

# 2

## Summary

The first part of this Ph.D. thesis is dealing with the copolymerization of ethene with styrene. The employed metallocene catalysts are depicted in Fig. 2-1. Also the constrained geometry catalyst  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  was used for comparison.

The properties of the obtained polymers such as content of the comonomers, molar mass, melting point and glass transition temperature were characterized.

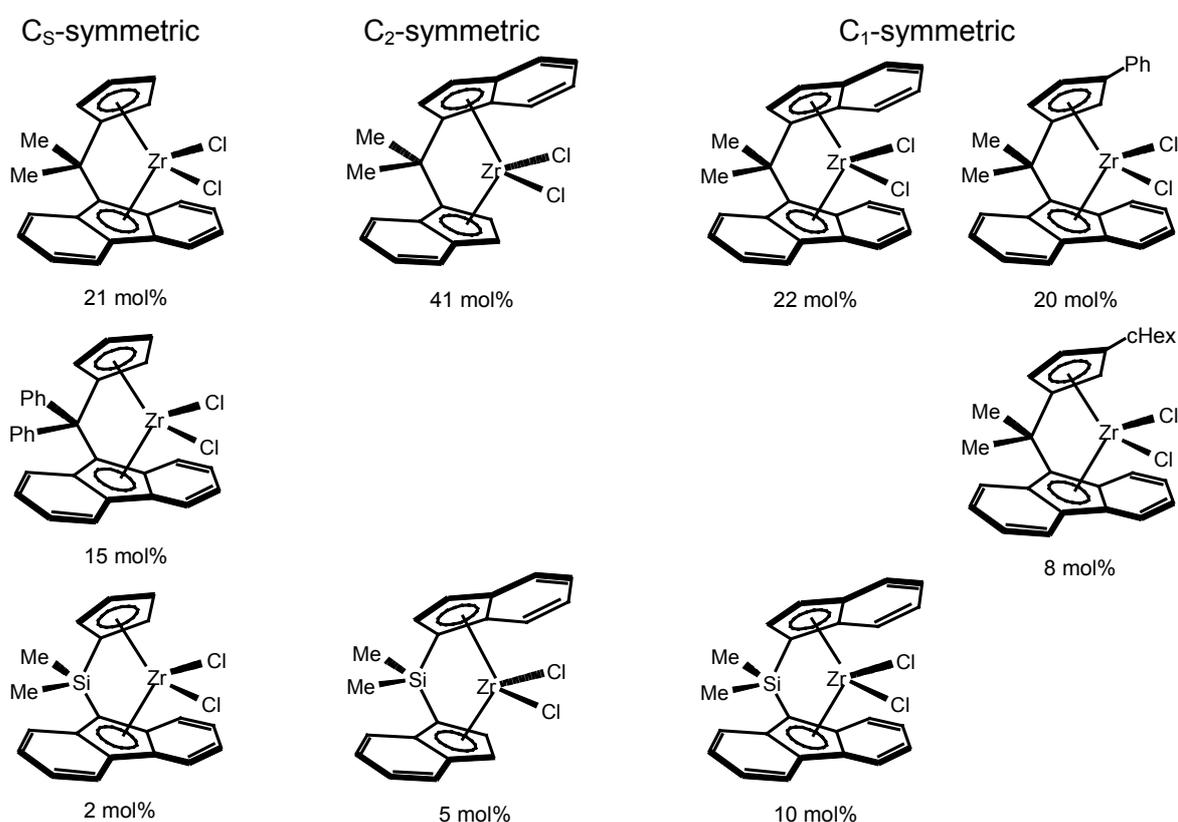


Fig. 2-1: Metallocenes employed in the copolymerization of ethene and styrene obtained at 90 mol% styrene in the polymerization feed. The styrene content of the polymers is given under the structures.

Tab. 2-1 summarizes the results of ethene/styrene-copolymerizations for copolymers with similar styrene fractions.

Tab. 2-1: Results of ethene/styrene-copolymerizations for copolymers with similar styrene fractions.

Catalyst	$x_S$	activity [1]	molar mass [g/mol]	$T_g$ [°C]
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,21	1 000	171 000	-16
$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,22	300	70 000	-4
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$	0,19	390	136 000	-4
<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	0,28	1 400	40 000	-19
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,22	120	71 000	-12
$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,16	100	101 000	-13
$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,20	800	211 000	-15

[1] =  $[\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{M}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$

The molar masses usually correlate with the activity of the metallocenes. High activities coincide with high molar masses.

In contrast, the metallocene *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  exhibits good activities, yet at the same time low molar masses of only 10 000 to 50 000 g/mol. An open site of the catalyst allows high styrene incorporation but also eases the  $\beta$ -hydride elimination as the predominant termination reaction.

The melting points and glass transition temperatures strongly depend on the styrene fraction of the copolymers. The melting points are decreased with an increasing styrene fraction. With a styrene content of more than 20 mol% the copolymers are amorphous. The average sequence length is then 14. The glass transition temperature rises with increasing styrene fraction of the polymers. At 30 mol% styrene the copolymers exhibit a glass transition at 10°C. With highest styrene contents a glass transition temperature of 20°C was reached. This behavior is shown by all copolymers and seems to be largely independent on the metallocene employed in their synthesis. Only polymers made with *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  clearly differ from this trend. First their glass transition

temperatures are generally lower compared to those of polymers with a comparable styrene content formed with any of the other metallocenes. Second the copolymers obtained with *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> at a styrene fraction in the polymer of 30 mol% show melting points in the range of 120°C with a low cristallinity.

The focus lay on the unusual microstructure of the copolymers. The insertion of styrene proceeds not only via 1,2-insertion -as is typical for α-olefins- but also through 2,1-insertion. Therefore not only structures with an uneven number of methylene units in between tertiary carbons are observed (Fig. 2-3 on the left). Also structures with an even number of methylene units are discovered by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

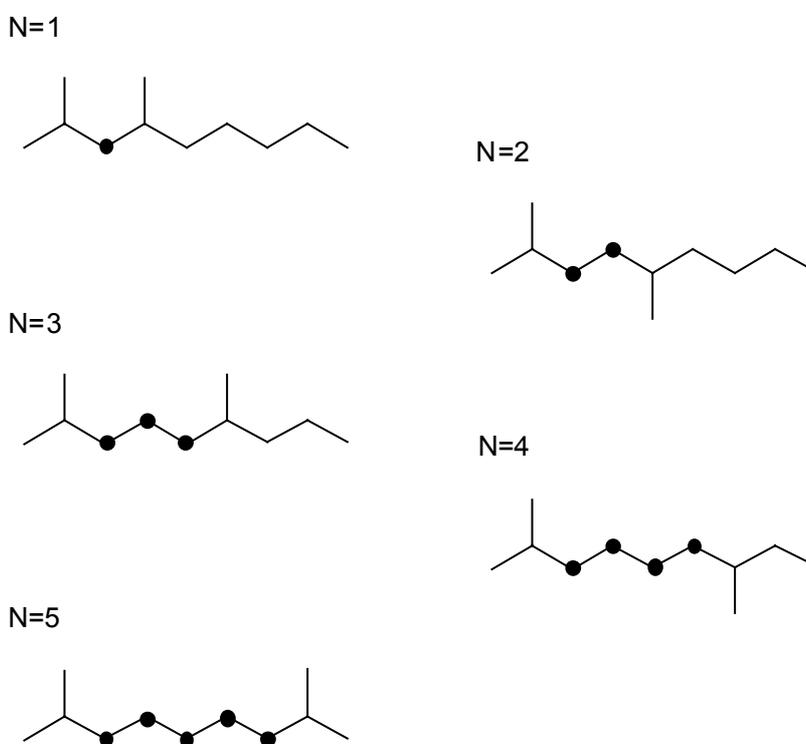


Fig. 2-3: Structure of polymer chains that were formed through regio selective insertion (left) and not regio selective insertions (right)

For example the N2 structure can be formed both by an 1,2–2,1 sequence or a 2,1-ethene-1,2 sequence. It is therefore not possible to determine the exact monomer sequence of the polymer chain. Instead the sequence of methylene units was analyzed.

Only *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> forms N1-structures where two consecutive styrenes are inserted with the same region selectivity.

In comparison with the other zirconocenes *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> also reached the highest styrene content (48 mol%), followed by [Me<sub>2</sub>C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (38 mol%), [Me<sub>2</sub>C(Ind)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> and [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (each 37 mol%). If the phenyl group of the last is replaced by a cyclohexyl group, the styrene fraction in the copolymer is drastically decreased (maximum 16 mol%). A similar result is obtained by changing the group bridging the Cp-rings from isopropylene to dimethylsilyl (see Fig. 2-1).

In the formation of the previously mentioned N2-structure the symmetry of the metallocenes has a direct influence on the relative stereochemistry of the formed tertiary carbons in the polymer chain. Considerations on basis of results of molecular modeling lead to an assignment of the signals in the <sup>13</sup>C NMR spectra to the insertion sequences. The results were verified by experiments involving <sup>13</sup>C-isotope labeled styrene.

Tab. 2-3: Assignment of the <sup>13</sup>C NMR signals to the insertion sequence

Assignment		C <sub>S</sub> symmetry	C <sub>2</sub> symmetry
35,4 ppm	<i>meso</i>	1,2–2,1	1,2–2,1 and 2,1–ethene–1,2
34,6 ppm	<i>rac</i>	2,1–ethene–1,2	--

With an C<sub>S</sub> symmetric metallocene the 1,2–2,1 insertion sequence leads to a *meso* connection of the tertiary carbons in the polymer chain. The 2,1-ethene-1,2 insertion sequence results in a *rac* connection of the carbons. However, when a C<sub>2</sub> symmetric catalyst is employed both insertion sequences will result in a *meso* connected structure. The fraction of *meso* and *rac* structures was determined and its transfer to insertion sequences discussed.

In the second part of this thesis the ethene/styrene copolymers were modified for the application as cross linkable elastomers. Ethylidennorbornen was employed as a non conjugated diene. The double bond in the resulting polymer can be used for cross linking. The glass transition temperatures of the polymers were decreased effectively by the use of 1-octene as additional monomer.

Quaternary polymers were synthesized varying the monomer fractions. The influence of the monomer incorporation on the incorporation of the other monomers was determined as well as the thermal properties and the molar masses of the polymers.

With both catalysts  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  and  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$  quaternary polymers with styrene fractions from 10 to 20 w% were synthesized. At a glass transition temperature of lower than  $-20^\circ\text{C}$  they contained more than 5 w% of cross linkable diene units.

The third part of this thesis was made within the EU-Network program POLYCAT with Prof. Carmona and Dr. Juan Campora (CSIC, Seville). Nickel complexes containing phosphine ligands were synthesized for the use as polymerization catalysts. In this context cationic nickel complexes containing a di-isopropylphosphinomethane ligand were synthesized. Fig. 2-3 shows the crystal structure of the cation of  $[(\text{dippm})(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CF}_3)\text{Ni}]^+[\text{BPh}_4]^-$ . This compound was investigated in the polymerization of ethene without further activation.

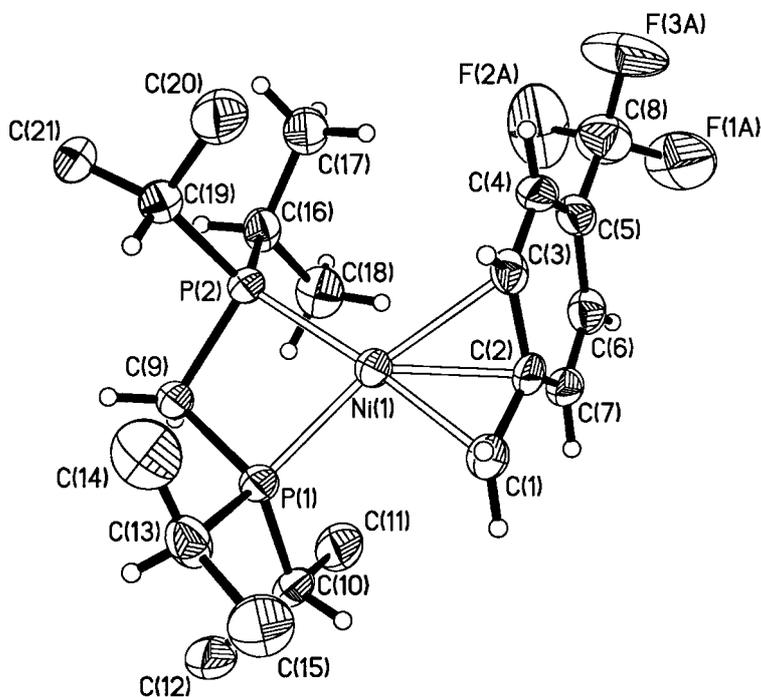


Fig. 2-3: Crystal structure of the  $[(\text{dippm})(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CF}_3)\text{Ni}]^+$  cation

Furthermore the iminophosphine nickel complexes shown in Fig. 2-4 were synthesized and their polymerization behavior towards ethene examined. The complex with a phenyl group at the imine carbon proved to be the most active with  $370 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ .

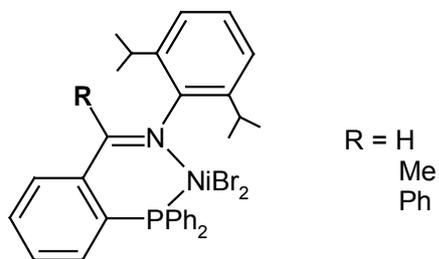


Fig. 2-4: Iminophosphine catalysts

# 2

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im ersten Teil mit der metallocenkatalysierten Copolymerisation von Ethen mit Styrol. Dazu wurden die in Abb. 2-1 dargestellten Metallocene verschiedener Symmetrie, sowie der Constrained Geometry Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) eingesetzt. Neben den Polymereigenschaften wie Comonomergehalt, Molmasse, Schmelzpunkt und Glasübergangstemperatur wurde insbesondere die Mikrostruktur der Polymere untersucht.

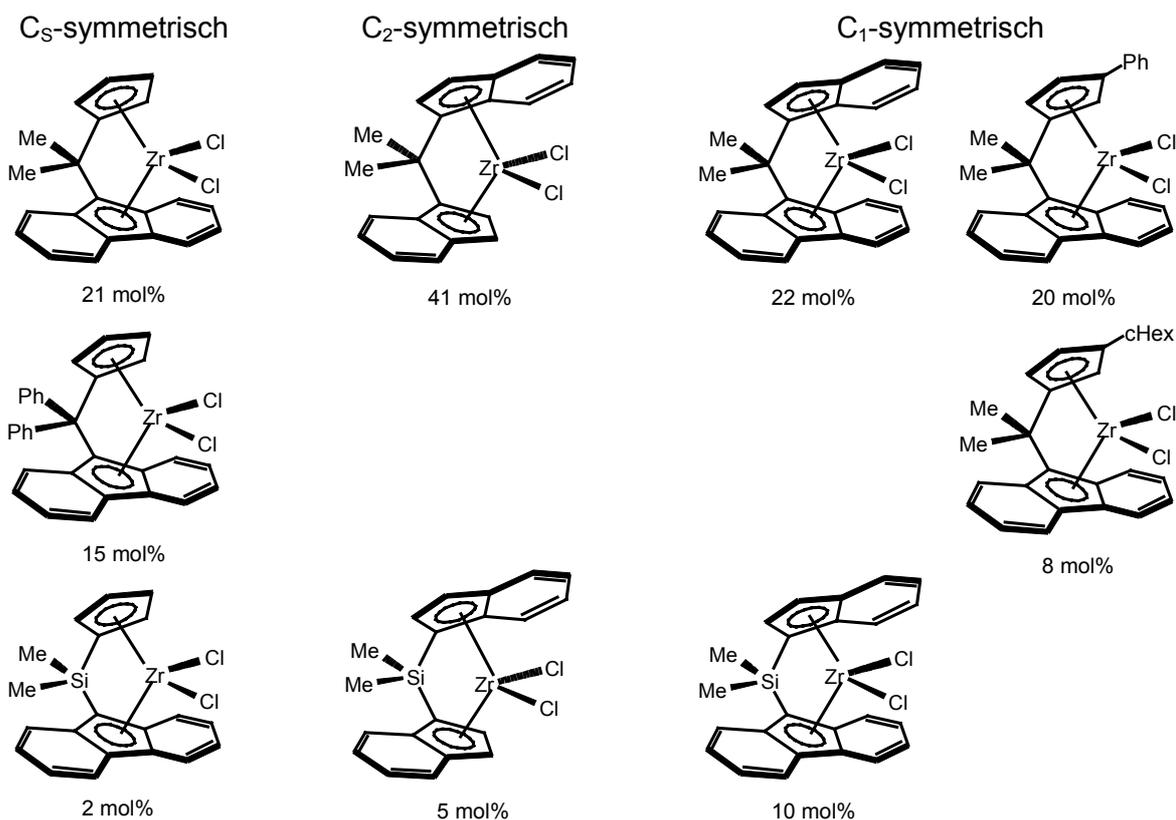


Abb. 2-1: Zur Ethen/Styrol-Copolymerisation eingesetzte Metallocene. Unter den Strukturen ist der jeweilige Styrolgehalt der Polymere angegeben, die bei 90 mol% Styrol im Polymerisationsansatz erhalten werden.

Tab. 2-1: Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisation für ähnliche Styrolgehalte

Katalysator	$x_S$	Aktivität [1]	Molmasse [g/mol]	$T_g$ [°C]
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,21	1 000	171 000	-16
$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,22	300	70 000	-4
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$	0,19	390	136 000	-4
<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	0,28	1 400	40 000	-19
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,22	120	71 000	-12
$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-cHexCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,16	100	101 000	-13
$[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	0,20	800	211 000	-15

$$[1] = [\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{M}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})]$$

Tab. 2-1 faßt die Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisation für ähnliche Styrolgehalte im Polymer zusammen.

Die Molmassen der Polymere korrelieren hier meist mit der Aktivität der Metallocene. Hohe Aktivitäten gehen mit höheren Molmassen einher.

Entgegen diesem Trend weist das Metallocen *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  gute Aktivitäten auf, die Molmassen sind mit 10 000-50 000 g/mol jedoch bei relativ geringen Werten. Ein großer Öffnungswinkel des Metallocens erlaubt zum einen den hohen Styroleinbau, gleichzeitig aber wird auch die  $\beta$ -Hydrideliminierung als Abbruchreaktion erleichtert.

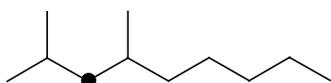
Die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen sind stark von dem Styrolgehalt der Polymere abhängig. So sinkt die Schmelztemperatur mit zunehmendem Styrolgehalt. Ab einem Styrolgehalt von 20 mol% sind die Copolymere amorph. Die mittlere Methylensequenzlänge liegt hier bei etwa 14. Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmendem Styrolgehalt stark an und erreicht bei Styrolgehalten von 30 mol% Werte von 10°C.

Dieses Verhalten wird bei allen Copolymeren beobachtet und scheint weitgehend unabhängig von dem eingesetzten Metallocen zu sein. Einzig die mit dem *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$  dargestellten Polymere weichen deutlich von diesem Trend ab. Zum einen liegen die Glasübergangstemperaturen generell unter denen der Copolymere der

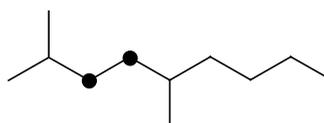
anderen Metallocene. Zum anderen weisen Copolymere mit Styrolgehalten von 30 mol% Schmelzpunkte geringer Enthalpie auf.

Die Besonderheit bei der Ethen/Styrol-Copolymerisation ist das gleichzeitige Auftreten von 1,2- und 2,1-Insertionen des Styrols. Dies führt dazu, daß nicht nur Strukturen mit ungerader Anzahl von Methylengruppen zwischen tertiären Kohlenstoffatomen auftreten (in Abb. 2-3 links dargestellt), sondern auch solche mit gerader Anzahl.

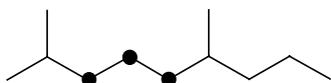
N=1



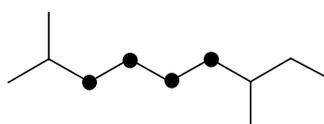
N=2



N=3



N=4



N=5



Abb. 2-3: Strukturen der Polymerketten, die bei hoher Regioselektivität (links) und bei geringer Regioselektivität (rechts) entstehen

Zur Ausbildung der N2-Struktur führen beispielsweise die beiden Insertionsfolgen 1,2–2,1 und 2,1–ethen–1,2. Die Monomerabfolge in der Polymerkette kann daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Statt dessen wurde die Methylensequenz analysiert. Hier zeigte sich unter anderem, daß nur *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> in der Lage ist, N1-Strukturen, und damit Styrolblöcke, zu bilden.

Im Vergleich zu den anderen Zirconocenen wurde mit *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> auch der höchste Styrolgehalt (48 mol%) erzielt, gefolgt von [Me<sub>2</sub>C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (38 mol%),

[Me<sub>2</sub>C(Ind)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> und [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub> (je 37 mol%). Ein Ersatz der Phenylgruppe durch eine Cyclohexylgruppe führte zu deutlich niedrigeren Styroleinbauten (maximal 16 mol%). Ebenfalls zu einem verringerten Styroleinbau führt der Wechsel der Verbrückung von einer Isopropyliden- zu einer Dimethylsilylbrücke (siehe auch Abb. 2-1).

Die Bildung der N2-Struktur wurde genauer untersucht. Die Symmetrie der verwendeten Metallocene wirkt sich unmittelbar auf die relative Stereochemie der tertiären Kohlenstoffe in der erzeugten Polymerkette aus. Dieser Zusammenhang wurde genutzt, um die Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum den zugrundeliegenden Insertionsfolgen zuzuordnen. Dies gelang durch Überlegungen auf Basis von Modelling-Ergebnissen und konnte durch Versuche mit <sup>13</sup>C-isotopenmarkiertem Styrol verifiziert werden.

Tab. 2-2: Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR Signale zu den Insertionsfolgen

<sup>13</sup> C-Signal		C <sub>S</sub> -Symmetrie	C <sub>2</sub> -Symmetrie
35,4 ppm	<i>meso</i>	1,2–2,1	1,2–2,1 und 2,1–ethen–1,2
34,6 ppm	<i>rac</i>	2,1–ethen–1,2	--

Bei C<sub>S</sub>-symmetrischen Metallocenen führt die 1,2–2,1 Insertion zu einer *meso*-Verknüpfung der tertiären Kohlenstoffe, die 2,1–ethen–1,2 Insertionsfolge dagegen zu einer *rac*-Struktur. Bei einer C<sub>2</sub>-symmetrischen Katalysatorgeometrie werden durch beide Insertionsfolgen *meso*-Strukturen erzeugt. Das Verhältnis *meso*- zu *rac*-Strukturen wurde analysiert und seine Übertragbarkeit auf die Insertionsfolgen diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Ethen/Styrol-Copolymere für den Einsatz als vernetzbare Elastomere modifiziert. Hierzu wurde als nichtkonjugiertes Dien zur späteren Vulkanisation wurde Ethylidennorbornen eingesetzt. Durch zusätzlichen Einbau von 1-Octen sollte die Glasübergangstemperatur abgesenkt werden. Es wurden Quartärpolymere unter Variation der Monomierzusammensetzung hergestellt. Dabei wurde die Beeinflussung der Monomere untereinander ebenso untersucht wie die thermischen Eigenschaften und die Molmasse der Polymere.

Mit den Katalysatoren  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  konnten Quartärpolymere mit Styrolgehalten von 10 bis 20 w% erzeugt werden, die bei einer Glasübergangstemperatur von  $< -20^\circ\text{C}$  über 5 w% Dien enthalten.

Der dritte Teil der Arbeit wurde im Rahmen des EU-Netzwerkprogramms POLYCAT in der Arbeitsgruppe von Prof. Carmona und Dr. Campora (CSIC, Sevilla) durchgeführt. Es wurden phosphinhaltige Nickelkomplexe für den Einsatz als Polymerisationskatalysatoren synthetisiert. Dabei handelt es sich zum einen um kationische Nickelkomplexe mit einem Diisopropylphosphinomethan-Liganden. In Abb. 2-3 ist die Kristallstruktur des  $[(\text{dippm})(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CF}_3)\text{Ni}]^+[\text{BPh}_4]^-$  dargestellt. Dieser Komplex ist ohne weitere Aktivierung polymerisationsaktiv und wurde in der Ethenpolymerisation eingesetzt.

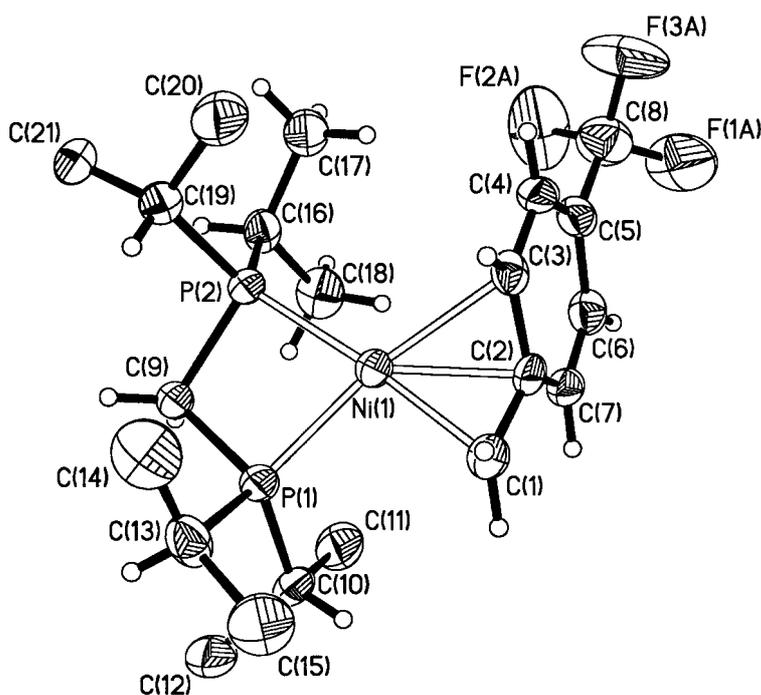


Abb. 2-3: Kristallstruktur des  $[(\text{dippm})(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CF}_3)\text{Ni}]^+$  Kations

Des Weiteren wurden die in Abb. 2-4 dargestellten Iminophosphin-Nickeldibromide synthetisiert und ihr Polymerisationsverhalten untersucht. Hier erwies sich der Katalysator mit dem Phenylrest im Liganden mit  $370 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Ni}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$  als der aktivste.

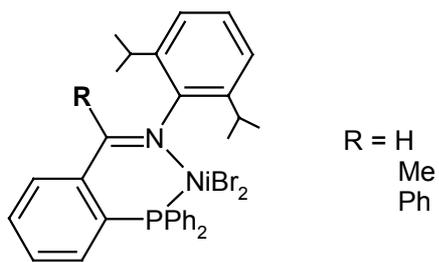


Abb. 2-4: Iminophosphinkatalysatoren