

## 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.

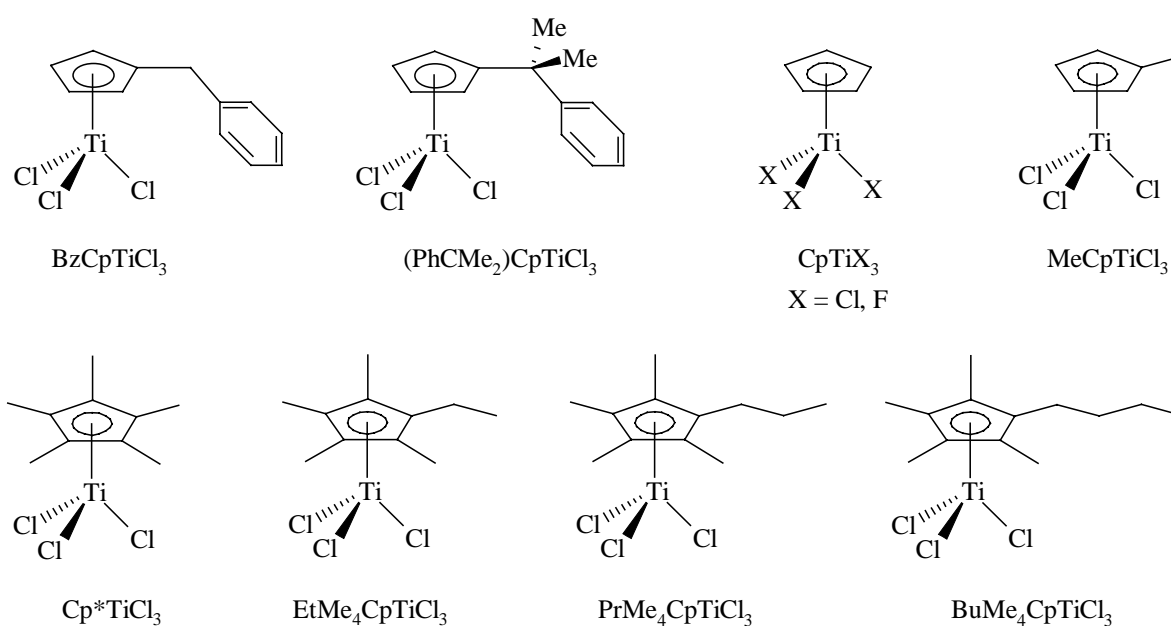


Abb. 1-1 In der Arbeit verwendete Katalysatoren

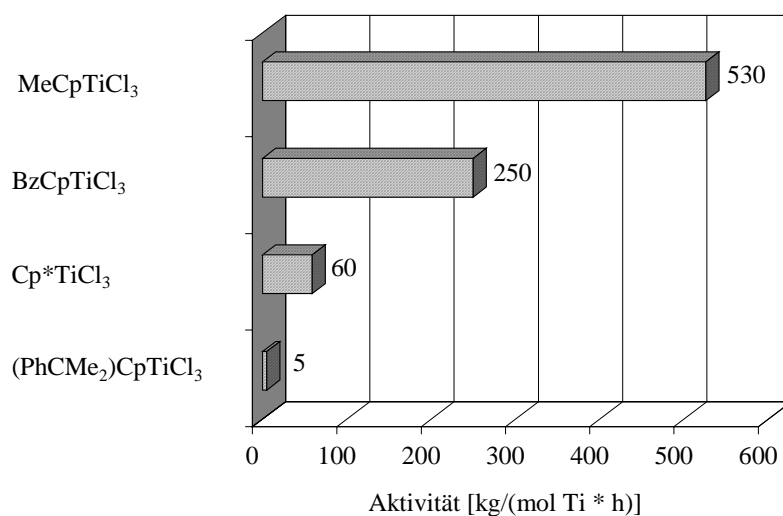
Die beiden Katalysatoren  $\text{BzCpTiCl}_3$  und  $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$  wurden während der Arbeit synthetisiert. Sie besitzen eine am Cyclopentadienylring substituierte und am Titan potentiell koordinationsfähige Gruppe, die in den Mechanismus der Polymerisation eingreifen sollte. Der Katalysator  $\text{BzCpTiCl}_3$  wurde erstmalig synthetisiert. Beide Katalysatoren,  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  und  $\text{MeCpTiCl}_3$  sowie Butadien-Polymerisationen mit  $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{MeCpTiCl}_3$  und  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  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.  $(\text{PhCMe}_2)$ -Gruppe von  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  als deutlich aktiver als  $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ . Beide Katalysatoren erreichen nicht die Aktivität des Katalysators  $\text{MeCpTiCl}_3$ ,  $\text{BzCpTiCl}_3$  ist aber aktiver als  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ .

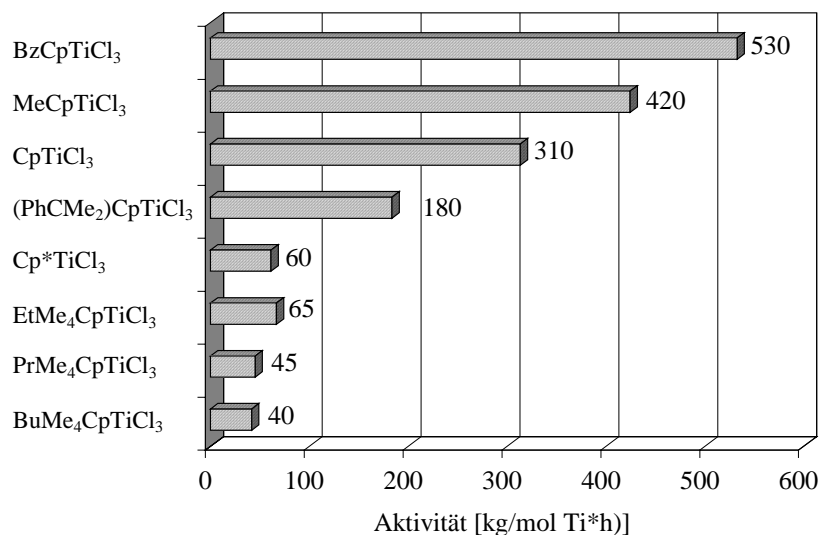
Abb. 1-2 Aktivitäten der Styrolhomopolymerisationen.  $T_{\text{Pol}} = 30\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Pol}} = 20\text{ min}$ , 145 mg MAO,  $\text{Al} / \text{Ti} = 2000$ , 25 ml Toluol,  $t_{\text{Pol}}((\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3) = 24\text{ h}$

Der Katalysator  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  ist sehr stabil gegen hohe Al / Ti – Verhältnisse.

$\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  (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  $\text{BzCpTiCl}_3$  übertrifft die Aktivität des  $\text{MeCpTiCl}_3$  von 420 kg/(mol Ti·h) und die des  $\text{CpTiCl}_3$  von 310 kg/(mol Ti·h). Die Katalysatoren  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ,  $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\alpha$ -Methylstyrol sowie *para-tert.*-Butylstyrol verwendet. Als Katalysator wurde das hochaktive  $\text{CpTiF}_3$  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.

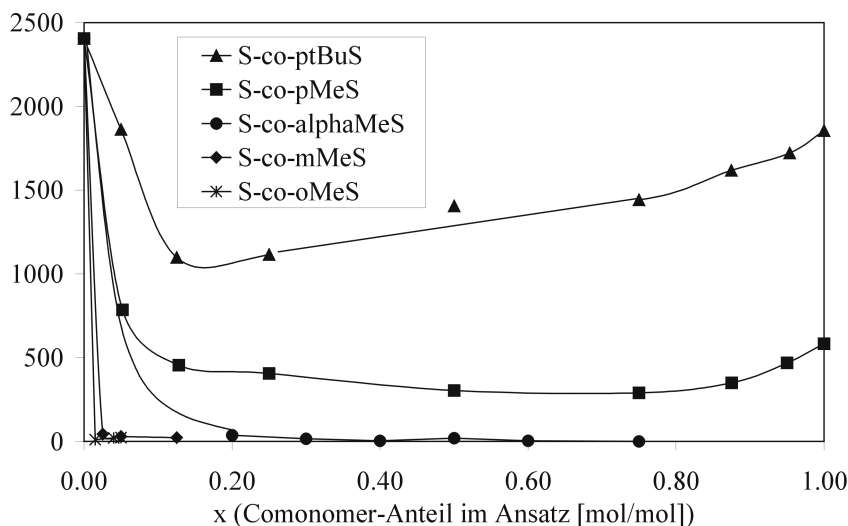


Abb. 1-4 zeigt die Aktivitätsverläufe der Copolymerisationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Ansatz.

Abb. 1-4 Aktivitätsverläufe der verschiedenen Copolymerisationen in Abhängigkeit von Stoffmengenanteil Comonomer an der Gesamtmonomermenge,  $T_{\text{Pol}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CpTiF}_3$

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	$\Delta T_m$ [°C]	Kristalliner Bereich	$t_{1/2}$ [s]	Modifikations- änderung	$x / X_{Pol}$	Aktivität [kg/(mol <sub>Ti</sub> ·h)]	$M_\eta$ [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 <sup>a</sup>	25	250 000
oMeS	50	bis 9 %	211	Ja	0.6 / 1 <sup>a</sup>	25	50 000
alphaMeS	30	bis 16 %	n.d.	n.d.	10 / 1 <sup>a</sup>	4	150 000

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

<sup>a</sup> 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.

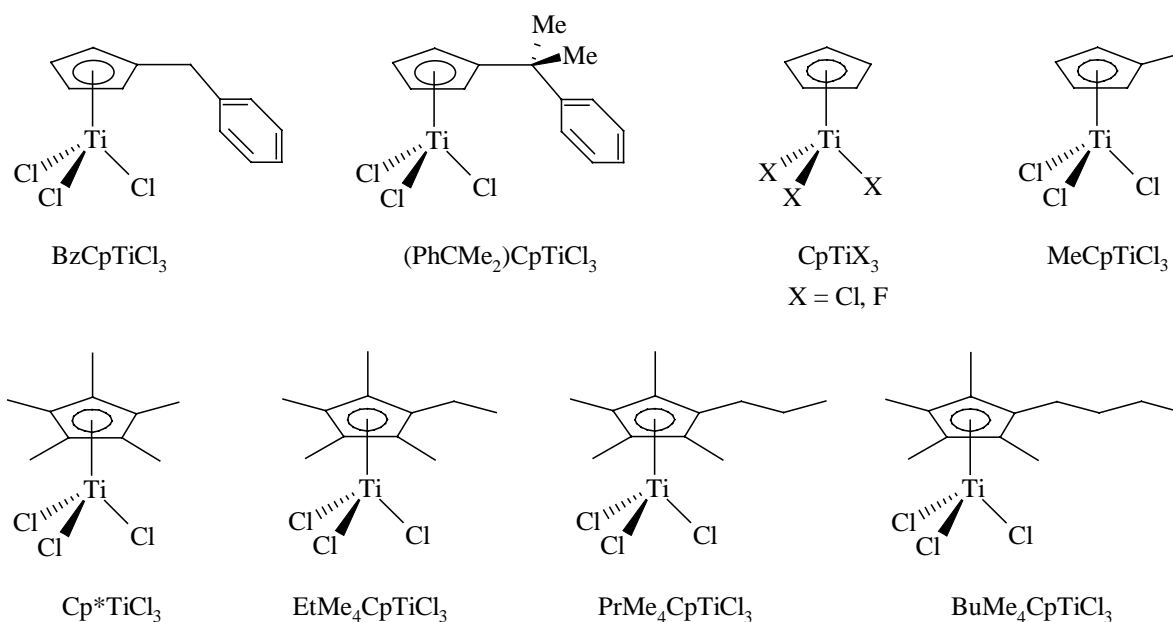


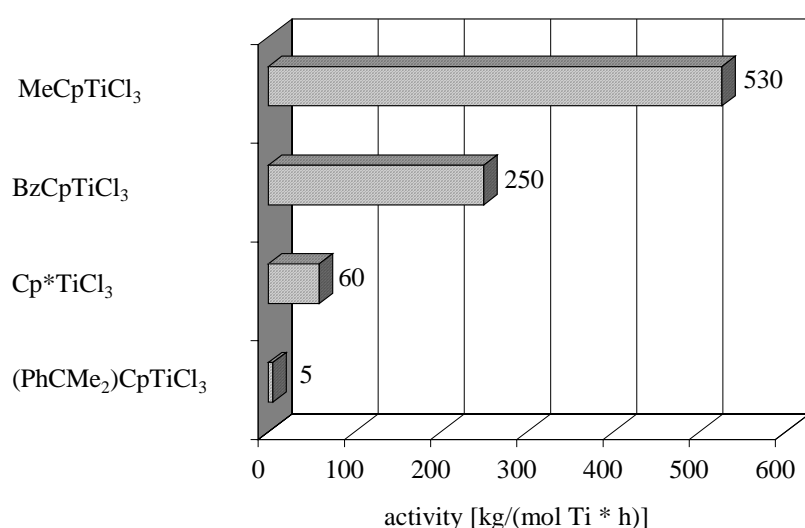
Fig 1-1: catalysts which were used during this work

The catalysts BzCpTiCl<sub>3</sub> and (PhCMe<sub>2</sub>)CpTiCl<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> was synthesized for the first time. BzCpTiCl<sub>3</sub> and (PhCMe<sub>2</sub>)CpTiCl<sub>3</sub> 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 half-sandwich compounds Cp\*TiCl<sub>3</sub> and MeCpTiCl<sub>3</sub>. For the homopolymerizations of 1,3-butadiene the catalysts CpTiCl<sub>3</sub>, MeCpTiCl<sub>3</sub> and Cp\*TiCl<sub>3</sub> were used. Additionally the catalytic systems EtMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub>, PrMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub> and BuMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub> 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  $\text{BzCpTiCl}_3$  leads



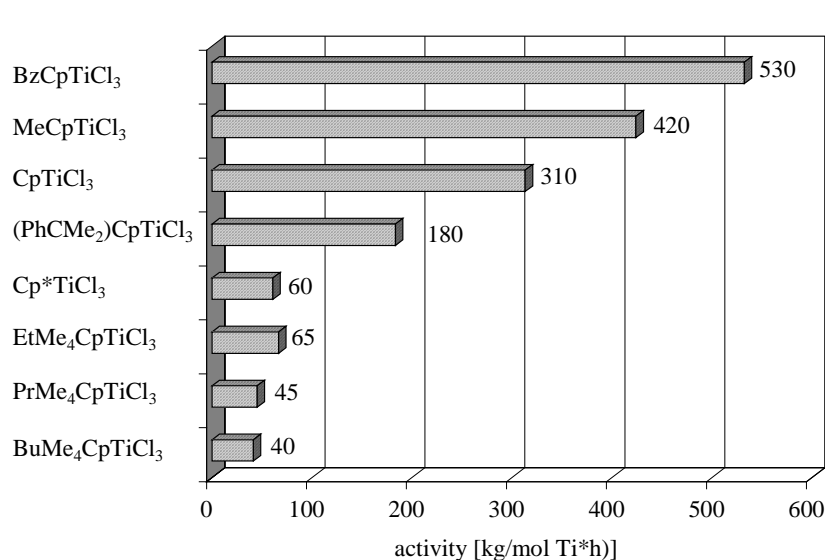
to higher activities than the use of  $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ . Both catalysts do not reach the activity of  $\text{MeCpTiCl}_3$ , but  $\text{BzCpTiCl}_3$  produces polystyrene with higher activities than  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ .

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  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{Al} / \text{Ti}$  ratio it can be seen that the activity of  $\text{BzCpTiCl}_3$  is nearly constant.

At a polymerization temperature of  $30\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $65000\text{ g/mol}$  and  $38000\text{ g/mol}$ .

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



$\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$  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

$\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\text{Al} / \text{Ti}$  ratio, it can be seen that the activity of  $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$  is nearly constant whereas the activity of  $\text{BzCpTiCl}_3$  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;  $\text{BzCpTiCl}_3$  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  $\alpha$ -methyl styrene as well as *para-tert*.-butyl styrene were used for the copolymerization of styrene with the highly active catalyst  $\text{CpTiF}_3$ .



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<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -methyl styrene.

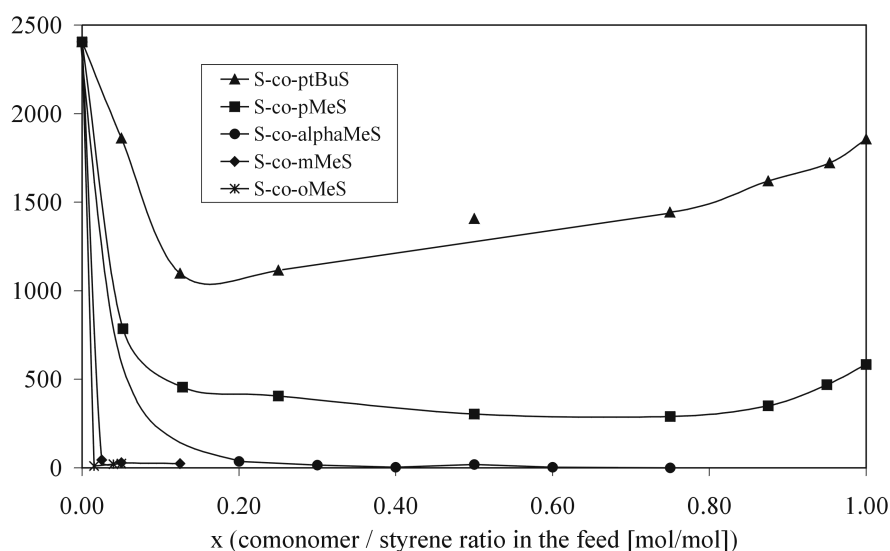


Fig. 1-4 shows the activities of the copolymerization of styrene with different alkyl styrenes dependent on the styrene to comonomer ratio in the feed.

Fig. 1-4: activities of the different copolymerizations dependent on the comonomer / styrene ratio in the feed,  $T_{pol} = 30$  °C, CpTiF<sub>3</sub>

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	$\Delta T_m$ [°C]	range of crystallinity	$t_{1/2}$ [s]	change of modification	$x / X_{Pol}$	activity [kg/(mol <sub>Ti</sub> ·h)]	$M_\eta$ [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 <sup>a</sup>	25	250 000
oMeS	50	up to 9 %	207	yes	0.6 / 1 <sup>a</sup>	25	50 000
alphaMeS	30	up to 16 %	n.d.	n.d.	10 / 1 <sup>a</sup>	4	150 000

$\Delta T_m$  = 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,  $M_\eta$ : viscosimetric molar mass

<sup>a</sup> analysed in the range of crystallinity only