschiedener Meßzeiten (als *Juli 98* und *Feb. 99* in Abb. 7-10 gekennzeichnet) untereinander vergleichbar sind.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle sind die verschiedenen Aquisitionszeiten, da mit abnehmender Aufnahmezeit die einzelnen Frames diffuser werden. Eine genaue Abtrennung des Halos wird mit abnehmender Aquisitionszeit schwerer. Anhand zweier Messungen derselben Probe mit je 15 s und 10 s Aquisitionszeit konnte jedoch gezeigt werden, daß die Ergebnisse nicht variieren (in Abb. 7-10 als *15 s* und *10 s* gekennzeichnet). Somit können Meßpunkte, die mit unterschiedlichen Aquisitionszeiten aufgenommen wurden, miteinander kombiniert werden.

7.4.2.3 Kristallisationszeiten der verschiedenen mit CpTiF₃ hergestellten Polymere

Im folgenden werden die Einflüsse der verschiedenen Copolymere auf die Kristallisationszeit dargestellt. Untereinander verglichen werden hierbei zunächst die *para*-Alkylstyrol-Copolymere (Abb. 7-11) und Copolymere von *meta*- und *ortho*-Methylstyrol (Abb. 7-12). Die Kristallisationszeiten werden in Abhängigkeit von der Probenunterkühlung, d.h., der Differenz zwischen Schmelzpunkt und Kristallisationstemperatur, dargestellt.

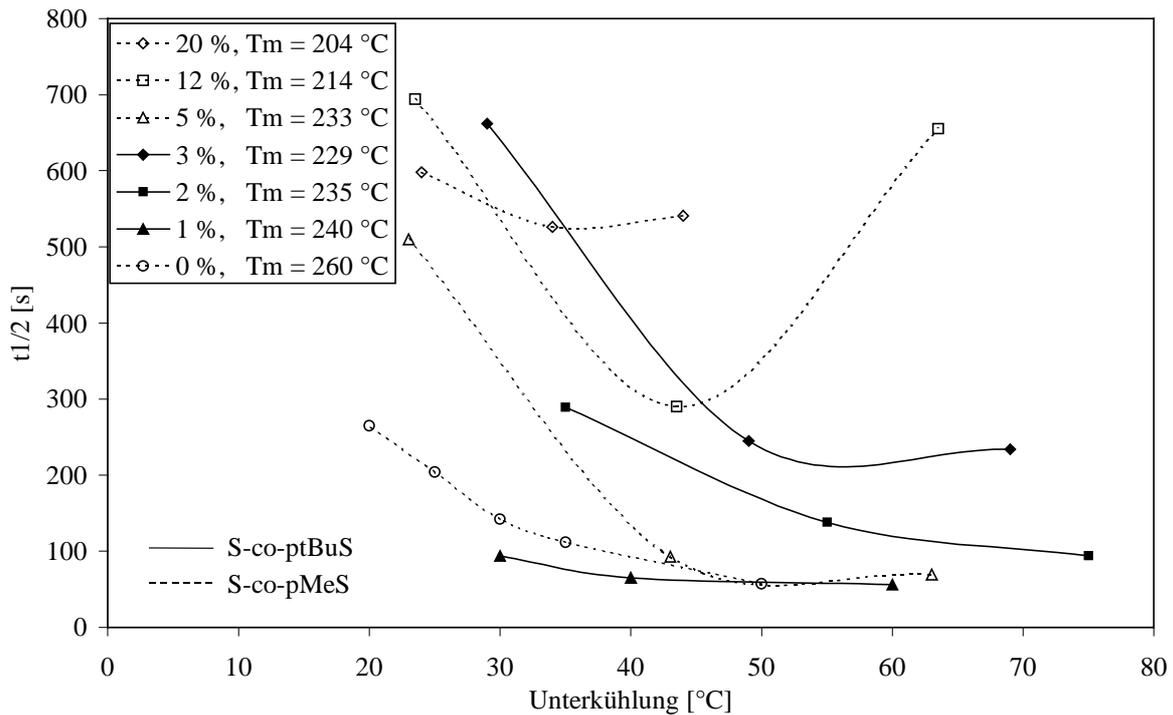


Abb. 7-11 Kristallisationszeiten von *para-tert.-Butylstyrol* – und *para-Methylstyrol* – Copolymeren in Abhängigkeit von der Unterkühlung und vom Comonomereinbau

Abb. 7-11 kann entnommen werden, daß auch der zunehmende Einbau von *para-tert.-Butylstyrol* die Kristallisationszeit verlangsamt. Geringe Mengen *para-tert.-Butylstyrol* im Copolymer beeinflussen die Kristallisation stärker als äquimolare Mengen *para-Methylstyrol*, was durch den sterischen Anspruch der *para-tert.-Butylgruppe* erklärt werden kann. Auf den ersten Blick erscheint dies als starker Vorteil des Comonomers *para-Methylstyrol*. Wird anstelle des Comonomer-Einbaus allerdings der Schmelzpunkt des Copolymers als Vergleichsgröße herangezogen, so relativiert sich dieser Vorteil (s. Abb. 7-13).

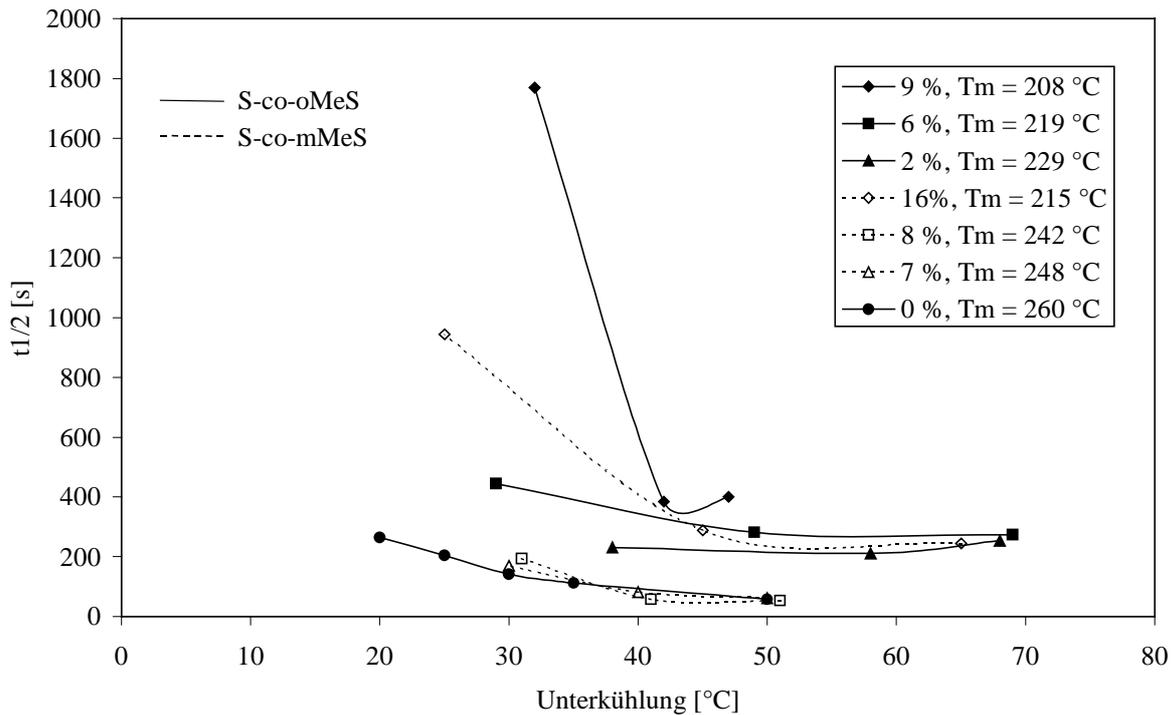


Abb. 7-12 Kristallisationszeiten von *meta*-Methylstyrol – und *ortho*-Methylstyrol – Copolymeren in Abhängigkeit von der Unterkühlung und vom Comonomereinbau

Bei der Betrachtung von Abb. 7-12 wird deutlich, daß die Aussage, zunehmender Comonomereinbau verlangsamt die Kristallisation, für alle vier untersuchten Comonomere zutrifft. Äquimolare Mengen an *ortho*-Methylstyrol verlangsamen die Kristallisation allerdings deutlicher als *meta*-Methylstyrol, da sich durch das Vorhandensein der *ortho*-Methylgruppe der stärkste Einfluß auf die Kette des Polymers ergibt. Auch hier relativiert sich jedoch dieser Eindruck, wenn als Vergleichsgröße die Schmelztemperatur des Copolymeren herangezogen wird (s. Abb. 7-13).

Hierzu werden in Abb. 7-13 die optimalen Kristallisationszeiten unabhängig von der Kristallisationstemperatur gegen den Schmelzpunkt des Polymeren aufgetragen. Diese Auftragung ermöglicht es herauszufinden, wie schnell das Polymer, das genau den gewünschten Schmelzpunkt aufweist, kristallisiert. Verglichen werden können alle Kristallisationszeiten der verschiedenen Copolymeren, die in etwa auf einer waagerechten Linie liegen, d.h., die den selben Schmelzpunkt aufweisen. Beachtet werden muß hierbei allerdings, daß die Auftragung nur die wirklich gemessenen Daten berücksichtigt. Beispielsweise kristallisiert reines Polystyrol bei noch niedrigeren Temperaturen noch schneller, als der Vorgang aufgezeichnet werden kann.

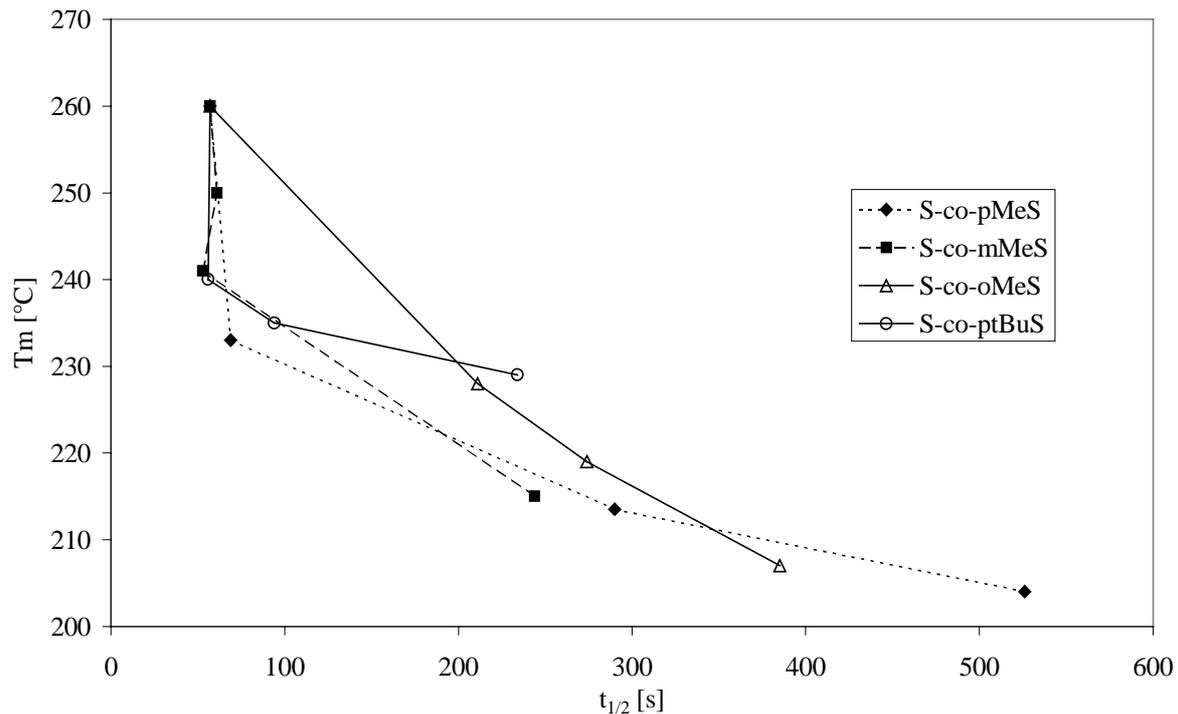


Abb. 7-13 Ermittlung der „optimalen“ Kristallisationszeiten eines Styrol / Alkylstyrol – Copolymers mit einem gewünschten Schmelzpunkt

Aus Abb. 7-13 kann geschlußfolgert werden, daß die Kristallisationszeit keinem erkennbaren Trend, der aus der Wahl des Comonomers resultiert, folgt.

Die Meßpunkte können in sechs Gruppen eingeteilt werden, die auf sechs unterschiedlichen waagerechten Linien im Schaubild liegen (Linien parallel zur x-Achse bei 205 °C, 215 °C, 231 °C, 240 °C, 250 °C und 260 °C). Die Gruppen bestehen aus einem, zwei, drei oder vier Meßpunkten. Die zu einer Gruppe gehörenden Polymere haben in etwa denselben Schmelzpunkt und können untereinander verglichen werden.

Es fällt auf, daß Copolymere mit ähnlichem Schmelzpunkt meist auch ähnlich schnell kristallisieren. Ein durchgehender Trend kann jedoch nicht beobachtet werden. So kristallisiert im Schmelzbereich von 230 °C – 235 °C ein *para*-Methylstyrol-Copolymer schneller als ein *ortho*-Methylstyrol-Copolymer. Im Schmelzbereich unter 210 °C dagegen ist es umgekehrt.

Eine generelle Schlußfolgerung wie zum Beispiel „*ortho*-Methylstyrol – Copolymere kristallisieren schneller als *para*-Methylstyrol – Copolymere“ kann nicht getroffen werden. Statt dessen muß jeder Schmelzbereich für sich genommen betrachtet und das jeweilige

Comonomer hiernach ausgesucht werden. Zur Einordnung der Comonomere in eine Rangfolge kann die Kristallisationszeit also nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Abschließend läßt sich folgendes feststellen.

1. Die Kristallisationszeit der Polymere wird durch zunehmenden Comonomereinbau verlangsamt.
2. Der mobile Katalysatorligand hat keinen Einfluß auf die Kristallisationszeiten.
3. Für Copolymere existiert eine optimale Kristallisationstemperatur.
4. Für jeden gewünschten Schmelzpunkt des Copolymers muß das die Kristallisationszeit am wenigsten beeinflussende Comonomer und dessen optimale Kristallisationstemperatur neu bestimmt werden.
5. Für die Bildung einer Eignungshierarchie der Comonomere spielt die Kristallisationszeit eine nur untergeordnete Rolle.

7.5 Modifikationsveränderungen

7.5.1 Auswirkungen der Comonomere

Zum Schmelzverhalten von Polymeren gehört die Analyse der jeweiligen Modifikation. Syndiotaktisches Polystyrol kristallisiert aus der Schmelze in der sogenannten α -Form. Die β -Form entsteht bei der Kristallisation aus Lösung.^{92,94,95,96}

Bei der Copolymerisation besteht prinzipiell die Möglichkeit der Modifikationsänderung. Neben einer Herabsetzung des Schmelzpunktes und einer möglichst hohen Kristallisationsgeschwindigkeit sollte auch die Modifikation des sPS möglichst wenig verändert werden.

Die Modifikationsänderungen von *para*-, *meta*- und *ortho*- sowie *para-tert*-Butylstyrol – Copolymeren, hergestellt mit dem Katalysator CpTiF₃ bei 30 °C Polymerisationstemperatur, wurden an der Meßstrecke A2 im HASYLAB des DESY untersucht. Hierbei wurden die verschiedenen Copolymere untereinander und die Auswirkungen verschiedener Kristallisationstemperaturen auf die Modifikation des jeweiligen Copolymers verglichen.

Betrachtet man die Modifikation der Copolymere, die bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen entsteht, so kann festgestellt werden, daß die Kristallstruktur bei allen untersuchten Homo- und Copolymeren unabhängig von der Temperatur ist. Beispielhaft wird in Abb. 7-14 die Modifikation eines bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten *meta*-Methylstyrol-Copolymers ($X_{Pol} = 8\%$) dargestellt.

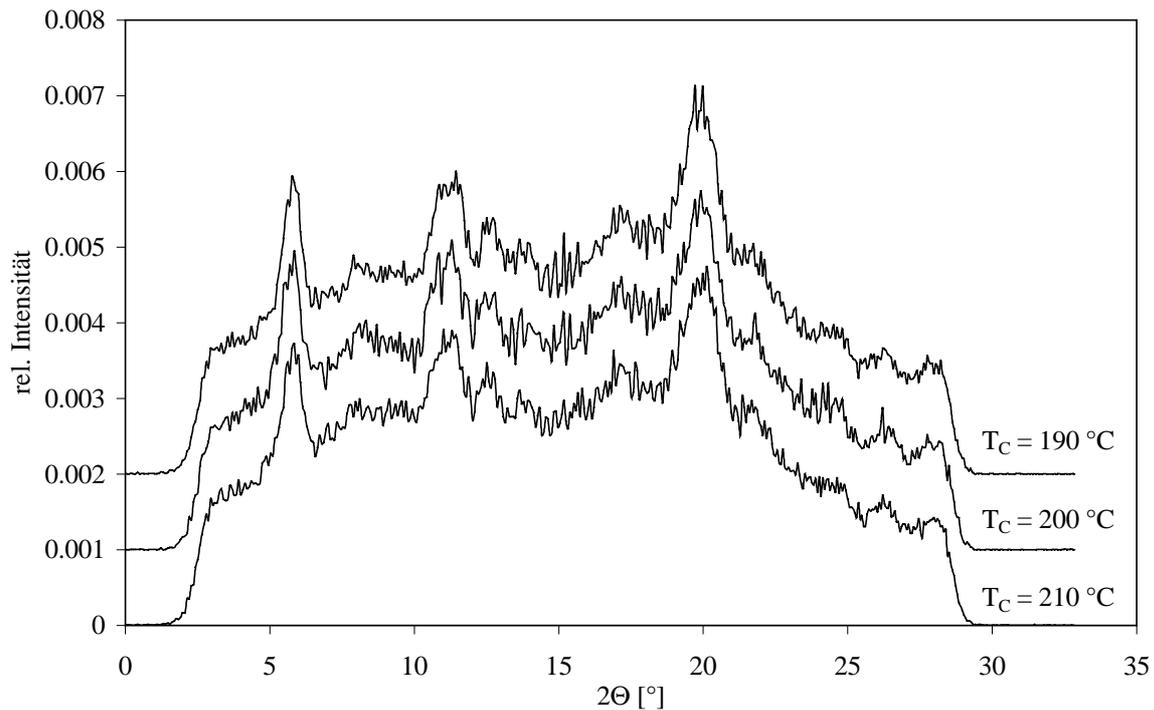


Abb. 7-14 Kristallisation eines Styrol / *meta*-Methylstyrol – Copolymers ($X_{Pol} = 8\%$) bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_C

Die eigentlich interessante Frage ist jedoch die nach der Veränderung der Modifikation des Polystyrols durch zunehmenden Comonomereinbau. Die folgenden Abbildungen zeigen, daß jedes untersuchte Comonomer die Kristallstruktur des Copolymers unterschiedlich verändert.

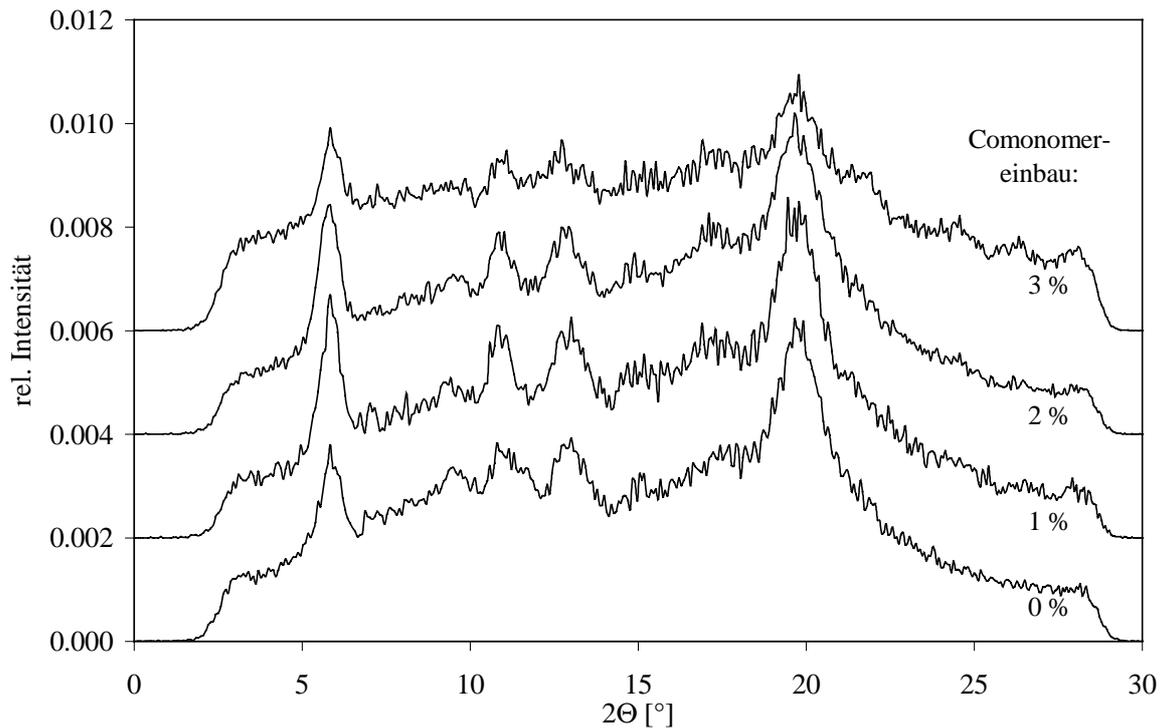


Abb. 7-15 WAXS-Spektren von Styrol / *para-tert.-Butylstyrol* – Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomereinbau

So ist zu beobachten (Abb. 7-15), daß *para-tert.-Butylstyrol* aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *tert.-Butyl*gruppe wohl einen verringerten Einfluß auf die Gesamtkristallinität des Copolymers hat. Die generelle Kristallstruktur bleibt jedoch erhalten. Bevor eine neue Kristallstruktur entstehen kann, verhindert das Comonomer die Entstehung der Kristallinität, d.h., Copolymere mit mittlerem Comonomereinbau sind nicht-kristallisierbar amorph. Erst ab einem Einbau $> 75\%$ zeigen die Copolymere wieder Kristallinität (run 69a – 69c in Tab. 7-2), die durch WAXS-Messungen nicht weiter untersucht wurde.

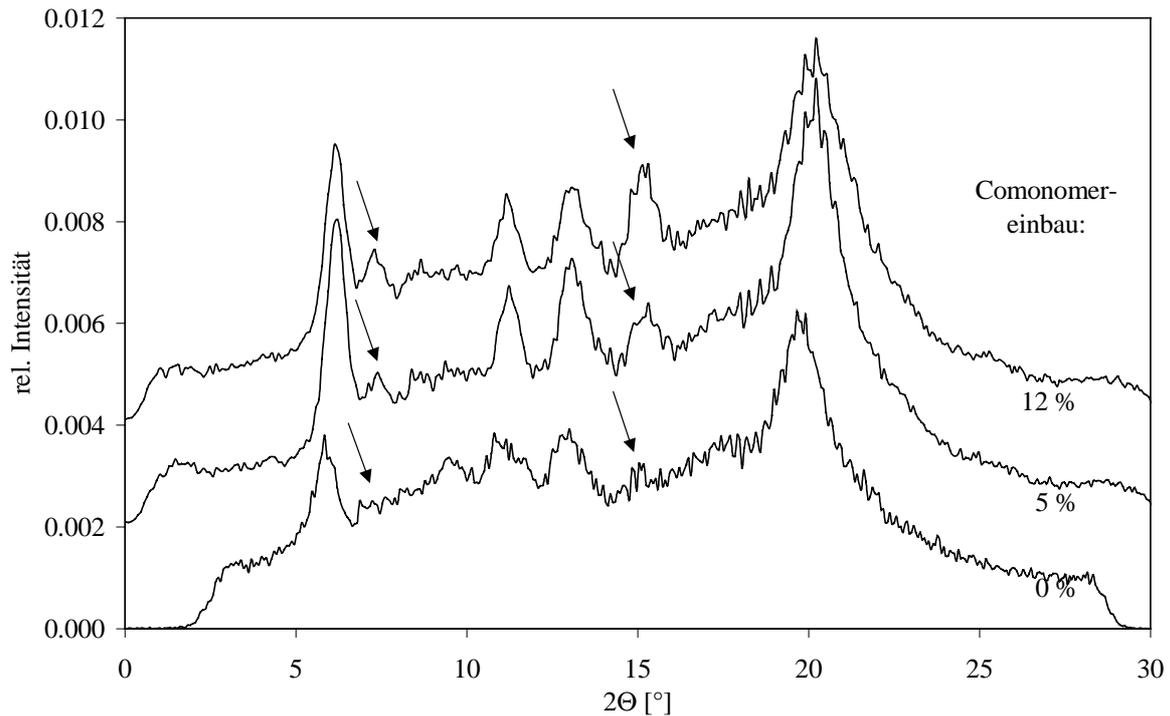


Abb. 7-16 WAXS-Spektren von Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomereinbau

Im Gegensatz zu *para-tert.*-Butylstyrol verändert *para*-Methylstyrol das jeweilige Comonomer im Vergleich zu sPS deutlich (Abb. 7-16). Die WAXS-Spektren zeigen das Anwachsen von zwei neuen Signalen mit zunehmendem Comonomereinbau. Die *para*-Methylstyrol-Einheiten nehmen anders als das vorher beschriebene *para-tert.*-Butylstyrol an der Kristallisation des Copolymers teil. Es entstehen weitere Netzebenen, die zu neuen Signalen im Spektrum führen.

Ein ähnlicher Effekt kann bei zunehmenden Einbau von *meta*-Methylstyrol beobachtet werden (Abb. 7-17). Das entstehende neue Signal deutet auf eine weitere Netzebene und daraus resultierend auf eine veränderte Kristallstruktur hin.

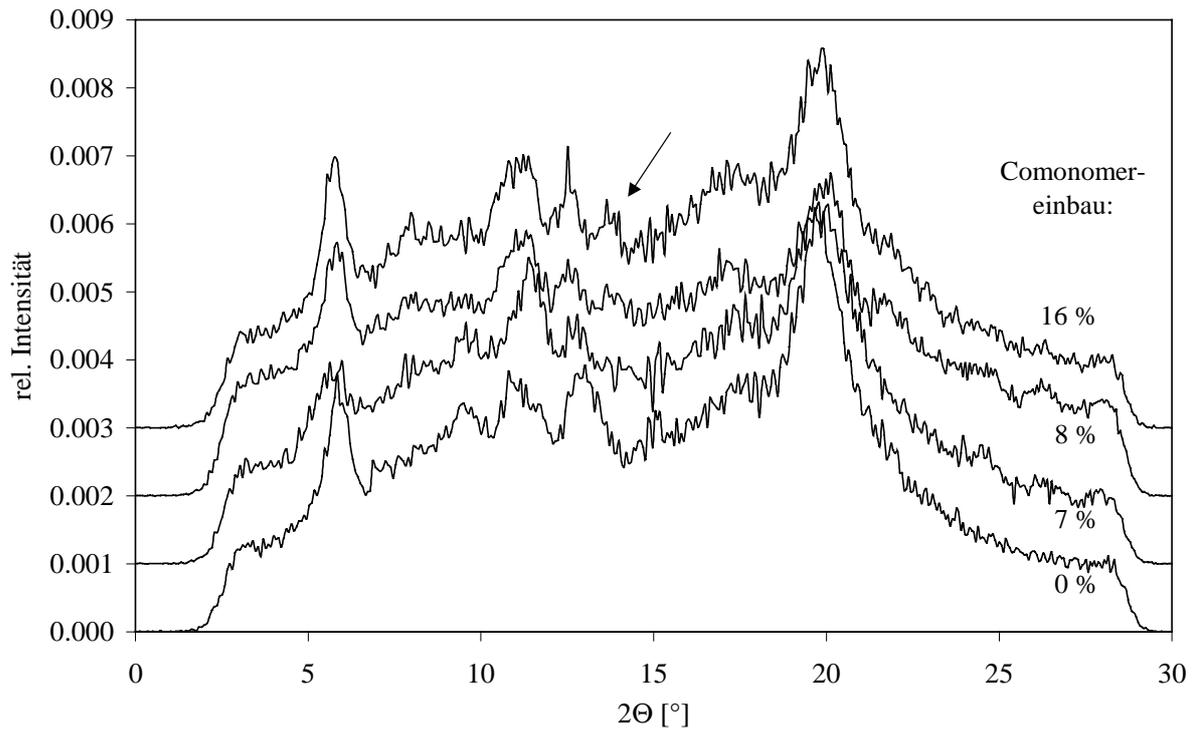


Abb. 7-17 WAXS-Spektren von Styrol / meta-Methylstyrol – Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomereinbau

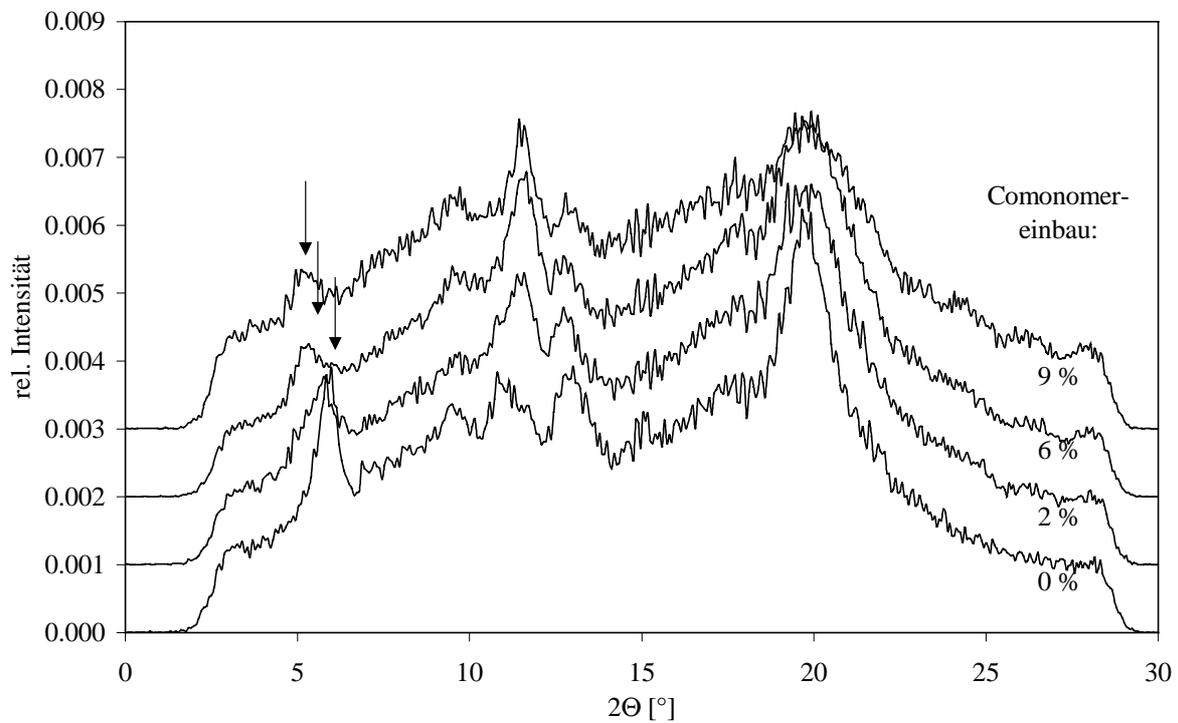


Abb. 7-18 WAXS-Spektren von Styrol / ortho-Methylstyrol – Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomereinbau

Bei *ortho*-Methylstyrol – Copolymeren (Abb. 7-18) kann lediglich eine Verschiebung eines Signals beobachtet werden. Auch dies läßt jedoch Rückschlüsse auf eine veränderte Kristallstruktur im Vergleich zu sPS zu.

Zusätzlich zu der jeweiligen Veränderung der Kristallstruktur bei den drei zuletzt beschriebenen Copolymeren sinkt die Gesamtkristallinität mit zunehmendem Einbau an Comonomer ab. Dies steht im Einklang mit den aus der DSC bestimmten Schmelzenthalpien.

Im Bezug auf die aus dem zunehmenden Comonomereinbau resultierende Modifikationsveränderungen läßt sich eine Rangfolge der Comonomere ableiten.

Am besten geeignet ist das Comonomer *para-tert.*-Butylstyrol, da es die Kristallinität nur verringert, aber nicht verändert. *Ortho*-Methylstyrol verändert Netzebenenabstände und ist damit weniger geeignet. *Meta*- und *para*-Methylstyrol verändern die Kristallstruktur deutlich und können als ungeeignet betrachtet werden.

7.5.2 Vergleich der Modifikationen der mit CpTiX_3 hergestellten Polymere

Die zur Bestimmung des Einflusses des mobilen Liganden auf die Kristallisationszeit hergestellten Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymere sowie die Styrol-Homopolymere wurden auch auf ihre Kristallstruktur hin untersucht.

Wie auch schon bei den Kristallisationszeiten beobachtet, konnten keine unterschiedlichen Kristallstrukturen bei Variation des Katalysators festgestellt werden. Die jeweiligen Spektren entsprechen den oben bereits dargestellten (Abb. 7-15 - Abb. 7-18) und werden deshalb hier nicht weiter abgebildet.

7.6 Molmassen

Die Bestimmung der Molmassen erfolgte mittels Viskosimetrie. Der überwiegende Teil der tabellierten Daten wurde durch GPC-Messungen überprüft. Alle vermessenen Proben weisen eine Polydispersität zwischen 2 und 2.2 auf und sind monomodal, was für einen single-site Mechanismus spricht. Ebenfalls kann hiermit gezeigt werden, daß sich bei Copolymerisationsversuchen ausschließlich Copolymere bilden. Eine gleichzeitige Bildung von Homopolymeren kommt nicht vor. Styrol / α -Methylstyrol – Copolymere wurden

aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht viskosimetrisch sondern nur mittels GPC vermessen. Tabelliert sind die von der GPC errechneten Daten für das Viskositätsmittel.

Jedes Comonomer zeigt einen spezifischen Einfluß auf die Molmasse des Copolymers. Ausgehend von 220 000 g/mol für Polystyrol steigert *para-tert.*-Butylstyrol als Comonomer die Massen bis zu fast 1 000 000 g/mol. Bei der Verwendung von *para*-Methylstyrol wird die Molmasse nur geringfügig verändert. α -Methylstyrol als Comonomer läßt hingegen die Massen kurz ansteigen, um bei steigendem Einbau dagegen wieder niedrigere Massen zu erzeugen. Wird *ortho*-Methylstyrol oder *meta*-Methylstyrol als Comonomer verwendet, so ist es in dieser Arbeit nur möglich, den Trend bei den Copolymeren von technischem Interesse zu diskutieren. Hier läßt sich jedoch feststellen, daß *ortho*-Methylstyrol die Molmassen im Gegensatz zu *meta*-Methylstyrol deutlich senkt. Die Tabelle 7-1 bis 7-5 geben neben den Molmassen auch einen Überblick über die in Abbildungen dargestellten Daten der Kapitel über das thermische und das Einbauverhalten wieder.

Tab. 7-2 *Eigenschaften der Styrol / para-tert.-Butylstyrol – Copolymere, CpTiF₃*

S-co-ptBuS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]	M _n [g/mol]
61	0.00	0.00	260	100	220 000
62	0.01	0.01	2340	101	573 000
63	0.02	0.02	235	101	328 000
64	0.03	0.03	227	101	191 000
65	0.04	0.04	217 ^a	101	485 000
66	0.13	0.16	amorph	110	n.d.
67	0.25	0.32	amorph	119	460 000
68	0.50	0.59	amorph	131	539 000
69a	0.75	0.77	225	139	575 000
69b	0.88	0.88	271	140	478 000
69c	0.95	0.95	291	140	578 000
69d	1.00	1.00	304	141	951 000

^a Schmelzpunkt nur im ersten Aufheizvorgang beobachtet.

Tab. 7-3 *Eigenschaften der Styrol / para-Methylstyrol – Copolymere, CpTiF₃*

S-co-pMeS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
71	0.00	0.00	260	100	220 000
72	0.05	0.05	233	101	333 000
73	0.10	0.12	213	100	287 000
74	0.12	0.18	209	102	n.d.
75	0.13	0.20	205	100	187 000
76	0.25	0.29	amorph	103	n.d.
77	0.50	0.48	amorph	107	281 000
78	0.75	0.74	amorph	111	245 000
79a	0.88	0.82	amorph	110	223 000
79b	0.95	0.89	amorph	111	239 000
79c	1.00	1.00	181	112	241 000

Tab. 7-4 *Eigenschaften der Styrol / meta-Methylstyrol – Copolymere, CpTiF₃*

S-co-mMeS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
81	0.00	0.00	260	100	220 000
82	0.03	0.07	248	96	280 000
83	0.05	0.08	242	96	336 000
84	0.13	0.16	215	92	200 000

Tab. 7-5 *Eigenschaften der Styrol / ortho-Methylstyrol – Copolymere, CpTiF₃*

S-co-oMeS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
91	0.00	0.00	260	100	220 000
92	0.02	0.02	229	n.d.	44 000
93	0.04	0.06	219	99.5	53 000
94	0.05	0.09	208	98.3	52 000

Tab. 7-6 *Eigenschaften der Styrol / α-Methylstyrol– Copolymere, CpTiF₃*

S-co-alphaMeS	x	X _{Pol}	T _m [°C]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
101	0.00	0.000	260	100	260 800
102	0.20	0.012	255	100	324 000
103	0.30	0.015	254	101	248 000
104	0.40	0.020	251	101	244 000
105	0.50	0.050	243	101	224 000
106	0.60	0.090	237	98	221 000
107	0.75	0.160	225	94	113 000

7.7 Abschließende Betrachtungen

Um entscheiden zu können, welches Comonomer am besten geeignet ist, ein technisch verwendbares Styrol-Copolymer zu erzeugen, wurden alle bis hierher aufgezeigten Daten als grober Trend in einer Tabelle zusammengefaßt und bewertet. Zu beachten ist, daß *meta*- und *ortho*-Methylstyrol – Copolymere nur im technisch interessanten Bereich betrachtet wurden.

Tab. 7-7 zeigt die resultierende Rangfolge der Comonomere.

Tab. 7-7 Eignungshierarchie der Comonomere

Comonomer	ΔT_m [°C]	Kristalliner Bereich ^b	$t_{1/2}$ [s]	Modifikations- änderung	x / X_{Pol}	Aktivität [kg/(mol _T ·h)]	M_n [g/mol]
ptBuS	40	bis 4 %	234	Nein	1 / 1	1 500	400 000
pMeS	60	bis 20 %	290	Ja	1 / 1	500	250 000
mMeS	50	bis 16 %	289	Ja	0.6 / 1 ^a	25	250 000
oMeS	50	bis 9 %	211	Ja	0.6 / 1 ^a	25	50 000
alphaMeS	30	bis 16 %	n.d.	n.d.	10 / 1 ^a	4	150 000

ΔT_m = maximale Schmelzpunktreduzierung, $t_{1/2}$: geringste gemessene Halbwertszeit der Kristallisation, x/X_{Pol} = Verhältnis von Comonomeranteil im Ansatz und Comonomereinbau, M_n : viskosimetrisch bestimmte Molmasse

^a nur im kristallinen Bereich untersucht

^b Einbaubereich, bis zu dem Kristallinität beobachtet wurde, ausgehend von reinem sPS

Wie Tab. 7-7 zu entnehmen ist, bietet *para-tert.*-Butylstyrol als Comonomer die meisten Vorteile. Die maximale Schmelzpunktreduktion ist mit etwa 40 °C ausreichend groß. Das Comonomer wird gut in das Polymer eingebaut, d.h., die prozentuale Zusammensetzung des Ansatzes wird in etwa in das Copolymer übertragen, so daß kein großer Überschuß an Comonomer von Nöten ist. Zusätzlich wird resultierend aus dem großen sterischen Anspruch der *tert.*-Butylgruppe eine große Schmelzpunktreduzierung durch Einbau von nur wenigen Prozenten Comonomer erreicht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit $t_{1/2}$ ist ausreichend, die Modifikation des syndiotaktischen Polystyrols wird nicht verändert. Die Copolymere lassen sich mit hohen Aktivitäten und hohen Molmassen herstellen.

Ebenfalls relativ gute Eigenschaften bieten die Styrol / *para*-Methylstyrol – Copolymere. *Para*-Methylstyrol wird ähnlich gut wie das *para-tert.*-Butylstyrol in das Polymer eingebaut und erreicht die größtmögliche Schmelzpunktreduzierung von ca. 60 °C. Resultierend aus der Größe der *para*-Methylgruppe im Vergleich zur *para-tert.*-Butylgruppe wird hierfür allerdings deutlich mehr Comonomer benötigt. Ein eindeutiger Nachteil ist auch die sehr deutliche Modifikationsveränderung durch die mitkristallisierenden *para*-Methylstyroleinheiten.

Bei den *meta*- und *ortho*-Methylstyrol – Copolymeren fallen insbesondere die geringe Aktivität, mit der sie hergestellt werden können, und der hohe Preis auf. Bei *ortho*-Methylstyrol kommen zusätzlich noch die geringen Molmassen zum Tragen.

Die meisten Nachteile vereint das Comonomer α -Methylstyrol auf sich. Die sehr geringe Aktivität und das schlechte Einbauverhalten lassen das Comonomer als ungeeignet erscheinen. Der einzige Vorteil ist der geringe Preis, der sich aber dadurch relativiert, daß sehr viel α -Methylstyrol im Ansatz benötigt wird.

Resümierend läßt sich feststellen, daß *para-tert.*-Butylstyrol die meisten Vorteile auf sich vereint.

8 Diskussion und Ausblick

Die in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ sind in der Lage, sowohl Styrol als auch 1,3-Butadien zu polymerisieren. Die Polydispersitäten der mit ihnen produzierten Polymere betragen etwa 2. Es handelt sich demnach um einen single-site-Mechanismus.

Das Polymerisationsverhalten der Katalysatoren zeigt Analogien zu den bisher untersuchten Halbsandwichkatalysatoren, die bei der Polymerisation von Styrol zum Einsatz kamen.

So unterscheiden sich die Kinetiken der Polymerisationen nicht wesentlich von denen anderer, schon untersuchter Halbtitanocene. Eine Stabilisierung der Polymerisationsaktivität über einen längeren Zeitraum findet nicht statt. Der koordinationsfähige Cp-Substituent kann zwar die Insertionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Kettenabbruchgeschwindigkeit bleibt jedoch unberührt. Die Frage, wie eine Langzeitstabilität erreicht werden kann, ist noch offen und sollte weiter verfolgt werden. Hierbei bietet sich die Untersuchung des Einflusses von Licht auf die Deaktivierung von Halbsandwichverbindungen an.¹⁶⁸ Ein weiterer Weg wäre der Einsatz von Reaktivatoren, die die in Abb. 6-6 gezeigte, inaktive und von MAO nicht reaktivierbare Katalysatorspezies I^2 wieder in einen polymerisationsfähigen Zustand versetzen.¹⁶⁹

Eine weitere Parallele zu den schon bekannten Katalysatoren sind die Schmelzpunkte der mit BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ erhaltenen Polystyrole. Eine Beeinflussung der Monomeranlagerung findet durch den koordinationsfähigen Cp-Substituenten nicht statt. Eine Verringerung der Syndiotaxie hätte mit einer Reduktion des Schmelzpunktes einhergehen müssen. Hier scheint die Copolymerisation von Styrol mit Alkylstyrolen der aussichtsreichste Weg zu sein.

Die Polymerisation von Styrol mit BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ zeigt neben den oben genannten Ähnlichkeiten auch deutliche Unterschiede zu den schon untersuchten Halbtitanocenen.

Hierbei ist insbesondere die Stabilität der Polymerisationsaktivität in Bezug auf hohe Al / Ti – Verhältnisse zu nennen. Zudem werden Polymere mit sehr viel geringerer Molmasse erhalten, als dies bei Halbtitanocenen ohne koordinationsfähigen Cp-Substituenten der Fall ist. Wie bereits beschrieben, können beide Eigenschaften der Katalysatoren mit der Koordination des Cp-Liganden an das Titan erklärt werden. Hierbei entspricht die Koordination der Bz-Gruppe

eher der auf Seite 37 in Punkt 1 als zeitweilig beschriebenen Art während die Koordination des Cp-Substituenten bei $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ eher permanent (Punkt 2) stattfindet. Ein eindeutiger Beweis der Koordination kann allerdings nur durch die Isolierung der aktiven Spezies selbst oder durch die Synthese einer Modellverbindung erbracht werden.

Unter der Annahme der Koordination des Cp-Substituenten steht mit Katalysatoren des Typs BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ eine neue Katalysatorgruppe zur Verfügung, die sich zwischen den Halbsandwichverbindungen und Katalysatoren des constrained geometry – Typs einordnen läßt.

Eine Verstärkung der Koordinationsfähigkeit des Cp-Substituenten, z.B. durch Einführung zweier Methylgruppen am Katalysatorspacer, geht mit einer zunehmenden Aktivitätsminderung einher. Um die Aktivität und auch die Molmasse der Polymere zu erhöhen, sollten neue Katalysatorsysteme untersucht werden. Es bietet sich hierbei an, die Koordinationsfähigkeit des Cp-Substituenten für die Polymerisation von Styrol herabzusetzen. Dies könnte durch die Fluorierung des Ph-Ringes geschehen. Fluor ist ein sehr kleines Atom, das im Vergleich zu Wasserstoff nur eine unwesentlich größere sterische Hinderung bewirkt. Gleichzeitig entzieht es dem Ph-Ring Elektronendichte, so daß dessen Koordinationsfähigkeit abnimmt. Durch den Austausch des mobilen Liganden von Chlor zu Fluor sollte sich eine zusätzliche Aktivitätssteigerung ergeben.

Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien mit BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ zeigen sich keine Hinweise auf eine Koordination des Cp-Substituenten. Daß dennoch Unterschiede zu Polybutadienen, die mit schon bekannten Katalysatoren hergestellt wurden, z.B. in der Mikrostruktur auftreten, dürfte an der sterischen Hinderung des Katalysators $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ ausgehend von den beiden Spacer-Methylgruppen liegen.

Das wahrscheinlich unterschiedliche Koordinationsverhalten des Cp-Substituenten bei der Styrol- und bei der 1,3-Butadien-Polymerisation läßt interessante Schlußfolgerungen bezüglich der potentiellen Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien mit Halbsandwichverbindungen zu:

1,3-Butadien scheint sehr viel stärker an das Titan des Katalysators zu koordinieren als Styrol. Es ist in der Lage, selbst den durch die Einführung zweier Methylgruppen am Katalysatorspacer verstärkt koordinationsfähigen Cp-Substituenten des $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ vom Titan zu verdrängen, während Styrol dies auch bei dem unsubstituierten

Katalysatorspacer von BzCpTiCl_3 nur eingeschränkt tut. Styrol scheint ähnliche koordinative Eigenschaften wie eine am Cp-Ring substituierte Bz-Gruppe zu haben und wird wahrscheinlich beim Vorhandensein beider Monomere vom 1,3-Butadien verdrängt. Eine Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien scheint dementsprechend mit Katalysatoren des Halbtitanocen-Typs nicht möglich zu sein. Weitere Versuche, Copolymere von Styrol und 1,3-Butadien katalytisch herzustellen, sollten sich auf den Bereich der späten Übergangsmetalle konzentrieren. So sind einige Nickel-Komplexe wie z.B. $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in der Lage, ein Polybutadien mit etwa 90 % 1,4-cis-Anteilen zu produzieren¹⁷⁰ und sollte auch für die Copolymerisation getestet werden.

Die Erforschung des Polymerisationsverhaltens von Halbsandwichkomplexen lief bis zur Entwicklung der Katalysatoren BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ parallel. Durch die Einführung des koordinationsfähigen Cp-Substituenten allerdings werden sich zwei Wege, einer für jedes Monomer entwickeln. Wie schon beschrieben, sollte die Koordinationsfähigkeit des Cp-Substituenten für die Polymerisation von Styrol herabgesetzt werden. Dies könnte z.B. durch die Fluorierung des Ph-Ringes geschehen.

Im Gegensatz dazu sollte sie für die Polymerisation von 1,3-Butadien erhöht werden, um die koordinative Stärke des 1,3-Butadiens zu erreichen. Es bieten sich hier mehrere Wege an, die zu Katalysatoren führen, die in Abb. 8-1 dargestellt sind.

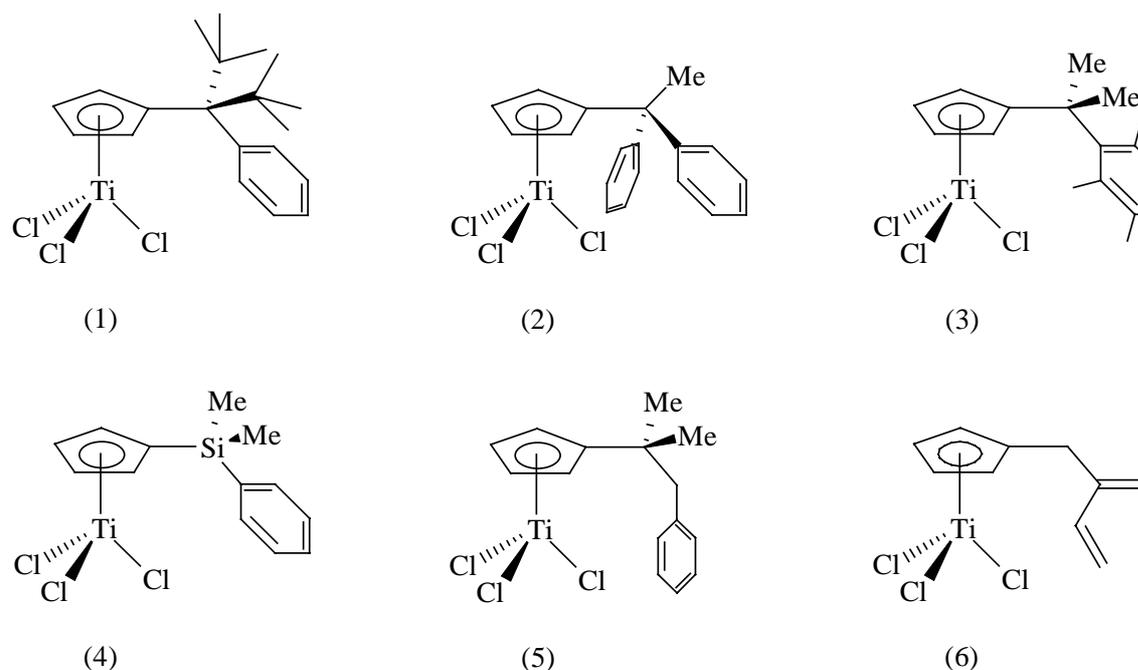


Abb. 8-1 Mögliche Variationen der Cp-Liganden von Katalysatoren für die 1,3-Butadien-Polymerisation

Die Einführung zweier *tert.*-Butylgruppen (1) an den Katalysatorspacer sollte den Ph-Ring aus sterischen Gründen eher in die synperiplanare Konformation zum Titan dirigieren, als dies zwei Methylgruppen können. Wenn zwei Ph-Ringe und nur eine Methylgruppe am Spacer vorhanden sind (2), erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Koordination. Durch die Methylierung des Ph-Ringes, wie in Abb. 8-1 (3) dargestellt, erhöht sich die Elektronendichte des Ph-Ringes und damit die Koordinationsfähigkeit. (4) bezeichnet die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein Heteroatom, (5) die Verlängerung des Spacers um eine Methylengruppe. Beide führen zu weniger gespannten Ligandensystemen, die leichter koordinieren sollten. In Abb. 8-1 (6) wird ein neuer Cp-Substituent eingeführt, der einer Butadieneinheit sehr viel näher kommt als der bisher beschriebene Ph-Ring. Zusätzlich sind Mischtypen der oben beschriebenen Katalysatoren denkbar, die die Variationsmöglichkeiten erhöhen. Hier bietet sich ein breites Forschungsfeld für zukünftige Untersuchungen.

Für die Polymerisation von Styrol eignen sich die in Abb. 8-1 dargestellten Katalysatoren nicht. Es ist allerdings zu überlegen, ob einer der Katalysatoren in der Lage ist, Styrol-Oligomere herzustellen. Durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen könnten Oligomere mit endständiger Doppelbindung entstehen, die in situ durch Zufuhr eines weiteren Katalysators in ein Polystyrol eingebaut werden könnten. Es würde ein verzweigtes Polystyrol entstehen, daß eine Alternative zu den in dieser Arbeit hergestellten Styrol / Alkylstyrol-Copolymeren bietet. Die teuren Alkylstyrole könnten so durch ein Makromonomer ersetzt werden. Wie die Copolymerisation von Styrol und α -Methylstyrol gezeigt hat, würde dies den Schmelzpunkt des syndiotaktischen Polystyrols senken, da ein Styrol / α -Methylstyrol – Copolymer aufgrund seiner Struktur als methylverzweigtes Polystyrol angesehen werden kann. Alternativ kann das Makromonomer auch in einer separat geführten Reaktion mit Hilfe von Butyllithium hergestellt werden.¹⁷¹

Syndiotaktisches Polystyrol zeichnet sich durch eine große Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Gerade diese wird durch den Einbau von Alkylstyrolen verringert. Copolymerisate von Styrol und Alkylstyrolen eignen sich deswegen nur, wenn der Stoffmengenanteil an Comonomer im Polymer möglichst gering ist. Mit geringen Einbauraten allerdings läßt sich auch der Schmelzpunkt des Polymers nur geringfügig senken. Besser wäre es demzufolge, wenn der Einbau von Comonomeren nur eine zusätzliche Maßnahme zur Schmelzpunktreduzierung darstellt.

Die heterogenisierten Halbsandwichverbindungen CpTiCl_3 und CpTiF_3 produzieren Polystyrole mit einem deutlich niedrigeren Schmelzpunkt⁵⁴ von bis zu 244 °C. Dieser ist auf eine verringerte Syndiotaxie zurückzuführen. Allerdings lassen sich nur sehr niedrige Aktivitäten verzeichnen. Eine Lösung dieses Problems sollten z.B. heterogenisierte Indenyl-Titan-Verbindungen darstellen, die bei der homogenen Katalyse sehr hohe Aktivitäten gezeigt haben.^{51,53} Durch die zusätzliche Copolymerisation mit geringen Anteilen an Alkylstyrolen sollten sich Polymere herstellen lassen, die eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit und einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen.

Auch bei der homogenen Polymerisation von Styrol sind erfolgversprechende Wege denkbar, ein Polystyrol mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 260 °C herzustellen, von dem ausgehend der Schmelzpunkt durch Copolymerisation weiter gesenkt werden könnte. Frühere Arbeiten⁵¹ haben gezeigt, daß eine zunehmende Methylierung des Cp-Ringes neben einer Aktivitätsminderung eine Erhöhung des Schmelzpunktes des Polystyrols bewirkt. Die zunehmende Methylierung bedeutet eine Verringerung des zur Anlagerung eines Monomeren benötigten Platzes, so daß Fehlinsertionen unwahrscheinlicher werden. Im Umkehrschluß müßte die Anzahl an Fehlinsertionen zunehmen, wenn der zur Polymerisation benötigte Raum vergrößert wird. Diese Vergrößerung des Polymerisationsraumes könnte durch eine Fluorierung des Cp-Ringes erreicht werden. Durch die große Elektronegativität des Fluors sollte der Cp-Ring elektronenärmer werden. Die Bindung an das Titan sollte gegenüber dem unsubstituierten CpTiCl_3 geschwächt werden. Es entsteht mehr Platz für das Monomer, was die Wahrscheinlichkeit zur Fehlinsertion des Styrols vergrößert. Gleichzeitig dürfte sich hierdurch auch die Aktivität steigern lassen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Chemikalien

Alle Polymerisationen und Synthesen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser vorgenommen. Hierzu wurde mittels Schlenktechnik unter einer Argon-Schutzatmosphäre gearbeitet. Alle verwendeten Glasgeräte und Reaktoren wurden vor ihrem Gebrauch an der Ölpumpe evakuiert, mit einem Heißluftgebläse bzw. mittels eines Thermostaten über einen Temperiermantel ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Arbeiten an offenen Geräten erfolgten im Argon-Gegenstrom.

Tab. 9-1 Gefahrenpotentiale der verwendeten Chemikalien

Chemikalien	Lieferant	Reinheit [%]	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Benzophenon	Merck	98	N	50/53	61
1,3-Butadien	Gerling	99.5	F+, T	45-12	53-45
Calciumhydrid	Fluka	97	F	15	7/8-24/25-43.6
Dichlormethan-d2	Deutero	99+	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Chloroform-d2	Deutero	99.5+	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Cyclopentadien	Aldrich	99	F, Xn, N	11-20/22-36/37/38-51/53	36/37-61
Cyclopentadienyllithium	Acros	97	C	34	25-36/37/39-45
Decahydronaphthalin	Merck	>99	C	20-34	26-36/37/39-45
Diethylether	Merck	99+	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-32
Essigsäure	Merck	100	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	Merck	96	F	11	7-16
Hexan	Fluka	96+	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
<i>iso</i> -Propanol	Fluka	95.5+	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Kaliumhydrid	Merck	35 % in Öl	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45

Chemikalien (Fortsetzung)	Lieferant	Reinheit [%]	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Kaliumhydroxid	Merck	>85	C	22-35	26-36/37/39-45
Magnesiumsulfat	Merck		-	-	-
<i>meta</i> -Methylstyrol	Fluka	>97	Xn	10-20-36/37/38	26-36
Methylaluminoxan	Witco		F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natrium	Merck		F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumhydrogencarbonat	Merck		-	-	-
<i>orto</i> -Methylstyrol	Fluka	~97	Xn	20	24
<i>para</i> -Methylstyrol	Aldrich	97	F	10	23.2
<i>para-tert.</i> -Butylstyrol	Aldrich	95	n.a.	36/37/38	26-36
Perchlorbutadien	Aldrich	97	C, T	21-25-40	36/37/39-45
Petrolether	Merck	n.a.	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62
Phenyllithium	Acros	²ⁿ in C ₆ H ₁₂ / Et ₂ O 70:30	F, C	11-14-34-67	9-16-23.2-26-36/37/39-45
Pyrrolidin	Merck	>99	F, C	11-20/22-34	16-26-37/37/39-45
Salzsäure	Fluka	32	C	34-37	26-45
Styrol	Fluka	99+	Xn	10-20-36/38	23
THF	Merck	99	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Titantetrachlorid	Fluka	> 98	C	34	26-45
Toluol	Merck	99+	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
Trimethylsilylchlorid	Merck	99	F, C	11-14-34-37-40	16-26-36/37/39/-45
α -Methylstyrol	Fluka	> 98	Xi, N	10-36/37-51/53	S 61
Al ₂ O ₃ 90 aktiv neutral	Merck	n.a.	-	-	22
Benzylchlorid	Fluka	> 99.5	T	22-23-37/38-40-41	36/37-38-45
2,6-Di- ^{tert} bu-4-methylphenol	Merck	99	Xn	20/21/22-38	36/37
1,1,2,2-Tetrachlorethan	Fluka	98+	T, N	26-27/40-51/53	38-45-61
1,2,4-Trichlorbenzol	Merck	>98	Xn	22	24/25

9.2 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde verwendet. Es weist eine Reinheit von 99,996 % auf. Eine Nachreinigung erfolgte über eine Oxisorbpatrone der Firma Messer Griesheim.

9.3 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Halbtitanocene des Typs CpTiX_3 , MAO und die Polymerisationen wurde Toluol (99 %) der Firma Merck verwendet. Es wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, filtriert, mehrfach entgast und dynamisch über zwei Säulen mit Molsieb 4 Å und dem BASF-Katalysator R3-11 getrocknet.

Hexan und Pentan wurden von der Firma Fluka (96 %) bezogen und über zwei Säulen mit Molsieb 4 Å und dem BASF-Katalysator R3-11 getrocknet.

THF und Diethylether der Firma Merck (beide 99 %) wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, filtriert, mehrfach entgast, bis zur charakteristischen Blaufärbung über Natrium und Benzophenon getrocknet und vor dem Einsatz destilliert.

Die Aufarbeitung der Polymere erfolgte mit ungetrocknetem technischen Toluol und Ethanol (Firma Merck).

Für ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Polymerproben wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan der Firma Aldrich mit einem Reinheitsgrad von 98 % und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 der Firma Deutero GmbH mit einem Reinheitsgrad von 99 % verwendet. ^1H -NMR-Messungen der Polymere erfolgten in Perchlorbutadien der Firma Avocado mit einem Reinheitsgrad von 98 % und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

Syntheseprodukte wurden zur Vermessung mittels ^1H -Spektroskopie in CDCl_3 der Firma Merck (99.5 %) und CD_2Cl_2 der Firma Chemotrade (99.5 %) gelöst.

Zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen wurde 1,2,4-Trichlorbenzol der Firma Merck (98 %) verwendet. Für viskosimetrische Untersuchungen wurden 1,2,4-Trichlorbenzol (Merck, < 98 %), Toluol oder Decahydronaphthalin (stabilisiert mit 1 g/l 2,6-Di-^{tert}bu-4-methylphenol) (Merck, 99 %) je nach Löslichkeit der Polymere verwendet.

9.4 Monomere

Als Monomere dienten Styrol der Firma Fluka mit einem Reinheitsgrad von > 99 %, *para*-Methylstyrol (97 %) und *para-tert.*-Butylstyrol (95 %) der Firma Aldrich und *meta*-Methylstyrol (< 97 %), *ortho*-Methylstyrol (97 %) und α -Methylstyrol (< 98 %) der Firma Fluka sowie 1,3-Butadien der Firma Gerling, Holz & Co. (99.5 %).

Alle flüssigen Monomere wurden vor ihrer Verwendung entgast und mindestens drei Tage über CaH_2 unter Lichtausschluß gerührt. Zur Abtrennung des Feststoffes erfolgte anschließend eine Destillation. Um die licht- oder wärmeinduzierte Polymerisation der Monomere zu vermeiden, wurden sie in mit Aluminiumfolie umwickelten Ar-Rundkolben bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

1,3-Butadien wurde zur Reinigung über zwei Säulen mit Molsieb 4 \AA und Al_2O_3 90 aktiv neutral (Merck) geleitet und in eine Lecture-Bottle einkondensiert.

9.5 Methylaluminoxan

Als Cokatalysator wurde Methylaluminoxan (MAO) der Firma Witco GmbH verwendet.

MAO wurde als eine 10 %-ige toluolische Lösung geliefert. Das Toluol wurde nach einer Filtration über eine D4-Fritte kondensiert und das MAO als Feststoff gelagert. Für Homopolymerisationen von Styrol oder 1,3-Butadien wurde es fest, für Copolymerisationen von Styrol und Alkylstyrolen als toluolische Lösung (100 g/l) eingesetzt.

9.6 Katalysatoren

Als Katalysatoren fanden CpTiCl_3 der Firma Strem mit einem Reinheitsgrad von 99 % und CpTiF_3 , das von der Arbeitsgruppe Prof. Roesky an der Universität Göttingen aus CpTiCl_3 hergestellt wurde, Anwendung. Im weiteren wurden die in der Arbeitsgruppe vorhandenen Katalysatoren $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$, $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$, $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$, Cp^*TiCl_3 und MeCpTiCl_3 verwendet. BzCpTiCl_3 und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ wurden im Verlauf dieser Arbeit synthetisiert. Beide Katalysatoren wurden als Feststoff gelagert und in toluolischer Lösung der Konzentration $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ und $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ eingesetzt. Die Lösungen wurden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nur für die kurze Zeit ihrer Verwendung dem Tageslicht ausgesetzt.

9.7 Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Arbeitsstoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, der fachgerechten Entsorgung und zu physiologischen Eigenschaften der Gefahrstoffe können dem Chemikaliengesetz („Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen“)¹⁷², der Gefahrstoffverordnung („Verordnung über gefährliche Stoffe“)¹⁷³ und den Sicherheitsmerkbältern der Hersteller entnommen werden.

Lösungsmittel wurden in organisch-halogenhaltige, organisch-halogenfreie und wäßrige Systeme getrennt, in den entsprechenden Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden getrocknet und in den dafür vorgesehenen, geschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

Organometallverbindungen und Methylaluminoxan wurden unter Zugabe von zunächst *iso*-Propanol, dann Ethanol und einer wäßrigen, salzsauren Waschlösung zersetzt. Organische und anorganische Lösungen wurden getrennt entsorgt.

CaH₂ wurde zur Hydrolyse in Petrolether suspendiert, auf Eis gegossen, mindestens 12 Stunden gerührt und der Entsorgung zugeführt.

9.8 Synthesen

Die Reaktionspartner wurden mit wenigen Ausnahmen ohne spezielle Reinigung eingesetzt. Titan-tetrachlorid (Fluka, > 98 %), Cyclopentadien (Aldrich, 99 %), Pyrrolidin (Merck, 99 %) wurden vor der Verwendung destilliert. Kaliumhydrid (Merck) wurde als Pulver ohne Öl eingesetzt. Alle vier Komponenten wurden unter Argon und mit Ausnahme des Kaliumhydrids bei –20 °C gelagert.

Cyclopentadienyllithium (97 %) und Phenyllithium (2n in Cyclohexan/Diethylether 70/30) wurde von Acros, Trimethylsilylchlorid (> 99 %) von Merck und Benzylchlorid (> 99.5 %) von Fluka bezogen.

Cyclopentadienyl-derivate wurden unter Lichtausschluß bei –20 °C gelagert, um Diels-Alder-Reaktionen zu vermeiden.

9.8.1 Synthese von Benzylcyclopentadien

Benzylcyclopentadien¹⁵⁵ wurde aus Cyclopentadienyllithium und Benzylchlorid in einer 1:1-Lösung von Tetrahydrofuran und Hexan hergestellt.

9.8.2 Synthese von Trimethylsilyl(benzylcyclopentadien)

1.2 g (0.03 mol) KH wurden unter Ar in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Tropfenweise wurden 3.35 g (0.02 mol) Benzylcyclopentadien in 50 ml Tetrahydrofuran bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Tage gerührt. Anschließend wurde KH durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurde das Kaliumsalz des Benzylcyclopentadiens als weißes Pulver erhalten. Zur Fortführung der Reaktion wurden 1.7 g (8.5 mmol) zusammen mit 1.1 g (8.5 mmol) Trimethylsilylchlorid in einem 3:2-Gemisch aus Hexan und Tetrahydrofuran eingesetzt. Bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Kaliumsalz in 50 ml Tetrahydrofuran tropfenweise der Trimethylsilylchlorid-Lösung zugefügt. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Tage gerührt. Zur Reinigung des Produktes wurde das Lösungsmittel entfernt und die Restlösung destilliert. Es wurden 1.5 g (6.6 mmol, 33 %) eines flüssigen, gelben Isomerengemisches von (Trimethylsilyl)benzylcyclopentadien erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): -0.04 (s, 8H), 0.12 (d, 1H), $2.85 - 2.99$ (dd, 2H), 3.75 (s, 2H), $6.01 - 6.43$ (m, 4H), 7.24 (s, 5H)

9.8.3 Synthese von Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid

1.5 g (6.6 mmol) Trimethylsilyl(benzylcyclopentadien) wurden unter Argon-Atmosphäre in 50 ml Toluol gelöst. Über einen Tropftrichter wurden 0.72 ml (6.6 mmol) Titantrichlorid in 50 ml Toluol bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Tage gerührt. Anschließend wurde sie filtriert und mit 100 ml Hexan versetzt. Der entstehende gelbe Feststoff wurde aus Toluol / Hexan

umkristallisiert. Es wurden 0.5 g (1.6 mmol, 24 %) Benzylcyclopentadienyltitantrichlorid erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 4.19 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.84 – 7.01 (m, 4H, CpH_4), 7.26 – 7.29 (d, 5H, C_6H_5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 141.3 (Ph-C1), 139.1 (Cp-C1), 129.2 (Ph-C), 127.6 (Ph-C), 127.3 (Ph-C), 124.1 (Cp-C), 122.8 (Cp-C), 37.4 (Cp- CH_2 -Ph)

C/H/N-Analyse: theor. C 46.6 %, H 3.6 %
 exp. C 47.2 %, H 3.4 %

9.8.4 Synthese von 2,2-Dimethylfulven

Zu einer Lösung von 16 ml (13 g, 0.2 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien und 5.8 ml (4.6 g, 78.6 mmol) Aceton in 80 ml Methanol abs. wurde bei Raumtemperatur 9.8 ml (8.4 g, 118 mmol) frisch destilliertes Pyrrolidin zugetropft. Es entstand eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Nach 20 h wurden zur Beendigung der Reaktion 7.1 ml Essigsäure zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit je 100 ml Wasser und Diethylether verdünnt und die beiden Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Diethylether und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether abkondensiert. 2,2-Dimethylfulven wurde mittels einer Vakuum-Destillation gereinigt. Es wurden 7.6 g (71.6 mmol) einer leuchtend gelben Flüssigkeit erhalten (91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.54 (m, 4H), 2.24 (s, 6H)

9.8.5 Synthese von 1-Methyl-1-(trimethylsilylcyclopentadienyl)-ethylbenzol

Zu einer Lösung von 17 ml (33.9 mmol) einer 2 molaren Cyclopentadienyllithium-Lösung (Cyclohexan / Diethylether) in 100 ml Diethylether wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.6 g (33.9 mmol) 2,2-Dimethylfulven in 30 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wurde die nunmehr weiße Reaktionssuspension auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 min gerührt. Die Suspension wurde in einen zweiten Tropftrichter überführt und unter Rühren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung aus 3.7 g (33.9 mmol) Trimethylsilylchlorid in 30 ml THF getropft. Es entstand wiederum eine leuchtend gelbe Lösung, die nach Erwärmung auf Raumtemperatur und nach Rühren über Nacht ihre Farbe nach dunkelrot änderte. Mit dem langsamen Farbumschlag fiel ein weißer Feststoff aus, der von der flüssigen Phase getrennt und mit Hexan gewaschen wurde. Nach Destillation im Vakuum ergab sich eine Ausbeute von 5.5 g (21.4 mmol) 1-Methyl-1-(trimethylsilylcyclopentadienyl)-ethylbenzol (63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.63 - 7.59 (m, 5H), 6.67 – 6.28 (m, 4H), 1.91 (s, 6H), 0.32 (s, 9H)

9.8.6 Synthese von (1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-cyclopentadienyltitantrichlorid

Zu einer Lösung von 2.4 ml (4.2 g, 21.9 mmol) Titantrichlorid in 100 ml Toluol wurden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5.5 g (21.4 mmol) 1-Methyl-1-(trimethylsilylcyclopentadienyl)-ethylbenzol langsam zugegeben. Die Lösung verfärbte sich von orange-gelb nach dunkelrot. Nach dem Zutropfen wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt und die metallorganische Verbindung mit Hexan ausgefällt. Eine Umkristallisation erfolgte aus einem Toluol / Hexan – Gemisch. Es wurden 3.72 g (11.0 mmol) (1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-cyclopentadienyltitantrichlorid erhalten (51 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.26 (m, 5H, C_6H_5), 7.08 (t, 2H, Cp), 6.91 (t, 2H, Cp), 1.84 (s, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 155.1 (Ph-C1), 148.1 (Cp-C1), 129.0 (Ph-C), 127.1 (Ph-C), 126.3 (Ph-C), 124.0 (Cp-C), 122.3 (Cp-C), 41.5 (Cp-CMe₂-Ph), 29.3 (-CH₃)

C/H/N-Analyse: theor. C 49.82 %, H 4.48 %, Cl 31.51 %
exp. C 49.91 %, H 4.47 %, Cl 31.55 %

9.9 Polymerisationen

Alle Polymerisationen erfolgten unter Ar-Atmosphäre. Vor jedem Versuch wurden die Reaktoren gereinigt und bei 95 °C eine Stunde lang im Ölpumpenvakuum evakuiert und dreimal mit Argon gespült.

Alle Styrol-Homo- und Copolymerisationen wurden diskontinuierlich in 150 ml - Glasreaktoren (Abb. 9-1) durchgeführt. Es wurden drei Reaktoren parallel betrieben. Die Zugabe der Monomere, des Toluols und des Katalysators erfolgt mittels Sprizentechnik. Bei Copolymerisationsversuchen wurde MAO als toluolische Lösung der Konzentration 100 g/l, bei Homopolymerisationen als Feststoff in die Reaktoren überführt. Die Zugabe der Substanzen erfolgte in der Reihenfolge Toluol, Styrol, bei Copolymerisationen: Comonomer, MAO, Katalysator. Das Lösungsmittelvolumen betrug im Falle der Homopolymerisationen von Styrol 25 ml. Bei Styrol-Copolymerisationen mit Ausnahme des Comonomers α -Methylstyrol (25 ml Toluol) wurde in 50 ml Toluol gearbeitet. Die Gesamtmonomermenge wurde bei jedem Versuch konstant bei 0.22 mol (entspricht 25 ml Styrol bei der Homopolymerisation) gehalten. Um bei konstanten Polymerisationsbedingungen zu arbeiten wurden die Homo- und Copolymerisationen durch Zugabe von 1 ml Ethanol beendet, bevor der Umsatz 10 % bzw. 5 % überstieg.

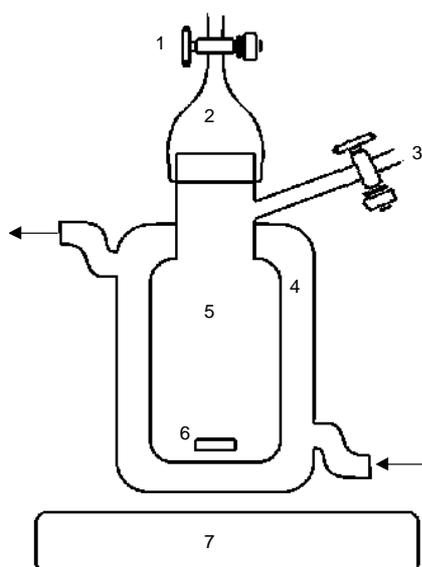


Abb. 9-1 Schema der Polymerisationsapparatur: (1) Einlaßhahn für Chemikalien, (2) Argon-Kappe, (3) Argon- und Vakuumschluß, (4) Temperiermantel, (5) 150 ml-Reaktionsraum, (6) Rührmagnet, (7) Magnetrührer

Butadienpolymerisationen wurden diskontinuierlich in einem temperierbaren 1l – Glasautoklaven der Firma Büchi (Abb. 9-2) durchgeführt. Die MAO-Zufuhr erfolgte als Feststoff über einen Feststoffeinlaß. Lösungsmittel und Katalysator wurden mittels Spritzentechnik in den Reaktor gegeben. 1,3-Butadien wurde aus der Gasflasche über zwei Säulen (s. Kap. 9.4) in eine Lecture-Bottle, die auf einer Waage stand, überführt. Von dort aus wurde die gewünschte Menge in den Reaktor geführt und anschließend die geforderte Temperatur eingestellt. Die Zugabe der Substanzen erfolgte in der Reihenfolge Lösungsmittel, MAO, 1,3-Butadien, Katalysator. Das Lösungsmittelvolumen betrug 100 ml, die Gesamtmonomermenge betrug 0.19 mol (entspricht 10 g 1,3-Butadien).

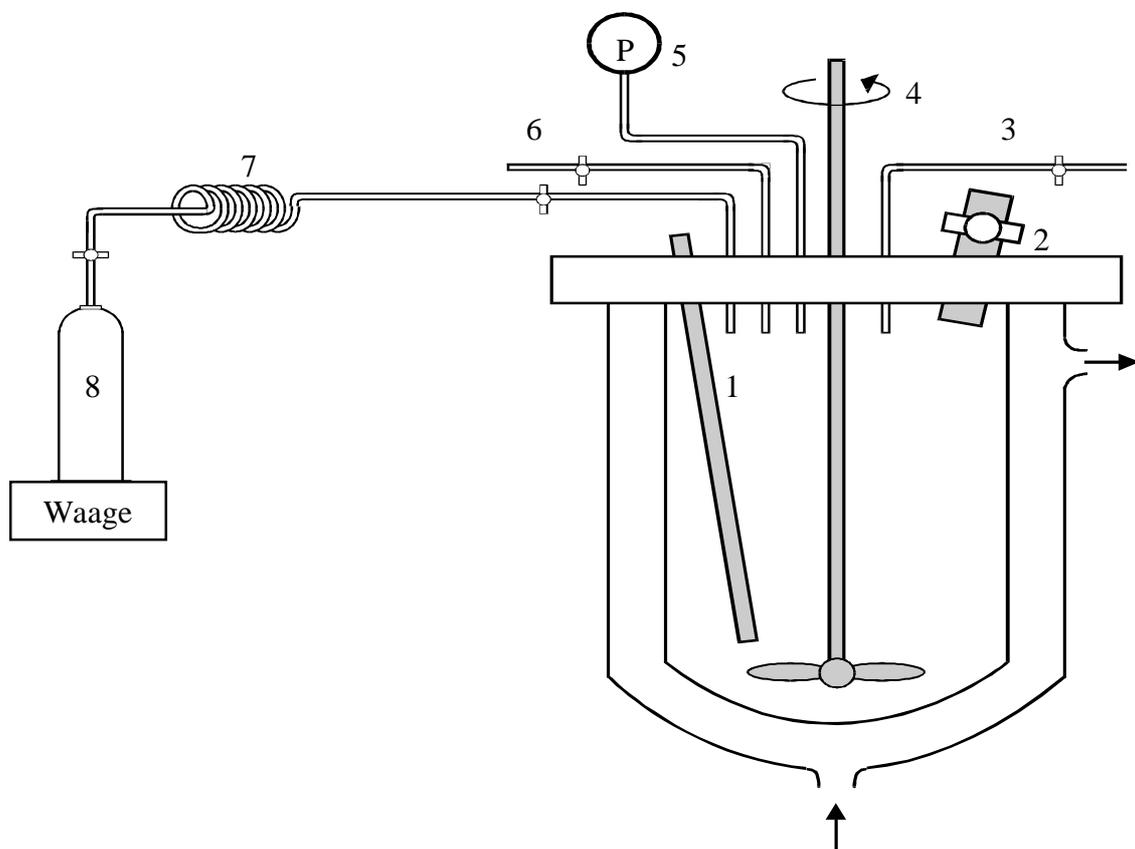


Abb. 9-2 Schematischer Aufbau einer Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse, (2) septumgedichtetes Kugelventil, (3) Argon / Vakuum-Anschluß, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Ablassventil, (7) mobile Kapillare, (8) Lecture-Bottle.

Da ein Nachdosieren des Monomers hier nicht möglich ist, jedoch bei konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet werden sollte, wurden die 1,3-Butadien-Polymerisationen durch Einspritzen von 1 ml Ethanol abgebrochen, bevor der Umsatz 10 % überstieg.

9.10 Aufarbeitung der Polymere

Die gequenchten Polymerisationslösungen bzw. -suspensionen wurden über Nacht mit einer 10 %-igen ethanolischen Salzsäure gerührt, um MAO- und Katalysatorreste zu entfernen.

Aufarbeitung von Toluol-löslichen Polymeren (einige Styrol-Copolymere, BR):

Die organische Phase wurde abgetrennt und im Scheidetrichter einmal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase in 200 ml Ethanol gegossen, um das Polymer auszufällen. Copolymere wurden erneut in Toluol gelöst und ausgefällt, um Comonomer-Reste weitestgehend aus dem Polymer zu entfernen. Nach einer Filtration wurde die Probe im Vakuum-Trockenschrank bei einer Temperatur oberhalb des Glaspunktes bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Aufarbeitung von Toluol-unlöslichen Polymeren (sPS, einige Styrol-Copolymere):

Das Polymer wurde durch Filtration von der organischen und anorganischen Phase getrennt und zunächst in Toluol suspendiert, um ataktische Anteile herauszulösen. Anschließend wurde es mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Trockenschrank bei einer Temperatur oberhalb des Glaspunktes bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

9.11 Kristallisation der Polymere

Copolymere, die nach der Aufarbeitung bei der Differential Scanning Calorimetry (DSC) keinen Schmelzpunkt aufwiesen, wurden erneut in Toluol gelöst und in einem offenen Gefäß mindestens drei Tage lang stehengelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Proben im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend vermessen.

Es entstanden Polymerfilme, die abhängig von der Einbauraten an Comonomer teilweise einen Schmelzpunkt aufwiesen.

Styrol / *para-tert.*-Butylstyrol - Copolymere mit hohen Einbauraten an *para-tert.*-Butylstyrol konnten auf thermischen Wege bei einer Kristallisationstemperatur von 150 °C über Nacht kristallisiert werden. Im Thermogramm der DSC zeigte sich nach der Kristallisation ein Schmelzpunkt während des ersten Aufheizvorganges. Zur erneuten Kristallisation reicht die Zeit einer DSC-Messung nicht aus.

9.12 Analytik

9.12.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Protonenresonanzspektroskopie diente zur Ermittlung der Einbauraten bei Copolymeren. Sie wurde sowohl an einem Bruker-MSL-300- als auch an einem Bruker-AC-360-Spektrometer bei 100 °C und 300 MHz bzw. 360 MHz gemessen. Von den Polymerproben wurden 50 mg - 200 mg in Perchlorbutadien gelöst. Als Lockmittel und Referenzsubstanz diente 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂ mit einer chemischen Verschiebung von 5,91 ppm.

Für Polystyrol ergibt sich ein Verhältnis der Gesamtintensitäten der aliphatischen zu den aromatischen Peaks:

$$\frac{I(Ps)_{ges,aliphatisch}}{I(Ps)_{ges,aromatisch}} = \frac{3}{5} \quad \text{bei einem Molenbruch von } x(\text{ptBuS}) = x(\text{MeS}) = 0$$

Für Poly-*para*-methylstyrol und andere Homopolymere von Methylstyrol-Isomeren gilt:

$$\frac{I(PpMeS)_{ges,aliphatisch}}{I(PpMeS)_{ges,aromatisch}} = \frac{3}{2} \quad \text{bei einem Molenbruch von } x(\text{MeS}) = 1$$

Für Poly-*para-tert.*-butylstyrol gilt:

$$\frac{I(PptBuS)_{ges,aliphatisch}}{I(PptBuS)_{ges,aromatisch}} = \frac{3}{1} \quad \text{bei einem Molenbruch von } x(\text{ptBuS}) = 1$$

Hierdurch ergeben sich für den Einbau y von Methylstyrol-Isomeren in das Copolymer zwei

Punkte einer Geraden $\left(\frac{3}{5}/0\right)$ und $\left(\frac{3}{2}/1\right)$ und damit die Geradengleichung

$$y = \frac{10}{9}x - \frac{2}{3}.$$

Hierbei bezeichnet x das Verhältnis der Gesamtintensitäten der aliphatischen zu der Gesamtintensität der aromatischen Peaks des jeweiligen Styrol / Methylstyrol-Copolymers.

Für Copolymere mit Styrol und *para-tert.*-Butylstyrol gelten die Punkte $\left(\frac{3}{5}/0\right)$ und $(3/1)$ und die Geradengleichung

$$y = \frac{5}{12}x - \frac{1}{4} .$$

Syntheseprodukte wurden an einem Bruker AC-100 NMR-Spektrometer vermessen. Als Lösungsmittel dienten CD_2Cl_2 und CDCl_3 .

9.12.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde die Taktizität der Styrol-Homo- und Copolymere überprüft sowie die Mikrostruktur des Polybutadiens bestimmt. Die Spektren wurden an dem Gerät MSL-300 der Firma Bruker mit 75,47 MHz bei 100 °C aufgenommen. Die Messungen erfolgten breitbandentkoppelt mit Puls-Fourier-Transform-Technik. Zum Ansetzen der Proben wurden 150 mg - 400 mg Polymer in 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 als Lockmittel versetzt. Das Lösungsmittel wurde gleichzeitig als Referenzsubstanz bei 74,2 ppm verwendet.

Die Spektren der Syntheseprodukte wurden an einem Bruker Avance 400 Ultrashield™ aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl_3 und CD_2Cl_2 .

Die Spektren wurden mit dem Programm WIN-NMR 5.0 der Firma Bruker ausgewertet.

9.12.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Schmelz-, Kristallisations- und Glaspunkte wurden mittels Differential Scanning Calorimetry an einem Gerät DSC821° der Firma Mettler Toledo bestimmt. Hierbei erschienen Glaspunkte als Stufen, Schmelzpunkte als Maxima und Kristallisationspunkte als Minima. Die Fläche unter einem Schmelzpeak ergibt mit Bezugnahme auf die Einwaage der Polymerprobe die

Schmelzenthalpie. Nach der gleichen Methode kann bei Kristallisationspeaks die Kristallisationsenthalpie bestimmt werden.

Eine Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit bidestilliertem Wasser, Cyclopentan, Indium und Zink.

Für jede Messung wurden 3 - 12 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen und als Differenz zu einem Referenzsignal eines leeren Pfännchens aufgenommen. Der Meßbereich erstreckte sich von 30 – 330 °C, für Styrol-Homo- und Copolymere und von -130 °C – -50 °C für Polybutadien und wurde für jede Probe zweimal durchlaufen. Die Aufheizrate betrug 20 °C/min. Polybutadien-Proben wurden nach dem ersten Aufheizvorgang für 5 min bei -130 °C isotherm gehalten.

Die Auswertung der Glasübergangstemperaturen, Schmelzpunkte und -enthalpien erfolgte aus der zweiten Aufheizrate. Da einige Polymere nur aus Lösung und nicht aus der Schmelze kristallisieren, wurde bei diesen die erste Aufheizrate ausgewertet. Auswertungen aus der ersten Aufheizrate sind im Text markiert.

9.12.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie wurde an dem ALC/GPC-Gerät 150-C der Firma Waters durchgeführt. Es enthält vier Ultra-Styrigel-Säulen mit einem Porendurchmesser von 100 µm, 10 µm, 1 µm und 100 nm. Als mobile Phase diente mit dem Thermostabilisator 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol versetztes 1,2,4-Trichlorbenzol. Gemessen wurde bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min bei 135 °C. Das Injektionsvolumen betrug 0.1 – 0.15 ml, die Probenkonzentration erreichte 0.2 Gew.-%. Eine Eichung erfolgte durch PS-Eichstandards der Firma PSS.

Das Prinzip der GPC beruht auf der Auftrennung der Polymerproben nach ihrem hydrodynamischen Volumen in verdünnter Lösung. Das hydrodynamische Volumen wird durch die Kettenlänge und somit den Polymerisationsgrad bestimmt.

Eine Auswertung gelingt durch Zuhilfenahme der Mark-Houwink-Gleichung, die eine Beziehung zwischen der intrinsischen Viskosität und dem Molekulargewicht herstellt.

$$[\eta] = k \cdot M_{\eta}^a \quad \text{Mark-Houwink-Gleichung}$$

Hierbei sind M_η das Viskosimetriemittel, $[\eta]$ der Staudinger-Index, k und a vom Polymer, von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängige Konstanten. Da für Styrol / Alkylstyrol-Copolymere und für die Homopolymere von *para*-Methylstyrol und *para-tert.*-Butylstyrol und 1,3-Butadien keine Konstanten a und k bekannt sind, wurde auf die Konstanten von ataktischem PS zurückgegriffen.^{174,175} Es fanden folgende Konstanten Anwendung:

$$a = 0.707 \qquad k = 0.0121 \text{ ml/g}$$

9.12.5 Viskosimetrie

Viskosimetrische Messungen wurden in einem auf 135 °C temperierten Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) durchgeführt.

Zur Probenvorbereitung wurden 50 mg des Polymers mit 50 ml Lösungsmittel versetzt, in einem geschlossenen Kolben ohne Rühren bei 135 °C über Nacht im Trockenschrank, bei Polybutadienen mit Rühren bei Raumtemperatur gelöst und vor der Messung bei Lösungstemperatur filtriert. Toluol-lösliche Styrol-Copolymere wurden bei 60 °C gelöst.

Als Lösungsmittel diente für Polystyrol 1,2,4-Trichlorbenzol (135 °C Meßtemperatur), für Polybutadien Toluol (30 °C) und für Styrol-Copolymere je nach Löslichkeit Toluol (30 °C), Decahydronaphthalin (Dekalin) (60 °C) oder 1,2,4-Trichlorbenzol (135 °C). Alle Lösungsmittel wurden vorher mit 2,6-Di-^{tert}butyl-4-methylphenol als Stabilisator in der Konzentration von 1 g/l versetzt.

Zur Reinigung der Kapillare wurde diese einmal mit dem reinen Lösungsmittel und zweimal mit der nächsten zu untersuchenden Polymerlösung gespült.

Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Viskoboy 2 gemessen. Die Messungen wurden solange wiederholt, bis sich konstante Werte einstellten bzw. bis eine für eine Mittelwertbildung hinreichende Anzahl von Meßwerten vorlag.

Aus der Laufzeit einer Polymerlösung durch eine Kapillare kann unter der Annahme von gleicher Dichte der Polymerlösung und des Lösungsmittels die Molmasse des Polymers bestimmt werden.

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

mit η_{spez} = der spezifischen Viskosität,

t = der Durchlaufzeit der Polymerlösung unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur,

t_0 = der Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur.

Im weiteren kann aus der so erhaltenen spezifischen Viskosität die reduzierte Viskosität η_{red} nach:

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

mit c = Konzentration in g/100 ml.

berechnet werden.

Extrapoliert man die Werte der von der Konzentration der gelösten Polymere abhängigen reduzierten Viskosität auf die Konzentration $c = 0$, so erhält man die intrinsische Viskosität oder den Staudinger-Index $[\eta]$:

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

Für diese Berechnung wird von der Annahme ausgegangen, daß die Viskositäten im Meßbereich von der Schergeschwindigkeit unabhängig sind.

Eine Vereinfachung bei der Bestimmung der Molmassen mittels Viskosimetrie erhält man durch die Anwendung der Schulz-Blaschke-Gleichung¹⁷⁶, die es ermöglicht, den Staudinger-Index aus einer Ein-Punkt-Messung zu bestimmen.

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

mit $k_{SB} = 0.267$

Aus dem Staudinger-Index kann mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung die Molmasse berechnet werden.

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

Es wurden folgende Konstanten verwendet:

Toluol, 30 °C

$$\begin{array}{lll} k = 0.011 & a = 0.725 & \text{für Styrol-Copolymere}^{174} \\ k = 0.0339 & a = 0.688 & \text{für Polybutadien}^{177} \end{array}$$

Dekalin, 60 °C¹⁷⁴

$$k = 0.022 \quad a = 0.64 \quad \text{für Styrol-Copolymere}$$

1,2,4-Trichlorbenzol, 135 °C¹⁷⁴

$$k = 0.0121 \quad a = 0.707 \quad \text{für Styrol-Copolymere und Polystyrol}$$

9.12.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

WAXS Messungen wurden an der Meßstrecke A2 im HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt.

Die Probenvorbereitung erfolgte durch ausgiebiges Zerreiben der Polymere zu einem homogenen Pulver. Dieses wurde in aus handelsüblicher Aluminiumfolie ohne Struktur bestehenden Taschen vermessen. Auf das Subtrahieren der Signale der Aluminiumfolie wurde bei der Auswertung verzichtet, da diese die Spektren nur minimal veränderten.

Der Probenhalter mit Probe wurde im Strahlengang befestigt und der Strahl über einen Monochromator und eine Blenden- und Spiegelkonstruktion auf die Probe gelenkt.¹⁶⁶

Die Messungen erfolgten in einem Bereich von $2\Theta = 5^\circ$ bis $2\Theta = 30^\circ$. Eine Kalibrierung fand mit Hilfe einer PET-Probe statt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug 150 pm.

Die Aquisitionszeit betrug 5 s, 10 s oder 15 s.

Temperaturrampen wurden ausgehend von 30°C bis 20°C über den Schmelzpunkt des Polymers mit einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ gemessen.

Zur Bestimmung der Halbwerts kristallisationszeit wurden isotherme Kristallisationen durchgeführt. Hierfür wurde das Polymer zunächst 5 min bei 20°C oberhalb des Schmelzpunktes gehalten und dann schnellstmöglich auf Kristallisationstemperatur T_C abgekühlt.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Otoko.

9.12.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem C/H/N-Analyzer 1106 der Firma Carlo Erba ermittelt.

10 Literatur

- ¹ Cherdron, H.; Brekner, M.-J.; Osan, T. *Angew. Makromol. Chem.* **233** (1994) 121
- ² Kaminsky, W.; Noll, A. in Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H.-H. *Ziegler Catalysts*, Springer Verlag, Berlin (1995)
- ³ Ren, J.; Hatfield, G. R. *Macromol.* **28** (1995) 2599
- ⁴ Oliva, L. Caporaso, L.; Pellechia, C.; Zambelli, A.; *Makromol. Chem.* **28** (1995) 4665
- ⁵ Förster, S.; Schnablegger, H.; Rabe, J. P.; Rehan, M.; Balsam, M; Lach, C.; Maier, R.-D. *Nachr. Chem.* **48** (2000) 328
- ⁶ Homepage Dow Chemical, Februar 2001, www.dow.com
- ⁷ Homepage Bayer AG, Februar 2001, www.bayer.com
- ⁸ Fawcett, E. W. ; Gibson, R. U.; Perrin, M. W.; Paton, J. G.; Williams, E. G. (1936) GB Pat. 471590 to ICI, CA **32** (1938) 1362
- ⁹ Ziegler, K.;Holzkamp, E.;Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **67** (1955) 541
- ¹⁰ Ziegler, K. (1954) Belg. Pat. 53362
- ¹¹ Boor, J. „*Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations*“, Academic Press, New York (1979)
- ¹² Kaminsky, W. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **29** (1981) 373
- ¹³ Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708
- ¹⁴ Natta, G.; Corradini, P. *Makromol. Chem.* **16** (1955) 77; Natta, G. *Angew. Chem.* **68** (1956) 393
- ¹⁵ Natta, G. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708
- ¹⁶ Natta, G. *J. Polym. Sci.* **16** (1955) 143
- ¹⁷ Porri, L.; Natta, G.; Mazzanti, G. (1955) IT 536.631, CA **53** (1959) 3756
- ¹⁸ Natta, G.; Porri, L. (1956) IT 538.453, CA **52** (1958) 5032
- ¹⁹ Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.;Mannica, E.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Milan)* **39** (1957), CA **51** (1957) 7049
- ²⁰ Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5072
- ²¹ Ballard, D. G. H. *Polym. Preprint, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **15(1)** (1974) 364
- ²² Zambelli, A.; Natta, G.; Pesquon, I. *J. Polym. Sci., Part C* **4** (1963) 411
- ²³ Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99
- ²⁴ Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, H.; Vollmer, H.; Sinn, H. *Angew. Chem.* **88** (1976) 689

- ²⁵ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **92** (1980) 396
- ²⁶ Reddy, S. S.; Sivaram, S. *Progress in Pol. Sci.* **20** (1995) 309
- ²⁷ Wild, F. R. W. P.; Zsolani, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233
- ²⁸ Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355
- ²⁹ Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **232** (1985) 507
- ³⁰ Soga, K.; Shiono, T.; Takemura, S.; Kaminsky, W. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8** (1987) 305
- ³¹ Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A. *Angew. Chem.* **101** (1989) 1536
- ³² Spaleck, W. *New J. Chem.* **14** (1990) 499
- ³³ Spaleck, W. *Angew. Chem.* **104** (1992) 1273
- ³⁴ Burger, P.; Hortmann, K.; Brintzinger, H. H. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **66** (1993) 127
- ³⁵ Castonguay, L. A.; Rappe, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5832
- ³⁶ Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics*, **13** (1994) 2252
- ³⁷ Patat, F.; Sinn, H. *Angew. Chem.* **70** (1958) 496
- ³⁸ Cossée, P. *J. Catalysis* **3** (1964) 80
- ³⁹ Arlmann, E. J. *J. Catalysis* **3** (1964) 89
- ⁴⁰ Cossée, P.; Arlmann, E. J. *J. Catalysis* **3** (1964) 99
- ⁴¹ Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. *J. Polym. Sci.: Part C* **16** (1967) 2333
- ⁴² Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7410
- ⁴³ Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 91
- ⁴⁴ Fan, L.; Harrison, D.; Deng, L.; Woo, T. K.; Swerhone, D.; Ziegler, T. *Can. J. Chem.* **73** (1995) 989
- ⁴⁵ Herwig, J.; Kaminsky, W. *Polym. Bull.* **9** (1982) 464
- ⁴⁶ Eisch, J. J. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **66** (1993) 109
- ⁴⁷ Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **19** (1986) 2465
- ⁴⁸ Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **21** (1988) 3356
- ⁴⁹ Zambelli, A.; Pellicchia, C.; Oliva, L. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49** (1991) 297
- ⁵⁰ Lenk, S. *Dissertation*, Universität Hamburg 1996
- ⁵¹ Scholz, V. *Dissertation*, Universität Hamburg 1998

- ⁵² Herzog, A.; Liu, F. Q.; Roesky, H. W.; Demsar, A.; Keller, K.; Noltemeyer, M.; Pauer, F. *Organometallics* **13** (1994) 1251
- ⁵³ Xu, G.; Ruckenstein, E. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 4281
- ⁵⁴ Kaminsky, W.; Arrowsmith, D.; Strübel, C. *J. Polym. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **37** (1999) 2959
- ⁵⁵ Flores, J. C.; Wood, J. S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **15** (1996) 4944
- ⁵⁶ Saßmannshausen, J.; Powell, A. K.; Anson, C. E.; Wocadlo, S.; Bochmann, M. *J. Organomet. Chem.* **592** (1999) 84
- ⁵⁷ Saßmannshausen, J. *Organometallics* **19** (2000) 482
- ⁵⁸ Deckers, P. J.; van der Linden, A. J.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 929
- ⁵⁹ Lui, J.; Ma, H.; Huang, J.; Qian, Y.; Chan, A. S. C. *Eur. Polym. J.* **35** (1999) 543
- ⁶⁰ Lacroix, K. v.; Heitmann, B.; Sinn, H. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **67** (1995) 137
- ⁶¹ Kaminsky, W.; Sinn, H. *Ad. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99
- ⁶² Giannetti, E.; Nicoletti, G.; Mazzochi, R. *J. Pol. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 2117
- ⁶³ Sugano, T. Matsubara, K. Fujita, T.; Takahashi, T. *J. Mol. Catal.*, **82** (1993) 93
- ⁶⁴ Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bolt, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4971
- ⁶⁵ Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Lui, J.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovng, J. A. *J. Polym. Sci. A: Polm. Chem.* **38** (2000) 3106
- ⁶⁶ Eilertsen, J. L. *Dissertation*, Norwegische Technisch-Naturwissenschaftliche Universität Trondheim 2000
- ⁶⁷ Koch-Reuß, U. *Kunststoffe* **88** (1998) 8
- ⁶⁸ Bueschges, U.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.* **27** (1989) 1529
- ⁶⁹ Po, R.; Cardi, N. *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996) 47
- ⁷⁰ Pellecchia, C.; Longo, P.; Grassi, A.; Ammendola, P.; Zambelli, A. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8** (1987) 277
- ⁷¹ Ishihara, N. *D. Phil. Thesis*, Oxford 1990
- ⁷² Zambelli, A.; Tosi, C.; Sacchi, M. C. *Macromolecules* **5** (1972) 649
- ⁷³ Longo, P.; Grassi, A.; Proto, A.; Ammendola, P. *Macromolecules* **21** (1988) 24
- ⁷⁴ Zambelli, A.; Pellecchia, C.; Oliva, L.; Longo, P.; Grassi, A. *Macromol. Chem.* **192** (1991) 223
- ⁷⁵ Zambelli, A.; Grassi, A.; Pellecchia, C.; Longo, P. *Gazz. Chim. Ital.* **117** (1987) 249
- ⁷⁶ Zambelli, A.; Ammendola, P. *Prog. Polym. Sci.*, **16** (1991) 203
- ⁷⁷ Chien, J. C. W.; Salajka, Z. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **29** (1991) 1253

- ⁷⁸ Corradini, P.; Napolitano, R.; Pirozzi, B. *Eur. Polym. J.* **26** (1990) 157
- ⁷⁹ Chien, J. C. W.; Salajka, Z.; Dong, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **29** (1991) 1253
- ⁸⁰ Radhakrishnan, J.; Dikshit, A. K.; Kaito, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polm. Phys.* **38** (2000) 2912
- ⁸¹ Petrillo, E.; Russo, R.; D'Anillo, C.; Vittoria, V. *J. Macromol. Sci., Phys.* **15** (1998) B37(1)
- ⁸² Kimura, T.; Ezure, H.; Tanaka, S.; Ito, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polm. Phys.* **36** (1998) 1227
- ⁸³ Masuba, G.; Kaji, K.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Imai, M. *Polym. J.* **31** (1999) 722
- ⁸⁴ Ezura, H.; Kimura, T.; Ogawa, S.; Ito, E. *Macromolecules* **30** (1997) 3600
- ⁸⁵ Hoffmann, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen Jr., J. I. *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B. (Ed.); Plenum Press: New York **3(7)**, 1994
- ⁸⁶ A. J. Pasztor, A. J.; Landes, B. G.; Karjala, P. *J. Thermochim. Acta* **177** (1991) 187
- ⁸⁷ Wesson, D. D. *Polym. Engl. Sci.* **34** (1994) 1157
- ⁸⁸ Nitta, K.; Nakatani, H.; Yamada, H.; Yamaguchi, M.; Soga, K. *Macromolecules* **31** (1998) 3317
- ⁸⁹ Masuba, G.; Kaji, K.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Imai, M. *Macromolecules* **32** (1999) 8932
- ⁹⁰ Sun, Y. S.; Woo, E. M. *Macromolecules* **32** (1999) 7836
- ⁹¹ Sun, Y. S.; Woo, E. M. *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 2041
- ⁹² Kobayashi, M.; Nakaoki, T. *Macromolecules* **22** (1989) 4377
- ⁹³ Immirzi, A.; De Candida, F.; Iannelli, P.; Vittoria, V.; Zambelli, A. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9** (1988) 761
- ⁹⁴ Guerra, G.; Vitagliano, M.; De Rosa, C.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Macromolecules* **23** (1990) 1539
- ⁹⁵ De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Polym. J.* **23** (1991) 1435
- ⁹⁶ De Rosa, C.; Papaciuolo, M.; Guerra, M.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Polymer* **33** (1992) 488
- ⁹⁷ Grassi, A.; Longo, P.; Proto, A.; Zambelli, A. *Macromolecules* **22** (1989) 104
- ⁹⁸ Nakatani, H.; Nitta, K.; Takata, T.; Soga, K. *Polymer Bulletin*, **38** (1997) 43
- ⁹⁹ Wang, Q.; Quyoum, R.; Gillis, D. J.; Tudoret, M.-J.; Jeremic, D.; Hunter, B. K.; Baird, M. *C. Organometallics* **15(2)** (1996) 693
- ¹⁰⁰ Kim, Y.; Do, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 1148
- ¹⁰¹ Xu, G.; Chung, T. C. *Macromolecules* **33** (2000) 5803
- ¹⁰² Nakatani, H.; Nitta, K.; Takata, T.; Soga, K.; *Polymer*, Vol. **38**, No. 18 (1997) 4751

- ¹⁰³ Dow Chemical (1996) EP 0 421 659 B1
- ¹⁰⁴ Iuliano, M.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Coradini, P.; Pellecchia, C. *New Polymeric Mat.* **3** (1992) 133
- ¹⁰⁵ Guerra, G.; Iuliano, M.; Grassi, A.; Rice, D. M.; Karasz, F. E.; Mc Knight, W. *Polym. Commun.* **32** (1991) 430
- ¹⁰⁶ Guerra, G.; Dal Pogetto, F.; Iuliano, M.; Manfredi, C. *Makromol. Chem.* **37** (1992) 2413
- ¹⁰⁷ De Rosa, C.; Petraccone, V.; Guerra, G.; Manfredi, C. *Polymer* **37** (1996) 2413
- ¹⁰⁸ Dell'Isola, A.; Floridi, G.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone V. *Macromol. Symp.* **114** (1997) 243
- ¹⁰⁹ Rizzo, P.; de Ballesteros, R.; De Rosa, C.; Auriemma, F.; La Camera, D.; Petraccone, V.; Lotz, B. *Polymer* **41** (2000) 3745
- ¹¹⁰ Thomann, R.; Sernitz, F. G.; Heinemann, J.; Steinmann, S.; Mülhaupt, R.; Kressler, J. *Macromolecules* **30** (1997) 8401
- ¹¹¹ Kim, K. H.; Jo, W. H.; Kwak, S.; Kim, K. U.; Kim, J. *Macromol. Rapid Commun.* **20** (1999) 175
- ¹¹² Phillips Petroleum (1956) GB 848 065
- ¹¹³ Balsam, M.; Barghoorn, P.; Stebani, U. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **47(2)** (1999) 203
- ¹¹⁴ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- ¹¹⁵ Balsam, M.; Barghoorn, P.; Stebani, U. *Adv. Mat.* **10(9)** (1998) 635
- ¹¹⁶ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. edition, Vol. A23, VCH, Weinheim (1993)
- ¹¹⁷ Zambelli, A.; Grassi, A.; Longo, P. in Kaminsky, W. (Hrsg): *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1999) 519, ISBN 3-540-65813-0
- ¹¹⁸ Mach, K.; Varga, V.; Antropiusova, H.; Polacek, J. *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 205
- ¹¹⁹ Ricci, G.; Bososio, C. *Macromol. Rapid Commun.* **17** (1996) 781
- ¹²⁰ Longo, P.; Proto, A.; Zambelli, A. *Macromol. Chem. Phys.* **196** (1995) 3015
- ¹²¹ Newmann, T. H.; Malanga, M. T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A34** (1997) 1921
- ¹²² Peluso, R.; Improta, R.; Zambelli, A. *Macromolecules* **30** (1997) 2219
- ¹²³ Ready, T. E.; Gurge, R.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **17** (1998) 5236
- ¹²⁴ Porri, L.; Natta, G.; Gallazi, M. C. *Chim. Ind. (Milan)* **46** (1964) 207
- ¹²⁵ Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 151
- ¹²⁶ Lobach, M. I. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **9** (1971) 71

- ¹²⁷ Warin, R.; Teyssie, Ph.; Bourdaudurgq, P.; Dawans, F. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **11** (1973) 177
- ¹²⁸ Taube, R.; Langlotz, J.; Müller, G.; Müller, J. *Makromol. Chem.* **194** (1993) 1273
- ¹²⁹ Taube, R.; Wache, S.; Kehlen, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **97** (1995) 2842
- ¹³⁰ Arlmann, E. J. *J. Catal.* **5** (1966) 178
- ¹³¹ Sokolov, V. N. *J. Organomet. Chem.* **29** (1971) 313
- ¹³² Hughes, R. P.; Jack, T.; Powel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1971) 313
- ¹³³ Wilke, G. *Justus Liebig Ann. Chem.* **727** (1969) 161
- ¹³⁴ Taube, R.; Gehrke, J.-P.; Radeaglia, R. *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 101
- ¹³⁵ Porri, L.; Giarrusso, A.; Ricci, G. *Progr. Polym. Sci.*, **16** (1991) 405
- ¹³⁶ Guerra, G.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Fusco, R. *Macromolecules* **30** (1997) 677
- ¹³⁷ Kaminsky, W. in Kricheldorf, H. R. (Hrsg.): „*Handbook of Polymer Science Part A*“, M. Dekker Inc., New York (1992) 385
- ¹³⁸ Davies, S. G.; Green, M. L. H.; Mingos, D. M. P. *Tetrahedron* **34** (1978) 3047
- ¹³⁹ Natta, G.; Porri, L.; Carbonaro, A. *Makromol. Chem.* **77** (1964) 126
- ¹⁴⁰ Porri, L.; Giarrusso, A. in: Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, B. (Eds.): „*Comprehensive Polymer Science: Conjugated Diene Polymerization*“ Vol 4, Part II, Pergamon Press, Oxford (1989) 53 ff.
- ¹⁴¹ Taube, R.; Gehrke, J.-P.; Schmidt, U. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **3** (1986) 389
- ¹⁴² Natta, G.; Porri, L. in Kennedy, J. P.; Tornquist, E. (Eds.): „*Elastomers via Coordinated Anionic Mechanism: Diene Elastomers, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*“, Wiley-Interscience, New York (1969) 597
- ¹⁴³ Schoenberg, E.; Chalfant, L.; Mayor, R. H. *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964) 103
- ¹⁴⁴ Natta, G.; Porri, L.; Mazzei, S.; Morrero, D. *Chim. Ind. (Milan)* **41** (1959) 398, **CA 54** (1960) 9353
- ¹⁴⁵ Porri, L.; Ricci, G.; Giarrusso, A. in Kaminsky, W. (Hrsg): *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1999) 519, ISBN 3-540-65813-0
- ¹⁴⁶ Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, V.; Roesky, H. W.; Herzog, A. *Macromolecules* **30(24)** (1997) 7647
- ¹⁴⁷ Weingarten, U.; Freidanck, F.; Kaminsky, W.; Dibs-Laban, A.; Engerhausen, R.; Nentwig, W.; Rehder, D.; Farahbakhsh, M. *Polymer*, eingereicht

- ¹⁴⁸ Weingarten, U.; Dibs-Laban, A.; Eisenhardt, A.; Kaminsky, W. Poster zum XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, „Eigenschaftsprofil eines neuen ansa-Cp-Amido-Katalysators auf Vanadium-Basis für die α -Olefin- und Dien-Polymerisation“
- ¹⁴⁹ Antipov, E.; Podolsky, Y.; Plate, N. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B37(4)** (1998) 431
- ¹⁵⁰ Ikai, S.; Suzuki, M.; Tsujimoto, N.; Iwamoto, Y.; Yuassa, S.; Yamashita, J. in Kaminsky, W. (Hrsg): „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Half-Vanadocene Catalysts for Butadiene Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1999) 558, ISBN 3-540-65813-0
- ¹⁵¹ Llinas, G. H.; Mena, M.; Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R. *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 37
- ¹⁵² Clark, R. J. H.; Cardoso, A. M.; Moorhouse, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 1156
- ¹⁵³ Jutzi, P.; Seufert, A. *J. Organomet. Chem.* **169** (1979) 373
- ¹⁵⁴ Jutzi, P.; Kuhn, M. *J. Organomet. Chem.* **173** (1979) 221
- ¹⁵⁵ Blaha, J. P.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2694
- ¹⁵⁶ Schauwienold, A.-M. *Dissertation*, Universität Hamburg 1998
- ¹⁵⁷ Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **107** (1995) 1255
- ¹⁵⁸ Flores, J. C.; Ready, Th E.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organometal. Chem.* **562** (1998) 11
- ¹⁵⁹ Sperber, O. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 2000
- ¹⁶⁰ Terpstra, A.; Louwen, J. N.; Oskam, A.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) 207
- ¹⁶¹ Fischer, D.; Mülhaupt, R. *J. Organomet. Chem.* **417** (1991) C7
- ¹⁶² Nentwig, W.; Peter, M. Bayer AG, persönliche Mitteilung (2000)
- ¹⁶³ Strübel, C. *Dissertation*, Universität Hamburg 1999
- ¹⁶⁴ Schwecke, C. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 1998
- ¹⁶⁵ Schwetlick, K.; Becker, G. O.; Berger, W.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Faust, J.; Fischer, M.; Gentz, F.; Gewalt, K.; Gluch, R.; Mayer, R.; Müller, K.; Pavel, D.; Schmidt, H.; Schollberg, K.; Seiler, E.; Zeppenfeld, G. *Organikum*, 19. Auflage, Johann Ambrosius Barth – Verlag, Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg (1993) 149 f., ISBN 3-335-00343-8
- ¹⁶⁶ Janssens, B. *Dissertation*, Universität Hamburg 1999
- ¹⁶⁷ Janssens, B. Universität Hamburg, persönliche Mitteilung (1999)
- ¹⁶⁸ Kaminsky, W.; Schauwienold, A. M.; Freidanck, F. *J. Mol. Catal. A* **112** (1996) 37

- ¹⁶⁹ Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **96** (1996) 877
- ¹⁷⁰ Taube, R. in Kaminsky, W. (Hrsg): „*Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Catalytic Reaction Mechanism and Structure-Reactivity, Relationships in the Stereospecific Butadiene Polymerization*“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1999) 531, ISBN 3-540-65813-0
- ¹⁷¹ Endo, K.; Senoo, K. *Polymer* **40** (1999) 5977
- ¹⁷² Abfallgesetz vom 27.08.1976, BGBl. I, S. 1410, ber. S. 1501
- ¹⁷³ Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste, TG Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH (1991)
- ¹⁷⁴ Brandrup, J; Immergut, E.H.; (Ed.) in: *Polymer Handbook*, third Edition, John Wiley & Sons, New York (1989)
- ¹⁷⁵ Danusso, F.; Moraglio, G. *J. Polym. Sci.* **24** (1957) 161
- ¹⁷⁶ Schulz, G. V.; Blaschke, F. *Journal f. prakt. Chem.* **158** (1941) 130
- ¹⁷⁷ Takeda, M.; Endo, R. *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan* **6** (1963) 37

11 Anhang

Publikationen

„Czochralski growth of Yb³⁺ and Pr³⁺ doped Ca-fluoroapatite“, Caprez, A.; Mikhail, P.; Schwecke, C.; Hulliger, J. *Journal of Material Research* **12(12)** (1997) 3210

„Untersuchung des thermischen Verhaltens von syndiotaktischem Polystyrol und Styrol-Copolymeren durch WAXS- und DSC-Messungen“, Kaminsky, W.; Schwecke, C. in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.): *XXIII. Hamburger Makromolekulares Symposium: Polymeranalytik: Charakterisierung von Polymeren und makromolekularen Strukturen*, Shaker-Verlag, Aachen (2000) 174, ISBN 3-8265-7819-8

„Homo- and copolymerization of styrene and alkyl styrenes with the highly active catalyst system CpTiF₃ / MAO“, Kaminsky, W., Schwecke, C. *Macromolecular Rapid Communications*, angenommen

„Syndiospecific Polymerization of Styrene with BzCpTiCl₃“, Kaminsky, W.; Schwecke, C. *Journal of Polymer Science: Part A Chemistry*, eingereicht

Poster

„Styrene Polymerization with Halfsandwich Catalysts containing fluorine“, Arrowsmith, D.; Kaminsky, W.; Scholz, V.; Schwecke, C. *XXI. Hamburger Makromolekulares Symposium: International Symposium on Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, September 1998, Universität Hamburg

„Untersuchung des thermischen Verhaltens von syndiotaktischem Polystyrol und Styrol-Copolymeren durch WAXS- und DSC-Messungen“, Kaminsky, W.; Schwecke, C. *XXIII. Hamburger Makromolekulares Symposium: Polymeranalytik: Charakterisierung von Polymeren und makromolekularen Strukturen*, September 2000, Universität Hamburg

Lebenslauf

Name: Constantin Schwecke
Geburtsdatum/-ort: 10.12.1971 in Hamburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1978 – 1982 Grund- und Hauptschule Reinbek-Neuschönningstedt
1982 – 1991 Sachsenwaldgymnasium Reinbek
07.06.1991 Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

01.08.1991 – 31.10.1992 Zivildienst im Krankenhaus St. Adolphstift Reinbek

Akademischer Werdegang

01.10.1992 – 30.04.1998 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
22.11.1994 Zuerkennung des Vordiploms
06.12.1995 – 30.04.1998 Stipendium im Rahmen der Begabtenförderung / Deutsche
Studentenförderung der Konrad Adenauer-Stiftung
18.03.1996 – 30.06.1996 Studienaufenthalt an der Universität Bern in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. J. Hulliger
01.08.1997 – 30.04.1998 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Kaminsky, Thema:
„Copolymerisation von Styrol mit substituierten Vinylaromaten“
30.04.1998 Zuerkennung des Diploms
seit dem 01.07.1998 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Kaminsky am Institut
für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Hamburg

Beruflicher Werdegang

01.1995 – 02.1997 Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der
Universität Hamburg (mit Unterbrechungen)
12.1997 – 05.1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und Makro-
molekulare Chemie der Universität Hamburg (mit Unterbrechung)
seit dem 22.03.1998 Kreistagsmandat des Kreises Stormarn, Schleswig-Holstein
seit dem 16.07.1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben.

Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Hamburg, im März 2001

Constantin Schwecke