

**Homo- und Copolymerisation von Propen/Ethen
mit C_s -symmetrischen Metallocen/MAO-
Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Andreas Hopf

aus Großburgwedel

Hamburg 2002

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1.	Katalytische Olefinpolymerisation	1
1.1	Der Mechanismus der stereoselektiven Olefinpolymerisation an Metallocen/MAO-Katalysatoren	6
1.2	Mechanistische Aspekte der Insertionsreaktion	9
1.3	Stereochemie der Monomerinsertion	12
1.4	Abbruchreaktionen	14
2.	Aufgabenstellung	16

Allgemeiner Teil

3.	Darstellung substituierter <i>ansa</i>-Metallocendichlorid-Komplexe des Zirkoniums und des Hafniums	19
3.1	Darstellung von 2,7- <i>tert</i> -Butylfluoren und 6,6-Diphenylfulvenen	19
3.2	Darstellung von verbrückten Metallocendichloridkomplexen des Zirkoniums und des Hafniums	21
4.	Homopolymerisation von Propen in Lösung	26
4.1	Polymerisationsbedingungen und –durchführung	27
4.2	Syndioselektive Propenpolymerisation	28
4.3	Syndiotaktisches Polypropen mit C_s -symmetrischen Zirkonocenen	31
4.3.1	Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	32
4.3.2	Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	34
4.3.3	Abhängigkeit des Anteils der <i>rrrr</i> -Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	35
4.3.4	Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	37
4.3.5	Vergleich der Metallocene 1-4 mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei der Propenpolymerisation in Lösung	38

4.3.6	Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	41
4.3.7	Vergleich der Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	42
4.3.8	Vergleich der Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	43
4.4	Syndiotaktisches Polypropen mit C_s -symmetrischen Hafnocenen	45
4.4.1	Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	46
4.4.2	Vergleich der Schmelztemperaturen und Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	47
4.4.3	Abhängigkeit des Anteils der <i>rrrr</i> -Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	48
4.4.4	Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	49
4.5	Vergleich zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen	50
5.	Homopolymerisation von Propen in Masse	54
5.1	Polymerisationsbedingungen und -durchführung	54
5.1.1	Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	55
5.1.2	Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	56
5.1.3	Abhängigkeit des Anteils der <i>rrrr</i> -Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	57
5.1.4	Pentadenverteilung in Abhängigkeit vom Katalysator und Polymerisationstemperatur	62
5.1.5	Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur	66
5.2	Vergleich zwischen den Polymerisationsverfahren Lösung und Masse	67
5.3	Einfluß der Monomerkonzentration auf die Mikrostruktur der Polypropene	70

6.	Prozessvergleich der Propenpolymerisation unter Anwendung der Polymerisationsverfahren in Lösung, Masse, Slurry und Gasphase	76
6.1	Polymerisationsbedingungen und –durchführung	76
6.2	Polymerisationsergebnisse Katalysator 1	78
6.2.1	Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	78
6.2.2	Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	79
6.2.3	Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	81
6.2.4	Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	82
6.3	Polymerisationsergebnisse Katalysator 2	83
6.3.1	Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	83
6.3.2	Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	84
6.3.3	Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	85
6.3.4	Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren	86
7.	Copolymerisation von Ethen und Propen	88
7.1	Copolymerisationsmodelle	89
7.1.1	^{13}C NMR-Auswertung von Copolymerspektren	94
7.1.2	Bestimmung der Copolymerisationsparameter	95
7.2	Polymerisationsbedingungen und –durchführung	104
7.3	Ethen/Propen-Copolymerisationen mit C_5 -symmetrischen Zirkonocenen	105
7.3.1	Polymerisationsergebnisse mit den Katalysatoren 1-4	106
7.3.2	Aktivitäten in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung im Ansatz	106
7.3.3	Propeneinbauten in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur	107
7.3.4	Molmassen in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur	108
7.3.5	Glasübergangstemperaturen	110
7.3.6	Schmelzpunkte	111
7.3.7	Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Katalysatoren 1-4	113
7.4	Ethen/Propen-Copolymerisationen mit C_5 -symmetrischen Hafnocenen	118
7.4.1	Polymerisationsergebnisse der Katalysatoren 1a – 4a	119
7.4.2	Aktivitäten in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung im Ansatz	119
7.4.3	Propeneinbauten in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur	120
7.4.4	Molmassen in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur	121
7.4.5	Glasübergangstemperaturen	122

7.4.6	Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Katalysatoren 1a-4a	124
7.5	Vergleich zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen	128
7.6	Intra- und intermolekulare Heterogenitäten in Ethen/Propen-Copolymeren	133
7.7	Polymerisationsbedingungen und –durchführung	135
7.7.1	Ethen/Propen-Copolymerisation mit den Katalysatoren 1/1a mit und ohne Wasserstoff	135
7.7.2	Molmassen	136
7.7.3	Propeneinbau	137
7.7.4	Glasübergangstemperaturen	138
7.7.5	Ethen/Propen-Copolymerisation mit den Metallocenen 1, 2 und 3 in Gegenwart von Wasserstoff	139
8.	Zusammenfassung	143
9.	Summary	145
10.	Experimenteller Teil	147
I.	Allgemeine Arbeitstechniken	147
II.	Physikalisch-Chemische-Messungen	147
III.	Synthesevorschriften	152
IV.	Durchführung der Polymerisationen	164
11.	Literaturverzeichnis	167
12.	Anhang I (Polymerisationsbedingungen)	173
12.1	Polymerisationsbedingungen für Lösungs-Polymerisationen von Propen für die Zirkonocene 1-4 .	173
12.2	Polymerisationsbedingungen für Lösungs-Polymerisationen von Propen für die Hafnocene 1a – 4a .	175
12.3	Polymerisationsbedingungen für die Massopolymerisation mit den Zirkonocenen 1-3 .	177
13.	Anhang II (ausgewählte NMR-Spektren)	178
14.	Publikationsliste	184

Abkürzungsverzeichnis

η	Haptizität
a	amorph
A	Mark-Houwink-Konstante
br	breit
<i>tert</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl-
c	Konzentration
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl-
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
dest.	destilliert
DSC	Differentialkalorimetrie
E	Ethen
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EPM = EPR	Ethen/Propen-Kautschuk
FAB-MS	Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie
Flu	Fluoren bzw. Fluorenyl-
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE = PE-HD	Polyethen hoher Dichte
J	Kopplungskonstante [Hz]
K	Mark-Houwink-Konstante
LDPE = PE-LD	Polyethen niedriger Dichte
ln	natürlicher Logarithmus
Log	dekadischer Logarithmus
m	Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>
Met	Metall
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
M_η	Viskositätsmittel der Molmasse
MAO	Methylaluminoxan

MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektiert
n.p.	nicht polymerisationsaktiv
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
P	Propen
<i>P</i>	Wahrscheinlichkeit
<i>p</i>	<i>para</i>
p	Druck
PE	Polyethen
PP	Polypropen
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
s	Singluett
t	Triplett
<i>tert.</i>	tertiär
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Tri- <i>iso</i> -butyl-Aluminium
TMA	Trimethylaluminium
T _p	Polymerisationstemperatur [°C]
UHMWPE	PE sehr hoher Molmasse

Einleitung

1. Katalytische Olefinpolymerisation

Die Entdeckung der katalytischen Aktivität von Titanhalogeniden in Kombination mit Aluminiumalkylen durch K. Ziegler und G. Natta stellte einen Meilenstein in der Entwicklung der Polyolefine dar.

K. Ziegler entdeckte, daß durch die Alkylierung von Titan- und Zirkoniumverbindungen mit Aluminiumalkylen neuartige Katalysatoren entstehen, die Ethen bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur polymerisieren [1,2]. Im Unterschied zur Hochdrucksynthese von langkettenverzweigten Polyethen niederer Dichte (LDPE, **Low Density Poly-Ethen**), zu dessen Herstellung durch radikalische Polymerisation Drücke von über 1000 bar und Temperaturen von $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich sind, wird in Zieglers Mülheimer Niederdruckverfahren lineares Polyethen hoher Dichte (HDPE, **High Density PE**) erhalten. Copolymerisiert man Ethen mit anderen Olefinen, können definierte Kurzkettenverzweigungen in die linearen Polymerketten eingefügt werden, wodurch die Dichte und Kristallinität dieser Polyolefine (LLDPE, **Linear Low Density PE**) reduziert wird.

Bei hohem Comonomeranteil erhält man gummiartige, amorphe Ethencopolymere, z.B. Ethen/Propen-(EPM) oder Ethen/Propen/Dien-Kautschuk (EPDM). Das Spektrum der Polyethenmaterialien reicht von aus der Schmelze verarbeitbaren („thermoplastischen“) Kunststoffen über hochfeste Fasern bis zu flexiblen Materialien und niedermolekularen Wachsen [3].

G. Natta gelang 1954 in Mailand die Polymerisation von Propen ebenfalls mit Katalysatoren auf der Basis von Titanhalogeniden und Aluminiumalkylen [4-6]. Entscheidend für die Materialeigenschaften der Polypropene ist die Stereochemie, welche durch die Stereoselektivität der Katalysatoren festgelegt wird. Im Unterschied zu den stereoirregulärem, amorphen Polypropen mit klebriger Konsistenz, ist das isotaktische Material kristallin und besitzt einen Schmelzpunkt von ca. $165\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der PP-Verbrauch stieg in Westeuropa von 1990 bis 1998 durchschnittlich um 8 % pro Jahr. Ursache für dieses Wachstum ist neben dem allgemeinen Wirtschaftswachstum und der Erschließung neuer Einsatzgebiete die Substitution anderer Thermoplaste und anderer Werkstoffe wie Papier, Glas und Metall. Das breite technische Leistungsspektrum und der günstige Preis sowie die Umweltfreundlichkeit werden dem Polypropen auch in der Zukunft einen starken Wachstumsimpuls verleihen [8].

Als einziger Standardkunststoff mit einer Wärmeformbeständigkeit von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ besitzt dieses stereoreguläre Polymer ein sehr breites Anwendungsspektrum. Es läßt sich durch Schmelzextrusion zu Folien, Fasern, Rohren und durch Spritzguss zu Verpackungsmaterialien und Haushaltsartikeln verarbeiten. Als recyclingfreundliches Material wird Polypropen verstärkt in der Automobilbranche verwendet und konkurriert erfolgreich mit anderen Kunststoffen, die im Hinblick auf ökologische Aspekte und im Preis/Leistungsverhältnis unterlegen sind [7, 8, 9].

Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren wurde in den letzten Jahrzehnten erheblich verbessert. Ein Gramm Übergangsmetall produziert heute ca. 1 t Polyethen. Aus 1000 kg Ethen entstehen über 990 kg Polyethen. Eine aufwendige Abtrennung von Katalysatorrückständen entfällt. Das gleiche gilt für das isotaktische Polypropen, wo pro Gramm Übergangsmetall ca. 1 t des kristallinen, isotaktischen Materials hergestellt werden können. Durch die Polymerisationsprozesse in der Gasphase und in Masse werden keine Lösungsmittel benötigt. Zudem sind die heute gängigen MgCl_2 -geträgerten, donor-modifizierten $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren so stereoselektiv und aktiv, daß aus dem erhaltenen Polymer weder ataktisches Polypropen noch Katalysatorreste entfernt werden müssen [10, 11].

Der Nachteil dieser heterogenen Ziegler/Natta-Katalysatoren liegt darin, daß diese Multizentren-Katalysatoren sind. Die Oberflächen der heterogenen Katalysatoren sind nicht einheitlich. Es liegen mehrere aktive Zentren vor, die ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten zeigen. Daher erhält man mit diesen Systemen meist relativ breite Verteilungen der Molekulargewichte der Polymere und bei Copolymerisationen zusätzlich eine breite Verteilung der Copolymerzusammensetzung. Um die Optimierung eines katalytischen Prozesses voranzutreiben, ist eine eindeutige Untersuchung der Katalysatorzentren mit modernen Untersuchungsmethoden unerlässlich. Die heterogenen Katalysatoren sind dafür jedoch schlecht zugänglich.

Daher wurden schon früh nach homogenen Katalysatorsystemen gesucht. 1957 wurden lösliche Polymerisationskatalysatoren von Natta [11] sowie von Breslow und Newburg [12] eingesetzt, um die Funktionsweise der Heterogenkatalysatoren aufzuklären. Mit den verwendeten Systemen aus Titanocendichlorid, Cp_2TiCl_2 , und einem Aluminiumalkyl als Cokatalysator konnte Ethen jedoch nur mit geringen Aktivitäten polymerisiert werden.

Galt Wasser zuvor als Katalysatorgift für katalytische Umsetzungen an Übergangsmetallen, so konnte von Reichert und Meyer [13] sowie Breslow [14] eine Erhöhung der

Ethenpolymerisationsaktivität beobachtet werden, wenn man zu dem System $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlMe}_2\text{Cl}$ geringe Mengen Wasser gab.

Kaminsky und Sinn [15,16] gelang es als Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium den Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) zu isolieren. Dadurch ließ sich für das System Cp_2ZrCl_2 und MAO als Cokatalysator die katalytische Aktivität um Größenordnungen steigern. Zudem wurde dieses Katalysatorsystem auf Propen und höhere α -Olefine angewendet, die ebenfalls mit hoher Aktivität polymerisiert werden konnten [17]. Durch diese bahnbrechenden Arbeiten rückten derartige Systeme auch in den Blickpunkt des industriellen Interesses [9, 18, 19].

Bei der Polymerisation von Propen mit dem homogenen Katalysatorsystem $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ erhält man ideal ataktisches Polypropen, dessen Abfolge der beiden möglichen Konfigurationen der stereogenen Kohlenstoffatome der Polymerkette einer Bernoulli-Verteilung entspricht.

Das Potential der Metallocen-Katalysatoren beschränkt sich jedoch nicht allein auf die Darstellung des konventionellen isotaktischen Polypropens. Durch Variation der Metallocenstruktur können statistische Stereo- oder Regiofehler in die isotaktische Polymerkette eingeführt werden. Diese sterischen Fehler beeinflussen die Kristallisation des Polypropens. Während das hochisotaktische Polypropen in der α -Modifikation kristallisiert, wird mit abnehmender isotaktischer Segmentlänge die Bildung der γ -Modifikation bevorzugt. Ersetzt man C_2 -symmetrische Metallocene durch C_s -symmetrische Metallocene, so erhält man syndiotaktisches Polypropen, da bei diesem Typ von Katalysatoren nach jedem Insertionsschritt ein Positionswechsel der Polymerkette erfolgt und damit verbunden ein Wechsel der Chiralität des Metallzentrums. Hemiisotaktisches Polypropen ist dadurch gekennzeichnet, daß jeweils die übernächsten asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Polymerkette die gleiche Konfiguration besitzen. Liegen in einer Polymerkette alternierende Sequenzen isotaktischer und ataktischer Segmente vor, so spricht man von Stereoblockpolymeren oder Block-isotaktischer-ataktischer Polypropene.

Abbildung 1-1 zeigt die Mikrostrukturen der Stereoisomere des Polypropens sowie eine Auswahl von Metallocenen, die zur Synthese dieser Polymere einsetzbar sind.

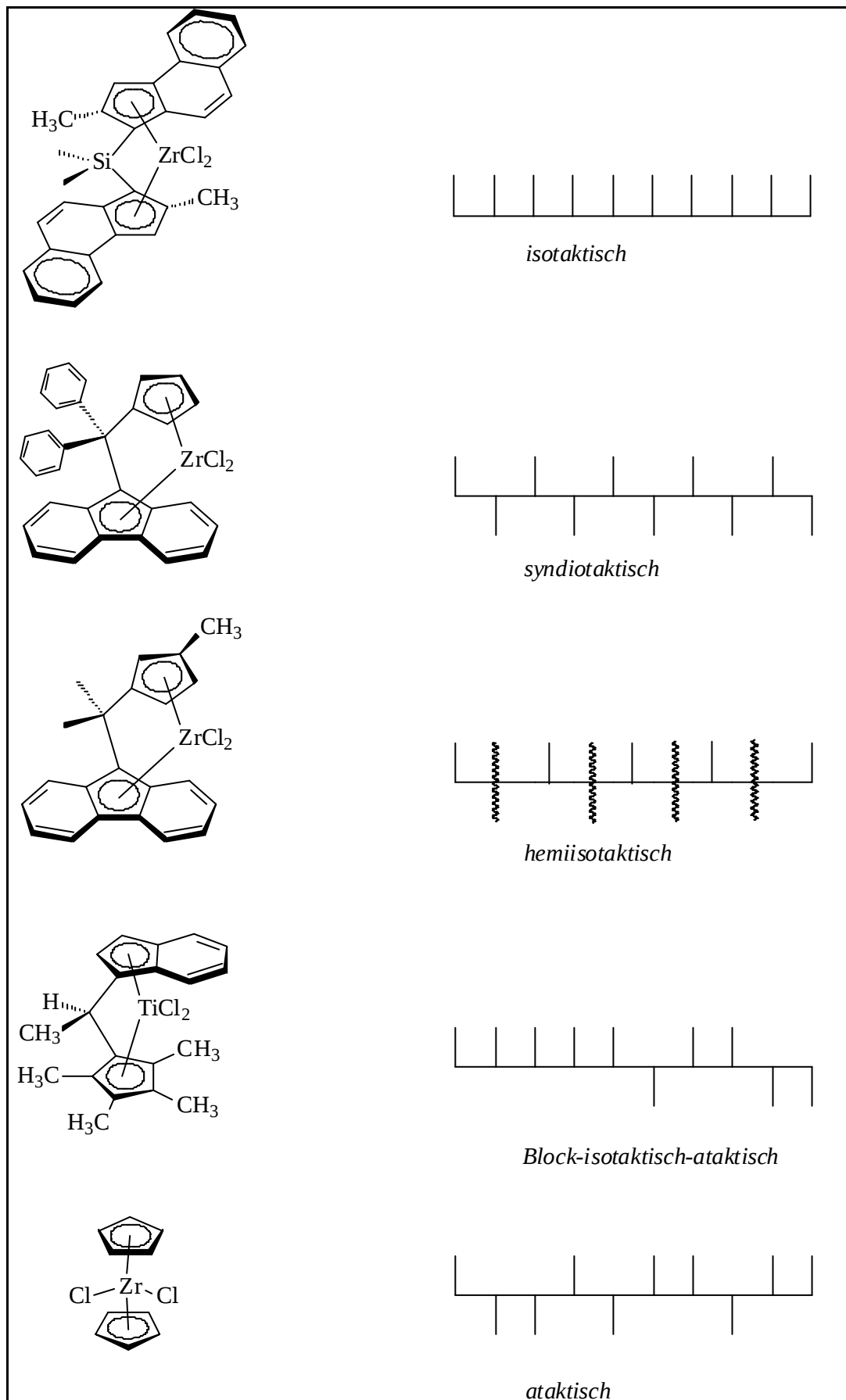


Abb. 1-1: Mikrostrukturen verschiedener Polypropene in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur.

Aufgrund der hohen Aktivität des Modellsystems $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ergab sich nun die Möglichkeit, durch gezielte Variationen der Struktur des Ligandengerüsts, die Stereo- und Regioselektivität der Insertionsreaktion von 1-Olefinen zu beeinflussen.

Die Entwicklung verbrückter Metallocendichloridkomplexe, sog. *ansa*-Metallocene, zur stereospezifischen Polymerisation prochiraler α -Olefine, war ein weiterer bedeutsamer Schritt für mögliche, industriell relevante Anwendungen derartiger Polymerisationskatalysatoren.

Brintzinger [20,21], Kaminsky [17,22], Ewen [23] und Herrmann [24] gelang durch die Verwendung des C_2 -symmetrischen *rac*-[1,2-Bis(η^5 -1-indenyliden)ethyliden]zirkoniumdichlorid mit MAO als Cokatalysator die isospezifische Polymerisation von Propen. Die entsprechende *meso*-Form zeigt hingegen keinerlei Stereodifferenzierung (s. Abb. 1-2).

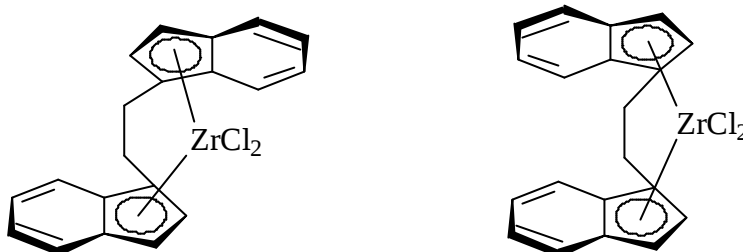


Abb. 1-2 : C_2 -symmetrische *ansa*-Metallocene zur isospezifischen Propenpolymerisation
(li : *rac*- und re : *meso*-Form des Bis-Indenyl-Komplexes)

Die aus der Verknüpfung der beiden π -Liganden resultierende Stereorigidität des Komplexes bewirkt die Stereodifferenzierung des prochiralen Olefins. Während des Insertionsschrittes ändert sich aufgrund der C_2 -Symmetrie der Katalysatorvorstufe die absolute Konfiguration der aktiven Katalysatorspezies nicht.

Die syndiospezifische Propenpolymerisation mit Metallocendichloridkomplexen in Verbindung mit MAO gelang erstmals Ewen und Razavi mit dem C_s -symmetrischen Komplex [2-(η^5 -Cyclopenta-2,4-dienyl-1-yliden)-2-(η^5 -9-fluorenyliden)-1-methyl-ethyliden] zirkoniumdichlorid [23, 25].

Damit war der Zugang zu syndiotaktischen Polypropen, welches vorher schon bekannt war, im großtechnischen Maßstab frei.

Diese Entwicklungen zeigen, daß die Variation des Ligandengerüsts des Metallocens den Zugang zu maßgeschneiderten Polymeren eröffnet.

Für viele technische Anwendungen ist jedoch eine Heterogenisierung dieser homogenen Katalysatoren notwendig, um eine einfache Handhabung des Katalysators und des produzierten Polymers zu gewährleisten. In den vergangenen Jahren wurden daher intensive Untersuchungen zur Fixierung von Metallocen-Katalysatoren auf Trägermaterialien durchgeführt. Das Ziel ist dabei, die Metallocen-typischen Eigenschaften des Katalysators beizubehalten [26-30].

1.1 Der Mechanismus der stereoselektiven Olefinpolymerisation an Metallocen/MAO-Katalysatoren

Die Wirkung des Methylaluminoxan auf das Metallocendichlorid, die Katalysatorvorstufe, wird durch eine Reaktionsfolge erklärt, in welcher im ersten Schritt der Metallocendichloridkomplex durch MAO methyliert wird. Im Folgenden wird vom erzeugten Metallocendimethyl durch Abstraktion einer Methylgruppe die eigentliche, katalytisch aktive Spezies, das Metallocenmonomethylkation, gebildet [31-38]. Bei Metallocenen der IV. Nebengruppe wird ein d^0 -14-Elektronen Kation L_2MR^+ (L = Ligand) angenommen. Ein solches System hat eine pseudotetraedrische Struktur mit zwei äquatorialen Koordinationsstellen. Die eine dieser Positionen ist durch die Polymerkette belegt, die andere frei zur Koordination eines Monomeren. Das entstandene, koordinativ ungesättigte Kation wird durch eine schwache Ionenpaarwechselwirkung mit einem MAO-Anion stabilisiert.

Entscheidend ist dabei wie stark das Gegenion an das Kation koordiniert, weil dadurch die Zugänglichkeit für das Monomer beeinflusst wird. Als aktivstes Zentrum wird ein vollständig getrenntes Ionenpaar angenommen.

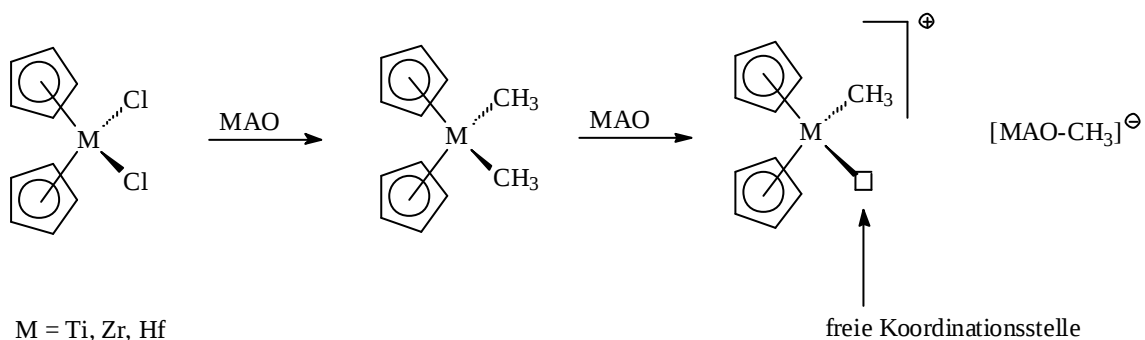


Abb. 1-3 : Aktivierungsmechanismus eines Metallocendichlorids durch den Cokatalysator MAO.

An die freie Koordinationsstelle des Metallocenmonomethylkations kann nun ein Olefin koordinieren, welches im nachfolgenden Schritt formal in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung inseriert. Dabei wird eine neue, freie Koordinationsstelle geschaffen. Das Vorliegen der Metalloceniumkationen als aktive Form in der Olefinpolymerisation gilt als gesichert, da derartige Kationen mit nicht oder nur sehr wenig koordinierenden Anionen auch gezielt hergestellt werden können und sich dann ebenfalls als sehr polymerisationsaktiv herausgestellt haben.

Beweise dafür wurden von Jordan erbracht [31, 32]. Er isolierte Tetraphenylboratsalze reaktiver Kationen wie $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}\cdot\text{THF}]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{Ph}\cdot\text{THF}]^+$, die ohne Zusatz von MAO die Polymerisation von Ethen katalysierten (s. Abbildung 1-4). Die mit diesen Cokatalysator-freien Ionenpaaren erhaltenen Polymere unterscheiden sich nicht von den mit MAO hergestellten Polymeren.

Als Cokatalysatoren werden Lewis-Säuren eingesetzt, die zusammen mit dem abstrahierten Liganden ein schwach koordinierendes Gegenion bilden. Typische Cokatalysatoren zur Aktivierung von neutralen Metallocenen sind Methylaluminoxan, Borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und Borate $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ [41-43]. In der Abwesenheit von scavengern wie dem MAO sind die Boran-aktivierten oder kationischen Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen.

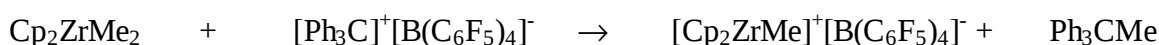
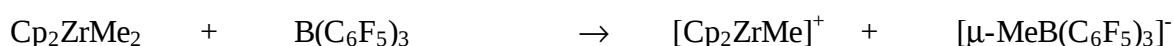
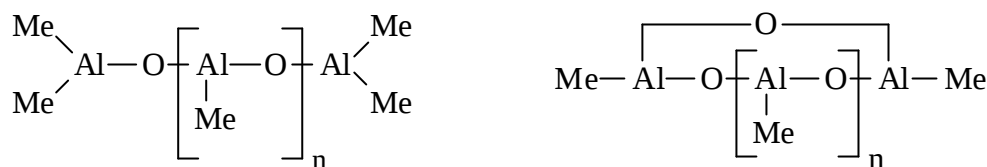


Abb. 1-4: Aktivierung neutraler Metallocene mit Tris(pentafluorophenyl)boran (Abb. oben) und mit dem Triphenylcarbenium-(Trityl-)salz des perfluorierten Tetraphenylborats (Abb. unten).

Das Methylaluminoxan (MAO) ist das Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) [41, 44]. Formal gesehen ist es ein Oligomer mit der Grundeinheit $-\text{O}-\text{Al}(\text{Me})-$. Die Aktivität des MAO als Cokatalysator hängt vom Oligomerisationsgrad ab. Bis heute ist die genaue Struktur des MAO nicht aufgeklärt und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sinn et al. postulieren, daß MAO aus Ringen und

Ketten unterschiedlicher Größe besteht und in Lösung als fluktuierender Cluster vorliegt [45]. Bisher aufgeklärt werden konnten die Strukturen von *tert*-Butylaluminoxanen, die von Barron isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden [46].



$$n = 3-20$$

Abb. 1-5 : Mögliche Strukturen von Methylaluminoxan (MAO).

MAO steht mit seinen Disproportionierungsprodukten Al_2O_3 und TMA im Gleichgewicht. In einer toluolischen MAO-Lösung liegt eine bestimmte Menge von bis zu 30 % des Aluminiums als freies oder leicht assoziiertes TMA vor. Welchen Einfluß das TMA auf die Katalyse hat, ist bisher noch ungeklärt [47-50].

Um eine ausreichende Polymerisationsaktivität zu gewährleisten, muß MAO in hohen Überschüssen relativ zum Metallocen eingesetzt werden. Typisch sind Al/Zr-Verhältnisse von 100 bis zu 10000. Obwohl eine stöchiometrische Menge des Cokatalysators zur Aktivierung des Metallocens ausreichen sollte, werden in solchen Fällen keine bzw. nur sehr moderate Aktivitäten beobachtet. Es wird angenommen, daß die Gleichgewichtslage der Bildung des aktiven, kationischen Zentrums durch einen hohen Überschuß an Cokatalysator begünstigt wird, oder daß ein Überschuß an MAO Desaktivierungsreaktionen von Metallocenen untereinander unterdrückt [51]. Da das MAO einen nicht unerheblichen Kostenfaktor darstellt, sind mittlerweile neue Cokatalysatoren entwickelt und erfolgreich für die Olefinpolymerisation eingesetzt worden. Dabei wird von kationischen Katalysatorsystemen ausgegangen, die möglichst inerte, nicht koordinierende Gegenionen enthalten, so daß die Koordinationsstelle des aktiven Metallocenkations nicht vom Gegenion blockiert wird, sondern frei für die Koordination des Monomers bleibt. Meist werden perfluorierte Borat-Gegenionen benutzt. Als Beispiel sei der von Jordan synthetisierte donorstabilisierte Komplex des Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3(\text{THF})^+[\text{BPh}_4]^-]$ genannt [31, 32]. Als Lewis-Säure, die eine Alkylgruppe vom Übergangsmetall abstrahiert, wirkt das Triphenylcarbeniumion oder das perfluorierte

Triphenylbor. Der Vorteil liegt darin, daß der lewis-acide Cokatalysator nur in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muß. Der Nachteil liegt in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, da diese hier nicht durch einen Überschuß an Aluminiumalkylen abgefangen werden können.

1.2 Mechanistische Aspekte der Insertionsreaktion

Zur Beschreibung des Insertionsschrittes gibt es vier generelle Mechanismen, die in der Literatur diskutiert werden [52]. Der erste, der Cossee-Arlman Mechanismus, beinhaltet die Alkylwanderung hin zum koordinierten Monomer. Dabei wird ein metallacyclobutanartiger Übergangszustand durchlaufen und die um eine Olefineinheit verlängerte Alkylkette wechselt dabei ihre Position (direkte Insertion) [53-56].

Der zweite Mechanismus, nach Green und Rooney, beinhaltet eine oxidative 1,2-Wasserstoffverschiebung vom α -Kohlenstoffatom-Atom der Polymerkette, wobei ein Metall-Alkyliden-Hydrid ausgebildet wird [57, 58].

Diese Spezies reagiert dann mit einem Olefin unter Ausbildung eines Metallacyclobutans, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, die den Propagationsschritt abschließt.

Einen Mechanismus, der den beiden erst genannten sehr ähnlich ist, ist der nach Green, Rooney und Brookhart [59-62]. Hierbei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom des α -Kohlenstoffatoms-Atoms, der wachsenden Polymerkette und dem Übergangsmetall während des katalytischen Zyklus. Diese 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung (sog. agostische Wechselwirkung) tritt dann auf, wenn das Wasserstoffatom gleichzeitig an das Kohlenstoffatom und das Übergangsmetall gebunden ist [61, 62].

Der vierte Mechanismus ist eine Kombination des Cossee-Arlman- und des Green-Rooney-Brookhart-Mechanismus : ein α -H-Atom tritt nur während des Übergangszustandes der Ausbildung der C-C-Bindung in Wechselwirkung mit dem Übergangsmetall (α -agostische Wechselwirkung).

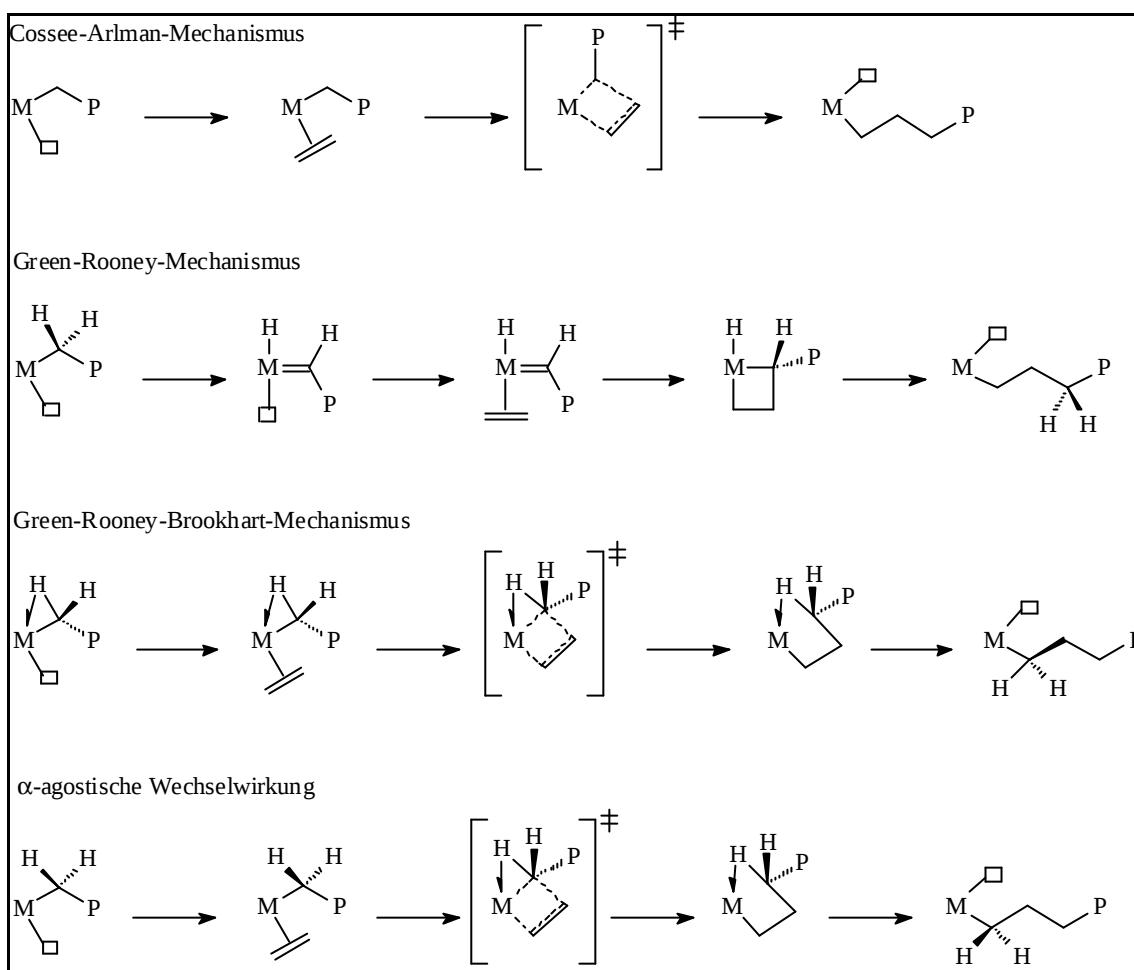


Abb. 1-6: Mechanismen des Insertionsschrittes von Olefinen an ein Übergangsmetallzentrum.

Zu beachten ist bei diesen Reaktionsmechanismen, daß sie nur Gültigkeit für Übergangsmetalle mit d-Elektronen besitzen [60]. Für neutrale Komplexe der III. Nebengruppe bzw. kationische Komplexe der IV. Nebengruppe, die keine d-Elektronen besitzen, kann formal keine oxidative Addition an das Metall stattfinden, wie es im Green-Rooney-Mechanismus der Fall ist. Für diese d^0 , 14-Elektronen Metall-Alkyl-Katalysatoren kommen daher nur eine direkte Insertion (Cossee-Arlman) und α -agostisch stabilisierte Insertionen in Frage. Für alle anderen Katalysatorsysteme sind die oben aufgeführten Thesen mögliche Reaktionsmechanismen. Um die Energie des Übergangszustandes niedrig zu halten, müssen die beteiligten Atome so positioniert sein, daß der Bruch und die Neubildung der Bindungen möglichst konzertiert geschieht.

α -agostische Wechselwirkungen spielen eine besondere Rolle, da sie die Aktivierungsbarriere der Olefininsertion erheblich beeinflussen und ebenso einen Einfluß auf die stereochemische Kontrolle des Olefininsertionsschrittes haben [63]. Brintzinger postuliert für die

Propenpolymerisation, daß eine α -agostische Wechselwirkung während eines Propeninsertionsschrittes den Übergangszustand eines C_2 -symmetrischen Metallocens rigider macht. Dadurch wird die Isotaxie des Polymers erhöht [63, 64].

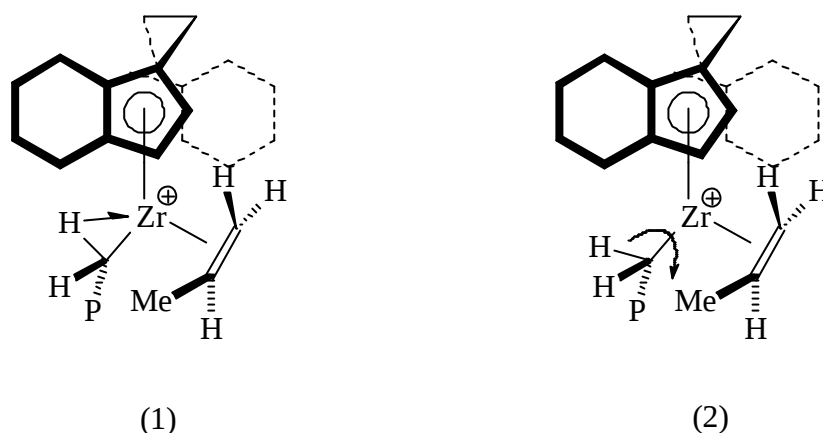


Abb. 1-7 : Stabilisierung des Übergangszustandes während einer Propeninsertion durch eine α -agostische Wechselwirkung.

Abbildung 1-7 zeigt die beiden Spezies eines isospezifischen Katalysators mit (1) und ohne (2) agostische Wechselwirkung. Die α -agostische Wechselwirkung bewirkt eine Ausrichtung der Polymerkette in den „offenen“ Sektor des Ligandengerüsts der Katalysators, wodurch Wechselwirkungen zwischen dem Alkylsubstituenten des Monomers und dem wachsenden Polymerkette während der Olefininsertion minimiert werden.

Guerra postuliert für die syndiospezifische Propenpolymerisation mit C_s -symmetrischen Katalysatoren γ -agostische Wechselwirkungen, die zu einer hohen Stereoselektivität führen [65].

Mehrere theoretische Studien stützen die These, daß γ -agostische Wechselwirkungen gefolgt von einem Insertionsschritt vorliegen und daß diese Wechselwirkungen relativ langlebig sein können [66-68]. Dadurch kommt es zu einer geometrischen und elektronischen Stabilisierung der katalytischen Spezies zwischen der Insertion und der Monomerkoordination und führt letztlich zu einer alternierenden Abfolge von *si*- und *re*-Seiten-Koordination des Propens (s. Abbildung 1-8).

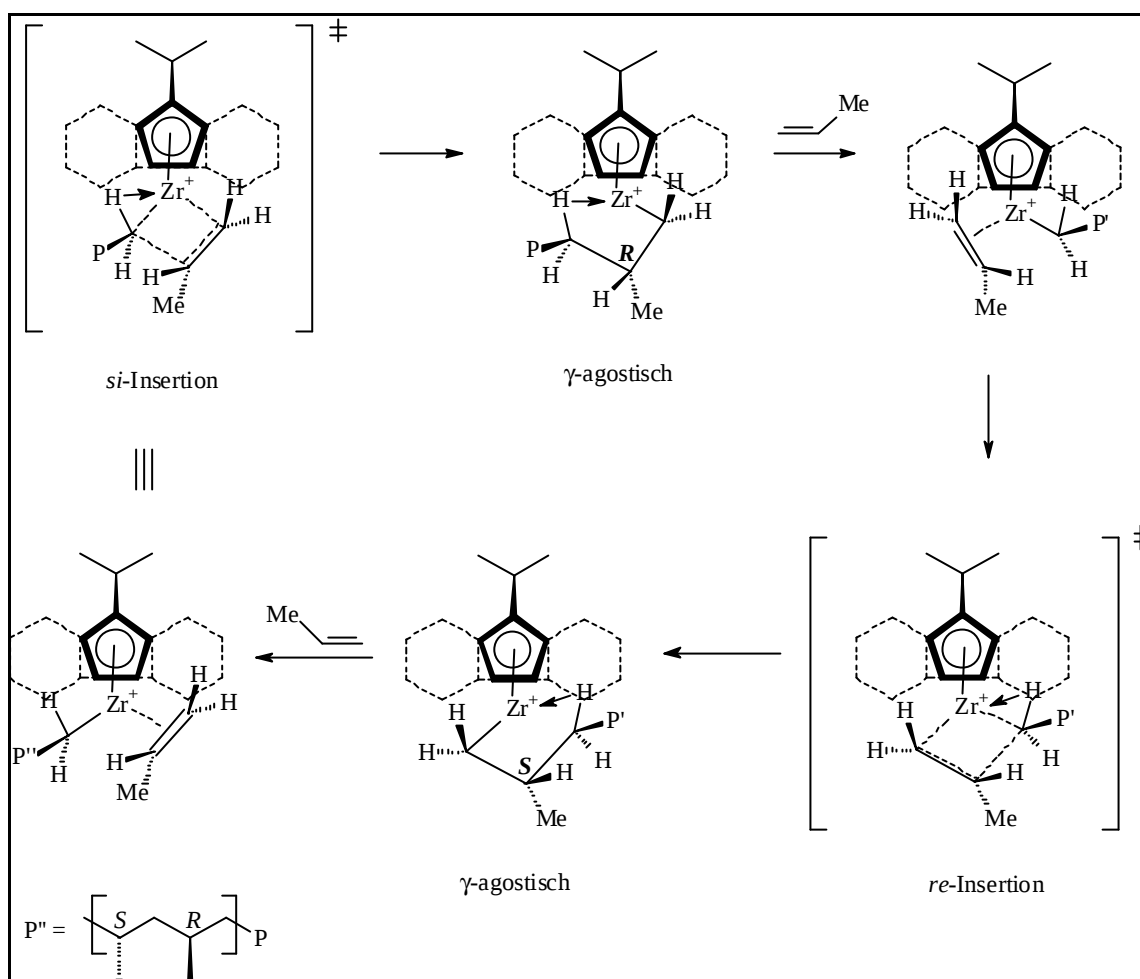


Abb. 1-8: Mechanismus der η -agostischen Wechselwirkung bei der syndiospezifischen Propenpolymerisation mit C_5 -symmetrischen Metallocenen des Typs $R_2C(Cp)(Flu)MCl_2$ (R = Aryl, Alkyl; M = Zr, Hf).

1.3 Stereochemie der Monomerinsertion

Für die Stereoregularität der Poly(1-olefine), d.h. die Konfigurationsisomerie bzw. Taktizität, ist der stereochemische Verlauf der Insertionsreaktion von besonderer Bedeutung. Die Polymerisation von α -Olefinen ist nur dann stereospezifisch, wenn der Katalysator in der Lage ist, zwischen den beiden Seiten des prochiralen Olefins zu unterscheiden [7, 23, 52, 66]. Wird ausschließlich die *re*- oder *si*-Seite angegriffen, erhält man in beiden Fällen das identische Produkt, z.B. das isotaktische Propen. Ist diese enantiofaciale Diskriminierung nicht vollständig oder ganz unmöglich, wird die Stereoregularität der Poly(1-olefine) reduziert, bis sich schließlich ataktisches Material bildet. Stereoirreguläre Poly(1-olefine) sind nicht in der Lage zu kristallisieren, die erhaltenen Polymere sind amorph.

Für die Fähigkeit eines Katalysators zwischen den beiden Seiten eines Olefins zu unterscheiden gibt es zwei mögliche Reaktionsmechanismen : die Übergangsmetallzentren sind chiral, z.B. als Folge der unterschiedlichen Liganden am Übergangsmetallzentrum (stereochemische Kontrolle des Übergangsmetallzentrums; engl. *enantiomorphic site control*) oder das stereogene Kohlenstoffatom des zuletzt in die Übergangsmetallalkylbindung insertierten Olefins entscheidet über die Stereochemie bei der Insertion des nächsten α -Olefinens (stereochemische Kontrolle durch das Kettenende; engl. *chain end control*).

Durch ^{13}C NMR-Spektroskopie kann die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere untersucht werden und zwischen stereochemischer Kontrolle durch die katalytischen aktiven Zentren und des Kettenendes unterschieden werden. Erfolgt eine Fehlinsertion, so ändert sich die Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffatom am Kettenende. Im Fall der stereochemischen Kontrolle durch das Übergangsmetallzentrum bleibt dieser Fehler isoliert, da sich die Konfiguration des für die stereochemische Kontrolle maßgeblichen Übergangsmetallzentrums nicht geändert hat. Im Unterschied dazu wird bei stereochemischer Kontrolle durch das Kettenende eine Inversion der Konfiguration in der Polymerkette eintreten, die fortgesetzt wird bis wieder ein Fehler eintritt. Solche Defekte lassen sich durch ^{13}C NMR-Analytik der nach Pentaden aufgelösten Methyl-Gruppensignale unterscheiden [23, 25, 66, 69-71]. Bei isolierten Fehlinsertionen tritt die charakteristische (*mrrm*)-Pentade auf, während die einer Bildung von Blöcken mit tertiären Kohlenstoffatomen gleicher Konfiguration die (*mrmm*)-Pentade dominiert (s. Kapitel 5.3).

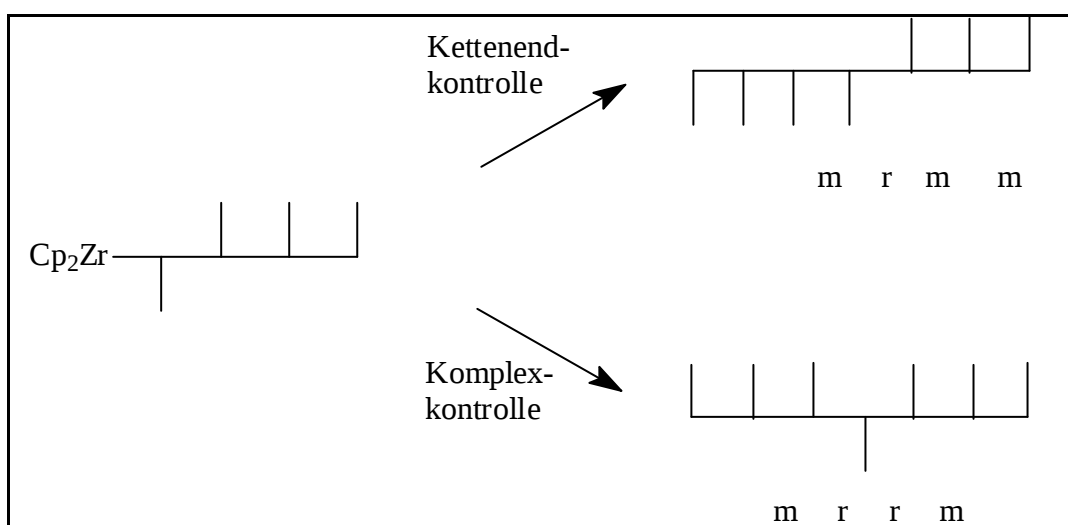
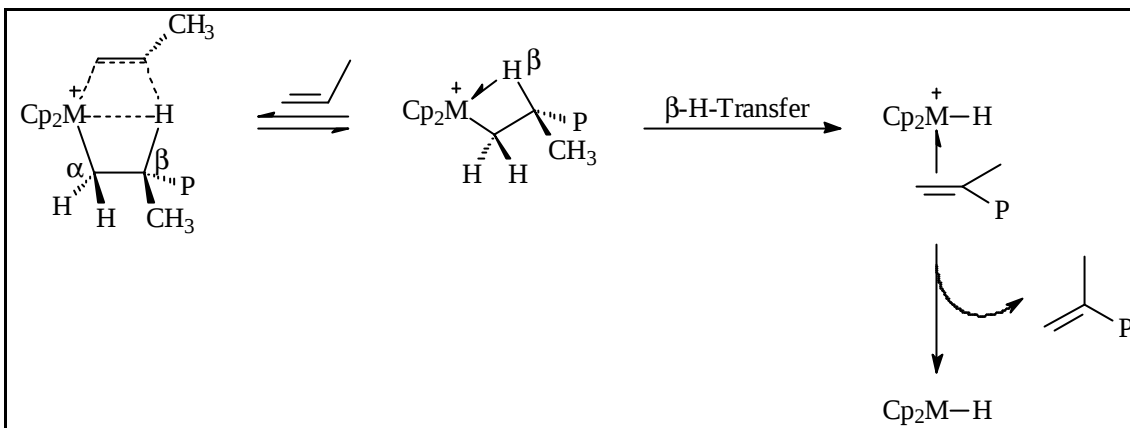


Abb. 1-9 : Fehlinsertionen bei der Propenpolymerisation und ihre Ursachen : isolierte *m*-Diaden (Abb. unten) und *mm*-Triaden (Abb. oben).

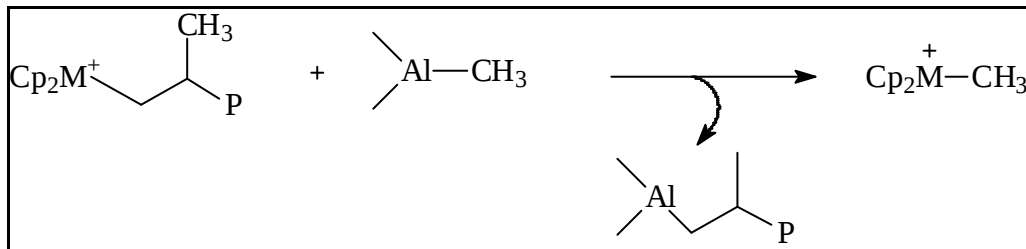
1.4 Abbruchreaktionen

Für die Freisetzung der Polymerkette vom katalytisch aktiven Übergangsmetallzentrum unter Regeneration der polymerisationsaktiven Spezies werden die folgenden unterschiedlichen Mechanismen in der Literatur diskutiert [39, 72-74] :

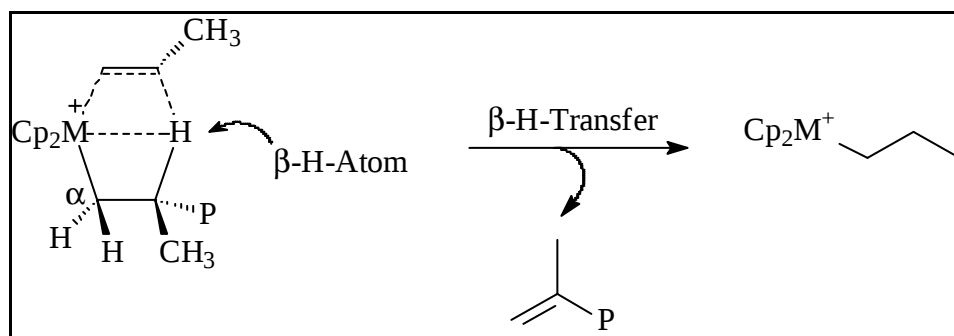
(1) β -Hydrid-Übertragung auf das Metallzentrum (β -Wasserstoffeliminierung) [75, 76]



(2) Kettentransfer zu Aluminiumalkylen (Transalkylierung) [77]



(3) β -Hydrid-Übertragung auf ein Monomer [64, 78]



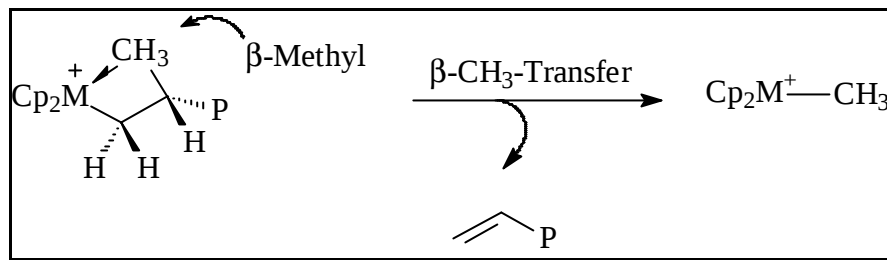
(4) β -Methyl-Übertragung auf das Metall

Abb. 1-10 : Mechanismen der Abbruchreaktion während des Polymerisationsprozesses.

Eine weitere gängige Methode sowohl für heterogene als für homogene Ziegler/Natta-Katalysatoren ist die erzwungene Abbruchreaktion durch die Zugabe von Wasserstoff [66]. Die dabei gebildeten Metallhydride sind weiter polymerisationsaktiv und können den Aufbau neuer Polymerketten starten. Diese Methode ist eine einfache Möglichkeit, das Molekulargewicht von Polymeren zu steuern. Bei der Polymerisation in Anwesenheit von Wasserstoff werden sogar oft Aktivitätssteigerungen beobachtet [79, 80].

Die aktiven Spezies können auch durch Reaktion mit Katalysatorgiften vorzeitig deaktiviert werden, was ebenfalls zu vorzeitigen Kettenabbrüchen führt.

2. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist die Darstellung und Anwendung neuer Katalysatorvorstufen, die in Verbindung mit MAO als aktive Spezies für die stereoselektive Propen-Polymerisation und für die Ethen/Propen-Copolymerisation eingesetzt werden sollen. Für die Propen-Polymerisation soll ein möglichst breites Spektrum an Polymerisationsverfahren abgedeckt werden, die eine umfassende Charakterisierung der neu dargestellten Metallocene unter besonderer Berücksichtigung des gewählten Übergangsmetalls ermöglicht.

In dieser Arbeit soll der Einfluß von Substituenten an geeigneten Positionen des Fluorens sowie an den Phenylringen der Brückenfunktion C_s -symmetrischer *ansa*-Metallocene untersucht werden. Der Grundtyp der Metallocene, die systematisch in ihrer Struktur variiert werden sollen, gehen auf Ewen und Razavi zurück [23, 25]. Dies sind Verbindungen des Typs $R_2C(Cp)(Flu)MCl_2$ (R = Alkyl, Phenyl; M = Zr, Hf), die in Abbildung 2-1 abgebildet sind.

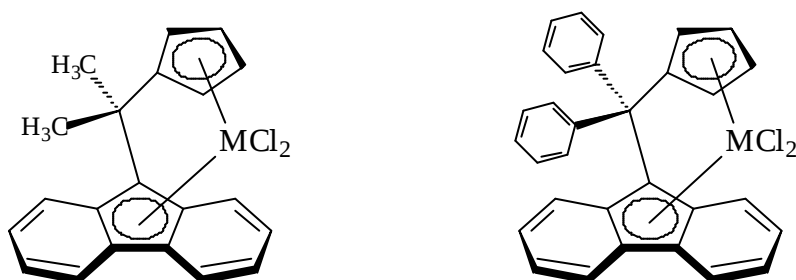


Abb. 2-1 : Grundtypen der Verbindungsklasse C_s -symmetrischer Metallocene.

Diese Katalysatoren sind effektive Systeme zur stereoselektiven Synthese des syndiotaktischen Polypropens.

Ein entscheidender Schritt zur Optimierung dieses Typs von Katalysatoren ist die Einführung von Alkylsubstituenten an den Positionen 3 und 6 bzw. 2 und 7 des Fluorenylgerüsts, was durch theoretische Studien von Corradini und Cavallo [65] sowie von Arndt [91] belegt wurde. Die Positionen 1 und 8 des Fluorens sind synthetisch schwer zugänglich, die Positionen 2 und 7 bzw. 3 und 6 dagegen sind direkt bzw. durch eine Ringschlußreaktion substituierbar.

Daher sollen die Schlüsselpositionen 2 und 7 des Fluorens mit *tert*-Butylgruppen substituiert werden und durch die Einführung verschiedener Substituenten an den Phenylringen der Brückenfunktion des Liganden neue Metallocene synthetisiert werden, mit denen ein Vergleich zu den theoretischen Studien möglich ist (s. Abbildung 2-2).

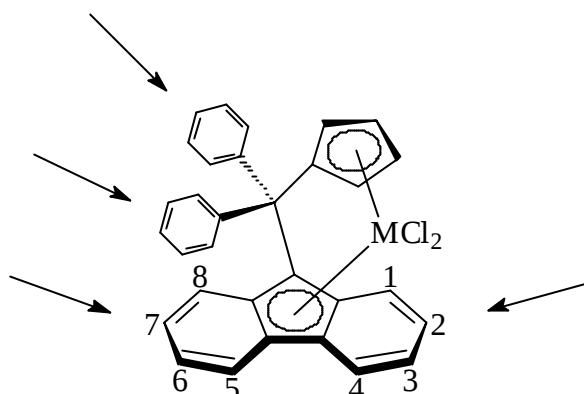


Abb. 2-2 : Möglichkeiten zur geeigneten Substitution an dem Grundsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird in Zusammenarbeit mit dem Dutch Polymer Institute der Fragestellung nachgegangen, ob homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren bei der Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation Inhomogenitäten innerhalb und zwischen den erhaltenen Polymerketten aufweisen und wie diese Problematik untersucht werden kann. Hierfür sollen die in dieser Arbeit neu synthetisierten Metallocene zur Untersuchung herangezogen werden, da C_s -symmetrische Metallocene des Typs $\text{R}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) in der Regel ein gutes Einbauverhalten für α -Olefine aufweisen.

Bei den traditionellen Ziegler/Natta-Katalysatoren findet man bei der Ethencopolymerisation eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Blockcopolymeren, da Ethen im Verhältnis zu α -Olefinen eine deutlich höhere Reaktivität aufweist. Konventionelle Katalysatoren enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher aktiver Zentren mit stark unterschiedlichen Reaktivitäten hinsichtlich des Einbaus von Ethen und höherer 1-Olefine.

Sind die homogenen Metallocen-Katalysatoren während der Ethen-Copolymerisation wirklich „homogen“, so sollte solch ein Effekt nicht zu beobachten sein. Die erhaltenen Polymere sollten eine einheitliche Molmasse, eine enge Molmassenverteilung und eine einheitliche Comonomerzusammensetzung aufweisen.

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Metallocene für die Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation sollen gezielt Polymere mit unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen synthetisiert und mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen charakterisiert werden. Aus diesen Daten kann für ein Metallocen sein Comonomereinbauverhalten bezüglich eines α -Olefins sowie die Molmasse der erhaltenen Copolymere bestimmt werden.

Wird eine Copolymerisation mit einem homogenen Metallocen-Katalysator frühzeitig abgebrochen, so sollte die erhaltene, verkürzte Polymerkette die gleiche Zusammensetzung aufweisen, als wenn die gleiche Polymerisation über einen längeren Zeitraum läuft und ein Copolymer mit einer deutlich höheren Molmasse erhalten wird. Liegt eine Übereinstimmung der analytischen Daten (einheitlicher Comonomereinbau, gleiche Schmelzpunkte bzw. Glasübergangstemperaturen) verschiedener Copolymere unterschiedlicher Molmassen, die mit dem selben Katalysator unter gleichen Versuchsbedingungen dargestellt wurden vor, kann somit ein Beweis für das Vorliegen eines *single-site*-Katalysators erbracht werden.

Das Ziel, gleiche Copolymere zu erhalten, die mit einem Metallocen-Katalysator synthetisiert werden, aber unterschiedliche Molmassen aufweisen, soll durch die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff erreicht werden. Wasserstoff wirkt als Abbruchreagenz in der Olefinpolymerisation (s. Abbildung 2-3).

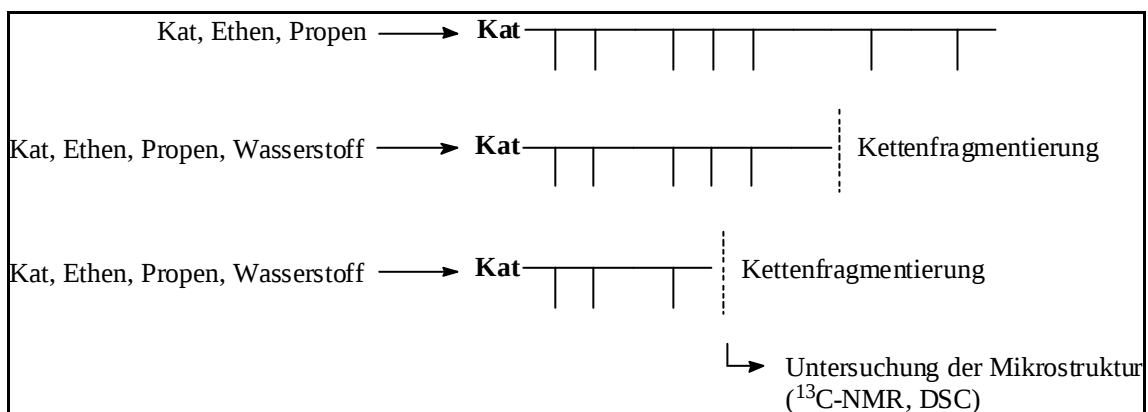


Abb. 2-3: Schema zur Vorgehensweise für den vorzeitigen Kettenabbruch einer Copolymerisation. Von oben nach unten wird durch eine steigende Konzentration an Wasserstoff die Polymerkette zu einem frühzeitigem Stadium abgebrochen.

Werden zu Polymerisationsbeginn einer Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation unterschiedlich hohe Drücke an Wasserstoff gewählt, wird bedingt durch die dadurch erzwungenen, frühzeitigen Kettenabbrüche Copolymerketten mit immer kleineren Molmassen erhalten. Diese sollen anschließend analytisch untersucht und miteinander verglichen werden.

Allgemeiner Teil

3. Darstellung substituierter *ansa*-Metallocendichlorid-Komplexe des Zirkoniums und des Hafniums

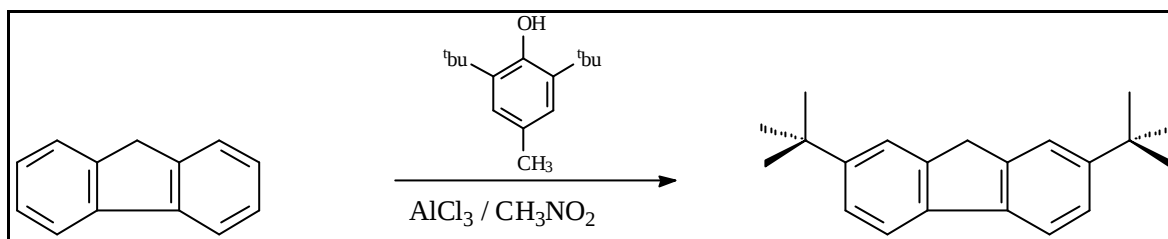
3.1 Darstellung von 2,7-*tert*-Butylfluoren und 6,6-Diphenylfulvenen

Ausgangssubstanzen für die Darstellung von Metallocenen des Typs $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit geeigneten Substituenten an den Phenylringen des Brücken-Kohlenstoffatoms als auch am Fluoren, sind die entsprechenden Fulvene bzw. das Fluoren.

Fluoren ist zu ca. 2 % Bestandteil des Steinkohleteers und kann aus diesem über die Natriumverbindung oder synthetisch beim Durchleiten von Diphenylmethandämpfen durch glühende Röhren unter Dehydrierung gewonnen werden [92]. Derivate des Fluorens werden durch elektrophile Substitution oder durch einen geeigneten Ringaufbau erhalten. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung bzw. -Alkylierung, Nitrierung und Halogenierung erfolgt eine stufenweise Substitution in 2 und 7-Position, d.h. in *meta*-Stellung zur aciden Methylengruppe [92].

6,6-Diarylfulvene werden durch Umsetzung von Cyclopentadien mit den entsprechenden Benzophenonen erhalten [93, 94]. Die Fulvene besitzen als charakteristisches Merkmal eine exocyclische Doppelbindung am Grundgerüst des Cyclopentadiens. Diese Doppelbindung ist am Kohlenstoffatom 6 positiv polarisiert und daher zugänglich für den Angriff von Nucleophilen. Dieses Kohlenstoffatom ist in der folgenden Stufe, der Verknüpfung des substituierten Fluorens mit dem Fulven, das quartäre Kohlenstoffatom in der Brücke.

Die Synthese des 2,7-*tert*-Butylfluorens erfolgt durch eine elektrophile Substitution des Fluorens durch 2,6-*tert*-Butylkresol in Gegenwart von AlCl_3 in Nitromethan (Abb. 3-1) [95, 96].

Abb. 3-1 : Darstellung des 2,7-*tert*-Butylfluorens [95, 96].

Die Darstellung der substituierten Fulvene erfolgt über Kondensation von Cylopentadien mit den entsprechenden Benzophenonen in MeOH/THF und Natrium [97]. Die intensiv gefärbten Produkte werden aus Petrolether in guten Ausbeuten auskristallisiert.

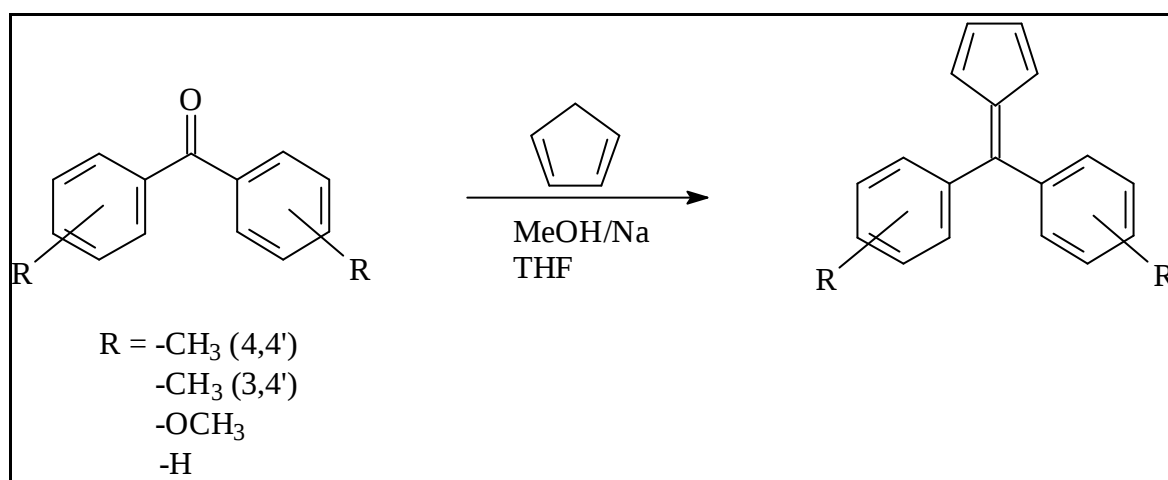


Abb. 3-2 : Darstellung verschiedenartig substituierter Fulvene [97].

Die Darstellung substituierter Fulvene über diese Route hat ihre Grenzen. Während die Darstellung alkyl- bzw. alkoxy-substituierter Fulvene nach Literaturvorschriften gelingt, können die entsprechenden 4,4'-Fluor- bzw. 4,4'-Chlor-derivate nicht erhalten werden. Anscheinend spielen hierbei elektronische Eigenschaften der Substituenten eine Rolle.

Zur Synthese der verbrückten Ligandenvorstufen wird ein Äquivalent des 2,7-*tert*-Butylfluorens mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium deprotoniert und mit einem Äquivalent des Fulvens umgesetzt. Als Lösungsmittel wird in allen Fällen Diethylether verwendet.

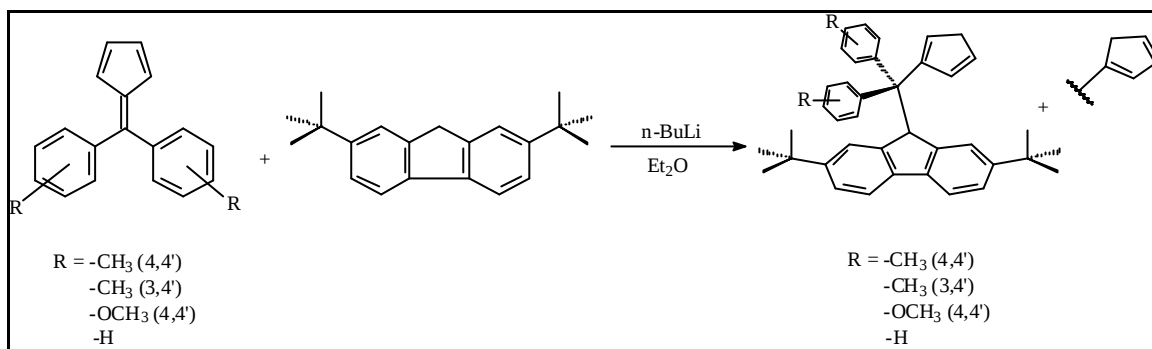


Abb. 3-3: Syntheschema zur Darstellung verbrückter Ligandenvorstufen nach der Fulvenroute.

Alle Ligandenvorstufen können aus Ether auskristallisiert werden, wobei man in der Regel farblose und beige Feststoffe erhält. Man erhält jeweils zwei isomere Produkte, die sich nur durch die Anordnung der Doppelbindungen im Fünfring des Cyclopentadiens unterscheiden (s. Abbildung 3-3).

3.2 Darstellung von verbrückten Metallocendichloridkomplexen des Zirkoniums und des Hafniums

Die Darstellung der C_s -symmetrischen *ansa*-Metallocene erfolgt nach bekannten Vorschriften [85]. Die verbrückte Ligandenvorstufe wird dazu im Eintopfverfahren mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium in Diethylether versetzt und im nachfolgenden Schritt die äquivalente Menge des Metalltetrachlorids MCl_4 ($M = Zr, Hf$) zugegeben. Die Verwendung von Ether anstelle von Tetrahydrofuran wie es in vielen Publikationen beschrieben ist [23, 25], verbilligt diese Umsetzung und es kann statt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Raumtemperatur gearbeitet werden. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch das Lösen in Ether und anschließender Kristallisation.

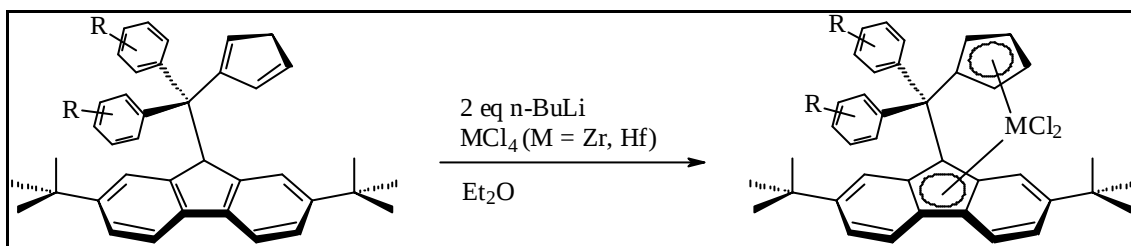


Abb. 3-4 : Allgemeines Syntheschema zur Darstellung verbrückter Metallocene.

Ausgehend von diesem allgemeinen Syntheschema werden unter Verwendung der in Abbildung 3-3 gezeigten Ligandenvorstufen die folgenden Metallocene erhalten (Abb. 3-5).

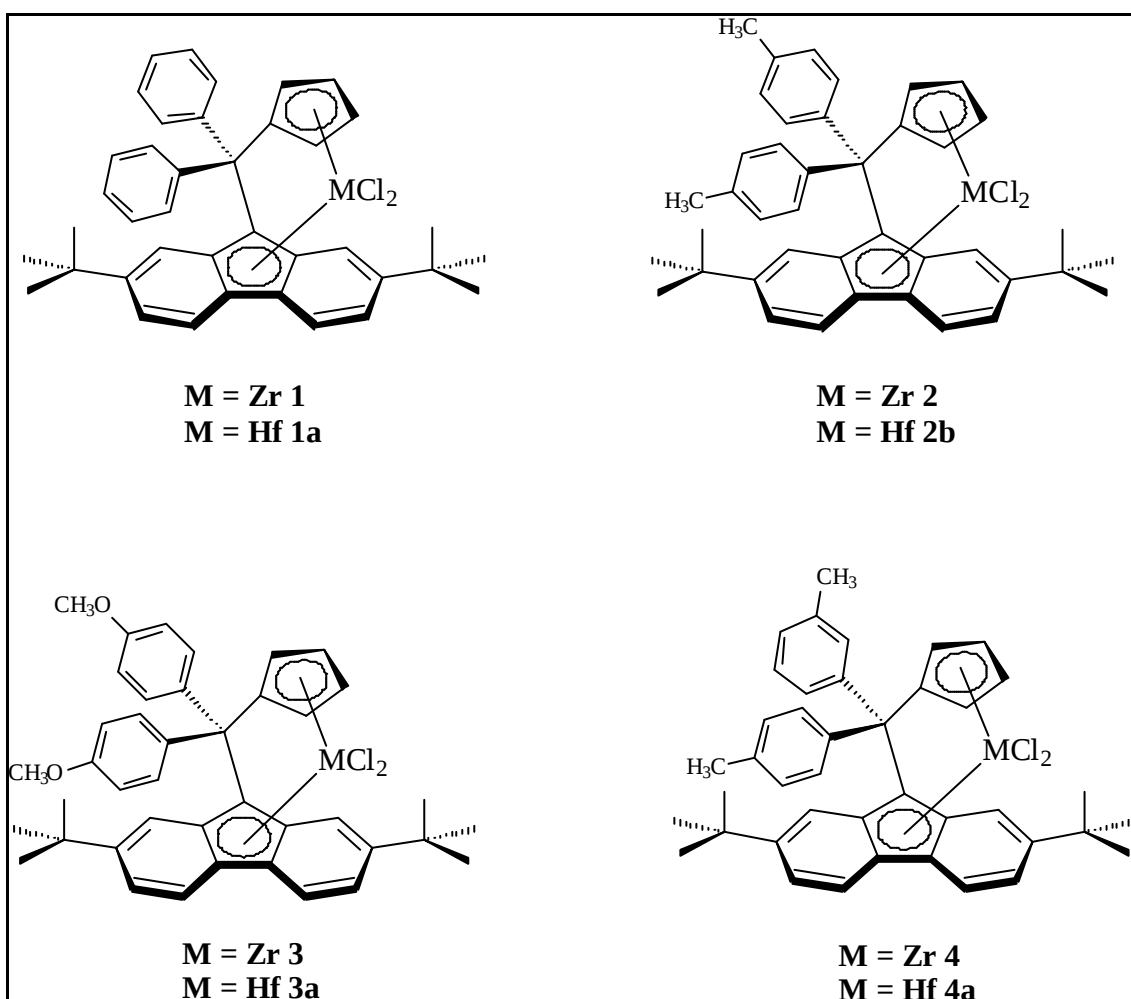


Abb. 3-5 : Überblick über die dargestellten Metallocene.

Die Charakterisierung der Metallocene erfolgt mittels ^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie. Als Beispiel wird Verbindung **2** im Folgenden diskutiert.

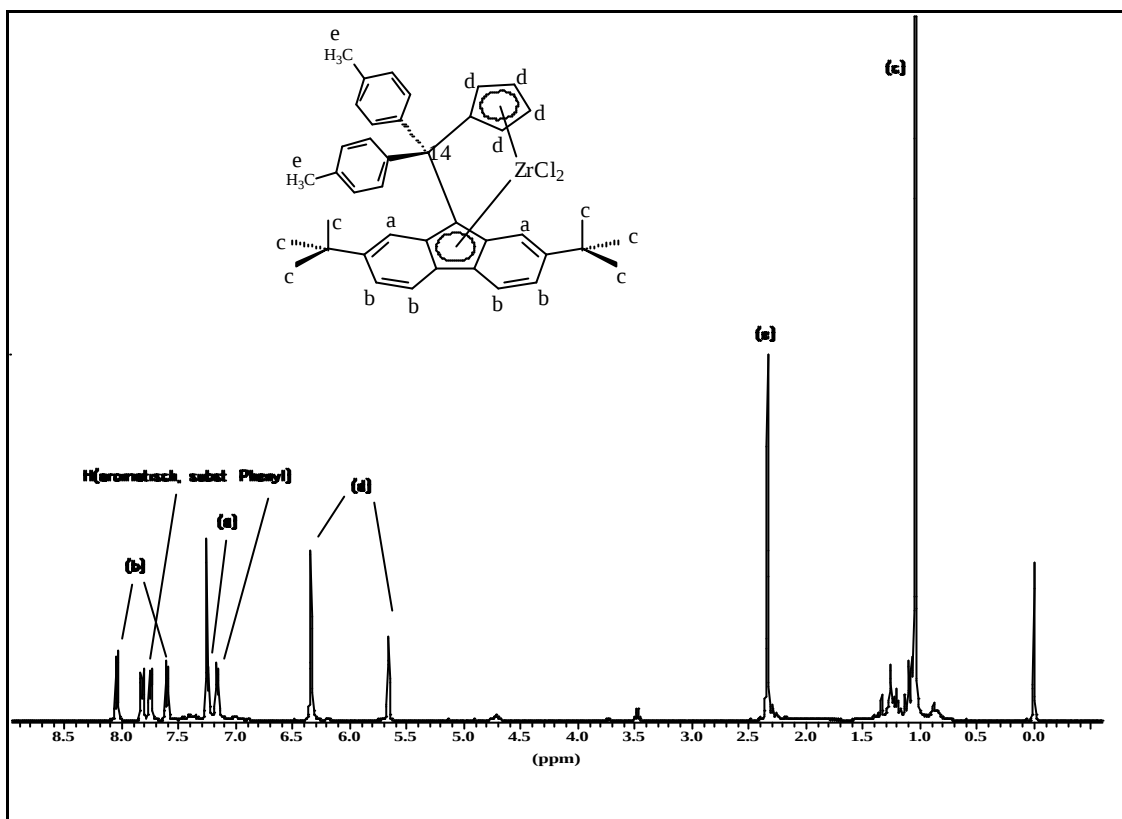


Abb. 3-6 : ^1H NMR-Spektrum von Metallocen **2** (CDCl_3 , 400 MHz).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Verschiebungen der *tert*-Butylgruppe bei 1.04 ppm, sowie das Signal der beiden Methylgruppen bei 2.33 ppm.

Die Signale des Cyclopentadienframents liegen zwischen 5.6 und 6.3 ppm, die der *p*-Methyl-substituierten Phenylringe bei 7.1 und 7.7 ppm (AA'XX'-System). Die restlichen Signale im aromatischen Bereich sind dem Fluorengerüst zuzuordnen.

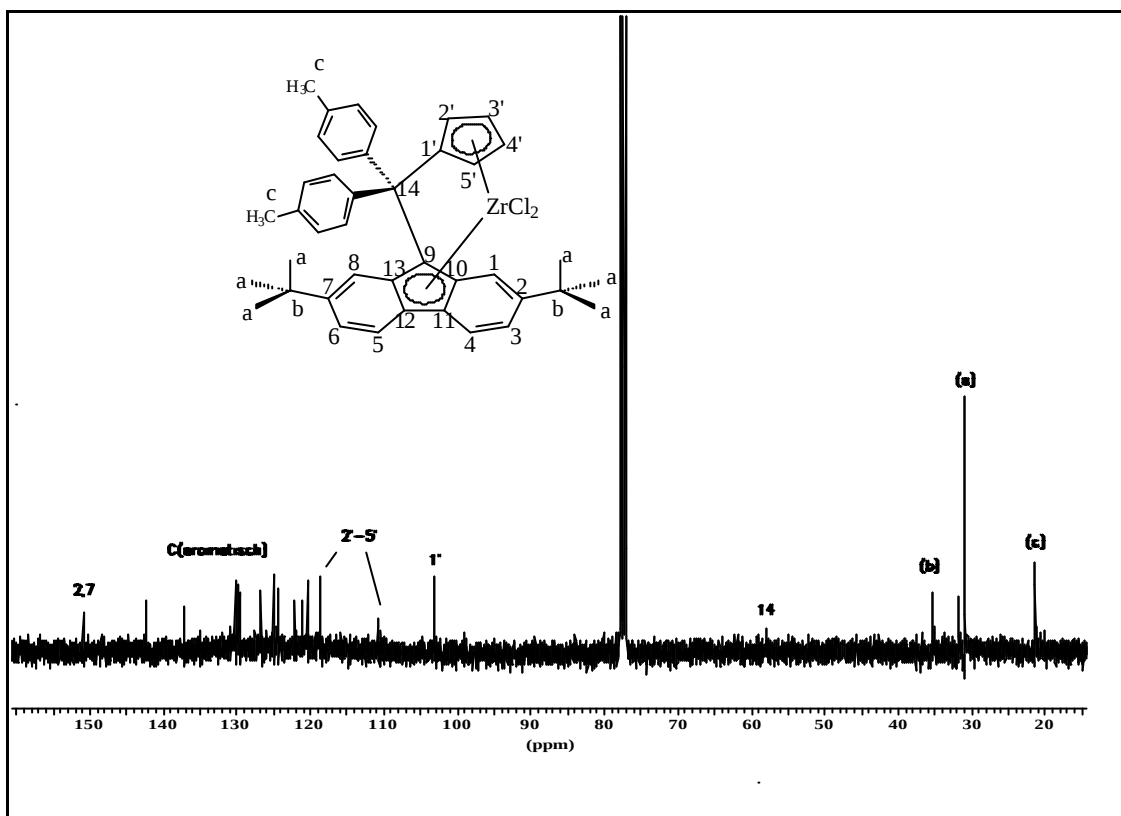


Abb 3-7 : ^{13}C NMR-Spektrum von Metallocen 2 (CDCl_3 , 100 MHz).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 2 zeigt im Alkylbereich die Signale der *tert*-Butyl-Gruppe bei 30.6 und 35.0 ppm sowie bei 20.9 ppm die der *p*-Methyl-Gruppe an den beiden Phenylringen des Brückenkohlenstoffatoms. Die Signale des Cyclopentadienylgrüsts liegen zwischen 103 ppm und 118 ppm, die restlichen Signale mit einer Verschiebung über 120 ppm gehören zu dem Fluorenylgerüst und den Phenylringen der Brücke. Das Signal des quaternären Brückenkohlenstoffatoms C-14 liegt bei 57.5 ppm. Die beiden tertiären Kohlenstoffatome C-2 und C-7 des Fluorens mit den *tert*-Butylgruppen als Substituenten liegen bei 150 ppm.

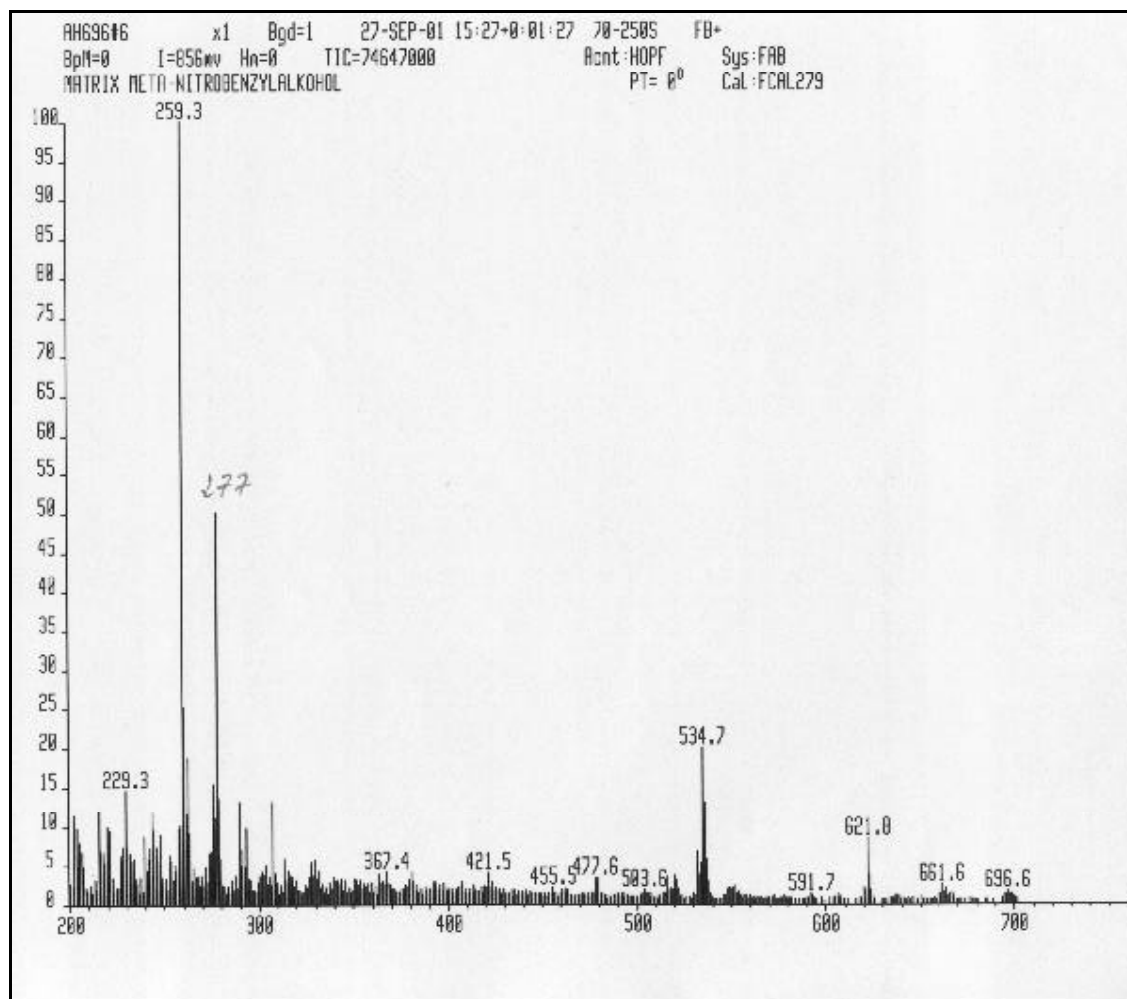


Abb. 3-8 : FAB-MS Spektrum von Metallocen 2.

Im FAB-Massenspektrum ist bei $m/z = 696.6$ der Molekülionenpeak M^+ zu erkennen. Der Peak bei $m/z = 277$ kennzeichnet das Fragment $[M-(CpPh_2CZrCl_2)]^+$, der Peak bei $m/z = 534$ das Fragment $[M-(ZrCl_2)]^+$, das bei $m/z = 661$ stammt von der Absplittung eines Chloratoms $[M-(Cl)]^+$.

4. Homopolymerisation von Propen in Lösung

4.1 Polymerisationsbedingungen und –durchführung

Wesentlicher Bestandteil bei der Homopolymerisation von Propen ist die Anwendung unterschiedlicher Polymerisationsverfahren (Lösung, Masse, Gasphase, Slurry). Im Vordergrund steht hierbei die Untersuchung der Mikrostruktur der Polymere, da die maßgeschneiderten Ligandenstrukturen zu hochsyndiotaktischem Polypropenen führen sollten. Für alle Polymerisationsprozesse wurden Temperaturreihen durchgeführt und neben der Mikrostruktur die maximalen Aktivitäten der einzelnen Metallocene ermittelt und ein Vergleich zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen gezogen. Die Charakterisierung der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere erfolgt mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen. Eine derart umfassende Betrachtung unter Einbeziehung unterschiedlicher, industriell wichtiger Polymerisationsprozesse und einer detaillierten Betrachtung der Mikrostruktur der Polymere unter Berücksichtigung des gewählten Übergangsmetalls eröffnet somit einen möglicherweise für spätere Anwendungszwecke aussichtsreichen Einblick in das Polymerisationsverhalten C_s -symmetrischer Metallocene.

Die Polymerisationen in Lösung werden standardmäßig in 200 ml Toluol durchgeführt und ein Al:Metall-Verhältnis von > 2000 gewählt. Die Katalysatormenge wird den jeweiligen Polymerisationstemperaturen angepaßt (s. Anhang I). Als Polymerisationsapparatur wurde ein Büchi Glasautoklav Typ I verwendet, bei dem während der Polymerisation das Monomer Propen über einen pressflow-controller nachdosiert wird, so daß stets ein gleichbleibender Druck über den gesamten Verlauf der Polymerisation im Autoklaven vorliegt. Die Aktivität wird über die Auswaage des erhaltenen Polymers bestimmt. Dies geschieht durch folgende Gleichung :

$$\text{Aktivität} = \frac{\text{kg Polymer}}{\text{mol}_{\text{Zr/Hf}} \cdot \text{Monomerkonzentration} \cdot \text{Zeit}}$$

Eine Normierung auf Propen- und Zirkonium- bzw. Hafniumkonzentration ist sinnvoll, um die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren untereinander und die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren zu vergleichen. Diesem Modell liegt die Annahme zugrunde, daß ein Zirkonocen bzw. Hafnocen und ein Monomer am Insertionsschritt zum Kettenaufbau beteiligt sind.

Der Start der Polymerisation erfolgt nach vollständiger Sättigung der toluolischen Lösung, die bereits die entsprechende Menge des Cokatalysators MAO enthält, durch Zugabe des Katalysators mittels einer gasdichten Spritze. Nach 60 min Polymerisationsdauer wird die Polymerisation durch Ablassen des Monomers und Zugabe einer Ethanol/HCl-Lösung beendet. Das Polymer wird über Nacht mit ca. 100 ml HCl gerührt, mit Ethanol gefällt, abfiltriert und im Trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2 Syndioselektive Propen-Polymerisation

Syndiotaktisches Polypropen ist bereits seit längerer Zeit bekannt, es gelang aber erst Ewen und Razavi 1988 mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ ein geeignetes, C_s -symmetrisches *ansa*-Metallocen zu synthetisieren, das mit MAO als Cokatalysator hoch syndiotaktisches Polypropen liefert und im industriellen Maßstab eingesetzt werden konnte [23, 25, 43]. Werden die Methylgruppen der Brücke durch Phenylgruppen ersetzt, erhält man Polypropen mit wesentlich höheren Molmassen und einer leicht verbesserter Syndiotaxie. Wird anstelle des Zirkoniums Hafnium als Übergangsmetall eingesetzt, so resultiert dies in erheblich niedrigeren Aktivitäten und Syndiotaxien, jedoch sehr hohen Molmassen.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Publikationen zur stereoselektiven Darstellung von Polypropen zu finden [7, 23, 25, 43 66]. Bisher dominieren Katalysatorsysteme für die Synthese des isotaktischen Polypropens (iPP). Mittlerweile sind auch eine Reihe geeigneter Systeme zur Darstellung des syndiotaktischen Polypropens (sPP) bekannt, es gibt bisher aber nur wenige Arbeitsgruppen, die systematisch die Ligandenstruktur geeigneter Metallocene variiert haben, die hochsyndiotaktisches PP erzeugen und zudem unter allen technisch relevanten Polymerisationsbedingungen (Masse, Gasphase, Slurry) getestet wurden.

Ein Mangel an den veröffentlichten Daten stellt die z.T. unzureichende Charakterisierung der erhaltenen Polymere dar, die zumeist nur über ihre Schmelzpunkte und die *r*-Diadenanteile und nicht über eine exakte Pentadenverteilung beschrieben sind.

Das entscheidende an diesem Typ von Katalysatoren ist ihre Symmetrie und damit ihre Symmetrieelemente. Die Symmetrieebene verläuft durch das Zirkoniumatom, dem Kohlenstoffatom in der Brücke und den beiden daran gebundenen Kohlenstoffatomen der aromatischen Liganden und halbiert somit die Winkel R-C-R und Cl-Zr-Cl.

Die für die stereoselektive Propenpolymerisation entscheidenden Symmetrieelemente sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Die Koordination eines prochiralen Olefins wie das Propen führt bereits zu unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten, nämlich über seine *re*- oder *si*-Seite. Als zweites ist die Chiralität der Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms der wachsenden Polymerkette zu berücksichtigen, welches am dichtesten zu dem Metallzentrum liegt (zuletzt insertierte

Monomereinheit). Es wird nach jeder Insertion ein neues stereogenes Zentrum in der Polymerkette erzeugt, welches eine *R*- oder *S*-Konfiguration besitzen kann.

Im Falle von verbrückten Metallocenen kommt noch die Chiralität des Metallzentrums hinzu, nachdem dieses mit MAO aktiviert wird. Dieses kann ebenfalls nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln eine *R*- oder *S*-Konfiguration besitzen, sofern dieses tetrahedral oder annähernd tetrahedral von seinen Liganden koordiniert ist.

Da 1-Olefine prochiral sind, können sie prinzipiell über vier verschiedene Wege an das Metallzentrum koordinieren und insertiert werden (s. Abbildung 4-1).

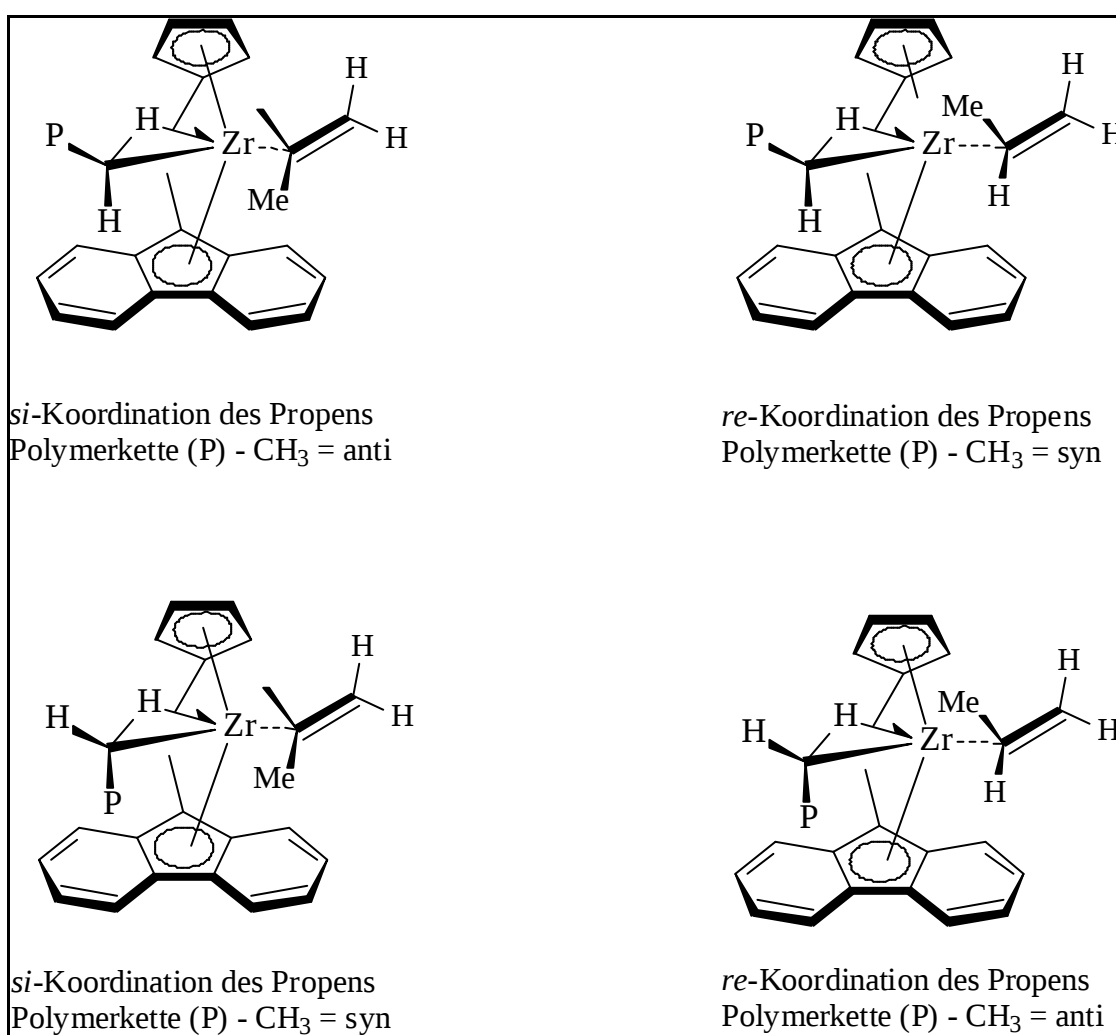


Abb. 4-1: Koordinationsmöglichkeiten des Propens an das chirale Übergangsmetall. Die energetisch günstigste Anordnung in dieser Abbildung ist die mit einer *si*-Koordination des Propens und einer anti-Stellung zwischen Polymerkette und dem koordiniertem Propen.

Der Katalysator des Typs $R_2C(Flu)(Cp)MCl_2$ ($R = \text{Alky, Phenyl}$; $M = \text{Zr, Hf}$) verfügt über enantiotopische Koordinationsstellen für das Monomer. Werden diese Koordinationsstellen abwechselnd für die Monomerinsertion genutzt, erfolgt dies stereoselektiv. Das Zr-Atom ist nach Aktivierung mit MAO chiral und nach jeder Insertion erfolgt eine Inversion der Konfiguration am Zr.

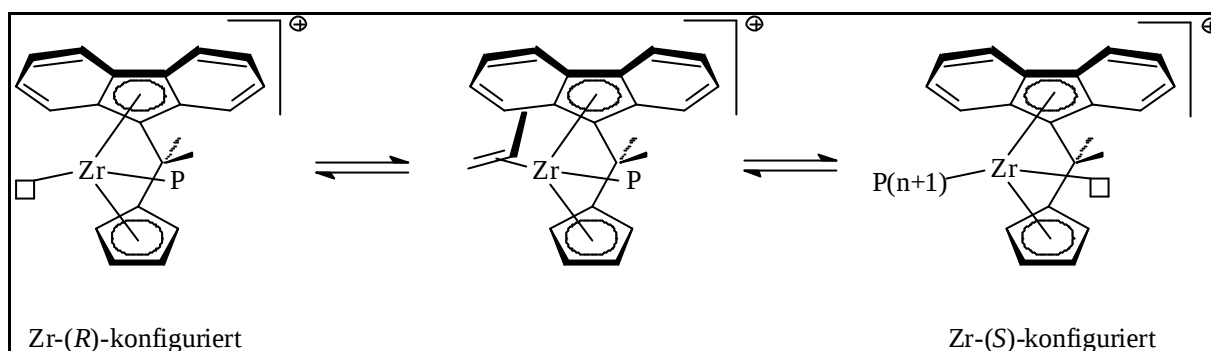


Abb. 4-2 : Stereoselektive Propeninsertion mit alternierender Konfiguration des chiralen Übergangsmetalls.

Der Unterschied zu den C_2 -symmetrischen, isospezifischen Metallocen-Katalysatoren besteht also in der Existenz einer intramolekularen Spiegelebene, wodurch die C_s -Symmetrie erzeugt wird. D.h. die Position der Polymerkette entscheidet über die Konfiguration des Metallzentrums, die bei jedem Insertionsschritt wechselt. Als Folge davon alterniert die Konfiguration der benachbarten stereogenen Zentren entlang der Polymerkette.

Die C_s -Symmetrie ist eine hinreichende aber keine notwendige Voraussetzung für die syndiospezifische Propen-Polymerisation. Entscheidend ist eine alternierende Insertion des 1-Olefins von den beiden Seiten des chiralen Zirkoniumatoms. In der Literatur sind mittlerweile eine Reihe Katalysatoren bekannt, die keine C_s -Symmetrie besitzen, aber dennoch syndiotaktisches Polypropen synthetisieren [98-101].

4.3 Syndiotaktisches Polypropylen mit C_s -symmetrischen Zirkonocenen

Da die dargestellten Metallocene in ihren Polymerisationseigenschaften eine sehr starke Abhängigkeit vom Übergangsmetall zeigen, sollen im Folgenden die Zirkonocene und Hafnocene getrennt voneinander dargestellt werden. Eine vergleichende Übersicht befindet sich in Kapitel 4.5.

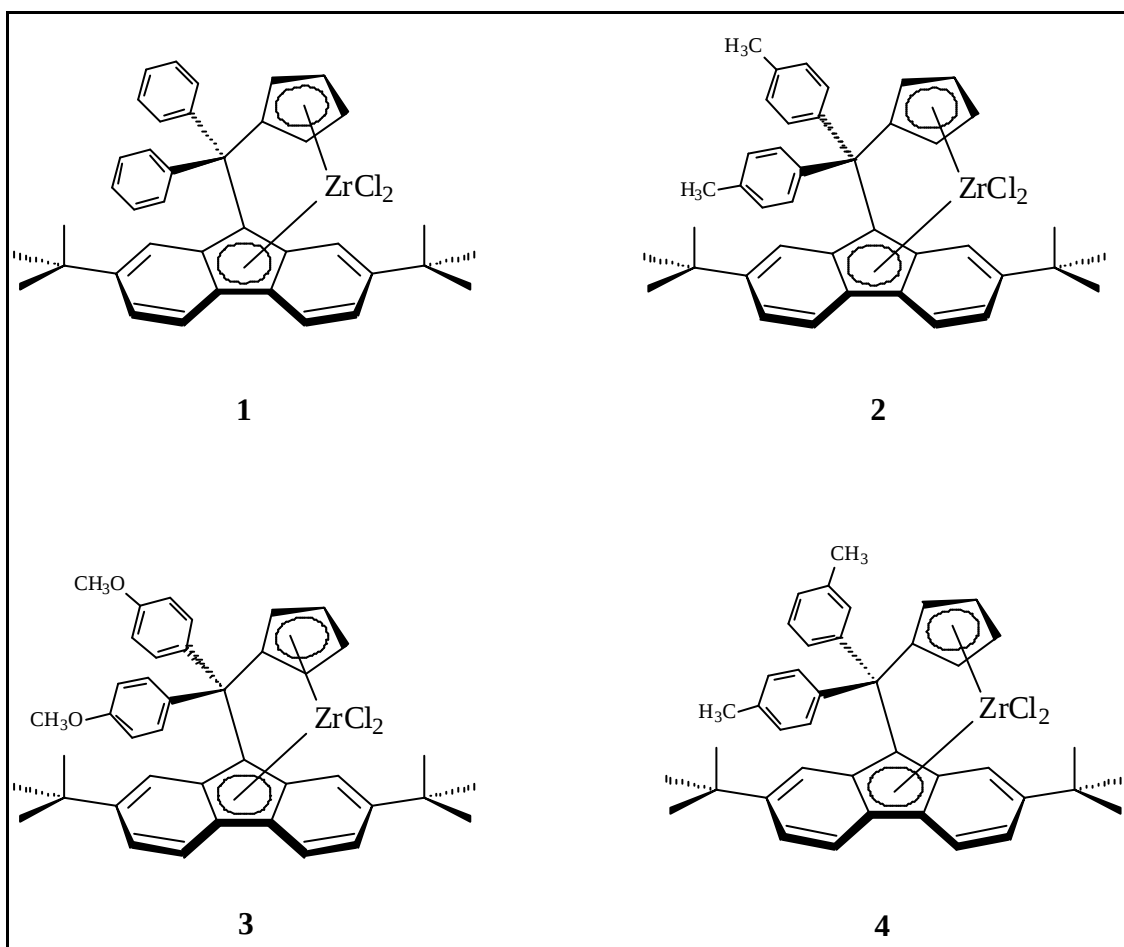


Abb. 4-3 : Übersicht und Numerierung der verwendeten Zirkonocene für die Propenpolymerisation.

Das Katalysatorsystem **1** wurde erstmalig von Shiomura et al. [84], später von Alt et al. [81] synthetisiert und nur für die Masse-Polymerisation von Propen getestet. Die Systeme $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) werden in die vergleichenden Betrachtungen der in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren mit einbezogen.

4.3.1 Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

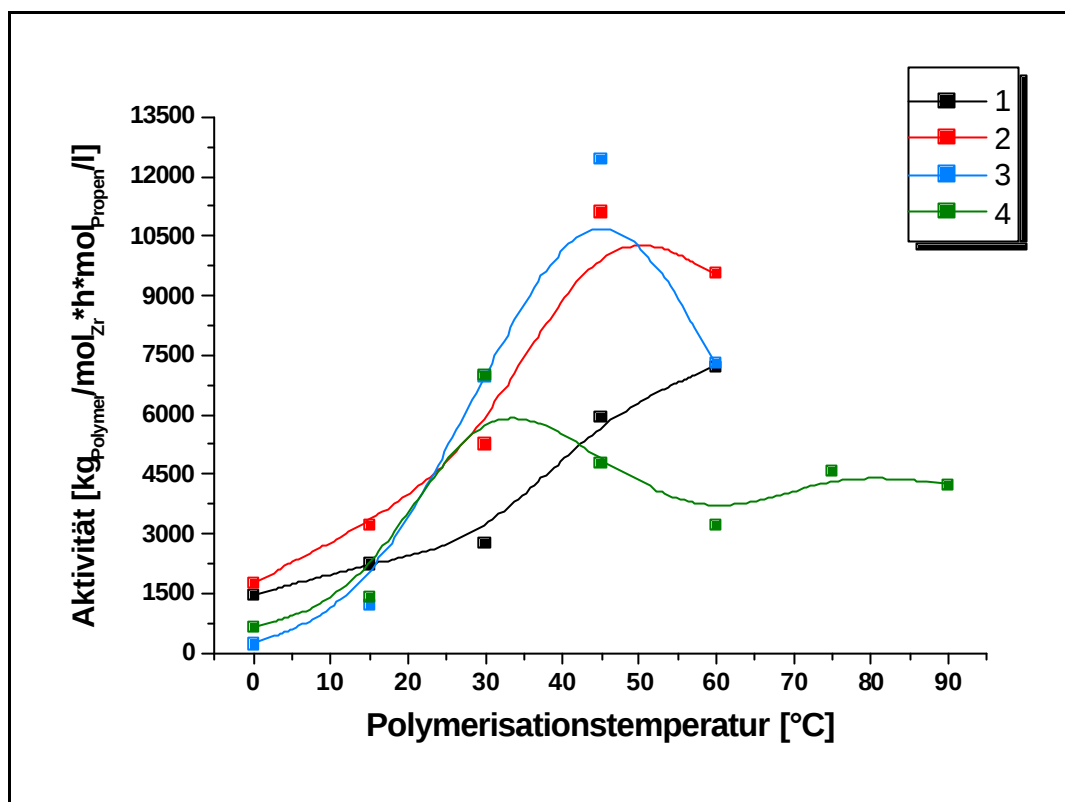


Abb. 4-4 : Aktivität in Abhängigkeit der von der Polymerisationstemperatur für die Metallocene 1-4.

Wie in Abbildung 4-4 zu sehen ist, zeigen alle Metallocene mit steigender Polymerisationstemperatur einen Anstieg der Aktivität. Bei 0°C werden mit den Metallocenen 1 (1400 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]) und 2 (1700 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]) die höchsten Aktivitäten erzielt, während die Metallocene 3 (200 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]) und 4 (600 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]) deutlich niedrigere Werte aufweisen. Mit zunehmender Polymerisationstemperatur erfolgt bei den beiden letztgenannten Verbindung jedoch ein starker Anstieg der Aktivität. Bei einer Polymerisationstemperatur von 15 °C werden Aktivitäten erreicht, die bereits dicht an der von Katalysator 1 liegen, bei 30 °C sind die Aktivitäten von 3 und 4 mit 7000 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l] höher als die der Verbindungen 1 und 2. Beide Katalysatoren durchlaufen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ein Maximum bei 30 °C (4) bzw. 45 °C (3) und zeigen zu 60 °C bzw. noch höheren Polymerisationstemperaturen hin einen leichten Abfall der Aktivität.

Ein ähnliches Polymerisationsverhalten wie Katalysator **4** zeigt **2**. Bei diesem System wird mit steigender Polymerisationstemperatur ein starker Anstieg der Aktivität festgestellt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 45 °C wird ebenfalls das Maximum der Aktivität erreicht. Die Aktivität bei 45 °C liegt unter der, die mit Katalysator **3** erreicht wird. Zur Polymerisationstemperatur von 60 °C hin wird ein leichtes Absinken der Aktivität für **2** beobachtet, die Aktivität ist mit 9600 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l] die höchste, die bei dieser Polymerisationstemperatur erreicht wird. Danach folgt Katalysator **3** mit 7300 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]. **3** erreicht bereits bei 30 °C sein Aktivitätsmaximum, danach erfolgt ein schwacher Abfall der Aktivität, die bei höheren Polymerisationstemperaturen (75 und 90 °C) annähernd konstant bleibt mit ca. 4400 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l].

Katalysator **1** ist das einzige System, das mit steigender Polymerisationstemperatur einen stetigen Anstieg der Aktivität zeigt und bei 60 °C mit 7200 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l] sein Maximum erreicht und keinen Aktivitätseinbruch erleidet. **1** hat aber im Vergleich zu **2** und **3** ab $T_p = 30$ °C eine deutliche geringere Aktivität aufzuweisen und liegt erst ab einer Polymerisationstemperatur von 45 °C über der Aktivität von Katalysator **4**.

Insgesamt weisen die beiden Verbindungen, die mit den Substituenten *p*-OCH₃ (**3**) bzw. *p*-CH₃ (**2**) die größte Elektronendichte in den beiden Phenylresten der Brücke tragen, die höchsten Aktivitäten auf.

4.3.4 Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

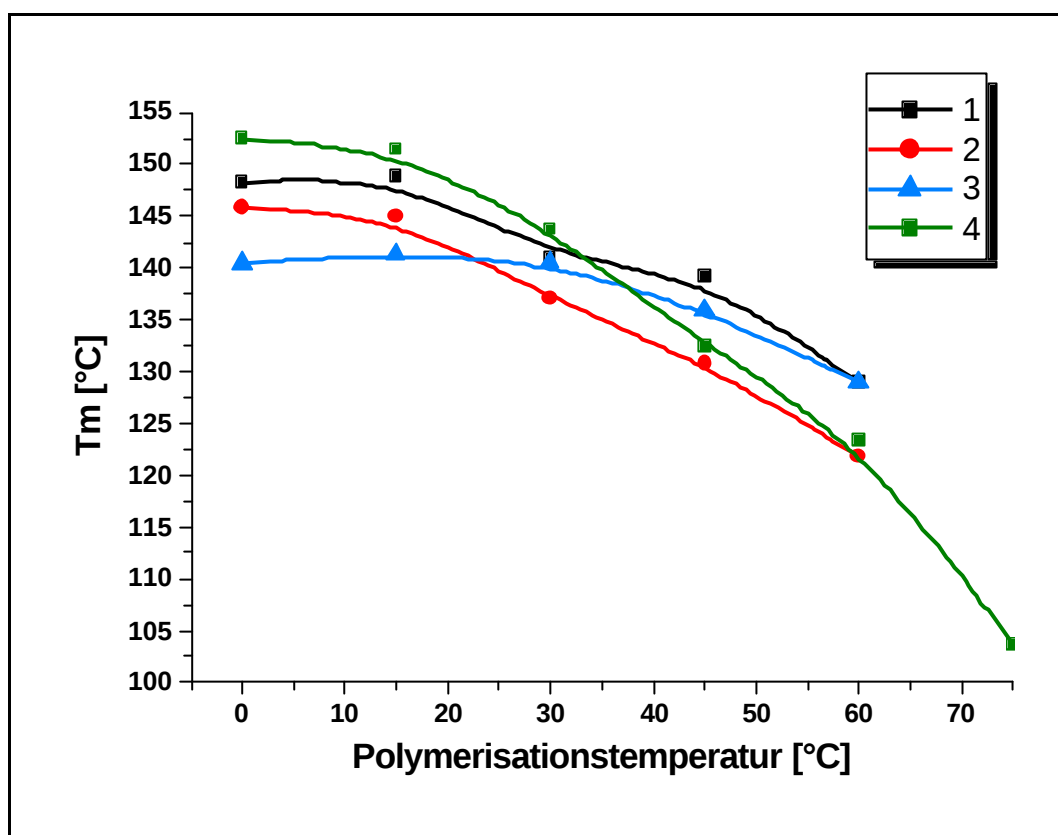


Abb. 4-5 : Schmelzpunkte der mit den Katalysatoren 1-4 erhaltenen Polymere in Abhängigkeit der von der Polymerisationstemperatur.

Die Schmelzpunkte der mit den Katalysatoren 1-4 hergestellten Polypropene zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur, wobei die Schmelzpunkte der Polymere erwartungsgemäß mit steigender Polymerisationstemperatur abfallen, da bei erhöhten Polymerisationstemperaturen ein Absinken der Stereoselektivität zu beobachten ist. Das Maximum der Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere wird bei der Propen-Polymerisation mit Katalysator 4 bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C erzielt. Das Polymer hat einen Schmelzpunkt von 152.5 °C, welches einer der höchsten Schmelzpunkte ist, die bisher in der Literatur beschrieben sind [88, 102, 103]. Es folgen die mit Katalysator 1 (148 °C), 2 (146 °C) und 3 (141 °C) hergestellten Polypropene. Den geringsten Abfall der Schmelztemperatur zeigen die Polymere, die mit den Verbindungen 1 und 4 hergestellt wurden, während die Polymere, die mit 2 erhalten werden, meist unter den Schmelzpunkten dieser Verbindungen liegt. Eine Ausnahme bildet Verbindung 3, wo von 0 – 30 °C ein

annähernd konstanter Schmelzpunkt für die erhaltenen Polymere gefunden wird ($\sim 140.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) und erst bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Herabsenkung des Schmelzpunktes der Polymere zu beobachten ist, wobei bei einer Polymerisationstemperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch einer der höchsten Schmelzpunkte für das dargestellte Polypropylen zu finden ist ($129\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dieses anomale Verhalten wird sich noch in weiteren Eigenschaften dieser Verbindung zeigen.

Bei den Schmelzpunkten lässt sich im Gegensatz zur Aktivität kein Trend in Abhängigkeit zum Substitutionsmuster der Phenylringe beobachten. Eine weitere Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt bei den Polymeren die mit Katalysator **3** hergestellt werden zu einem Schmelzpunkt von $103.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist kein Schmelzpunkt mehr zu detektieren ($T_g = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$), das Polymer ist amorph.

4.3.3 Abhängigkeit des Anteils der *rrrr*-Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

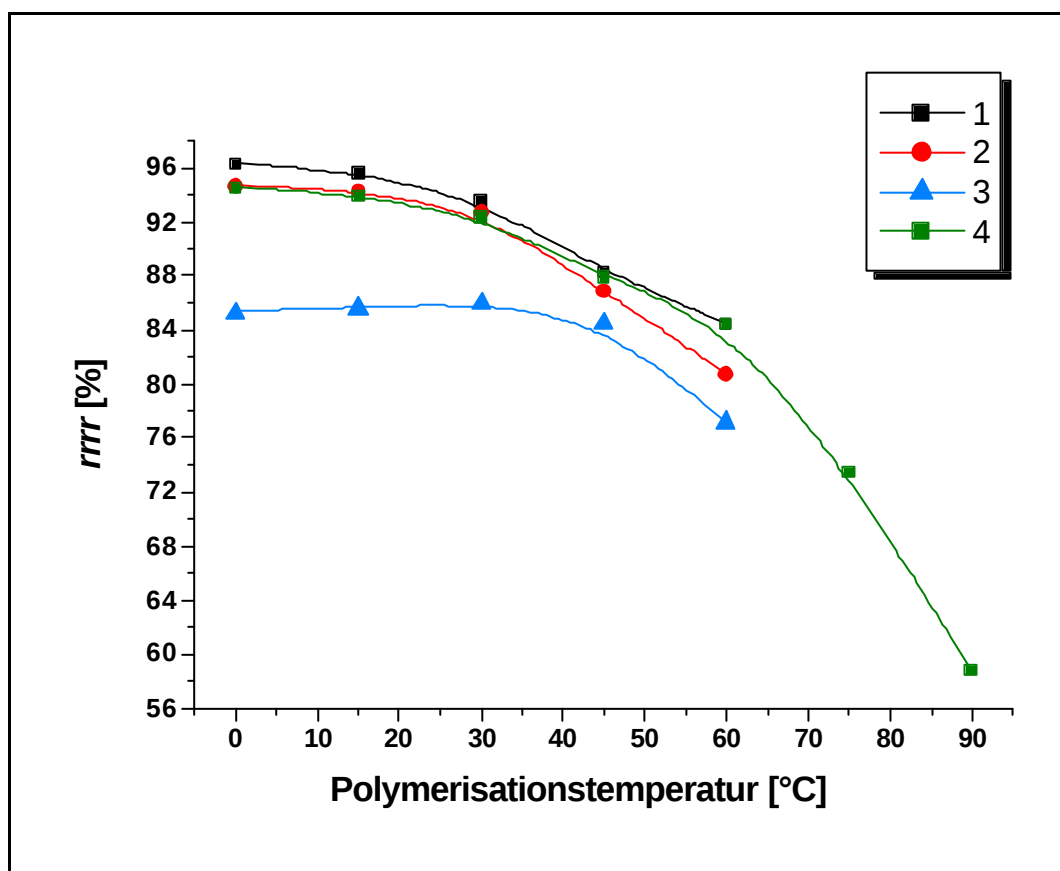


Abb. 4-6 : *Pentadensyndiotaxien der mit den Katalysatoren 1-4 erhaltenen Polymere in Abhängigkeit der von der Polymerisationstemperatur.*

Beim Anteil der *rrrr*-Pentade in der Polymerkette ist der Verlauf ähnlich dem der Schmelzpunkte : mit steigender Polymerisationstemperatur nimmt dieser bei allen Verbindungen aufgrund der sinkenden Stereoselektivität ab. Das Maximum bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C weist das Polymer, das mit Katalysator **1** erhalten wird mit einem *rrrr*-Anteil von 96 % auf, gefolgt von **2** (95 %) und **4** (94.5 %). Deutlich unter diesen Werten liegt die Pentadensyndiotaxie für das Polypropen, das mit Katalysator **3** erhalten wird mit einem Anteil von nur 85 % [*rrrr*]. Der Abfall des *rrrr*-Anteils ist für die Polypropene, die mit **1** hergestellt werden am geringsten, hier werden mit 84 % [*rrrr*] bei 60 °C immer noch exzellente Werte erreicht, gefolgt von den Polymeren, die mit Katalysator **4** (84 %) und **2** (81 %) erhalten werden. Verbindung **3** zeigt ein von den anderen Verbindung stark abweichendes Verhalten. Bis 30 °C bleibt der Anteil der *rrrr*-Pentade im Polymer annähernd konstant (~ 86 %), erst bei 45 °C ist mit 85 % und bei 60 °C mit 77 % ein Absinken des *rrrr*-Anteils zu erkennen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Schmelzpunkten der Polymere wieder, die wie oben gezeigt bis 30 °C konstant bei ~ 140.5 °C liegen und erst bei 45 °C ($T_m = 136$ °C) und 60 °C ($T_m = 129$ °C) abfallen.

Bei der Pentadensyndiotaxie läßt sich festhalten, daß die unsubstituierte Verbindung **1** stets die höchsten Werte liefert, während mit zunehmender Elektronendichte in den Phenylringen der Brücke diese abnimmt. Der *p*-methoxysubstituierte Verbindung **3** liefert wie bei den Schmelzpunkten die niedrigsten Werte.

4.3.4 Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisations-temperatur und der Katalysatorstruktur

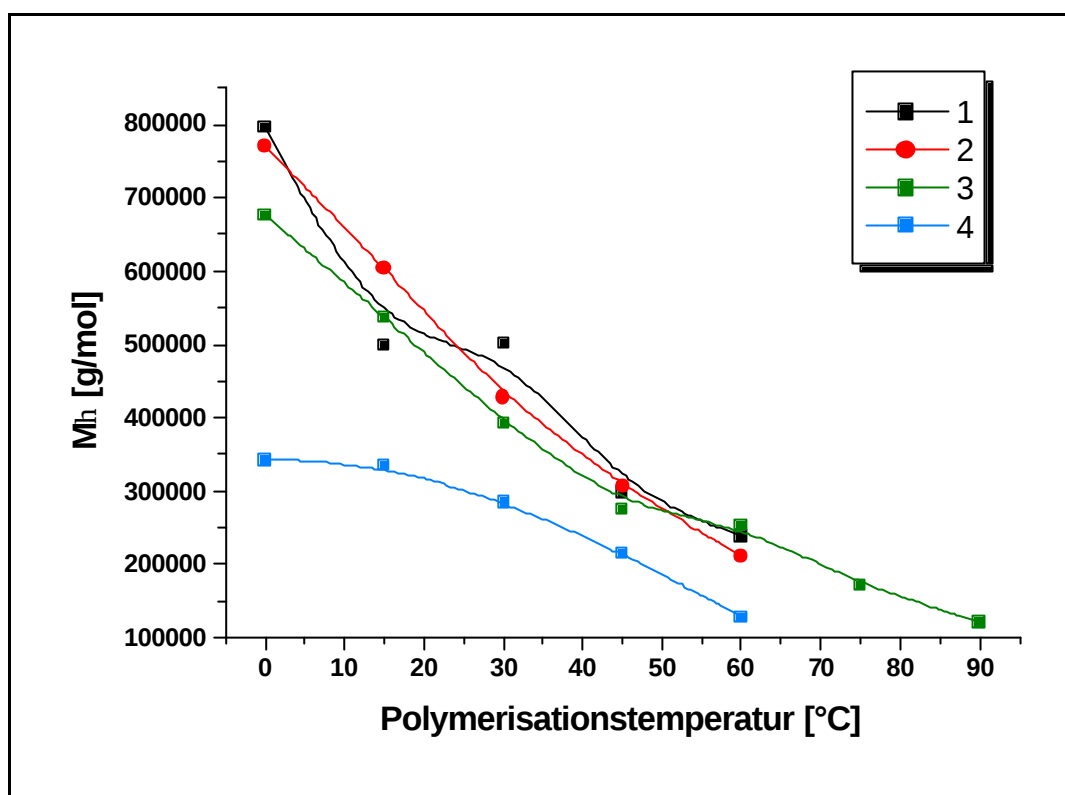


Abb. 4-7 : Molmassen der mit den Katalysatoren 1-4 erhaltenen Polymere in Abhängigkeit der von der Polymerisationstemperatur.

Wie in Abbildung 4-7 zu sehen ist, sinken die Molmassen der erhaltenen Polymere stetig mit steigender Polymerisationstemperatur. Die Molmassen der Polymere, die mit den Verbindungen 1, 2 und 3 erhalten werden, liegen bei allen Polymerisationstemperaturen in einem recht engen Molmassenbereich. Die Maximalwerte werden für alle Polymere erwartungsgemäß bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C erreicht (797100 g/mol, Katalysator 1; 769100 g/mol, Katalysator 2; 675600 g/mol, Katalysator 4). Die Molmassen der Polymere, die mit Katalysator 3 synthetisiert wurden, liegen in allen Fällen deutlich unter den Werten der anderen Verbindungen.

Bei $T_p = 60$ °C werden von allen Verbindungen Polymere produziert, die die geringsten Molmassen aufweisen, die für 4 bei 252100 g/mol, 1 (237700 g/mol), 2 (210000 g/mol) und für 3 bei 127000 g/mol liegen.

Eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Phenylringe in der Brücke der Metallocene ist nicht zu erkennen. Lediglich für 3 (*p*-Methoxysubstitution) kann eine im

Vergleich zu den anderen Verbindungen herabgesenkte Molmasse über den gesamten Temperaturbereich verzeichnet werden.

4.3.5 Vergleich der Metallocene 1-4 mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei der Propenpolymerisation in Lösung

Die oben dargestellten experimentellen Daten werden im Folgenden mit den Metallocenen $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ verglichen. Diese beiden Katalysatoren sind in der Literatur eingehend beschrieben und untersucht worden. Zum Vergleich wurden Arbeiten herangezogen, die eine möglichst große Übereinstimmung bei der experimentellen Durchführungen aufwiesen. Als geeignet erwiesen hat sich hierbei die Arbeiten von G. Fink und N. Herfert [102]. Sie haben die Polymerisationen ebenfalls in Toluol durchgeführt und die Normierung der Aktivitäten erfolgte auf die Propenkonzentration. Die Charakterisierung der Polymere entspricht den analytischen Methoden dieser Arbeit.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind alle Daten der in dieser Arbeit dargestellten Metallocene sowie die Polymerisationsdaten von Fink und Herfert aufgelistet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden z.T. zwar unterschiedliche Polymerisationstemperaturen gewählt, die Differenzen sind mit 5 °C jedoch relativ gering und können deshalb problemlos in diese vergleichende Betrachtung mit einbezogen werden.

Als Vergleichsverbindung wurde Katalysator **1** gewählt, da diese Verbindung mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ strukturell am meisten verwandt ist.

Tabelle 1 : Vergleichende Übersicht unterschiedlicher, C_s -symmetrischer Metallocene für die Propenpolymerisation in Lösung.

$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$				$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$			1			2			3			4		
T_p [°C]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]	T_m [°C]	M_w *	$rrrr$ [%]
0							148	797	96	146	770	95	141		85	153	675	95
10	147	238	93	152	1750	93												
15							149	500	96	145	604	94	141		86	151	536	94
30	142	148	90	143	750	91	141	500	94	137	427	93	141	284	86	144	393	92
40	136	116		140	500													
45							139	300	88	131	305	87	136	215	85	133	274	88
50	128	84	83	129	300	86												
60	117	36		116	250		129	240	84	122	210	81	129	126	77	123	252	84

* M_w in [kg/mol]. Für die Katalysatoren 1 - 4 viskosimetrisch vermessen.

4.3.6 Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

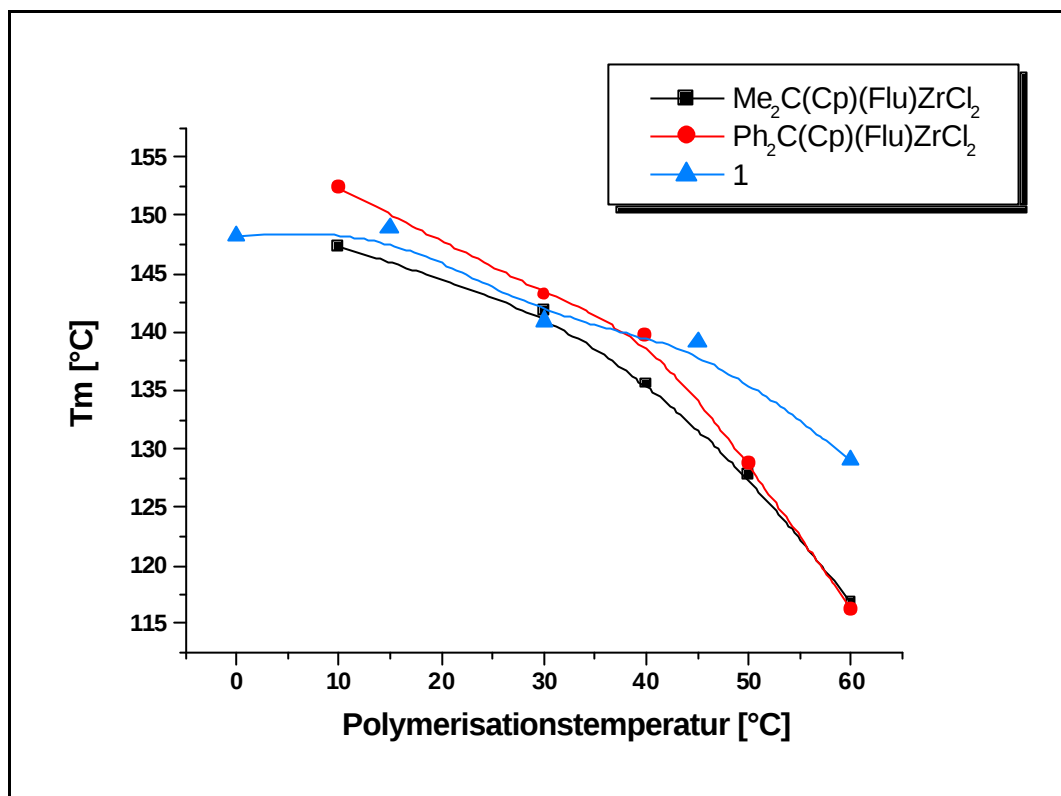


Abb. 4-8 : Schmelzpunkte der Polypropene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Metallocenstruktur.

Die Schmelzpunkte der Polymere zeigen wie in Abbildung 4-8 ersichtlich neben der Temperaturabhängigkeit auch eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Ligandenstruktur. Die beiden diphenylidenverbrückten Verbindungen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und **1** zeigen bis zur Polymerisationstemperatur von 40 °C eine relative geringe Abweichung bei den Schmelzpunkten der hergestellten Polymere. Auffällig ist jedoch, daß mit $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei niedrigen Polymerisationstemperaturen (0, 10 °C) die Polymere einen ca. 3 °C höheren Schmelzpunkt aufweisen als die mit **1** synthetisierten.

Katalysator **1** zeigt dagegen a) ein schwächeres Absinken des Schmelzpunktes der Polymere mit zunehmender Temperatur und b) bei höheren Polymerisationstemperaturen (> 40 °C) einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als die von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ synthetisierten Polymere. Dies zeigt sich besonders bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C, wo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ mit 116 °C identische Schmelzpunkte bei den erhaltenen Polymeren aufweisen, während

Katalysator **1** bei dieser Temperatur ein Polypropylen produziert, das noch einen $T_m = 129\text{ °C}$ besitzt. Die Verbindung $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ liefert Polypropylene, die bei allen Polymerisationstemperaturen Schmelzpunkte unterhalb derer mit den Katalysatoren **1** und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ hergestellten aufweisen.

4.3.7 Vergleich der Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

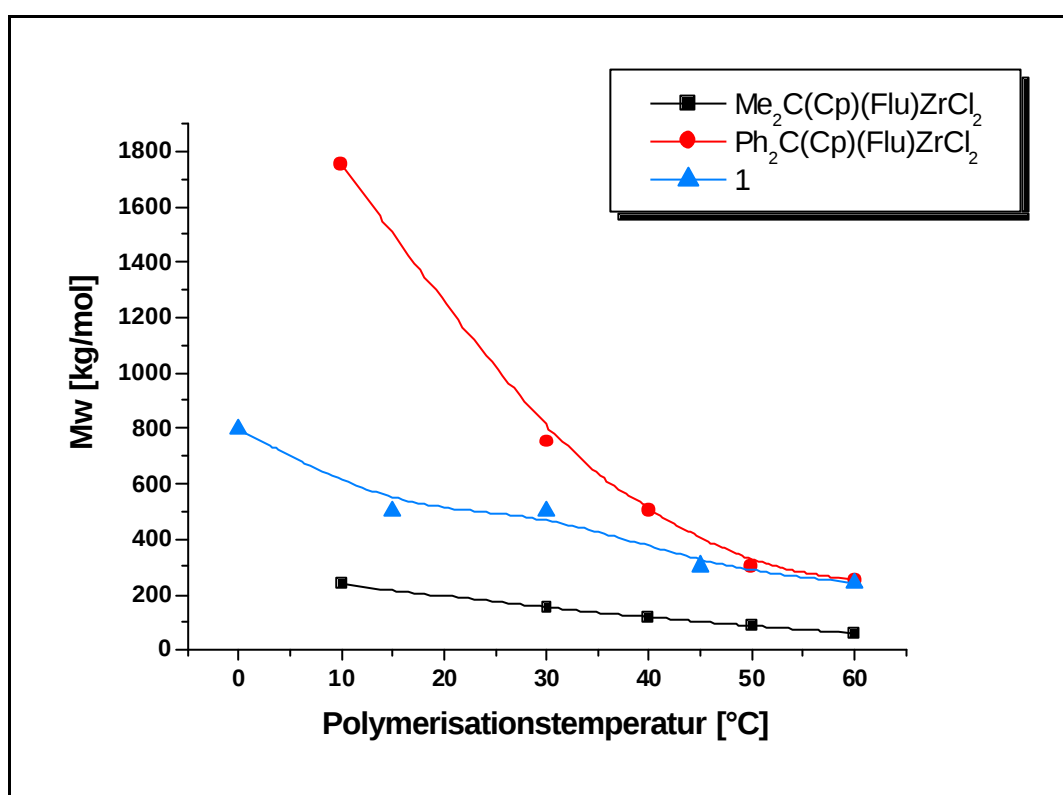


Abb. 4-9 : *Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Molmassen der mit den unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Polymere.*

Die Molekulargewichte der durch die drei Verbindungen erhaltenen Polymere streuen recht weit auseinander. Dabei treten für die beiden Metallocene $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ die größten Unterschiede in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur auf, während sich für **1** / $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ diese Unterschiede bei Temperaturen ab 30 °C nicht mehr signifikant bemerkbar machen. Erstaunlich ist jedoch, daß mit $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei niedrigen Polymerisationstemperaturen (bis 30 °C) Polymere erhalten werden, die mit Abstand die höchsten Molmassen aufweisen. Die Molmassen der mit **1**

dargestellten Polymere liegen über den gesamten Bereich deutlich über denen mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ erhaltenen Polymere, eine so große Differenz bei niedrigen Temperaturen wie sie zu $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ vorliegt, ist hier nicht zu erkennen. Für $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ist jedoch im Vergleich zu **1** und $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ein wesentlich stärkerer Abfall der Molmassen der Polymere mit steigender Polymerisationstemperatur zu erkennen. Von 10 °C zu 30 °C erfolgt ein Sprung von ca. 10^6 g/mol, während für $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und **1** in diesen Bereichen die Differenzen der Molmassen wesentlich geringer ausgeprägt sind.

4.3.8 Vergleich der Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

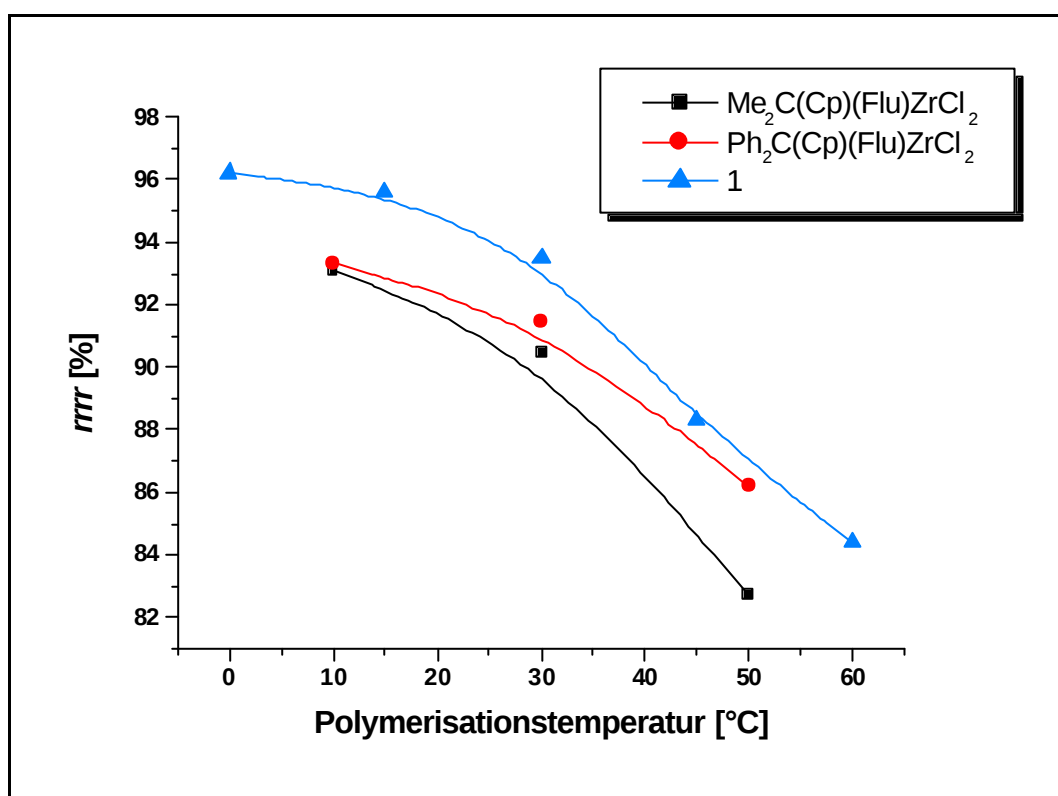


Abb. 4-10 : *Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Mikrostruktur der Polypropene in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur.*

Bei der Mikrostruktur der Polymere zeigt sich deutlich der positive Einfluß der *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 7 bei Verbindung **1**. Bei allen Polymerisationstemperaturen werden deutlich höhere Syndiotaxien als mit $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ erhalten. Die indirekte Stereokontrolle, die für ein solches

Substitutionsmuster vorhergesagt wurde, wird hier eindrucksvoll bewiesen [90]. Die Differenzen von **1** zu $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ betragen bei Temperaturen bis 30 °C ca. 4-5 % *rrrr*-Anteil, zu $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ sind diese mit 5-6 % noch etwas höher ausgeprägt. Vergleicht man hierzu die Schmelzpunkte der Polymere, so fällt auf, daß mit $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei $T_p = 0$ °C und 10 °C höhere Schmelzpunkte bei den Polymeren erhalten werden als mit dies bei **1** der Fall ist, obwohl Katalysator **1** Polymere mit deutlich höheren Pentadensyndiotaxien liefert. Dieser Widerspruch könnte dadurch erklärt werden, daß die Stereofehler innerhalb der Polymerketten anscheinend anders verteilt sind, was bei der empfindlicheren Meßmethode, der DSC, deutlicher hervorkommt, als bei der ^{13}C NMR-Spektroskopie, wo „nur“ ein Mittelwert der Pentadenverteilung erhalten wird, der jedoch keine Aussage über die „wahre“ Struktur des Polymers erlaubt. Hier spielt vielmehr das Kristallisationsverhalten des sPP eine entscheidende Rolle [104-106].

4.4 Syndiotaktisches Polypropylen mit C_s -symmetrischen Hafnocenen

Die Hafnocene **1a** – **4a** (s. Abb. 4-1) sind wie die korrespondierenden Zirkonocene unter Standardbedingungen getestet worden. Da die Hafnocene in der Regel eine geringere Aktivität als die entsprechenden Zirkonocene zeigen, müssen höhere Katalysatormengen eingesetzt werden, um ausreichend hohe Umsätze zu erzielen. Die Hafnocene zeigen erst ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C eine merkliche Aktivität, **3a** sogar erst ab 45 °C. Die MAO-Menge wurde - außer bei **3a** - versucht bei 200 mg zu halten. Damit liegen die Al:Hf-Verhältnisse zwar unten denen der Zirkonocene, Versuche mit höheren MAO-Mengen führten jedoch nicht zu Aktivitätssteigerungen, weshalb darauf verzichtet wurde.

Im Anhang I sind die Polymerisationsbedingungen für die einzelnen Hafnocene aufgeführt.

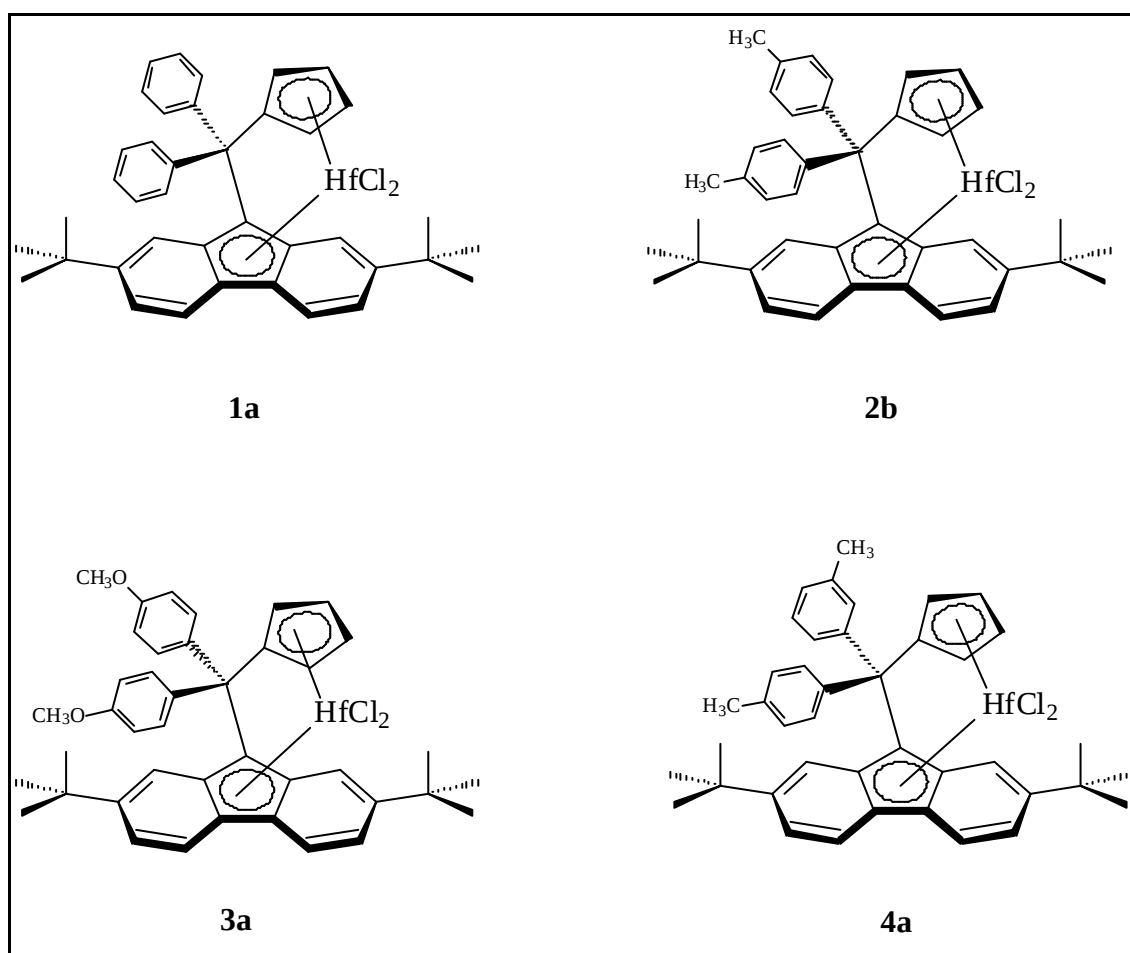


Abb. 4-11 : *Eingesetzte Hafnocene für die syndiospezifische Propen-Polymerisation in Lösung.*

4.4.1 Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

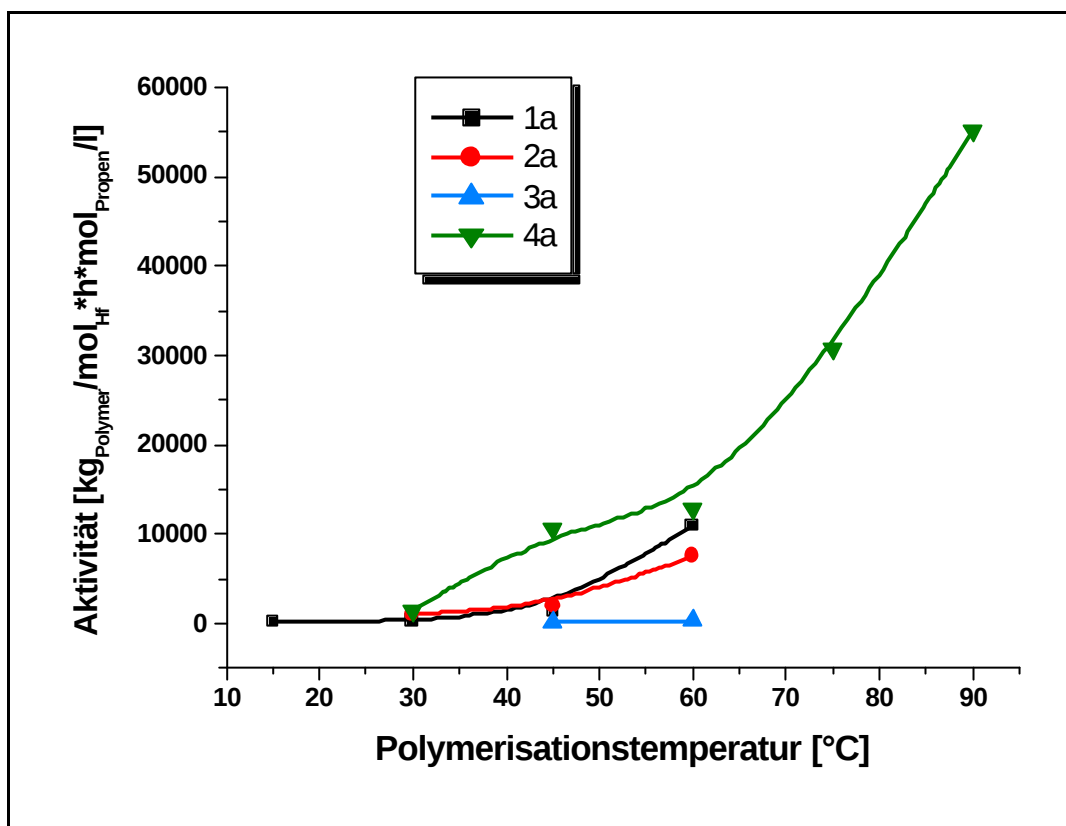


Abb. 4-12 : Aktivitäten der Hafnocene **1a-4a** für die Propenpolymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur.

Die Aktivitäten der Hafnocene liegen bei Polymerisationstemperaturen bis 45 °C deutlich unter denen der Zirkonocene (vgl. Abb. 4.4). Bei den Komplexen **1a – 3a** findet ein leichter Aktivitätsanstieg bis zur Polymerisationstemperatur von 60 °C statt. Die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren liegen dabei in einem recht engen Bereich; bei $T_p = 60$ °C erreicht **4a** mit 12900 [kg_{Polymer}/mol_{Hf}·h·C_{Propen}/l] den höchsten Wert aller Verbindungen.

Die *p*-methoxysubstituierte Komplex **3a** zeigt erst ab 45 °C eine Polymerisationsaktivität. Mit 140 [kg_{Polymer}/mol_{Hf}·h·C_{Propen}/l] bei 45 °C bzw. 225 [kg_{Polymer}/mol_{Hf}·h·C_{Propen}/l] bei 60 °C werden die niedrigsten Werte aller Metallocene erzielt.

Eine Ausnahme bildet **4a**, wo bereits ab 45 °C mit 10500 [kg_{Polymer}/mol_{Hf}·h·C_{Propen}/l] und bei 60 °C mit 12900 [kg_{Polymer}/mol_{Hf}·h·C_{Propen}/l] die Aktivitäten der anderen Verbindungen deutlich übertroffen werden. Bei 75 °C und 90 °C ist ein weiteres Ansteigen der Polymerisationsaktivität bei dieser Verbindung zu verzeichnen. Dies stellt gegenüber den

4.4.3 Abhängigkeit des Anteils der *rrrr*-Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

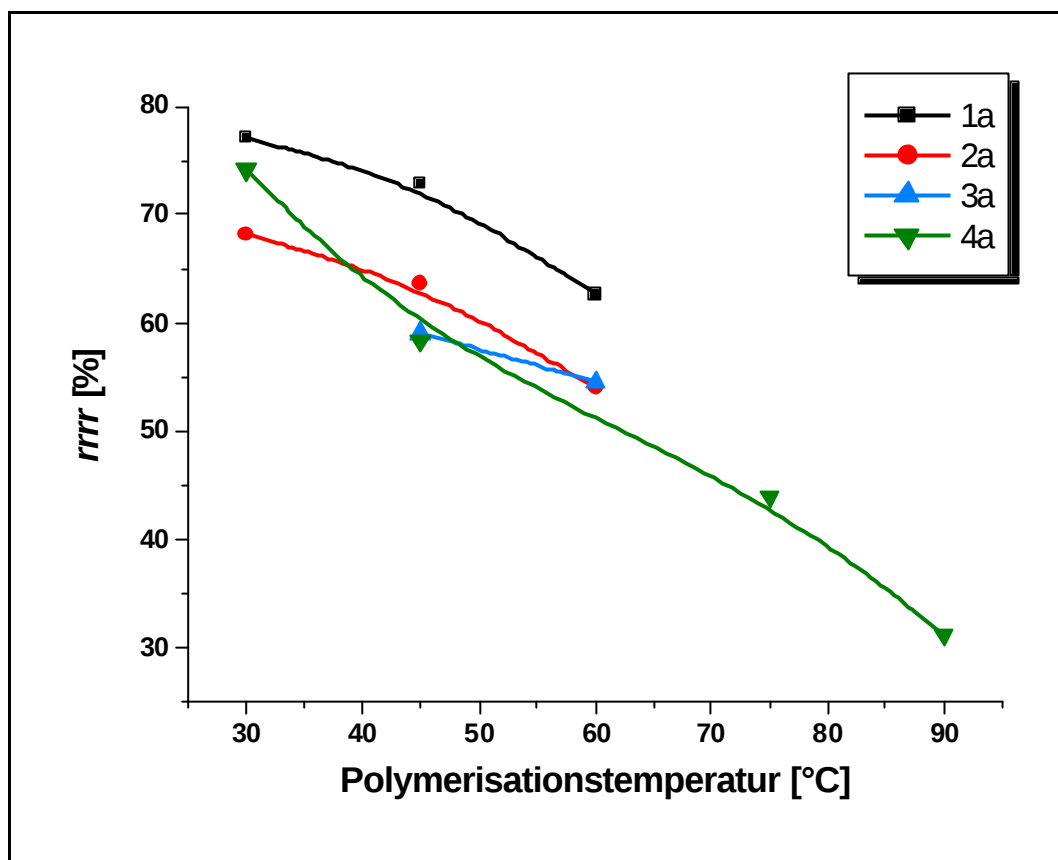


Abb. 4-13 : Mikrostruktur der Polypropene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und dem eingesetzten Metallocen.

Wie in Abbildung 4-13 zu sehen ist, weisen die Syndiotaxien der mit den Hafnocenen erhaltenen Polymere deutlich geringere Werte auf als ihre entsprechenden Zirkonocenanaloge auf (vgl. Abb. 46). Bei 30 °C werden die höchsten Syndiotaxien erreicht, wobei **1a** mit 77.1 % den höchsten Wert aufweist, gefolgt von **4a** mit 74.1 % und **2a** mit 68.2 % (**3a** ist bei 30 °C nicht polymerisationsaktiv). Bei höheren Polymerisationstemperaturen sinkt der Anteil der Pentadensyndiotaxie bei allen Verbindungen stetig ab, wobei mit **1a** stets die höchsten Werte erreicht werden. Bei 60 °C liegt dieser für **1a** bei 62.7 %, für **3a** bei 54.6 % und für **2a** bei 54 %.

Die Substitution an den Phenylringen hat im Falle der Hafnocene keinen positiven Einfluß, da mit der unsubstituierten Verbindung **1a** bei allen Polymerisationstemperaturen die höchsten *rrrr*-Anteile erzielt werden, was mit dem Polymerisationsverhalten der Zirkonocene übereinstimmt. Die Beobachtung, daß Hafnocene stets geringere Syndiotaxien als die

korrespondierenden Zirkonocene liefern, steht im Einklang mit bisher publizierten Daten vergleichbarer Katalysatorsysteme [107-109, 111].

4.4.4 Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

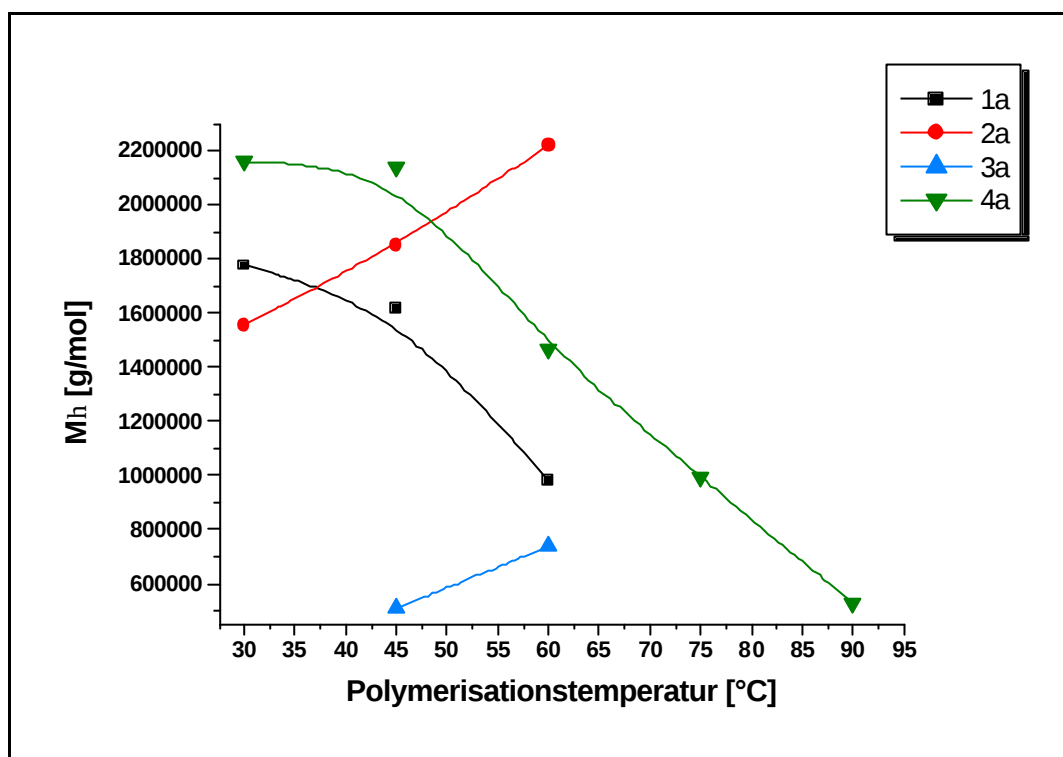


Abb. 4-14: Molmassen der Polypropene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und des eingesetzten Hafnocens.

Die Molmassen der mit den Hafnocene hergestellten Polymere erreichen bei allen Polymerisationstemperaturen sehr hohe Werte, die die der Zirkonocene um ein Vielfaches übertreffen (s. Abbildung 4-14). Mit $2.15 \cdot 10^3$ kg/mol wird für **2a** bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C der höchste Wert erreicht, der für vergleichbare Systeme des Typs $R_2C(Flu)(Cp)HfCl_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) jemals publiziert wurde [88, 89, 103, 107]. Auch die Werte der Molmassen der Polymere, die bei 60 °C erhalten werden, sind mit 10^3 kg/mol (**1a**) und $2.1 \cdot 10^3$ kg/mol (**2a**) im Vergleich zu Literaturdaten Spitzenwerte.

Der Einfluß der *p*-Methylsubstituenten in Bezug auf die Molmassen, kann somit als positiv gewertet werden. Eine ausgesprochene Bevorzugung eines bestimmten Substitutionsmusters

ist nicht erkennbar. Auffällig ist die Tatsache, daß für die Katalysatoren **2a** und **3a** mit steigender Polymerisationstemperatur ein Anstieg der Molmasse erfolgt, was normalerweise nicht zu erwarten ist. Einen Einfluß hierauf könnten die unterschiedlich gewählten Al:Hf-Verhältnisse sein, sowie Probleme mit der Löslichkeit der Polymerproben bei der viskosimetrischen Vermessung.

Die *p*-methoxysubstituierte Verbindung **3a** liefert wie ihr Zr-Analogon die niedrigsten Molmassen.

4.5 Vergleich zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen

Aus den oben dargestellten Ergebnissen können die folgenden Punkte festhalten werden :

- Aktivitäten

Die Aktivitäten der Zirkonocene liegen bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C deutlich über denen der Hafnocene.

Die Verhältnisse der Aktivitäten differieren jedoch ganz erheblich in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Bei 45 °C und 60 °C kehren sich die Verhältnisse teilweise um, d.h. die Aktivitäten der Hafnocene übertreffen teilweise die der entsprechenden Zirkonocene.

Den deutlichsten Unterschied beobachtet man für **4/4a**, wo bei 60 °C die Aktivität des Hafnocens um den Faktor 4 größer ist als die des Zirkonocens (s. Tabelle 3).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Zirkonocenen und Hafnocenen liegt in dem Deaktivierungsverhalten, das für drei der Zirkonocene beobachtet wird (s. Abbildung 4-4). Diese Verbindungen durchlaufen ein Maximum, während bei den Hafnocenen ein stetiger Aktivitätsanstieg mit steigender Polymerisationstemperatur zu beobachten ist (s. Abbildung 4-12).

Tabelle 3 : *Aktivitäts-Verhältnisse von Zirkonium- und Hafnium-Katalysatoren.*

Aktivität *	1	1a	Akt.Zr/ Akt.Hf	2	2a	Akt.Zr/ Akt.Hf
0	1430	n.p.	-	1740	n.p.	-
15	2200	40	55	3200	n.b.	-
30	2750	190	14	5250	900	6
45	5950	1400	4	11100	2000	6
60	7200	10900	0,7	9600	7550	1,3

Aktivität *	3	3a	Akt.Zr/ Akt.Hf	4	4a	Akt.Zr/ Akt.Hf
0	200	n.p.	-	600	n.p.	-
15	1200	n.p.	-	1400	n.p.	-
30	6940	n.p.	-	7000	1500	5
45	12400	140	88	4800	10500	0,5
60	7300	225	32	3200	12830	0,25

* $[\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Met}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$

▪ Schmelzpunkte

Schmelzpunkte werden für die Hafnocene nur bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C erreicht. Da die Hafnocene eine geringere Stereoselektivität aufweisen als die Zirkonocene, sind die entsprechenden Pentadensyndiotaxien relativ niedrig und es werden Polymere erhalten, deren Schmelzpunkte bei ca. 95 °C liegen. Die Zirkonocene dagegen liefern bei 30 °C Polymere mit Schmelzpunkten von bis zu 143 °C. Ab 45 °C erhält man im Falle der Hafnocene amorphe Polymere, während die der Zirkonocene stets einen Schmelzpunkt aufweisen, der bei 60 °C noch Werte von bis zu 129 °C annimmt.

▪ Pentadensyndiotaxien

Hier werden die Unterschiede in Abhängigkeit vom Übergangsmetall besonders deutlich [23, 107, 110]. Die nachfolgende Tabelle gibt an, um wieviel Prozent die Pentadensyndiotaxien der jeweiligen Zirkonocene über denen der Hafnocene liegen.

Die Differenzen sind für die Polymerisationstemperatur von 60 °C größer als für 30 °C und 45 °C. Den geringsten Unterschied beobachtet man für **1/1a**, die größten Abweichungen für **2/2a** (60 °C) und **4/4a** (45 °C).

Tabelle 4 : *Vergleich der Unterschiede in den Pentadensyndiotaxien [%] der erhaltenen Polymere von Zirkonium- und Hafnium-Katalysatoren.*

T _P [°C]	1 <i>rrrr</i> [%]	1a <i>rrrr</i> [%]	D [%]	2 <i>rrrr</i> [%]	2a <i>rrrr</i> [%]	D [%]
0	96	n.p.	-	95	n.p.	-
15	96	n.p.	-	94	n.p.	-
30	94	77	18	93	68	27
45	88	73	17	87	64	26
60	84	63	25	81	54	33

T _P [°C]	3 <i>rrrr</i> [%]	3a <i>rrrr</i> [%]	D [%]	4 <i>rrrr</i> [%]	4a <i>rrrr</i> [%]	D [%]
0	85	n.p.	-	95	n.p.	-
15	86	n.p.	-	94	n.p.	-
30	86	n.p.	-	92	74	20
45	85	59	31	88	58	34
60	77	55	29	84	n.b.	-

▪ Molmassen

Bei den viskosimetrisch bestimmten Molmassen zeigt sich ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom gewählten Übergangsmetall. Die Hafnocene liefern durchweg deutlich höhere Molmassen [110, 111].

Die nachfolgende Tabelle gibt die Differenz der Molmasse von Hafnium-Zirkonium [kg/mol] bei der jeweiligen Polymerisationstemperatur wieder.

Tabelle 5 : *Einfluß des Übergangsmetalls auf die Molmassen der erhaltenen Polypropene.*

T_p [°C]	1 [kg/mol]	1a [kg/mol]	D M h [kg/mol]	2 [kg/mol]	2a [kg/mol]	D M h [kg/mol]
0	800	n.p.	-	770	n.p.	-
15	500	n.p.	-	605	n.p.	-
30	500	1.180	680	430	1.550	1.120
45	300	1.615	1.315	305	1.850	1.545
60	240	980	740	210	2.220	2.010

T_p [°C]	3 [kg/mol]	3a [kg/mol]	D M h [kg/mol]	4 [kg/mol]	4a [kg/mol]	D M h [kg/mol]
0	340	n.p.	-	675	n.p.	-
15	334	n.p.	-	540	n.p.	-
30	285	n.p.	-	395	2.160	1.765
45	215	510	295	275	2.140	1.865
60	130	740	610	250	1.465	1.215

Die geringsten Unterschiede bei den Molmassen der Polymere finden sich für die *p*-methoxysubstituierten Metallocene **3/3a** mit maximal 610 kg/mol. Dagegen tritt insbesondere für **2/2a** bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C eine deutliche Differenz von $2 \cdot 10^3$ kg/mol bei den Molmassen der dargestellten Polypropene auf und für **4/4a** bei T_p = 45 °C eine Differenz von $1.8 \cdot 10^3$ kg/mol.

5. Homopolymerisation von Propen in Masse

5.1 Polymerisationsbedingungen und –durchführung

Bei den Versuchen in flüssigem Propen (Masse) wird in einem 2 l Büchi-Stahlautoklaven gearbeitet. In den ausgeheizten und unter Argon stehenden Reaktor wird eine entsprechende Menge MAO gegeben und anschließend bei ca. $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Monomer einkondensiert; die Menge beträgt bei allen Versuchen ca. 400 ml flüssiges Propen. Nachdem der Reaktor auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gebracht wird, erfolgt die Katalysatorzugabe durch eine gasdichte Spritze oder durch eine Schleuse mittels eines Druckstoßes. Während der Polymerisation wird kein Monomer nachdosiert, diese Polymerisationen werden diskontinuierlich betrieben. Nach 60 min Polymerisationsdauer wird die Polymerisation durch Zugabe einer Ethanol/HCl-Lösung beendet. Das Propen wird langsam abgelassen und das Polymer mit HCl über Nacht gerührt und am nächsten Tag abfiltriert, neutral gewaschen und bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trochenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Versuche in Masse wurden mit den Metallocenen **1**, **2** und **3** durchgeführt.

Wie bei den Versuchen in Lösung wurde in Abhängigkeit vom Katalysator und von der Polymerisationstemperatur die Katalysatormenge bzw. die Cokatalysatormenge (und somit das Al:Zr-Verhältnis) so bemessen, daß davon ausgegangen werden kann, daß eine ausreichende Menge MAO im Überschuß vorliegt, um den Katalysator zu aktivieren und um seine Funktion als scavenger zu erfüllen. Für Verbindung **3** wurde eine höhere Katalysatormenge als auch eine höhere MAO-Menge eingesetzt als bei **1** und **2**, da sich bereits bei den Versuchen in Lösung zeigte, daß diese Verbindung weniger polymerisationsaktiv ist, als ihre alkylsubstituierten Analoga. Die Polymerisationsbedingungen können Anhang I entnommen werden.

5.1.1 Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

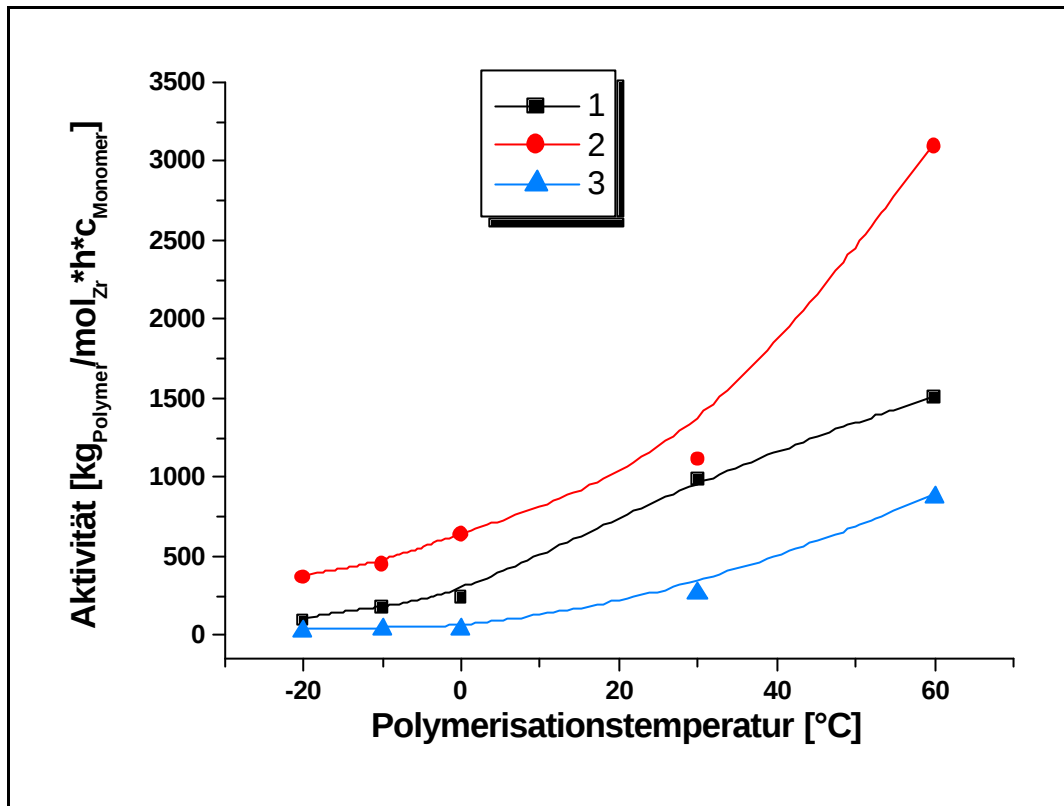


Abb. 5-1 : Aktivitäten der einzelnen Zirkonocene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

Wie in Abbildung 5-1 dargestellt, zeigen alle Verbindungen einen stetigen Aktivitätsanstieg mit zunehmender Polymerisationstemperatur. Dieses Verhalten ist abweichend von dem in Lösung, wo mit Ausnahme von **1** alle Verbindungen ein Maximum durchlaufen und ab einer Polymerisationstemperatur von 45 °C einen Aktivitätseinbruch hin zur Polymerisationstemperatur von 60 °C erleiden.

2 (*p*-Methylsubstitution) zeigt in allen Fällen die höchsten Werte und erreicht das Maximum bei $T_p = 60\text{ °C}$ mit $3095\text{ [kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Propen}}/\text{l}]$. Dies entspricht auch dem Polymerisationsverhalten in Lösung, wo Katalysator **2** bei 60 °C ebenfalls die höchsten Aktivitäten aufweist. Unabhängig vom Polymerisationsverfahren läßt sich festhalten, daß sich die *p*-Methylsubstitution positiv hinsichtlich der Aktivitäten auswirkt. Für die *p*-Methoxysubstitution findet man bei der Masse-Polymerisation ein vom Lösungsfall abweichendes Verhalten. In Lösung weist **3** bei 45 °C das Maximum aller Verbindungen auf

und fällt bei 60 °C nur leicht ab. Bei der Masse-Polymerisation hingegen besitzt **3** bei allen Temperaturen die niedrigsten Aktivitätswerte.

5.1.2 Vergleich der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

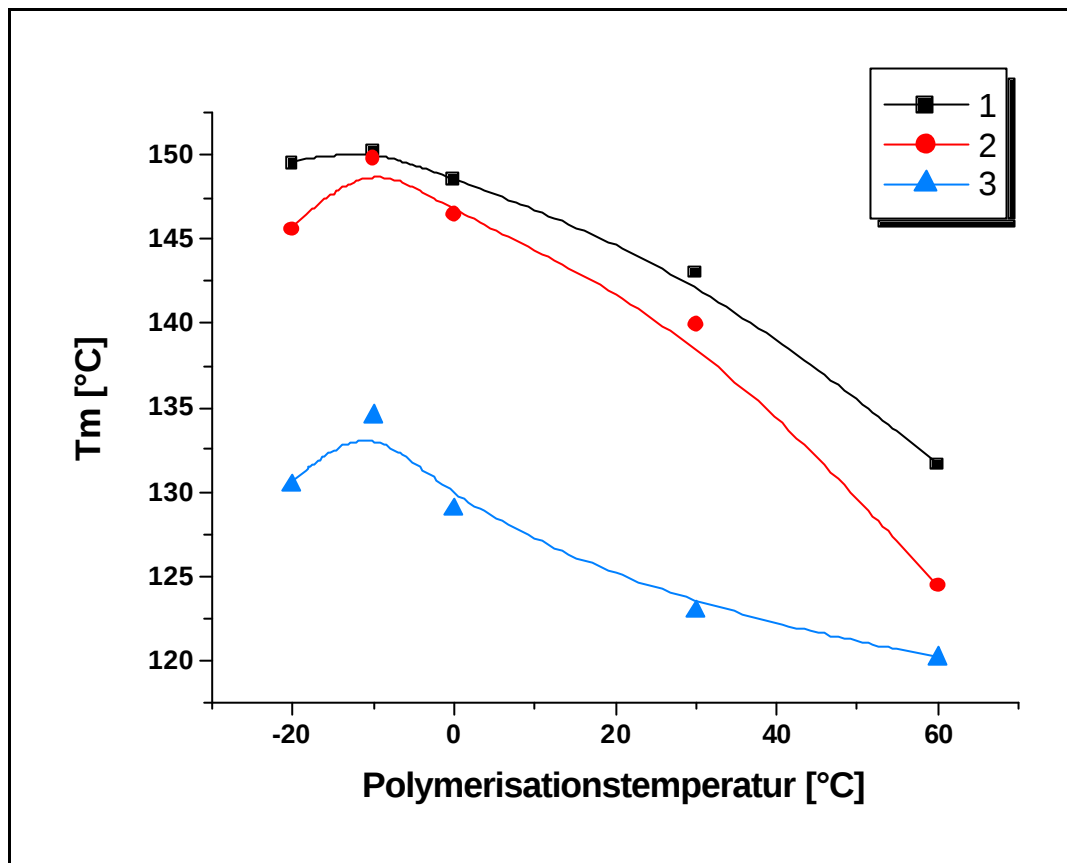


Abb. 5-2 : Schmelzpunkte der Polypropene in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und dem eingesetzten Katalysator.

Die Schmelztemperaturen der dargestellten Polypropene zeigen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ein vom Verlauf für die Polymerisation in Lösung abweichendes Verhalten. Bei der Masse-Polymerisation wird nicht für die niedrigste Polymerisationstemperatur der höchste Schmelzpunkt erreicht, dies gilt für alle drei Metallocene. Das Maximum wird in allen Fällen bei $T_P = -10$ °C erhalten, wo die Katalysatoren **2** und **3** Polymere mit Schmelzpunkten von 150 °C liefern, was Spitzenwerte in der Literatur sind [103]. Katalysator **3** weicht von diesen Werten mit einem Schmelzpunkt von nur 135 °C für das Polymer deutlich ab.

Ab $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ fallen die Schmelzpunkte stetig ab und erreichen in allen Fällen ihr Minimum bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei mit **1** der mit Abstand höchste Wert für das bei dieser Polymerisationstemperatur hergestellte Polypropen liegt ($132\text{ }^{\circ}\text{C}$) und **3** den niedrigsten Schmelzpunkt mit $120.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert.

Alle Verbindungen produzieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Polymere mit einem leicht erhöhten Schmelzpunkt im Vergleich zu den Versuchen bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Abweichungen betragen bei Katalysator **1** nur $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, während für **2** und **3** Abweichungen von $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftreten. Dies spiegelt sich auch in den Pentadensyndiotaxien der Polypropene wieder.

5.1.3 Abhängigkeit des Anteils der *rrrr*-Pentade von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

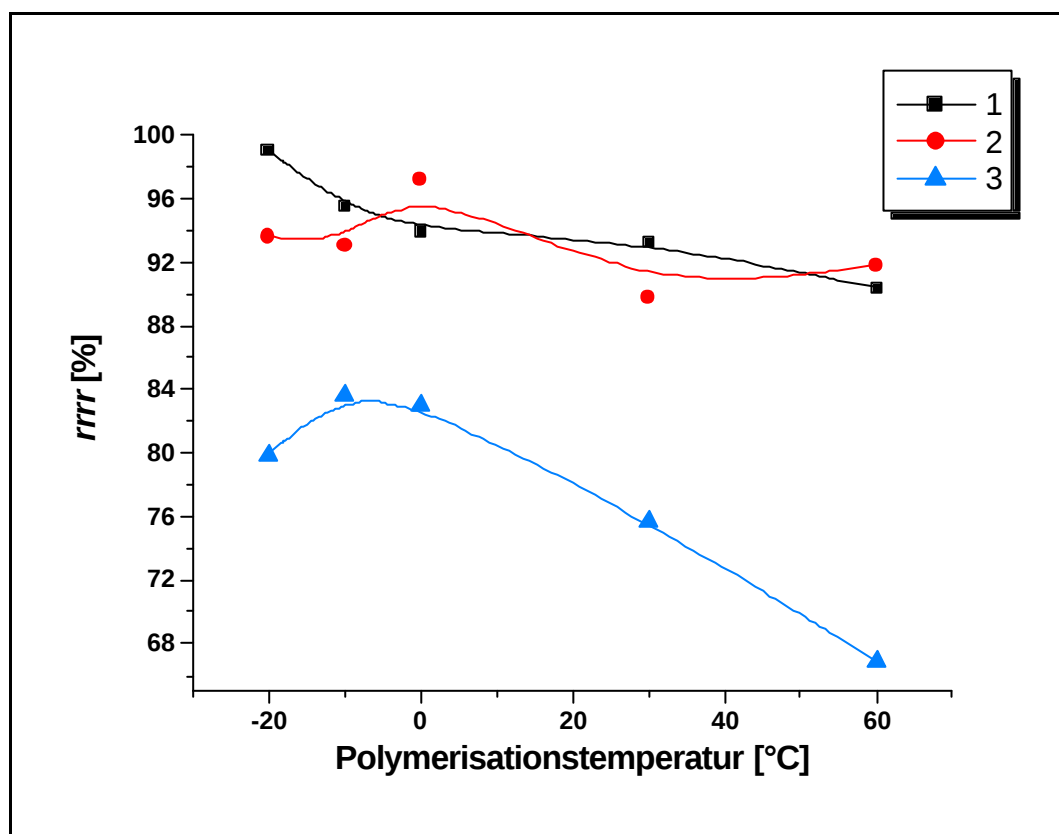


Abb. 5-3 : *Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und dem eingesetzten Katalysator.*

Beim Anteil der *rrrr*-Pentade läßt sich feststellen, daß bei allen Verbindungen ab einer Polymerisationstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Absinken des *rrrr*-Anteils im Polymer beobachten ist

(s. Abbildung 5-3). Das Maximum wird nur mit **1** bei $T_p = -20\text{ °C}$ ($\approx 99\%$) erreicht, mit **2** bei $T_p = 0\text{ °C}$ und mit **3** bei $T_p = -10\text{ °C}$. Die Katalysatoren **2** und **3** zeigen ein von **1** unterschiedliches Verhalten bei extrem niedrigen Temperaturen. **2** zeigt bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C ein ausgeprägtes Maximum (97%), während bei $T_p = -10\text{ °C}$ mit 93% und bei $T_p = -20\text{ °C}$ mit 94% fast identische Werte gefunden werden. **3** hat bei 0 °C mit 83% und bei -10 °C (84%) seine Maximalwerte, bei -20 °C wird dagegen eine Pentadensyndiotaxie von nur 80% erreicht.

Während **1** und **2** über den gesamten Temperaturbereich auf einem sehr hohem Niveau bleiben (stets $> 90\%$ *rrrr*-Anteil), fällt **3** wie im Lösungsfall bei höheren Temperaturen stark ab und liegt bei 60 °C bei einem *rrrr*-Anteil von nur noch 67% .

Eine Problematik besteht in diesem Zusammenhang sicherlich mit der NMR-Auswertung der Polymerspektren. Nicht immer ist es möglich, einzelne Signale einwandfrei voneinander zu trennen, insbesondere die beiden Pentaden *rrrm* und *mrrm*, die sehr eng an dem Hauptsignal der *rrrr*-Pentade bei 20.31 ppm angrenzen.

Im Folgenden sein einige ausgewählte ^{13}C NMR-Spektren syndiotaktischer Polypropene vorgestellt, die teilweise diese Problematik widerspiegeln. Gezeigt sind jeweils die Ausschnitte um das Methylenkohlenstoffatom der Polymerkette bei 20.31 ppm [112].

Katalysator 1, $T_p = -20\text{ °C}$

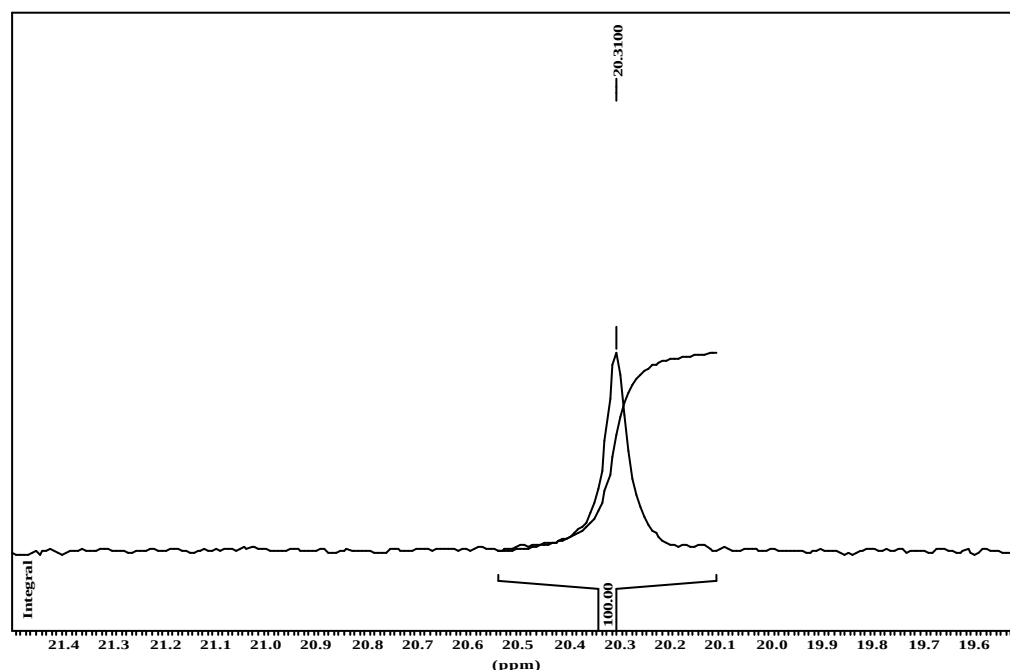


Abb. 5-4 : ^{13}C NMR-Spektrum des Polypropens dargestellt mit Katalysator **1**, $T_p = -20\text{ °C}$ (TCE- d_2 /PCB, 100 °C , 100 MHz).

Dieses Spektrum stellt einen Sonderfall dar, da es kein weiteres Signal als das der *rrrr*-Pentade bei 20.31 ppm zeigt. Das Signal hat einen etwas breiten Fuß, es ist jedoch nicht wie in den unten folgenden Spektren eine Schulter zu den Pentaden *rrrm* (20.18 ppm) und *mrrm* (21.04 ppm) zu erkennen. Dies ist der bisher einzige Fall eines Polypropylen-Spektrums, indem keine Stereofehler im Rahmen der Meßgenauigkeit zu detektieren sind. Der Schmelzpunkt dieses Polymers liegt mit „nur“ 150 °C erstaunlich niedrig. Ewen erwartet für dieses Polymer aufgrund des NMR Spektrums, einen Schmelzpunkt von 156 °C [113].

Katalysator 2, $T_P = 0\text{ °C}$

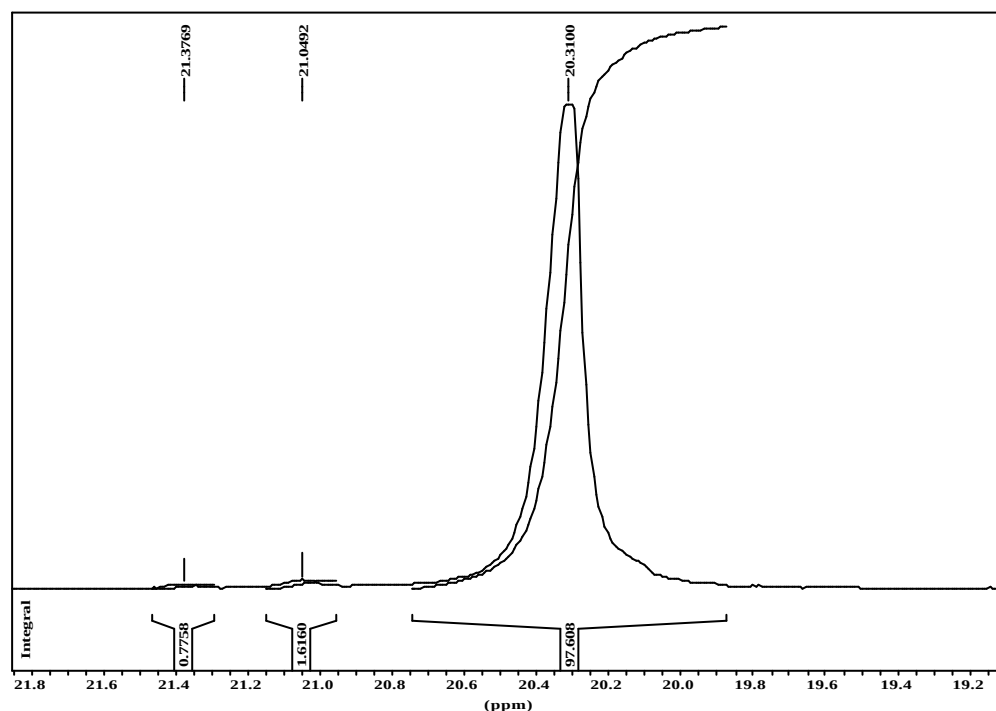


Abb. 5-5 : ^{13}C NMR-Spektrum des Polypropylen dargestellt mit Katalysator 2, $T_P = 0\text{ °C}$ (TCE- d_2 /PCB, 100 °C, 100 MHz).

Bei 0 °C wird für Katalysator 2 die höchste Syndiotaxie erzielt (97.6 %). Das Spektrum zeigt neben dem Hauptsignal der *rrrr*-Pentade bei 20.31 ppm noch die der *rmrm*- (21.33 ppm) und der *mmrr*-Pentade (21.01 ppm). Der Fuß des Signals bei 20.31 ppm ist leicht verbreitert und es eine sehr schwach ausgeprägte Schulter hin zu kleineren Verschiebungen zu sehen, die

jedoch nicht mehr auswertbar ist. Die *mm*-Diadenfehler kommen nach Ewen durch eine enantiofaciale Fehlinserktion oder eine Kettenepimerisierung unter Inversion des stereogenen Kohlenstoffatoms der zuletzt insertierten Einheit zustande [25, 114-116].

Katalysator 2, $T_P = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

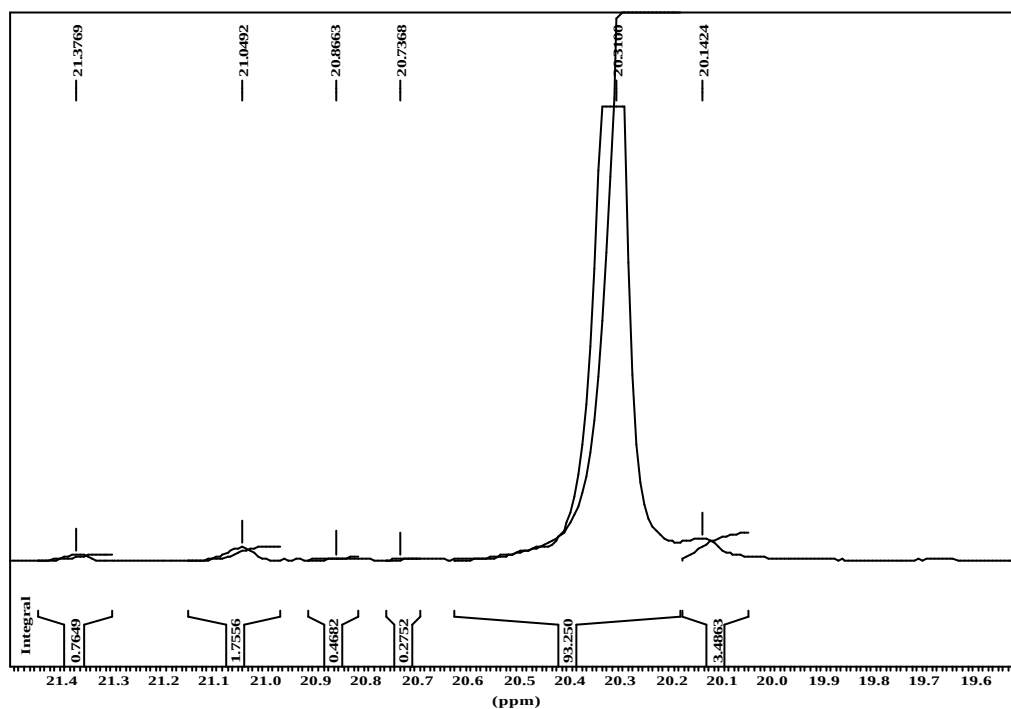


Abb. 5-6 : ^{13}C NMR-Spektrum des Polypropylen dargestellt mit Katalysator 2, $T_P = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TCE- d_2 /PCB, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 MHz).

Für den gleichen Katalysator wird bei einer Polymerisationstemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstaunlicherweise eine geringere Syndiotaxie erreicht. Neben der *rrrr*-Pentade sind noch die *rmrr*- (21.33 ppm), *mmrr*- (21.01 ppm), *rmrr+mrmm*- (20.85 ppm) und die *rrrm*-Pentade (20.17 ppm) zu erkennen.

Am stärksten davon ist der Anteil der *rrrm*-Pentade (3.5 %) vor der *mmrr*-Pentade mit 1.8 %.

Isolierte *m*-Stereofehler können durch eine Seitenepimerisierung der Polymerkette ohne Propeninsertion her rühren. Ein Wechsel der Koordinationsstelle der wachsenden

Polymerkette ohne vorherige Propeninsertion führt zu einer zweimalig hintereinander gleich orientierten Anordnung des Monomeren und somit zu einer *m*-Diaden Fehlstelle [114-116].

Katalysator 3, $T_P = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

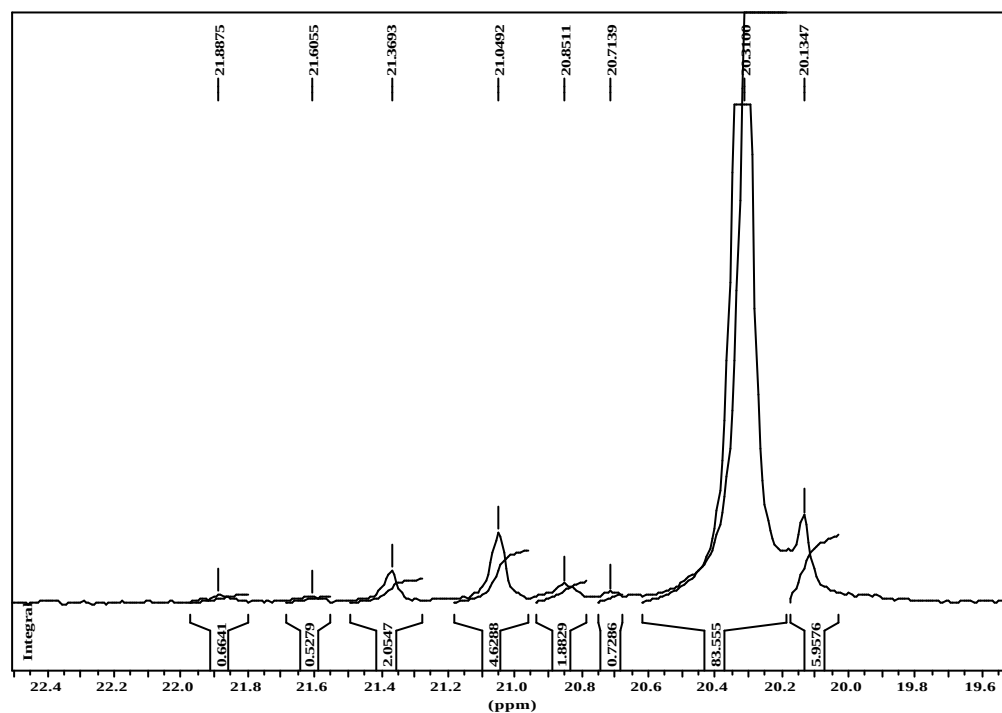


Abb. 5-7 : ^{13}C NMR-Spektrum des Polypropylen dargestellt mit Katalysator 3, $T_P = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TCE- d_2 /PCB, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 MHz).

Ein von den anderen Metallocenen abweichendes Verhalten zeigt Katalysator 3. Bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zwar das Maximum der Stereoselektivität erreicht, doch ist der Wert des *rrrr*-Anteils vergleichsweise gering (83.6 %). Es treten bis auf die *mrrm*-Pentade alle weiteren Pentaden auf, wobei die *rrrm*-Pentade mit 6 % heraussteicht, gefolgt von der *mmrr*-Pentade (4.6 %). Eine derart geringe Stereoselektivität bei so niedrigen Polymerisationstemperaturen bei der Massepolymerisation für ein C_s -symmetrisches Metallocen ist sehr ungewöhnlich. Die Werte reichen hinunter bis zu denen der Hafnocene. Die polaren Methoxygruppen üben auch hier einen entscheidenden, „hemmenden“ Einfluß auf die Stereoselektivität aus.

Vergleicht man dies mit der niedrigsten Polymerisationstemperatur in Lösung (0°C) für dieses System, so sind dort ebenfalls diese beiden Pentaden mit Anteilen von 4.1 % (*mmrr*) und 5.7 % (*mmrr*) am stärksten ausgeprägt.

Erstaunlich für dieses Metallocen ist, daß es sogar isotaktische Anteile produziert. In diesem Spektrum ist die *mmmm*-Pentade mit einem Anteil von 0.7 % vertreten.

Für den Katalysator **3** stellt sich die Frage, warum ein Polymerisationsverhalten gefunden wird, das von den anderen Systemen so stark abweicht. Eine mögliche Erklärung ist der Einfluß der polaren Methoxygruppen. Von der Copolymerisation von Ethen mit polaren Comonomeren wie Methylmethacrylat, Vinylacetat oder Vinylchlorid unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren ist bekannt, daß diese polaren Monomere als starke Lewis-Basen erfolgreich mit Ethen um die freien Koordinationsstellen am Übergangsmetall konkurrieren. Den gleichen Einfluß könnten die polaren Methoxygruppen ausüben, indem sie an ein aktiviertes Zr-Atom koordinieren, wie es in Abbildung 5-8 dargestellt ist.

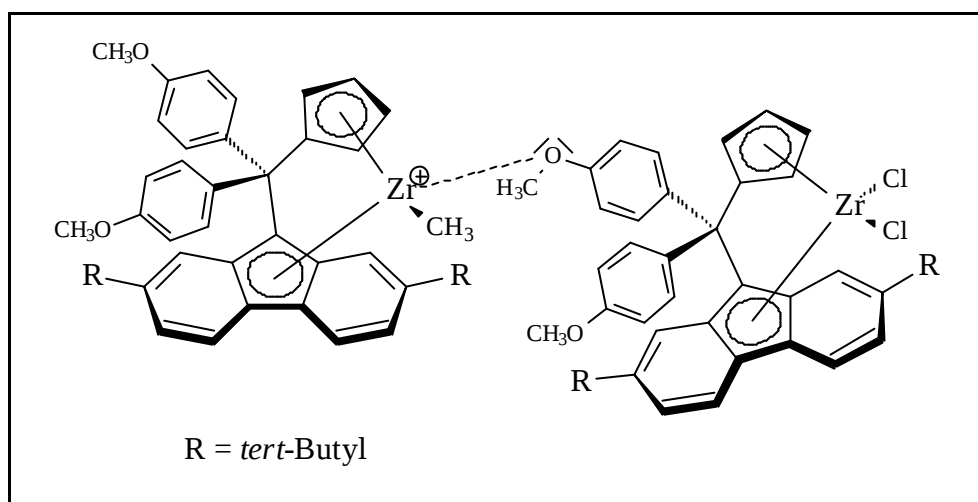


Abb. 5-8 : Mögliche Koordination der polaren Methoxygruppen eines Metallocens auf ein aktiviertes Zirkonium-Atom eines anderen Metallocens während der Polymerisation.

5.1.4 Pentadenverteilung in Abhängigkeit vom Katalysator und Polymerisationstemperatur

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind für die Katalysatoren **1** – **3** die experimentell bestimmten Pentadenverteilungen aufgelistet. Die Aufnahmebedingungen für die NMR-Mesungen können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Tabelle 6 : *Pentadenverteilungen [%] für die Katalysatoren 1 – 3 für das Verfahren in Masse in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.*

Katalysator	T _P [°C]	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mmrm+rmrr	rmrm	rrrr	rrrm	mrrm
1	-20	0	0	0	0	0	0	>99	0	0
	-10	0	0	0.4	1.7	0.3	0	94.9	2.6	0
	0	0	0	0.6	1.7	0	0.4	94.6	2.6	0
	30	0	0	1.6	2.7	0	0	92.2	3.5	0
	60	0	0	0	4	0	0	91.9	4	0
2	-20	0	0	0.8	1.8	0.5	0.0	93.2	3.5	0
	-10	0	0	0.7	1.6	0.4	0.4	93	3.8	0
	0	0	0	0.8	1.6	0	0	97.6	0	0
	30	0	0	1.3	3	1.8	0	89.8	4	0
	60	0	0	1.2	3.4	3.5	0	91.8	0	0
3	-20	0.5	0.6	2.2	5.4	2.6	1.0	79.8	7.8	0
	-10	0.7	0.5	2	4.6	1.9	1	83.5	6	0
	0	0.4	0.3	2	4.7	1.8	0.9	83	6.9	0
	30	1	1	2.8	6.1	3.1	1.4	75.7	9.1	0
	60	2	1.7	3.3	7.7	6.4	2	66.9	10.4	0

Die Ursache für das Auftreten verschiedener Pentaden hat folgende Ursprünge. Nach Ewen unterscheidet man zwischen sogenannten Typ I Fehlern und Typ II Fehlern [110, 111, 114, 115].

Typ I Fehler : die *mm*-Stereofehler sind charakteristisch entweder für eine enantiofaciale Fehlinsertion oder eine Kettenepimerisierung unter Inversion des stereogenen Kohlenstoffatoms der zuletzt insertierten Einheit. Diese beiden Mechanismen deuten auf eine stereochemische Kontrolle des Übergangsmetallzentrums hin (*enantiomorphic site control*).

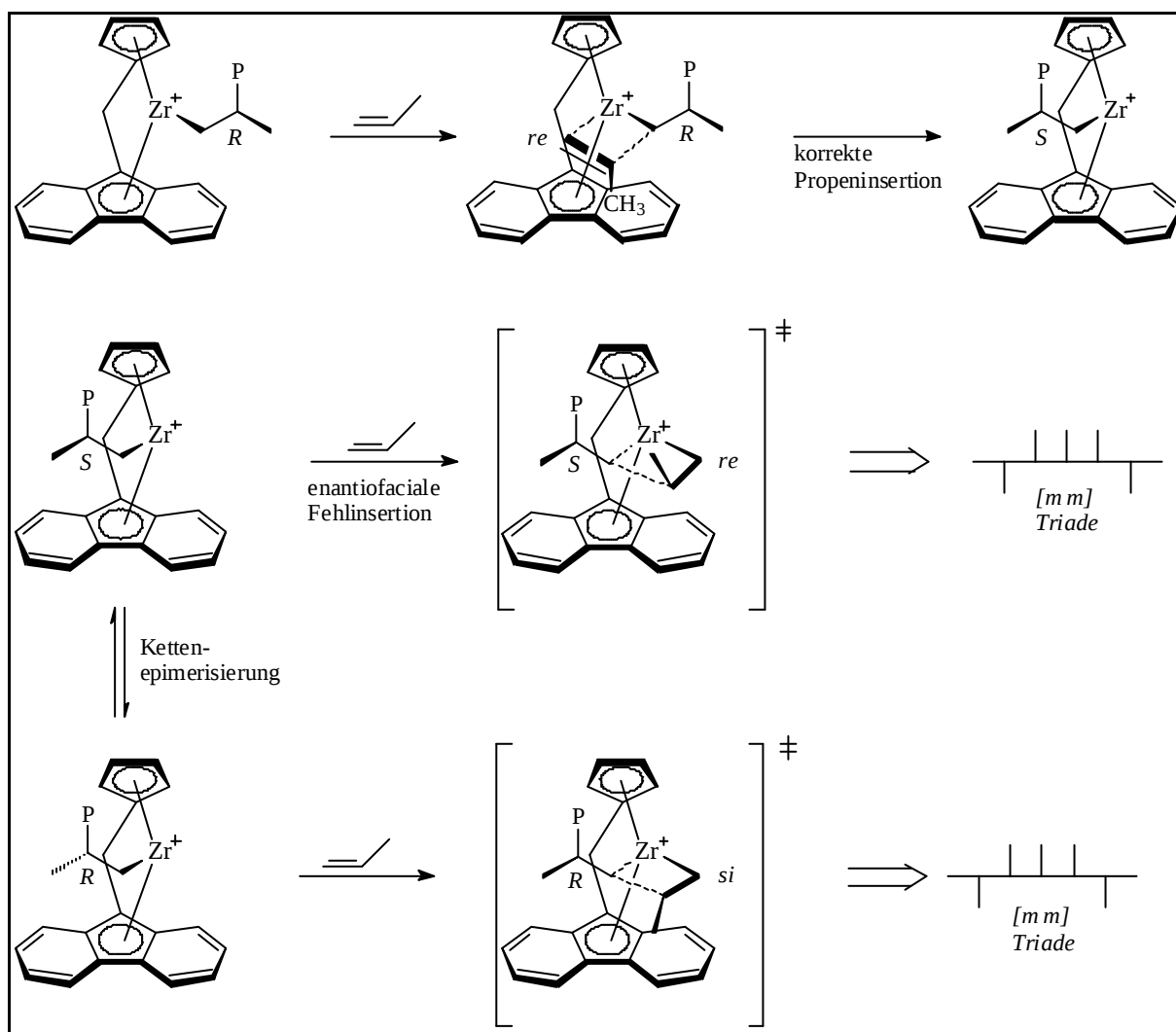


Abb. 5-9 : Auftreten von Typ I Fehlern bei der Propenpolymerisation. Die Verbrückung des Metallocens ist aus Übersichtsgründen nicht mit eingezeichnet.

Typ II Fehler : Isolierte *m*-Stereofehler können entweder von einer Kettenendkontrolle her rühren (*chain end control*) oder von einer stereochemische Kontrolle des Übergangsmetallzentrums, bei der eine Seitenepimerisierung gefolgt von einer Kettenepimerisierung stattgefunden hat.

Gewöhnlich führt eine geringere Monomerkonzentration zum Auftreten eines höheren *m*-Stereofehleranteils.

Waymouth u. a. berichtet in diesem Zusammenhang über einen starken Anstieg der *rrrr*-Pentade mit steigender Monomerkonzentration, was auf einen *enantiomorphic site control* Mechanismus hindeutet, da man keine Konzentrationsabhängigkeit hinsichtlich der Stereospezifität bei einem *chain end control* Mechanismus erwarten sollte [111, 114, 115].

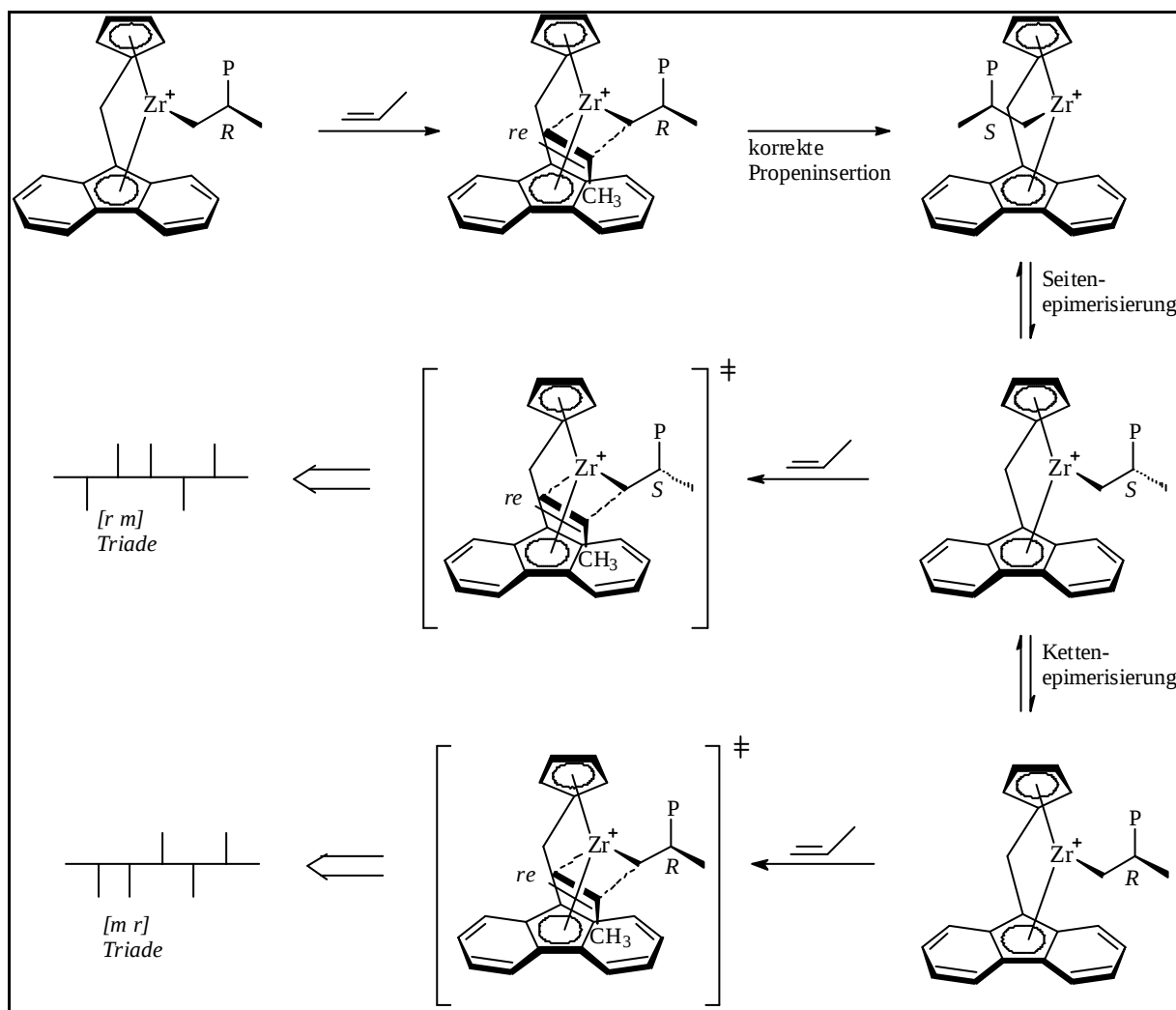


Abb. 5-10 : Auftreten von Typ II Fehlern bei der Propenpolymerisation.

5.1.5 Viskosimetrische Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur

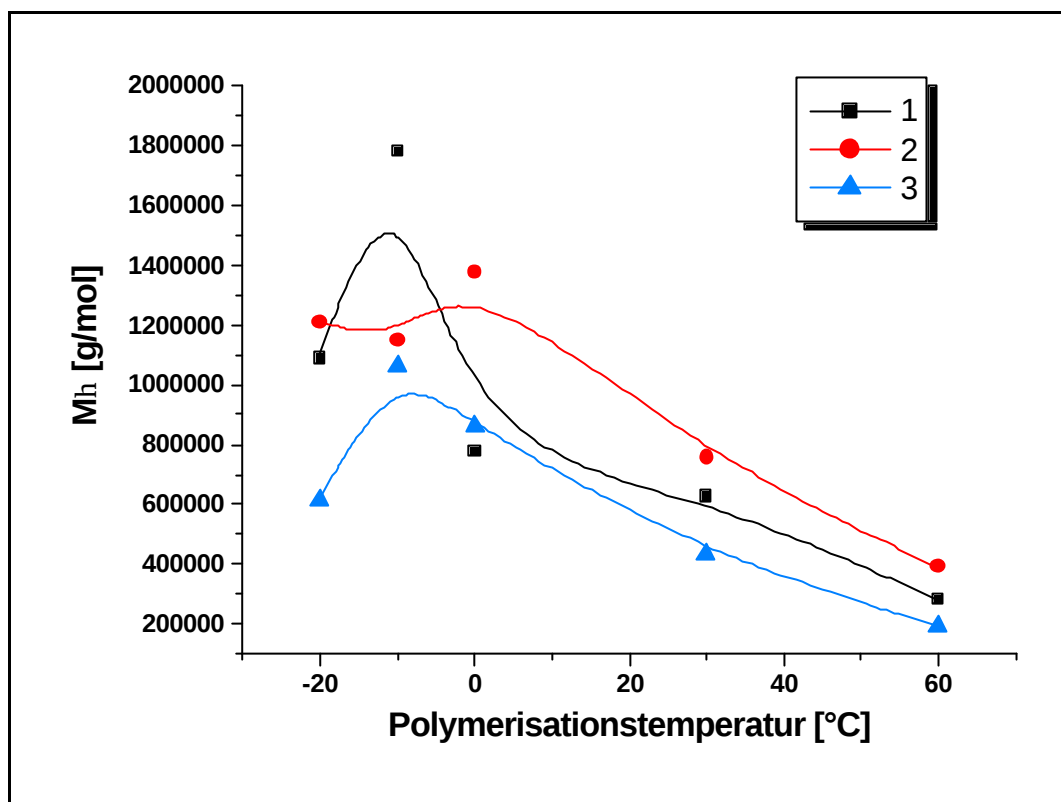


Abb. 5-11 : Molmassen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und dem eingesetzten Katalysator.

Die im Masse-Verfahren erreichten Molmassen der Polypropene liegen im Vergleich zum Verfahren in Lösung deutlich höher bei vergleichbaren Polymerisationstemperaturen (s. Abbildung 5-10). Der höchste Wert wird für das Polymer, das bei $T_p = -10\text{ °C}$ von Verbindung **1** synthetisiert wurde mit $1.8 \cdot 10^3\text{ kg/mol}$ erhalten. Auch die Molmassen der Polymere, die mit den anderen Metallocene dargestellt wurden, insbesondere die von den Katalysatoren **1** und **2**, sind die bisher höchsten Werte, die in der Literatur für syndiotaktische Polypropene zu finden sind [25, 107, 110]. Die *p*-methylsubstituierte Verbindung **2** liefert ab 0 °C die höchsten Werte für die hergestellten Polymere aller Verbindungen. Bei 60 °C werden mit 400 kg/mol noch Molmassen erhalten, die im technisch interessanten Anwendungsbereich liegen zusammen mit einer für diese Polymerisationstemperatur noch sehr guten Pentadensyndiotaxie von 91 %. Die *p*-methoxysubstituierte Verbindung **3** liefert bei allen Temperaturen Polymere, mit niedrigeren Molmassen als **1** und **2**. Die Abweichungen zwischen den Molmassen der erhaltenen Polymere mit den unterschiedlichen Katalysatoren sind mit steigender Polymerisationstemperatur jedoch immer geringer ausgeprägt.

5.2 Vergleich zwischen den Polymerisationsverfahren Lösung und Masse

Aus den Kapiteln 4.3 und 5 kann für beide Verfahren ein Vergleich gezogen werden.

▪ Pentadensyndiotaxien

Tabelle 7 : *Vergleich der Pentadensyndiotaxien [%] in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess.*

	1		2		3	
T_p [°C]	Lösung rrrr [%]	Masse rrrr [%]	Lösung rrrr [%]	Masse rrrr [%]	Lösung rrrr [%]	Masse rrrr [%]
0	96	94	95	97	85	83
30	94	93	93	90	86	76
60	84	90	81	92	77	67

Für die Pentadensyndiotaxien lassen sich aus den tabellierten Werten einige Trends ablesen. Katalysator 1 zeigt in Lösung bei 0 °C und 30 °C höhere Werte als im Masse-Verfahren, liegt jedoch bei 60 °C gut 7 % unter diesem. Für Katalysator 2 liegen die Verhältnisse ähnlich : hier sind bei 0 °C und 30 °C vergleichbare Werte zu finden, bei 60 °C zeigt sich aber ebenfalls ein stark erniedrigter Wert für die Lösungs-Polymerisation, der um 12 % unter dem der Masse-Polymerisation liegt. Die eingesetzten Katalysatoren zeigen somit bei hohen Polymerisationstemperaturen eine höhere Stereoselektivität im Masse-Verfahren als bei der Polymerisation in Lösung.

Eine noch deutlichere Differenz zwischen den rrrr-Anteilen in beiden Verfahren zeigt sich bei 3. Bei T_p = 0 °C wird noch ein identischer Wert erreicht, bei T_p = 30 °C ist die Syndiotaxie in Lösung um 12 % und bei 60 °C um 13 % höher als im Masse-Verfahren.

Dieses Verhalten steht nicht im Einklang mit den beiden anderen Verbindungen. Im Masse-Verfahren sollte man aufgrund der hohen Monomerkonzentration eine höhere Syndiotakizität erwarten. Möglicherweise spielt hierbei der polare Charakter der Methoxygruppen eine Rolle. Dieser Effekt macht sich dann stärker bemerkbar im Masse-Verfahren als in Lösung.

Für beide Verfahren wird deutlich, daß mit dem Metallocen **3** unabhängig von der Polymerisationstemperatur Pentadensyndiotaxien erzielt werden, die stets deutlich unter denen der mit den Verbindungen **1** und **2** dargestellten Polypropenen liegen. Die Abweichungen betragen bis zu 10 % (s. Tabelle 7).

▪ Schmelzpunkte

Tabelle 8 : *Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess.*

	1		2		3	
T_p [°C]	Masse T_m [°C]	Lösung T_m [°C]	Masse T_m [°C]	Lösung T_m [°C]	Masse T_m [°C]	Lösung T_m [°C]
0	149	148	146	146	129	141
30	143	141	140	137	123	141
60	132	129	124	122	120	129

Der Verlauf der Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur zeigt ein ähnliches Verhalten wie für das der Pentadensyndiotaxien. Für **1** und **2** findet man bei allen drei Temperaturen Schmelzpunkte, die relativ eng beieinander liegen. Die Schmelzpunktdifferenzen betragen maximal 3 °C.

Am gravierendsten zeigt sich der Unterschied beider Polymerisationsverfahren für Metallocen **3**, wo bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C eine Differenz von über 10 °C bei den

Schmelzpunkten der Polymere auftritt. Der Wert der *rrrr*-Pentade liegt hierbei auch um 13 % höher (vgl. Pentadensyndiotaxien).

Daraus ergibt sich eine gute Korrelation zwischen Anteil der *rrrr*-Pentade und den gefundenen Schmelzpunkten.

▪ Molmassen

Tabelle 9 : Vergleich der Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess.

	1		2		3	
T_p [°C]	Masse M_h [kg/mol]	Lösung M_h [kg/mol]	Masse M_h [kg/mol]	Lösung M_h [kg/mol]	Masse M_h [kg/mol]	Lösung M_h [kg/mol]
0	780	800	1375	770	860	340
30	620	500	760	430	430	285
60	280	240	390	210	195	125

Die Molmassen der Polymere zeigen in Abhängigkeit vom eingesetzten Metalloccen z.T. erhebliche Unterschiede. Die geringsten Unterschiede zwischen beiden Polymerisationsverfahren sind für das Metalloccen **1** zu beobachten. **2** weist die größten Molmassenunterschiede auf, in der Masse-Polymerisation werden von T_p = 0 °C – 60 °C Polymere mit wesentlich höheren Molmassen erzielt als beim Verfahren in Lösung. Das gleiche gilt für Katalysator **3**, wobei hier die Unterschiede der Molmassen beider Polymerisationsverfahren gering für die Polymerisationstemperaturen von 30 °C und 60 °C ausgeprägt sind, aber sehr hoch bei T_p = 0 °C mit einer Differenz von 520 kg/mol.

5.3 Einfluß der Monomerkonzentration auf die Mikrostruktur der Polypropene

Wie von Ewen [114, 117], Waymouth [111] u.a. [118, 119] in der Literatur beschrieben ist, wird mit einer erhöhten Monomerkonzentration ein erhöhter Anteil der *rrrr*-Pentade beobachtet. Um dies zu überprüfen, wurde mit den Metallocenen **1**, **2** und **4** die Propenpolymerisationen in Lösung bei 0 °C und einem Propendruck von 3.7 bar durchgeführt, was einer Konzentration von 8.10 mol/l entspricht. Diese liegt damit um den Faktor 5.86 höher als bei den in Kapitel 4.3 beschriebenen Polymerisationen unter Standardbedingungen ([Propen] = 1.38 mol/l).

Diese Versuche sollen für den Vergleich der Verfahren Masse und Lösung mit einbezogen werden.

Im Folgenden werden die ^{13}C NMR-Spektren der Polymere aus dem Versuch in Lösung bei 0 °C bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen miteinander verglichen. Tabelle 10 gibt die Verteilung aller Pentaden an.

Katalysator 1

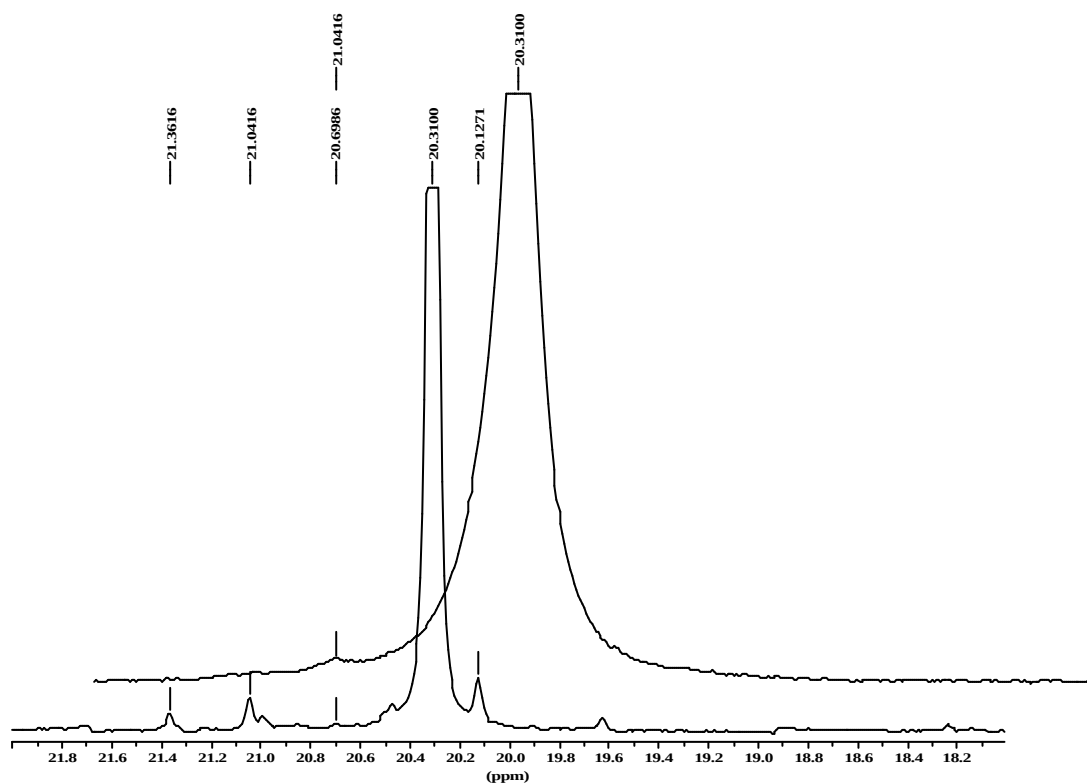


Abb. 5-12 : Vergleich der ^{13}C NMR-Spektren der Polymere hergestellt bei $T_P = 0\text{ °C}$ und 1.38 mol/l (unteres Spektrum) und 8.10 mol/l (oberes Spektrum) für Katalysator **1**.

In Abbildung 5-12 wird eindrucksvoll bewiesen, wie sich die erhöhte Monomerkonzentration auf den Anteil der *rrrr*-Pentade auswirkt. Für den Versuch mit einer Propenkonzentration von 8.10 mol/l wird neben dem Signal der *rrrr*-Pentade nur noch das der *mmrr*-Pentade beobachtet. Das Auftreten der *mm*-Stereofehler kommt durch die in Abbildung 4-4 beschriebenen Typ II Fehler zustande, d.h. durch eine Kettenepimerisierung unter Inversion des stereogenen Kohlenstoffatoms der zuletzt insertierten Einheit oder durch eine enantiofaciale Fehlinsertion. Der Fehler weist eindeutig auf einen *enantiomorphic site control* Mechanismus hin. Für den Versuch mit einer Propenkonzentration von 1.38 mol/l treten neben den *mm*-Stereofehlern (*mmrr*- und *rmmr*-Pentade) auch isolierte *m*-Fehler auf (*mrmm*- und *rrrm*-Pentade). Der Anteil der *m*-Fehler dominiert hierbei (*rrrm* = 2.6 %).

Wie in Abbildung 5-10 gezeigt, kommt das Auftreten von isolierten *m*-Stereofehlern dann zustande, wenn eine Seitenepimerisierung gefolgt von einer Kettenepimerisierung stattgefunden hat. Dies ist eben v.a. dann zu beobachten, wenn eine geringe Monomerkonzentration vorliegt, da dann durch eine Verarmung des Propens am katalytisch aktiven Zentrum solche Vorgänge bevorzugt und schneller ablaufen können. Eine weitere Erklärung wäre eine stereochemische Kontrolle des Kettenendes (*chain end control*), da aber der Versuch mit erhöhter Propenkonzentration bewiesen hat, daß ein *enantiomorphic site control* Mechanismus vorliegt, kann dies also für diese Katalysatorsysteme ausgeschlossen werden.

Katalysator 2

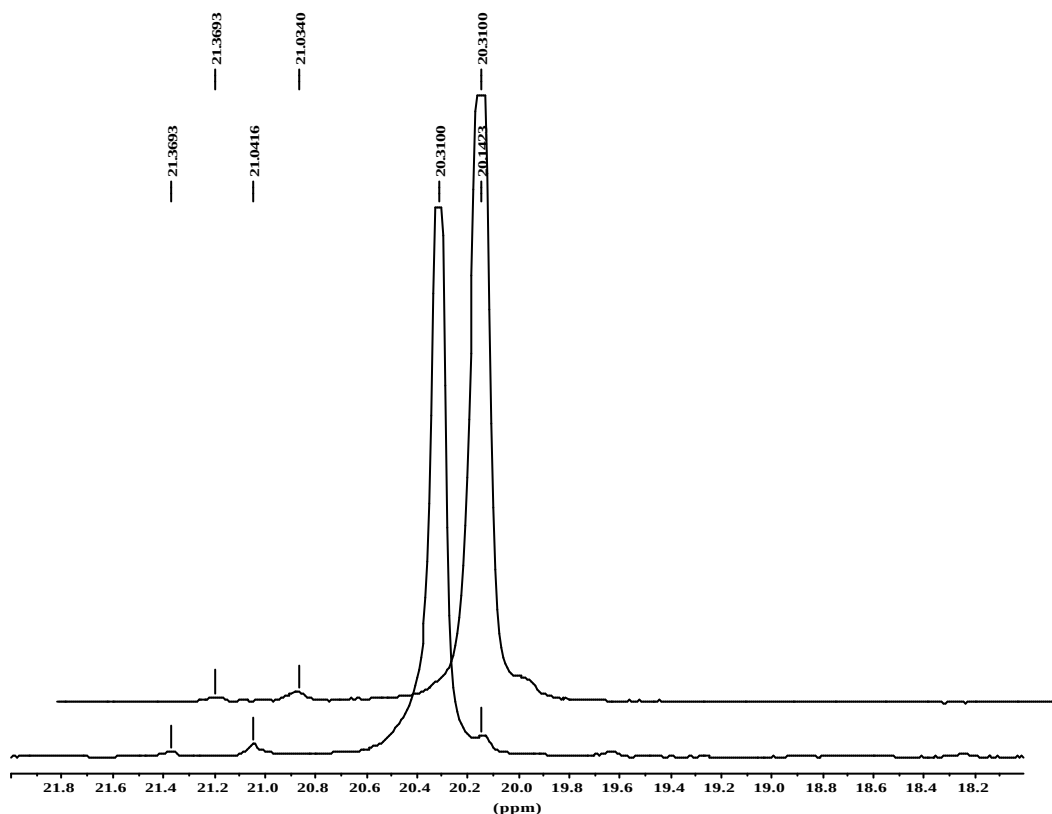


Abb. 5-13 : Vergleich der ^{13}C NMR-Spektren der Polymere hergestellt bei $T_P = 0\text{ }^\circ\text{C}$ und 1.38 mol/l (unteres Spektrum) und 8.10 mol/l (oberes Spektrum) für Katalysator 2.

Für Katalysator 2 wird ein ähnliches Verhalten wie für 1 gefunden. Ausnahme hierbei ist, daß für den Versuch mit 8.10 mol/l bei 2 neben der *mmrr*- noch die *rmmr*-Pentade mit auftritt. D.h. man findet erneut *mm*-Stereofehler, die ebenfalls auf einen *enantiomorphic site control* Mechanismus deuten. Es werden keine isolierten *m*-Stereofehler beobachtet. Diese treten allerdings im Versuch mit 1.38 mol/l auf. Genau wie bei 1 ist die *rrrm*-Pentade zu finden, hier mit einem Anteil von 3.1 %. Daneben findet man noch die *rmmr*- und die *mmrr*-Pentade. Auch hier beweist das NMR-Spektrum, daß die Propeninsertion über die stereochemische Kontrolle des Übergangsmetalls erfolgt.

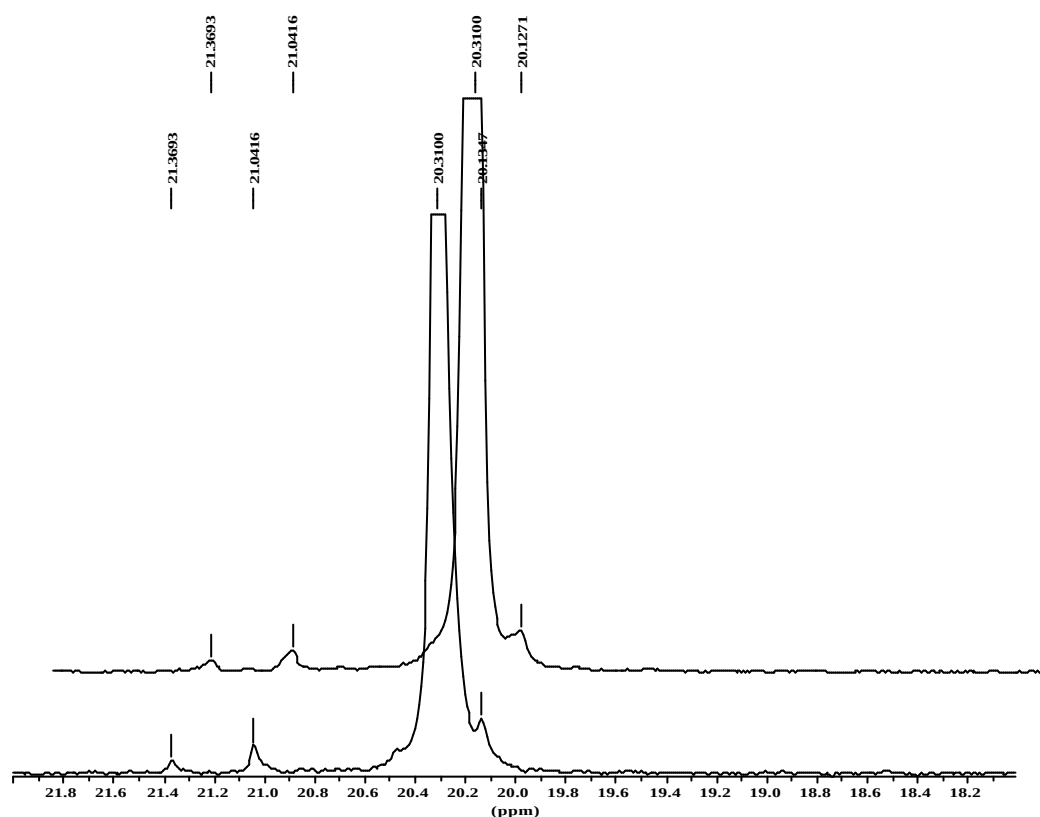
Katalysator 4

Abb. 5-14 : Vergleich der ^{13}C NMR-Spektren der Polymere hergestellt bei $T_P = 0\text{ °C}$ und 1.38 mol/l (unteres Spektrum) und 8.10 mol/l (oberes Spektrum) für Katalysator 4.

Für Katalysator 2 tritt im Falle der Polymerisationen bei hoher Propenkonzentration neben den *mm*-Stereofehlern (*rmmr*-, *mmrr*-Pentade) auch ein Signal bei 20.12 ppm auf, das der *rrrm*-Pentade zugeordnet wird [71]. Dies steht im Gegensatz zu den beiden oben aufgeführten Beispielen, wo keine isolierten *m*-Stereofehler bei dieser Propenkonzentration gefunden werden. Beide Spektren weisen eine nahezu identische prozentuale Verteilung der drei neben der *rrrr*-Pentade auftretenden Pentaden auf und in beiden Fällen wird der gleiche Wert für den *rrrr*-Anteil mit 95 % erhalten. Dies ist im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen etwas überraschend, sollte doch hier auch ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen eines *enantiomorphic site control* Mechanismus vorliegen.

Der Schmelzpunkt für die Polymerisation $[\text{Propen}] = 1.38\text{ mol/l}$ liegt bei 152.5 °C , für $[\text{Propen}] = 8.10\text{ mol/l}$ bei 150.3 °C . Diese Abweichung für eine ähnliche Mikrostruktur kann

auf das Kristallisationsverhalten des Polypropens oder die Sequenzverteilung der Stereofehler entlang der Polymerkette zurückgeführt werden.

Tabelle 10 gibt eine detaillierte Auskunft über die prozentuale Verteilung der einzelnen Pentaden in Abhängigkeit von der Propenkonzentration und dem Katalysator sowie die Schmelzpunkte der Polymere.

Tabelle 10 : Mikrostrukturen des sPP in Abhängigkeit vom Katalysator und der Propenkonzentration.

Propen [mol/l]	Katalysator	T _m [°C]	<i>mmmm</i>	<i>mmmr</i>	<i>rmmr</i>	<i>mmrr</i>	<i>rmrr</i> + <i>mrmm</i>	<i>mrmr</i>	<i>rrrr</i>	<i>rrrm</i>	<i>mrrm</i>
1.38	1	148	0	0	0.7	1.3	0	0.4	94.8	2.6	0
	2	146	0	0	0.6	1.9	0	0	94.3	3.1	0
	4	153	0	0	0.5	1.5	0	0	94.9	3	0
8.10	1	151	0	0	0	2	0	0	97.9	0	0
	2	151	0	0	0.7	1.7	0	0	97.5	0	0
	4	150	0	0	0.6	1.3	0	0	94.9	3.1	0

6. Prozessvergleich der Propenpolymerisation unter Anwendung der Polymerisationsverfahren in Lösung, Masse, Slurry und Gasphase

6.1 Polymerisationsbedingungen und -durchführung

Mit den Katalysatoren 1 und 2 wurde eine umfassende Untersuchung zum Polymerisationsverhalten bei Anwendung vier unterschiedlicher Polymerisationsverfahren durchgeführt. Die Ergebnisse und Durchführung der Polymerisationen in Lösung und Masse von 1 und 2 sind bereits in den Kapiteln 4.3 und 5 beschrieben. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der beiden Verfahren Slurry und Gasphase in die vergleichende Übersicht mit aufgenommen [120].

Tabelle 11 : *Versuchsbedingungen für Propenpolymerisation bei verschiedenen Verfahren.*

Prozess	Polymerisation in	Träger
Lösung	Toluol mit gelöstem Katalysator	-
Slurry	Toluol mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO
Masse	flüssigem Propen mit gelöstem Katalysator	-
Gasphase	NaCl als Rührbett mit geträgertem Katalysator	SiO ₂ /MAO

Die Polymerisationsversuche im Slurry-Prozeß wurden wie die Versuche in Lösung standardmäßig in 200 ml Toluol bei einer Propenkonzentration von 1.38 mol/ durchgeführt. Die Trägerung des Katalysators auf SiO₂/MAO erfolgt *ex-situ*, diese Lösung wird anschließend in den Reaktor zum Start der Polymerisation gegeben.

Die Polymerisationen in der Gasphase erfolgen ebenfalls mit dem auf SiO₂/MAO geträgertem Katalysator (s. Tabelle 11). Der Reaktor für die Gasphasenpolymerisation wird zuvor mit NaCl als Rührbett ausgeheizt, mit TIBA versetzt und nach Zugabe des geträgerten

Katalysators erneut gründlich evakuiert, um das Toluol der Katalysatorstammlösung restlos zu entfernen. Der Start der Polymerisation erfolgt durch Aufpressen des Propens. Für die Versuche ab 15 °C wurde mit einem Propendruck von 6 bar gearbeitet, bei 0 °C mußte dieser herabgesetzt werden, um ein Einkondensieren des Propens zu vermeiden.

Die Al:Zr-Verhältnisse für die entsprechenden Versuche können dem Anhang I entnommen werden.

6.2 Polymerisationsergebnisse Katalysator 1

6.2.1 Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

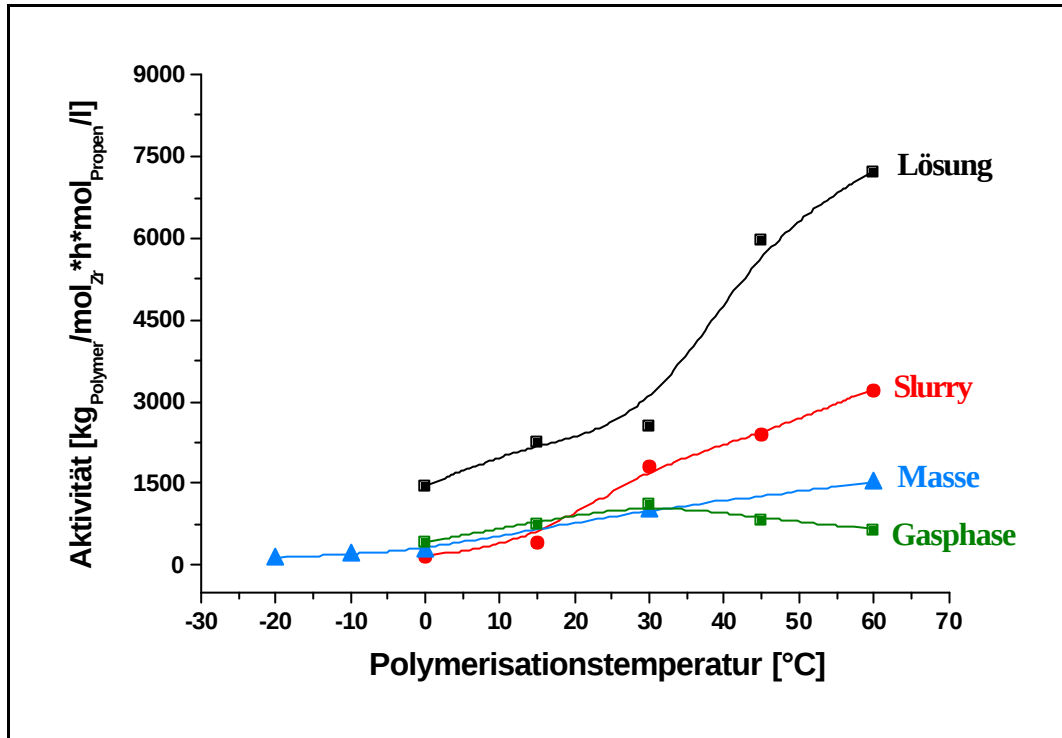


Abb. 6-1 : Aktivitäten von Katalysator 1 in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess und der -temperatur.

Für Katalysator 1 ist über den gesamten Temperaturbereich das Verfahren in Lösung der Prozeß, mit dem die höchsten Aktivitäten erzielt werden. Besonders deutlich werden diese Unterschiede mit zunehmender Polymerisationstemperatur. Bei Polymerisationstemperaturen bis 15 °C sind bei den Verfahren Slurry, Masse und Gasphase kaum Aktivitätsunterschiede festzustellen. Das Verfahren in Slurry hebt sich ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C von diesen beiden Verfahren ab, es ist ein stetiger Aktivitätsanstieg bis 60 °C zu erkennen, wo das Maximum für diesen Prozeß mit 3200 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l] erreicht wird. Das Verfahren in Masse zeigt ebenfalls einen Aktivitätsanstieg mit steigender Polymerisationstemperatur, dieser fällt jedoch im Vergleich zum Slurry-Prozeß geringer aus, das Maximum der Aktivität, welches ebenfalls bei 60 °C erreicht wird, beträgt 1500 [kg_{Polymer}/mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l]. Der Prozeß in der Gasphase weist bis 30 °C ungefähr die Aktivitäten auf, die auch im Slurry- und Masseverfahren erreicht werden, bei höheren Polymerisationstemperaturen sinkt die Aktivität wieder und liegt bei 60 °C mit 640

$[\text{kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{propen}}/\text{l}]$ nur geringfügig über dem Wert für 0 °C. Katalysator **1** zeigt bis zur Polymerisationstemperatur von 30 °C bei der Polymerisation in Lösung einen gleichmäßigen, sanften Anstieg der Aktivität, ab $T_p = 30$ °C erfolgt ein starker Aktivitätsanstieg dessen Maximum bei 60 °C bei 7200 $[\text{kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{propen}}/\text{l}]$ liegt.

Für den Slurryprozeß werden durch die Trägerung auf SiO_2/MAO stets Aktivitätsverluste gegenüber der Polymerisation des ungeträgerten Katalysators in Lösung verzeichnet, jedoch ein Reaktor fouling vermieden und die Kontrolle über die Morphologie der Polymere ist durch Trägerungsprozesse besser kontrollierbar [121].

6.2.2 Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

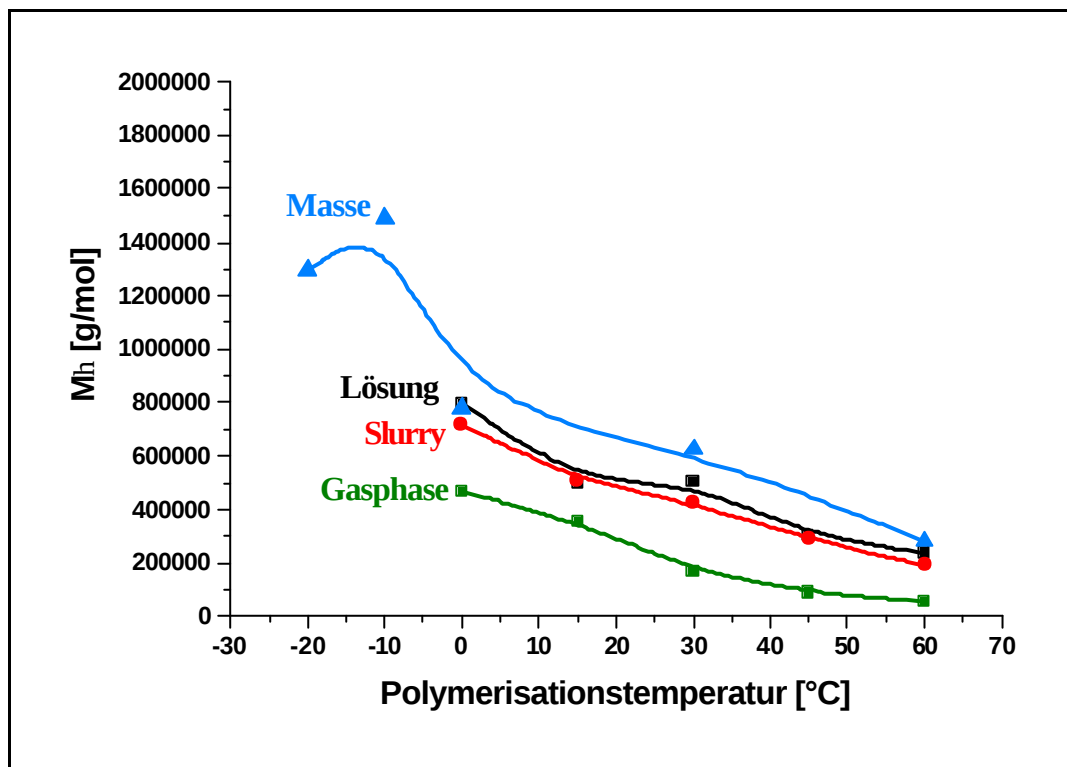


Abb. 6-2 : Molmassen der mit Katalysator **1** erhaltenen Polypropene in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und der –temperatur.

Die Molmassen der erhaltenen Polymere zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Polymerisationsprozeß. Für alle Verfahren läßt sich zunächst festhalten, daß mit steigender Polymerisationstemperatur die Molmasse durch die immer stärker dominierenden β -Wasserstoff-Eliminierungen abnimmt. Von 0 °C ausgehend erfolgt das Absinken der Molmasse der Polymere für die Verfahren Masse, Slurry und Lösung in fast gleichem Maße,

die Kurven verlaufen ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C parallel zueinander, wobei im Masse-Verfahren stets die Polymere mit den höchsten Molmassen erzielt werden. Im Gasphasenprozeß werden im Vergleich zu den anderen Verfahren Polymere relativ niedriger Molmassen erhalten. Der Sprung von $T_p = 0$ °C mit einer Molmasse des Polymeren von 469 kg/mol zu 60 °C mit $M_n = 59$ kg/mol ist aber ähnlich stark wie für das Masseverfahren (0 °C = 775 kg/mol, 60 °C = 280 kg/mol) oder dem Slurryverfahren (0 °C = 715 kg/mol, 60 °C = 192 kg/mol). Die Molmassen der Polypropene bei höheren Polymerisationstemperaturen sind für den Gasphasenprozeß außerhalb des technischen Anwendungsbereiches.

Das Verfahren in Masse liefert die höchsten Molmassen über den gesamten Temperaturbereich, wobei die Differenzen zu den übrigen Verfahren bei niedrigen Polymerisationstemperaturen stärker sind, als bei 45 und 60 °C. Die Masse-Polymerisation liefert allgemein die höchsten Molmassen, dies ist auch in der Literatur beschrieben [25]. Grund hierfür ist, daß durch die Polymerisation ohne Lösungsmittel im flüssigem Monomer quasi keine Verarmung des Monomeren am katalytisch aktiven Zentrum vorliegt und somit Abbruchreaktionen wie die β -Wasserstoff-Eliminierungen seltener ablaufen. Diese machen sich erst bei höheren Polymerisationstemperaturen stärker bemerkbar. Beim Gasphasenprozeß muß berücksichtigt werden, daß die Monomerkonzentration im Vergleich zu den anderen Verfahren mit ca. 0.2 mol/l viel niedriger liegt und somit Abbruchreaktionen in viel größerem Maße ablaufen können als die Koordination und Insertion eines neuen Propenmoleküls.

6.2.3 Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

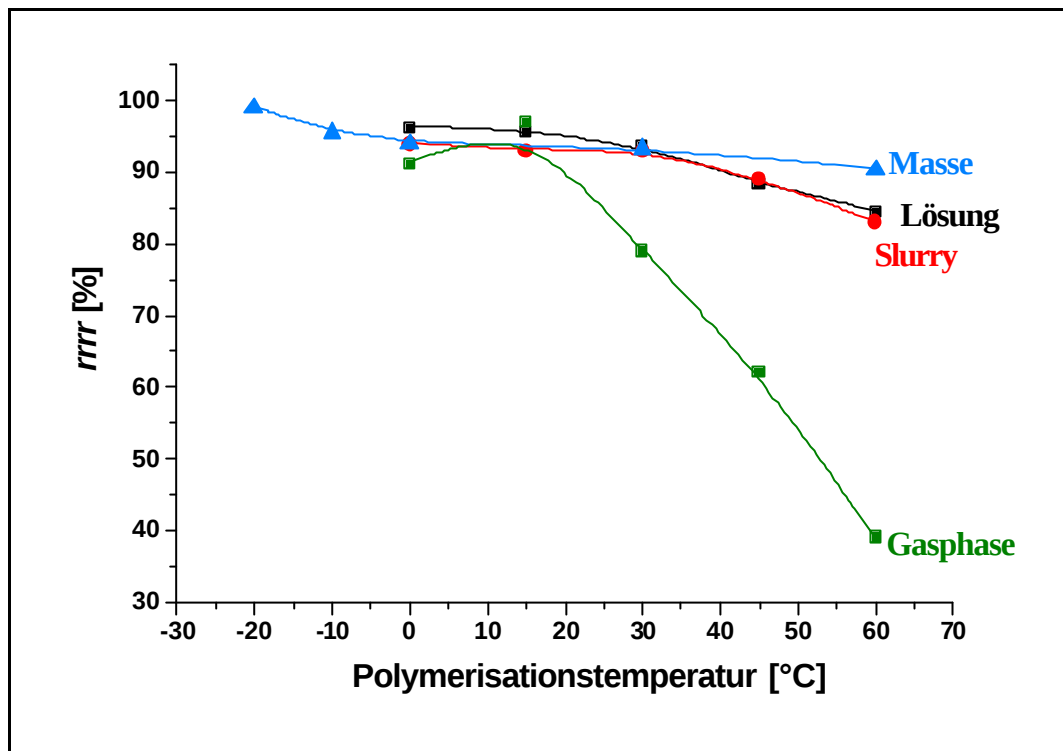


Abb. 6-3 : Abhängigkeit der Mikrostruktur der Polypropene in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und –temperatur.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der Polymere zeigt, daß in allen Verfahren bis zur Polymerisationstemperatur von 15 °C sehr hohe Pentadensyndiotaxien erreicht werden (s. Abbildung 6-3). Die Werte liegen für alle Verfahren bei $T_p = 0$ °C und $T_p = 15$ °C sehr eng beieinander, wobei das Verfahren in Lösung die höchsten *rrrr*-Anteile im Polymer für diese Polymerisationstemperaturen liefert. Die Werte bei $T_p = 0$ °C liegen für das Verfahren in Lösung bei 96 % [*rrrr*], im Masse- und Slurryverfahren bei 93 % *rrrr*-Anteil und 91 % *rrrr*-Anteil für den Gasphasenprozeß. Mit steigenden Polymerisationstemperaturen zeigen die drei erst genannten Verfahren weiterhin sehr gute Werte für den Anteil der *rrrr*-Pentade im Polymer, wobei das Verfahren in Masse ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C mit einem *rrrr*-Anteil von stets 90 % die besten Resultate liefert. Beim Gasphasenprozeß werden ab $T_p = 30$ °C nur noch moderate Pentadensyndiotaxien erreicht, die schon hinunter in die Regionen des entsprechenden Hafnocens in Lösung reichen. Bei $T_p = 60$ °C wird nur noch ein amorphes Polymer erhalten, welches keinen Schmelzpunkt mehr aufweist und einen *rrrr*-Anteil von 39 % besitzt. Auch hier ist zu berücksichtigen, daß der Gasphasenprozeß bei einer

wesentlich geringeren Propenkonzentration durchgeführt wird. In Kapitel 5.4 wurde bereits auf den Einfluß der Monomerkonzentration hinsichtlich der Mikrostruktur hingewiesen.

6.2.4 Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

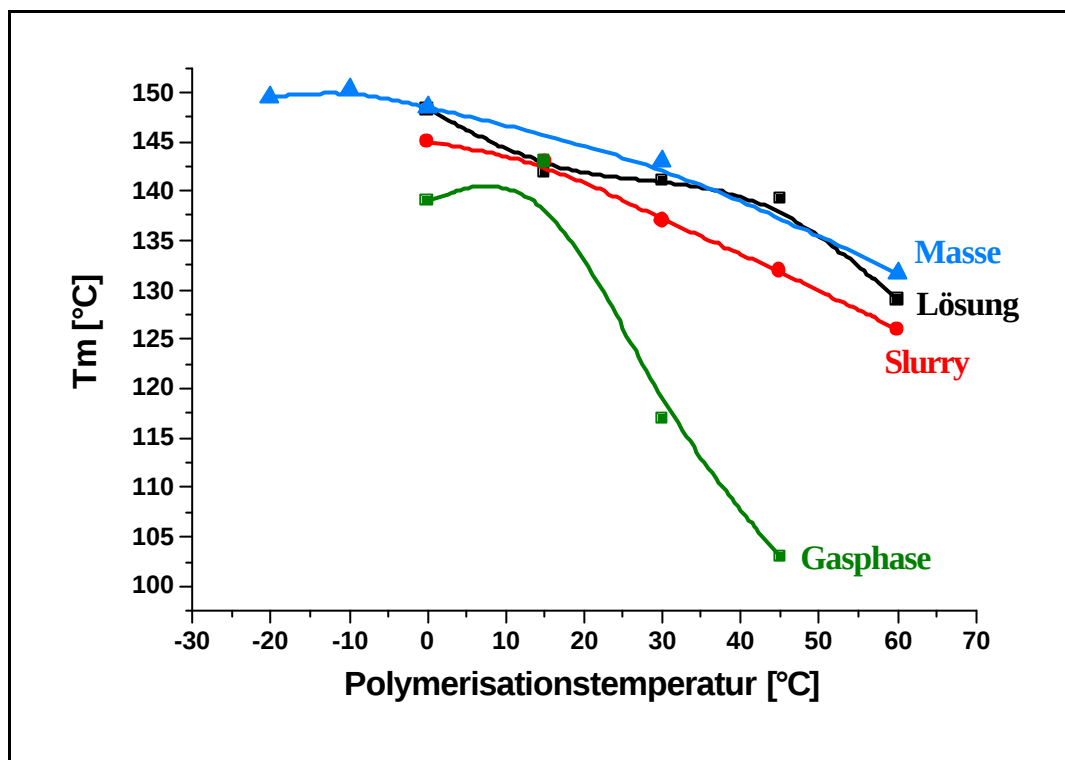


Abb. 6-4 : Abhängigkeit der Schmelzpunkte der Polypropene in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und -temperatur.

Der Verlauf der Schmelzpunkte der Polymere ist dem der Pentadensyndiotaxien sehr ähnlich (s. Abbildung 6-4). Die Verfahren mit hohen Monomerkonzentrationen liefern die höchsten Schmelzpunkte. Demzufolge werden im Gasphasenprozeß erneut die niedrigsten erreicht und in Masse die höchsten Werte. Bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C und 15 °C werden im Gasphasenprozeß jedoch mit 139 °C bzw. 143 °C sehr gute Werte erreicht, was mit einer Pentadensyndiotaxie von 96 % [rrrr] bei $T_p = 15$ °C gut übereinstimmt. Das Verfahren in Masse liefert erwartungsgemäß über den gesamten Temperaturbereich die höchsten Schmelzpunkte, da dort auch die höchsten Werte für die Pentadensyndiotaxien erzielt werden.

Die Verfahren in Lösung und in Slurry produzieren Polymere mit sehr ähnlichen Pentadensyndiotaxien, unterscheiden sich jedoch z.T. deutlich in den Schmelzpunkten der Polymere voneinander. Das Verfahren in Lösung liefert hierbei die höheren Schmelzpunkte, was mit einem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten der Polymere, die aus den unterschiedlichen Prozessen erhalten wurden, erklärbar ist.

6.3 Polymerisationsergebnisse Katalysator 2

6.3.1 Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

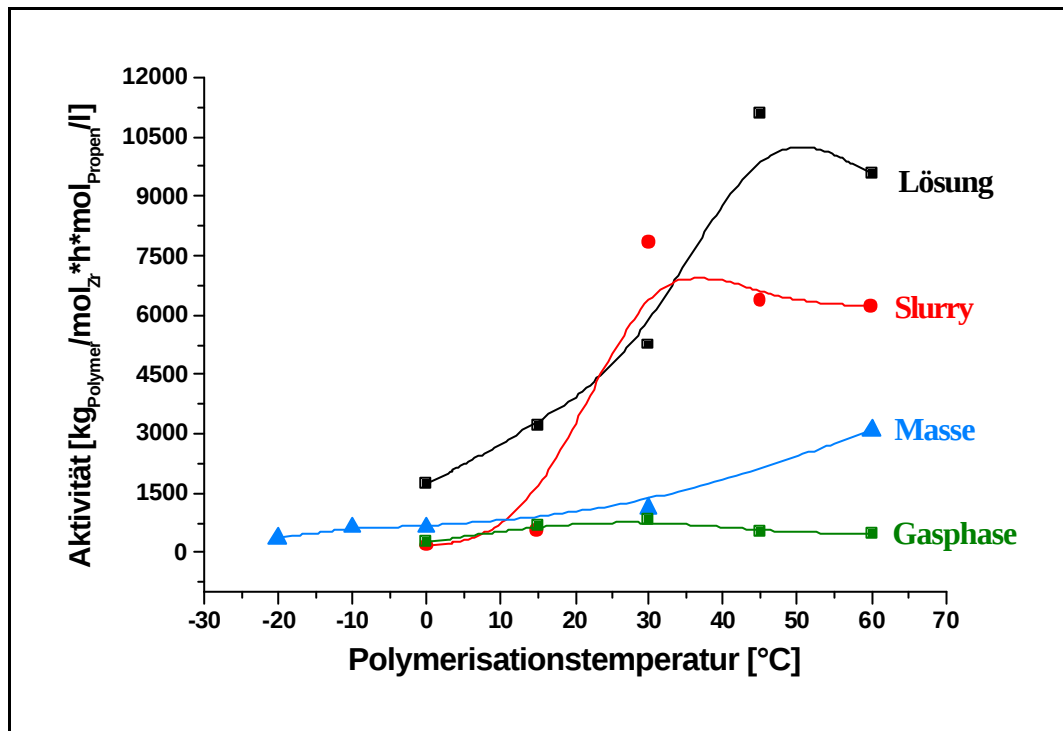


Abb. 6-5 : Abhängigkeit der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und –temperatur von Katalysator 2.

Katalysator 2 liefert über den gesamten Temperaturbereich höhere Werte für die Aktivität als 1. Für die Verfahren Lösung und Slurry wird bei Polymerisationstemperaturen von 45 °C bzw. 30 °C ein Maximum der Aktivität erreicht. Der Verhalten der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren entspricht dem von 1. In Lösung werden die höchsten und in der Gasphase die niedrigsten Aktivitäten erzielt. Erstaunlich hohe Aktivitäten

werden im Slurryprozeß erreicht, welcher bei $T_p = 30\text{ °C}$ mit $7800\text{ [kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}]$ sein Maximum hat und zu 60 °C hin leicht abfällt auf $6200\text{ [kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l}]$, damit aber immer noch doppelt so hoch liegt wie Katalysator **1** bei $T_p = 60\text{ °C}$ im gleichen Verfahren.

Interessanterweise werden bei beiden Verfahren in Lösung mit Katalysator **2** Maxima durchlaufen, was bei **1** nicht der Fall ist. Bei der Massepolymerisation sowie bei der Gasphase sind die Kurvenverläufe dem für **1** sehr ähnlich, d.h. es erfolgt ein sanfter Aktivitätsanstieg mit zunehmender Polymerisationstemperatur, jedoch werden hier im Masseverfahren deutlich höhere Aktivitäten erzielt. Für die Gasphase unterscheiden sich der Werte der Aktivitäten für beide Katalysatoren kaum voneinander.

6.3.2 Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

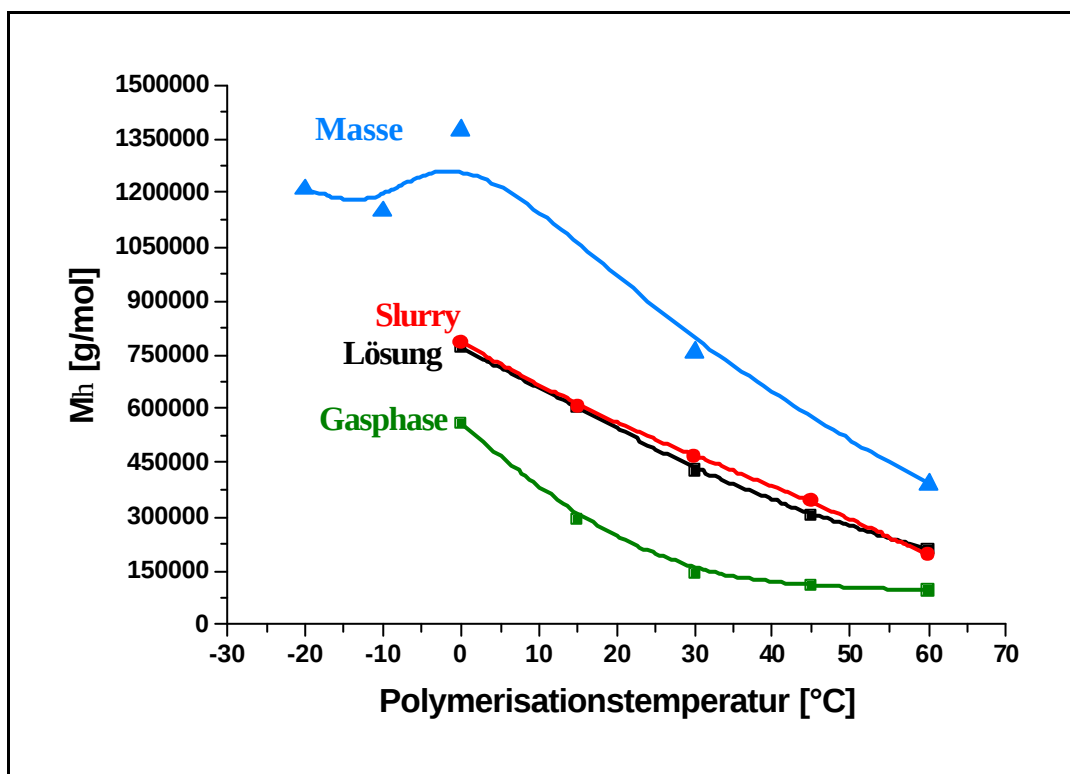


Abb. 6-6 : Abhängigkeit der Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und –temperatur von Katalysator **2**.

Die Molmassen der erhaltenen Polymere zeigen über den gesamten Temperaturbereich wie bei Katalysator **1** die Maximalwerte für die Massepolymerisation und die niedrigsten Werte für die Gasphasenpolymerisation. Wie bei Katalysator **1** verlaufen die Kurven für das

Lösungs- und Slurryverfahren parallel zueinander, wobei hier über den gesamten Temperaturbereich fast identische Werte erzielt werden. Bei niedrigen Polymerisationstemperaturen (0 °C, 15 °C) ragen die Molmassen der in Masse hergestellten Polypropylene deutlich heraus, wo bei $T_p = 0$ °C mit $1.37 \cdot 10^3$ kg/mol (Masse) das Maximum erreicht wird. In der Gasphase werden mit Katalysator 2 Polymere mit höheren Molmassen insbesondere bei niedrigen Polymerisationstemperaturen erhalten als mit Katalysator 1. Der Abfall der Molmassen der Polymere mit steigender Polymerisationstemperatur verläuft exponentiell für Katalysator 2, für 1 dagegen erfolgt ein gleichmäßiges Absinken der Molmasse (vgl. Abbildung 6-2).

6.3.3 Pentadensyndiotaxien in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

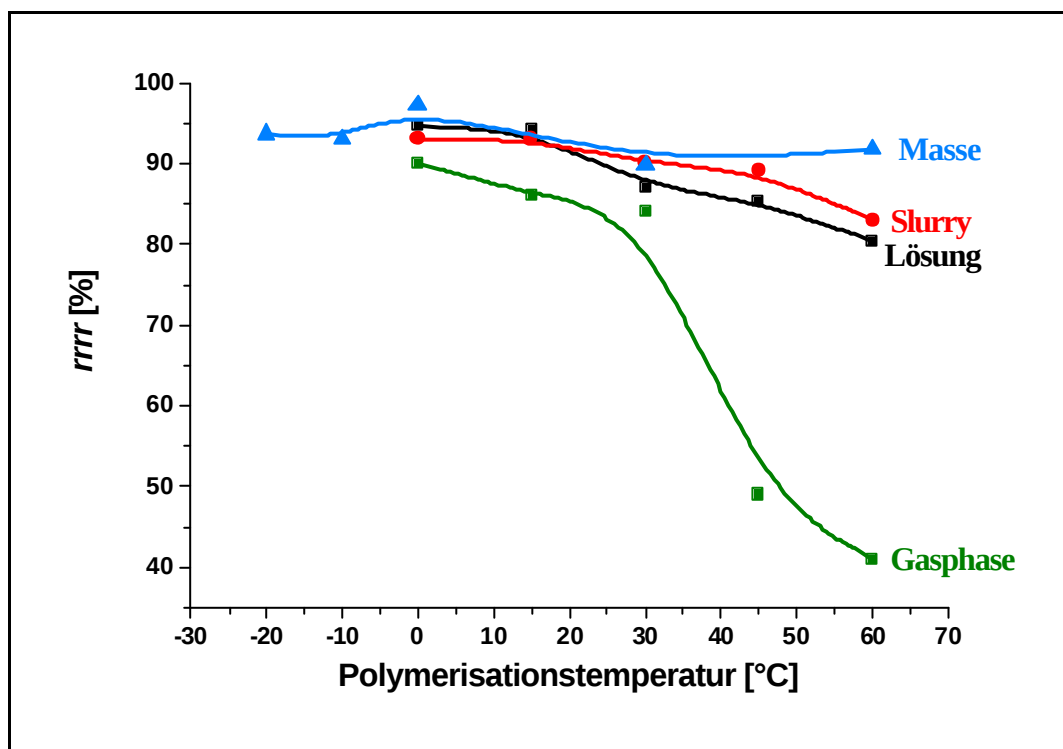


Abb. 6-7 : Mikrostrukturen der Polypropylene in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und –temperatur von Katalysator 2.

Für die Pentadensyndiotaxien findet man den gleichen Verlauf wie für Katalysator 1. Mit 2 werden jedoch mit Ausnahme des Slurryverfahrens stets niedrigere Syndiotaxien erreicht als

mit **1**. Insbesondere in der Gasphase macht sich dieser Unterschied bemerkbar, wo mit Katalysator **2** bei Polymerisationstemperaturen von 45 °C und 60 °C nur noch amorphe Polymere erhalten. Die Pentadensyndiotaxie bei 45 °C geht bereits auf $[rrrr] = 55 \%$ herunter, während mit **1** noch 62 % $[rrrr]$ erzielt wird.

Die Pentadensyndiotaxien für das Slurry- und Lösungsverfahren liegen wie bei **1** dicht beieinander, die Syndiotaxien in Lösung liegen für **1** dabei gut 4-5 % über denen von **2**. Im Gegensatz zu **1** findet man für **2**, daß im Slurryprozeß die Pentadensyndiotaxien bei 45 °C ($[rrrr] = 89 \%$) und 60 °C ($[rrrr] = 83 \%$) über denen in Lösung (45 °C : $[rrrr] = 85.3 \%$, 60 °C : $[rrrr] = 80.3 \%$) liegen.

6.3.4 Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren

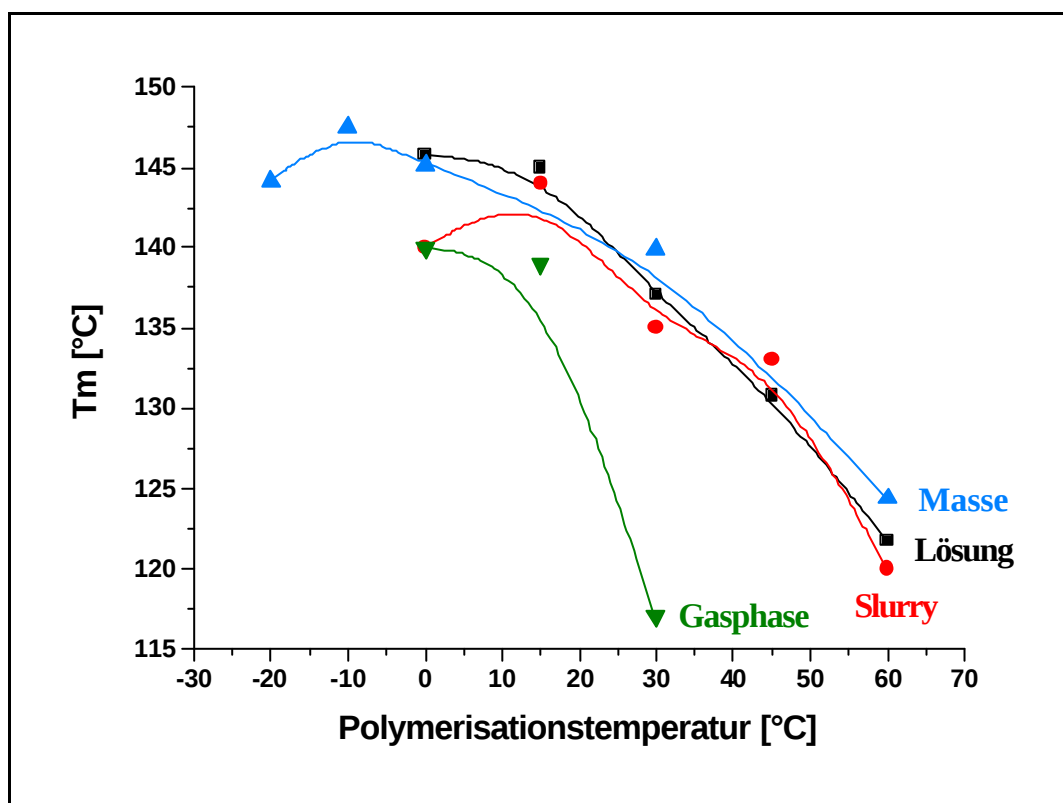


Abb. 6-8 : Schmelzpunkte der Polypropene in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren und -temperatur von Katalysator **2**.

Bei den Schmelzpunkten der Polymere werden von Katalysator **2** durchweg niedrigere Werte als für **1** erhalten unabhängig vom Polymerisationsverfahren. Mit den Verfahren Masse, Lösung und Slurry werden die höchsten Schmelzpunkte erreicht, der Gasphasenprozeß liefert

aufgrund der geringen Pentadensyndiotaxien erwartungsgemäß die niedrigsten Schmelzpunkte. Die Maximalwerte der Schmelzpunkte treten für die Polymere auf, die bei Polymerisationstemperaturen von 0 °C im Verfahren Masse (145 °C) und Lösung (146 °C), im Slurryverfahren wird bei 0 °C ein etwas niedrigerer Wert erreicht (140 °C). Das Maximum im Slurryprozeß liegt für 2 bei 15 °C (144 °C) und einer Pentadensyndiotaxie von 93 % [rrrr].

7. Copolymerisation von Ethen und Propen

Der Begriff Polyethen spiegelt heutzutage nicht nur das reine Homopolymer wieder, sondern schließt eine Reihe auf Polyethen basierender Copolymere mit ein, die eine weite Bandbreite hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften besitzen. Polyethen wird in lineares Polyethen (LPE) und nicht-lineares, verzweigtes Polyethen klassifiziert. Letzteres beinhaltet HDPE, LDPE und Ethen-Copolymere. HDPE enthält weniger als eine Seitenkettenverzweigung pro 200 Kohlenstoffatome in der Hauptkette und besitzt eine relativ hohe Kristallinität. Im Gegensatz dazu hat das LDPE einen erheblichen Anteil von Kurz- und Langkettenverzweigungen entlang der Hauptkette. Bei Ethen-Copolymeren muß zwischen heterogenen und homogenen Copolymeren unterschieden werden. Ethen/Propen-Copolymere werden als homogen bezeichnet, wenn alle Ketten das selbe Comonomer/Monomer-Verhältnis besitzen. Statistisch gesehen sollte also kein Unterschied innerhalb solcher Copolymerketten gefunden werden. Im Gegensatz dazu sind LLDPE und VLDPE heterogen hinsichtlich der intermolekularen Verteilung der Seitenkettenverzweigungen [122, 123].

Neben dem Comonomeranteil hat der Comonomer Typ und die Länge der Seitenkettenverzweigung einen erheblichen Einfluß auf das thermische Verhalten und die Morphologie des Copolymers, da die Länge der Seitenkettenverzweigung bestimmt, ob diese mit in das Kristallgitter eingebaut werden können oder nicht. Bei den kleinen Methylverzweigungen ist es möglich, daß diese in die interstitialen Positionen eingebaut werden können, was allerdings zu Kristalldefekten führt [124, 125]. Die längeren Hexylseitenketten hingegen können nicht mehr in ein Kristall eingebaut werden; noch längere Seitenketten werden ebenfalls nicht in ein Kristall eingebaut, können aber selbst kristallisieren (Seitenkettenkristallisation) [126, 127].

Durch die Entwicklung gezielte, maßgeschneiderte Katalysatoren zu synthetisieren wurde die Möglichkeit eröffnet, die Eigenschaften von Homopolymeren als auch die von Copolymeren zu beeinflussen. Die Katalysatorgeometrie hat dabei einen entscheidenden Einfluß auf die Mikrostruktur der Copolymere. Das Verhalten eines Katalysators bei der Copolymerisation kann mit verschiedenen Modellen charakterisiert werden.

7.1 Copolymerisationsmodelle

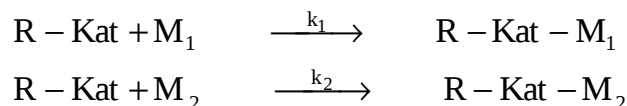
Folgende Faktoren haben einen Einfluß auf das Verhalten eines Katalysators bei einer Copolymerisation :

- die Reaktivität des Katalysators in Bezug auf die beiden Monomere
- die bereits an das Übergangsmetall gebundene Polymerkette
- die Struktur des Ligandengerüsts (Symmetrie)

Die ersten Modelle zur Beschreibung des Verhaltens von Übergangsmetall-Katalysatoren bei der Copolymerisation mit verschiedenen Monomeren wurden für die radikalische Copolymerisation entwickelt und später auf die homogenen Metallocen-Katalysatoren übertragen [128]. Die einzelnen Modelle unterscheiden sich dadurch voneinander, daß bei jedem Modell eine andere Annahme bezüglich des Einflusses der zuletzt insertierten Monomereinheiten zu Grunde liegt.

Markov-Modell nullter Ordnung

Diese erste Copolymerisationsgleichung von Wall [129] wurde unter der Annahme aufgestellt, daß die Insertion der Monomere M_1 und M_2 unabhängig von der zuletzt insertierten Einheit ist. Das Einbauverhältnis der Monomere in das Polymer ist dem Verhältnis der Monomerkonzentrationen direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante entspricht dem Verhältnis der Reaktivitäten der einzelnen Monomere.



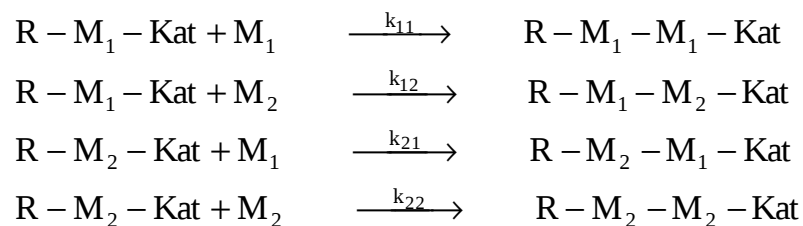
Daraus erhält man durch Umformung :

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \alpha \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}$$

Mit $\alpha = k_2/k_1$.

Markov-Modell erster Ordnung

Mayo und Lewis haben das erste Modell erweitert, indem sie den Einfluß der zuletzt insertierten Einheit in die Polymerkette berücksichtigen. Somit kann unter Vernachlässigung von Start- und Abbruchreaktionen die Copolymerisation durch vier einzelne Insertionsschritte der beiden Monomere beschrieben werden, wobei jeweils die letzte Monomereinheit die nächste Insertion beeinflusst [130].



Durch die Anwendung der Bodensteinschen Stationaritätsbedingung,

$$d[R-M_1-Kat]/dt = 0 \quad \text{und} \quad d[R-M_2-Kat]/dt = 0$$

kann aus diesem Schema die Mayo-Lewis-Gleichung abgeleitet werden :

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_1]} \cdot \frac{r_2 \cdot ([M_2]/[M_1]) + 1}{([M_2]/[M_1]) + r_1}$$

r_1 und r_2 sind die Copolymerisationsparameter, die wie folgt definiert sind :

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 geben die Beziehung an, ob in die Polymerkette wieder das gleiche Monomer inseriert wird, das als letztes eingebaut wurde im Verhältnis zum entsprechendem „fremden“ Comonomer.

Beim Markov-Modell erster Ordnung beeinflusst das letzte Monomer am Kettenende die Reaktivität für die nächste Insertion. Die Mayo-Lewis-Gleichung beschreibt die Zusammensetzung des Copolymers als Funktion der Ausgangszusammensetzung der Monomere zu Polymerisationsbeginn und der Copolymerisationsparameter. Ein Maß für den Aufbau des Copolymers bzw. der Sequenzlängenverteilung sind die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sowie deren Produkt $r_1 \cdot r_2$. Die Größe der Copolymerisationsparameter bestimmt die Zusammensetzung des Copolymers, d.h. die Sequenzlängenverteilung und somit die Mikrostruktur.

Ist $r_1 \cdot r_2 = 0$, so ist mindestens ein Copolymerisationsparameter gleich Null, d.h. daß die wachsende Polymerkette mit dem einem Monomer (z.B. Ethen) am Kettenende nur das andere Monomer (z.B. Propen) anlagert, so daß ein alternierendes Polymer entsteht.

Ist $r_1 \cdot r_2 < 1$, spricht man von einer statistischen Copolymerisation, bei $r_1 \cdot r_2 = 1$ von einer idealen Copolymerisation, da dann die relative Insertion der Monomere M_1 und M_2 unabhängig von der Natur der zuletzt inserierten Einheit am Kettenende der Polymerkette ist. Dann ist $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ [131].

Bei $r_1 \cdot r_2 > 1$ handelt es sich um eine Block-Copolymerisation, d.h. es entstehen lange Sequenzen aus nur einem der beiden Monomere.

Die Sequenzverteilung läßt sich bei Kenntnis der Ausgangszusammensetzung der beiden Monomere Ethen und Propen und der Copolymerisationsparameter berechnen. Dazu werden Reaktionswahrscheinlichkeiten (P_{ij}) definiert, die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Insertion des Monomeren j an eine Polymerkette mit dem Monomer i als Endeinheit ist.

Für P_{11} gilt beispielsweise :

$$P_{11} = \frac{k_{11}[\text{R} - \text{M}_1 - \text{Kat}] \cdot [\text{M}_1]}{k_{11}[\text{R} - \text{M}_1 - \text{Kat}] \cdot [\text{M}_1] + k_{12}[\text{R} - \text{M}_1 - \text{Kat}] \cdot [\text{M}_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [\text{M}_2]/[\text{M}_1]}$$

Analog ergeben sich die Gleichungen für P_{12} , P_{21} und P_{22} . Für die Wahrscheinlichkeiten gilt :

$$P_{11} + P_{12} = 1 \qquad P_{21} + P_{22} = 1$$

Der Anteil der Sequenzen von M_1 und M_2 im Copolymer läßt sich ebenfalls durch Reaktionswahrscheinlichkeiten angeben :

$$P_1 = P_1 \cdot P_{11} + P_2 \cdot P_{21} \quad P_2 = P_1 \cdot P_{12} + P_2 \cdot P_{22}$$

Aufgelöst nach P_1 bzw. P_2 ergibt sich :

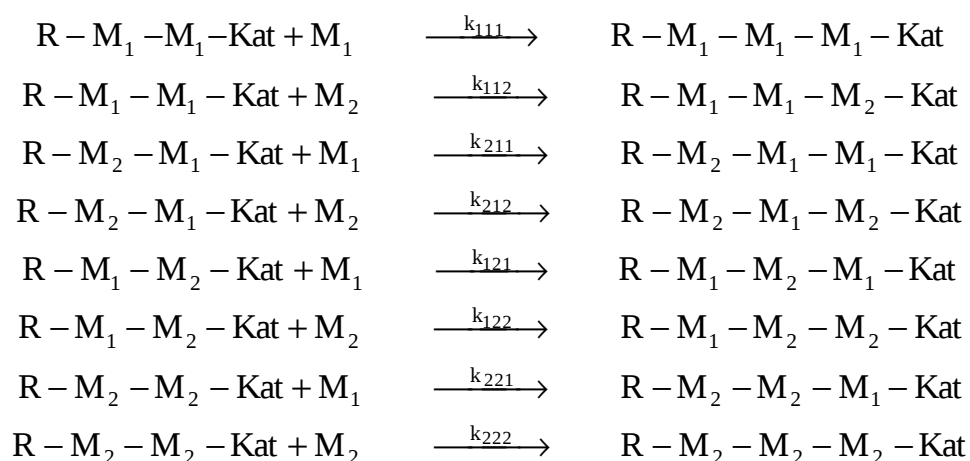
$$P_1 = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}} \quad P_2 = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}}$$

Somit können alle Sequenzverteilungen, z.B. die Triadenverteilungen berechnet werden. Als Beispiel sei dies für die $M_1M_1M_1$ -Triade demonstriert :

$$M_1M_1M_1 = P_1 P_{11} P_{11} = [P_{21}(1-P_{21})^2]/[P_{12}+P_{21}].$$

Markov-Modell zweiter Ordnung

Den Einfluß der letzten beiden insertierten Monomereinheiten wird durch die Erweiterung des Markov-Modells erster Ordnung berücksichtigt, den Merz, Alfrey und Goldfinger formuliert haben [132]. Die Copolymerisation wird nun durch acht einzelne Schritte der Reaktionen der vier möglichen Kettenenden mit den beiden Monomeren zusammengefaßt. Für dieses penultimate Modell ergibt sich folgendes kinetisches Schema :



Mit $r_{11} = k_{111}/k_{112}$, $r_{21} = k_{211}/k_{212}$, $r_{22} = k_{222}/k_{221}$ und $r_{12} = k_{122}/k_{121}$ ergibt sich daraus die folgende Copolymerisationsgleichung :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_{21} \cdot x \cdot (1 + r_{11} \cdot x) / (1 + r_{21} \cdot x)}{1 + (r_{12}/x) \cdot (1 + r_{22}/x) / (1 + r_{12}/x)}$$

$$\text{mit } x = [M_1]/[M_2]$$

Wie beim Markov-Modell erster Ordnung lassen sich Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ijk} definieren, die die Anlagerung des Monomeren k an eine Polymerkette mit den Monomeren ij als Endeinheit angeben. Für P_{121} beispielsweise gilt :

$$\begin{aligned} P_{121} &= \frac{k_{121} \cdot [R - M_1 - M_2 - Kat] \cdot [M_1]}{k_{121} \cdot [R - M_1 - M_2 - Kat] + k_{122} \cdot [R - M_1 - M_2 - Kat] \cdot [M_2]} \\ &= \frac{1}{1 + r_{12} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} \end{aligned}$$

Es gilt für die Reaktionswahrscheinlichkeiten :

$$P_{111} + P_{112} = 1, P_{222} + P_{221} = 1, P_{122} + P_{121} = 1 \text{ and } P_{211} + P_{212} = 1$$

Die Berechnung der Triadenverteilung erfolgt dann analog wie beim Markov-Modell erster Ordnung :

$$\begin{aligned} M_1M_1M_1 &= {}^1P_{11} \cdot P_{111} \\ M_1M_1M_2 + M_2M_1M_1 &= 2 \cdot {}^1P_{11} \cdot P_{121} \\ M_2M_1M_2 &= P_{21} \cdot P_{212} \\ M_2M_2M_2 &= P_{22} \cdot P_{222} \\ M_2M_2M_1 + M_1M_2M_2 &= 2 \cdot P_{22} \cdot P_{221} \\ M_1M_2M_1 &= P_{12} \cdot P_{121} \end{aligned}$$

Es gibt neben den drei beschriebenen Markov-Modellen auch noch das Markov-Modell dritter Ordnung, welches den Einfluß der letzten drei Monomereinheiten auf den Wachstumsschritt der Polymerkette berücksichtigt. Dieses Modell wird aber wegen seiner großen Anzahl an Parametern quasi kaum angewendet. Für die Beschreibung der homogenen Ziegler-Katalysatoren werden am häufigsten die Markov-Modelle erster und zweiter Ordnung herangezogen.

7.1.1 ^{13}C NMR-Auswertung von Copolymerspektren

Die Auswertung von Ethen/ α -Olefin-Copolymeren ist ausführlich in der Literatur beschrieben, so daß es möglich ist, die einzelnen Signale in einem Spektrum zuzuordnen [133-138].

Die mit am häufigsten angewendeten Methoden zur Auswertung von Ethen/Propen-Copolymeren gehen auf Randall und Cheng zurück. Beide Methoden unterscheiden sich grundlegend voneinander.

Bei dem Verfahren nach Randall läßt sich eine komplette Triadenverteilung angeben, wenn man die aus den Spektren erhaltenen Informationen mit den notwendigen Beziehungen zwischen den einzelnen n-Aden kombiniert. Dazu schlägt Randall eine Aufteilung des ^{13}C NMR-Spektrums für Ethen/Propen-Copolymere in insgesamt acht verschiedene Spektrale Regionen A-H vor [133]. Zu den einzelnen Integralbereichen tragen eine unterschiedliche Anzahl an Triaden bei. Durch eine geeignete Kombination der verschiedenen Integraldaten wird eine komplette Triadenverteilung erhalten (s. Tabelle 12).

Da einige Peaks jedoch eine Tetraden- oder Pentaden-Sensitivität aufweisen, kann eine komplette n-aden Verteilung aber weder auf Pentaden- oder Tetraden- noch auf Triadenniveau direkt bestimmt werden. Da diese n-Aden aber durch bestimmte Zusammenhänge miteinander verknüpft sind, ist es möglich, durch Kombination spezifischer Signale eine vollständige Triadenverteilung aus gut aufgelösten Regionen des Spektrums zu erhalten

Tabelle 12 : *Integrationsbereiche für die ^{13}C NMR-Auswertung von Ethen/Propen-Copolymeren nach Randall [133-136].*

Integrationsbereich T_x	Integrationsbereich im Spektrum [ppm]	Zusammenhang zwischen Integrationsbereich und Triaden
T_A	45.0 – 48.0	$k(\text{PPP} + 0,5 \cdot (\text{PPE} + \text{EPP}))$
T_B	36.0 – 39.0	$k(\text{PEP} + 0,5 \cdot (\text{EEP} + \text{PEE}) + \text{EPE} + 0,5 \cdot (\text{PPE} + \text{EPP}))$
T_C	33.3	$k(\text{EPE})$
T_D	29.1 – 31.5	$k(2 \cdot \text{EEE} + (\text{PPE} + \text{EPP}) + 0,5 \cdot (\text{EEP} + \text{PEE}))$
T_E	28.0 – 29.5	$k(\text{PPP})$
T_F	27.0 – 28.0	$k(\text{EEP} + \text{PEE})$
T_G	24.0 – 25.0	$k(\text{PEP})$
T_H	19.0 – 22.0	$k(\text{PPP} + (\text{PPE} + \text{EPP}) + \text{EPE})$

Bei der Methode von Cheng [138] werden alle im ^{13}C NMR-Spektrum auftretenden Peaks einzeln integriert. Es wird nach dem Monte-Carlo-Prinzip aus zunächst frei gewählten Reaktionswahrscheinlichkeiten eine Polymerkette aufgebaut und von dieser das ^{13}C NMR-Spektrum simuliert. Das so erhaltene Spektrum wird mit dem experimentellen Spektrum verglichen und durch Veränderung der anfangs gewählten Reaktionswahrscheinlichkeiten so lange optimiert, bis die geringste Differenz zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum erhalten wird. Da bei Ethen/Propen-Copolymeren häufig Signale überlappen, ist der Erfolg dieser Methode auch entscheidend von der Qualität der NMR-Spektren abhängig.

In dieser Arbeit wurde der Propeneinbau nach der Methode von Randall bestimmt. Der Propengehalt der Copolymere resultiert hierbei aus der Summe der drei Propen zentrierten Triaden.

7.1.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Die in dieser Arbeit ermittelten Copolymerisationsparameter wurden in Zusammenarbeit mit V. Mathot und F. G. Karssen (Dutch Polymer Institute, Eindhoven) ermittelt [139]. Sie haben eine Methode entwickelt, mit der die ^{13}C NMR-Spektren von Copolymeren simuliert werden können. Von diesen simulierten Spektren werden die einzelnen Peak-Integrale mit dem experimentellem Spektrum verglichen und durch Eingabe der entsprechenden Parameter (s. Tabelle 14) so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung vorliegt.

Im Unterschied zur Methode nach Randall werden für die Simulation der ^{13}C NMR-Spektren von Ethen/Propen-Copolymeren von Mathot et al. keine Triadenkorrelationen benötigt. Ziel ist es, einen möglichst großen Informationsgehalt aus den in dem Spektrum vorhandenen Signalen zu bekommen und daraus den Gesamtaufbau des Copolymers zu berechnen. Daher erfolgt eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Signale des Copolymerspektrums, was zu einer neuen Einteilung in verschiedene Integralbereiche führt (s. Tabelle 13). Limitierend wirkt sich dabei stets aus, daß es z.T. nicht möglich ist, eine exakte Zuordnung für bestimmte Signale im Spektrum zu treffen. Beispielsweise könnten die Peaks in der Region von 45-48 ppm separiert integriert werden, eine eindeutige Zuordnung welchem Inkrement der Polymerkette welches Signal im ^{13}C NMR-Spektrum dieser Region entspricht, ist aber nicht möglich. Daher muß dieser Bereich (45-48 ppm = $\text{S}\alpha\alpha$) als ganzes integriert werden. Nur dort, wo eine zweifelsfreie Zuordnung möglich ist, wird diese auch durchgeführt.

Tabelle 13 : *Einteilung des ^{13}C NMR-Spektrums in ausgewählte Regionen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Mathot und Karssenbergh [127].*

Integrationsbereich	NMR-Region [ppm]
$\text{S}\alpha\alpha$	45-48
$\text{S}\alpha\gamma$	37-39.5
$\text{T}\delta\delta$	32.5-34
$\text{T}\beta\delta + \text{S}\gamma\gamma + \text{S}\gamma\delta + \text{S}\delta\delta$	29.5-31.5
$\text{T}\beta\beta$	27.9-29
$\text{S}\beta\delta$	26.5-27.9
$\text{S}\beta\beta$	24-25.5
P	19.5-22

Die Terminologie S, T und P ist in Anlehnung an die Arbeiten von Carman [137] getroffen worden. S kennzeichnet ein sekundäres Kohlenstoffatom (Methylenkohlenstoff), T ein tertiäres Kohlenstoffatom (Methinkohlenstoff) und P ein primäres Kohlenstoffatom (Methylkohlenstoff). Die griechischen Indizes geben die Position des nächsten tertiären Kohlenstoffatoms an (s. Abbildung 7-1).

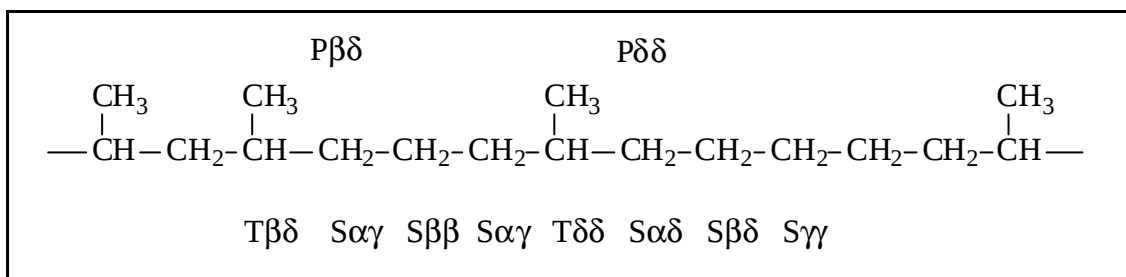


Abb. 7-1: Klassifizierung der primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatome in einem Ethen/Propen-Copolymer.

Die Berechnung eines ^{13}C NMR-Spektrums eines Ethen/Propen-Copolymers erfolgt durch die Eingabe der bekannten und unbekannten Parameter (s. Tabelle 14).

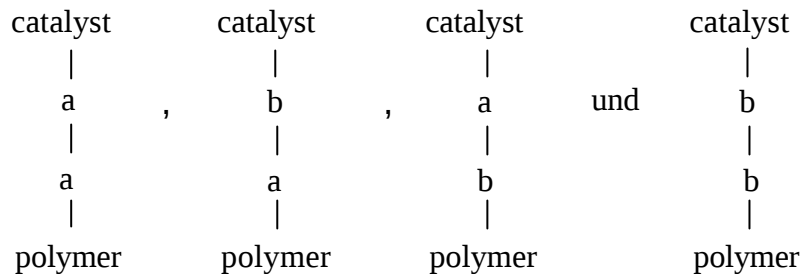
Tabelle 14: Benötigte Parameter zur Simulation eines Ethen/Propen-Copolymerspektrums.

bekannte Parameter	unbekannte Parameter
- Ethen/Propen-Verhältnis im Ansatz ($F = [\text{E}]/[\text{P}]$) - Integrale der NMR-Peaks bzw. Peak-Regionen - Molenbrüche (x_{EE}, x_{EP}, x_{PE}, x_{PP}) - Reaktionswahrscheinlichkeiten (P)	- Copolymerisationsparameter (r_{EE}, r_{EP}, r_{PE}, r_{PP}) - Scale Faktor (S), für eine sinnvolle Skalierung des NMR-Spektrums - Ethen/Propen-Verhältnis im Ansatz ($F = [\text{E}]/[\text{P}]$)

Die Tatsache, daß das Ethen/Propen-Verhältnis im Reaktionsansatz sowohl als unbekannter als auch als bekannter Parameter in die Berechnung mit einfließt hat den Grund, daß einerseits die Ausgangskonzentrationen nicht vollständig festgelegt werden sollen, daher die Variable $[\text{E}]/[\text{P}]$. Andererseits soll nicht zu weit ab vom experimentellem Ausgangswert gerechnet werden, weshalb $[\text{E}]/[\text{P}]$ auch als bekannte Größe mit eingeht. In geringem Maße kann also von der Ausgangskonzentration abgewichen werden, bei zu großen Abweichungen drückt sich dies in der Fehlerquadratsumme aus.

Diese Erläuterung wird exemplarisch für eine Copolymerisationsreihe mit Katalysator 2 demonstriert.

Ausgangspunkt ist das Markov-Modell 2. Ordnung, d.h. die Wahrscheinlichkeit, das ein Monmer m in die Polymerkette eingebaut wird, hängt von den beiden zuletzt insertierten Monmeren i und j ab :



Für die Reaktionswahrscheinlichkeiten (P) kann folgendes Schema aufgestellt werden (Abb. 7-2) :

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{pmatrix} P_{aaa} & P_{aab} \\ P_{aba} & P_{abb} \end{pmatrix} & \xleftrightarrow{F = \frac{[a]}{[b]}} & \begin{pmatrix} r_{aaa} & r_{aab} \\ r_{aba} & r_{abb} \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} P_{baa} & P_{bab} \\ P_{bba} & P_{bbb} \end{pmatrix} & \longleftrightarrow & \begin{pmatrix} r_{baa} & r_{bab} \\ r_{bba} & r_{bbb} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$i, j, m \in \{a, b\}$

Reaktivitäten

$$P_{ijm} \equiv \frac{u_{ijm}}{\sum_{m=a}^b u_{ijm}} \qquad u_{ijm} = k_{ijm} [ij^*][m] \qquad r_{ijm} = \frac{k_{ijj}}{k_{ijm}}$$

Abb. : 7-2 : Ansatz für die Berechnung der Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von den Reaktionswahrscheinlichkeiten und dem Verhältnis der Monomere a und b im Ansatz.

Für jeden Insertionsschritt existiert eine Wahrscheinlichkeit P . Die Wahrscheinlichkeit einer Insertion eines Ethens in eine Polymerkette, in der die letzten beiden Einheiten ebenfalls Ethenbausteine sind, ist P_{aaa} . Die Reaktivitätskonstante für diesen Schritt ist r_{aaa} . Dies lässt sich

für alle acht Schritte der Reaktionen der vier möglichen Kettenenden aufstellen. F ist das Verhältnis von Ethen zu Propen im Ansatz, allgemein der Monomere a und b .

In Tabelle 15 sind die experimentellen Bedingungen einer Ethen/Propen-Copolymerisation sowie die analytischen Daten der Copolymere angegeben. Die Größe, der hierbei das Augenmerk für eine Modellierung der Copolymerspektren gilt, ist das Verhältnis der beiden Monomere im Ansatz ($F = [E]/[P]$).

Tabelle 15: *Daten der Copolymerisation von Ethen mit Propen mit Katalysator 2. Die Konzentrationen von Ethen und Propen beziehen sich auf den Reaktionsansatz.*

Versuch	AH 203	AH 204	AH 205	AH 207	AH 218	AH 208
Ethen [mol/l]	0.8	0.6	0.4	0.1	0.05	0.02
Propen [mol/l]	0.2	0.4	0.6	0.9	0.95	0.98
Propen im Polymer [mol-%]	9.8	20.4	31.3	68.7	79.9	91.3
M_n [kg/mol]	160.9	144	117.2	104.5	137	219.8

Mit den vorliegenden Daten und dem oben aufgeführten Schema gehen als unbekannte Parameter das Molverhältnis von Propen und Ethen im Ansatz sowie die Reaktivitätsverhältnisse ein. Als bekannte Größen sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Insertion eines Monomers, z.B. Ethen, an ein Kettenende, an dem bereits eine Ethen-Ethen-Verknüpfung vorliegt (als x_{EE} bezeichnet) definiert.

Dies geschieht analog für die beiden anderen möglichen Fälle (s. Abbildung 7-3) :

$$x_{EE} = x_{EE} \cdot P(EEE) + x_{PE} \cdot P(PEE)$$

$$x_{EP} = x_{EE} \cdot P(EEP) + x_{EE} \cdot P(PEP) = x_{PE} = x_{EP} \cdot P(EPE) + x_{PP} \cdot P(PPE)$$

$$x_{PP} = x_{EP} \cdot P(EPP) + x_{PP} \cdot P(PPP)$$

Reaktivitätsverhältnisse						*
r_{aa}, r_{ab}, r_{ba} und r_{bb}						
Ansatzgröße	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6 *
Reaktionswahr- scheinlichkeiten	Paaa	Paaa	Paaa	Paaa	Paaa	Paaa
	Paab	Paab	Paab	Paab	Paab	Paab
	Paba	Paba	Paba	Paba	Paba	Paba
	Pabb	Pabb	Pabb	Pabb	Pabb	Pabb
	Pbaa	Pbaa	Pbaa	Pbaa	Pbaa	Pbaa
	Pbab	Pbab	Pbab	Pbab	Pbab	Pbab
	Pbba	Pbba	Pbba	Pbba	Pbba	Pbba
	Pbbb	Pbbb	Pbbb	Pbbb	Pbbb	Pbbb
Molanteile	xaa	xaa	xaa	xaa	xaa	xaa
	xab	xab	xab	xab	xab	xab
	xba	xba	xba	xba	xba	xba
	xbb	xbb	xbb	xbb	xbb	xbb
	xa	xa	xa	xa	xa	xa
	xb	xb	xb	xb	xb	xb
* unbekannte Parameter						

Abb. 7-3 : 1. Übersicht über die Parameter für die Berechnung eines Ethen/Propen ^{13}C NMR-Spektrums.

Berücksichtigt werden müssen auch der sog. Scale Faktor (S), sowie eine Vorgabe, welche Integrationsbereiche in die Spektrensimulation mit eingehen. Daraus ergibt sich das folgende Schema (Abbildung 7-4) :

Reaktionswahr- scheinlichkeiten	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb	Paaa Paab Paba Pabb Pbaa Pbab Pbba Pbbb
Molenbruch	xaa xab xba xbb	xaa xab xba xbb	xaa xab xba xbb	xaa xab xba xbb	xaa xab xba xbb	xaa xab xba xbb
Scale Faktor	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6^*
NMR Integrale	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$	$\gamma\alpha S\alpha\gamma$ $\delta\dot{\tau}\delta$ $\beta\dot{\tau}\delta$

* unbekannte Parameter

Abb. 7-4 : Der zweite Satz an Parametern für die ^{13}C NMR-Spektrensimulation. Hier geht die korrekte Skalierung des Spektrums (Scale Faktor) als unbekannte Größe sowie die vorgegebenen Integralbereiche (bekannter Parameter) ein.

Exemplarisch sei das ^{13}C NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymeren vorgestellt (Abbildung 7-5), in welchem der Integralbereich $\alpha S\gamma$, $\gamma\alpha S\gamma$, $\alpha S\delta$ und $\gamma\alpha S\delta$ detaillierter betrachtet wird (NMR-Bereich 37-39.5 ppm).

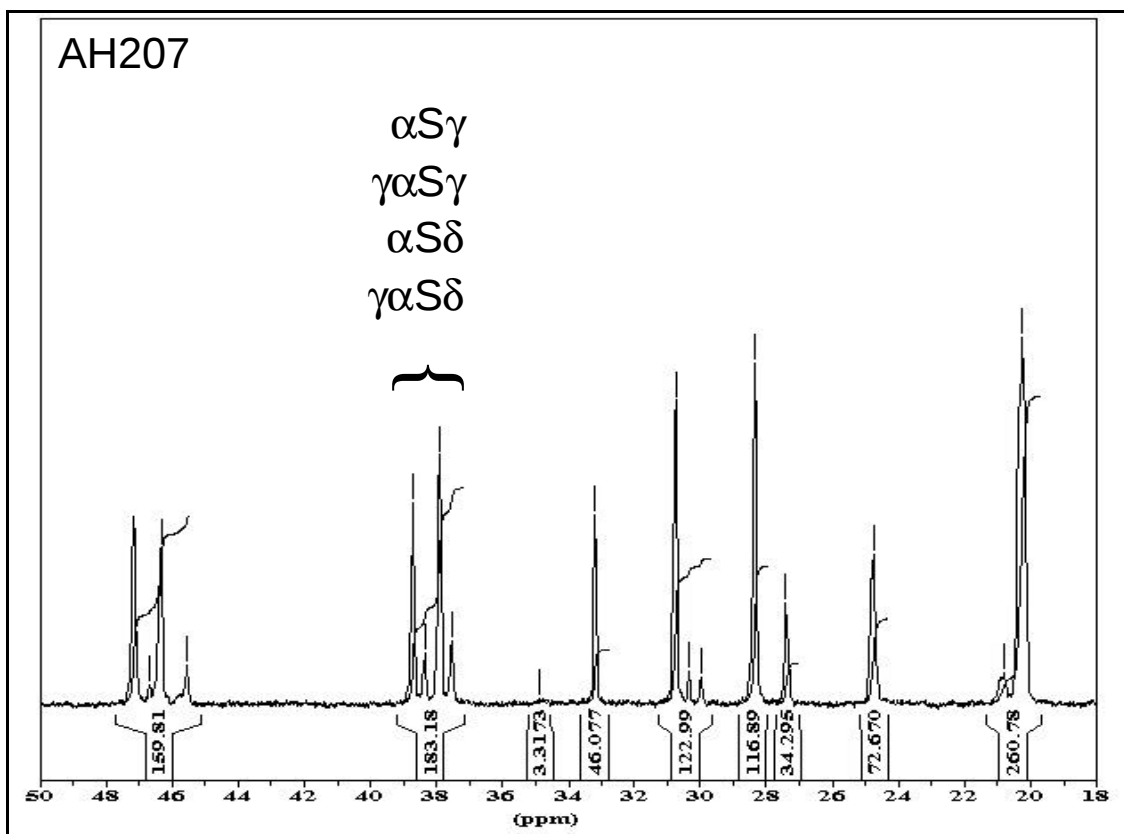


Abb. 7-5 : ^{13}C NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers mit 68.7 mol-% Propen im Polymer (TCE- d_2 /PCB, 100 MHz, 100 °C).

Mit Kenntnis der gewählten Reaktionsbedingungen und den erhaltenen experimentellen Daten wird nun das ^{13}C NMR-Spektrum berechnet. Abbildung 7-6 zeigt, wie gut die berechneten mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß das angewandte Modell sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten aufweist. Somit sind Aussagen über die Copolymerisationsparameter möglich, d.h. der Reaktivität des Katalysators während einer Ethen/Propen-Copolymerisation bzgl. der beiden Monomere unter Anwendung des Markov Modell 2. Ordnung. Bei guter Übereinstimmung berechneter und experimenteller Daten kann also auch gleichzeitig festgestellt werden, ob das gewählte Markov-Modell für den entsprechenden Katalysator das richtige ist.

experimentelle Peak-Integrale						
shift [ppm]	AH 203	AH 204	AH 205	AH 207	AH 218	AH 208
37.52 ($\alpha S\delta$)	76.25	117.48	139.04	31.30	4.47	-
37.89 ($\alpha S\gamma$)	11.59	41.11	96.16	80.96	42.98	13.88
38.33 ($\gamma\alpha S\delta$)	2.32	9.45	21.30	16.96	8.36	2.32
38.70 ($\gamma\alpha S\gamma$)	-	2.66	13.32	64.77	59.56	37.61

berechnete Peak-Integrale						
shift [ppm]	AH 203	AH 204	AH 205	AH 207	AH 218	AH 208
37.52 ($\alpha S\delta$)	80.89	120.59	139.04	17.91	4.96	0.56
37.89 ($\alpha S\gamma$)	11.96	37.98	89.59	77.71	39.92	10.63
38.33 ($\gamma\alpha S\delta$)	2.60	8.24	19.44	16.86	8.66	2.31
38.70 ($\gamma\alpha S\gamma$)	0.38	2.60	12.53	73.14	69.78	44.07

Abb. 7-6 : *Vergleich zwischen berechneten und experimentell erhaltenen Integralwerten der Region von 36-38 ppm für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit Katalysator 2.*

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Modell von Mathot et al., bei der die einzelnen Peak-Integrale eines Copolymerspektrums miteinander verglichen werden, eine aussagekräftige Methode darstellt, die in dieser Arbeit verwendeten homogenen Katalysatoren hinsichtlich ihres Copolymerisationsverhaltens unter Anwendung des Markov Modells 2. Ordnung zu charakterisieren.

Aus Abbildung 7-6 kann die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten entnommen werden.

Limitierend wirken sich hier wie bei anderen Verfahren auch die Qualität der ^{13}C NMR-Spektren sowie der Fehler bei der Mischung der Monomere im Reaktionsansatz aus. An der Berücksichtigung dieser Fehler wird z.Z. gearbeitet mit dem Ziel, eine Methode zu entwickeln, die eine Fehlerabschätzung erlaubt.

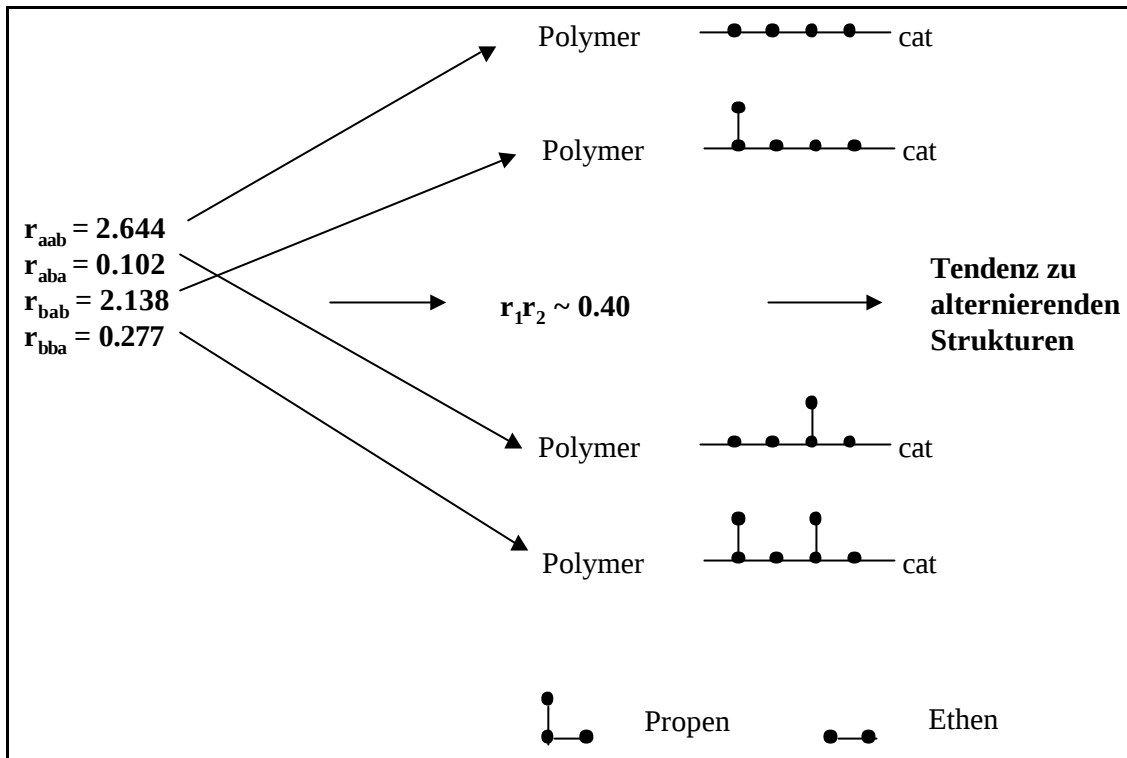
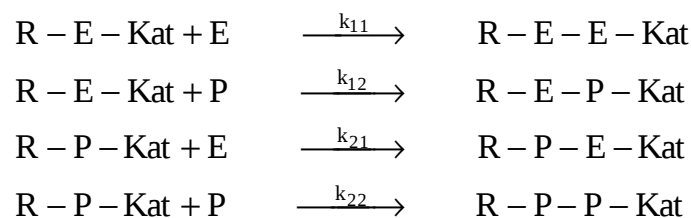


Abb. 7-7 : Vollständige Charakterisierung des Katalysators 2. Das Produkt der Copolymerisationsparameter deutet auf das Vorliegen eines alternierenden Copolymers hin.

Nach Auswertung der Copolymerisationsparameter für Katalysator 2 kommt man zu dem Ergebnis, daß dieses Zirkonocen ein alternierendes Copolymer aufbaut. Das Produkt r_1 und r_2 der beiden Copolymerisationsparameter liefert einen Wert von 0.4.

Ist $r_1 \cdot r_2 \approx 0$, so ist mindestens ein Copolymerisationsparameter gleich Null, d.h. daß die wachsende Polymerkette mit dem einem Monomer (z.B. Ethen) am Kettenende nur das andere Monomer (z.B. Propen) einbaut, so daß ein alternierendes Polymer resultiert :



$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Mit den Daten aus Abbildung 7-7 folgt, daß für Ethen ein bevorzugter Einbau gegenüber Propen vorliegt (vgl. Kapitel 7.3.7).

7.2 Polymerisationsbedingungen und –durchführung

Die Ethen/Propen-Copolymerisationen werden in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven in 500 ml Toluol bei 30 °C durchgeführt. Dem Toluol wird vor Beginn der Sättigung mit den beiden Monomeren die entsprechende Menge MAO zugeführt, in der Regel 1000 mg. Während der Copolymerisation kann aus technischen Gründen nur eines der beiden Monomere nachdosiert werden. Da Ethen in der Regel besser eingebaut wird als Propen, wurde die toluolische MAO-Lösung zunächst mit Propen und anschließend mit Ethen gesättigt und der Ethendruck während der Polymerisation konstant gehalten. Der Start der Polymerisation erfolgt durch die Zugabe des Katalysators. Damit die Propenkonzentration im Reaktor annähernd konstant bleibt, wurden die Polymerisationen frühzeitig beendet, damit der Anteil des umgesetzten Propens klein bleibt gegenüber der ursprünglich vorgelegten Menge.

Die Einstellung des gewünschten Monomerdrucks bzw. –konzentration erfolgt mit Hilfe von Löslichkeitskoeffizienten aus Landolt-Börnstein [140]. Diese Methode beinhaltet jedoch einige Näherungen, die einen systematischen Fehler verursachen können :

- Es wurde angenommen, daß sich die Partialdrücke von Propen, Ethen und Toluol additiv verhalten
- Die Löslichkeitskoeffizienten sind für Zweikomponentensysteme in der Literatur angegeben, d.h. für Toluol/Ethen und Toluol/Propen. Daher mußte die Annahme erfolgen, daß diese auch für Mischungen aus Ethen und Propen in Toluol Gültigkeit besitzen.

Für die Polymerisationen wurde ein möglichst breiter Bereich der Copolymerzusammensetzung in den einzelnen Versuchsreihen gewählt. Die eingesetzte Katalysatormenge ist abhängig von dem gewählten Übergangsmetall. Wie bei der Propenpolymerisation zeigen auch bei der Ethen/Propen-Copolymerisation die Hafnocene deutliche Aktivitätsunterschiede zu den Zirkonocenen, weshalb eine getrennte Charakterisierung der Katalysatoren sinnvoll ist. Innerhalb der Versuchsreihen mit den Zirkonocenen wurde versucht, die Katalysatormenge unabhängig von der Ligandenstruktur bei allen Versuchen gleich zu halten. Dies gilt sowohl innerhalb einer als auch zwischen den einzelnen Versuchsreihen. Das gleiche gilt für die Hafnocene, wobei hier aufgrund geringerer Polymerisationsaktivitäten eine höhere Katalysatorkonzentrationen gewählt werden mußte.

7.3 Ethen/Propen-Copolymerisationen mit C_s -symmetrischen Zirkonocenen

Die in dieser Arbeit synthetisierten Metallocene sind geeignete Katalysatorvorstufen für die Ethen/Propen-Copolymerisation, da sie ein gutes Einbauverhalten für das Comonomer Propen aufweisen. Mit dem Grundtyp dieser Katalysatoren, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, wurden in dieser u.a. Arbeitsgruppen [91, 141, 142] bereits intensive Untersuchungen zur Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation durchgeführt, die sich als Vergleichsdaten eignen. Interessant ist zunächst ein Vergleich der Ethen- und Propen-Homopolymerisation mit einem ausgewählten Vertreter der Zirkonocene.

Tabelle 16: *Vergleich der Ethen- und Propen-Homopolymerisation durchgeführt mit Katalysator 1. Die Ethen-Homopolymerisationen wurden bei 30 °C und 60 °C in 200 ml Toluol bei einer Ethenkonzentration von 0.24 mol/l durchgeführt. Cokatalysator = MAO (200 mg).*

T_P [°C]	Mh (PE) [kg/mol]	T_m [°C] (PE)	Aktivität*	Mh (PP) [kg/mol]	T_m [°C] (PP)	Aktivität*
30	10^3	130	7580	502	141	2540
60	826	130	82200	240	129	7200

* $[\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l}]$

Obwohl Katalysator 1 kein maßgeschneidertes System zur Darstellung hochmolekularer Polyethene ist, werden mit 10^3 kg/mol recht hohe Molmassen erhalten bei moderaten Aktivitäten. Vergleicht man dies mit den Daten der Propen-Homopolymerisation, so liegen bei dieser die Molmasse 50 % unter der des PE und die Aktivität ist ca. ein Drittel niedriger. Bei einer Copolymerisation dieser beiden Monomere sollte sich dieses Verhalten in den Copolymerisationsparametern ausdrücken. Mit dem strukturell ähnlichem Katalysator 2 wurde dies bereits im Abschnitt 7.1.2, Abb. 7-7 demonstriert : Ethen wird bevorzugt eingebaut.

7.3.1 Polymerisationsergebnisse mit den Katalysatoren 1-4

Die Polymerisationsergebnisse werden durch die Aktivitäten der Katalysatoren, die Propen-Einbauraten, die Molmassen und die DSC-Daten der erhaltenen Copolymere beschrieben.

7.3.2 Aktivitäten in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung im Ansatz

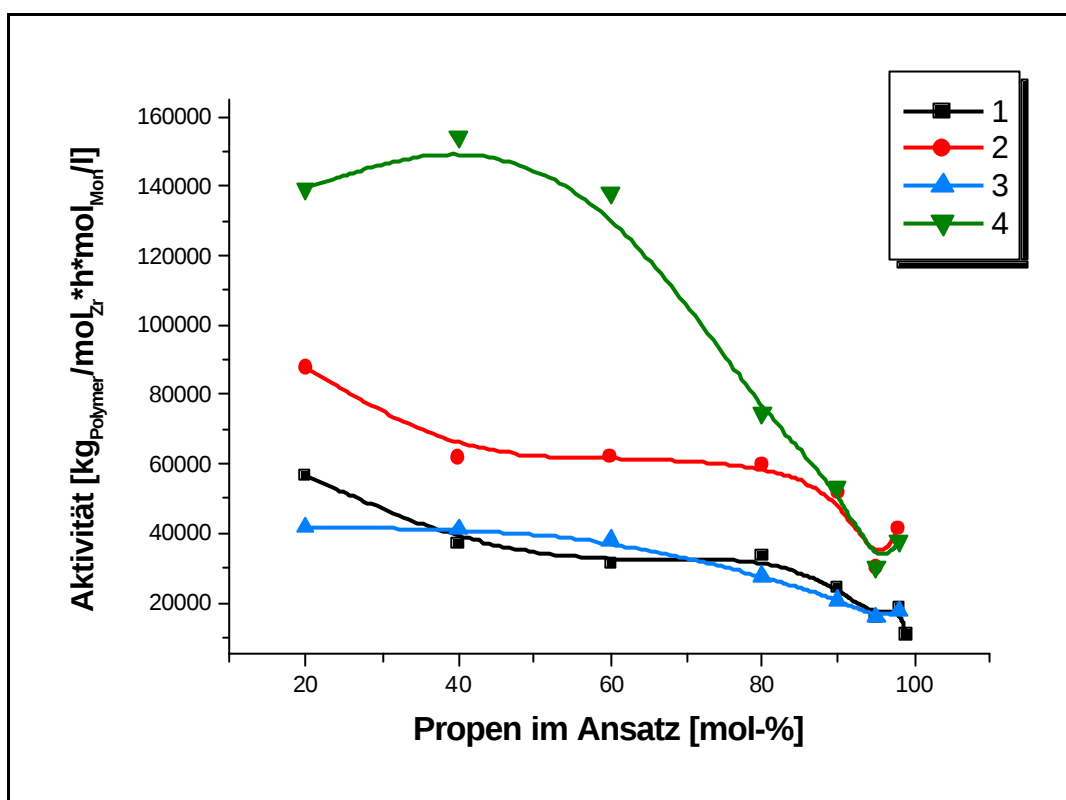


Abb. 7-8 : Aktivitäten der Zirkonocene bei der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung.

Wie in Abbildung 7-8 zu sehen ist, weist Katalysator 4 die höchsten Aktivitäten aller Verbindungen auf. Besonders im Bereich kleiner Ethenansätze zeigt diese Verbindung deutlich höhere Aktivitäten als die anderen Verbindungen. Das Maximum wird bei einem Verhältnis von $[E]/[P] = 1.5$ mit $154125 \text{ [kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$ erreicht. Damit liegt die Aktivität dieses Metallocens um das Vierfache höher als die von 2, welche bei der gleichen Monomerzusammensetzung an zweiter Stelle mit $61800 \text{ [kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$ folgt. Mit Ausnahme von 4 liegen die Metallocene 1 und 3 in ihren Aktivitäten über den gesamten Bereich der Copolymeransätze relativ eng beieinander. Die niedrigsten Aktivitäten werden mit Verbindung 1 und 3 erhalten, die Aktivitäten von 2 liegen stets über diesen beiden

Metallocenen. Das Maximum von **1** liegt bei $[E]/[P] = 4$ mit $87500 \text{ [kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$ und fällt ab auf ein Minimum bei $[E]/[P] = 0.01$ mit $10760 \text{ [kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$.

Damit liegt die in den Phenylringen der Kohlenstoffbrücke unsubstituierte Verbindung **1** in ihren Aktivitäten deutlich hinter den methylsubstituierten Verbindungen **2** und **4**. Von **3** wäre daher eine ähnlich hohe Aktivität wie von **2** und **4** zu erwarten, der polare Charakter der Methoxygruppen, der schon bei der Propen-Homopolymerisation diskutiert wurde, scheint auch hier einen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten dieses Katalysators auszuüben, der zu teilweise unerwarteten Polymerisationseigenschaften führt. Im Bereich hoher Propeneinsätze verlieren alle Verbindungen deutlich an Aktivität, das Maximum bildet **2** mit $41400 \text{ [kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$, das Minimum liegt bei **1** und **3** mit ca. $18000 \text{ [kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Mon}}/\text{l}]$.

7.3.3 Propeneinbauraten

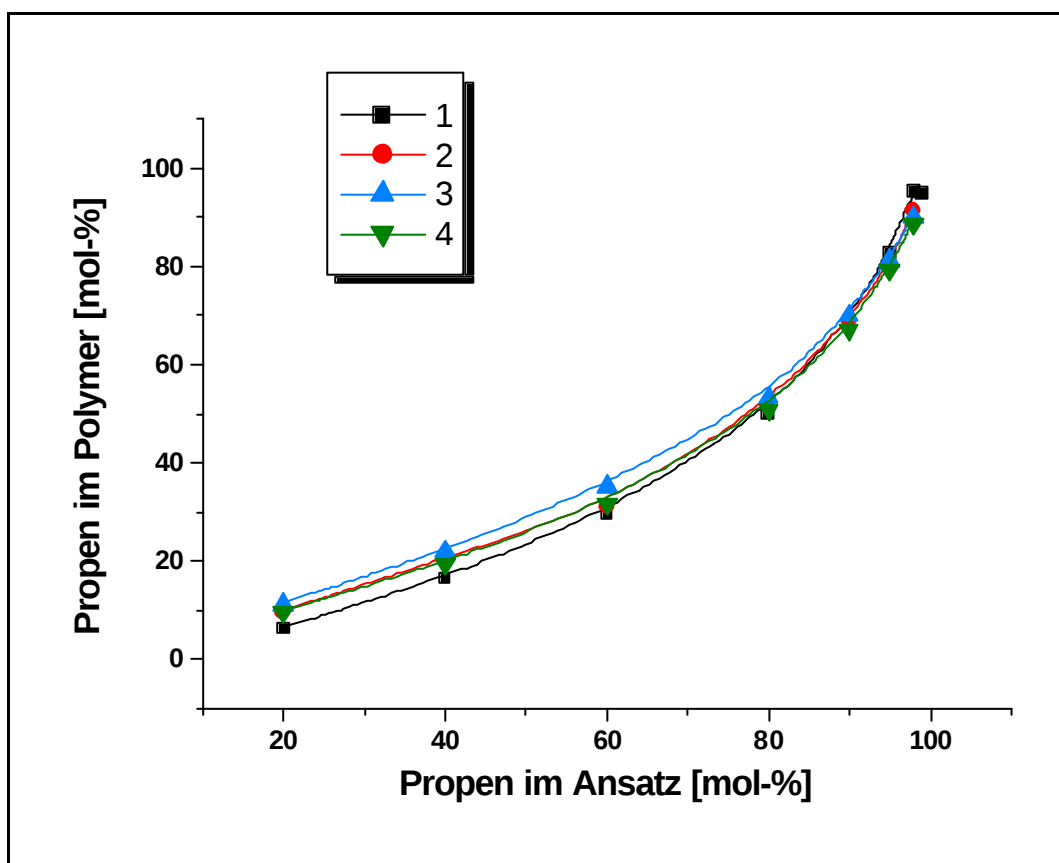


Abb. 7-9 : Einbauverhalten für das Comonomer Propen der Katalysatoren **1-4**.

Alle Katalysatoren zeigen ein gutes Einbauverhalten für das Comonomer Propen. Bis zu einem Ansatz von 80 mol-% Propen zeigt Katalysator **3** den höchsten Propeneinbau der

eingesetzten Zirkonocene. Bei einer Vorlage von 80 mol-% Propen im Ansatz, findet man gut 50 mol-% Propen im Polymer für alle Katalysatoren. Ab 90 mol-% Propen im Ansatz werden von allen Katalysatoren über 70 mol-% Propen eingebaut. In Hinblick auf das Einbauverhalten ist die Methoxysubstitution von Verbindung **3** als positiv zu werten, die *p*-methylsubstituierten Verbindungen **2** und **4** zeigen ein fast identisches Einbauverhalten und die unsubstituierte Verbindung **1** weist einen leicht erniedrigten Propeneinbau im Vergleich zu den übrigen Verbindungen auf.

Als Fazit läßt sich hier festhalten, daß eine Substitution mit elektronenschiebenden Substituenten an den Phenylringen der Brücke sich positiv hinsichtlich des Propeneinbaus auswirkt.

7.3.4 Molmassen

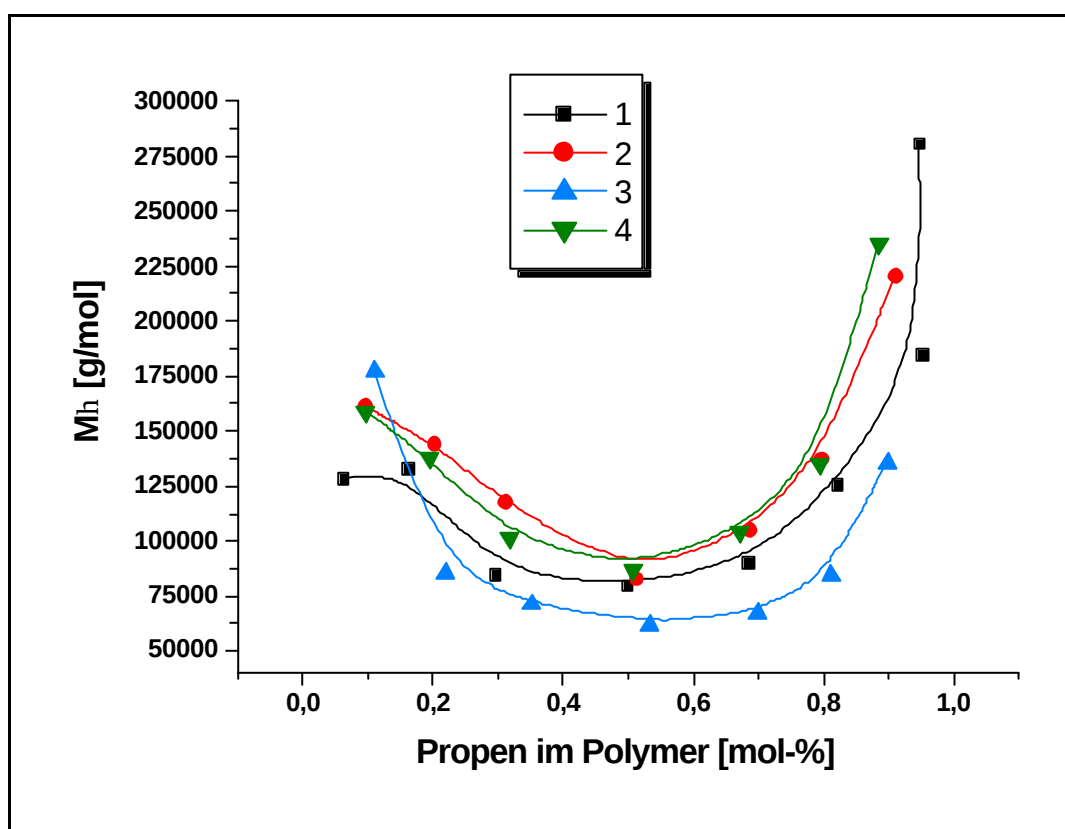


Abb. 7-10 : Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit vom Propeneinbau im Copolymer.

Bei den Molmassen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Phenylringe in der Brückenfunktion der Metallocene. Die beiden methylsubstituierten

Katalysatoren **2** und **4** liefern die Polymere mit den höchsten Molmassen über den gesamten Ansatzbereich (Ausnahme $[E]/[P] = 4$), gefolgt von Katalysator **1**. **3** bildet erneut eine Ausnahme : während bei großen Ethen/Propen-Verhältnissen die höchste Molmasse erhalten wird, fällt diese mit steigendem Propengehalt im Polymer stark herab. Alle Katalysatoren zeigen bei der Abhängigkeit der Molmassen vom Propengehalt im Polymer den gleichen Verlauf. Bei einem geringen Propeneinbau werden zunächst hohe Molmassen erreicht, die mit steigendem Propengehalt im Polymer abfallen (Bereich 10-25 mol-% Propen im Polymer). Dann wird ein Bereich durchlaufen, in dem die Molmassen ein Minimum durchlaufen (ca. 50 mol-% Propen im Polymer), ein starker Anstieg ist dann ab einem Propengehalt von ca. 75 mol-% Propen im Polymer zu verzeichnen. Bei hohen Propenanteilen im Polymer werden die Maxima für die Katalysatoren **1** mit 280000 g/mol (94.7 mol-% Propen) , **2** (220000 g/mol, 91.2 mol-% Propen) und **4** (235000 g/mol, 88.5 mol-% Propen) erzielt. Mit **3** wird bei 89.9 mol-% Propen im Polymer (98 mol-% Propen im Ansatz) eine Molmasse von 135800 g/mol erreicht.

In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Phenylringe der Brückenfunktion läßt sich als Fazit festhalten, daß sich die Methylsubstitution der Metallocene **2** und **4** im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **1** als positiv herausgestellt hat. Die Methoxysubstitution führt zu den niedrigsten Molmassen der vier Verbindungen insbesondere bei steigendem Propengehalt im Polymer.

7.3.5 Glasübergangstemperaturen

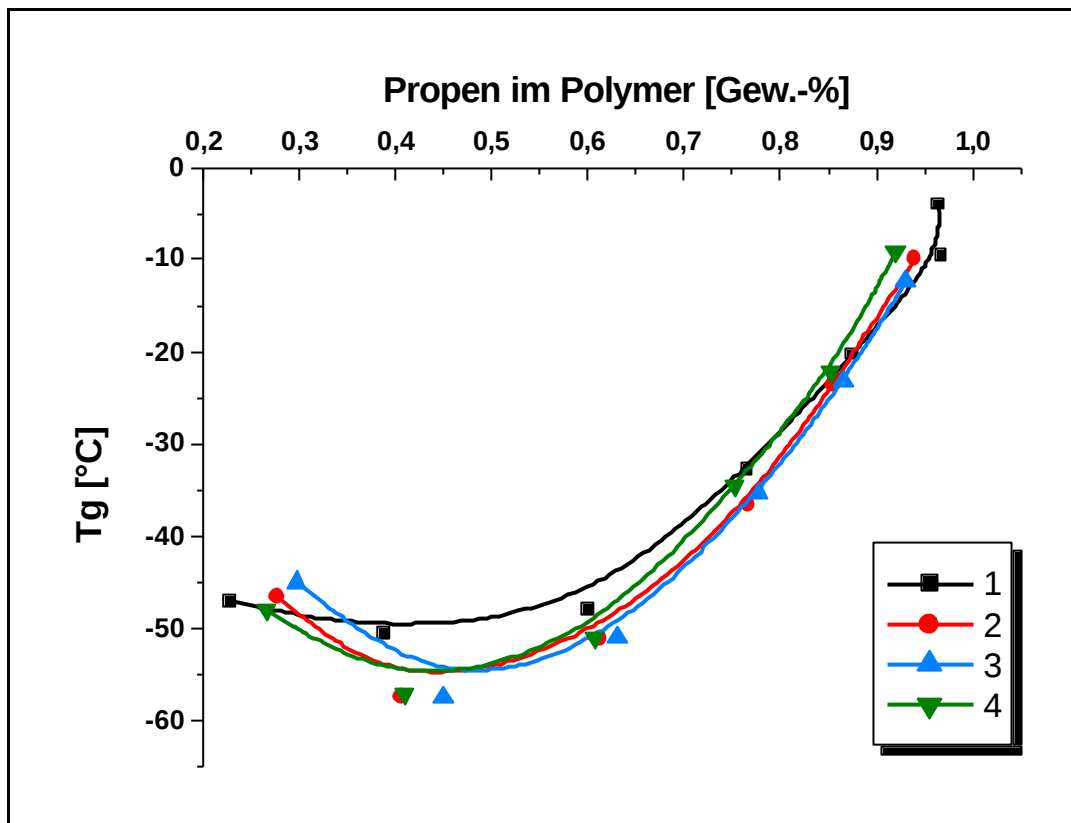


Abb. 7-11 : Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des Propens im Polymer.

Die Glas temperatur eines Ethen/Propen-Copolymers ist eine technische wichtige Größe, da sie über die Einsatzfähigkeit des Materials entscheidet. Die Glas temperaturen werden wiederum von der Mikrostruktur der Polymere beeinflusst. Es ist entscheidend, was für ein Typ Copolymer gebildet, d.h. ein statistisches, alternierendes oder blockartiges Polymer. Die in dieser Arbeit verwendeten Zirkonocene liefern wie in Kapitel 7.5 gezeigt wird, alternierende Copolymere.

Allen Copolymeren ist gemeinsam, daß sie bei ca. 40 Gew.-% Propen im Polymer die niedrigste Glasübergangstemperatur aufweisen. Der Wert liegt zwischen $-57,5\text{ °C}$ für die Polymere, die mit 2, 3 und 4 erhalten wurden sowie bei $-50,5\text{ °C}$ für die von 1.

Die Katalysatoren, die am besten Propen einbauen, 3, 2 und 4, haben Glasübergangstemperaturen, die relativ eng beieinander liegen. Ihr Einbauverhalten unterscheidet sich auch nur geringfügig voneinander. Ein Unterschied von nur 2 Gew.-% Propen im Polymer drückt sich bei den Glasübergangstemperaturen in einem

Temperaturunterschied von gut 7 °C aus. Als Beispiel seien Katalysator **1** und **2** verglichen. Das Copolymer von **1** hat bei einem Gewichtsanteil von 38 % Propen im Polymer einen Tg von – 50.5 °C, während das von Katalysator **2** mit 40 Gew.-% Propen einen Tg von – 57.5 °C hat.

7.3.6 Schmelzpunkte

Bei sehr niedrigen und hohen Propengehalten im Copolymer weisen diese Schmelzpunkte auf. Kristallinitäten in einem Copolymer bei hohen Propengehalten können nur dann festgestellt werden, wenn das Homopolymer iso- oder syndiotaktisch ist. Dies steht im Einklang mit der Ligandenstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Metallocene : die C_5 -symmetrischen Metallocene liefern hochsyndiotaktisches Polypropen und damit auch Copolymere, die teilkristalline Bereiche ausbilden können, wenn genügend lange Sequenzen syndiotaktischer Einheiten vorliegen.

Bis zu einem Anteil von 20 mol-% liegen bei allen Copolymeren Schmelzpunkte vor, danach erfolgt ein Bereich, in dem nur Glasübergangstemperaturen vorliegen. Ab einem Propengehalt von ca. 88 mol-% im Copolymer treten wieder Schmelzpunkte auf.

In den Tabellen 17-21 sind alle analytischen Daten der Copolymere zusammengefasst, die mit den Metallocenen **1** - **4** erhalten wurden.

Tabelle 21 enthält zusätzlich die Daten, die mit dem System $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ von Weingarten [91] unter gleichen Reaktionsbedingungen gefunden wurden.

Tabelle 17 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 1 bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Zr [mol]	Aktivität ^{a)}	M η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	6,3	10 ⁻⁶	56800	128000	85	n.d.
40	16,4	10 ⁻⁶	37000	132500	39	-47
60	29,7	10 ⁻⁶	31200	84000	n.d.	-51
80	50	10 ⁻⁶	33600	79500	n.d.	-48
90	68,6	10 ⁻⁶	24200	89500	n.d.	-33
95	82,4	10 ⁻⁶	15600	125100	n.d.	-20
98	95,3	10 ⁻⁶	18400	184000	93	-9
99	94,7	10 ⁻⁶	10800	280100	103	-4

^{a)} [kg_{Pol}/((mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l))]

Tabelle 18 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 2 bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Zr [mol]	Aktivität ^{a)}	M η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	9,8	10 ⁻⁶	87600	161000	85	n.d.
40	20,4	10 ⁻⁶	56400	144000	37	-47
60	31,3	10 ⁻⁶	62100	117200	n.d.	-58
80	51,4	10 ⁻⁶	60000	82300	n.d.	-51
90	68,7	10 ⁻⁶	51550	104500	n.d.	-37
95	79,9	10 ⁻⁶	35850	137200	n.d.	-24
98	91,2	10 ⁻⁶	41400	219800	94	-10

^{a)} [kg_{pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

Tabelle 19 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 3 bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Zr [mol]	Aktivität ^{a)}	M η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	11,2	8·10 ⁻⁷	41700	176800	81	n.d.
40	22	1,2·10 ⁻⁶	41200	85600	n.d.	-45
60	35,3	10 ⁻⁶	38000	71300	n.d.	-58
80	53,3	10 ⁻⁶	27700	62000	n.d.	-51
90	70	1,2·10 ⁻⁶	20800	66700	n.d.	-35
95	81,2	10 ⁻⁶	15600	84200	n.d.	-23
98	89,9	1,2·10 ⁻⁶	17700	135700	105	-12

^{a)} [kg_{pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

Tabelle 20 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 4 bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Zr [mol]	Aktivität ^{a)}	M η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	9,8	10 ⁻⁶	139200	159000	82	n.d.
40	19,5	8·10 ⁻⁷	154100	138100	37	-48
60	31,7	7·10 ⁻⁷	137800	101000	n.d.	-57
80	50,7	7·10 ⁻⁷	74500	86700	n.d.	-51
90	67,1	7·10 ⁻⁷	53100	104100	n.d.	-35
95	79,4	7·10 ⁻⁷	30200	135000	n.d.	-22
98	88,5	7·10 ⁻⁷	37500	235200	91	-9

^{a)} [kg_{pol}/(mol_{Zr}•h•mol_{Mon}/l)]

Tabelle 21 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ bei 30 °C, 1g MAO aus [91].*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Aktivität ^{a)}	M_n [g/mol]	T_m [°C]	T_g [°C]
20	9,4	58100	216000	89	-37
40	18,1	37500	114000	42	-47
60	29,6	39200	82300	n.d.	-56
80	50,3	28400	76600	n.d.	-50
90	65,9	41600	94500	n.d.	-32
95	79,7	36400	102000	n.d.	-22
98	91,5	35200	172000	93	-9
99	93,1	28000	194000	99	1

^{a)} $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

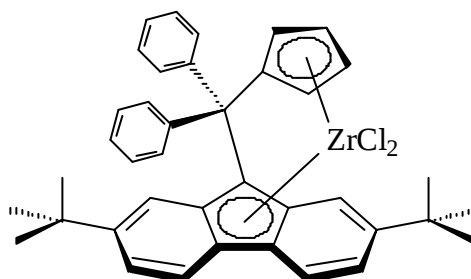
7.3.7 Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Katalysatoren 1-4

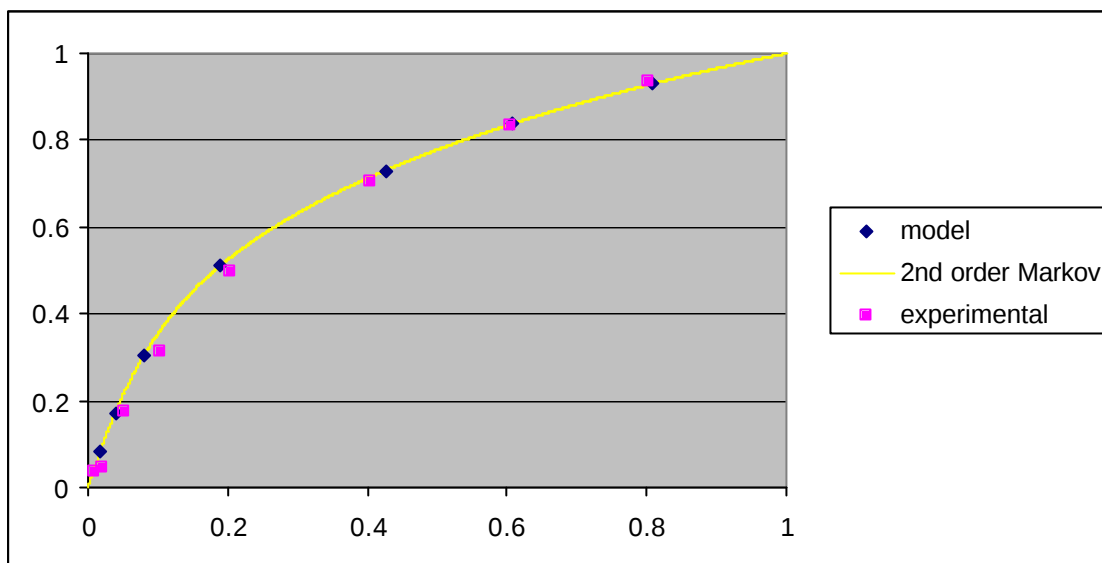
Die Berechnung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach dem Modell von Mathot und Karssenberg [139]. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

In den Grafiken ist gezeigt, wie gut das gewählte Markov-Modell (in diesem Fall, das 2. Ordnung), die experimentellen Daten und das entwickelte Copolymerisationsmodell von Mathot und Karssenberg übereinstimmen.

Katalysator 1

$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	3.015
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.101
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	2.571
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.207
Anzahl Gleichungen	65
Chi	197.65
Chi (0.900; 65)	50.89
Zuverlässlichkeit	<< 0.900

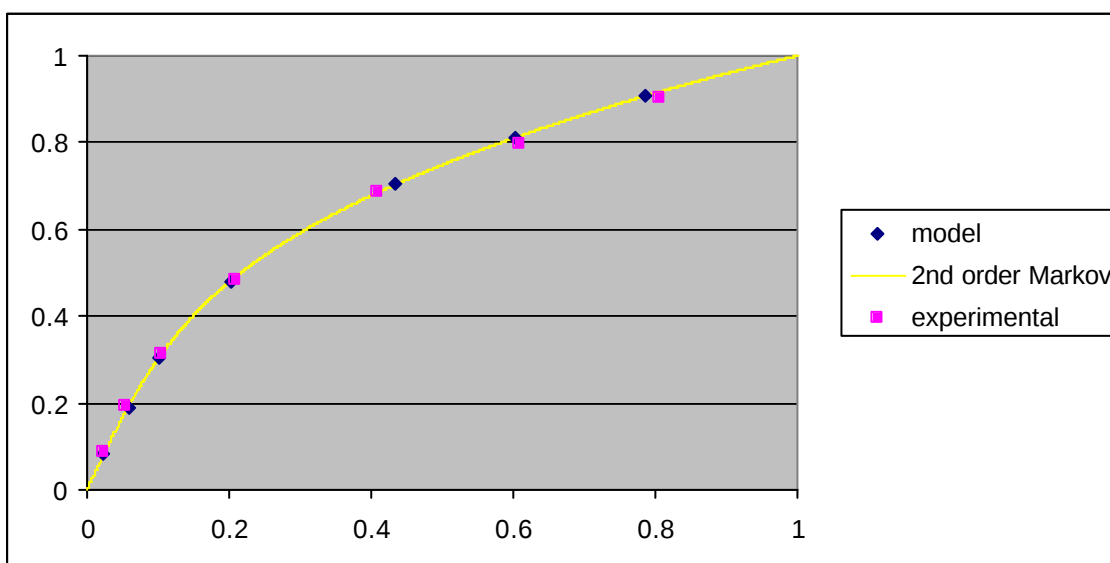
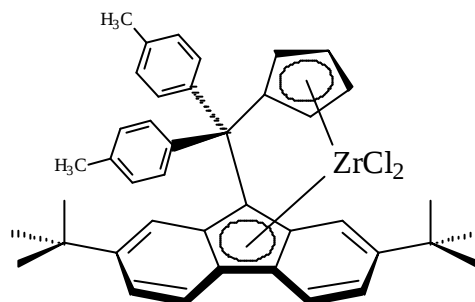




x-Achse : Ethen im Ansatz, y-Achse : Ethen im Polymer

Katalysator 2

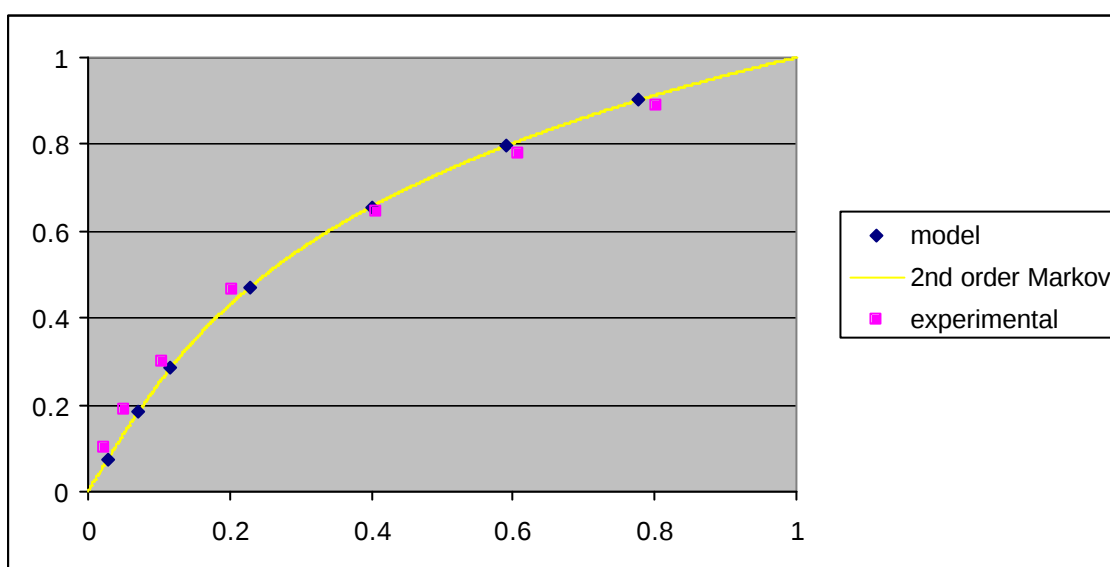
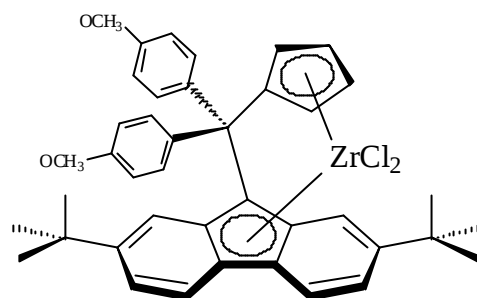
$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	2.537
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.118
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	2.054
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.293
Anzahl Gleichungen	60
Chi	31.13
Chi (0.995; 60)	35.53
Zuverlässigkeit	> 0.995



x-Achse : Ethen im Ansatz, y-Achse : Ethen im Polymer

Katalysator 3

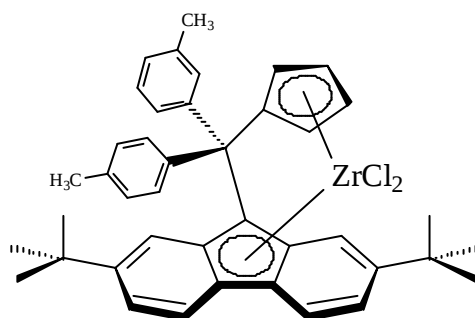
$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	2.555
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.175
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	1.956
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.378
Anzahl Gleichungen	60
Chi	64.78
Chi (0.900; 60)	46.46
Zuverlässlichkeit	<< 0.900

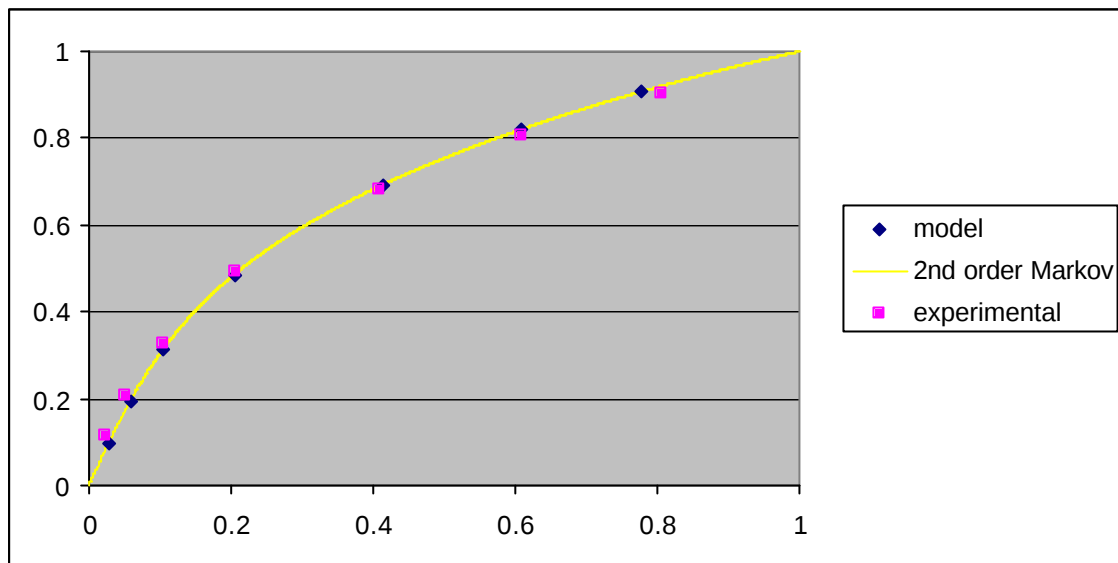


x-Achse : Ethen im Ansatz, y-Achse : Ethen im Polymer

Katalysator 4

$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	2.693
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.128
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	2.121
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.276
Anzahl Gleichungen	60
Chi	29.24
Chi (0.995; 60)	35.53
Zuverlässlichkeit	> 0.995





x-Achse : Ethen im Ansatz, *y*-Achse : Ethen im Polymer

Aus den obigen Daten kann folgendes festgehalten werden :

- Für die beiden methylsubstituierten Katalysatoren **2** und **4** kommt man mit dem Modell auf eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten (> 99.5 %).
- Die Insertion eines Ethens auf eine Einheit {Polym.-Ethen-Ethen-Kat} erfolgt mit deutlicher Bevorzugung vor einer Insertion auf eine Einheit {Polym.-Propen-Ethen-Kat}, d.h. $r_{EE} > r_{PE}$.
Am stärksten ist dieser Effekt bei **1** ausgebildet ($r_{EE} = 3.015$, $r_{PE} = 2.571$), am schwächsten für **2** ($r_{EE} = 2.537$, $r_{PE} = 2.054$) und **3** ($r_{EE} = 2.555$, $r_{PE} = 1.956$).
- In allen Fällen wird der kleinste Wert für r_{EP} erhalten, d.h. der Insertion eines Propens auf die Einheit {Polym.-Ethen-Propen-Kat} und der größte Wert für r_{EE} , d.h. der Insertion eines Ethens auf {Polym.-Ethen-Ethen-Kat}.
- Das Produkt der Copolymerisationsparameter der Zirkonocene zeigt die Tendenz zur Ausbildung alternierender Copolymere.

Katalysator	$r_{EE} \cdot r_{EP} \cdot r_{PE} \cdot r_{PP}$	$\sqrt{r_{ee} r_{ep} r_{pe} r_{pp}}$
1	0.16	0.404
2	0.18	0.424
3	0.33	0.575
4	0.20	0.449

- In allen Fällen ist die Insertion eines Propens auf eine bereits vorhandene Propeneinheit, {Polym.-Propen-Propen-Kat}, gegenüber einer Insertion auf eine Etheneinheit, {Polym.-Ethen-Propen-Kat}, begünstigt, d.h. $r_{PP} > r_{EP}$. Dies ist für **3** am stärksten ausgeprägt ($r_{PP} = 0.378$, $r_{EP} = 0.175$) und für **1** am schwächsten ($r_{PP} = 0.207$, $r_{EP} = 0.101$).
- Die Tendenz zur Insertion eines Ethens auf eine Einheit {Polym.-Propen-Ethen-Kat} ist bei **1** am stärksten ausgeprägt ($r_{PE} = 2.571$) und am schwächsten für **3** ($r_{PE} = 1.956$).

7.4 Ethen/Propen-Copolymerisationen mit C_s -symmetrischen Hafnocenen

Die Hafnocene **1a** – **4a** wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die korrespondierenden Zirkonocene untersucht. Aufgrund deutlicher Aktivitätsunterschiede zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen mußte eine ca. fünffache Katalysatormenge für die Copolymerisationen bei den Hafnocenen eingesetzt werden.

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt über den Propeneinbau, die Molmassen sowie den DSC-Daten.

Ein Vergleich der Ethen- und Propen-Homopolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C eines ausgewählten Hafnocens ist nicht möglich, da die Hafnocene bei 30 °C nur sehr geringe Aktivitäten für die Ethen-Homopolymerisation aufweisen.

Das System **3a**/MAO zeigte keine Polymerisationsaktivität für die Ethen/Propen-Copolymerisation.

In der Literatur finden sich kaum Publikationen, die einen Vergleich des gleichen Liganden unter Variation des Übergangsmetalls für eine Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation behandeln. Dagegen sind Untersuchungen zur Homopolymerisation von Ethen und Propen unter Berücksichtigung des gewählten Übergangsmetalls beschrieben [143]. Für C_s -symmetrische Metallocene ist dies die erste und umfangreichste Untersuchung dieser Art. Weitere Untersuchungen zur Copolymerisation mit den in dieser Arbeit hergestellten Metallocenen mit höheren α -Olefinen werden derzeit untersucht [144].

Das Interesse in der Industrie an *single-site*-Katalysatoren auf Hafniumbasis ist in letzter Zeit stark gestiegen. Bisher war es der Preis, der einen Einsatz des Hafniums nicht ermöglichte. Da die Hafnocene jedoch einige interessante Produkteigenschaften ermöglichen (sehr hohe Molmassen, gutes α -Olefineinbauverhalten, Tendenz zu blockartigen Copolymeren sowie eine hohe Temperaturstabilität), stehen sie für eine Anwendung für EPDM-Kautschuke zur Diskussion [145, 146].

7.4.1 Polymerisationsergebnisse der Katalysatoren 1a – 4a

7.4.2 Aktivitäten

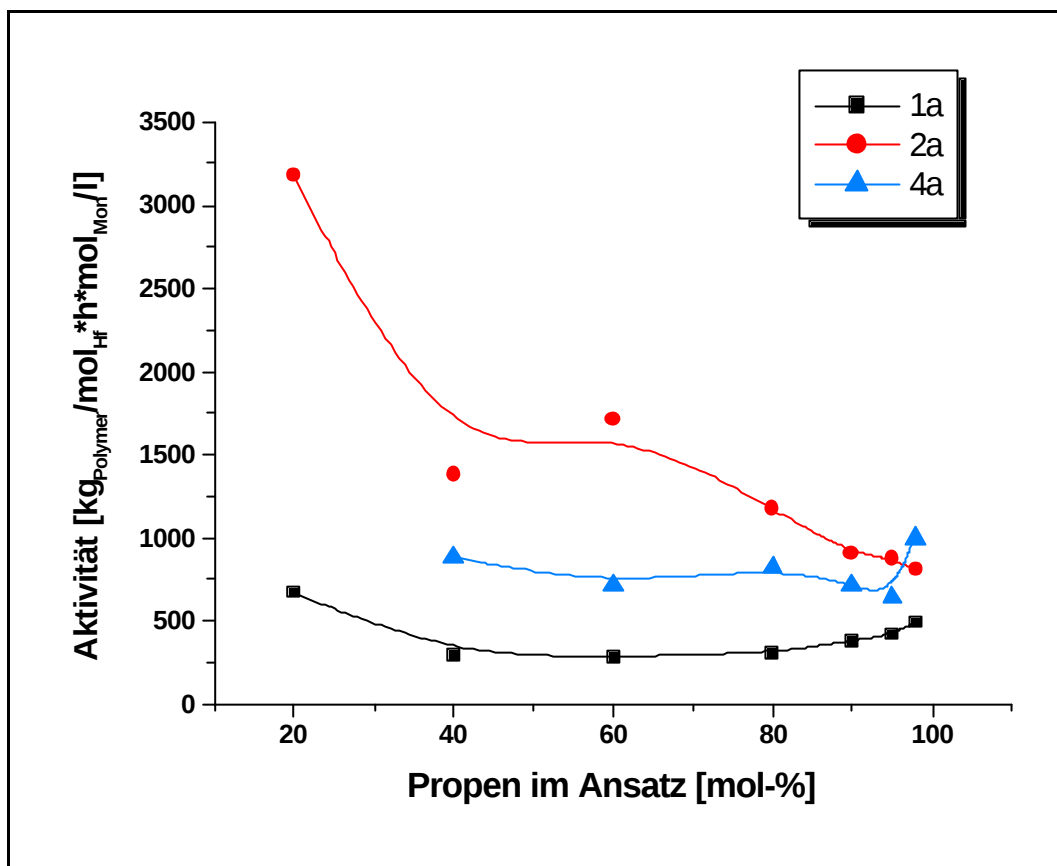


Abb. 7-12 : Aktivitäten der Hafnocene bei der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung.

Die Aktivitäten der Hafnocene sind im Vergleich zu den Zirkonocenen sehr moderat, was einen großen Nachteil dieser Verbindungen darstellt. Dieses Verhalten konnte bereits bei der Homopolymerisation von Propen beobachtet werden. Wie bei den entsprechenden Zirkonocenen, ist die Ligandenstruktur mit einer Methylsubstitution in den Phenylringen der Brücke vorteilhaft gegenüber der unsubstituierten Verbindung **1a**. Mit **2a** werden wie mit **2** die höchsten Aktivitäten erzielt. Das Maximum liegt für **2a** bei einem Propengehalt von 20 mol-% im Ansatz mit 3200 [kg_{polymer}/mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l] und das Minimum bei einem Propengehalt von 98 mol-% Propen im Ansatz mit 810 [kg_{polymer}/mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l]. Die niedrigsten Aktivitäten werden mit **1a** erreicht, was ebenfalls dem Verhalten der Zirkonocene entspricht. Die Aktivitäten von **1a** sind über den gesamten Ansatzbereich unter 1000 [kg_{polymer}/mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l].

Mit **2a** dagegen werden über einen weiten Zusammensetzungsbereich Aktivitäten über 1500 $[\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Hf}}\cdot\text{h}\cdot\text{c}_{\text{Mon}}/\text{l}]$ erzielt, die nur bei einem Propengehalt von über 90 mol-% unter 1000 $[\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Hf}}\cdot\text{h}\cdot\text{c}_{\text{Mon}}/\text{l}]$ liegen.

7.4.3 Propeneinbauraten

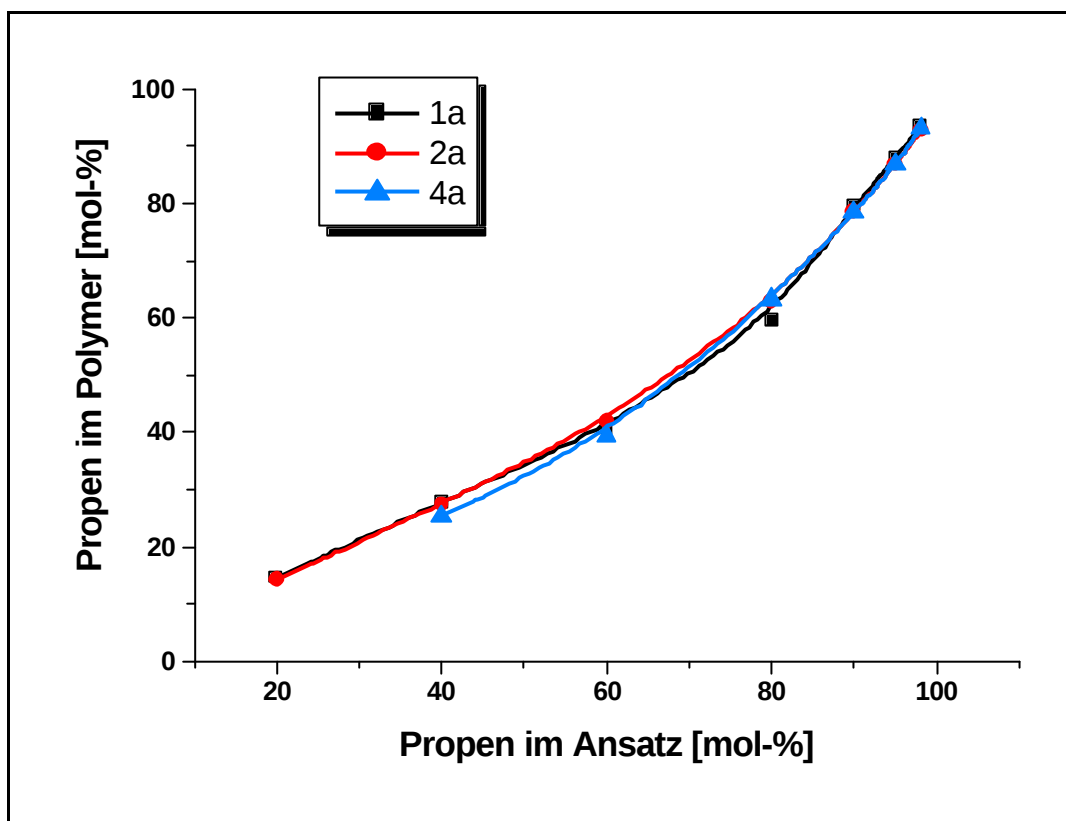


Abb. 7-13 : Einbauverhalten für das Comonomer Propen der Katalysatoren **1a-4a**.

Beim Propeneinbau im Polymer liegen alle drei Verbindungen in einem sehr engen Bereich. Der Propeneinbau ist im Vergleich zu den Zirkonocenen höher, was sich auch in den Glasübergangstemperaturen und den Schmelzpunkten der Polymere ausdrückt.

Die Propenkonzentration im Polymer beträgt mindestens 70 % der des vorgelegten Propens. Betrachtet man den Kurvenverlauf genauer, so fällt im Bereich hoher Propenansätze auf, daß die Kurve steil nach oben verläuft (ab ca. 90 mol-% Propen im Ansatz). Ab hier beträgt die Propenkonzentration im Polymer über 80 % des im Ansatz vorhandenen Propens, bei noch größeren Propenansätzen über 95 %. In diesem sehr gutem Einbauverhalten liegt ein bedeutsamer Vorteil der Hafnocene.

4a baut bei kleinen Propengehalten im Ansatz zunächst etwas schlechter ein als **1a** und **2a**, ab ca. 80 mol-% Propen im Ansatz lassen sich jedoch kaum noch Unterschiede zwischen den drei Verbindungen hinsichtlich des Einbauverhaltens feststellen.

7.4.4 Molmassen

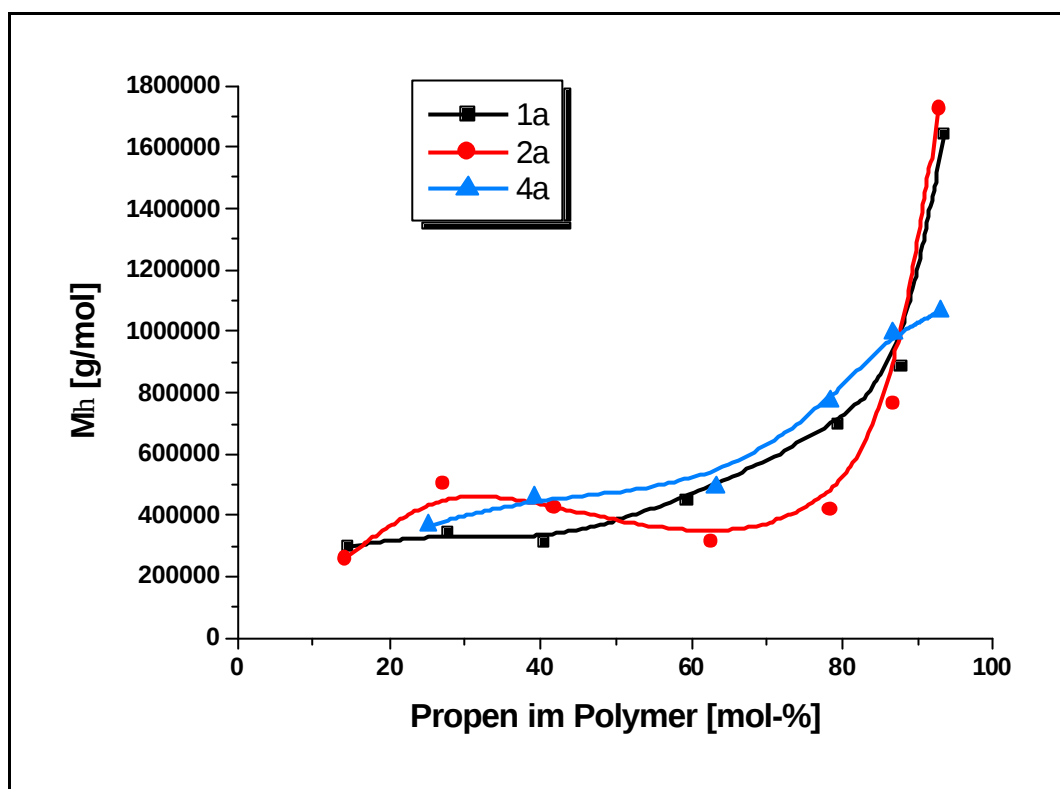


Abb. 7-14 : Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit vom Propeneinbau im Copolymer.

Die Molmassen der mit den Hafnocenen erhaltenen Polymere erreichen sehr hohe Werte, wie es bei der Homopolymerisation von Propen der Fall ist. Es werden über den gesamten Copolymerzusammensetzungsbereich Molmassen von über 250 kg/mol erhalten. Durch das sehr gute Einbauverhalten dieser Verbindungen, kommt man im Bereich hoher Propenansätze dem Fall einer Propen-Homopolymerisation sehr nah. Dies spiegelt sich auch in der Molmassen der Polymere wieder : für **1a** und **2a** werden Molmassen von 600 kg/mol ab einem Propengehalt von 80 mol-% Propen im Polymer erhalten. Bei der Homopolymerisation von Propen bei 30 °C werden für **1a** mit $1.17 \cdot 10^3$ kg/mol und **2a** ($1.55 \cdot 10^3$ kg/mol) sogar niedrigere Molmassen erhalten als für die Ethen/Propen-Copolymere ab einem Propeneinbau von 90 mol-%. Nur mit Katalysator **4a** werden im Bereich hoher Propengehalte im Polymer

mit 10^3 kg/mol verhältnismäßig niedrige Molmassen erhalten. Während bei **1a** und **2a** die Molmassen der Polymere ab ca. 85 mol-% Propen im Polymer nochmals stark ansteigen bis zu ihren Maximalwerten bei ca. 93 mol-% Propen im Polymer (98 mol-% Propen im Ansatz), wird für **4a** ein sanfter und gleichmäßiger Anstieg der Molmassen ab 60 mol-% Propen im Polymer beobachtet. Das Maximum wird für dieses Metallocen auch für den höchsten Propengehalt im Polymer verzeichnet (10^3 kg/mol bei 93 mol-% Propen im Polymer).

7.4.5 Glasübergangstemperaturen

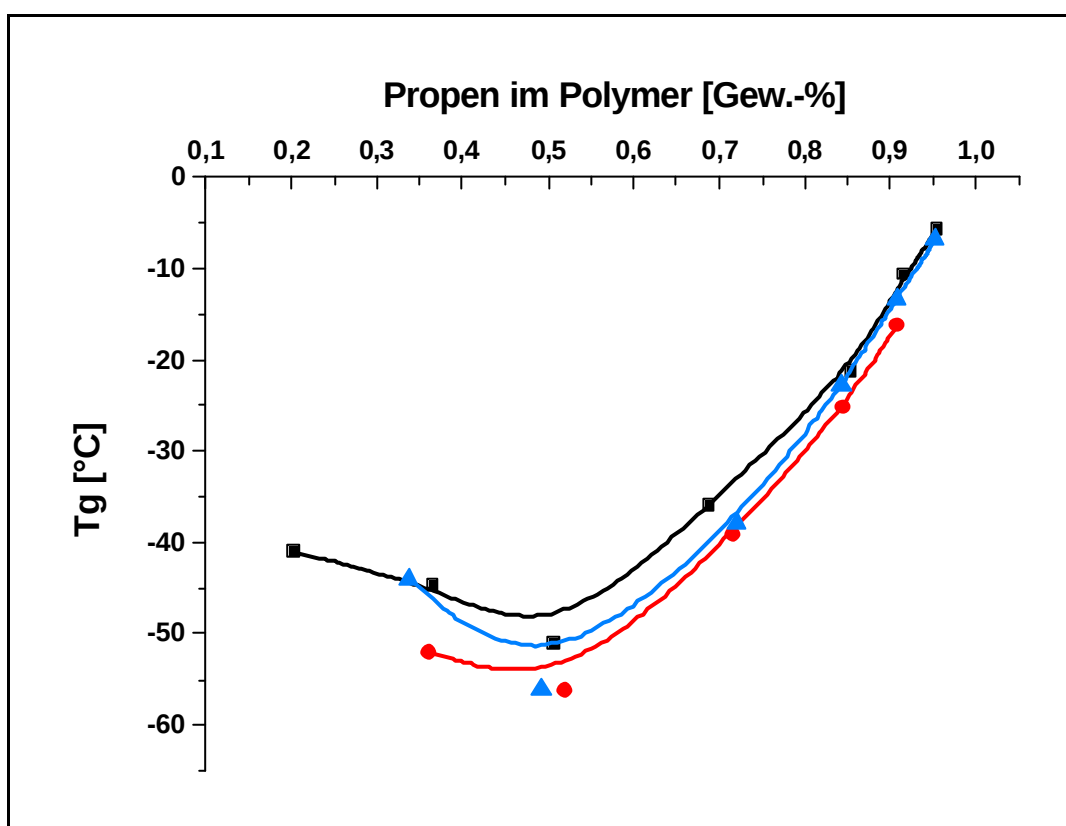


Abb. 7-15 : Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des Propens im Polymer.

Der Kurvenverlauf für die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil Propen im Copolymer zeigt den gleichen Verlauf wie für die der entsprechenden Zirkonocene. Das Minimum der Glasübergangstemperatur wird bei den Hafnocenen bei 50 Gew.-% Propen im Polymer erreicht (**1a** : $T_g = -51$ °C, **2a** : $T_g = -56$ °C, **3a** : $T_g = -56$ °C). Bei niedrigen und höheren Propengehalten im Polymer steigen diese Werte an. Das Maximum

wird bei einem Gewichtsanteil von ca. 90 % Propen im Polymer erreicht mit einem T_g von – 6 °C.

Mit den Zirkonocenen werden bei vergleichbarem Gewichtsanteil Propen im Polymer etwas niedrigere Glasübergangstemperaturen erzielt als mit den Hafnocenen. Bei einem Gewichtsanteil von 50 % Propen im Polymer liegen die Werte der Zirkonocene ebenfalls bei – 56 °C, bei 40 Gew.-% Propen jedoch bei ca. – 58 °C.

Dieses Verhalten hängt mit der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere zusammen. Die Zirkonocene zeigen die Tendenz zur Bildung alternierender Copolymere, während die Hafnocene statistische Copolymere synthetisieren.

In den Tabellen 22-24 sind alle analytischen Daten der Copolymere zusammengefasst, die mit den Metallocene **1** - **4** erhalten wurden.

Tabelle 22 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 1a bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Hf [mol]	Aktivität a)	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	14,6	5·10 ⁻⁶	670	298200	60	-41
40	27,8	5·10 ⁻⁶	300	343800	n.d.	-45
60	40,7	5·10 ⁻⁶	280	312900	n.d.	-51
80	59,5	5·10 ⁻⁶	310	445000	n.d.	-36
90	79,6	5·10 ⁻⁶	380	696600	n.d.	-21
95	87,9	5·10 ⁻⁶	420	886800	n.d.	-11
98	93,4	5·10 ⁻⁶	490	1640100	n.d.	-6
99	95,6	5·10 ⁻⁶	500	1768200	n.d.	-3

a) [kg_{Pol}/(mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l)]

Tabelle 23 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 2a bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Hf [mol]	Aktivität a)	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
20	14,2	5·10 ⁻⁶	3200	258800	65	-39
40	27,3	5·10 ⁻⁶	1400	504300	n.d.	-52
60	41,9	5·10 ⁻⁶	1700	426700	n.d.	-56
80	62,8	5·10 ⁻⁶	1200	315500	n.d.	-39
90	78,4	5·10 ⁻⁶	900	418300	n.d.	-25
95	86,8	5·10 ⁻⁶	880	767000	n.d.	-16
98	92,8	5·10 ⁻⁶	810	1726800	n.b.	n.b.

a) [kg_{Pol}/(mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l)]

Tabelle 24 : *Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation mit Metallocen 4a bei 30 °C, 1g MAO.*

Propen/Ansatz [mol-%]	Propen/Polymer [mol-%]	Hf [mol]	Aktivität ^{a)}	M η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
40	25,3	5·10 ⁻⁶	880	364800	n.d.	-44
60	39,3	5·10 ⁻⁶	700	460200	n.d.	-56
80	63,3	5·10 ⁻⁶	830	492400	n.d.	-38
90	78,3	5·10 ⁻⁶	720	771000	n.d.	-23
95	86,8	6.25·10 ⁻⁶	640	994200	n.d.	-13
98	93,1	6.25·10 ⁻⁶	1000	1064000	n.d.	-7

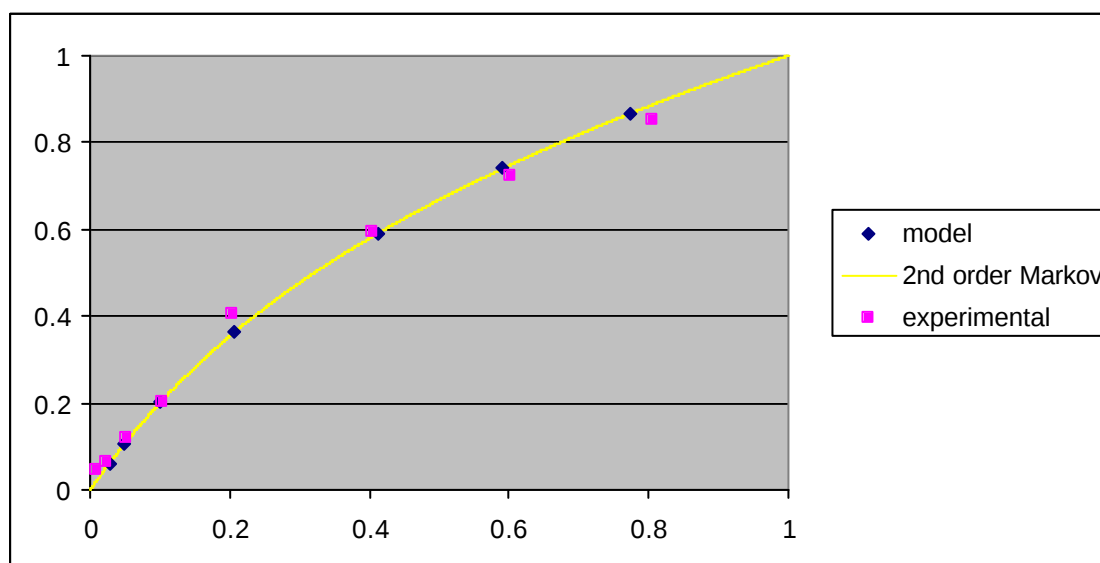
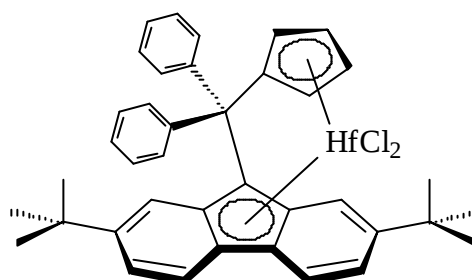
^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Hf}·h·mol_{Mon}/l)]

7.4.6 Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Katalysatoren 1a-4a

Die Berechnung der Copolymerisationsparameter erfolgte in Zusammenarbeit mit Mathot und Karssenberg [139] unter Annahme, daß ein Markov-Modell 2. Ordnung vorliegt.

Katalysator 1a

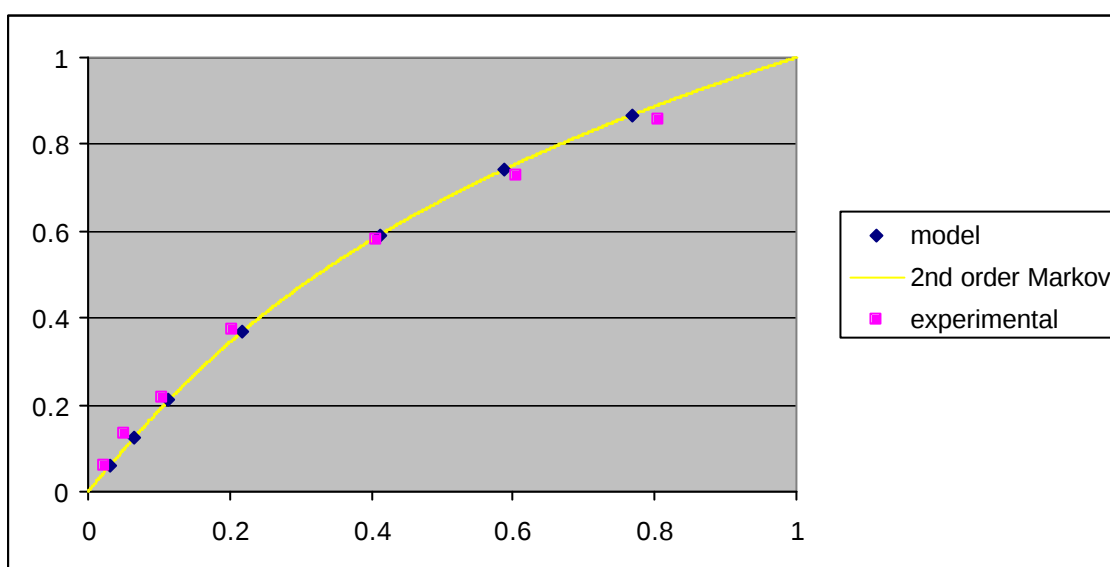
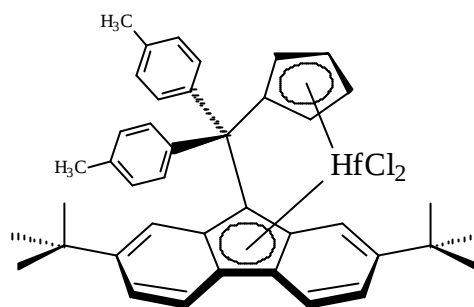
$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	1.849
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.336
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	1.573
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.439
Anzahl Gleichungen	72
Chi	52.59
Chi (0.950; 72)	52.60
Zuverlässlichkeit	> 0.950



x-Achse : Ethen im Ansatz, y-Achse : Ethen im Polymer

Katalysator 2a

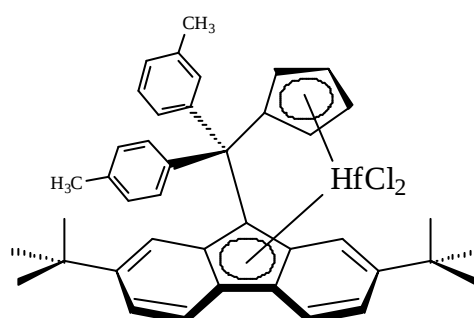
$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	1.944
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.321
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	1.559
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.508
Anzahl Gleichungen	63
Chi	27.00
Chi (0.995; 63)	37.83
Zuverlässlichkeit	> 0.995

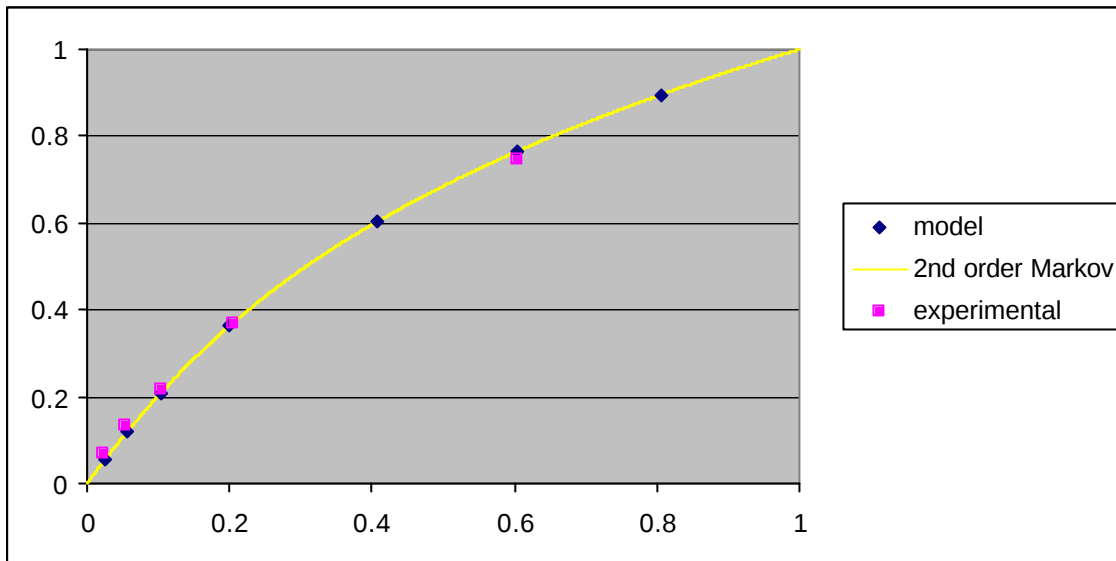


x-Achse : Ethen im Ansatz, *y*-Achse : Ethen im Polymer

Katalysator 4a

$r_{aab} = r_{eep} = r_{ee}$	2.022
$r_{aba} = r_{epe} = r_{ep}$	0.304
$r_{bab} = r_{pep} = r_{pe}$	1.722
$r_{bba} = r_{ppe} = r_{pp}$	0.456
Anzahl Gleichungen	39
Chi	19.05
Chi (0.995; 39)	20.00
Zuverlässlichkeit	> 0.995





x-Achse : Ethen im Ansatz, *y*-Achse : Ethen im Polymer

Aus den obigen Daten für die Hafnocene kann folgendes festgehalten werden :

- Mit den Katalysatoren **2a** und **4a** findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller Daten, die Zuverlässigkeit des Modells liegt bei über 99.5 %.
- Die Insertion eines Ethens auf eine Einheit {Polym.-Ethen-Ethen-Kat} erfolgt nur schwach bevorzugt gegenüber einer Insertion auf eine Einheit {Polym.-Propen-Ethen-Kat}, d.h. $r_{EE} > r_{PE}$. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der entsprechenden Zirkonocene.
Vergleicht man **4/4a**, so ergibt sich für **4a** $r_{EE} = 2.022$, $r_{PE} = 1.722$, für **4** : $r_{EE} : 2.693$, $r_{PE} : 2.121$.
- In allen Fällen wird der kleinste Wert für r_{EP} beobachtet. Die Differenz zu r_{PP} ist jedoch äußerst gering ausgeprägt, d.h. die Insertion eines Propens auf eine Einheit Einheit {Polym.-Ethen-Propen-Kat}, r_{EP} , findet mit annähernd gleicher Häufigkeit statt wie die auf eine Einheit {Polym.-Propen-Propen-Kat}, r_{PP} .
- Das Produkt der Copolymerisationsparameter der Hafnocene zeigt die Tendenz zur Ausbildung statistischer Copolymere.

Katalysator	$r_{EE} \cdot r_{EP} \cdot r_{PE} \cdot r_{PP}$	$\sqrt{r_{ee} r_{ep} r_{pe} r_{pp}}$
1a	0.43	0.655
2a	0.49	0.703
4a	0.48	0.694

- In allen Fällen ist die Insertion eines Propens auf eine bereits vorhandene Propeneinheit, {Polym.-Propen-Propen-Kat}, gegenüber einer Insertion auf eine Etheneinheit, {Polym.-Ethen-Propen-Kat}, begünstigt, d.h. $r_{PP} > r_{EP}$. Dies ist für **2a** am stärksten ausgeprägt ($r_{PP} = 0.508$, $r_{EP} = 0.321$) und für **1a** am schwächsten ($r_{PP} = 0.439$, $r_{EP} = 0.336$). Das relative Verhältnis zueinander ist jedoch im Vergleich zu den Zirkonocenen geringer ausgeprägt.
- Die Tendenz zur Insertion eines Ethens auf eine Einheit {Polym.-Propen-Ethen-Kat} ist bei **4a** am stärksten ausgeprägt ($r_{PE} = 1.722$) und am schwächsten für **2a** ($r_{PE} = 1.559$).

7.5 Vergleich zwischen Zirkonocenen und Hafnocenen

Die folgenden Tabellen geben eine vergleichende Übersicht über das Copolymerisationsverhalten der eingesetzten Zirkonocene und Hafnocene für die Ethen/Propen-Copolymerisation.

▪ Aktivitäten

Die Aktivitäten der Zirkonocene liegen bei 30 °C deutlich über denen der Hafnocene. Die Verhältnisse der Aktivitäten differieren jedoch ganz erheblich in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge Propen [mol-%] und der Ligandenstruktur. In Tabelle 25 ist das Verhältnis der Aktivität des Zirkonocens zu dem des entsprechenden Hafnocens angegeben. Für **3/3a** war dies nicht möglich, da **3a** nicht polymerisationsaktiv für die Ethen/Propen-Copolymerisation ist.

Tabelle 25 : *Verhältnis der Aktivität von Zr- zu Hf-Verbindung in Abhängigkeit von der Ligandenstruktur und des Propengehalts im Ansatz.*

Propen im Ansatz [mol-%]	1 *	1a *	Akt.Zr/ Akt. Hf	2 *	2a *	Akt.Zr/ Akt. Hf
20	56800	670	85	87600	3200	27
40	37000	300	123	56400	1400	40
60	31200	280	111	62100	1700	37
80	33600	310	108	60000	1200	50
90	24200	380	64	51550	900	57
95	15600	420	37	35850	880	41
98	18400	490	38	41400	810	51

Propen im Ansatz [mol-%]	4 *	4a *	Akt.Zr/ Akt. Hf
20	139200	n.b.	-
40	154100	880	175
60	137800	700	197
80	74500	830	90
90	53100	720	74
95	30200	640	47
98	37500	1000	38

* Aktivität [$\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Met}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l}$]

▪ Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der Polymere differieren stark in Abhängigkeit vom gewählten Übergangsmetall und der vorgelegten Menge Propen im Reaktionsansatz. Zu berücksichtigen ist bei Tabelle 26, daß die Verbindungen ein z.T. sehr unterschiedliches Einbauverhalten zeigen, d.h. der Gewichtsanteil Propen im Polymer unterscheidet sich von Katalysator zu Katalysator um mehrere Gewichtsprozent. Der einfacheren Übersicht wegen ist der Propengehalt im Ansatz angegeben, der Gewichtsanteil Propen im Polymer kann aus den entsprechenden Grafiken 7-11 und 7-15 entnommen werden.

Zu erkennen ist, daß die Hafnocene nur bei einem Anteil von 20 mol-% Propen im Polymer einen Schmelzpunkt bei den Polymeren aufweisen. Obwohl die Hafnocene bei hohen Propenansätzen wesentlich besser Propen einbauen als die Zirkonocene, tritt kein Schmelzpunkt auf. Dies kann u.a. an der geringeren Stereoselektivität der Hafnocene liegen. Wie bereits bei der Homopolymerisation von Propen gezeigt wird, liefern die Hafnocene nur bei 30 °C einen Schmelzpunkt und haben deutlich geringere Pentadensyndiotaxien. Überträgt man dies auf die Copolymere, folgt daß bei hohen Propengehalten im Polymer bei den Hafnocenen keine langen syndiotaktischen Sequenzen ausgebildet werden. Zudem kommt der Einfluß des Ethenanteils im Polymer hinzu, was das Kristallisationsverhalten ebenfalls beeinflusst. Die Zirkonocene hingegen weisen eine höhere Stereoselektivität auf, was zur Ausbildung eines Schmelzpunktes bei hohen Propenansätzen führt. Genügend lange syndiotaktische Sequenzen können kristallisieren, weshalb wieder Schmelzpunkte beobachtet werden.

Tabelle 26 : *Vergleich der Schmelzpunkte der Polymere in Abhängigkeit vom Propenanteil im Ansatz und dem eingesetzten Metallocen.*

Propen im Ansatz [mol-%]	1 T_m [°C]	1a T_m [°C]	2 T_m [°C]	2a T_m [°C]	4 T_m [°C]	4a T_m [°C]
20	85	60	85	60	82	n.b.
40	39	n.d.	37	n.d.	37	n.d.
98	93	n.d.	94	n.d.	91	n.d.

▪ Molmassen

Bei den Molmassen der Polymere werden in Abhängigkeit vom Übergangsmetall die größten Unterschiede beobachtet. Bei der Homopolymerisation von Propen sind diese Unterschiede bereits deutlich geworden. Tabelle 27 gibt die Differenz der Molmassen der Copolymere wieder, die mit den entsprechenden Hafnocen und Zirkonocen erhalten wurden.

Die Differenzen der Molmassen der Polymere steigt je größer der Propengehalt im Ansatz und damit auch im Polymer ist. Bei einem Propengehalt von über 95 mol-% im Ansatz treten Differenzen von über 10^6 g/mol in Abhängigkeit vom Übergangsmetall auf.

Tabelle 27 : *Differenzen der Molmassen von Ethen/Propen-Copolymeren in Abhängigkeit vom Übergangsmetall und dem Propengehalt im Ansatz.*

Propen im Ansatz [mol-%]	1 Mh [g/mol]	1a Mh [g/mol]	D Mh Hf-Zr [g/mol]	2 Mh [g/mol]	2a Mh [g/mol]	D Mh Hf-Zr [g/mol]
20	128000	298200	170200	161000	258800	97800
40	132500	343800	211300	144000	504300	360300
60	84000	312900	228900	117200	426700	309500
80	79500	445000	365500	82300	315500	233200
90	89500	696600	607100	104500	418300	313800
95	125100	886800	761700	137200	767000	629800
98	184000	1640100	1456100	219800	1726800	1507000

Propen im Ansatz [mol-%]	4 Mh [g/mol]	4a Mh [g/mol]	D Mh Haf-Zr [g/mol]
20	159000	-	-
40	138100	364800	226700
60	101000	460200	359200
80	86700	492400	405700
90	104100	771100	667000
95	135000	994200	859200
98	235200	1063600	828400

▪ Propeneinbau

In Tabelle 28 wird die Differenz [mol-%] des Propeneinbaus zwischen Hafnocenen und Zirkonocenen aufgezeigt.

Tabelle 28: *Unterschiede im Propeneinbau in Abhängigkeit vom Liganden und dem Übergangsmetall.*

	1	1a		2	2a	
Propen im Ansatz [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	D [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	D [mol-%]
	6,3	14,6	8,3	9,8	14,2	4,4
40	16,4	27,8	11,4	20,4	27,3	6,9
60	29,7	40,7	11,0	31,3	41,9	10,6
80	50	59,5	9,5	51,4	62,8	11,4
90	68,6	79,6	11,0	68,7	78,5	9,8
95	82,4	87,9	5,5	79,8	86,8	7
98	95,3	93,4	-1,9	91,2	92,8	1,6

	4	4a	
Propen im Ansatz [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	Propen im Polymer [mol-%]	D [mol-%]
20	9,8	-	-
40	19,5	25,3	5,8
60	31,7	39,3	7,6
80	50,7	63,3	12,6
90	67,1	78,3	11,2
95	79,4	86,8	7,4
98	88,5	93,1	4,6

Aus den Resultaten wird ersichtlich, daß die Hafnocene ein z.T. deutlich besseres Einbauverhalten aufweisen als ihre entsprechenden Zr-Analoga. Die Differenzen sind bei kleinen Propenansätzen zunächst relativ gering und erreichen ihr Maximum bei Propenansätzen von 60-90 mol-%, wo Unterschiede von bis zu 12 mol-% auftreten. Eine Ausnahme wird für die Metallocene **1/1a** beobachtet, wo das Zirkonocen bei 98 mol-% Propen im Ansatz einen leicht erhöhten Propeneinbau gegenüber dem Hafnocen aufweist.

7.6 Intra- und intermolekulare Heterogenitäten in Ethen/Propen-Copolymeren

In diesem Kapitel wird das Copolymerisationsverhalten homogener und heterogener Übergangsmetall-Katalysatoren miteinander verglichen. Es ist bekannt, daß die klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren im Vergleich zu den homogenen Metallocen-Katalysatoren einige Nachteile besitzen. Dies sind v.a. eine breite Molmassenverteilung und ein nicht einheitliches α -Olefineinbauverhalten in den Polymerketten im Falle einer Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation. Die Analyse der Mikrostruktur der erhaltenen Polymerfraktionen zeigt einen sehr heterogenen und molmassenabhängigen Comonomereinbau und ein hoher Comonomereinbau dominiert in den niedermolekularen, wachsartigen Fraktionen, die mit Homopolymerfraktionen gemischt vorliegen.

Dies ist bei der weiteren Verarbeitung der Polymere ein Nachteil, der durch den Einsatz homogener Katalysatoren mit definierter Struktur vermieden werden kann. Die enge Molmassenverteilung und der regelmäßige α -Olefineinbau, die mit maßgeschneiderten Metallocenen erreicht werden, hat inzwischen zum industriellen Durchbruch dieser Verbindungsklasse geführt.

Sind die Metallocene in ihrem Polymerisationsverhalten einheitlich, d.h. wird innerhalb einer Polymerkette als auch in verschiedenen Polymerketten eines Polymers der gleiche Einbau gefunden und liegt eine enge Molmassenverteilung vor, so spricht man von einer inter- und intramolekularen Homogenität. Im Falle der heterogenen Systeme liegt dies nicht vor, sie sind inter- und intramolekular heterogen. Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen über diese Thematik, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Wenn die Metallocene als homogen arbeitende Systeme aktiv sind, so sollte in Copolymeren, die mit dem gleichen Metallocen hergestellt werden, aber sehr unterschiedliche Molmassen haben, kein Unterschied im Einbauverhalten bzgl. des α -Olefins festgestellt werden. Die Vorgehensweise zur Untersuchung dieser Problematik ist ein Fragmentieren einer Ethen/Propen-Polymerkette in Segmente niedrigerer Molmassen. Diese Teilstücke der Polymerkette werden über ^{13}C NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen untersucht. Das Propeneinbauverhalten, die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen sollten dabei stets gleich bleiben.

Die Fragmentierung der Polymerkette in Teilstücke niedrigerer Molmassen wird durch das Polymerisieren in Gegenwart von Wasserstoff erreicht. Durch Wasserstoff werden vorzeitige

Kettenabbrüche unter Ausbildung eines Zirkoniumhydrids erzwungen. Dieses ist weiter polymerisationsaktiv und kann neue Polymerketten aufbauen. Wird eine Copolymerisation gleicher Ethen/ α -Olefin-Zusammensetzung ohne und anschließend in Gegenwart steigender Mengen Wasserstoff durchgeführt, werden immer kleinere Fragmente der Polymerkette erhalten, da die Polymerisation frühzeitig abgebrochen wird. Bei der anschließenden Analytik der Polymerpropen kann festgestellt werden, ob sich das Einbauverhalten eines Metallocens am Anfang einer Polymerkette von dem am Kettenende oder in einem anderen Teilstück unterscheidet (s. Abbildung 7-16).

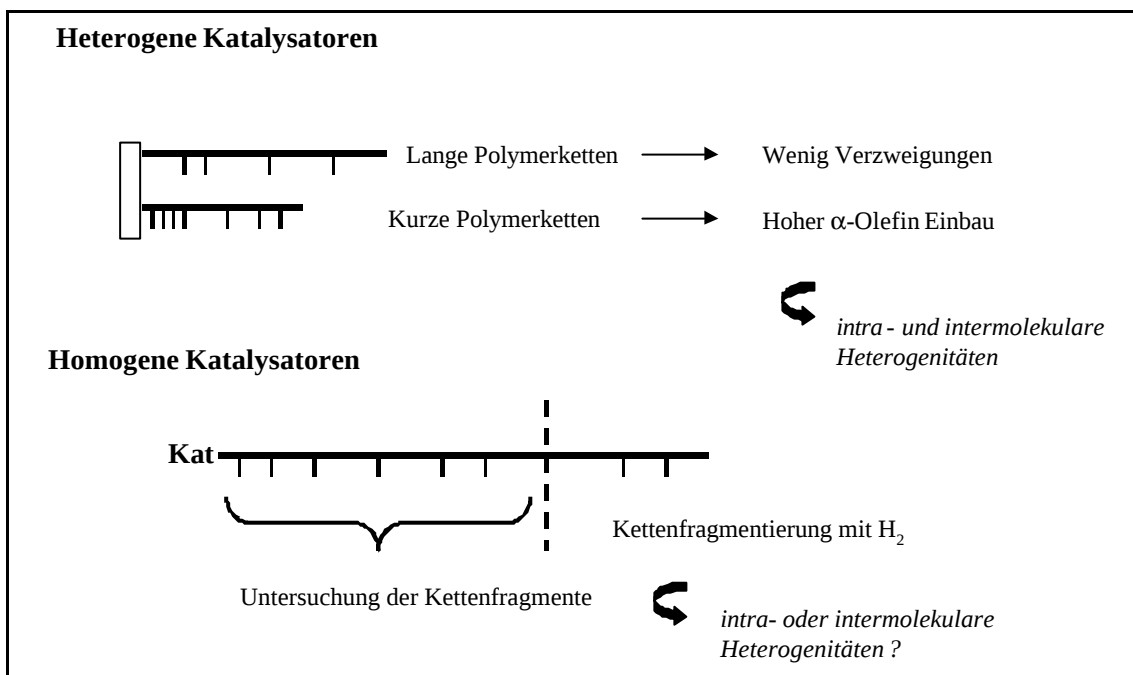


Abb. 7-16 : Vorgehensweise zur Untersuchung von Fragmenten einer Ethen/Propen-Polymerkette. Sind die Polymerketten homogen, sollten keine Unterschiede im Propeneinbau innerhalb und zwischen verschiedenen Polymerketten zu beobachten sein.

7.7 Polymerisationsbedingungen und –durchführung

Die Ethen/Propen-Copolymerisationen wurden analog denen in Kapitel 7.4 beschriebenen Copolymerisationen durchgeführt. Für die untersuchten Katalysatorsysteme wurde jeweils eine Polymerisation ohne Wasserstoff durchgeführt, die danach folgenden mit steigendem Wasserstoffdruck.

Für das Katalysatorsystem **1** und **1a** wurde eine komplette Copolymerisationsreihe in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, für alle anderen Systeme wurden ausgewählte Zusammensetzungen von Ethen und Propen im Ansatz gewählt.

7.7.1 Ethen/Propen-Copolymerisation mit den Katalysatoren **1/1a** mit und ohne Wasserstoff

Die Copolymerisationen mit diesen beiden Systemen wurden ohne Wasserstoff und anschließend mit 0.3 bar Wasserstoff im Gesamtsystem durchgeführt.

Da während der Polymerisation nur ein Monomer nachdosiert werden kann, es wurde wie in Kapitel 7.4 beschrieben stets Ethen gewählt, wurde der Reaktor zuerst mit Propen, dann mit Ethen gesättigt und anschließend der gewünschte Wasserstoffdruck aufgepresst. Danach wurden alle Leitungssysteme erneut mit Ethen gespült und die Polymerisation durch Zugabe des Katalysators gestartet.

7.7.2 Molmassen

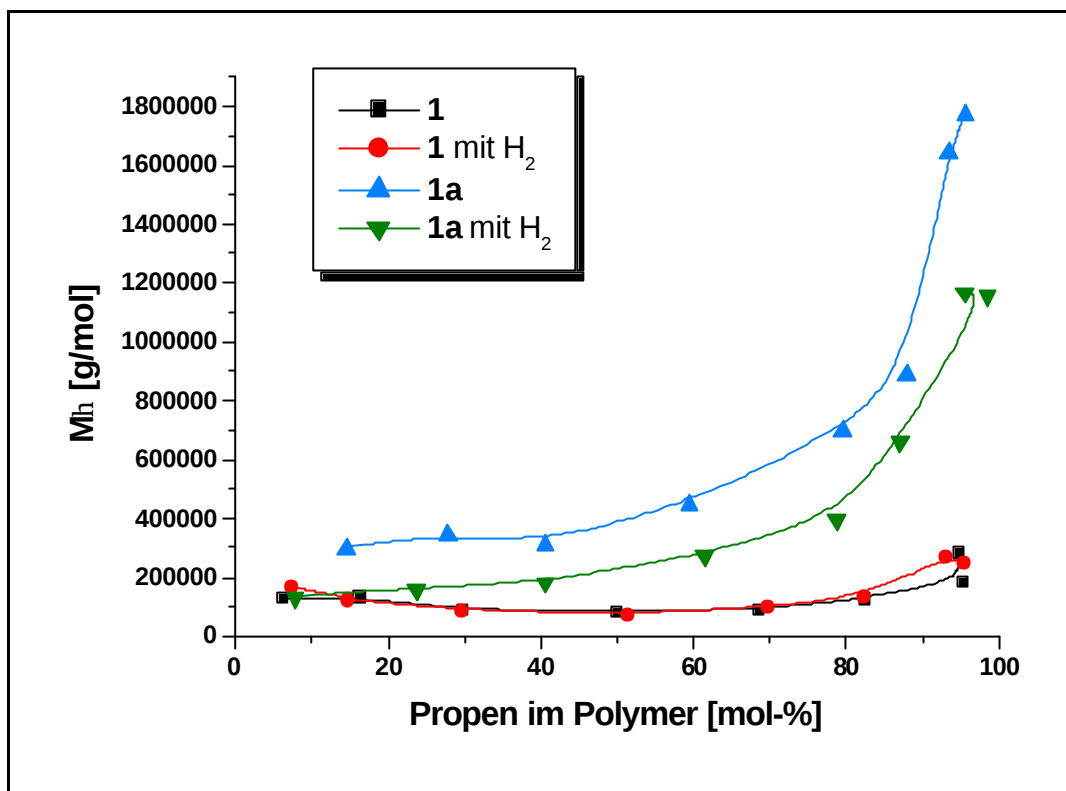


Abb. 7-17 : Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere hergestellt mit den Katalysatoren **1/1a**.

Die Differenzen der Molmassen für die Ethen/Propen-Copolymerisationen bei 0.3 bar Wasserstoffdruck unterscheiden sich für das Hafnocen wesentlich stärker voneinander als für das Zirkonocen. Beim Zirkonocen sind die Molmassen der Polymere konstant, während für das Hafnocen deutliche Differenzen auftreten. Im Bereich von 20-60 mol-% Propen im Polymer tritt für das Hafnocen **1a** eine Molmassendifferenz von durchschnittlich ca. 160 kg/mol auf. Daher eignet sich das Hafnocen deutlich besser zur Untersuchung der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere. Liegen Unterschiede im Einbauverhalten zwischen den Copolymeren mit „normaler“ und reduzierter Molmasse vor, sollte sich dies über ^{13}C NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen herausfinden lassen.

7.7.3 Propeneinbau

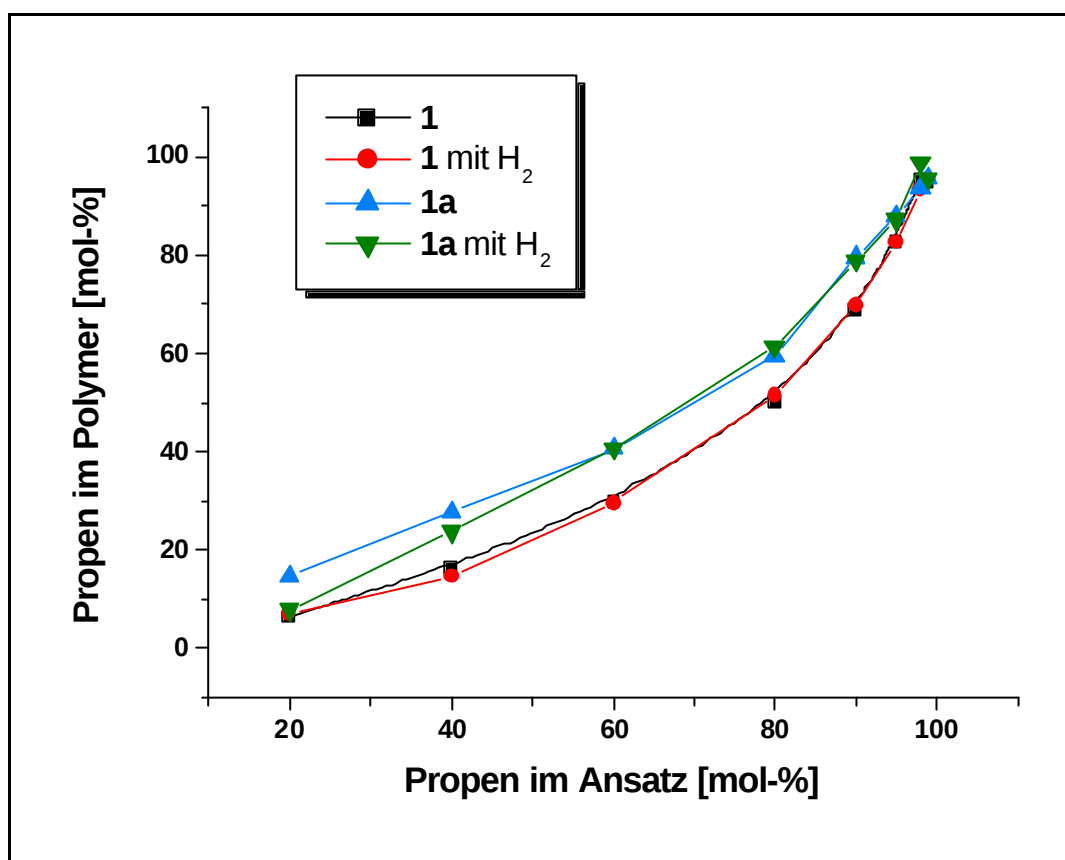


Abb. 7-18 : Einbauverhalten für die das Comonomer Propen der Metallocene **1/1a** unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen.

Wie in Abbildung 7-18 zu sehen ist, zeigt der Vergleich der beiden Kurven des Hafnocens für die Versuchsreihe mit und ohne Wasserstoff nur im Bereich kleiner Propenansätze Unterschiede im Einbauverhalten. Bei 20 mol-% Propen im Ansatz werden bei der Polymerisation ohne Wasserstoff 15 mol-% Propen eingebaut, bei der mit Wasserstoff nur 10 mol-%. Danach verlaufen die beiden Kurven annähernd deckungsgleich, d.h. unter beiden Versuchsbedingungen wird gleich viel Propen eingebaut. Beim Zirkonocen sind über den gesamten Bereich keine Unterschiede festzustellen. Die maximale Differenz für den gleichen Ansatz ist ein um 2 mol-% höherer Propeneinbau im Polymer bei einer Vorlage von 40 mol-% Propen im Ansatz.

7.7.4 Glasübergangstemperaturen

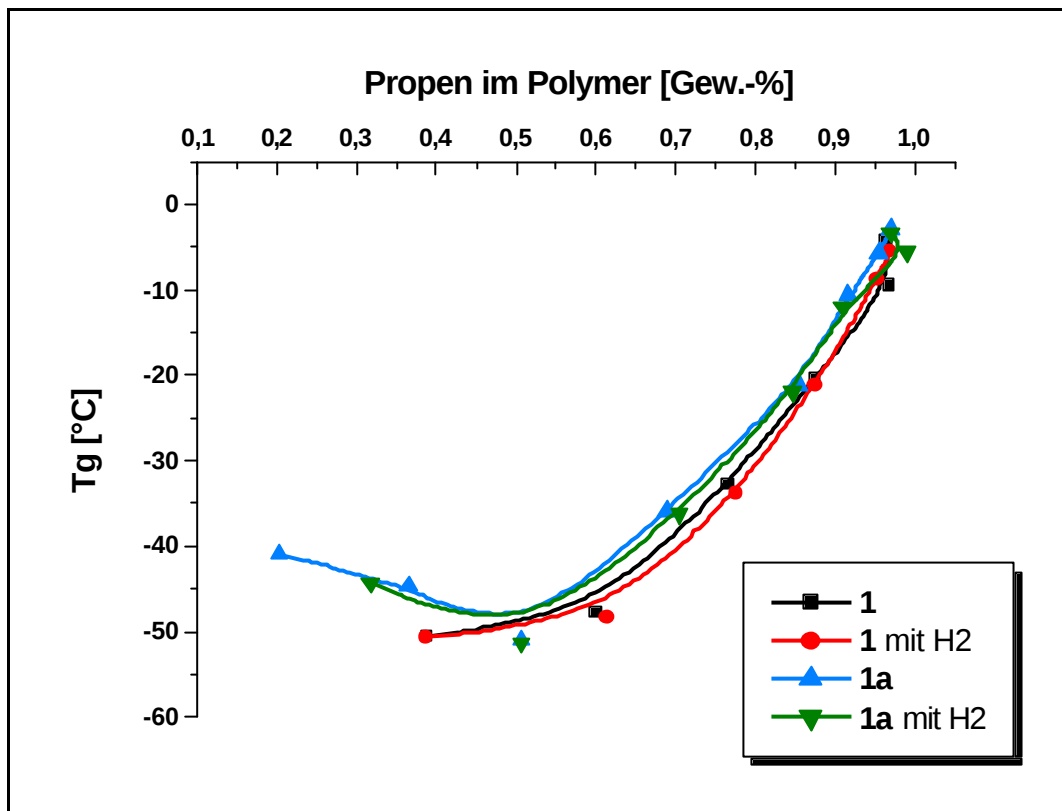


Abb. 7-19 : Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen-Copolymere der Metallocene unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen.

Die Glasübergangstemperaturen verlaufen erwartungsgemäß sehr ähnlich bei beiden Metallocenen, da sich das Einbauverhalten nicht deutlich voneinander unterscheidet. Die oben erwähnte Differenz von 5 mol-% Propeneinbau für das Hafnocen bei einem Ansatz von 20 mol-% macht sich in einem fehlendem Tg für die Copolymerisation ohne Wasserstoff bemerkbar; es werden 14 Gew.-% Propen im Polymer erhalten und ein Schmelzpunkt von 68 °C (Polymerisation mit Wasserstoff) bzw. 20 Gew.-% Propen im Polymer und ein Schmelzpunkt von 60 °C (Polymerisation ohne Wasserstoff). Dies ist der einzige Fall, wo sich für dieses Metallocen eine deutliche Differenz aufzeigt, bei allen anderen Polymeren ist eine solch deutliche Abweichung nicht festzustellen.

Als Fazit läßt sich für die Copolymerisationen folgendes festhalten : für das Zirkonocen werden quasi keine Unterschiede für den Propeneinbau oder die Glasübergangstemperaturen gefunden. Die Differenzen der Molmassen für die Polymerisationsreihen mit und ohne Wasserstoff sind allerdings so gering, daß keine aussagekräftige Beurteilung über dieses System möglich ist. Beim Hafnocen werden die gewünschten hohen Differenzen bei den

Molmassen durch die Polymerisation mit Wasserstoff erreicht. Bis auf einen Fall liegen für alle Copolymere die Einbauraten und die Daten, die über die DSC-Messungen erhalten wurden, in einem sehr engen Bereich. Von einem grundsätzlich verschiedenem Polymerisationsverhalten kann also nicht gesprochen werden.

7.7.5 Ethen/Propen-Copolymerisation mit den Metallocenen 1, 2 und 3 in Gegenwart von Wasserstoff

Für diese drei Katalysatoren wurden unterschiedliche Ethen/Propen-Zusammensetzungen gewählt, die ebenfalls mit und ohne Gegenwart von Wasserstoff polymerisiert wurden. Die Polymerisationen wurden bei 60 °C in 500 ml Toluol durchgeführt. Hierbei wurde der Wasserstoffdruck im Gegensatz zur oben beschriebenen Copolymerisationsreihe für eine Ausgangszusammensetzung sukzessive erhöht bis man in den Bereich von niedermolekularen Polymeren kommt. Die Mikrostrukturen der erhaltenen Polymere wurden untersucht und miteinander verglichen.

Die Polymerisationsergebnisse können den Tabellen 29-31 entnommen werden.

Tabelle 29 : Ethen/Propen-Copolymerisation mit **1**. Ansatz : $[Ethen]/[Propen] = 0.3/0.2$ mol/l, $T_{Poly} = 60$ °C, $c_{gesamt} = 0.5$ mol/l, MAO = 1000 mg.

Mh [g/mol]	Tm [°C]	Propen im Polymer [mol-%]	Aktivität *	mol Zr	p (H ₂) [bar]
132000	63	14.8	563800	$3 \cdot 10^{-7}$	0
77800	63	15	323900	$3 \cdot 10^{-7}$	0.6
55000	63	14.9	240200	$3 \cdot 10^{-7}$	1
39000	65	14.8	180400	$3 \cdot 10^{-7}$	1.7

Tabelle 30 : *Ethen/Propen-Copolymerisation mit 2. Ansatz : $[Ethen]/[Propen] = 0.3/0.2$ mol/l, $T_{Poly} = 60$ °C, $c_{gesamt} = 0.5$ mol/l, MAO = 1000 mg.*

Mh [g/mol]	Tm [°C]	Propen im Polymer [mol-%]	Aktivität *	mol Zr	p (H ₂) [bar]
128300	64	14.7	212000	$2 \cdot 10^{-7}$	0
70000	67	14.5	167400	$2 \cdot 10^{-7}$	0.6
53500	67	14.6	396100	$2 \cdot 10^{-7}$	1
38000	68	14	243500	$2 \cdot 10^{-7}$	1.7

Tabelle 31 : *Ethen/Propen-Copolymerisation mit 3. Ansatz : $[Ethen]/[Propen] = 0.3/0.2$ mol/l, $T_{Poly} = 60$ °C, $c_{gesamt} = 0.5$ mol/l, MAO = 700 mg.*

Mh [g/mol]	Tm [°C]	Propen im Polymer [mol-%]	Aktivität *	mol Zr	p (H ₂) [bar]
93500	36	18.8	714000	$2 \cdot 10^{-7}$	0
55000	34	19.1	226700	$2 \cdot 10^{-7}$	0.6
43000	36	18.5	180500	$2 \cdot 10^{-7}$	1
35000	37	18.4	124500	$2 \cdot 10^{-7}$	1.6

* $[kg_{Polymer}/mol_{Zr} \cdot h \cdot mol_{Mon}/l]$

Aus den Tabellen 29-31 kann entnommen werden, daß für die untersuchten Metallocene kein Unterschied im Propeneinbauverhalten beobachtet wird, wenn der Aufbau der Polymerketten durch die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff frühzeitig abgebrochen wird. Die erhaltenen Copolymere zeigen das gleiche Einbauverhalten für die bis zum Zeitpunkt des jeweiligen Kettenabbruchs aufgebauten Polymerketten, sie sind intermolekular und intramolekular homogen.

Die Übereinstimmung der Mikrostruktur verschieden langer Ethen/Propen-Polymerketten wird in Abbildung 7-20 deutlich. Hier liegen die ¹³C NMR-Spektren zweier Ethen/Propen-Copolymere vor, daß eine ohne das andere in Gegenwart von Wasserstoff hergestellt. Die Differenz der Molmassen beträgt ca. 100 kg/mol. Die charakteristischen Signale beider Spektren sind nahezu deckungsgleich und ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen von Polymeren gleicher Mikrostruktur.

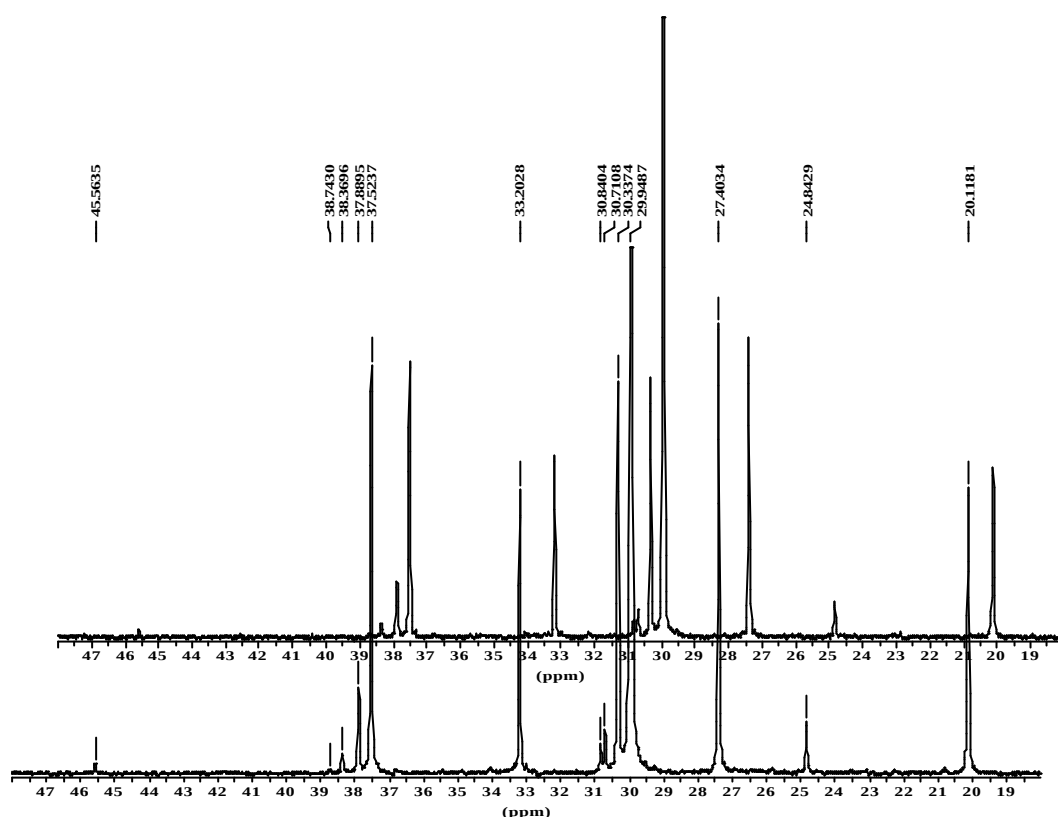


Abb. 7-20 : Vergleich zweier ^{13}C NMR-Spektren von Ethen/Propen-Copolymeren. Das obere mit einer Molmasse $M_h = 132 \text{ kg/mol}$, das untere mit $M_h = 39 \text{ kg/mol}$. Hergestellt mit Katalysator 1 bei 60°C , $[\text{Ethen}]/[\text{Propen}] = 0.3/0.2 \text{ mol/l}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß sich mit der Methode der Kettenfragmentierung von Polymeren durch das Polymerisieren in Gegenwart von Wasserstoff für die verwendeten, homogenen Metallocen-Katalysatoren keine inter- oder intramolekularen Heterogenitäten auffinden lassen.

Mit Katalysator 2 wurde noch eine zweite Polymerisationsreihe durchgeführt, die eine veränderte Ethen/Propen-Zusammensetzung enthält. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 32 und 33 aufgeführt. Für diese Polymerisationen stand zur analytischen Auswertung eine GPC zur Verfügung. Die Molmassenverteilung stellt ein weiteres wichtiges Indiz dar, um beurteilen zu können, ob es sich um ein homogen aufgebautes Copolymer handelt. Wie aus den Tabellen zu entnehmen ist, handelt es sich in allen Fällen um Copolymere mit einer engen Molmassenverteilung.

Tab. 32 : *Ethen/Propen-Copolymerisation mit 2, GPC-Daten. [Ethen]/[Propen] = 0.3/0.2 mol/l, $c_{\text{gesamt}} = 0.5 \text{ mol/l}$.*

Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn	Mz/Mw	p(H₂) [bar]
66000	125000	205000	1.89	1.64	0
42000	80000	125000	1.90	1.56	0.6
33000	64000	100000	1.94	1.56	1
25000	47000	72000	1.88	1.53	1.7

Tab. 33 : *Ethen/Propen-Copolymerisation mit 2, GPC-Daten. [Ethen]/[Propen] = 0.2/0.3 mol/l, $c_{\text{gesamt}} = 0.5 \text{ mol/l}$.*

Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn	Mz/Mw	p(H₂) [bar]
48000	92000	145000	1.92	1.58	0
26000	51000	82000	1.96	1.61	1
20000	39000	60000	1.95	1.54	1.5
14000	28000	45000	2.00	1.61	2.85

Für weitergehende Untersuchungen könnte eine andere Methode zur Untersuchung dieser Problematik hilfreich sein. Dies wäre mit einem Reaktor möglich, an dem beide Monomere während der Polymerisation nachdosiert werden können. Dann kann man so verfahren, daß die Polymerisationen mit gleicher Ausgangszusammensetzung nach unterschiedlichen Zeiten gequencht werden, insbesondere zu einem frühen Zeitpunkt der Polymerisation. Baut ein Metallocen eine Polymerkette am Anfang nach einem anderen Mechanismus auf als im weiteren Verlauf der Polymerisation, so könnte dies mit dieser Methode überprüft werden.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden acht Zirkonocene und Hafnocene synthetisiert, davon sechs erstmalig. Diese neuen Katalysatoren wurden für die Polymerisation von Propen in unterschiedlichen, industriell wichtigen Polymerisationsverfahren eingesetzt. Die Untersuchungen liefern einen umfassenden Überblick und einen Vergleich über das Polymerisationsverhalten der entsprechenden Zirkonocene und Hafnocene.

Im weiteren wurden diese Metallocene auf die Ethen/Propen-Copolymerisation angewendet, wobei auch hier das Polymerisationsverhalten der Zirkonocene und Hafnocene verglichen wurde.

Bei der Propen-Homopolymerisation konnten in allen Verfahren exzellente Werte für die Pentadensyndiotaxien und die Schmelzpunkte der Polymere erzielt werden. Im Masse-Verfahren lagen die Pentadensyndiotaxien der Polypropene bis zur Polymerisationstemperatur von 60 °C stets über einem Anteil von über 90 % $[rrrr]$ und es wurden Schmelzpunkte von über 150 °C erzielt. Die Molmassen der erhaltenen Polymere liegen v.a. im Masse-Verfahren mit bis zu $1.8 \cdot 10^3$ kg/mol sehr hoch und auch bei Polymerisationstemperaturen von 60 °C werden noch hohe Molmassen von bis zu 600 kg/mol erreicht. Die entsprechenden Hafnocene weisen in allen Polymerisationsverfahren niedrigere Stereoselektivitäten und damit geringere Pentadensyndiotaxien bei den erhaltenen Polymeren auf. Bei 30 °C in Lösung werden beispielsweise Werte um 75 % $[rrrr]$ erhalten, ein Wert, der für ein Hafnocen immer noch erstaunlich hoch liegt. Neben der geringeren Stereoselektivität besitzen die Hafnocene relativ moderate Aktivitäten, bestechen dafür durch die sehr hohen Molmassen der mit ihnen erzeugten Polypropene. Diese betragen in Lösung bei 30 °C bis zu $2.2 \cdot 10^3$ kg/mol. Bei Polymerisationstemperaturen von 90 °C werden beim Verfahren in Lösung mit den Hafnocenen noch Molekulargewichte mit $M_n = 525$ kg/mol gebildet.

In den beiden industriell wichtigen Verfahren der Masse- und Gasphasenpolymerisation wurden im Masse-Verfahren die besten Ergebnisse über den gesamten Temperaturbereich für die Polymere in Bezug auf die Pentadensyndiotaxien, Schmelzpunkte und Molmassen erhalten. In den Polypropenen aus dem Gasphasenprozeß ist ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C in den genannten Eigenschaften ein relativ starker Einbruch zu verzeichnen.

Bei den Ethen/Propen-Copolymerisationen konnte ein Vergleich zwischen verschiedenen Ligandenstrukturen und dem eingesetzten Übergangsmetall gezogen werden. Die Hafnocene

zeigen die Tendenz zur Ausbildung statistisch aufgebauter Copolymere, während die Zirkonocene eine Tendenz zur Ausbildung alternierender Polymere aufweisen. Wie bei der Propenpolymerisation weisen die Hafnocene bei der Copolymerisation niedrigere Aktivitäten auf als die Zirkonocene, liefern aber Polymere mit sehr hohen Molmassen, die bis zu $1.8 \cdot 10^3$ kg/mol betragen und damit um ein Vielfaches höher sind, als die der entsprechenden Zirkonocene. Die in der Synthese durchgeführte Substitution der Phenylringe des Grundsystems $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Fluoren})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) mit elektronenschiebenden Substituenten hat sich als sehr effektive Methode zur Steigerung der Aktivitäten herausgestellt. Die Systeme mit *p*-Methyl- (**2/2a**, **4/4a**) oder *p*-Methoxy-Substitution (**3/3a**) sind die aktivsten. Dies gilt sowohl für die Zirkonocene wie für die Hafnocene.

Bei der Untersuchung der Mikrostruktur von Ethen/Propen-Copolymeren in Zusammenarbeit mit dem Durch Polymer Institute konnte gezeigt werden, daß die in dieser Arbeit synthetisierten Metallocene Polymere mit intra- und intermolekular homogenen Polymerketten liefern. Die Methode der Kettenfragmentierung mittels der Polymerisationen in Gegenwart von Wasserstoff hat sich dabei als geeignete Methode erwiesen, diese Problematik zu untersuchen. Die Untersuchung der Ethen/Propen-Copolymere mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen ergab das Vorliegen einheitlicher Polymere mit einer engen Molmassenverteilung und einheitlicher Comonomerzusammensetzung.

9. Summary

In this thesis eight zirconocenes and hafnocenes were synthesized, six of them for the first time. These new catalysts were tested in several industrial important polymerization processes for the propene polymerization. The investigations give an extensive overview and a comparison about the polymerization behavior of the zirconocenes and hafnocenes, respectively.

Furthermore the metallocenes were applied in the ethene/propene copolymerization and a comparison of the polymerization behavior of the zirconocenes and hafnocenes was done, too.

In the propene homopolymerization for all polymerization techniques excellent values for the pentade level and melting points of the obtained polymers were achieved. In the bulk polymerization the *rrrr* values of the polymers were more than 90 % for polymerization temperatures up to 60 °C and melting points of 150 °C were obtained. The molar masses for the polymers from the bulk process reached values of $1.8 \cdot 10^3$ kg/mol and even at higher polymerization temperatures the values are still high, coming up to 600 kg/mol. The corresponding hafnocenes show due to their lower stereoselectivity lower *rrrr* values in the obtained polymers. In solution at 30 °C the *rrrr* values came up to 75 % which is nevertheless a good result for a hafnium catalyst. Beside the lower stereoselectivity the hafnocenes have only moderate activities but captivate with the very high molar masses for the synthesized polypropenes. The molar masses reach values up to $2.2 \cdot 10^3$ kg/mol and even at high polymerization temperatures of 90 °C with $M\eta = 525$ kg/mol good results were achieved.

In the industrial important polymerization processes bulk and gasphase the most excellent results with regard to the *rrrr* values, melting points and molar masses over the whole temperature area were achieved for the bulk polymerization process. In the gasphase polymerization at polymerization temperatures more than 30 °C a strong decrease in these properties was observed.

For the ethene/propene copolymerization it was also possible to make comparisons between the different ligand structures and the chosen transition metal.

The hafnocenes show the tendency to built rather random copolymers whereas the zirconocenes produce predominantly alternating copolymers. As shown for the propene polymerization the hafnocenes have lower activities but synthesize polymers with much

higher molar masses than their zirconium congeners. The molar masses reached values of $1.8 \cdot 10^3$ kg/mol which is many times over those obtained with the zirconocenes. The substitution of the phenyl rings in the carbon bridge of the system $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Fluorene})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) with electron pushing groups has been a successful way to increase catalyst activities. The catalysts with *p*-methyl- (**2/2a**, **4/4a**) oder *p*-methoxy-substitution (**3/3a**) are the most active ones for both types of transition metals.

The investigation of the microstructure of ethene/propene copolymers in cooperation with the Dutch Polymer Institute lead to the result that the metallocenes applied in this thesis synthesize intra- and intermolecular homogeneous polymer chains. The fragmentation of polymer chains by polymerization in the presence of hydrogen was a successful tool to investigate this problem. The investigation by means of ^{13}C NMR spectroscopy and DSC measurements showed the existence of polymers with a narrow molar mass distribution and a uniform comonomer composition.

10. Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten, welche die Handhabung metallorganischer Verbindungen beinhalten, wurden routinemäßig unter Anwendung der Schlenktechnik unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente gereinigtes und getrocknetes Argon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad = 99,996 %, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde. Alle anderen Arbeiten wurden an der Luft durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden zur Absolutierung über Natrium (Ether, Tetrahydrofuran, n-Pentan, n-Hexan, Methanol) bzw. Calciumhydrid (Dichlormethan) destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Cyclopentadien wurde aus Dicyclopentadien durch Destillation frisch gewonnen.

Methylaluminoxan (MAO) wurde von der Firma Witco (Bergkamen) bezogen und bestand aus einer 30-% Lösung in Toluol, mittleres Molekulargewicht 1100 g/mol. 3.5 % Aluminium als Trimethylaluminium, 13.1 % Aluminium insgesamt.

II. Physikalisch-Chemische-Messungen

1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand ein Gerät der Firma Bruker (avance 400) zur Verfügung. Die Proben, die metallorganische Verbindung enthielten, wurden unter Argon, alle anderen Verbindungen an der Luft abgefüllt und bei 25 °C gemessen.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan, die der ^{13}C NMR-Spektren auf das Lösungssignal $\delta = 77.0$ ppm für Chloroform- d_1 .

Die ^{13}C NMR-Spektren der Polymere wurden am Gerät Bruker avance 400 bei 100 °C gemessen. Zur Messung wurden 300 bis 500 mg Polymer in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 3.5 g Perchlorbutadien gelöst und mit 0.5 g 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan als Lockmittel und innerem Standard ($\delta = 74.24$ ppm) versetzt. Alle Proben wurden ^1H -breitbandentkoppelt gemessen.

Folgende Messparameter wurden verwendet:

Meßfrequenz :	100.63 MHz
Pulswinkel D_1 :	30 °
Relaxationszeit D_0 :	5 s
Anzahl der Scans:	1024

Die Spektren wurden mit dem Programm Win-NMR 5.1 der Firma Bruker ausgewertet.

2. Massenspektrometrie

Routinemessungen von organischen Verbindungen erfolge am Institut für organische Chemie der Universität Hamburg an einem Varian MAT 311 A Massenspektrometer (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV).

3. Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie

Die Messungen metallorganischer Verbindungen erfolgte am Institut für organische Chemie der Universität Hamburg am Gerät VG/70-2505 der Firma VG Analytical nach Beschuß mit Xenon-Atomen (Xenon-Quelle der Firma Ion-Tech, Beschleunigungsspannung 8kV) im Positiv-Ionen-Modus. Als Matrix diente *m*-Nitrobenzylalkohol.

4. Schmelzpunkte

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

Zur Messung wurden 2-6 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen und im Temperaturbereich von -100 °C bis 200 °C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min vermessen. Von den durch zweimaliges Aufheizen erhaltenen Daten wurden die des zweiten Aufheizens (2nd Heat) verwendet. Die in den Thermogrammen auftretenden Schmelzpunkte und Glasübergänge wurden mit Hilfe der Software STAR^e der Firma Mettler ausgewertet.

5. Viskosimetrie

Für die Messungen wurde ein auf 135 °C temperiertes Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) verwendet.

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

Zur Herstellung der Polymerlösung wurden 30-50 mg des Polymers mit 50 ml Decahydronaphthalin versetzt, in einem geschlossenen Kolben ohne Rühren bei 135 °C über Nacht im Trockenschrank gelöst und vor der Messung heiß filtriert.

Zur Reinigung der Kapillare wurde diese zweimal mit der nächsten zu untersuchenden Polymerlösung gespült.

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

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

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

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

Aus der so erhaltenen spezifischen Viskosität ergibt sich die reduzierte Viskosität η_{red} nach:

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

mit c der Konzentration in g/100 ml.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Stoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, d.h. nach Chemikaliengesetz und Gefahrstoffverordnung.

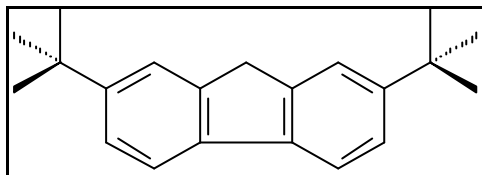
Lösungsmittel wurden in halogenhaltig, halogenfrei und wässrig schwermetallhaltig aufgetrennt und in die vorgesehenen Sammelbehälter überführt.

Methylaluminoxan und dessen Lösungen wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und vorsichtig mit *iso*Propanol umgesetzt. Nach vollständiger Reaktion wurde mit Wasser hydrolysiert und mit wässriger HCl-Lösung angesäuert. Organische und wässrige Phase wurden getrennt und in der beschriebenen Weise separat entsorgt.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt.

III. Synthesevorschriften

1. 2,7-*tert*-Butylfluoren [95, 96]



Zu einer Suspension von Fluoren (25 g, 0.15 mol) und 2,6-*tert*-Butylkresol (33 g, 0.15 mol) in 300 ml Nitromethan wird eine Lösung von Aluminium(III)chlorid in 50 ml Nitromethan bei 10-15 °C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei der Zugabe dunkelviolet. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 400 ml Eiswasser gequenchet. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 150 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 50 ml einer 10 %-igen Natriumhydroxid-Lösung und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das Rohprodukt aus Ethanol bei – 25 °C über Nacht auskristallisiert. Die Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, n-Hexan) liefert das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff in 60 % Ausbeute.

$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 1.37 \text{ (s, 18 H, } \textit{tert}\text{-Butyl)}, 3.84 \text{ (s, 2 H)}, 7.38 \text{ (d, 2 H)}, 7.55 \text{ (m, 2 H)}, 7.65 \text{ (d, 2 H)}.$

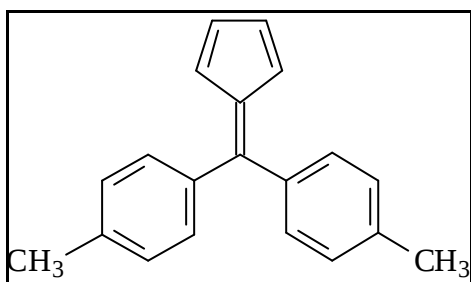
$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 31.61, 34.79, 37.1, 119.1, 121.8, 123.7, 139.1, 143.2, 149.4.$

MS-EI [M^{+x}] = 278

Allgemeine Synthesevorschrift für 6,6-Diarylfulvene und substituierte Derivate [97]

Zu einer Lösung von Natrium (11.5 g) in 100 ml abs. Methanol werden 20 g Cyclopentadien zugetropft. Zu der Suspension von NaC_5H_5 werden anschließend 60 ml Tetrahydrofuran gegeben. Danach erfolgt die Zugabe des entsprechenden Benzophenons und ggf. etwas Tetrahydrofuran, so dass sich eine klare Lösung bildet. Es wird für 12-14 Stunden bei 50 °C gerührt. Die tiefroten Lösungen werden mit 150 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird isoliert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die erhaltenen roten Öle werden aus Petrolether über Nacht bei – 25 °C auskristallisiert. Die Produkte fallen als rote Feststoffe aus. Die Ausbeuten liegen bei 85 %.

2. Bis(4,4'-Dimethyl)-6,6-diphenylfulven

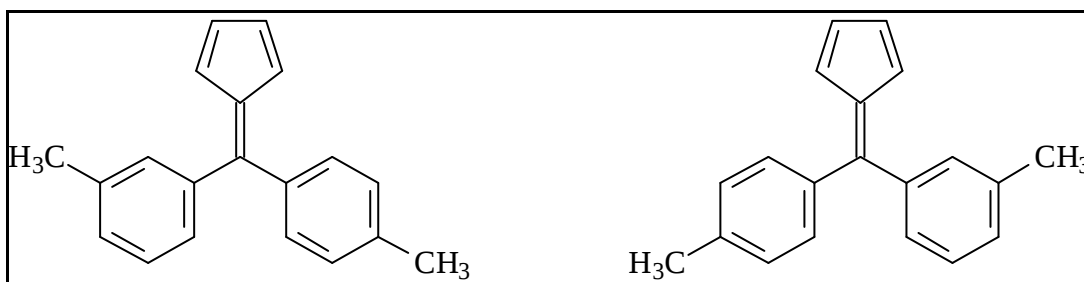


$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 2.39 \text{ (s, 6 H, } \underline{\text{CH}_3\text{)}}, 6.30 \text{ (m, 2 H}_{\text{Cp}}\text{)}, 6.58 \text{ (m, 2 H}_{\text{Cp}}\text{)}, 7.17 \text{ (d, 4 H}_{\text{Ar}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.08 \text{ Hz)}, 7.21 \text{ (d, 4 H}_{\text{Ar}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.08 \text{ Hz)}.$

$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 21.30 \text{ (}\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{)}, 124.3, 128.4, 131.7, 132.2, 138.6, 138.8, 143.0, 152.4.$

MS-EI [M^{+x}] = 258

2. Bis(3,4'-Dimethyl)-6,6-diphenylfulven/ Bis(3',4-Dimethyl)-6,6-diphenylfulven

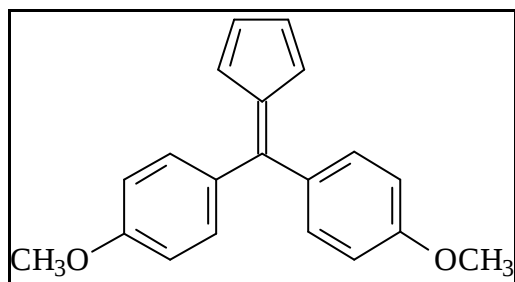


$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 2.33 \text{ (s, 3 H, } \underline{\text{CH}}_3\text{)}, 2.38 \text{ (s, 3 H, } \underline{\text{CH}}_3\text{)}, 6.27 \text{ (m, 1 H}_{\text{Cp}}\text{)}, 6.32 \text{ (m br, 1 H}_{\text{Cp}}\text{)}, 6.57 \text{ (m, 2 H}_{\text{Cp}}\text{)}, 6.95\text{--}7.06 \text{ (m, 2 H}_{\text{Ar}}\text{)}, 7.09\text{--}7.25 \text{ (m, 10 H}_{\text{Ar}}\text{)}.$

$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 21.29 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3\text{)}, 21.30 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3\text{)}, 22.63, 124.27, 124.38, 127.5, 128.4, 128.8, 129.2, 129.4, 131.7, 131.9, 132.2, 132.7, 132.95, 132.97, 133.4, 135.77, 135.88, 137.14, 137.17, 138.5, 138.8, 141.4, 143.3, 145.8, 146.0.$

MS-EI [M^{+x}] = 258

3. Bis(4,4'-Dimethoxy)-6,6-diphenylfulven



$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 3.84 \text{ (s, 6 H, } \underline{\text{OCH}}_3\text{)}, 6.30 \text{ (d, 2 H}_{\text{Cp}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.04 \text{ Hz)}, 6.58 \text{ (d, 2 H}_{\text{Cp}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.04 \text{ Hz)}, 6.90 \text{ (d, 4 H}_{\text{Ar}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.08 \text{ Hz)}, 7.26 \text{ (d, 4 H}_{\text{Ar}}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.08 \text{ Hz)}.$

$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 55.3 \text{ (}\underline{\text{OCH}}_3\text{)}, 113.1, 124.2, 131.1, 133.91, 133.95, 142.1, 152.1, 160.3.$

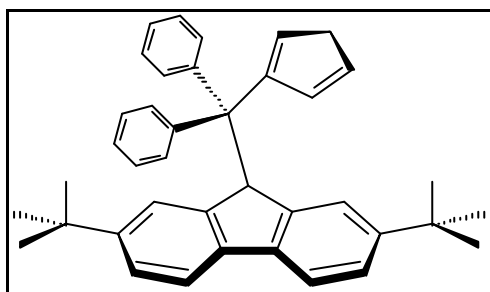
MS-EI [M^{+x}] = 290

Allgemeine Synthesevorschrift für Ligandenvorstufen des Typs $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Flu})$ und $\text{Ph}'_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Flu})$, Ph' = substituierter Phenylring in der Brückenfunktion.

5 g 2,7-*tert*-Butylfluoren wird in 80 ml Ether gelöst und langsam die äquivalente Menge *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugetropft. Die orangene bis rote Lösung wird 3-4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die äquivalente Menge des Fulvens zugegeben und weiter bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 10-12 Stunden wird mit wenig Wasser hydrolysiert. Das Produkt wird aus Ether extrahiert, die etherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend auf ein Volumen von ca. 25-30 ml eingengt. Die Produkte kristallisieren aus Ether über Nacht bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ als weiße bzw. beige Feststoffe aus.

Die Ausbeuten liegen bei 65-70 %.

1. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)diphenylmethyl-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9*H*-fluoren und Isomer

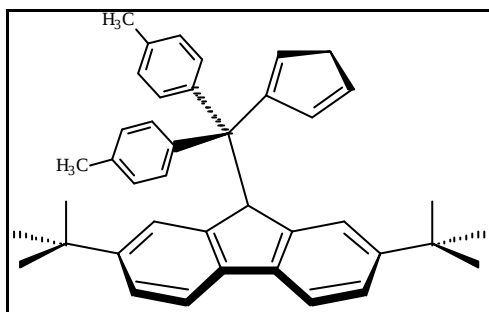


$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 1.13/1.17 \text{ (s, 18 H, } \textit{tert}\text{-Butyl)}, 2.88/3.0 \text{ (m br, 2 H)}, 5.44/5.47 \text{ (s, 1 H}_{\text{Cp}}), 6.24\text{--}6.42 \text{ (m br, 3 H}_{\text{Cp}}), 7.09\text{--}7.34 \text{ (m br, 16 H}_{\text{Ar}}).$

$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 31.4 \text{ (C(CH}_3)_3), 34.6 \text{ (C(CH}_3)_3), 37.1, 40.7, 43.0, 53.5, 54.2, 59.0, 60.0, 118.0, 118.1, 123.4, 123.5, 124.4, 126.0, 127.0, 129.8, 131.5, 132.5, 135.5, 139.4, 144.3, 144.7, 148.36, 148.46.}$

$\text{MS-EI [M}^{+x}] = 508$

2. 9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methylphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer

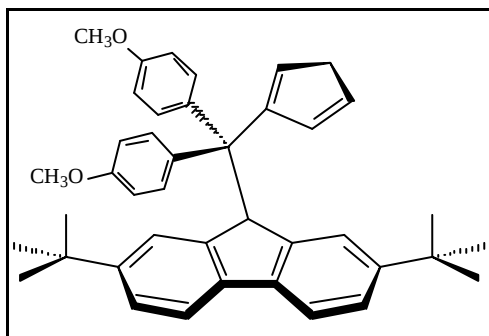


$^1\text{H NMR } \delta \text{ [ppm]} = 1.12/1.16 \text{ (s, 18 H, } \textit{tert}\text{-Butyl)}, 2.24 \text{ (s, 6 H, } \underline{\text{CH}}_3), 2.82/2.95 \text{ (m, 2 H),}$
 $5.37/5.38 \text{ (s, 1 H}_{\text{Cp}}), 6.27/6.45 \text{ (m br, 3 H}_{\text{Cp}}), 6.93 \text{ (m br, 4 H}_{\text{Ar}}), 7.16\text{--}7.37 \text{ (m, 10 H}_{\text{Ar}}).$

$^{13}\text{C NMR } \delta \text{ [ppm]} = 20.84 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3), 20.86 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3), 31.29 \text{ (C(}\underline{\text{CH}}_3)_3), 34.6 \text{ (}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3), 40.6, 43.1,$
 $54.0, 54.5, 58.1, 59.1, 117.96, 118.08, 123.29, 123.36, 124.5, 127.8,$
 $129.7, 129.8, 131.4, 132.2, 135.09, 135.25, 135.68, 139.4, 144.6, 144.9,$
 $148.2, 148.3.$

MS-EI $[\text{M}^{+x}] = 536$

3. 9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methoxyphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer

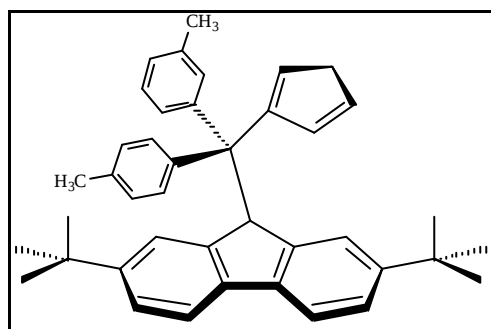


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.15/1.18 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.87/3.00 (m br, 2H), 3.70 (s, 6H, OCH_3), 5.31/5.34 (s, 1 H_{Cp}), 6.26/6.46 (s, 3 H_{Cp}), 6.62 (m br, 3 H_{Ar}), 6.9-7.5 (m br, 11 H_{Ar}).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.7, 42.9, 54.1, 54.6, 55.1, 57.5, 58.5, 65.8, 112.3 (br), 118.1, 118.2, 123.36, 123.43, 124.2, 124.4, 126.0, 126.8, 128.8, 130.8, 130.9, 132.3, 135.6, 139.35, 139.40, 142.0, 144.5, 144.8, 148.26, 148.35, 157.31, 157.45.

MS-EI [M^{+x}] = 568

4. 9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(3,4-methylphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9*H*-fluoren und Isomere



$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.12/1.14 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.15/2.26 (m br, 6 H, CH_3), 2.86/2.98 (m br, 2 H), 5.39/5.42 (s, 1 H_{Cp}), 6.22/6.41 (m br, 3 H_{Cp}), 6.92-6.98 (m, 6 H_{Ar}), 7.17 (m, 5 H_{Ar}), 7.34 (m, 3 H_{Ar}).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 20.88 (CH_3), 21.56 (CH_3), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.6, 51.9, 53.8, 58.5, 117.9, 118.1, 123.3, 124.5, 126.5, 127.1, 127.9, 129.7, 130.5, 135.3, 135.6, 139.4, 139.5, 144.9, 148.24, 148.26

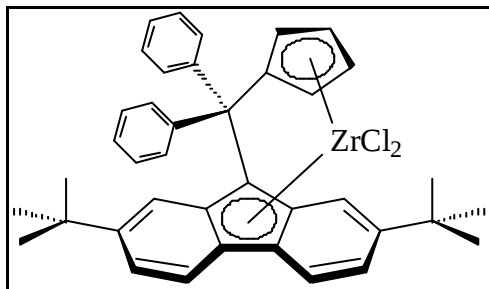
MS-EI [M^{+x}] = 536

Allgemeine Synthesevorschrift für verbrückte Metallocenkomplexe des Typs $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Flu})\text{MCl}_2$ und $\text{Ph}'_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert-Bu}_2\text{Flu})\text{MCl}_2$, $\text{Ph}' =$ substituierter Phenylring in der Brückenfunktion, $\text{M} = \text{Zr, Hf}$

1.5 g der Ligandenvorstufe wird in 40 ml Ether gelöst und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird für mindestens acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird ein Äquivalent Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid fest zugegeben. Es wird vier Stunden gerührt und der Komplex wird über Natriumsulfat oder Celite filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wird anschließend auf ca. 15 ml eingengt. Die Kristallisation der Komplexe erfolgt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ausbeuten liegen bei 50-60 %.

1. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]zirkonium (1)

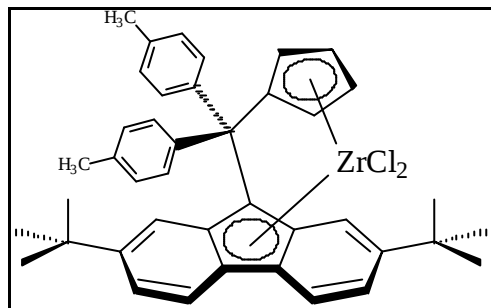


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 5.68 (m, 2 H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 6.34 (m, 4 H_{Cp}), 7.18-7.37 (m, 8 H_{Ar}), 7.45 (t, 2 H_{Ar}), 7.60 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz), 7.88 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.84$ Hz), 7.96 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.56$ Hz), 8.04 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.2 (PhCPh), 102.7, 110.2, 118.3, 119.8, 120.7, 121.5, 124.0, 124.6, 126.6, 127.1, 128.9, 129.0, 129.4, 144.6, 150.7.

FAB-MS [M^{+x}] = 668

2. **Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methyldiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]zirkonium (2)**

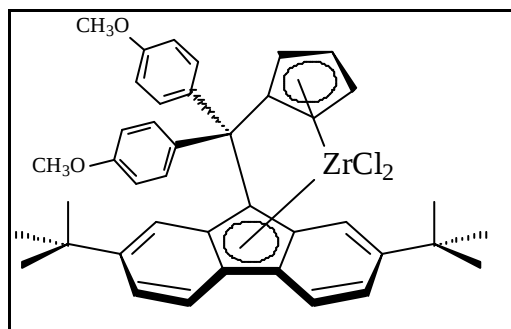


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.34 (s, 6 H, CH_3), 5.66 (m, 2 H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 6.34 (m, 2 H_{Cp}), 7.16 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.84$ Hz), 7.60 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz), 7.74 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.08$ Hz), 7.82 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.84$ Hz), 8.04 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz), 7.2-7.4 (m, 4 H_{Ar}).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 20.96 (CH_3), 30.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.5 (PhCPh), 102.7, 110.5, 118.3, 120.0, 120.7, 121.6, 123.9, 124.5, 126.3, 129.2, 129.4, 129.7, 136.7, 141.9, 150.5.

FAB-MS [M^{+x}] = 669

3. **Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methoxydiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]zirkonium (3)**

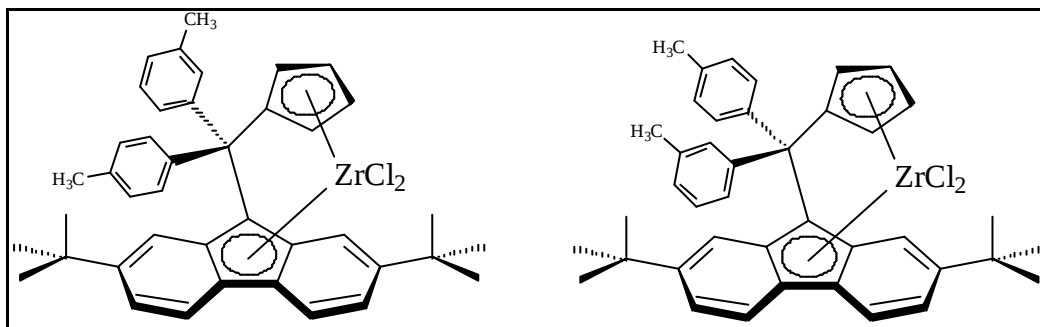


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.06 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 3.80 (s, 6 H, OCH_3), 5.66 (m, 2 H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 6.34 (m, 2 H_{CP}), 6.39 (m, 2 H), 6.90 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, 8.8 Hz), 6.97 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 8.56 Hz), 7.60 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, 8.84 Hz), 7.75 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 8.84 Hz), 7.83 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 8.04 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.03 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.4 (OCH_3), 56.8 (PhCPh), 102.7, 113.8, 114.8, 118.3, 119.8, 120.7, 121.6, 124.0, 124.6, 127.3, 130.4, 137.3, 150.6, 158.4.

FAB-MS [M^{+x}] = 728

4. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(3,4-methyldiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]zirkonium und Stereoisomer (4)

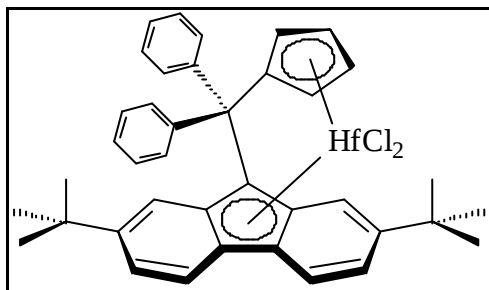


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.25-2.30 (br, 4 H, CH_3), 2.34 (s, 3 H, CH_3), 5.6 (m, 2 H_{CP}), 6.3 (m, 5 H), 7.08 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.16 (m, 3 H), 7.3-7.5 (br, 4 H), 7.6 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.56$ Hz, 8.84 Hz), 7.75 (m, 2 H), 7.8 (br, 1 H), 8.03 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 20.97 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.69 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.74 (PhCPh), 102.7, 118.3, 120.0, 120.7, 121.6, 123.9, 124.1, 124.5, 126.4, 127.8, 129.3, 129.4, 129.5, 129.7, 136.7, 138.4, 138.5, 141.7, 143.8, 148.4, 150.5, 150.6.

FAB-MS [M^{+x}] = 697

5. **Dichloro[h¹⁰-2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethylen)[2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium (1a)**

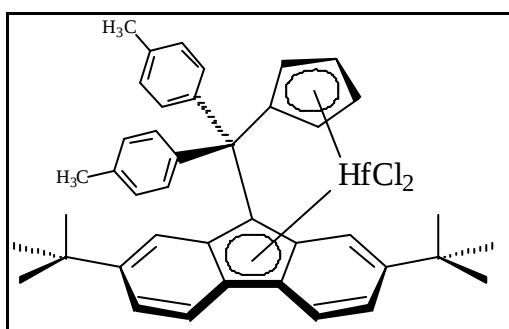


¹H NMR δ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 5.63 (m, 2 H, α-Cp), 6.29 (m, 2 H, β-Cp), 6.37 (s, 2 H), 7.21-7.37 (m, br 6 H), 7.44 (t, 2 H_{Ar}), 7.57 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.84 Hz), 7.88 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.84 Hz), 7.96 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.84 Hz), 8.02 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.84 Hz).

¹³C NMR δ [ppm] = 30.6 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 58.0 (PhCPh), 100.3, 113.0, 117.4, 118.1, 119.2, 119.4, 120.4, 123.9, 124.3, 126.6, 127.1, 128.9, 129.0, 129.9, 144.9, 150.3.

FAB-MS [M⁺] = 756

6. **Dichloro[h¹⁰-2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methyldiphenylmethylen)[2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium (2a)**

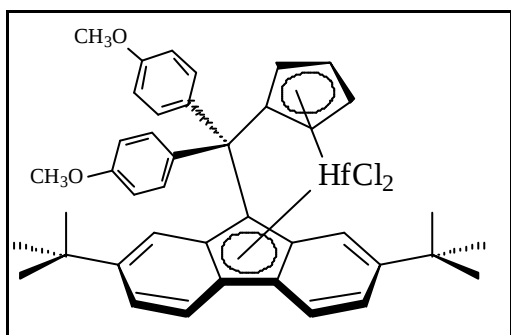


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.33 (s, 6 H, CH_3), 5.6 (m, 2 H_{Cp}), 6.27 (m, 2 H_{Cp}), 6.37 (m, 2 H), 7.15 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.08$ Hz, 7.84 Hz), 7.2-7.4 (br, 4 H_{Ar}), 7.56 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, 9.08 Hz), 7.74 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.08$ Hz), 7.78 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.08$ Hz), 8.01 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 20.8 (CH_3), 30.53 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.8 (PhCPh), 102.8, 110.6, 118.4, 118.8, 120.2, 120.7, 121.6, 123.9, 124.0, 126.3, 129.2, 129.4, 129.8, 136.7, 141.9, 150.2.

FAB-MS [M^{+x}] = 784

7. Dichloro[h^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methoxydiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium (3a)

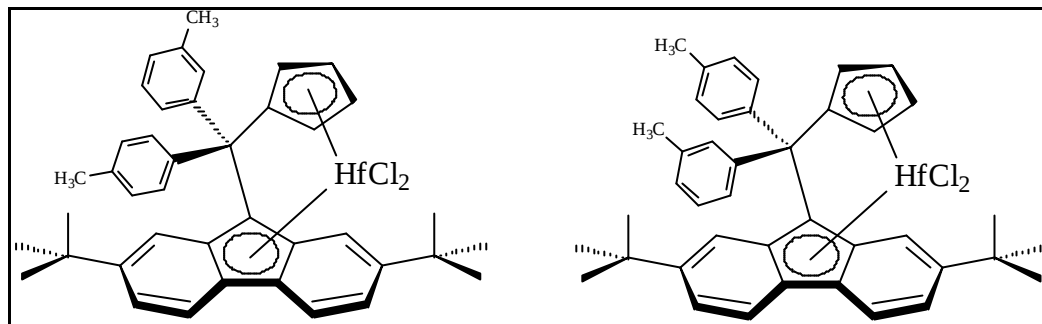


$^1\text{H NMR } \delta$ [ppm] = 1.07 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 3.80 (s, 6H, CH_3), 5.62 (m, 2 H_{Cp}), 6.3 (m, 3 H_{Cp}), 6.4 (m, 2 H), 6.90 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz), 6.97 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 7.2-7.4 (br, 4 H), 7.58 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz), 7.74 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, 8.6 Hz), 7.83 (dd, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 8.01 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz).

$^{13}\text{C NMR } \delta$ [ppm] = 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.2 (OCH_3), 65.8 (PhCPh), 100.3, 112.3, 113.8, 114.8, 118.2, 118.4, 119.2, 119.4, 120.4, 123.8, 124.0, 124.2, 130.4, 132.0, 137.6, 139.2, 143.9, 148.5, 150.2, 157.8, 158.0, 158.4.

FAB-MS [M^{+x}] = 817

8. Dichloro[h¹⁰-2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(3,4-methyldiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-di-Methylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium und Stereoisomer (4a)



¹H NMR δ [ppm] = 1.05 (s, 18 H, *tert*-Butyl), 2.25 (s, 2 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 2.41 (s, 1 H), 5.62 (m, 2 H_{Cp}), 6.27 (m, 2 H_{Cp}), 6.36 (br, 1 H), 6.41 (br, 1 H), 7.09 (d, 1 H, J_{HH} = 7.32 Hz), 7.14-7.35 (br, 4 H), 7.56 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.84 Hz), 7.67 (br, 1 H), 7.76 (m, 2 H), 7.84 (m, 1 H), 8.01 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.84 Hz).

¹³C NMR δ [ppm] = 21.0 (CH₃), 21.6 (CH₃), 30.52 (C(CH₃)₃), 31.4 (C(CH₃)₃), 34.7 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 57.6 (PhCPh), 100.3, 113.2, 113.4, 117.2, 117.3, 117.4, 119.2, 119.6, 120.5, 123.4, 123.7, 123.8, 124.1, 124.2, 126.3, 126.4, 126.5, 127.1, 127.6, 127.8, 128.7, 128.8, 129.2, 129.4, 129.5, 129.7, 129.8, 136.7, 138.4, 142.0, 144.8, 145.0, 150.1.

FAB-MS [M⁺] = 784

IV. Durchführung der Polymerisationen

Zur Polymerisation wurden toluolische Stammlösungen der Metallocene mit Konzentrationen im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l eingesetzt.

Cokatalysator

Es wurde Methylaluminoxan (MAO) der Firma Witco verwendet. Dieses wurde vor Verwendung über eine D4-Fritte filtriert und das TMA-haltige Toluol abkondensiert. Anschließend wurde über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Polymerisation wurde das MAO dann als toluolische Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/ml eingesetzt, wobei die Lösung innerhalb von höchstens sechs Wochen aufgebraucht wurde, da bei Methylaluminoxanen in Lösung eine langsame Selbstkondensation einsetzt, die eine Abnahme der Polymerisationsaktivität zur Folge hat.

Monomere

Propen wurde von der Firma Messer Griesheim mit einer Reinheit von 99.95 % und Ethen von der Firma Linde mit einer Reinheit von 99.8 % bezogen. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wurden die gasförmigen Monomere über zwei Säulen geleitet, wobei die erste mit Molekularsieb (10 Å) und die zweite mit BASF-Kupferoxidkatalysator R3-11 gefüllt war.

Polymerisationen

Die Apparatur für Polymerisationen in Lösung setzt sich zusammen aus den beiden Druckgasflaschen für Ethen (1) und Propen (2), Reinigungssäulen (3), press-flow-controller (4), Manometer (5), Reaktor, Regeleinheit bds 488 (Büchi-Data-System) und dem Thermostaten (6). Zum Reaktor, bei dem es sich um einen Glasreaktor der Firma Büchi Typ I mit einem Volumen von 1 l handelt, gehören neben Innenkühlung (7) und Mantelkühlung (8) noch Schleuse (9), Druckmesser (10), Thermoelement (11) und Blattrührer (12). Der

Reaktordeckel besitzt eine Einfüllöffnung (13), die mit einem septumgedichteten Kugelventil verschlossen wird (s. Abb. 10-1).

Mit Hilfe der Regeleinheit bds 488 werden die Rührerdrehzahl sowie der Monomerdruck gesteuert. Außerdem können mit einem an das bds 488 angeschlossenen PC Druck- und Temperaturverlauf, Rührerdrehzahl und Volumenfluß durch den press-flow-controller aufgezeichnet werden.

Die Polymerisationen in flüssigem Propen wurden in einem Stahl-Autoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Dieser wurde bei Raumtemperatur im Argongegenstrom mit MAO beschickt. Dann wurde er auf eine Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und es wurden ca. 85 l Propen aufgesaugt, so dass eine Menge von 400 ml Propen einkondensierten. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktion durch Injektion einer toluolischen Metallocen-Lösung mit Hilfe der Druckschleuse gestartet. Die Reaktion wurde durch Einspritzen von ca. 2 ml Ethanol mit Hilfe der Druckschleuse abgebrochen.

11. Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1952**, 64, 323.
- [3] R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia*, **1995**, 49, 486.
- [4] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanati, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708.
- [5] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- [6] G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **1955**, 16, 77.
- [7] R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia*, **1996**, 50, 10.
- [8] G. Krotkine, C. Sondern, D. Purps, B. Marczinke, R. Meyer z. Westram, W. Schoene, *Kunststoffe*, **1999**, 89, 10.
- [9] R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, 41, 1341.
- [10] P. Galli, J. C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.*, **1991**, 16, 443.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Manazatti, R. Lanzo, *Chim. Ind.*, **1957**, 39, 1032.
- [12] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- [13] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **1973**, 169, 163.
- [14] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 463.
- [15] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- [16] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 689.
- [17] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 507.
- [18] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1413.
- [19] J. Okuda, *Nach. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, 41, 8.
- [20] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.
- [21] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 63.
- [22] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1304.
- [23] J. E. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.
- [24] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1536.
- [25] A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 435, 299.

- [26] S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1780.
- [27] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1994**, 15, 593.
- [28] K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 3347.
- [29] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, 14, 239.
- [30] T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polymer*, **1991**, 32, 2671.
- [31] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1718.
- [32] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7410.
- [33] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1987**, 6, 1041.
- [34] M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1610.
- [35] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 830.
- [36] R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 347, C9.
- [37] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2728.
- [38] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in Unserer Zeit*, **1994**, 28, 197.
- [39] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255.
- [40] T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 57.
- [41] H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarncke in *Transition Metals for Olefin Polymerization : Some New Results on Methyl-Aluminoxane* (Eds. : W. Kaminsky, H. Sinn), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1988**, 257.
- [42] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3623.
- [43] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 179.
- [44] J. Bliemeister, D. Clausnitzer, H. Sinn, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarncke in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), „*Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation*“, Springer Verlag, **1988**, 257
- [45] H. Hähnsen, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1980**.
- [46] A. R. Barron, M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4971.
- [47] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4489.
- [48] J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci.*, **1988**, A26, 3089.
- [49] J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8570.
- [50] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 420, C17.

- [51] W. Kaminsky : *Polymerization and Copolymerization with a Highly Active, Soluble Ziegler-Natta Catalyst*, in : *Transition Metal Catalyzed Polymerization*, (Ed. : R. P. Quirk), Harwood Acad. Publ., New York, **1983**, 225.
- [52] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 85.
- [53] P. Cossee, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 17, 12.
- [54] P. Cossee, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 17, 17.
- [55] P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80.
- [56] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.
- [57] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 27.
- [58] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. J. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 604.
- [59] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1410.
- [60] D. T. Lavery, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1983**, 79, 869.
- [61] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 395.
- [62] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, 1.
- [63] M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **1992**, 11, 4036.
- [64] W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 339.
- [65] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1784.
- [66] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1253.
- [67] T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics*, **1994**, 13, 2252.
- [68] L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics*, **1995**, 14, 2018.
- [69] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 48/49, 253.
- [70] H. N. Cheng, J. A. Ewen, *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 1931.
- [71] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **1975**, 5, 687.
- [72] W. Kaminsky, M. Arndt, *Advances in Polymer Science*, **1997**, 127, 173.
- [73] W. Kaminsky, M. Arndt in : *Applied Homogeneous Catalysis* (Ed. : B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH Weinheim, **1996**, Vol. 1, 220.
- [74] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catal.*, **1999**, 7, 145.
- [75] P. Margl, J. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 154.
- [76] C. Janiak, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 63.
- [77] S. Lieber, M. H. Prosenc, H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **2000**, 19, 377.

- [78] W. Spaleck, M. Arntberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1373.
- [79] S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H. H. Brintzinger, *J. Polym. Sci. : Part A, Polym. Chem.*, **1995**, 33, 1305.
- [80] K.-J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlides, S.-K. Ihm, *Eur. Polym J.*, **2000**, 36, 3.
- [81] T. A. Herzog, D. L. Zubris, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11988.
- [82] D. Veghini, L. M. Henling, T. J. Burkhardt, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 564.
- [83] H. G. Alt, R. Zenk, W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 514, 257.
- [84] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 7.
- [85] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 39.
- [86] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 177.
- [87] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 526, 295.
- [88] T. Shiomura, M. Kohno, N. Inoue et al., *Studies in Surface Science*, **1994**, 89, 327-338.
- [89] T. Shiomura, N. Uchikawa, T. Asanuma, R. Sugimoto, I. Fujio, S. Kimura, S. Harima, M. Akiyama, M. kohno, N. Inoue in : *Metallocene-Based Polyolefines*, (Eds. : W. Kaminsky, J. Scheirs), *J. Wiley & Sons, Ltd.*, **1999**, Vol. 1, 437.
- [90] M. Arndt, *Habilitation*, Universität Hamburg, **2002**.
- [91] U. Weingarten, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [92] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 21. Aufl., **1988**.
- [93] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer in : *Integriertes Organisches Praktikum*, VCH, Weinheim, **1979**, 389.
- [94] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1932**, 54, 4015.
- [95] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, M. Noguchi, *Synthesis*, **1984**, 335.
- [96] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, *Bull. Chem. Jpn.*, **1986**, 59, 97-103.
- [97] D. Rau, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 387, 219-231.
- [98] P. D. Hustad, J. Tian, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3614.
- [99] J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **2001**, 576.
- [100] J. Saito, M. Mitani, O. Mitsuhiko, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Nakano, H. Tanaka, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Rap. Commun.*, **2001**, 22, 576.

- [101] J. Saito, M. Mitani, Y. Yoshida, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **2001**, 822.
- [102] N. Herfert, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1992**.
- [103] J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5134.
- [104] P. Supaphol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 1083.
- [105] B. Benzler, T. Nitschke, *Kunststoffe*, **1996**, 86, 11.
- [106] J. Loos, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1996**.
- [107] J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6544.
- [108] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and – Hafnium Compounds*, Ellis Horwood, New York, **1986**, 1.
- [109] M. D. Bruce, G. W. Coates, E. Hauptmann, R. M. Waymouth, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11174.
- [110] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 459, 117.
- [111] R. Leino, F. J. Gomez, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **2001**, 34, 2072.
- [112] Ausgewertet nach der Methode von Zambelli et al., s. [71]
- [113] M. J. Elder, *persönliche Mitteilung*.
- [114] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng in : *Catalytic Olefin Polymerizations*, Eds. : T. Keii, K. Soga, *Elsevier*, New York, **1990**, 439.
- [115] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **1990**, 56, 439.
- [116] B. Rieger, T. Repo, G. Jany, *Polym. Bull.*, **1995**, 35, 87.
- [117] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, R. D. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4763.
- [118] G. Guerra, P. Longo, L. Cavallo, P. Corradini, L. Resconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4394.
- [119] M.-C. Chen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11803.
- [120] Die Versuche in der Gasphase und Slurry wurden in Zusammenarbeit mit F. Müller durchgeführt und die Ergebnisse freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Details zur experimentellen Durchführung finden sich in : F. Müller, *Dissertation*, Universität Hamburg, in Vorbereitung.
- [121] A. Laban, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2002**.
- [122] S. V. Eynde, V. Mathot, M. H. J. Koch, H. Reynaers, *Polymer*, **2000**, 41, 3437.
- [123] S. V. Eynde, V. Mathot, M. H. J. Koch, H. Reynaers, *Polymer*, **2000**, 41, 4889.

- [124] G. Kortleve, C. A. Tuijnman, C. G. Vonk, *J. Polym. Chem.*, **1972**, 10, 123.
- [125] S. Hosoda, H. Nomura, Y. Gotoh, H. Kihara, *Polymer*, **1990**, 31, 1999.
- [126] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3: crystal melting, New York, Academic Press, **1980**, 235.
- [127] S. V. Eynde, *Dissertation*, Universität Leunen/Belgien, **1995**.
- [128] G. Ham (Hrsg.): *Copolymerization*, Interscience Publishers, New York, **1964**.
- [129] F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1862.
- [130] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1594.
- [131] B. Vollmert : *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**.
- [132] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, **1946**, 1, 75.
- [133] J. C. Randall, *J. M. S. Macromol. Chem. Phys.*, **1989**, C29, 201.
- [134] J. C. Randall, *Macromolecules*, **1978**, 11, 33.
- [135] J. C. Randall, *J. Polym. Sci.*, **1973**, 11, 275.
- [136] J. C. Randall, E. T. Hsieh, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1584.
- [137] C. J. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, *Macromolecules*, **1977**, 10, 536.
- [138] H. N. Cheng, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1828.
- [139] F. G. Karssenbergh, *Dissertation*, Universität Eindhoven/Niederlande, in Vorbereitung.
- [140] Landolt-Börnstein, 6th Edition, Springer, Berlin, **1976**, part 4, Vol. C2, 126 u. 129.
- [141] J. Koivumäki, G. Fink, J. V. Seppälä, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6254.
- [142] N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.*, **1993**, 194, 3167.
- [143] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 1643.
- [144] C. Piel, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, in Vorbereitung.
- [145] M. J. Elder, *persönliche Mitteilung*.
- [146] N. Friederichs, *persönliche Mitteilung*.

12. Anhang I (Polymerisationsbedingungen)

12.1 Polymerisationsbedingungen für Lösungs-Polymerisationen von Propen für die Zirkonocene 1-4.

Katalysator 1

T_p [°C]	0	15	30	45	60
MAO [mg]	200	200	200	200	200
Kat. [mol]	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Al:Zr	2700	2500	3800	3800	3800

Katalysator 2

T_p [°C]	0	15	30	45	60
MAO [mg]	200	200	200	200	200
Kat. [mol]	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Al:Zr	1500	2500	3800	3500	6300

Katalysator 3

T_p [°C]	0	15	30	45	60
MAO [mg]	550	350	350	250	200
Kat. [mol]	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$
Al:Zr	2400	3300	4400	4800	7600

Katalysator 4

T_p [°C]	0	15	30	45	60
MAO [mg]	650	250	200	200	200
Kat. [mol]	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Al:Zr	3900	3200	2700	3200	4800

12.2 Polymerisationsbedingungen für Lösungs-Polymerisationen von Propen für die Hafnocene 1a – 4a.

Katalysator 1a

T_p [°C]	30	45	60
MAO [mg]	200	200	200
Kat. [mol]	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
Al:Zr	500	1500	1500

Katalysator 2a

T_p [°C]	30	45	60
MAO [mg]	200	200	200
Kat. [mol]	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Al:Zr	500	1900	7600

Katalysator 3a

T_p [°C]	45	60
MAO [mg]	650	650
Kat. [mol]	$1.125 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-5}$
Al:Zr	1100	1000

Katalysator 4a

T_p [°C]	30	45	60
MAO [mg]	250	200	200
Kat. [mol]	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Al:Zr	1200	1900	7600

12.3 Polymerisationsbedingungen für die Massepolymerisation mit Zirkonocenen 1-3

Katalysator 1

T_P [°C]	- 20	- 10	0	30	60
MAO [mg]	600	600	600	600	600
Kat. [mol]	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Al:Zr	11400	11400	11400	11400	11400

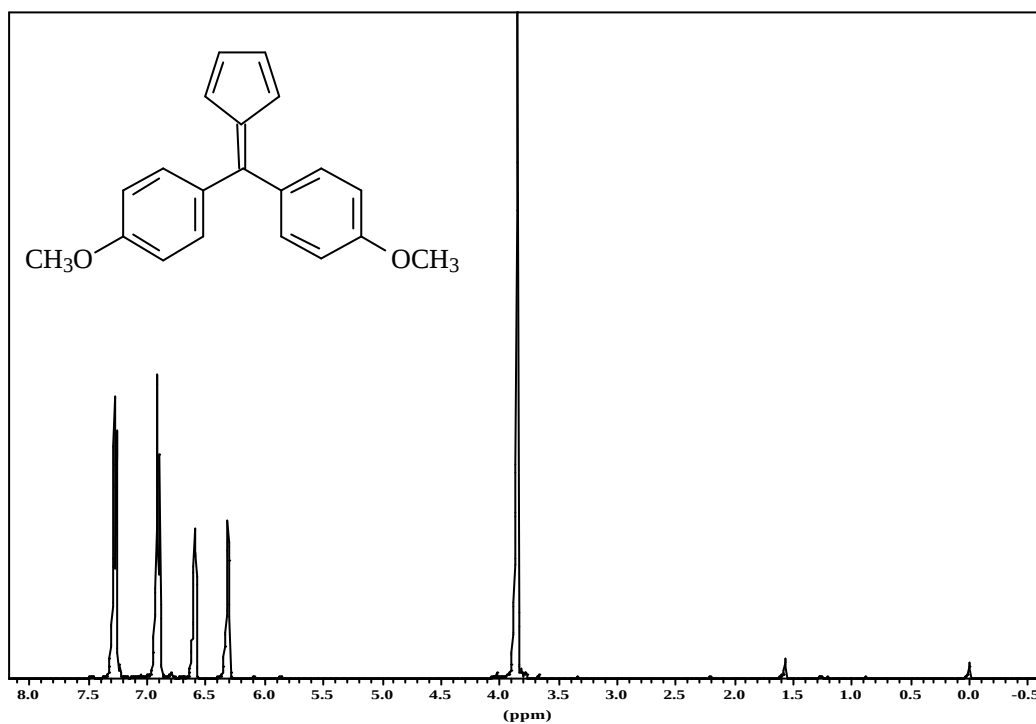
Katalysator 2

T_P [°C]	- 20	- 10	0	30	60
MAO [mg]	800	800	800	800	800
Kat. [mol]	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Al:Zr	15200	15200	15200	15200	15200

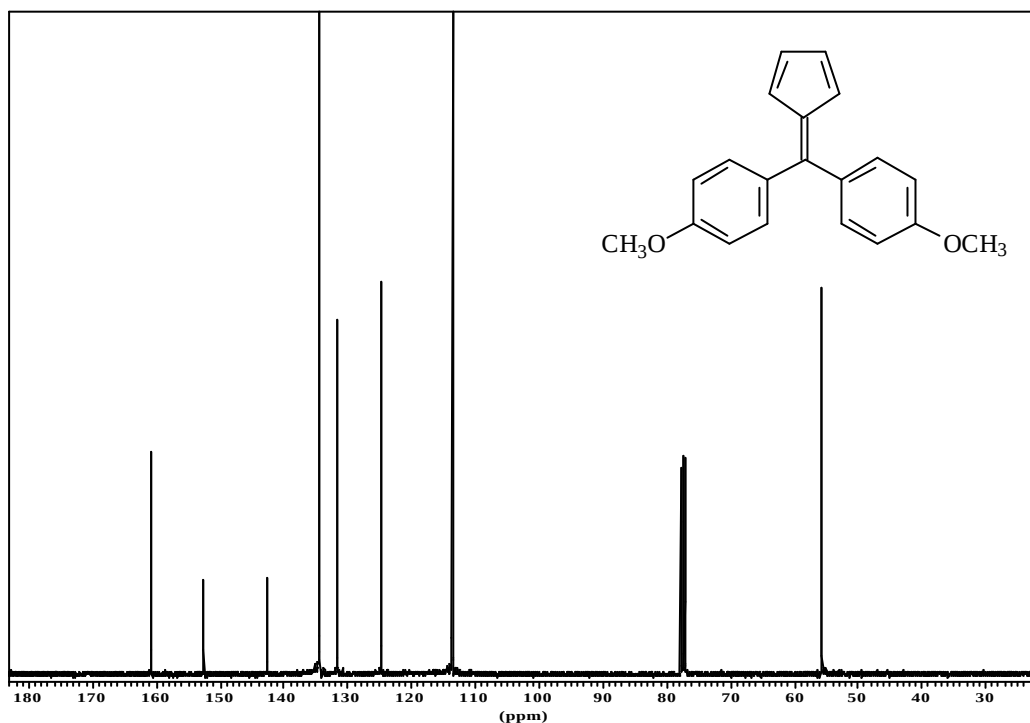
Katalysator 3

T_P [°C]	- 20	- 10	0	30	60
MAO [mg]	1000	800	800	800	800
Kat. [mol]	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	1.4·10 ⁻⁶
Al:Zr	6300	7600	8400	7600	10850

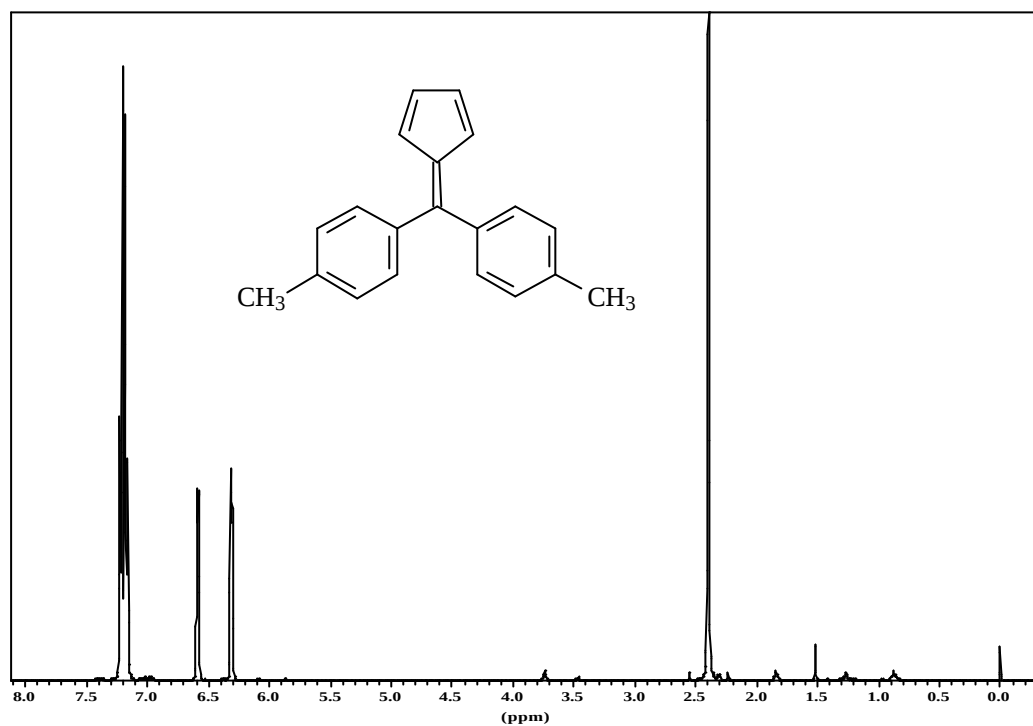
13. Anhang II (ausgewählte NMR-Spektren)



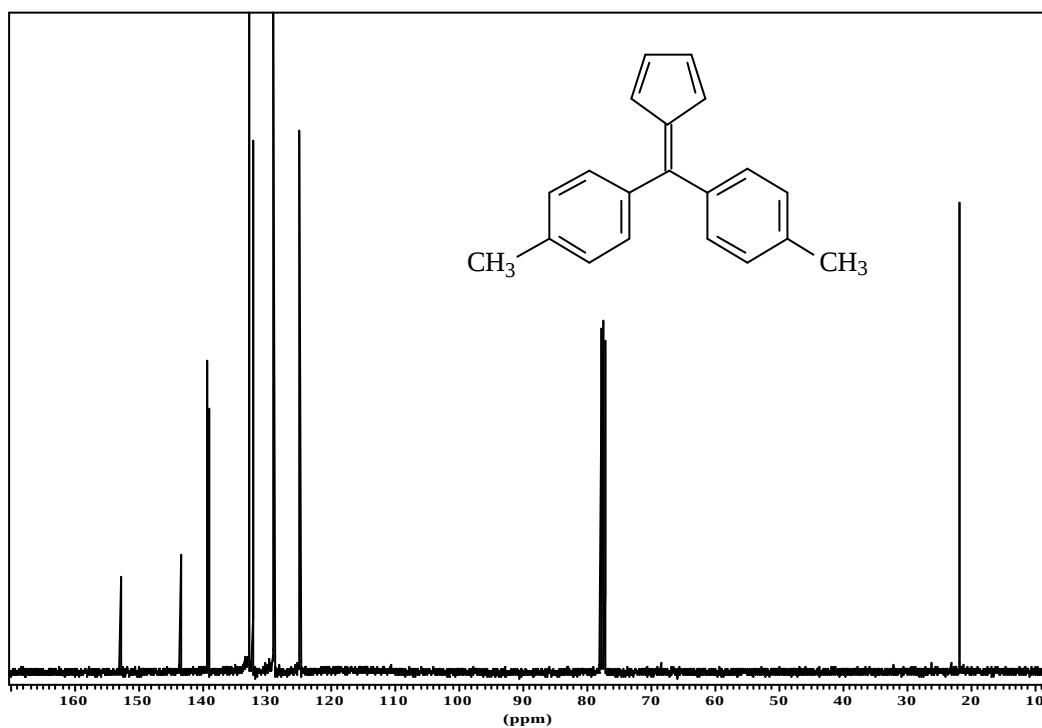
Bis(4,4'-Dimethoxy)-6,6-diphenylfulven (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl_3)



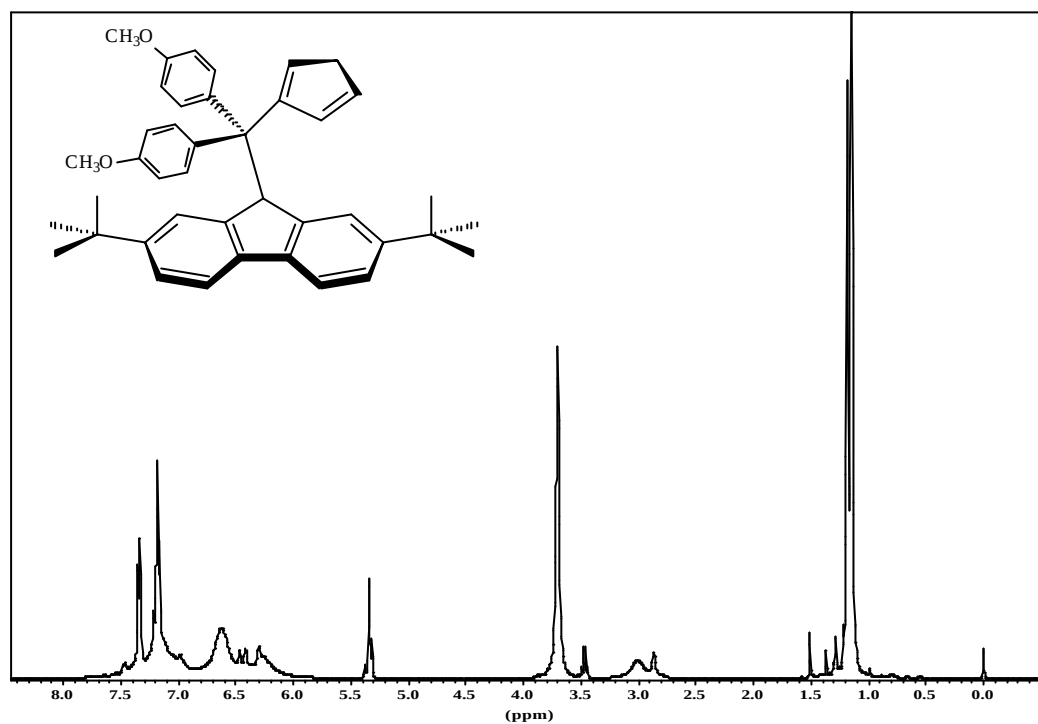
Bis(4,4'-Dimethoxy)-6,6-diphenylfulven (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl_3)



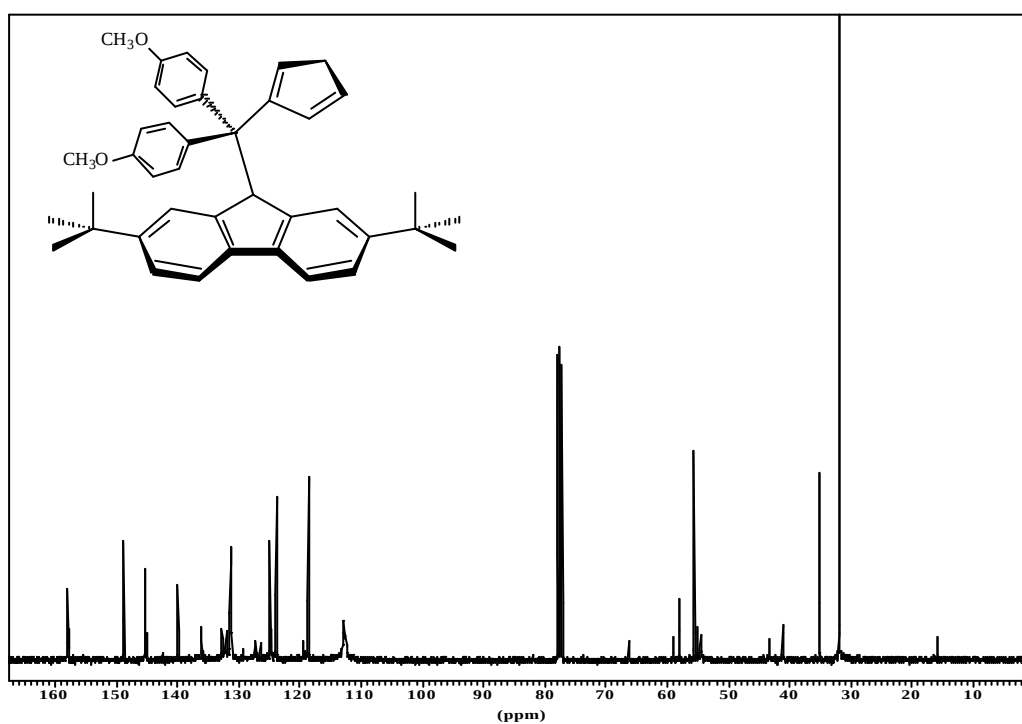
Bis(4,4'-Dimethyl)-6,6-diphenylfulven (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl_3)



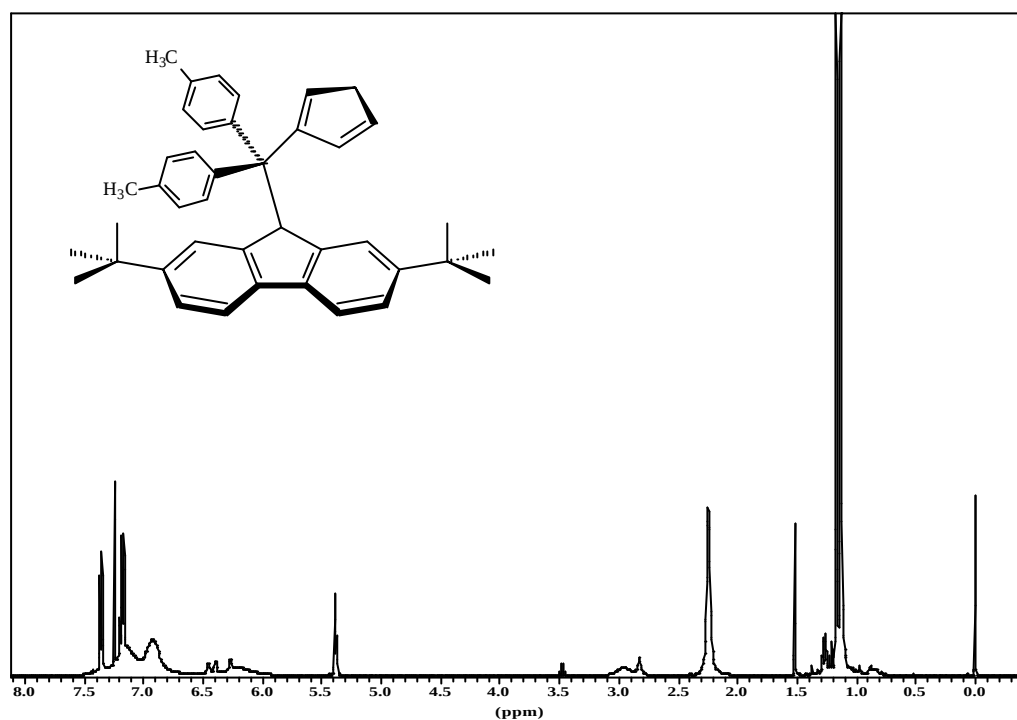
Bis(4,4'-Dimethyl)-6,6-diphenylfulven (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl_3)



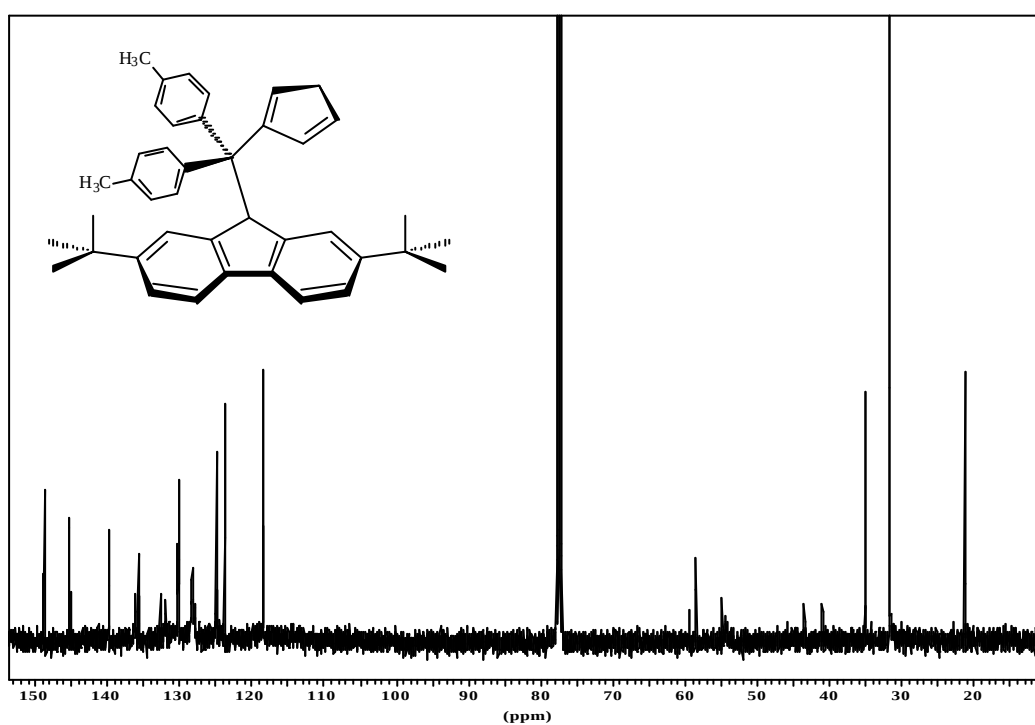
9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methoxyphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl_3)



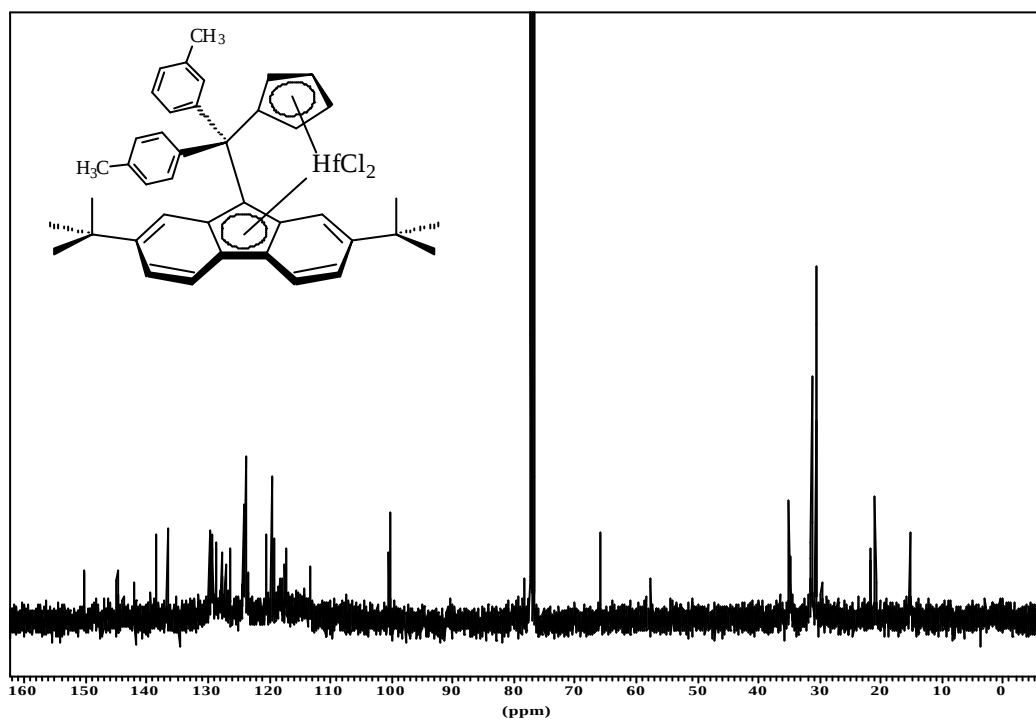
9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methoxyphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl_3)



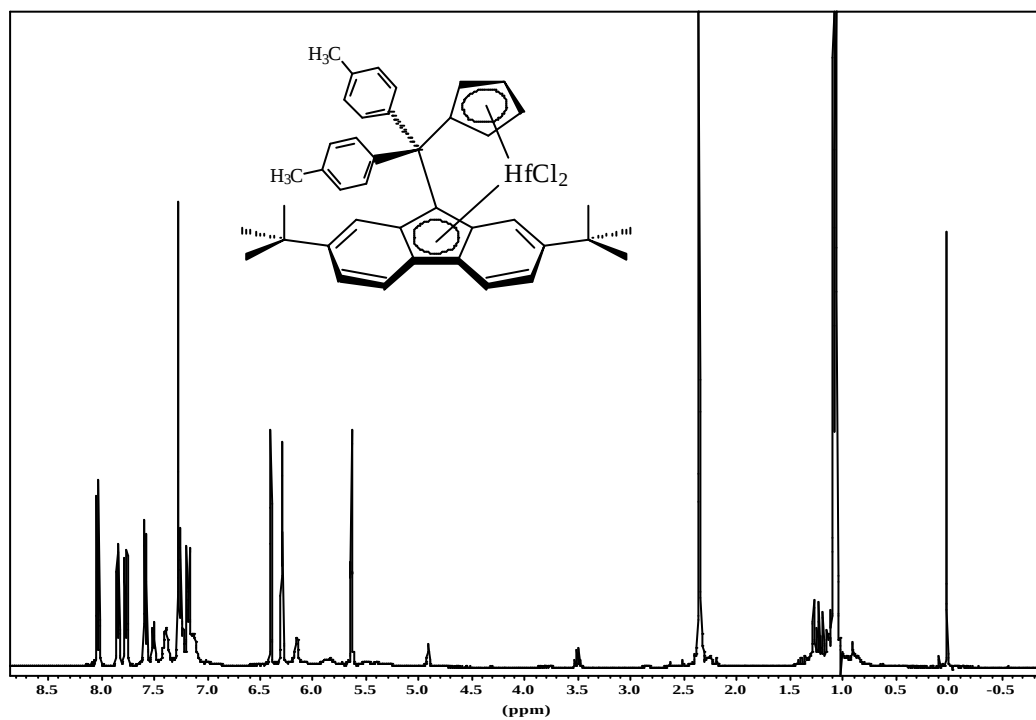
9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methylphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl_3)



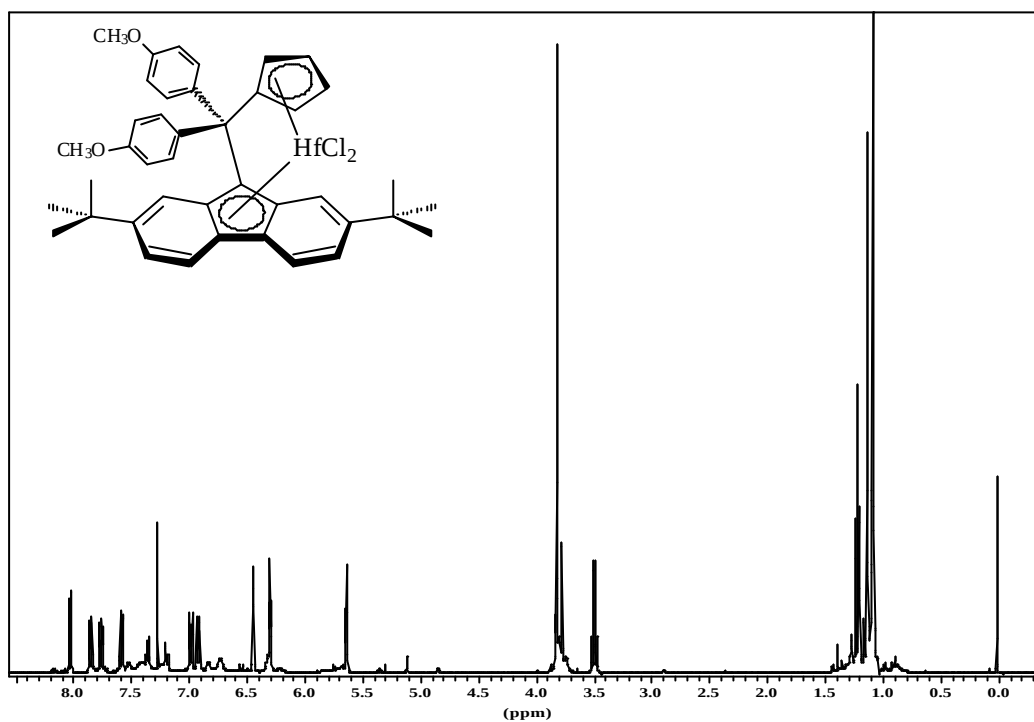
9-[1,3-Cyclopentadien-1-ylbis(4-methylphenyl)methyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl_3)



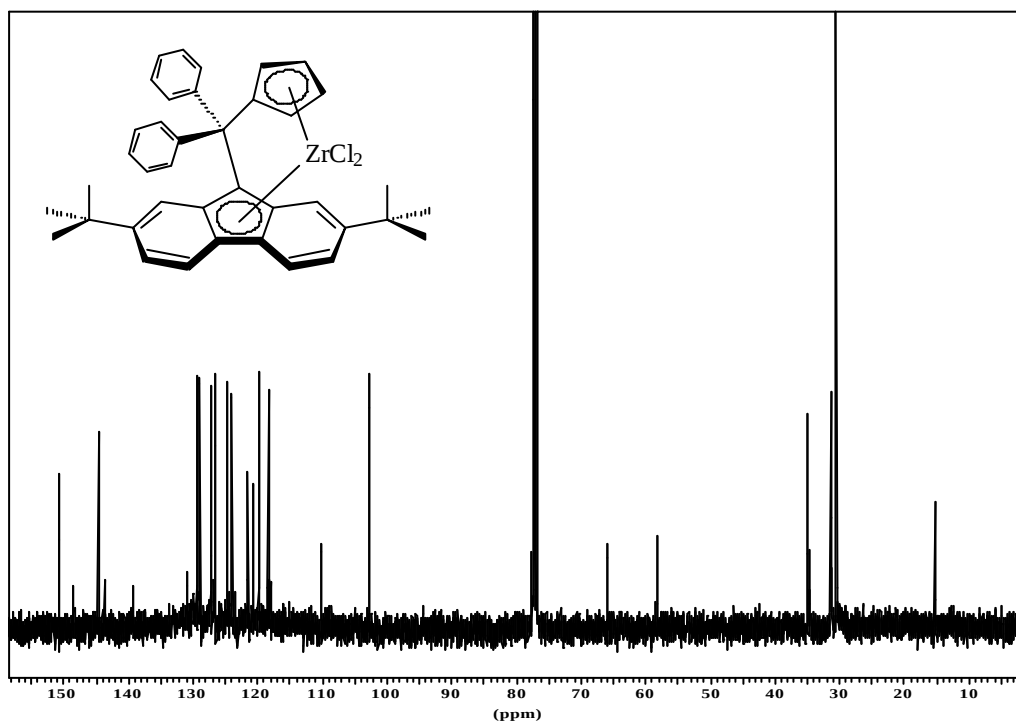
Dichloro[h¹⁰-2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(3,4-methyldiphenylmethylen)[2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium und Stereoisomer (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl₃)



Dichloro[h¹⁰-2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methyldiphenylmethylen)[2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl₃)



Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenbis(4-methoxydiphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]hafnium (^1H NMR-Spektrum, 400 MHz, CDCl_3)



Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethylen)][2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]]zirkonium (^{13}C NMR-Spektrum, 100 MHz, CDCl_3)

14. Publikationsliste

Poster

A. Hopf, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten : *Intra- and intermolecular heterogeneity in short chain branched polyethene polymerized by metallocene catalysts* (DPI-Projekttreffen, Ede/Niederlande, 25.10.00).

A. Hopf, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos : *Intra- and intermolecular heterogeneity in short chain branched polyethene polymerized by metallocene catalysts* (DPI-Projekttreffen, Ede/Niederlande, 19.11.01).

A. Hopf, F. Müller, W. Kaminsky, K. Wiemann : *Hochsyndiotaktisches Polypropen durch neue Metallocen/MAO-Katalysatoren* (Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Freiburg i. Br., 21.02-23.02.02).

F. G. Karssenberg, A. Hopf, V. B. F. Mathot, W. Kaminsky : *New Metallocene Produced Ethylene-Propylene Copolymers : Penultimate Effects and Detailed Chain Microstructure on the Basis of NMR* (1st Blue Sky Conference, Neapel/Italien, 17.06-20.06.2002).

F. Müller, A. Hopf, W. Kaminsky : *Syndiospecific Polymerization of Propene and Copolymerization of Ethene and Propene under Different Processes* (1st Blue Sky Conference, Neapel/Italien, 17.06-20.06.2002).

Publikationen

A. Hopf, W. Kaminsky : Highly syndiotactic Polypropene with Metallocene/MAO-catalysts, *Catalysis Commun.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

W. Kaminsky, A. Hopf, J. Loos, F. Müller : *Influence of Different Polymerization Techniques on the Properties of Highly Syndiotactic Polypropene*, in Vorbereitung.

A. Hopf, W. Kaminsky, F. Müller, *Influence of the transition metal on the propene polymerization with C_s -symmetric metallocene/MAO catalysts*, in Vorbereitung.

F. G. Karssenberg, A. Hopf, J. Loss, V. B. F. Mathot, W. Kaminsky : *Ethene/Propene Copolymerization with C_s -symmetric metallocene/MAO catalysts*, in Vorbereitung.

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbstständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

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

Hamburg, 15.05.2002

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Hopf
 Vorname : Andreas
 Geburtstag : 18.02.1973
 Geburtsort : Großburgwedel
 Eltern : Dr. Ulrich Hopf, Biochemiker
 Birgit Schmitz, Chemisch-Technische-Assistentin

Ausbildung

1999-2002 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Kaminsky/Universität Hamburg
 (*Homo- und Copolymerisation von Propen/Ethen mit C_s-symmetrischen ansa-Metallocenen*)
 1999 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. K.H. Dötz/
 Universität Bonn (*Chinon-Komplexe in der platinkatalysierten Hydrosilylierung*)
 1999 Diplom-Hauptprüfung
 1997 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Universität Bonn
 1995 Studium der Biochemie an der Universität Hannover
 (Vordiplom-Prüfungen in den Fächern Biochemie, Botanik).
 1995 Vordiplom-Prüfungen
 1992 Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms
 Universität Bonn
 1992 Abitur
 1989 Wechsel auf das Gymnasium Burgwedel/Großburgwedel
 1979 Einschulung in die Grundschule Burgwedel/Großburgwedel

Beruflicher Werdegang

- 2000-2002 Studentenbetreuung in praktischen Kursen der Anorganischen Chemie für Verfahrenstechniker, Universität Hamburg
- 1999-2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg im Rahmen des Projektes mit dem Dutch Polymer Institute/Eindhoven : *On intra- and intermolecular heterogeneity in short chain branched polyethylene (SCBPE) polymerized by metallocene catalysts.*