

**Ethen/Norbornen-Copolymerisation
durch single-site-Katalysatoren/MAO**

Dissertation

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

vorgelegt von

Phu-Dennis Tran

aus Bac Lieu, Vietnam

Hamburg 2003

Gutachter:

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

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 19.07.2003

Für meine Familie.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis Juni 2003 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Meinem sehr geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich für die interessante Themenstellung, die fördernde Unterstützung sowie die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises „Ziegler-Natta-Katalyse“ und zahlreichen Institutsmitglieder sei für die gute Zusammenarbeit, für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und für die angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt. Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung von:

- Andrea, Constantin, Stefan, Oliver und Christian für die GPC-Messungen,
- Andreas für seine engagierte Mitarbeit im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums,
- Isabel, Olivera, Katharina, Marc, Björn und Jens für die NMR-Messungen,
- Stefan für die Viskosimetrie-Messungen,
- Olli und Fabian für die gute Zusammenarbeit am DSC-Gerät,
- meinen Laborkollegen Constantin und Mathias für die gute Arbeitsatmosphäre,
- Olli und Ben für die Betreuung der Computer,
- Ulrich für die gute Zusammenarbeit an der Glovebox,
- Herrn Horbaschk und andere aus der Werkstatt für die feinmechanischen Arbeiten,
- Holger für die Hilfe bei elektronischen Problemen,
- Klaus, Kathleen und Herrn Fischer für das reibungslose Bestell- und Einkaufswesen,
- Peter für die Glasarbeiten
- Andrea und Jens für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die hilfreichen Anregungen und Diskussionen.

Allen denen, die hier nicht namentlich genannt sind und auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ausserdem danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie für ein zweijähriges Doktorandenstipendium.

1 Inhaltsverzeichnis	
1	<i>Inhaltsverzeichnis</i> _____ 9
2	<i>Abkürzungsverzeichnis</i> _____ 12
3	<i>Summary/Zusammenfassung</i> _____ 16
4	<i>Einleitung</i> _____ 27
4.1	Die Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalyse _____ 28
4.2	Die historische Entwicklung _____ 29
4.3	Metallocen-Katalysatoren _____ 30
4.3.1	Methylaluminoxan _____ 31
4.3.2	Bildung der aktiven Spezies _____ 32
4.3.3	Mechanismus der Insertion _____ 33
4.3.4	Abbruchreaktionen _____ 36
4.4	Weitere Katalysatoren _____ 37
4.5	Ethen/Norbornen-Copolymere _____ 38
5	<i>Aufgabenstellung</i> _____ 40
6	<i>Synthese von $[Me_2Si(3\text{-}^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ und $[Me_2Si(3\text{-}^{tert}BuCp)(NC_{12}H_{23})]TiCl_2$</i> _____ 42
6.1	Synthesekonzepte für die Darstellung von constrained-geometry- Katalysatoren ____ 43
6.2	Synthese der Liganden _____ 44
6.3	Metallierung _____ 47
7	<i>Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von constrained-geometry-</i> <i>Katalysatoren</i> _____ 50
7.1	Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere _____ 52
7.1.1	Bestimmung der Einbaurate _____ 56
7.1.2	Alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere _____ 57
7.1.3	Ethen/Norbornen-Copolymere mit Norbornenblöcken _____ 60
7.2	Mikrostruktur der mit constrained-geometry-Katalysatoren hergestellten Copolymere 63
7.2.1	Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur _____ 67
7.2.2	Alternanz der mit $Me_2Si(3\text{-}^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2/MAO$ hergestellten Ethen/Norbornen- Copolymere. _____ 68

7.3	Statistische Modelle der Copolymerisation	72
7.4	Copolymerisationsparameter und Copolymerisationsdiagramme	75
7.5	Glasübergangs- und Schmelztemperaturen	83
7.6	Molmassen	87
	Kinetik und Aktivität	89
8	<i>Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von Metallocenen</i>	93
8.1	Lösungsmiteleinflüsse	93
8.1.1	Aktivitäten	96
8.1.2	Einbauverhalten und Copolymerisationsdiagramme	98
8.1.3	Mikrostruktur	105
8.1.4	Molmassen	110
8.1.5	Glasübergangstemperaturen	113
8.2	Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von [Ph₂C(2,7-di^{tert}BuFlu)(Cp)]ZrCl₂/MAO	116
8.2.1	Mikrostruktur und Copolymerisationsdiagramm	116
8.2.2	Glasübergangstemperaturen	123
8.2.3	Molmassen	124
8.2.4	Aktivitäten	125
8.3	Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durch rac- und meso-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO	127
8.3.1	Aktivitäten	129
8.3.2	Mikrostruktur und Copolymerisationsdiagramme	130
8.3.3	Glasübergangs- und Schmelztemperaturen	136
8.3.4	Molmassen	137
9	<i>Ethen/Norbornen/Butadien-Terpolymerisationen</i>	139
9.1	Terpolymerisationen von Butadien, Ethen und Norbornen	140
10	<i>Diskussion und Ausblick</i>	146
11	<i>Experimenteller Teil</i>	153
11.1	Allgemeines	153
11.2	Chemikalien	153
11.2.1	Inertgas	153
11.2.2	Lösungsmittel	153
11.2.3	Monomere	154
11.2.4	Cokatalysator	155

11.2.5	Katalysatoren	155
11.2.6	Sicherheitsdaten	156
11.3	Synthesen	157
11.3.1	Synthese von ^{tert} Butylcyclopentadien	157
11.3.2	Synthese von (2- ^{tert} Butylcyclopentadien-5-yl)chlordimethylsilan	158
11.3.3	Darstellung von [Me ₂ Si(^{tert} BuCp)(N ^{tert} Bu)]TiCl ₂	158
11.3.4	Darstellung von [Me ₂ Si(^{tert} BuCp)(NC ₁₂ H ₂₃)]TiCl ₂	160
11.4	Polymerisation	162
11.4.1	Apparatur	162
11.4.2	Durchführung	163
11.4.3	Polymeraufarbeitung	164
11.5	Polymeranalytik	164
11.5.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	164
11.5.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	164
11.5.3	Viskosimetrie	165
11.5.4	Gelpermeationschromatographie	166
11.5.5	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	167
11.6	Entsorgung	168
12	Literatur	169

2 Abkürzungsverzeichnis

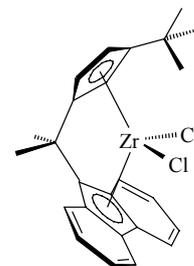
Adam-Hf-CGC	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{HfCl}_2$
Adam-Zr-CGC	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2$
Bu	Butadien
Bu	Butyl-
$\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$
COC	<i>Cyclic olefin copolymer</i>
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp'	allgemein: substituierter Cyclopentadienylligand
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Ethen
Et	Ethyl-
Flu	Fluorenyl-
Gew-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	<i>High density polyethylene</i>
Ind	Indenyl-
K	Mark-Howink-Konstante
LDPE	<i>Low density polyethylene</i>
MAO	Methylaluminoxan
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methyl-
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_η	Viskosimetrische Molmasse
N	Norbornen
n.b.	Nicht bestimmt
n.d.	Nicht detektiert
ⁿ Bu	ⁿ Butyl-
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl-

PP	Polypropylen
Ppm	<i>parts per million</i>
tBu-CGC	$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$
^{tert} Bu	^{tert} Butyl-
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tm	Schmelztemperatur
TMS	Trimethylsilyl-
Toluol-d ₈	Octadeuterotoluol
T _p	Polymerisationstemperatur
x _N	Molenbruch Norbornen im Ansatz
X _N	Molenbruch Norbornen im Polymer

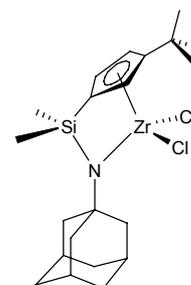


[Isopropyliden(1-(3-^{tert}butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)

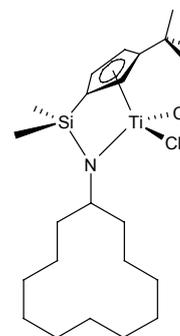
(9- η^5 -fluorenyl)]zirkoniumdichlorid



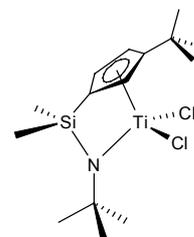
[Dimethylsilylen(1-(3-^{tert}butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)(adamantylamido)]-zirkoniumdichlorid



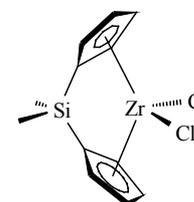
[Dimethylsilylen(1-(3-^{tert}butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)(cyclododecylamido)]-titandichlorid



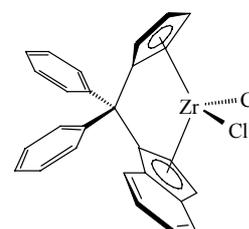
[Dimethylsilylen(1-(3-^{tert}butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)-(^{tert}butylamido)]titandichlorid

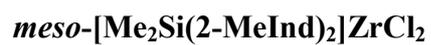


[Dimethylsilylenbis(1- η^5 -cyclopentadienyl)]-zirkoniumdichlorid

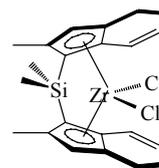


[Diphenylmethyliden(1- η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid

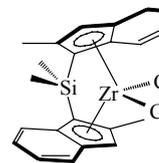




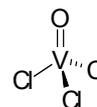
meso-[Dimethylsilylenbis(1-(2-methyl)- η^5 -indenyl)]-
zirkoniumdichlorid



rac-[Dimethylsilylenbis(1-(2-methyl)- η^5 -indenyl)]-
zirkoniumdichlorid



Vanadiumoxytrichlorid



3 Summary/Zusammenfassung

Summary

Ethene/cycloolefine copolymers are a new type of copolymers, which can be synthesized with metallocene and single site catalysts. These polymers show outstanding properties like high transparency, excellent heat and chemical resistance.

Of great interest are alternating ethene/norbornene copolymers with semi-crystalline areas and melting points up to 320°C.

The first part of this work deals with the ethene/norbornene copolymerization with constrained geometry catalysts (Figure 3-1), which produce alternating ethene/norbornene copolymers.

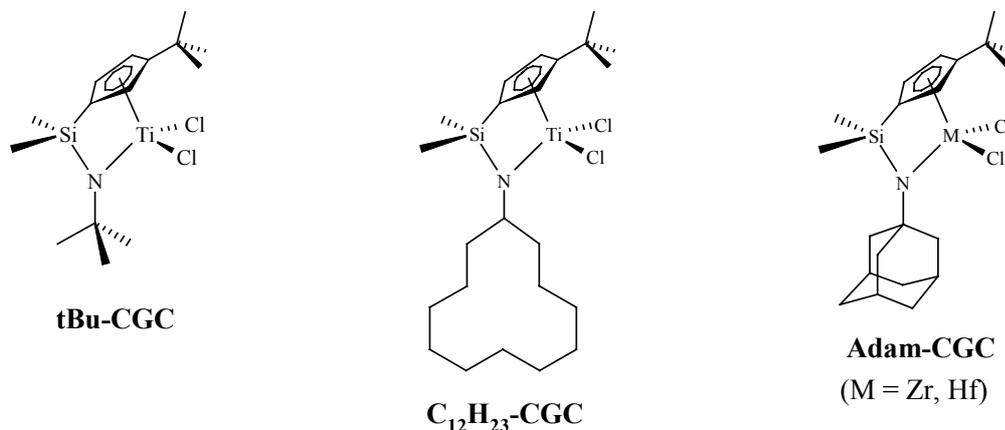


Figure 3-1: Constrained geometry catalysts used in the first part of this work.

Two of the used catalysts, [Me₂Si(3-*tert*BuCp)(N^{*tert*}Bu)]TiCl₂ (tBu-CGC) and [Me₂Si(3-*tert*BuCp)(NC₁₂H₂₃)]TiCl₂ (C₁₂H₂₃-CGC), were synthesized in this work.

The examinations yielded that the semi-crystallinity of the copolymers produced by [Me₂Si(3-*tert*BuCp)(NAdam)]ZrCl₂ is due to the alternating and stereospecific comonomer distribution in the polymer chain. It could be shown that the *tert*Butyl group is a necessary condition at the Cp ring to produce stereoregular copolymers. The microstructures of the ethene/norbornene copolymers, prepared with tBu-CGC/MAO, are predominantly isotactic alternating, but also

small amounts of syndiotactic alternating sequences were found. However these small amounts are sufficient to prevent the crystallisation. The stereospecificity of the system $C_{12}H_{23}$ -CGC/MAO is higher than tBu-CGC/MAO because less syndiotactic alternating sequences were found. Therefore one copolymer with 40 mol % norbornene incorporation was semi-crystalline with a melting point of 280°C. Copolymers produced by Adam-CGC/MAO do not show any syndiotactic alternating sequences at all. For that reason all copolymers with more than 40 mol-% norbornene content are semi-crystalline. Because of the very low molar masses of the copolymers the melting points are only around 240°C.

As can be recognized from Figure 3-2, the norbornene incorporation decreases with the following substitution at the N atom:

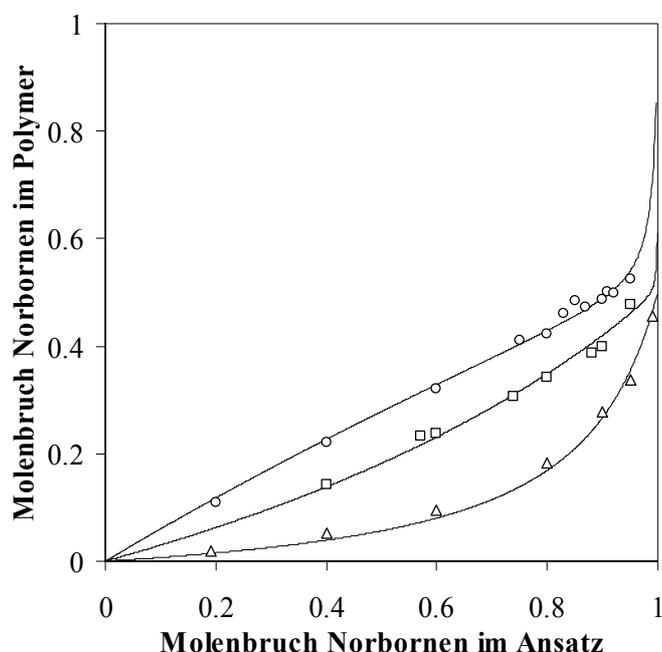


Figure 3-2: Comparison of the norbornene incorporation in the ethene/norbornene copolymerization at 90°C in toluene with $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(NAdam)]ZrCl_2/MAO$ (Adam-Zr-CGC), $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(NC_{12}H_{23})]TiCl_2/MAO$ ($C_{12}H_{23}$ -CGC) and $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(N{}^{tert}Bu)]TiCl_2/MAO$ (tBu-CGC). The lines depict the fits of the Markov first order model.

All copolymerizations could be described well by the Markov first order model. No temperature effects were detected for the systems tBu-CGC/MAO and $C_{12}H_{23}$ -CGC/MAO concerning incorporation, microstructure and glass transition temperature. As expected, the temperature has a great influence on molar masses and activities. At polymerization

temperatures of 30 und 60°C the system tBu-CGC/MAO hardly deactivates, however at 90°C the system deactivates within five minutes. The time of induction decreases with increasing temperature.

In addition, the alternation of the ethene/norbornene copolymers was calculated. It increases linearly with rising norbornene content in the polymer and is not affected by the temperature. Alternation up to 77% was observed.

In the second part of this work metallocenes were used for the ethene/norbornene copolymerization.

The solvent influences on the ethene/norbornene copolymerization were examined for the first time. The aromatic toluene and the non-aromatic methylcyclohexane (MCH) were used as solvents. Three metallocenes showing different polymerization behaviors were used.

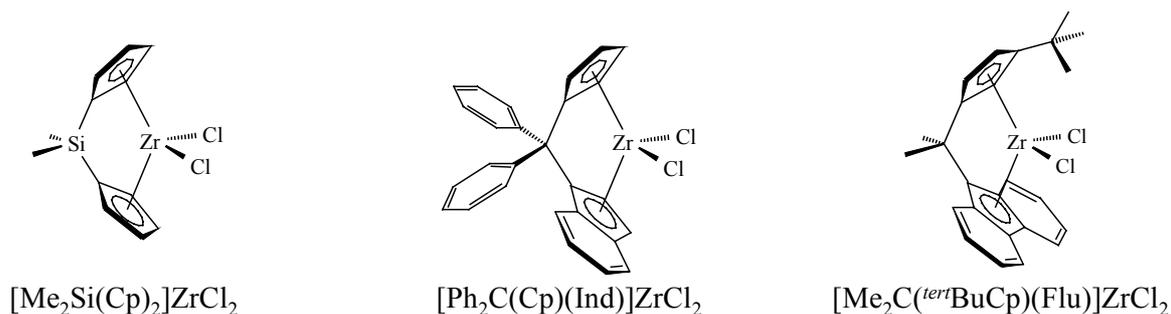


Figure 3-3: Metallocenes used for the ethene/norbornene copolymerization in toluene and methylcyclohexane.

The results showed that the solvent influences depend strongly on the catalyst structure.

The activities in toluene are up to 20 times higher than in MCH depending on catalyst and feed composition. With an increasing activity of the catalyst in toluene the activity difference in the two solvents increases as well.

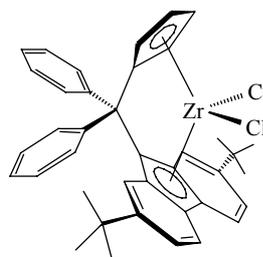
The achiral catalyst $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ shows the highest activities of the examined catalysts in toluene (up to 20000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$). With activities of up to 2500 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ the catalyst $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ lies in the midfield. The lowest activities in toluene were measured with the catalyst $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tertBu})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ with up to 1700 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$. With increasing norbornene content in the feed the difference in activities decreases in toluene and MCH.

While the activity is dependent on the solvent polarity, the incorporation is influenced by the coordinating qualities of the solvent. In toluene the norbornene incorporation is up to 10 mol % lower than in MCH at the same norbornene content in the feed. The differences in the norbornene incorporation rise with increasing norbornene content in the feed. Again the systems $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ show the greatest differences, while only small differences are observed with the system $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{Bu})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

In toluene the ethene/norbornene copolymerization with $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ is well described by the Markov second order model. In MCH no distinction between the Markov first and second order models is possible. For the system $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{Bu})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ the ethene/norbornene copolymerization in toluene and MCH is well described by both models, Markov first and second order models.

The microstructure and glass transition temperature were not affected by the solvent. In general, copolymers synthesized in toluene have lower molar mass than copolymers prepared in MCH.

The highly syndiotactic working catalyst (Figure 3-4) was used for the ethene/norbornene copolymerization, with the result that *rac,rac*-norbornene triads could be observed for the first time in an ethene/norbornene copolymer.



$[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$

Figure 3-4: A highly syndiotactic working metallocene used in this work.

Already at a norbornene content of 11 mol % in the copolymer norbornene diads were observed. They are almost exclusively *rac*-connected. The ratio of the *rac/meso*-norbornene diads of a copolymer with 40 mol % norbornene content is 92/8. Norbornene triads were detected at a norbornene content of 66 mol % in the copolymer. Due to the ratio of *rac/meso*-norbornene diads it is likely that the norbornene triads are *rac,rac*-connected.

The microstructure as well as the incorporation and glass transition temperature were not affected by the polymerization temperature.

With low norbornene content in the feed and a polymerization temperature of 30°C very high molar masses of over 400 kg/mol and activities up to 9000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h) are reached.

At 60°C the molar masses halve and activities up to 120000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h) were observed.

Investigations in the ethene/norbornene copolymerization with *rac*- and *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO (Figure 3-5) yielded that the *rac*-form is more active and incorporates more norbornene than its *meso*-isomer.



Figure 3-5: *Rac*- and *meso*-isomer of the used bisindenyl metallocene.

While it was possible with *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO to synthesize monomodal copolymers this did not work with the *meso*-isomer. The polydispersities were significantly higher than 2. Two copolymers with different molar masses were detected. Therefore two different active centers are assumed. The molar masses of the *rac*-isomer-synthesized copolymers are higher than those which are produced by the *meso*-form. It is worth noting that already at 22 mol % norbornene content in the polymer *meso*-diads as well as *meso,meso*-triads are observed. Moreover, there are more triads than diads. This may be caused by hapticity changing. The diads/triads ratio was always 1/2.

Another part of this work deals with the terpolymerization of ethene, norbornene and butadiene. Ethene/norbornene copolymers with high norbornene content are brittle. Therefore, the aim of this work was to modify the ethene/norbornene copolymers with butadiene units.

Ethene/norbornene copolymers with a butadiene chain end could be prepared for the first time with the system VOCl₃/MAO. The high molar masses hint at a living polymerization, which is well known for vanadium catalyst at low polymerization temperatures. Nevertheless, it is possible that polymer blends could have formed which means that besides the terpolymer also polybutadiene is present.

Zusammenfassung

Ethen/Cycloolefin-Copolymere (COC) sind eine neue Klasse von Copolymeren, die mit Metallocen- und single-site-Katalysatoren herstellbar sind. Diese Polymere weisen besondere Eigenschaften wie hohe Transparenz und ausgezeichnete Wärme- und Chemikalienbeständigkeit auf.

Besonders interessant sind alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere. Sie können teilkristallin sein und Schmelzpunkte bis zu 320°C besitzen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von constrained-geometry-Katalysatoren (Abbildung 3-1), die teilkristalline Copolymere liefern.

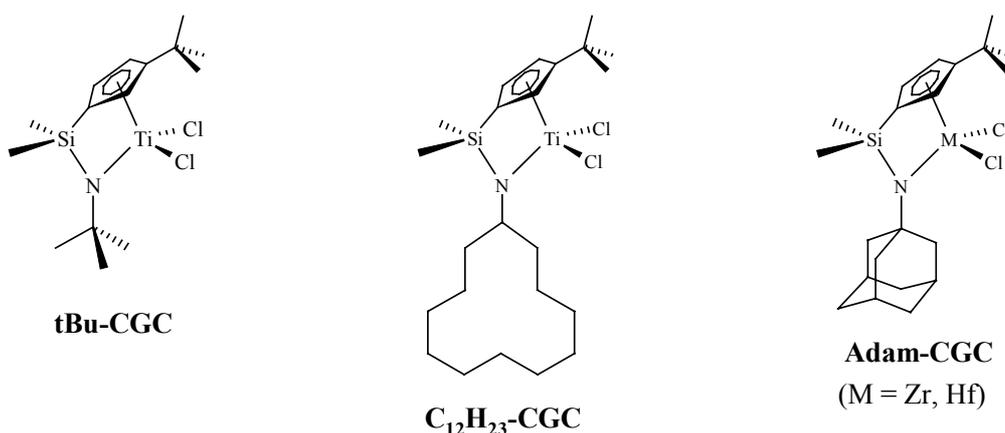


Abbildung 3-1: Die im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten constrained-geometry-Katalysatoren.

Zwei der drei untersuchten Katalysatoren, $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (tBu-CGC) und $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$ (C₁₂H₂₃-CGC), wurden in Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Teilkristallinität der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{MCl}_2/\text{MAO}$ (M = Zr, Hf; Adam-CGC) hergestellten Copolymere auf die streng stereoreguläre Mikrostruktur zurückzuführen ist. Es konnte gezeigt werden, dass die ^{tert}Butyl-Gruppe am Cp-Ring eine notwendige Bedingung ist, um stereoreguläre Copolymere zu erzeugen. Die Mikrostrukturen der mit tBu-CGC/MAO hergestellten Copolymere sind überwiegend isotaktisch alternierend, aber der sehr kleine Anteil an syndiotaktisch alternierenden Sequenzen reicht aus, um die Kristallisation zu verhindern. Das System C₁₂H₂₃-CGC arbeitet

noch stereoselektiver als tBu-CGC, es wurden weniger syndiotaktisch alternierende Anteile gefunden. Daher war eines der Copolymere mit 40 mol-% Norbornengehalt teilkristallin und zeigte einen Schmelzpunkt von 280°C. Copolymere, die mit dem System Adam-CGC/MAO hergestellt wurden, zeigen keine Anteile an syndiotaktisch alternierenden Sequenzen. Alle Copolymere mit mehr als 40 mol-% Norbornengehalt sind teilkristallin. Aufgrund der niedrigen Molmassen wurden nur Schmelzpunkte um 240°C gemessen.

Wie in Abbildung 3-2 zu erkennen ist, nimmt die Einbaurrate mit folgender Substitution am N-Atom ab:

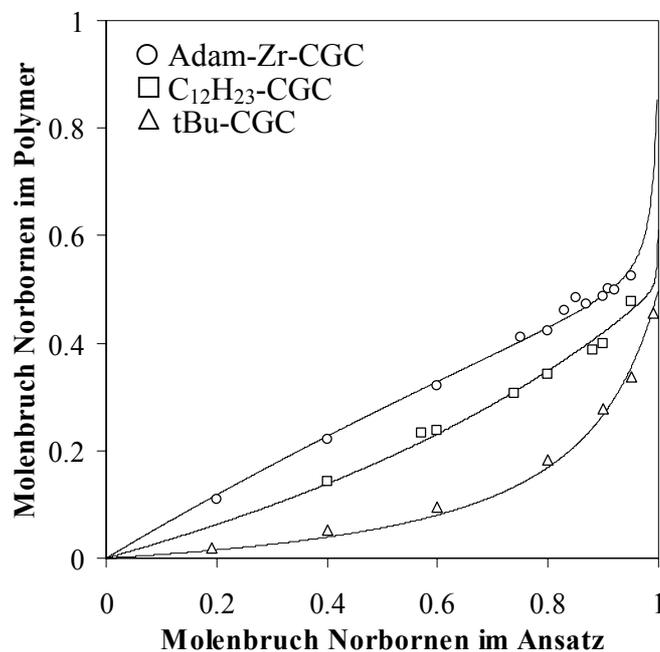


Abbildung 3-2: Vergleich der Norborneneinbauraten in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 90°C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Adam-Zr-CGC), $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (C₁₂H₂₃-CGC) und $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (tBu-CGC). Die Linien geben die Anpassungen an das Markov Modell 1. Ordnung (MK1) wieder.

Alle Copolymerisationen konnten gut durch das Markov Modell 1. Ordnung beschrieben werden. Für die Systeme tBu-CGC/MAO und C₁₂H₂₃-CGC/MAO konnten keine Temperatureinflüsse auf das Einbauverhalten, die Mikrostruktur und die Glasübergangstemperatur festgestellt werden. Erwartungsgemäß sind die Molmassen und die Aktivitäten stark temperaturabhängig. Das System t-Bu-CGC deaktiviert bei Polymerisationstemperaturen T_p

von 30 und 60°C kaum, bei $T_p = 90^\circ\text{C}$ hingegen deaktiviert es nach 5 Minuten. Die Induktionszeit nimmt mit steigender Temperatur ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde darüberhinaus die Alternanz der Ethen/Norbornen-Copolymere berechnet. Sie nimmt linear mit steigendem Norbornengehalt im Polymer zu und ist temperaturunabhängig. Es wurden Alternanzen bis 77% erreicht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Metallocene in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation eingesetzt. Hierbei wurden erstmalig die Lösungsmiteinflüsse auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht. Als Lösungsmittel dienten das aromatische Toluol und das nicht-aromatische Methylcyclohexan (MCH). Drei Metallocene, die in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unterschiedliches Polymerisationsverhalten zeigen, kamen zum Einsatz (Abbildung 3-3).

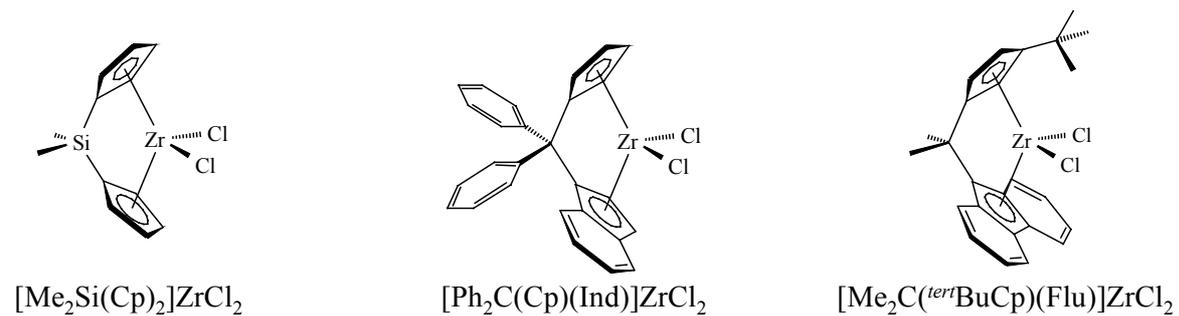


Abbildung 3-3: Eingesetzte Metallocene für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol und Methylcyclohexan.

Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Lösungsmiteinflüsse je nach verwendetem Katalysator unterschiedlich groß ausfielen.

Die Aktivitäten in Toluol sind je nach Katalysator und eingesetztem Norbornengehalt bis zu 20 mal höher als in MCH. Mit steigender Aktivität des Katalysators in Toluol nimmt die Aktivitätsdifferenz in den beiden Lösungsmitteln zu.

Der achirale Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ besitzt von den untersuchten Katalysatoren in Toluol die höchsten Aktivitäten (bis zu $20000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$). Mit Aktivitäten bis zu $2500 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ liegt der Katalysator $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ im Mittelfeld. Die niedrigsten Aktivitäten in Toluol wurden bei dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tertBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

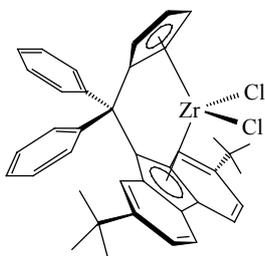
mit bis zu 1700 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h) festgestellt. Darüberhinaus zeigte sich, dass sich die Aktivitäten in Toluol und MCH mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz annähern.

Während die Aktivität von der Lösungsmittelpolarität abhängig ist, wird der Einbau von den komplexierenden Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflusst. In Toluol ist der Norborneneinbau bei gleichem Norbornengehalt im Ansatz bis zu 10 mol-% geringer als in MCH. Hierbei nehmen die Unterschiede in der Norborneneinbaurrate mit steigendem Norbornengehalt im Ansatz zu. Wiederum zeigen die beiden Systeme [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂/MAO und [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂/MAO die größten Differenzen, während beim alternierend arbeitenden System [Me₂C(^{tert}Bu)(Flu)]ZrCl₂/MAO nur geringe Unterschiede zu beobachten sind.

In Toluol wird die Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung der beiden Systeme [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂/MAO und [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂/MAO gut durch das Markov Modell 2.Ordnung beschrieben. In MCH hingegen kann eine Unterscheidung zwischen Markov Modell 1. und 2.Ordnung nicht getroffen werden. Für das System [Me₂C(^{tert}Bu)(Flu)]ZrCl₂/MAO gleicht das Markov Modell 2.Ordnung dem Markov Modell 1.Ordnung sowohl bei der Copolymerisation in Toluol als auch in MCH.

Die Mikrostruktur und Glasübergangstemperatur wurden durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst. Die in MCH hergestellten Copolymere besitzen generell niedrigere Molmassen als die in Toluol hergestellten.

Es wurde ein hochsyndiotaktisch arbeitender Katalysator in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht, mit dem erstmalig Copolymere erzeugt werden konnten, die *rac,rac*-Norbornentriaden aufweisen.



[Ph₂C(2,7-di^{tert}BuFlu)(Cp)]ZrCl₂

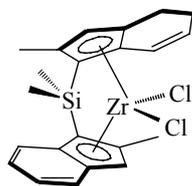
Abbildung 3-4: Eingesetzter syndiotaktisch arbeitender Katalysator.

Schon ab einem Norbornengehalt von 11 mol-% wurden Norbornendiaden im Copolymer festgestellt, die fast ausschließlich *rac*-verknüpft sind. Bei einem Copolymer mit einem Norbornengehalt von 42 mol-% liegt das Verhältnis von *rac/meso*-Norbornendiaden bei 92/8. Ab 66 mol-% Norbornen im Copolymer wurden Norbornentriaden detektiert. Aufgrund des Verhältnisses von *rac/meso*-Norbornendiaden ist davon auszugehen, dass die Norbornentriaden überwiegend *rac, rac*-verknüpft sind.

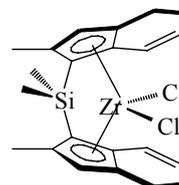
Die Mikrostruktur und die Einbaurrate sowie die Glasübergangstemperatur wurden nicht durch die Temperatur beeinflusst.

Bei Ansätzen mit niedrigem Norbornengehalt und einer Polymerisationstemperatur von $T_p = 30^\circ\text{C}$ wurden sehr hohe Molmassen von über 400 kg/mol und Aktivitäten bis 9000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ erreicht. Bei $T_p = 60^\circ\text{C}$ halbierten sich die Molmassen und Aktivitäten bis 120000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ wurden beobachtet.

Untersuchungen in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit *rac*- und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ergaben, dass die *rac*-Form sehr viel aktiver ist und Norbornen besser einbaut als sein *meso*-Isomer.



rac- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2$



meso- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2$

Abbildung 3-5: *Rac*- und *meso*-Form der eingesetzten Bisindenylmetallocene.

Während es mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ möglich war, monomodale Copolymere zu erhalten, gelang dies mit dem *meso*-Isomer nicht. Die Polydispersitäten lagen deutlich über 2 und es wurden zwei Copolymere mit unterschiedlichen Molmassen detektiert. Es ist daher von zwei differierenden aktiven Zentren auszugehen. Die Molmassen der mit dem *rac*-Isomer hergestellten Copolymere sind größer als die der mit dem *meso*-Isomer hergestellten.

Beide Katalysatoren erzeugen erythrodiisotaktische Ethen/Norbornen-Copolymere. Interessant ist die Tatsache, dass ab 22 mol-% Norbornenanteil im Copolymer sowohl *meso*-Diaden als auch *meso, meso*-Triaden vorhanden sind. Darüberhinaus wurde festgestellt, dass

mehr Triaden als Diaden vorkamen. Dies ist vermutlich auf Haptizitätsänderungen zurückzuführen. Das Diaden/Triaden-Verhältnis lag stets bei 1/2.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und Butadien. Da Ethen/Norbornen-Copolymere mit hohem Norbornengehalt spröde sind, war es Ziel der Arbeit, Ethen/Norbornen-Copolymere durch weiteren Einbau von Butadieneinheiten zu modifizieren.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmalig gelungen, mit dem Katalysatorsystem VOCl_3/MAO ein Ethen/Norbornen-Copolymer herzustellen, das am Ende eine Butadienkette aufweist. Die hohen Molmassen weisen auf einen living-Charakter hin, der schon früher bei Vanadium-Katalysatoren bei tiefen Polymerisationstemperaturen zu beobachten war. Trotzdem ist es nicht auszuschliessen, dass Polymergegemische entstehen, d.h. neben dem Terpolymer möglicherweise Polybutadien gebildet wird.

4 Einleitung

Oft wird die Zeit in der wir leben, als die „Ära der Kunststoffe“ bezeichnet. Denn nicht nur im täglichen Leben begegnen wir überall Kunststoffen, sondern auch in Bereichen wie der Flugzeug- oder Weltraumtechnik. Kunststoffe sind nicht mehr aus der heutigen Gesellschaft wegzudenken. Im Jahr 2001 wurden weltweit 181000 kt Kunststoffe hergestellt, davon alleine 15800 kt in Deutschland (Abbildung 4-1). Von den weltweit hergestellten Kunststoffen bilden die Polyolefine mit 53% mengenmäßig die größte Gruppe (Polyethen 33.5% und Polypropen 19.5%, Abbildung 4-2). Zurzeit werden sie überwiegend mit Hilfe der Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt.

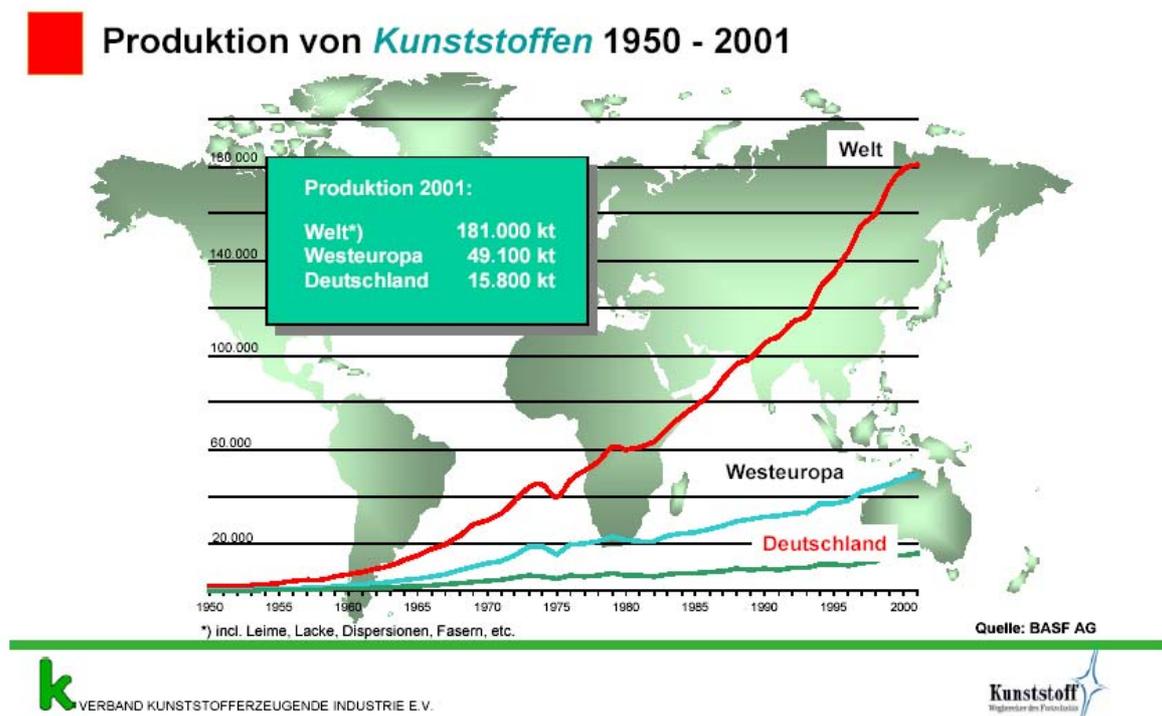


Abbildung 4-1: Produktion von Kunststoffen von 1950 bis 2001, welt-, europa- und deutschlandweit (Quelle: www.vke.de).

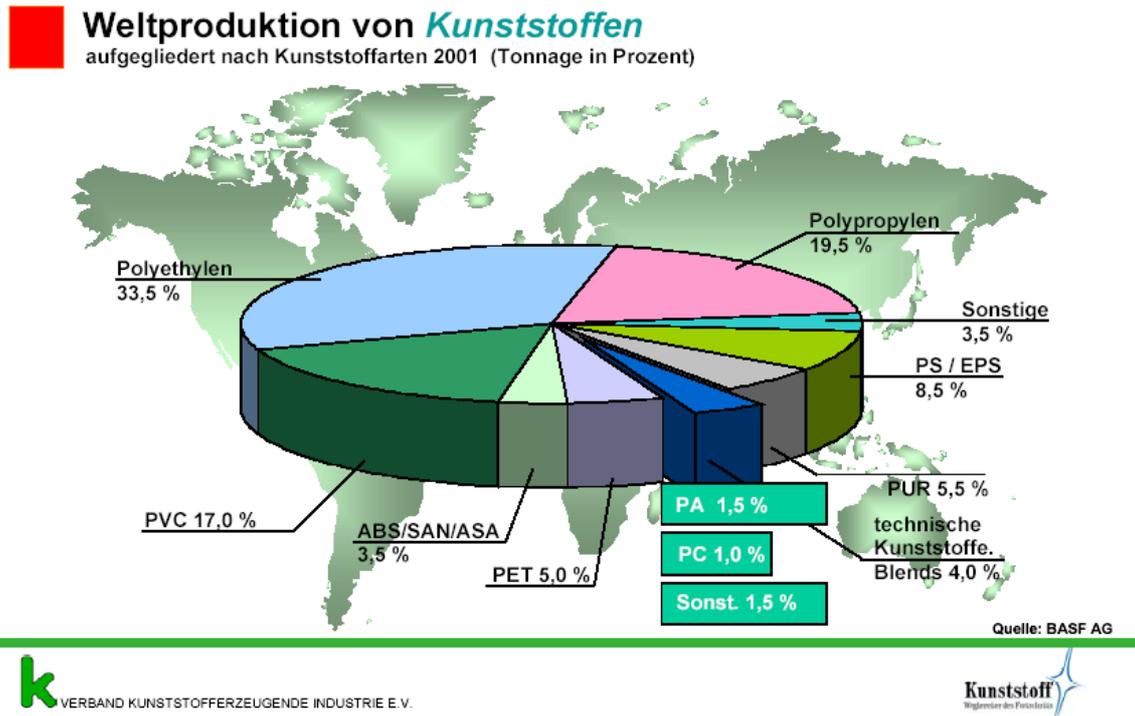


Abbildung 4-2: Weltproduktion von Kunststoffen im Jahre 2001 nach Kunststoffarten aufgliedert (Quelle: www.vke.de).

4.1 Die Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalyse

1953 entdeckte Ziegler^{1,2}, dass Ethen mit organometallischen Katalysatoren (TiCl_4 und Et_3Al) bei Raumtemperatur und Normaldruck polymerisiert werden kann. Dabei erhielt er ein PE (HDPE), welches sich vom bisher bekannten radikalisch hergestellten PE^{3,4} (LDPE) deutlich in seinen Eigenschaften unterschied. Mit diesem Katalysator gelang es Natta 1954 Propen und andere α -Olefine, sowie Styrol zu polymerisieren.^{5,6} Das erhaltene PP bestand aus isotaktischen und ataktischen Anteilen,^{7,8,9,10,11,12} da die Reaktion regioselektiv, aber nur teilweise stereoselektiv verlief.

Die Taktizität beschreibt die relative Stereoisomerie von Makromolekülen, für die Natta¹³ Definitionen vorgeschlagen hatte. Besitzen alle asymmetrischen Kohlenstoffatome die gleiche Konfiguration, werden die Polymere als isotaktisch bezeichnet. Bei alternierender Konfiguration spricht man von syndiotaktischen und bei statistischer Verteilung von ataktischen Polymeren (Abbildung 4-3).

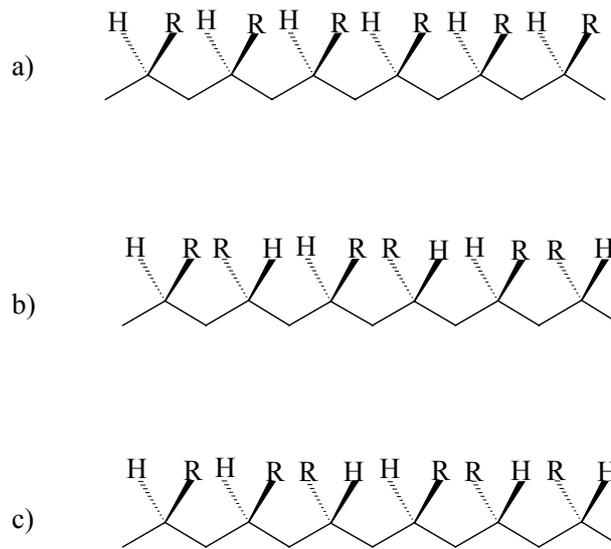


Abbildung 4-3: Taktizität von Polyolefinen a) iso-, b) syndio-, c) ataktisch.

4.2 Die historische Entwicklung

Allgemein versteht man unter Ziegler-Natta-Katalysatoren eine Kombination aus einem Metallalkyl oder Metallalkylhalogenid der 1., 2. oder 13. Gruppe und einem Übergangsmetallhalogenid der 4. bis 8. Gruppe.

Die erste Generation der Ziegler-Natta-Katalysatoren bestand aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium, wobei der Katalysator durch Reduktion des TiCl_4 mit AlEt_3 in einem Kohlenwasserstoff hergestellt wurde. Aufgrund der geringen Aktivität war die im Polymer verbleibende Katalysatormenge so hoch, dass sie vom Produkt abgetrennt werden musste. Zudem musste beim Polypropen der ataktische Anteil entfernt werden. Durch Zusatz von Lewis-Basen, wie Estern, Ketonen oder Aminen, konnten sowohl die Stereospezifität als auch die Aktivität erhöht werden. Diese Lewis-Basen blockieren die aspezifisch arbeitenden Zentren bzw. verwandeln diese in stereospezifische.¹⁴ Diese Katalysatorsysteme werden als zweite Generation der Ziegler-Natta-Katalysatoren bezeichnet.

Die dritte Generation besteht aus trägerfixierten Katalysatoren (supported catalysts). Dabei wird das Titan-tetrachlorid auf feingemahlenem Magnesiumdichlorid fixiert und durch Zugabe von Et_2AlCl aktiviert.^{15,16} Die Trägerung führt zu einer weiteren Aktivitätssteigerung, da die

Zahl der aktiven Zentren erheblich erhöht wird. Bei diesen Katalysatoren ist eine spätere Abtrennung vom Polymer nicht mehr notwendig.¹⁷

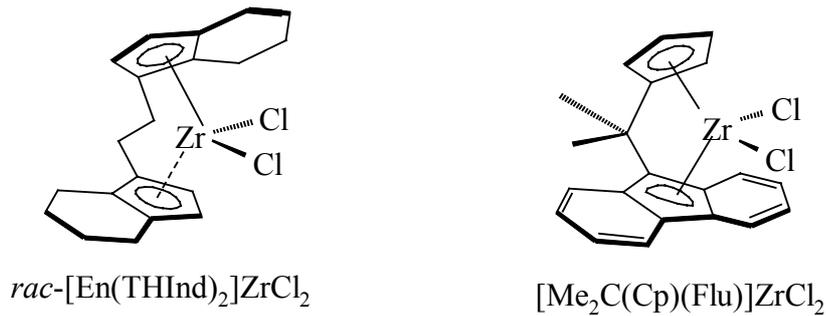
4.3 Metallocen-Katalysatoren

Obwohl heterogene Katalysatoren und Prozesse im Laufe der Zeit ständig verbessert wurden, blieb der Ablauf der Polymerisation auf molekularer Ebene weitgehend ungeklärt. Hierzu eignen sich lösliche Katalysatoren besser, da die genaue Katalysatorstruktur aus Röntgenstrukturanalysen bekannt ist und viele spektroskopische Methoden wie z.B. NMR- und IR-Spektroskopie relativ einfach anzuwenden sind. Dadurch sind wichtige Informationen über Kinetik und Mechanismus erhältlich. Weiterhin liegt in homogenen Systemen meistens nur eine definierte aktive Spezies vor, weswegen auch von single-site-catalysts¹⁸ gesprochen wird.

Die ersten löslichen Katalysatorsysteme wurden von Natta¹⁹ und Breslow²⁰ beschrieben. Sie zeigten jedoch schlechte Aktivitäten und geringe Stereoselektivitäten. Die Aktivität konnte später durch Zugabe einer kleinen Menge Wasser zu dem System aus Titanocen und Ethylaluminiumdichlorid (Reichert²¹) bzw. Dimethylaluminiumchlorid (Breslow²²) gesteigert werden.

Der Durchbruch gelang jedoch erst 1976, als Kaminsky und Sinn durch Zugabe von Wasser das inaktive System $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$ in einen sehr aktiven Katalysator verwandelten.²³ Verantwortlich für die hohe Polymerisationsaktivität war der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO), der durch die partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) entstand. Allerdings lieferte das System bei der Propenpolymerisation ein ataktisches, amorphes Polypropen.

Erst die Verwendung von stereorigiden, chiralen *ansa*-Metallocenen (Abbildung 4-4) ermöglichte die Darstellung von hoch isotaktischem Polypropen, wie Kaminsky und Brintzinger an dem C_2 -symmetrischen Katalysator $\text{rac-}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zeigten²⁴. Mit dem C_s -symmetrischen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ stellten Ewen und Razavi mit hoher Stereospezifität und Aktivität syndiotaktisches Polypropen her.²⁵

Abbildung 4-4: Chirale *ansa*-Metallocene.

4.3.1 Methylaluminoxan

Methylaluminoxan (MAO) kann durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium an einer gekühlten Eisfläche²⁶ oder mit kristallwasserhaltigen Salzen²⁷ gewonnen werden. Es besteht aus einem Gemisch von Oligomeren, deren mittlere Molmasse 1000 bis 1500 g/mol beträgt. MAO enthält aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen immer eine geringe Menge an TMA. Die genaue Struktur von MAO ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Folgende Strukturelemente sind denkbar:

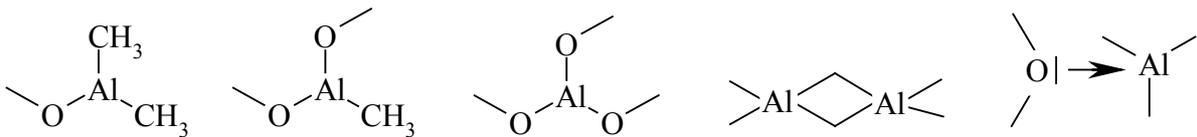


Abbildung 4-5: Strukturelemente des Methylaluminoxans.

Neben Ketten- und Ringstrukturen werden Cluster diskutiert, wie sie von Barron^{28, 29} für das *tert*-Butylaluminoxan isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

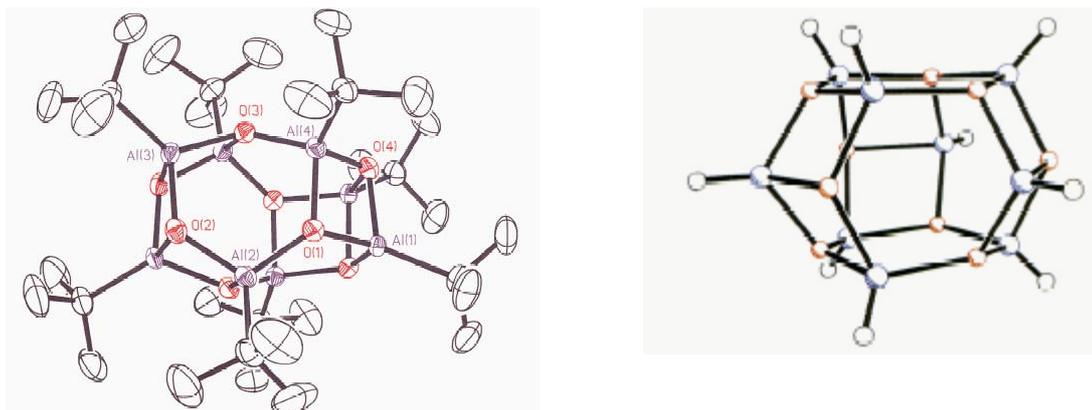


Abbildung 4-6: Clusterstrukturen von *tert*-Butylaluminoxan.²⁸

Ystenes et al.^{30,31} kamen aufgrund quantenmechanischer Berechnung für MAO auf eine $\text{Me}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9$ -Käfigstruktur mit C_{3h} -Symmetrie. Hiernach sollen im MAO 17% der Methylgruppen verbrückt sein, die instabil sind und gegen Chlor ausgetauscht werden können. Die Methylendgruppen hingegen lassen sich nicht gegen Chlor austauschen. Weiterhin soll bei vollständigem Austausch der verbrückten Methylgruppen MAO nicht mehr zur Aktivierung von Metallocenen verwendet werden können.

4.3.2 Bildung der aktiven Spezies

Der Metallocen-Precursor $\text{Cp}'_2\text{MCl}_2$ ist polymerisationsinaktiv. Erst durch die Anwesenheit des Cokatalysators entsteht die polymerisationsaktive Spezies $[\text{Cp}'_2\text{MMe}]^+$.

Im ersten Reaktionsschritt wird das Metallocen durch MAO dehalogeniert und methyliert. Anschließend überträgt der Komplex $\text{Cp}'_2\text{MMe}_2$ einen Methylid-Substituenten auf ein lewis-acides Zentrum des MAO unter Entstehung einer koordinativ ungesättigten 14-Elektronen-Spezies $[\text{Cp}'_2\text{MMe}]^+$. Diese extrem starke Lewis-Säure kann deshalb existieren, weil das aus dem MAO entstandene voluminöse Gegenion aus sterischen Gründen nicht an die freie Koordinationsstelle am Metall(IV) koordinieren kann. Ist das Gegenion nicht sperrig genug, bildet seine Koordination eine Konkurrenzreaktion zur Olefininsertion und verringert dadurch die Aktivität des Katalysators.³²

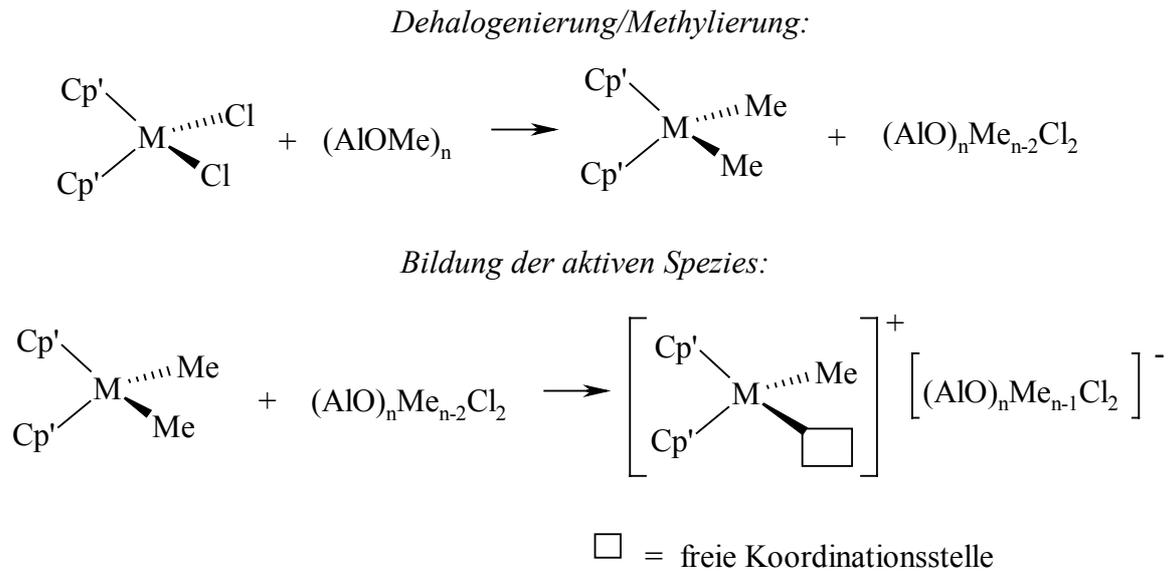


Abbildung 4-7: Bildung der aktiven Spezies aus Katalysator und MAO.

4.3.3 Mechanismus der Insertion

Obwohl die Ziegler-Natta-Katalyse schon lange bekannt ist, konnte ihr Mechanismus noch immer nicht vollständig aufgeklärt werden.

Viele unterschiedliche Mechanismen wurden postuliert, wobei eine monometallische Spezies (Cossée^{33,34,35}, Arlman^{36,37}) aber auch Wechselwirkung mit mehreren Metallzentren (Sinn, Patat^{38,39}) diskutiert werden. Allgemein akzeptiert ist das Modell des Kettenwachstums durch *cis*-Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoffbindung.³³

Die Reaktion verläuft nach Cossée und Arlmann unter Bildung eines π -Komplexes (B und E) mit anschließender Insertion über einen viergliedrigen Übergangszustand (C und F) (Abbildung 4-8). Dieser Mechanismus beinhaltet eine Kettenwanderung des Polymers zur freien Koordinationsstelle. Zwischen den Insertionen kann es auch zu einer Rückisomerisierung kommen oder die Polymerkette kann auch immer auf einer Seite bleiben.^{40,41,42}

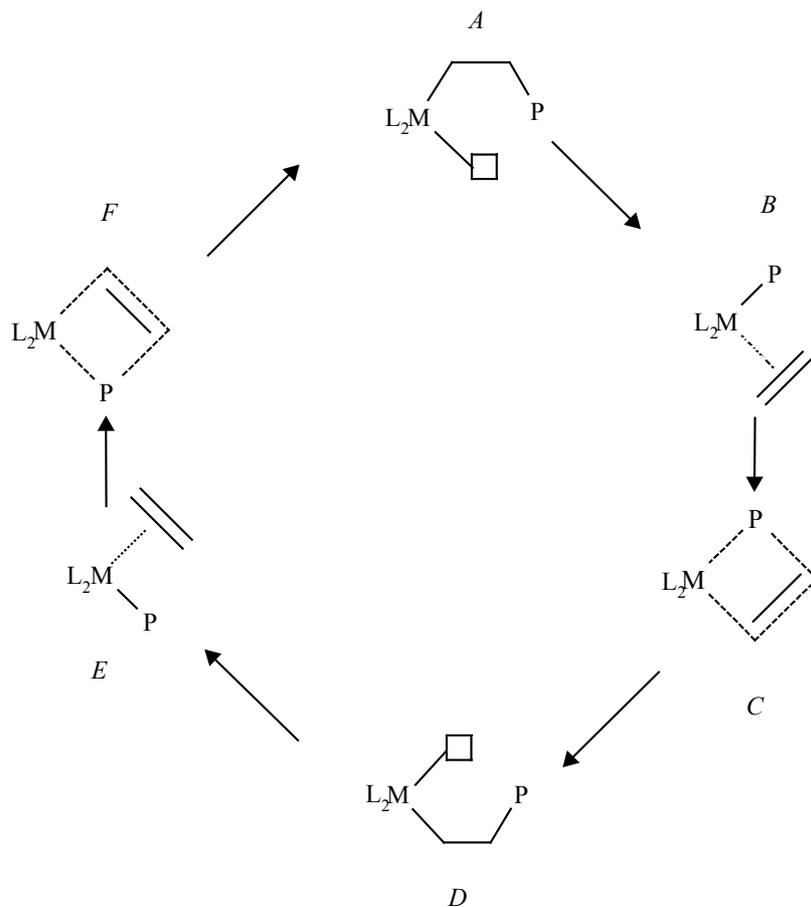


Abbildung 4-8: Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung, Polymerkette wandert bei jeder Insertion (Reaktionsfolge A-B-C-D-E-F-A), Isomerisierung zwischen zwei Insertionen (Reaktionsfolge A-B-C-D-A oder A-D-E-F-A), P = Polymerkette, \square = freie Koordinationssstelle.

Ziegler et al.⁴³ untersuchten die Etheninsertion beim Cp_2Zr-Et^+ und kamen zu dem Ergebnis, dass diese auch von der Rückseite her erfolgen kann (Abbildung 4-9).

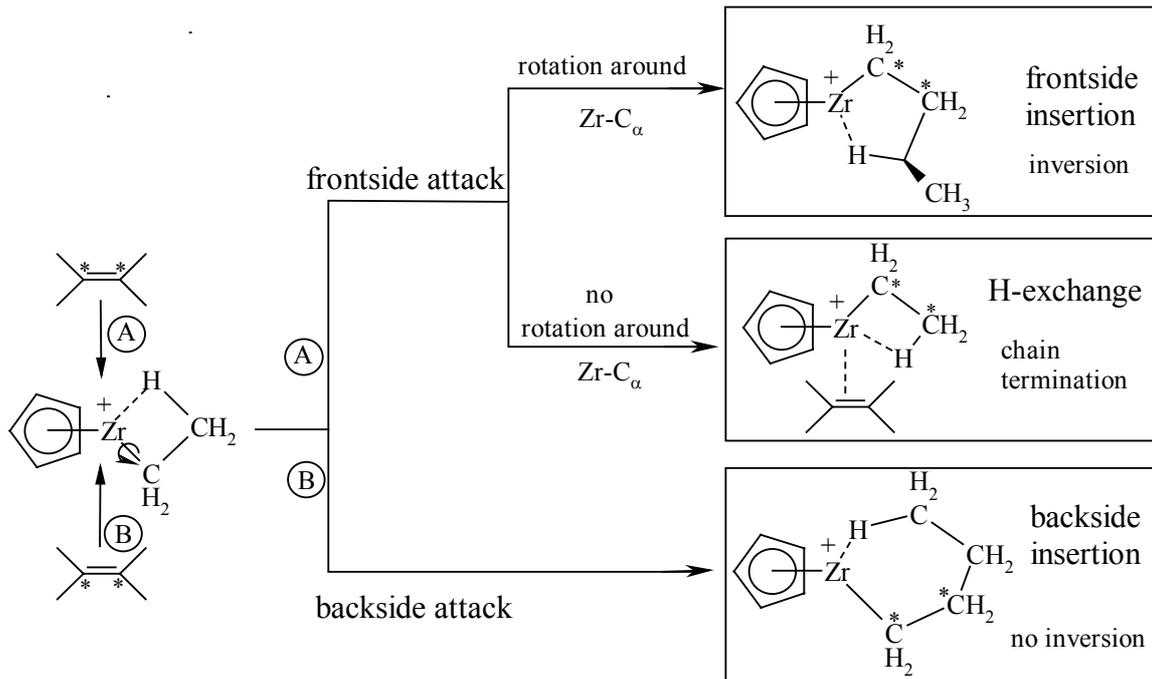


Abbildung 4-9: Mögliche Reaktionswege der Insertion von Ethen in $\text{Cp}_2\text{Zr-Et}^+$ nach Ziegler et al.⁴³

Alternativ wurde von Green und Rooney ein methathetischer Insertionsmechanismus vorgeschlagen, in dem ein α -Wasserstoffatom der Alkylkette unter Bildung eines Metall-Carben-Komplexes auf das Metallzentrum übertragen wird. Die Insertion eines Olefins verläuft unter Ausbildung eines Metallacyclobutan-Intermediats (Abbildung 4-10).

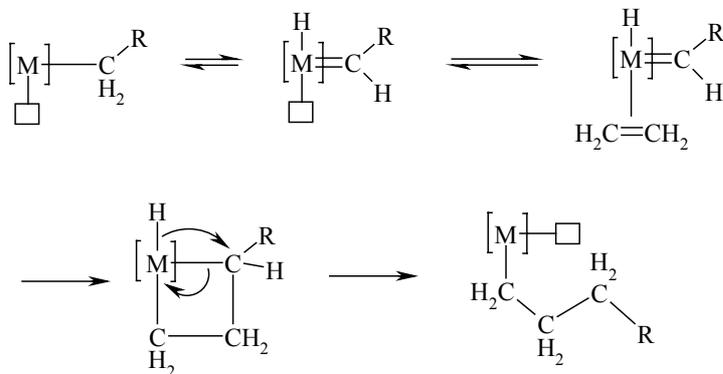


Abbildung 4-10: Mechanismus nach Green und Rooney.

Der von Brookhart und Green vorgeschlagene modifizierte *Green-Rooney*-Mechanismus ist eine Verbindung zwischen dem oben erwähnten Mechanismus und dem *Cossee-Arlman*-Mechanismus. Hierbei löst sich der α -Wasserstoff nicht vollständig von der Alkylkette, sondern stabilisiert das aktive Zentrum durch eine α -agostische Wechselwirkung (Abbildung 4-11).

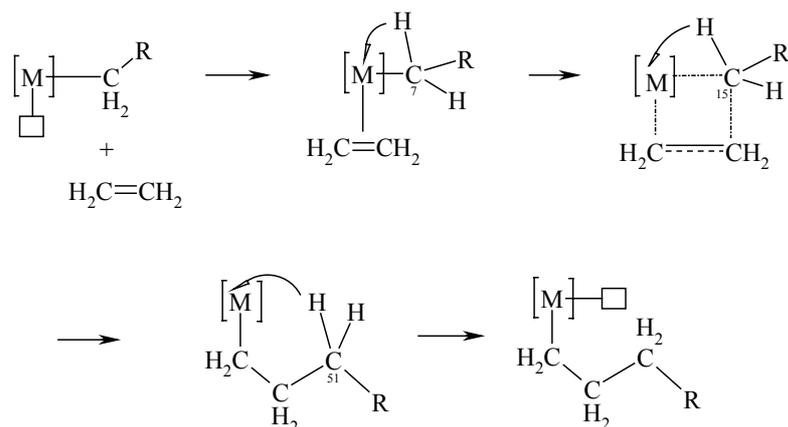


Abbildung 4-11: Modifizierter Green-Rooney-Mechanismus.

4.3.4 Abbruchreaktionen

Neben der eigentlichen Polymerisationsreaktion finden zwischen den Katalysator-komponenten weitere Reaktionen statt, die zum Abbruch der Polymerkette führen. Diese Reaktionen sind in der Abbildung 4-12 dargestellt.^{18,44,45,46,47} Die β -Hydrid-Eliminierung ist unter den meisten Reaktionsbedingungen die Hauptabbruchreaktion und folgt aus einer β -agostischen Wechselwirkung.

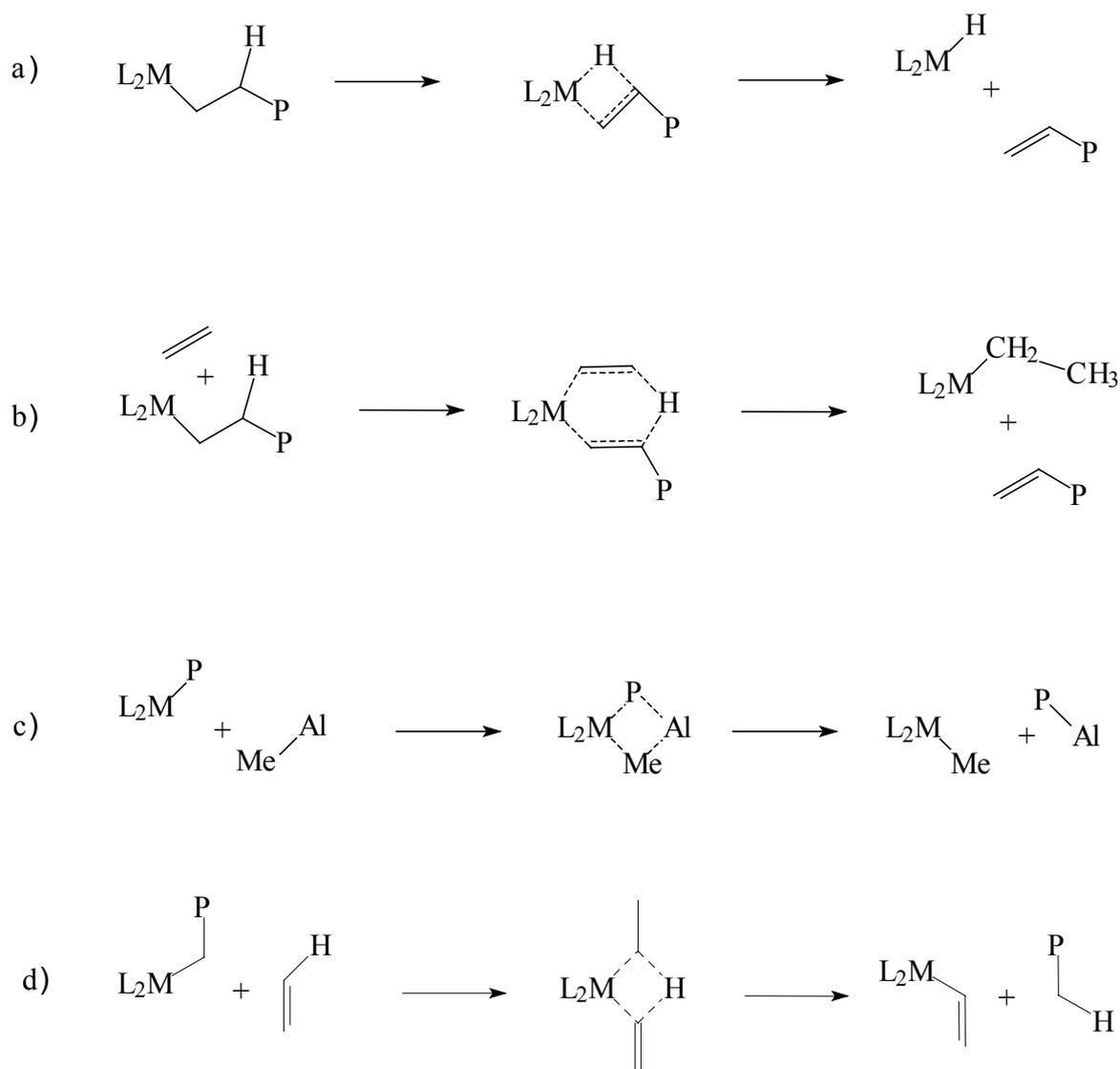


Abbildung 4-12: Abbruchreaktionen. a) β -H-Übertragung auf das Metall, b) β -Hydrid-Übertragung auf das Monomer, c) Alkylgruppenaustausch, d) σ -Bindungsmetathese.

4.4 Weitere Katalysatoren

Eine weitere Entwicklung der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse stellte die Synthese von *ansa*-Halbsandwichverbindungen dar, bei denen ein Cp-Ligand durch einen Amido- oder Oxo-liganden ersetzt wurde (Abbildung 4-13). Derartige Katalysatoren mit in Folge der Verbrückung aufgeweitetem Koordinationswinkel der Liganden werden als constrained geometry catalysts (CGC) bzw. constrained-geometry-Katalysatoren bezeichnet.

Neben den Ziegler-Natta-Katalysatoren mit Übergangsmetallen der Gruppe IV wurden auch andere Katalysatorsysteme in Form von Komplexen einiger später Übergangsmetalle, z.B. Nickel und Palladium in der Oxidationsstufe +II, erforscht.⁴⁸

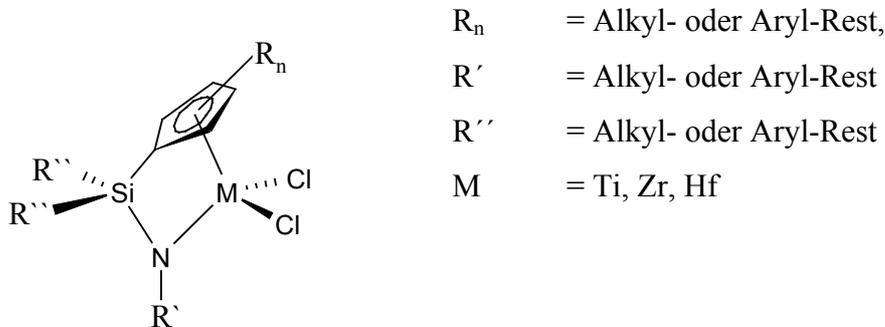


Abbildung 4-13: Constrained-geometry-Katalysator.

4.5 Ethen/Norbornen-Copolymere

Ethen/Norbornen-Copolymere sind amorphe transparente Thermoplasten, welche vorzugsweise mit Metallocenen hergestellt werden.

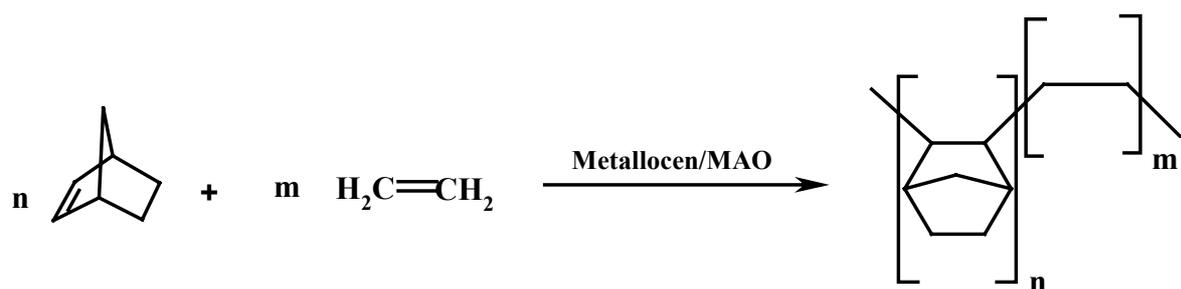


Abbildung 4-14: Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Aufgrund ihrer hohen Transparenz und der geringen Doppelbrechung sowie ihrer hervorragenden Beständigkeit gegenüber Wärme und Chemikalien, sind sie Konkurrenzprodukte für PMMA und Polycarbonat.⁴⁹ Als weitere charakteristische Eigenschaften sind zu nennen: niedrige Dichte, geringe Wasseraufnahme, hohe Steifigkeit, Festigkeit und Härte,

sehr gute elektrische Isolationseigenschaften sowie sehr gute thermoplastische Verarbeitbarkeit und Fließfähigkeit.

Durch Veränderung des Norbornengehalts lassen sich die Materialeigenschaften der Copolymere in einem breiten Spektrum variieren und damit auf die Anforderung der Anwendungen abstimmen. Sie werden als Blisterfolien (hohe Wasserdampfsperwirkung), sterile Spritzen, Hochleistungslinsen, Formteile mit hoher Wärmebelastung und Kondensatorfolien eingesetzt. Ethen/Norbornen-Copolymere sind umweltfreundlich; sie lassen sich, mit leichten Qualitätseinbußen bei der Transparenz, häufig wiederverwerten und verbrennen rückstandsfrei.⁵⁰

Erst mit Hilfe der hochaktiven Metallocen-Katalysatoren ist es möglich Ethen/Norbornen-Copolymere wirtschaftlich in hoher Qualität herzustellen. Die erste kommerzielle Produktionsanlage, welche Metallocene als Katalysatoren verwendet, wurde Ende September 2000 am Standort Oberhausen von der Firma Ticona in Betrieb genommen. Die Kapazität der Anlage beträgt 30000 t/a. Hierbei wird zunächst Norbornen aus Ethen und Cyclopentadien hergestellt und anschließend mit Ethen und einem Metallocen zum gewünschten Produkt TOPAS® umgesetzt. Weltweit gibt es noch drei weitere Hersteller von Cycloolefin-Copolymeren (COC): Mitsui Chemicals Industries (Apel®), Nippon Zeon (Zeonex®) und Japan Synthetic Rubber (Arton®).⁵¹

5 Aufgabenstellung

Seit einigen Jahren werden nicht nur Veröffentlichungen von Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit Metallocenen publiziert, sondern auch Copolymerisationen mit constrained-geometry-Katalysatoren. Die meisten mit diesen Katalysatoren hergestellten Copolymere sind amorph. Harrington⁷⁸ gelang es jedoch mit den Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tert}\text{BuCp})(\text{Nadamantyl})]\text{MMe}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) teilkristalline Ethen/Norbornen-Copolymere herzustellen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher zu untersuchen, ob noch weitere constrained-geometry-Katalysatoren in der Lage sind, teilkristalline Copolymere zu erzeugen. Hierzu sollen constrained-geometry-Katalysatoren synthetisiert werden, die nach den bisherigen Erkenntnissen am ehesten dazu befähigt sind, Copolymere mit teilkristallinen Bereichen zu produzieren. Desweiteren soll geklärt werden, welche Bedingungen, bezüglich der Mikrostruktur des Copolymers und der Ligandenstruktur des Katalysators, erforderlich sind, um semikristalline Copolymere zu erzeugen.

Im zweiten Teil der Arbeit soll die Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von Metallocenen untersucht werden. In akademischen Bereich wird zu meist Toluol als Lösungsmittel für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation eingesetzt. Die Industrie hingegen vermeidet aus sicherheits- und umwelttechnischen Gründen die Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln. Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmals Lösungsmiteleinflüsse auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht werden. Zudem soll geklärt werden, ob diese Einflüsse auf unterschiedlich arbeitende Metallocenen ähnlich wirken. Ausser dem Polymerisationsverhalten sollen Mikrostruktur und Eigenschaften der Copolymere sowie die Copolymerisationsmodelle untersucht werden.

Darüberhinaus soll der in der Propenpolymerisation hochsyndiotaktisch arbeitende Katalysator $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$ für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht werden, in der Hoffnung *rac, rac*-Norbornentriaden zu erhalten, die bisher in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation noch nicht beobachtet wurden.

Arbeiten über die α -Olefinpolymerisation mit Bisindenyl-metallocene zeigen, dass die beiden Konfigurationsisomere der Metallocene sich in der Polymerisation stark unterscheiden.

Während die C_2 -symmetrischen *rac*-Bisindenylzirconiumdichloride isotaktische Polymere erzeugen, produzieren die C_S -symmetrischen *meso*-Isomere ataktische Polymere. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Polymerisationscharakteristika dieser beiden Konfigurationsisomere in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation zu untersuchen.

Ethen/Norbornen-Copolymere sind amorphe Thermoplasten mit vielen ausgezeichneten Eigenschaften, wie z.B. hoher Transparenz und guter Wärme- sowie Chemikalienbeständigkeit. Copolymere mit hohem Norbornengehalt sind jedoch spröde. Um die Schlagfestigkeit der Polymere zu erhöhen, soll im dritten Teil dieser Arbeit ein Ethen/Norbornen-Copolymer synthetisiert werden, an dessen Ende Butadien aufpolymerisiert wird.

6 Synthese von $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$

Bercaw und Shapiro⁵² haben erstmals einen Sc-Komplex mit verbrücktem Amido-Cyclopentadienyl-Liganden hergestellt. Vergleicht man diese Komplexe mit Metallocenen, so wurden hier die beiden unverbrückten oder verbrückten Cyclopentadienyl-Ringe durch einen dianionisch bifunktionellen Liganden $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]^{2-}$ ersetzt. Der schwächere π -Donor Charakter (3 Valenzelektronen Ligand, inklusive der π -Donation vom sp^2 -hybridisierten N-Atom) und der geringe sterische Anspruch der Amido-Liganden erhöht die Lewis-Acidität des Metalls bei gleichzeitiger Reduzierung der formalen Valenzelektronenzahl und Abschirmung des elektrophilen d^0 Sc Zentrums. Basierend auf dieser Arbeit haben Forscher von Exxon^{53,54,55} und Dow Chemical Co.⁵⁶ unabhängig voneinander die Precursor $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4)(\text{NR}'')]\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Alkyl-}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{Alkyl- oder Aryl-}$) entwickelt, die mit MAO als Cokatalysator hohe Aktivitäten in der Ethen- und α -Olefinpolymerisation erreichen. Der $\text{Cp}(\text{c})\text{-M-N}$ Winkel ($\text{c} = \text{centroid}$) der 14 Elektronen *ansa*-Monocyclopentadienyl-Amido-Komplexe ist $25\text{-}30^\circ$ enger als der $\text{Cp}(\text{c})\text{-M-Cp}(\text{c})$ Winkel der 16 Elektronen Metallocen-Katalysatoren.⁵⁶ Aufgrund dieser eingeschränkten Geometrie werden diese Katalysatoren auch als constrained geometry catalysts (CGC) bezeichnet (Abbildung 6-1). Okuda et al.^{57,58} synthetisierten im Anschluss daran viele verschiedene *ansa*-Monocyclopentadienyl- und *ansa*-Monofluorenyl-Amido-Komplexe.

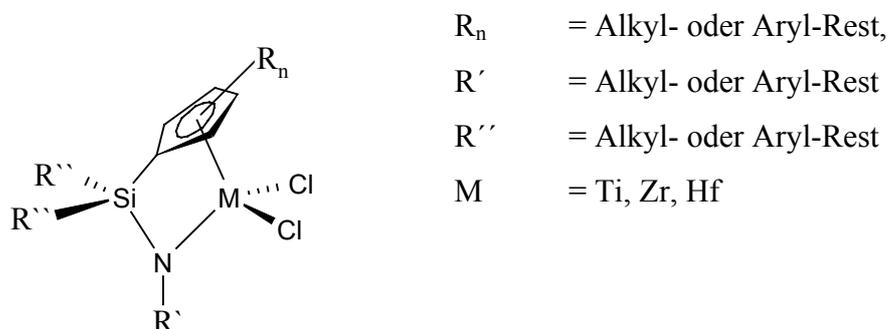


Abbildung 6-1: Allgemeine Struktur der constrained geometry Katalysatoren.

In dieser Arbeit sollen die Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{Si}(^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$ hergestellt werden. Erstere wurde schon von Okuda⁵⁹ und McKnight dargestellt.⁶⁰ Die Synthese wurde aber in Rahmen dieser Arbeit modifiziert. Die Synthese von $[\text{Me}_2\text{Si}(^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$ wurde bis dato nur im Patent⁵⁴ beschrieben. Bis auf die Metallierung wurde der größte Teil weitgehend nach dieser Vorschrift durchgeführt. Statt TiCl_4 wurde bei der Metallierung $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ verwendet.

6.1 Synthesekonzepte für die Darstellung von constrained-geometry-Katalysatoren

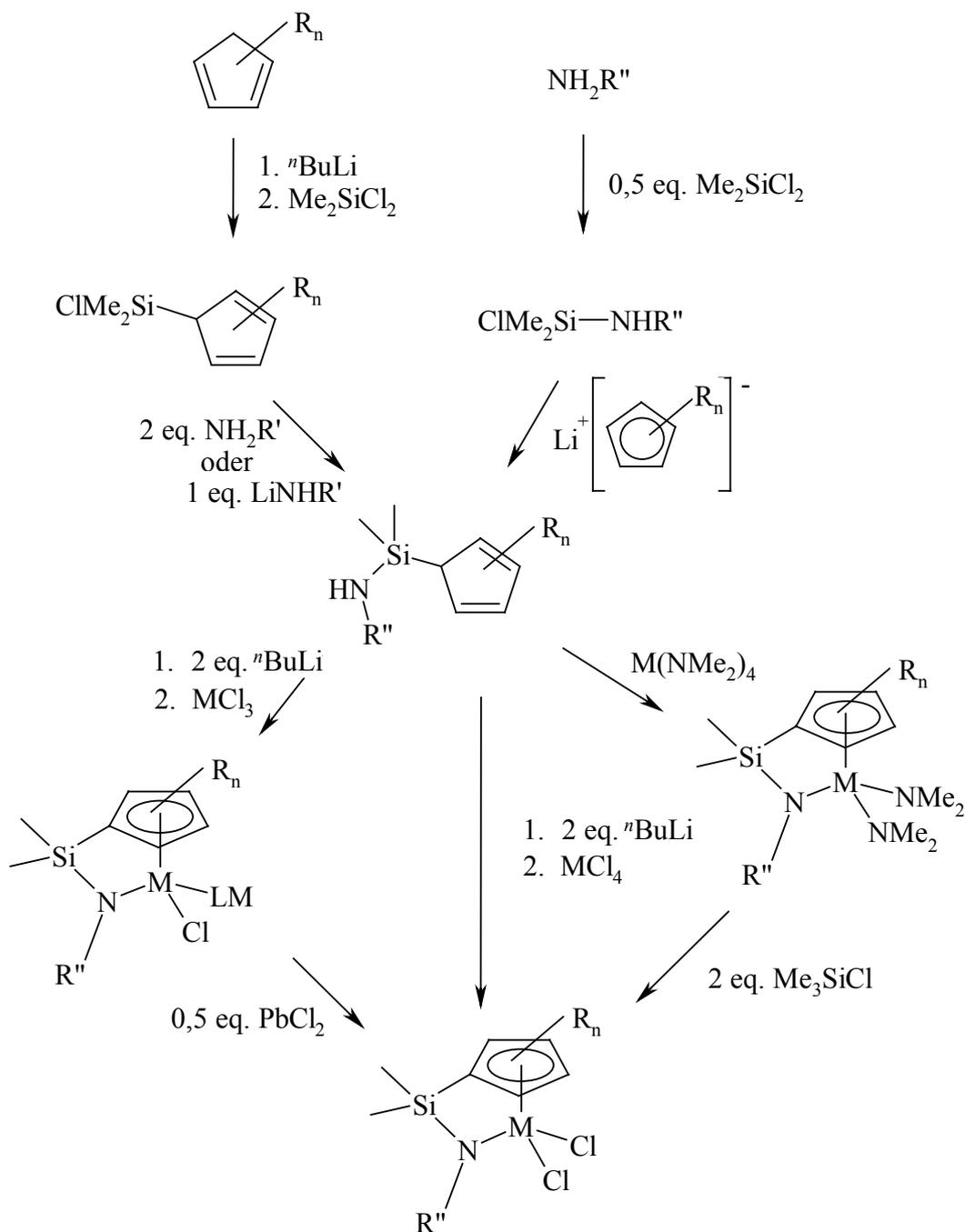
In Anlehnung an die Metallocensynthese wird bei der Synthese der CGCs zuerst der Ligand $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]$ hergestellt und anschließend die Metallierung durchgeführt.

Zur Darstellung des Liganden $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]$ wurden zwei Syntheserouten beschrieben. Bei der ersten Route wird die Brückenfunktion $\text{R}'_2\text{Si}$ durch die Umsetzung von $\text{R}'_2\text{SiCl}_2$ mit substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadien $\text{C}_5\text{R}_4\text{H}_2$, das vorher mit Butyllithium deprotoniert wird, eingeführt. Das entstehende Produkt $(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})\text{SiR}'_2\text{Cl}$ wird weiter mit LiNHR'' oder einem Überschuss von $\text{NH}_2\text{R}''$ zum Liganden $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]$ umgesetzt.^{52, 57} Die zweite Route besteht in der Reaktion von $\text{NH}_2\text{R}''$ mit $\text{R}'_2\text{SiCl}_2$, welches zunächst $\text{R}'_2\text{Si}(\text{NHR}'')\text{Cl}$ liefert, das mit $\text{Li}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})$ weiter zu $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]$ umgesetzt wird.⁶¹

Für die Metallierung des Liganden $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]$ sind ebenfalls mehrere Synthesewege bekannt:

- A) Direkte Umsetzung mit TiCl_4 ⁶² bzw. mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$.⁵⁷
- B) Umsetzung mit $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ ⁶³ und anschließende Oxidation mit PbCl_2 zur Zielverbindung.⁶⁴
- C) Umsetzung mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ zu $[\text{R}'_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{NHR}'')]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ und anschließende Reaktion mit Me_3SiCl zur Zielverbindung.^{65, 66}

Einen Überblick über die verschiedenen Syntheserouten für die Darstellung der CGCs mit Me_2Si als Brückenfunktion bietet die Abbildung 6-2.

Abbildung 6-2: Syntheserouten für die Darstellung der CGCs mit Me_2Si als Brückenfunktion.

6.2 Synthese der Liganden

Die Verbindung $^{\text{tert}}$ Butylcyclopentadien wurde nach der Vorschrift von Riemschneider⁶⁷ dargestellt. Zunächst wurde die Grignard-Verbindung EtMgBr durch die Reaktion von Ethylbromid mit Magnesiumspänen hergestellt. Anschließend wurde, ohne das Produkt zu

isolieren, frisch destilliertes Cyclopentadien zu gegeben. Die dabei entstandene Suspension aus $\text{CpMgBr}/\text{MgCp}_2/\text{MgBr}_2$ wurde bei 0°C mit $^{\text{tert}}\text{BuCl}$ umgesetzt:



Abbildung 6-3: Synthese von $^{\text{tert}}\text{BuCp}$.

Die Ligandenvorstufe $^{\text{tert}}\text{BuCp}$ wurde als Gemisch der 1- und 2-Isomere in Form einer farblosen Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation isoliert. Da im nachfolgenden Syntheseschritt eine Deprotonierung des Cp-Ringes stattfindet, ist eine Trennung des Isomerengemisches nicht erforderlich.

Neben dem erwünschten farblosen Produkt, entstand in geringem Maße auch das gelbe disubstituierte Di- $^{\text{tert}}$ butylcyclopentadien, das destillativ abgetrennt werden konnte. Um die Menge des Nebenproduktes so gering wie möglich zu halten, wurde die Reaktionstemperatur unter 0°C gehalten.

Die Umsetzung von $^{\text{tert}}\text{BuCp}$ mit $^{\text{n}}\text{BuLi}$ lieferte das Lithiumsalz $\text{Li}(^{\text{tert}}\text{BuCp})$, welches mit Me_2SiCl_2 in die Ligandenvorstufe $(^{\text{tert}}\text{BuCp})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ überführt wurde (Abbildung 6-4).

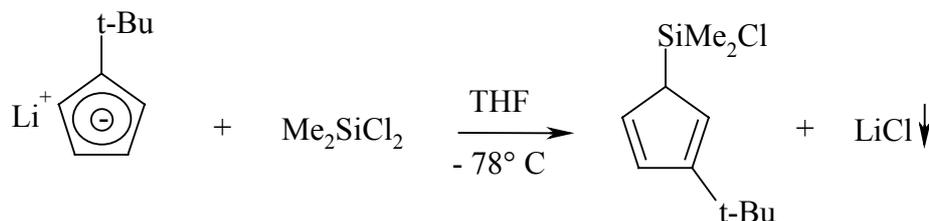


Abbildung 6-4: Umsetzung des Lithiumsalzes $\text{Li}(^{\text{tert}}\text{BuCp})$ mit Me_2SiCl_2 .

Sie besteht aus einem Gemisch der 1-, 3- und 5-Isomere, da das 5-(ClMe_2Si)-2- $^{\text{tert}}\text{BuCp}$ teilweise in einer sigmatropen Umlagerung unter Verschiebung eines Protons zu 1-(ClMe_2Si)-3- $^{\text{tert}}\text{BuCp}$ und 3-(ClMe_2Si)-1- $^{\text{tert}}\text{BuCp}$ weiter reagiert (Abbildung 6-5).

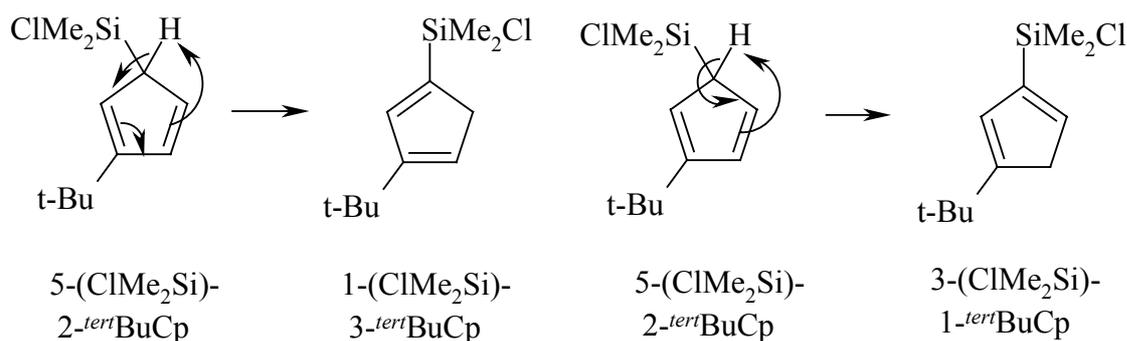
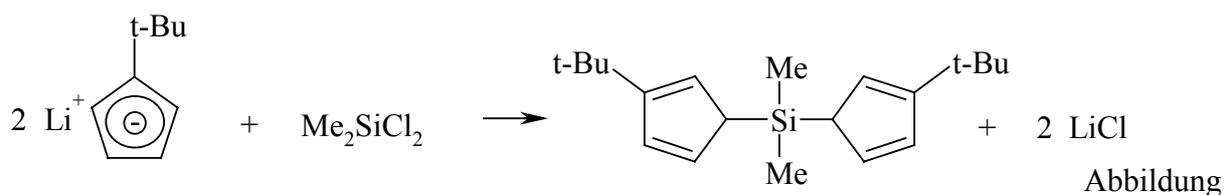


Abbildung 6-5: Sigmatrope Umlagerungen des primär entstandenen Produktes.

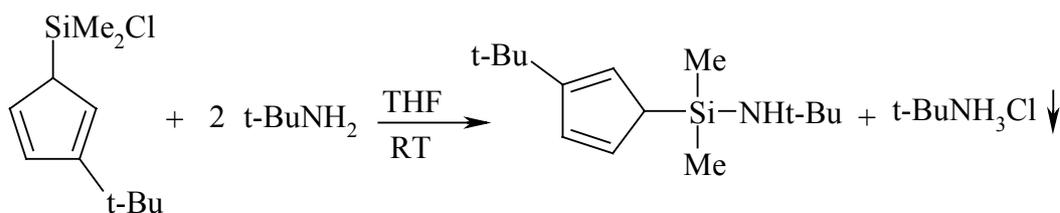
Das prozentuale Verhältnis der entstandenen Isomere ist abhängig von den/dem Liganden $\text{R}_{(n)}$ am Cp-Ring. Meistens ist jedoch das 5-Isomere das Hauptprodukt.

Da der im weiteren Verlauf der Synthese hergestellte Ligand $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NHR})$ vor der eigentlichen Metallierung am Cp-Ring deprotoniert wird, ist eine Trennung der drei isomeren Produkte nicht erforderlich.

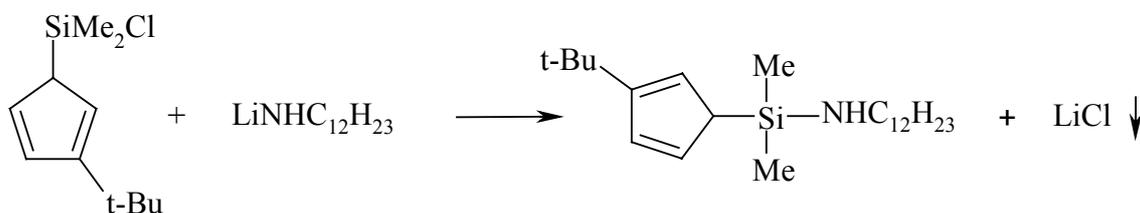
Wichtig bei der Reaktionsführung ist die Anwesenheit eines großen Überschusses an Me_2SiCl_2 , um die Wahrscheinlichkeit der Substitution beider Chloratome durch $(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuC}_5\text{H}_4)^-$ zu verringern. Das als Nebenprodukt auftretende $(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})_2\text{SiMe}_2$ ist für den weiteren Syntheseweg unbrauchbar (Abbildung 6-6).

6-6: Die Bildung des Nebenproduktes $(^{\text{tert}}\text{BuCp})_2\text{SiMe}_2$.

Ein Teil der synthetisierten Ligandenvorstufe $(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ wurde mit dem primären Amin $^{\text{tert}}\text{BuNH}_2$ zum gewünschten Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})$ umgesetzt (Abbildung 6-7).

Abbildung 6-7: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NH}^{\text{tert}}\text{Bu})$.

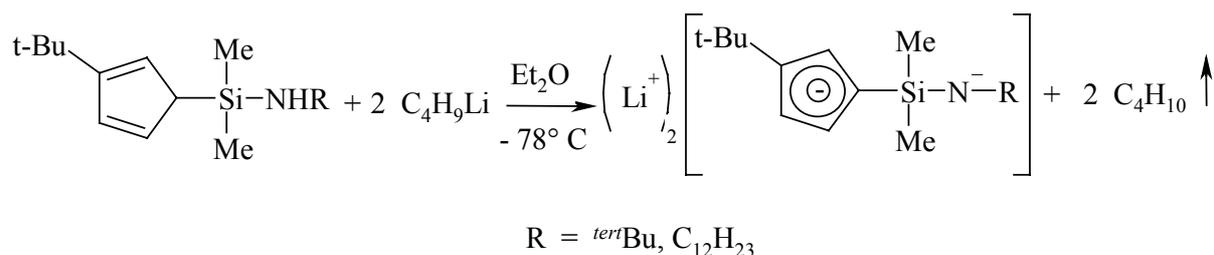
Der andere Teil wurde mit Lithiumcyclododecanylamid, welches aus $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NH}_2$ und $^n\text{BuLi}$ synthetisiert wurde, umgesetzt. Aufgrund der Kenntnis, dass CGC-Liganden mit großen Gruppen sehr schlecht destillativ zu trennen sind,⁶⁸ wurde das orangefelbe $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NHC}_{12}\text{H}_{23})$ als Rohprodukt weiter umgesetzt (Abbildung 6-8). Während $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NH}^{\text{tert}}\text{Bu})$ als orangefelbes Öl erhalten wurde, handelte es sich bei $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NHC}_{12}\text{H}_{23})$ um einen Feststoff.

Abbildung 6-8: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NHC}_{12}\text{H}_{23})$.

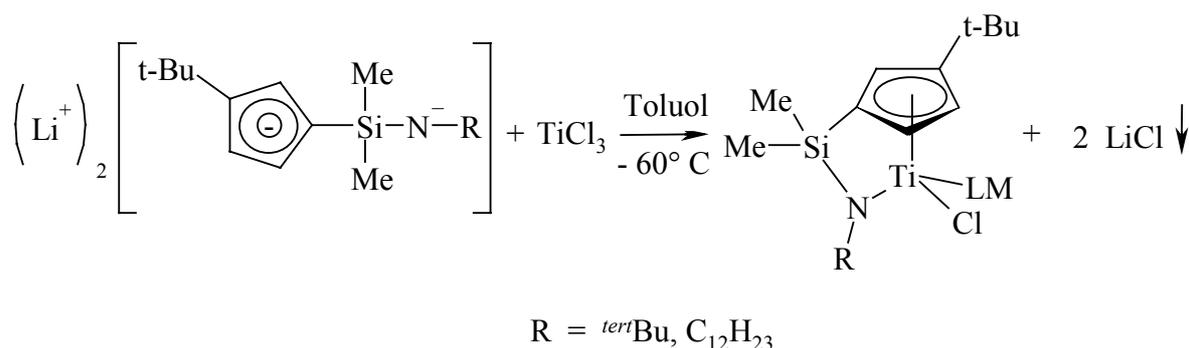
6.3 Metallierung

Die Metallierung erfolgte mit $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ ^{62,69} und anschließender Oxidation mit Blei(II)chlorid. Diese Methode liefert bessere Ausbeuten als mit TiCl_4 und ist die gängigste Methode der Metallierung.⁷⁰

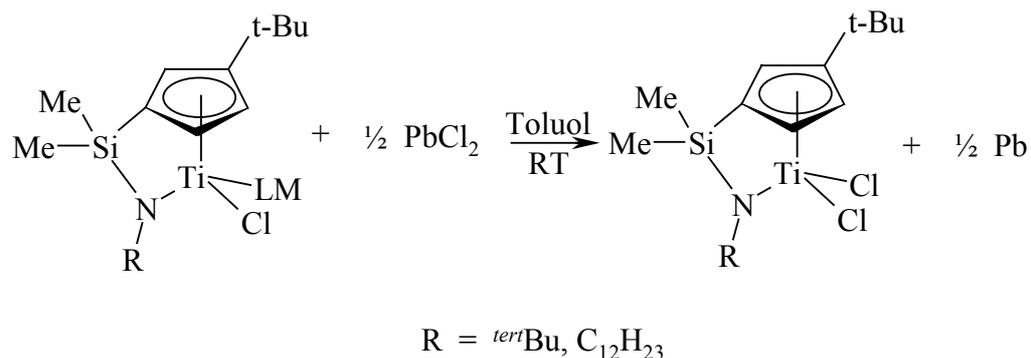
Durch die Reaktion von $^n\text{BuLi}$ mit den Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NHC}_{12}\text{H}_{23})$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NH}^{\text{tert}}\text{Bu})$ erhielt man deren Dilithiumsalze $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NR})]$.

Abbildung 6-9: Lithiierung der Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NHR})$.

Das Dilithiumsalz $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]$ wurde als braungelber Feststoff, das Dilithiumsalz $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]$ als schwach gelblicher Feststoff isoliert. Die Metallierung erfolgte durch Umsetzung mit $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ zu einer Titan(III)-Spezies (Abbildung 6-10). Das koordinativ ungesättigte Metallatom bildet vermutlich ein Addukt mit Molekülen des Lösungsmittels.

Abbildung 6-10: Metallierung der Liganden mit $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$

Als letzter Schritt der Synthese erfolgte die Oxidation der *in situ* erzeugten Titan(III)-Spezies „ $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}$ “ und „ $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}$ “ mit PbCl_2 (Abbildung 6-11) zu den Zielverbindungen, in denen das Titan in der Oxidationsstufe +IV vorliegt.

Abbildung 6-11: Oxidation der *in situ* erzeugten Titan(III)-Spezies mit Blei(II)chlorid.

$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp}_3)(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ wurde aus einem intensiv braunroten Filtrat durch Einengen und Umkristallisieren als gelbbrauner kristalliner Feststoff mit 31 % Ausbeute, bezogen auf das zuletzt eingesetzte $\text{TiCl}_3(\text{THF}_3)$, erhalten. Die Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$ konnte ebenfalls aus einem intensiv braunroten Filtrat durch Einengen und Umkristallisieren als brauner kristalliner Feststoff mit 9 % Ausbeute, bezogen auf das zuletzt eingesetzte $\text{TiCl}_3(\text{THF}_3)$, gewonnen werden.

7 Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von constrained-geometry-Katalysatoren

Es sind nicht viele Veröffentlichungen im Bereich der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von CGCs bekannt. Zunächst wurde nur vereinzelt in Patenten^{71, 72, 73, 74, 75, 76} die CGC-katalysierte Herstellung von Ethen/Norbornen-Copolymeren beschrieben. Ruchatz et al.⁷⁷ publizierten 1998 eine Studie über die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit verschiedenen Metallocenen und CGCs. Dabei wurden die constrained-geometry-Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$, $\text{R-(+)-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{-1-naphthyl})]\text{TiCl}_2$ und $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NMe}_2)]\text{Cr}(\eta^1, \eta^1\text{-C}_4\text{H}_8)$ untersucht. McKnight et al.⁶⁰ untersuchten den Einfluss der unterschiedlich substituierten Cp-Ringe ($[\text{Me}_2\text{Si}(\text{R})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ {R = Me₄Cp, 2,4-Me₂Cp, 3-^{tert}BuCp, Ind}) auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation, insbesondere auf die Copolymerisationsparameter und Mikrostruktur der Copolymere. Alle constrained-geometry-Katalysatoren, die von Ruchatz und McKnight untersucht wurden, stellen amorphe alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere her. Harrington et al.⁷⁸ zeigten mit den Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{Nadamantyl})]\text{MMe}_2$ (M = Zr, Hf), dass man mit CGC ebenso teilkristalline Copolymere darstellen kann.

Während die ¹³C-NMR Spektren der amorphen Copolymere sowohl iso- als auch syndiotaktisch alternierende Strukturen aufweisen, zeigt das ¹³C-NMR Spektrum des teilkristallinen COCs eine isotaktisch alternierende Struktur. Die ¹³C-NMR Spektren der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren weisen ebenfalls fast ausschließlich isotaktisch alternierende Strukturen auf. Hier stellte sich die Frage, warum bei diesen Copolymeren keine Schmelzpunkte zu beobachten waren. Interessant war auch, dass beide constrained-geometry-Katalysatoren am Cp-Ring eine ^{tert}Bu-Gruppe als Substituent haben. Die sperrige ^{tert}Bu-Gruppe ist anscheinend für die hohe Stereoregularität der Copolymere verantwortlich. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, inwiefern sich die Ethen/Norbornen-Copolymerisation ändert, wenn man am Cp-Ring die ^{tert}Bu-Gruppe beibehält, aber den Substituent am Stickstoffatom ändert und ob diese CGCs in der Lage sind, teilkristalline COCs herstellen. Die eingesetzten Katalysatoren sind in Abbildung 7-1 dargestellt.

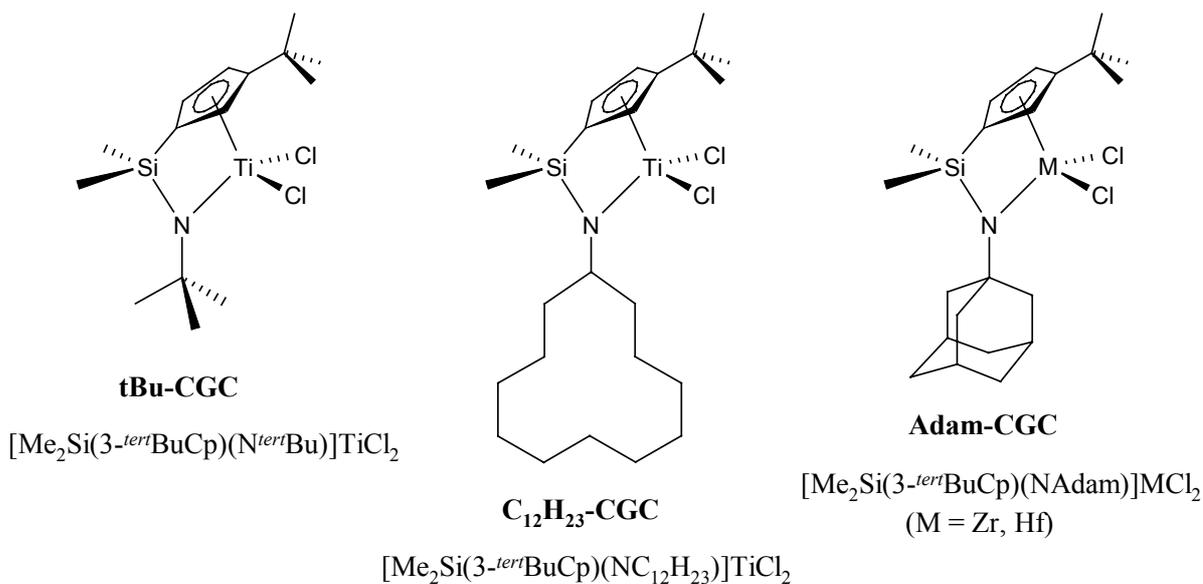


Abbildung 7-1: Eingesetzte constrained-geometry-Katalysatoren.

Teilkristalline Copolymere sind interessant, da sie gegenüber ihren amorphen Pendant eine höhere Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Chemikalien aufweisen.⁷⁹

Bevor die Ergebnisse der Copolymerisationen präsentiert werden, soll zunächst zum besseren Verständnis auf die Mikrostruktur der Copolymere sowie den Mechanismus und die Modelle der Copolymerisation eingegangen werden.

7.1 Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere

Die aussagekräftigste Analysenmethode zur Bestimmung der Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von Metallocenen wurde als erstes von Kaminsky et al.^{80,81,82,83,84,85,86} beschrieben. Fink et al.^{87,74b,88,89} trugen viel dazu bei, die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu erweitern. MacKnight et al.⁹⁰ berichteten von weiteren Untersuchungen. Bergström et al.⁹¹ ordneten mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie Norbornen-Diaden und längere Norbornenblöcke zu. Waymouth et al.⁶⁰ berichteten von *meso* (isotaktisch) und *rac* (syndiotaktisch) alternierenden COCs. Ebenfalls viel zu der NMR-Signaluordnung beigetragen haben Arndt-Rosenau et al.⁹² und Tritto et al.^{93,94,95} Tritto et al.⁹⁶ konnten vor kurzem sogar Propen/Norbornen-Signale zuordnen.

Die Schwierigkeit der NMR-Signaluordnung liegt darin, dass bei der Norbornen homo- oder -copolymerisation mit single-site-Katalysatoren nur die Doppelbindung geöffnet wird und der Ring^{80,81,83,84,97,98,99} erhalten bleibt. Dadurch besitzt das Polymer zwei chirale Zentren pro Norborneneinheit (siehe * in Abbildung 7-2) so dass z.B. bei der Copolymerisation mit Ethen sowohl isotaktisch als auch syndiotaktisch alternierende Sequenzen möglich sind. Noch komplizierter werden die Spektren, wenn Norbornenblöcke auftreten. Dies führt zur einer weiteren Aufspaltung der Signale. Trotz der schwierigen und komplexen Signalaufspaltungen konnten in den letzten Jahren viele Signale bestimmter Sequenzen in der Polymerkette zugeordnet werden.^{88,89,95,92}

Allgemein akzeptiert ist, dass Norbornen in eine Zr-H- oder Zr-C-Bindung unter Bildung einer 2,3-*cis-exo*-Konfiguration¹⁰⁰ inseriert, wobei erythroditaktische Polymere entstehen.

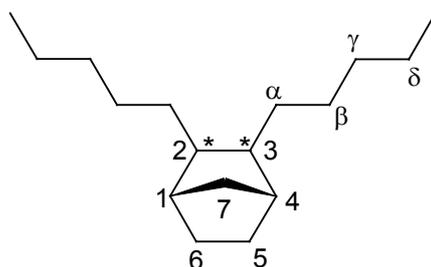


Abbildung 7-2: Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Ethen/Norbornen-Copolymer. C1 bis C7 kennzeichnen die Norbornen- und C α bis C δ die Ethenkohlenstoffatome. * bezeichnet die chiralen Kohlenstoffatome C2 und C3 bei *cis-exo*-Verknüpfung.

Unter Vernachlässigung der Stereochemie ergeben sich für die Pentadenverteilung 20 mögliche Pentaden. Dabei besitzen zehn Pentaden eine zentrale Etheneinheit (Abbildung 7-3) und die anderen zehn eine zentrale Norborneneinheit (Abbildung 7-4), von denen jeweils sechs unsymmetrisch und vier symmetrisch sind. Die Kohlenstoffatome werden nach den benachbarten Einheiten benannt.¹⁰¹ Hierbei werden die Kohlenstoffatome der Norborneneinheiten wie folgt zugewiesen: C2 ist immer näher an der nächsten bzw. den nächsten Norborneneinheiten als C3, siehe z.B. C2(EENEN/NENEE) und C3(EENEN/NENEE) in Abbildung 7-4. C1 und C4 wurden in der gleichen Weise benannt. Bei C5 und C6 kehrt sich diese Regel allerdings wieder um, C6 ist der nächsten Norborneneinheit näher als C5, wenn man den Ring numeriert.

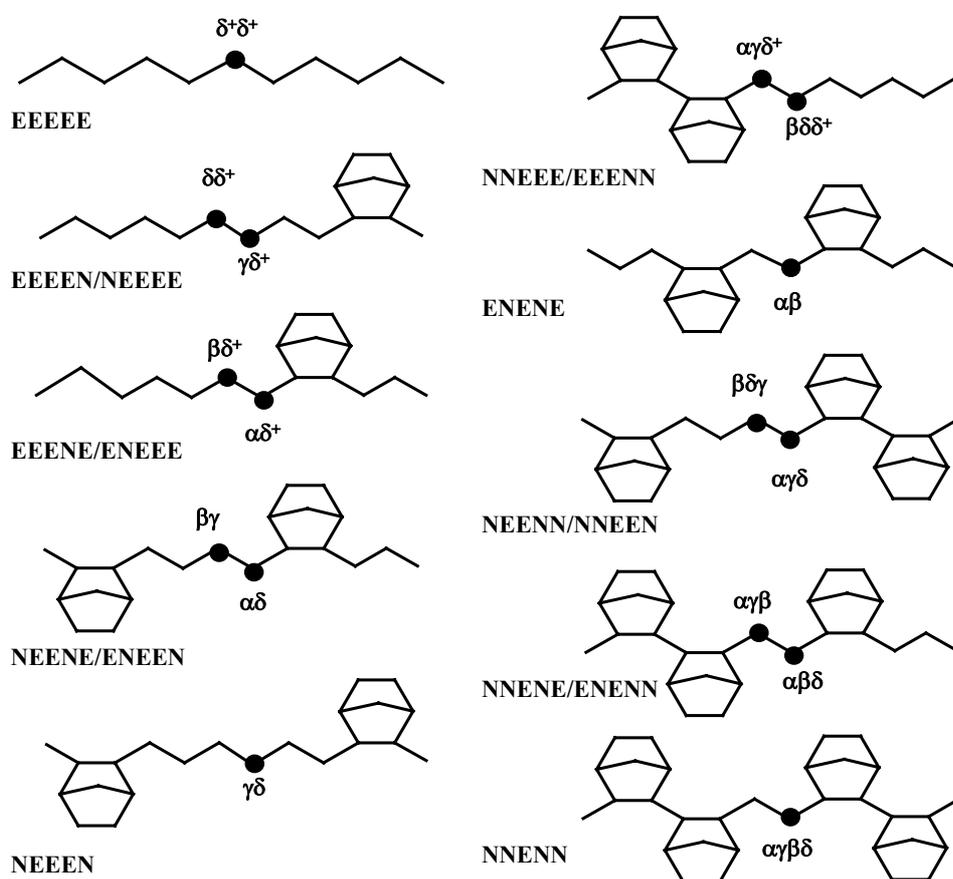


Abbildung 7-3: Darstellung der zehn ethenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung dieser Kohlenstoffatome in den Ethen/Norbornen-Copolymeren.⁸⁶

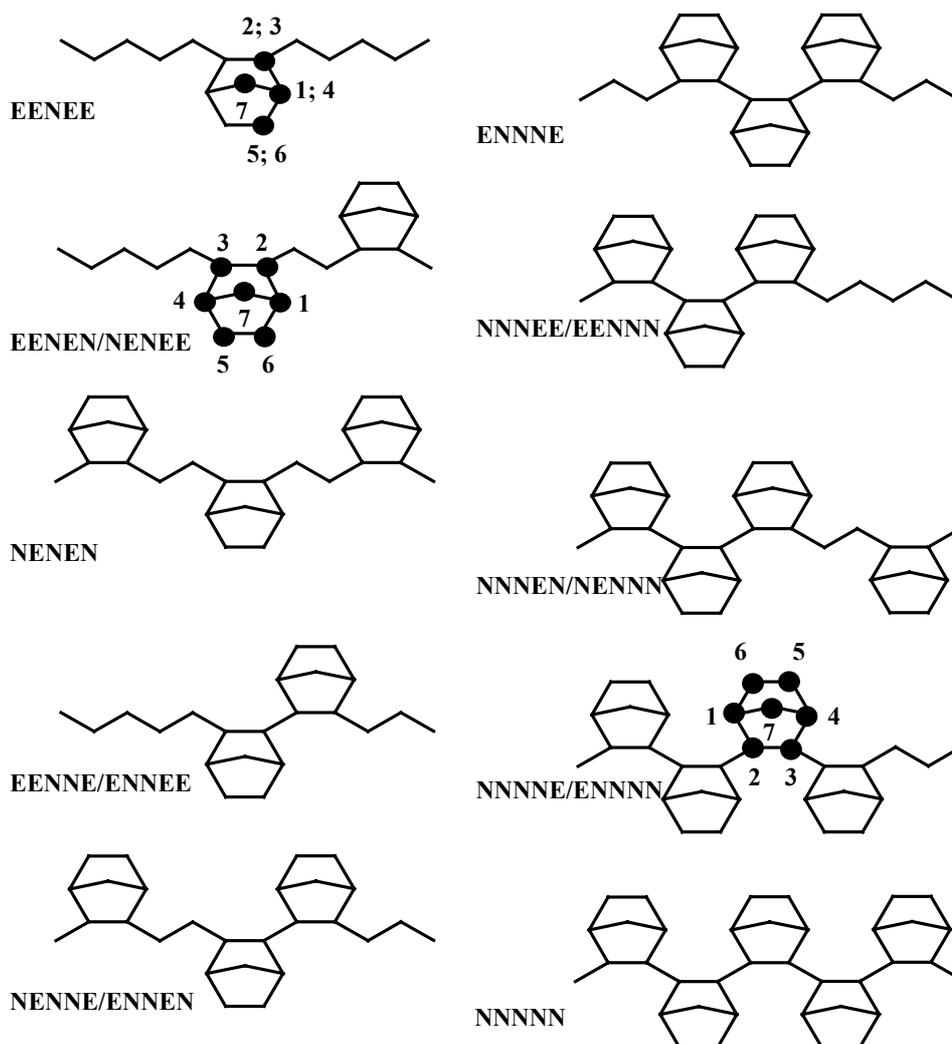
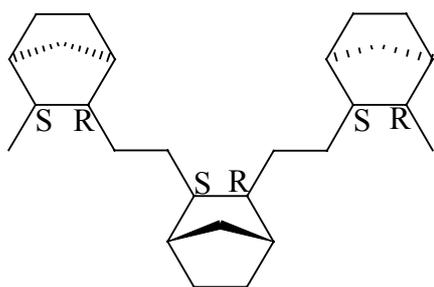


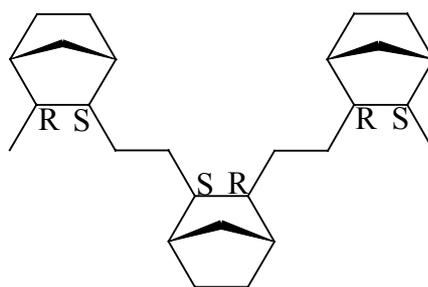
Abbildung 7-4: Darstellung der zehn norbornenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung dieser Kohlenstoffatome in den Ethen/Norbornen-Copolymeren.⁸⁶

Die Anzahl der ^{13}C -NMR-Signale werden wie folgt berechnet: Jede symmetrische Pentade mit einer zentralen Etheneinheit wird ein Signal, während die unsymmetrischen zwei Signale ergeben. Jede symmetrische Pentade mit einer zentralen Norborneneinheit wird vier Signale in einem Verhältnis 2:2:1:2 ergeben. Und die unsymmetrischen ergeben sieben, da alle Kohlenstoffatome anisochron sind. Somit ergeben sich bei hinreichender Auflösung $4 \cdot 1 + 6 \cdot 2$ (ethenzentrierte) + $4 \cdot 4 + 6 \cdot 7$ (norbornenzentrierte) = 74 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, wenn alle Pentaden gebildet werden. Berücksichtigt man noch die Stereochemie, sind noch mehr Signale zu beobachten. Abbildung 7-5 zeigt, welche Norbornensequenzen aufgrund der Stereochemie zusätzlich möglich sind.

I. Alternierende Sequenzen

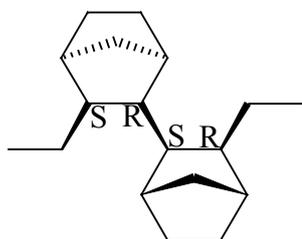


a) isotaktisch (meso)

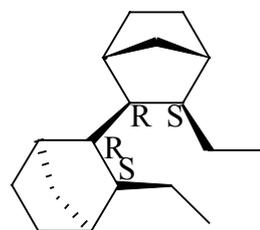


b) syndiotaktisch (rac)

II) Norbornen-Diaden

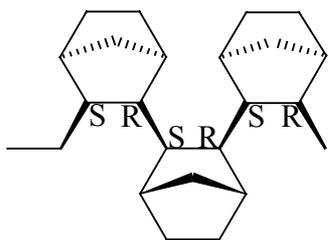


a) meso

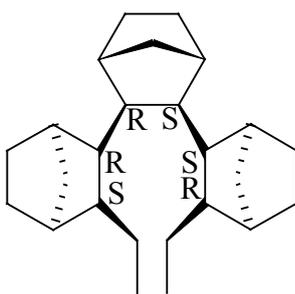


b) rac

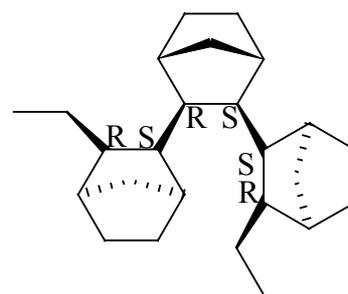
II) Norbornen-Triaden



a) meso, meso



b) rac, rac



c) meso, rac

Abbildung 7-5: Mögliche Norbornensequenzen aufgrund der Stereochemie.

7.1.1 Bestimmung der Einbaurrate

Die ^{13}C -NMR-Proben können nach der inverse gated decoupling (IGATED)- oder ^1H -Breitband-Entkopplungs (BB)-Methode gemessen werden. Bei der BB-Methode kann durch die zusätzliche Einstrahlung eine Signalintensitätszunahme der Kohlenstoffatome bis zu 200% auftreten. Dieser Effekt wird als Kern-Overhauser-Effekt (NOE Nuclear Overhauser Effect) bezeichnet. Eine Integration solcher breitbandentkoppelter NMR-Spektren ist nur möglich, wenn gewährleistet ist, dass der NOE für die zu integrierenden Signale gleich groß ist. Dies konnte für die Ethen/Norbornen-Spektren durch IGATED- und BB-Spektren eindeutig gezeigt werden.¹⁰² Daher wurden die Proben nach der weniger zeitintensiven BB-Methode gemessen.

Zur Berechnung der Einbaurrate X_N werden die Spektren zunächst in vier Signalbereiche A bis D (Tabelle 7-1 und Abbildung 7-6) aufgeteilt. Die Bestimmung erfolgt über die Gleichung 7-1.

Tabelle 7-1: Signalbereiche A bis D und die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 bis C7 und $C\alpha$ bis $C\delta$.⁸⁶

$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Bereich
56.0 – 44.8	C2, C3	A
44.8 – 36.8	C1, C4	B
36.8 – 32.8	C7	C
32.8 – 27.8	C5, C6, $C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$, $C\delta$	D

$$X_N = \frac{\frac{1}{5} \cdot [I(C2, C3) + I(C1, C4) + I(C7)]}{\frac{1}{2} \cdot [I(C5, C6) + I(C\alpha, C\beta, C\gamma, C\delta)]} = \frac{2}{5} \cdot \frac{5N}{2N + 2E} = \frac{I(A) + I(B) + I(C)}{2.5 \cdot I(D)} \quad (7-1)$$

Dabei steht I für die Intensität der Kohlenstoffatomsignale bzw. aller Kohlenstoffsignale in den Bereichen A bis D.

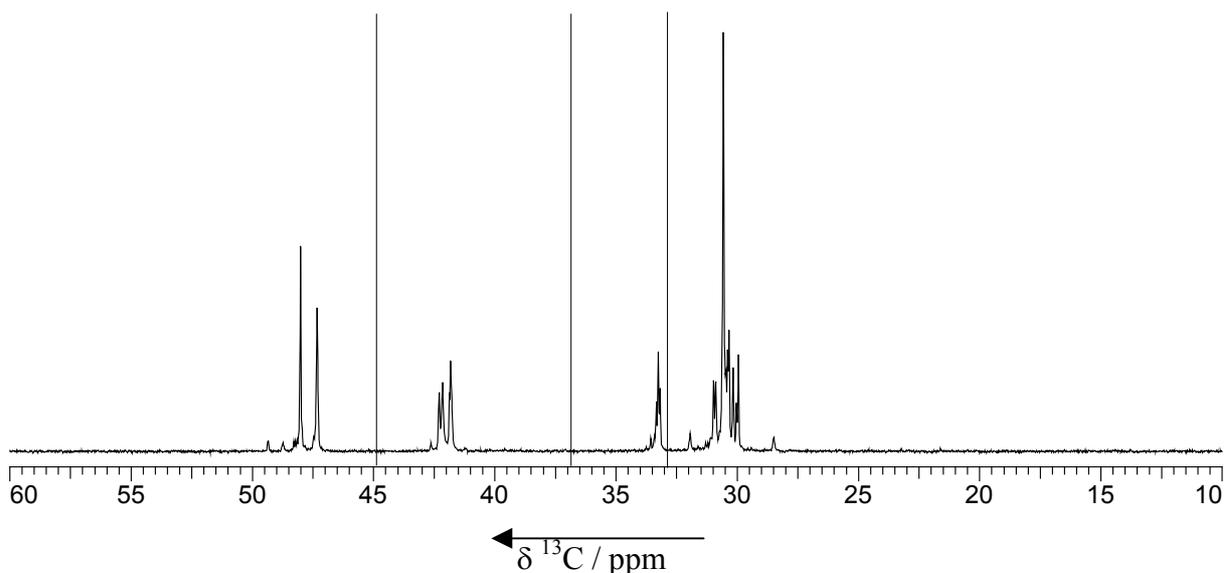


Abbildung 7-6: Separation des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethene/Norbornen-Copolymers in die Peakregionen A bis D.

7.1.2 Alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere

Alternierende Copolymer besitzen aufgrund ihrer hohen Symmetrie relativ einfache ^{13}C -NMR-Spektren. Daher haben sich viele Arbeitsgruppen^{60,78,92,103,104,105,106,107} darum bemüht, diese Signale den jeweiligen Sequenzen zuzuordnen. Ein Beispiel für ein Katalysatorsystem, welches hoch alternierende Copolymere herstellt, ist $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C werden nur isolierte oder alternierende Norbornensequenzen produziert.^{103,108} Bei höheren Norborneneinbauten werden weder Norbornenblöcke noch geradzahlige Ethenblöcke gefunden. Es sind somit nur acht Pentaden möglich. Die alternierende Mikrostruktur führt bei hohem Norbornengehalt im Copolymer zur Kristallinität mit Schmelzpunkten bis 320°C . Die Copolymere sind stereoregulär, die Mikrostruktur ist erythrodiisotaktisch.¹⁰⁷ Mit Hilfe dieses Katalysatorsystems konnten Arndt-Rosenau und Beulich⁹² die Signale für isolierte und alternierende Comonomersequenzen zuordnen. Die Zuordnung der Signale gibt die Tabelle 7-2 wieder.

Tabelle 7-2: Zuordnung der Kohlenstoffatome von erythrodiisotaktisch alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.⁸⁶

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
48.05	C2, C3	<i>mm</i> NENEN + 0.5 <i>m</i> EENEN/NENEE = 0.5 <i>m</i> ENEN/NENE
47.35	C2, C3	EENEE + 0.5 <i>m</i> EENEN/NENEE = 0.5 EENE/EENE
42.37	C1,	<i>mm</i> NENEN
42.2	C1	0.5 <i>m</i> EENEN/NENEE
41.89	C1, C4	EENEE + 0.5 <i>m</i> EENEN/NENEE = 0.5 EENE/EENE
33.32	C7	<i>mm</i> NENEN
33.22	C7	<i>m</i> NENEE/EENEN
33,15	C7	EENEE
30.9	$\text{C}\alpha\delta^+\beta$	0.5 <i>mm</i> ENENEN/NENENE
30.8	$\text{C}\alpha\delta^+$	EEENE/ENEEE
30.5	C5, C6	ENE +
	$\text{C}\alpha\beta$	0.5 <i>m</i> ENENEE/EENENE
30.3	$\text{C}\alpha\delta^+$, $\text{C}\beta\delta^+$, $\text{C}\gamma\delta$	EEENE/ENEEE/ <i>m</i> NEEE
30.1	$\text{C}\delta\delta^+$, $\text{C}\gamma\delta^+$	EEEEEN/NEEEEE
29.9	$\text{C}\delta^+\delta^+$	EEEEEE

^a *m* meso.

Ein anderes Katalysatorsystem, das isotaktisch alternierende Copolymere herstellt, ist $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Dieses wurden von Wendt et al.⁸⁹ verwendet, um ebenfalls NMR-Signale zuzuordnen und die Triadenverteilung bei COCs mit isolierten Norborneneinheiten zu bestimmen. Dabei wurden ^{13}C angereicherte Monomere eingesetzt, die eine sehr genaue Zuordnung erlauben. Die Zuordnung der Signale gibt die Tabelle 7-3 wieder. Im Gegensatz zu Wendt beschrieb Beulich⁸⁶ in ihrer Arbeit die Berechnungen der Triadenverteilung mit Norbornenzweierlöcke. Ihre Zuordnung der Comonomersequenzen beruhte auf dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale von Copolymeren mit unterschiedlichem Norborneneinbauraten, welche mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt wurden.

Tabelle 7-3: Zuordnung der Kohlenstoffatome von erythrodiisotaktisch alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren, hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^{iso}\text{PrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.⁸⁹

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
33.2	C7	NENEN
33.1	C7	NENE <u>E</u>
33.0	C7	EENE <u>E</u>
30.88-30.91	C $\alpha\beta$	EN <u>E</u> NE
30.76-30.78	C $\alpha\delta$	NE <u>E</u> NE
30.53-30.55	C $\beta\gamma$	NE <u>E</u> NE
30.43-30.45	-	NENEN/EENEN/EENE <u>E</u>
30.37-30.38	C $\gamma\delta$	NE <u>E</u> EN
30.30-30.31	C $\delta^+\alpha$	EE <u>E</u> NE
30.23-30.24	C $\delta^+\gamma$	EEE <u>E</u> N
30.11-30.12	C $\delta^+\beta$	EE <u>E</u> NE
29.99-30.00	C $\delta^+\delta$	EEE <u>E</u> N
29.91-29.93	C $\delta^+\delta^+$	EEEE <u>E</u>

Constrained-geometry-Katalysatoren produzieren ebenfalls alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere. Im Unterschied zu den oben erwähnten, sind diese Copolymere aber ataktisch alternierend.⁶⁰ Anhand dieser Copolymere konnte McKnight⁶⁰ zwei Signalen den syndiotaktisch alternierenden Sequenzen zuordnen (Tabelle 7-4).

Tabelle 7-4: Zuordnung der Kohlenstoffatome in erythrodisyndiotaktisch alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren, dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$.⁶⁰

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
47.55	C2, C3	0.5 <i>r</i> ENEN/NENE
41.9	C1, C4	0.5 <i>r</i> ENEN/NENE

^a *r* rac.

7.1.3 Ethen/Norbornen-Copolymere mit Norbornenblöcken

Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt, sind die ^{13}C -NMR-Spektren der blockartigen COCs noch komplizierter als die ihrer alternierenden Analoga. Mit Hilfe der 2D-NMR-Technik konnte Bergström et al.⁹¹ einige Norbornendiaden und –triaden-Signale bestimmen. Arndt-Rosenau et al.^{92,86} verwendeten die Strukturen isolierter und alternierender Norborneneinheiten, sowie die Strukturen der Norbornenhydrodi- und –trimeren^{100,109,110}, um die Signale der Norbornenzweierblöcke zu identifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-5 wiedergegeben.

Tabelle 7-5: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die Norbornenzweierblöcke enthalten und mittels a) *rac*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂/MAO sowie b) [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol hergestellt wurden.^{92,86}

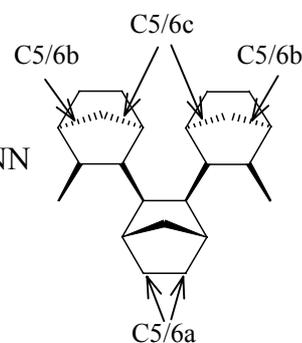
Katalysator	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
a) <i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ (bis 55 mol-%):	49.4	C2	<i>m</i> ENNE
	48.3	C3	<i>m</i> ENNEN
	42.65	C1	<i>m</i> ENNE
	42.1	C4	<i>m</i> ENNE
	33.53	C7	<i>m</i> ENNE
	31.98	C6	<i>m</i> ENNE
	28.5	C5	<i>m</i> ENNE
	31.5-31.0	C $\alpha\gamma\delta$, C $\alpha\gamma\beta$	(NN)E
b) [Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ :	50.3	C2	<i>r</i> ENNE
	47.8	C3	<i>r</i> ENNE
	42.0	C4	<i>r</i> ENNE
	41.2	C1	<i>r</i> ENNE
	33.75	C7	<i>r</i> ENNE
	31.6	C6	<i>r</i> ENNE
	29.8	C5	<i>r</i> ENNE
	31.5-31.0	C $\alpha\gamma\delta$, C $\alpha\gamma\beta$	(NN)E

^a *m* meso, *r* racemische verknüpfte Norbornendiade.

Wendt et al.⁸⁸ und Tritto et al.⁹⁵ konnten später Norbornendreierblöcke identifizieren. Hier werden wieder nur die Ergebnisse von Fink angegeben, da ihre Werte mit denen in dieser Arbeit gut übereinstimmen. Außerdem sind einige Zuordnungen der Signale der Norbornendreierblöcke von Tritto nicht korrekt. Auch hier wurden wieder von Wendt ¹³C-angereicherte Monomere sowie die Signale der Norbornenhydrotrimere^{100,109,110} verwendet, um die Signale der Norbornendreierblöcke zuzuordnen. Die Zuordnungen sind in den Tabellen 7-7 bis 7-8 aufgelistet.

Tabelle 7-6: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die *meso,meso*-verknüpfte Norbornendreierblöcke enthalten im Bereich zwischen 35.00 und 55.00 ppm.⁸⁸

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
54.98	C2/3	<i>m,m</i> -ENN <u>NE</u>
52.03	C2/3	<i>m,m</i> -NN <u>NE</u>
50.42	C2/3	<i>m,m</i> -NEN <u>NN</u>
47.69	C2/3	<i>m,m</i> -EEN <u>NN</u>
43.38	C1/4	<i>m,m</i> -NN <u>NE</u>
42.97	C1/4	<i>m,m</i> -E <u>NNN</u>
37.07	C1/4	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>
38.87/39.09	C7	<i>m,m</i> -E <u>ENNN</u> /N <u>ENNN</u>
35.19	C7	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>
32.7	C5/6c	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>
31.6	C5/6b	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>
28.7	C5/6a	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>



^a Im Falle der Signalgruppen C1/4 und C2/3, wird das linke Kohlenstoffatom der unterstrichenen Norborneneinheit betrachtet. Für C5/6 siehe Abbildung.

Tabelle 7-7: Zuordnung der C5/6-Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die *meso,rac*-verknüpfte Norbornendreierblöcke enthalten.⁸⁸

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
32.23	C5/6	<i>m,r</i> -NN <u>NE</u>
31.82	C5/6	<i>m</i> -EN <u>NE</u> / <i>r,m</i> -NN <u>NE</u>
31.49	C5/6	<i>r</i> -EN <u>NE</u>
30.45	C5/6	EN <u>E</u>
29.69	C5/6	<i>r</i> -EN <u>NE</u>
29.0-29.6	C5/6	<i>r,m</i> -NN <u>N</u> / <i>m,r</i> -EN <u>NN</u> / <i>r,m</i> -EN <u>NN</u>
28.51	C5/6	<i>m,r</i> -NN <u>N</u>
28.35	C5/6	<i>m</i> -EN <u>NE</u>

^a Das linke Kohlenstoffatom der unterstrichenen Norborneneinheit wird betrachtet.

Tabelle 7-8: Zuordnung der Kohlenstoffatome von Ethen/Norbornen-Copolymeren, die *meso,rac*-verknüpfte Norbornendreierblöcke enthalten im Bereich zwischen 35.00 und 56.00 ppm.⁸⁸

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
55.61	C2/3	<i>r,m</i> -EN <u>NNE</u>
51.57	C2/3	<i>m,r</i> -EN <u>NNE</u>
48.78/50.73	C2/3	<i>r,m</i> -EN <u>NN</u> / <i>r,m</i> -NN <u>NE</u>
45.75	C2/3	<i>m,r</i> -NN <u>NE</u>
44.84	C2/3	<i>m,r</i> -EN <u>NN</u>
43.23	C1/4	<i>r,m</i> -NN <u>NE</u> ^b
40.00	C1/4	<i>r,m</i> -EN <u>NNE</u> ; <i>m,r</i> -EN <u>NNE</u>
39.09	C1/4	<i>r,m</i> -EN <u>NN</u>
37.93	C7	<i>r,m</i> -EN <u>NN</u>
37.35	C1/4	<i>m,r</i> -EN <u>NN</u>
36.46	C7	<i>m,r</i> -EN <u>NN</u>
35.07	C7	<i>r,m</i> -EN <u>NNE</u>

^a Im Falle der Signalgruppen C1/4 und C2/3, wird das linke Kohlenstoffatom der unterstrichenen Norborneneinheit betrachtet.

^b Das Signal von der Pentade *m,r*-NNNE ist wahrscheinlich überdeckt.

7.2 Mikrostruktur der mit constrained-geometry-Katalysatoren hergestellten Copolymere

In Abbildung 7-7 sind die ^{13}C -NMR-Spektren von COCs mit ähnlichen Einbauraten an Norbornen (X_N um 32 mol-%), aber unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren, abgebildet.

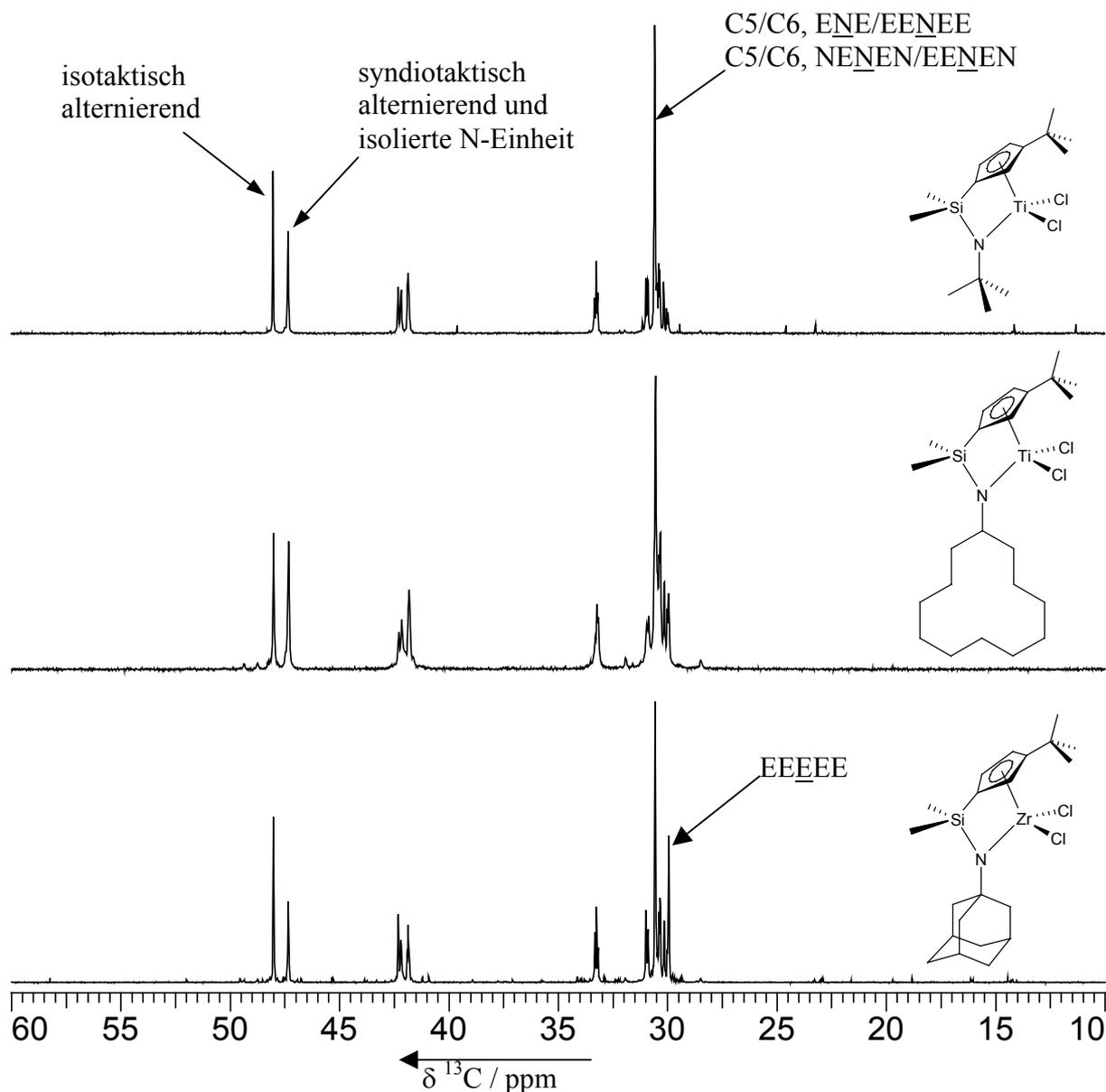


Abbildung 7-7: ^{13}C -NMR-Spektren der COCs, die mit constrained-geometry-Katalysatoren bei 90°C hergestellt wurden. a) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, Einbau $X_N = 0.34$; b) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, $X_N = 0.31$; c) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $X_N = 0.32$.

Die Spektren weisen alle auf alternierende Strukturen hin, in Bezug auf die EEEEE-Pentade bei 29.99 ppm zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Das Signal ist bei dem mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (tBu-CGC) hergestellten Copolymer (Abbildung 7-7a) kaum vorhanden. Die Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC) hergestellten wurden, haben einen größeren Anteil der EEEEE-Pentade. In Abbildung 7-7c ist die EEEEE-Pentade (mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Adam-Zr-CGC) als Katalysator) am größten. Dies gilt auch für den Hafnocen-analogen Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{HfCl}_2/\text{MAO}$.

Das System tBu-CGC/MAO stellt ausschließlich amorphe COCs her. Während die mit Adam-Zr-CGC/MAO hergestellten Copolymere ab einem Norborneneinbau von $X_{\text{N}} > 0.4$ teilkristalline Bereiche aufweisen, war bei Verwendung von $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC/MAO nur ein COC teilkristallin ($X_{\text{N}} = 0.4$). Diese Tatsache läßt sich erklären, wenn man die Signale in den Bereichen zwischen 45 und 50 ppm genauer analysiert. In Abbildung 7-8 sind vier ^{13}C -NMR-Spektren in diesem Bereich zu sehen. Das Spektrum in Abbildung 7-8a ist das eines Copolymers, welches mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ hergestellt wurde. Es ist zu erkennen, dass der isotaktisch und syndiotaktisch alternierende Anteil fast gleich groß ist. Das Copolymer ist nicht stereoregulär und somit die Ausbildung kristalliner Bereich gestört. Man erhält ein amorphes Copolymer. Dies ist charakteristisch für die meisten CGCs. Ersetzt man am Cp-Ring ein H-Atom durch eine $^{\text{tert}}$ Butylgruppe, nimmt die Stereoregularität des Copolymers stark zu, wie in Abbildung 7-7b zu erkennen ist. Es werden nur wenig syndiotaktisch alternierende Sequenzen erzeugt. Dieser Anteil reicht aber aus, um die partielle Kristallisation zu verhindern. Ersetzt man, ausgehend vom zuletzt erwähnten Katalysator, die $^{\text{tert}}$ Butylgruppe am N-Atom durch einen Cyclododecyl-Ring, so erhält man den Katalysator $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC. Dieser ist noch stereoselektiver als tBu-CGC, es werden noch kleinere syndiotaktische Anteile erzeugt. Trotzdem sind auch hier keine Schmelzpunkte zu beobachten, außer bei einem Copolymer mit einer Norborneneinbaurrate von 40 mol-% und einem Schmelzpunkt von 280°C. Erst durch die Einführung einer Adamantylgruppe am Stickstoffatom ist der Katalysator so stereospezifisch, dass nur noch isotaktisch alternierende Sequenzen erzeugt werden. Die damit synthetisierten Copolymere enthalten kristalline Anteile mit Schmelzpunkten um 240°C.

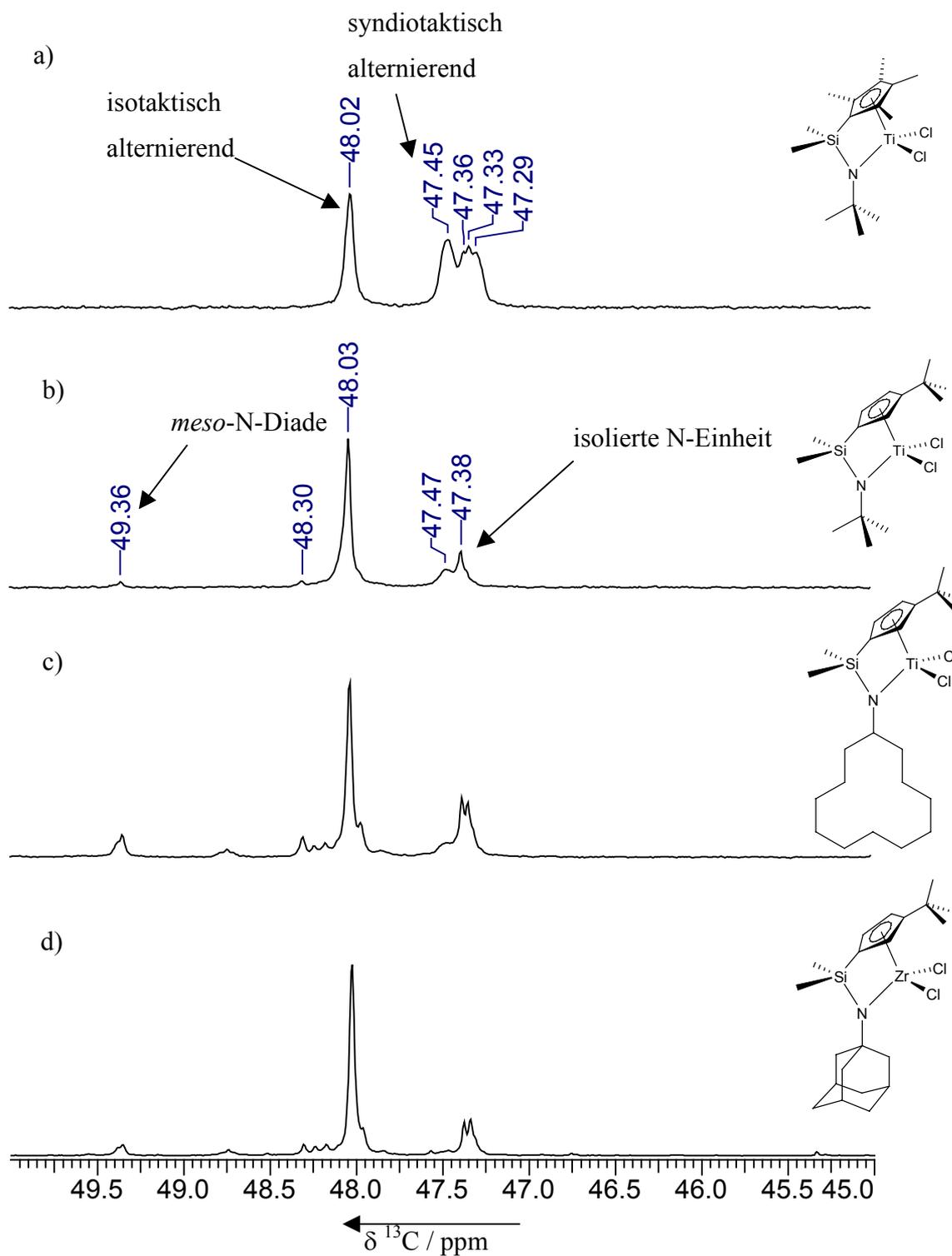


Abbildung 7-8: ^{13}C -NMR-Spektren der COCs, die mit constrained-geometry-Katalysatoren hergestellt wurden. a) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, $X_{\text{N}} = 0.39$; b) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, $X_{\text{N}} = 0.42$; c) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, $X_{\text{N}} = 0.40$; d) $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $X_{\text{N}} = 0.41$.

Wird bei 30°C polymerisiert, treten im Falle des Systems tBu-CGC/MAO *meso*-N-Diaden erst ab 35 mol-% Norbornengehalt im Polymer auf. Ist die Polymerisationstemperatur aber 90°C, treten die N-Diaden schon bei 30 mol-% Norbornen im Polymer auf. Genau entgegengesetzt verhält sich der Katalysator C₁₂H₂₃-CGC/MAO. Während bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C die *meso*-N-Diaden schon bei 15 mol-% Norbornen im Polymer auftreten, beobachtet man bei 90°C die *meso*-N-Diaden erst ab einem Norbornengehalt von 23 mol-%. Bei 90°C sind im Falle von Adam-Zr-CGC/MAO *meso*-N-Diaden-Signale schon ab einen Norbornengehalt von 13 mol-% zu erkennen. Im selben Bereich treten auch die N-Diaden beim Hafnocen-Analogon auf.

Die mit [Me₂Si(3-*tert*-BuCp)(NAdam)]MCl₂/MAO (M=Zr, Hf) hergestellten Copolymere besitzen im ¹³C-NMR-Spektrum viele kleine Peaks im Bereich zwischen 10 und 28 ppm sowie zwischen 32 und 40 ppm. Diese Peaks, zu sehen in Abbildung 7-9, gehören eher zu Endgruppen als zu Verzweigungen, da wie im Abschnitt 7.6 beschrieben wird, die Molmassen sehr niedrig sind. Ausserdem haben nicht alle Signale dieselben Verschiebungen wie die in der Literatur für Verzweigungen beschriebenen. Für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit Diphenylphosphinoethan-palladiumdichlorid wurde ebenfalls ein Teil dieser Signale beobachtet und Endgruppen zugeordnet.¹¹¹

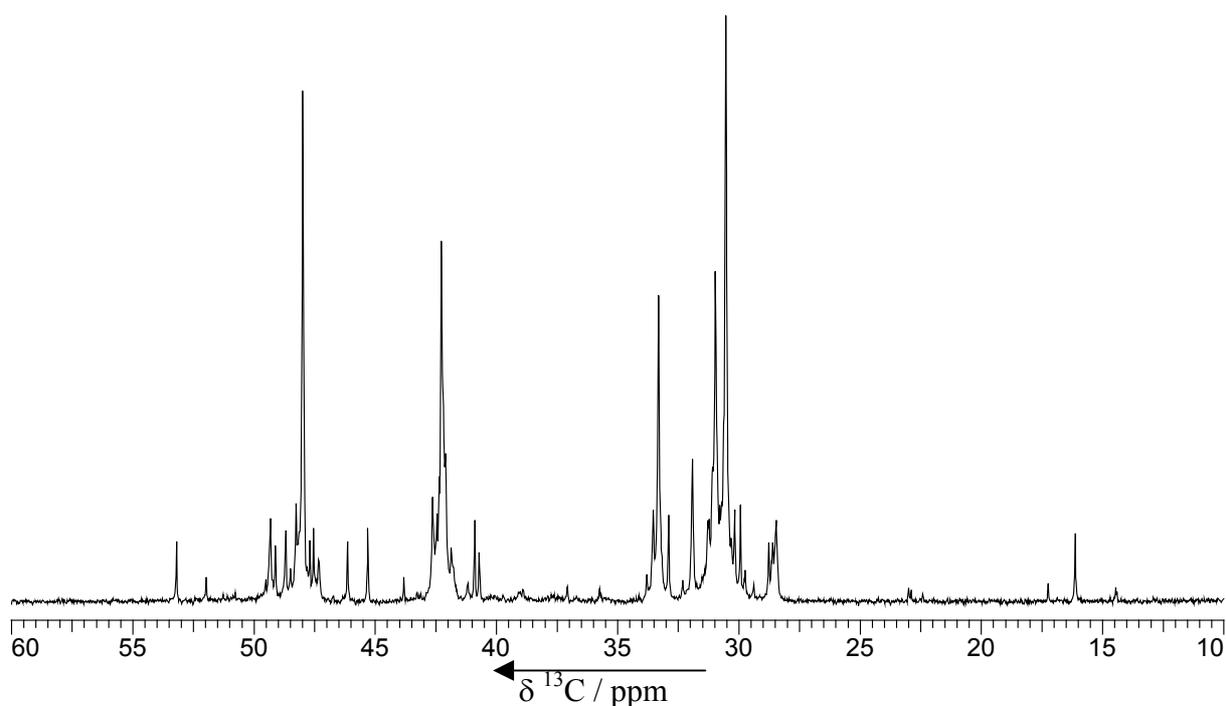


Abbildung 7-9: ¹³C-NMR-Spektrum eines E/N-Copolymers dargestellt bei 90°C in Toluol mit [Me₂Si(3-*tert*-BuCp)(NAdam)]HfCl₂/MAO. Molanteil Norbornen im Polymer: X_N = 0.55

7.2.1 Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur

In Abbildung 7-10 sind die ^{13}C -NMR-Spektren der mit tBu-CGC/MAO bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten COCs zu sehen. Der Norbornengehalt im Copolymer liegt bei ca. 27 mol-%. Anhand der Spektren, Triadenverteilungen (Abschnitt 7.2.2) und Glasübergangstemperaturen (Abschnitt 7.5) läßt sich feststellen, dass die Polymerisationstemperatur kaum einen Einfluß auf die Mikrostruktur hat. Dies gilt auch für die bei 60 und 90°C mit $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC hergestellten COCs. Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit den Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ⁸⁶ und $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$ (siehe Abschnitt 8.2) hergestellt wurden, zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit der Mikrostruktur von der Temperatur.

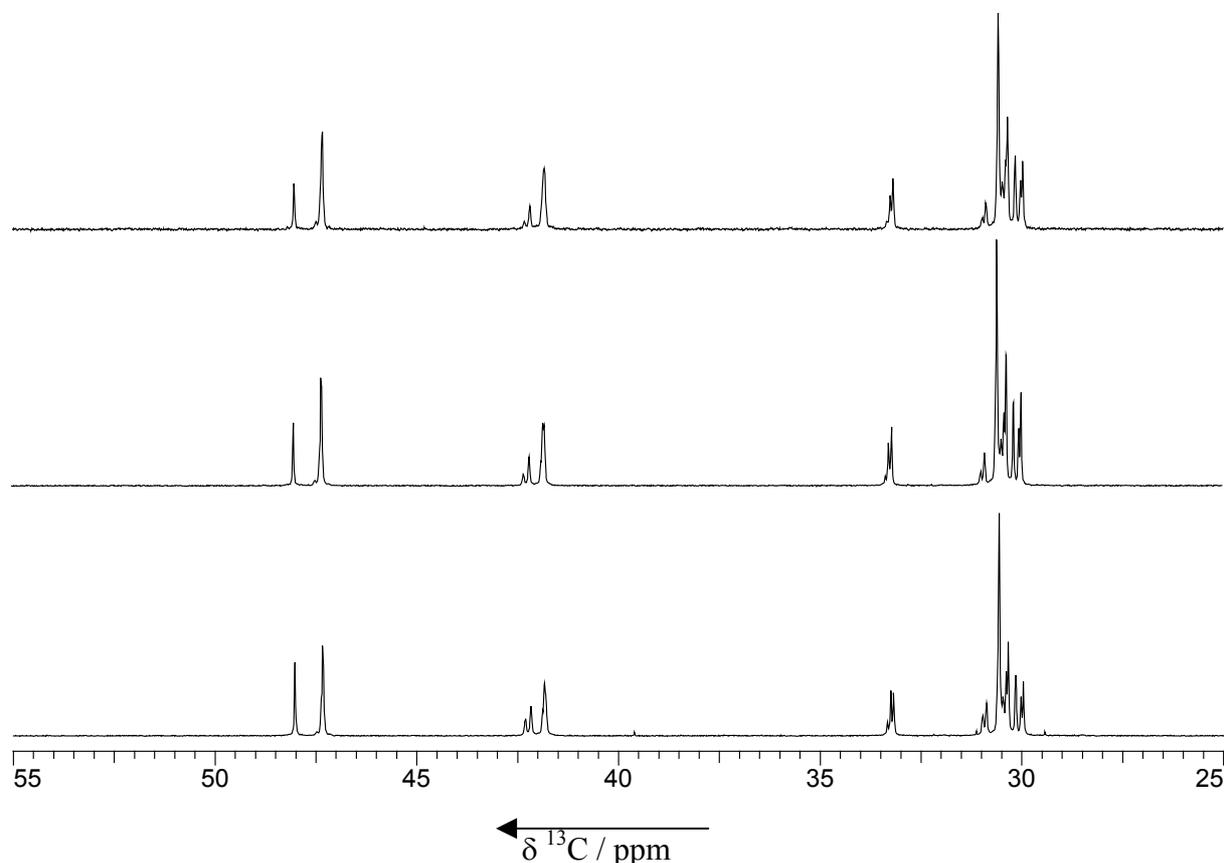


Abbildung 7-10: ^{13}C -NMR-Spektren der COCs, welche mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. a) Bei 30°C ($X_{\text{N}} = 0.26$), b) bei 60°C ($X_{\text{N}} = 0.26$) und c) bei 90°C ($X_{\text{N}} = 0.28$).

7.2.2 Alternanz der mit $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere.

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal die Alternanz eines Ethen/Norbornen-Copolymers berechnet. Sie läßt sich aus den Triaden-Verteilungen mit folgender Formel berechnen:

$$\text{Alternanz} = \text{ENE} + \text{ENN}/2 + \text{NEN} + \text{EEN}/2.$$

Für die Alternanzberechnung wurde das System $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ausgesucht, da die mit ihm hergestellten Copolymere so gut wie keine NN-Diaden aufweisen. Somit können die Triaden ENN und NNN gleich null gesetzt werden. Die Richtigkeit der Berechnungen der Triaden läßt sich an Hand der Summe aller Triaden zeigen. In den Tabellen 5-9, 5-10 und 5-11 sind sowohl die Anteile der Triaden, als auch die Summe der Triaden und die Alternanz aufgelistet. Wie man gut aus den Tabellen erkennen kann, ist die Summe der Triaden fast immer 1. Abweichungen resultieren aus der Deconvolution der ^{13}C -NMR-Spektren. Die Triaden wurden wie folgt berechnet⁸⁹:

$$\text{ENE} = [2 \cdot \text{I}(33.4-33) + \text{I}(41.89) + \text{I}(41.9) + \text{I}(42.2) + \text{I}(42.37) + \text{I}(47.35) + \text{I}(48.08)] / 3 \cdot \text{I}(33-28)$$

$$\text{NEN} = \text{I}(30.9) / \text{I}(33-28)$$

$$\text{NEE} = [2 \cdot \text{I}(30.1) + \text{I}(30.8)] / \text{I}(33-28)$$

$$\text{EEE} = \text{I}(30.7-30.2) + \text{I}(30.05-29.8) - \text{I}(30.12) - \text{I}(30.8) - \text{ENE}$$

Dabei steht I für die Intensität der Kohlenstoffatomsignale.

Tabelle 7-9: Alternanz und Summe der Triaden von COCs, die bei 30°C mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol hergestellt wurden.

x_N	X_N	ENE	NEN	EEN/NEE	EEE	Summe der Triaden	Alternanz
0.2	0.03	0.03	0.00	0.07	0.90	1.00	0.06
0.2	0.02	0.02	0.00	0.05	0.93	1.00	0.05
0.4	0.06	0.06	0.00	0.11	0.82	1.00	0.12
0.4	0.05	0.05	0.00	0.09	0.86	1.00	0.10
0.6	0.11	0.11	0.00	0.19	0.70	1.00	0.21
0.6	0.09	0.09	0.01	0.18	0.72	1.00	0.19
0.74	0.15	0.15	0.02	0.25	0.57	0.98	0.29
0.8	0.17	0.16	0.02	0.25	0.57	1.01	0.31
0.8	0.19	0.18	0.02	0.24	0.55	1.00	0.33
0.85	0.20	0.19	0.03	0.29	0.50	1.03	0.37
0.9	0.26	0.24	0.07	0.31	0.42	1.04	0.47
0.9	0.25	0.23	0.07	0.31	0.43	1.04	0.46
0.95	0.33	0.32	0.13	0.30	0.26	1.00	0.60
0.99	0.42	0.35	0.27	0.11	0.26	1.01	0.68

Tabelle 7-10: Alternanz und Summe der Triaden von COCs, die bei 60°C mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol hergestellt wurden.

x_N	X_N	ENE	NEN	EEN/NEE	EEE	Summe der Triaden	Alternanz
0.4	0.04	0.04	0.00	0.08	0.87	1.00	0.09
0.4	0.04	0.04	0.00	0.08	0.88	1.00	0.08
0.6	0.09	0.08	0.01	0.15	0.76	1.00	0.17
0.6	0.09	0.09	0.01	0.17	0.75	1.02	0.18
0.8	0.16	0.16	0.02	0.27	0.57	1.02	0.32
0.8	0.17	0.16	0.03	0.28	0.55	1.02	0.33
0.9	0.26	0.25	0.08	0.33	0.38	1.04	0.49
0.9	0.25	0.24	0.06	0.33	0.30	0.93	0.47
0.95	0.35	0.33	0.17	0.29	0.27	1.08	0.65
0.95	0.32	0.31	0.14	0.32	0.23	1.00	0.61
0.95	0.27	0.27	0.10	0.33	0.28	0.98	0.53
0.99	0.44	0.38	0.28	0.12	0.18	0.99	0.74

Tabelle 7-11: Alternanz und Summe der Triaden von COCs, die bei 90°C mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol hergestellt wurden.

x_N	X_N	ENE	NEN	EEN/NEE	EEE	Summe der Triaden	Alternanz
0.4	0.05	0.05	0.00	0.09	0.85	0.99	0.05
0.4	0.05	0.05	0.00	0.09	0.85	1.00	0.10
0.6	0.10	0.10	0.00	0.16	0.71	0.97	0.18
0.6	0.09	0.10	0.00	0.15	0.74	0.99	0.17
0.8	0.18	0.17	0.03	0.29	0.48	0.97	0.35
0.8	0.19	0.18	0.04	0.31	0.43	0.96	0.38
0.9	0.28	0.27	0.11	0.34	0.24	0.97	0.55
0.95	0.34	0.33	0.17	0.30	0.13	0.94	0.65
0.99	0.46	0.35	0.30	0.16	0.08	0.96	0.77

Wie aus Abbildung 7-11 ersichtlich ist, nimmt die Alternanz linear mit zunehmendem Norbornengehalt im Polymer zu. Die maximale Alternanz liegt bei 77 %. Bei sehr hohem Norbornengehalt ($X_N > 0.4$) liegt die Alternanz geringfügig unter der Geraden. Diese Abweichung läßt sich durch den Anteil an NN-Diaden erklären. Die Berechnung der Alternanzen für diese Copolymere ist nicht ganz korrekt, da die Triade NNE nicht gleich Null ist. Daher ist anhand der Gerade von höherer Alternanz auszugehen.

Die Alternanz wird nicht von der Temperatur beeinflusst. Dies war zu erwarten, da die Mikrostruktur kaum von der Temperatur abhängt.

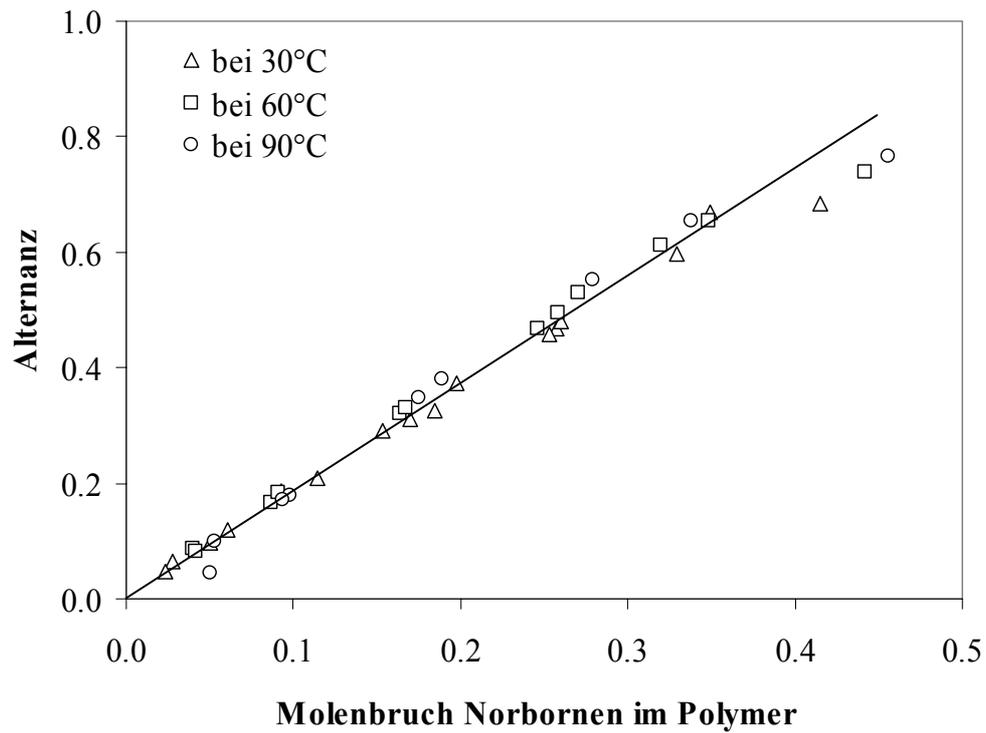


Abbildung 7-11: Alternanz von COCs, die mit dem $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom Norbornengehalt im Polymer.

7.3 Statistische Modelle der Copolymerisation

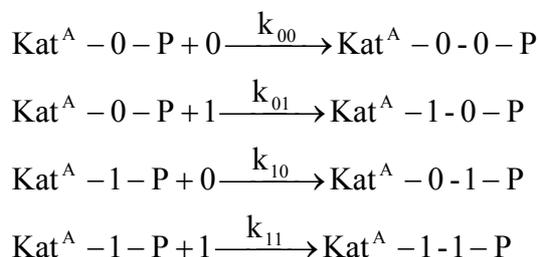
Das Copolymerisationsverhalten eines Katalysators wird bestimmt von den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Insertionsschritte. Diese hängen ab von:

- dem koordinierten Monomer,
- der Katalysatorstruktur (Struktur des Ligandgerüsts),
- der Struktur der Polymerkette (Einfluß der letzten und vorletzten Einheit),
- den unterschiedlichen Seiten A und B bei Katalysatoren mit diastereotopen Koordinationsseiten,
- der Art des Insertionsmechanismus, wie z. B. Retentionsmechanismus, alternierender Mechanismus mit und ohne Kettenwechsel.

Das Copolymerisationsverhalten kann durch verschiedene statistische Modelle beschrieben werden. Ursprünglich für die radikalische Polymerisation entwickelt, ist es möglich, diese unter bestimmten Voraussetzungen auch für die Insertionspolymerisation anzuwenden.¹¹²

Das einfachste Modell ist ein Markov-Modell nullter Ordnung. Hier wird angenommen, dass die Insertion der Monomere 0 und 1 unabhängig von der zuletzt eingebauten Monomereinheit erfolgt.¹¹³ Die Sequenzverteilung ist daher rein statistisch .

Bei dem Markov-Modell erster Ordnung (MK1) gehen Mayo und Lewis¹¹⁴ davon aus, dass die zuletzt eingebaute Monomereinheit einen Einfluß auf den nächsten Wachstumsschritt ausübt:



Mit der Definition der Copolymerisationsparameter r_0 und r_1 :

$$r_0 = \frac{k_{00}}{k_{01}}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{10}},$$

kann aus dem kinetischen Schema die Mayo-Lewis-Gleichung hergeleitet werden:

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{[0]}{[1]} \cdot \frac{r_0 \cdot \frac{[0]}{[1]} + 1}{\frac{[0]}{[1]} + r_1} \quad (7-2)$$

mit $\frac{[0]}{[1]}$ = Monomerverhältnis im Ansatz und $\frac{d[0]}{d[1]}$ = Änderung der Monomerkonzentration = Monomerverhältnis im Copolymer.

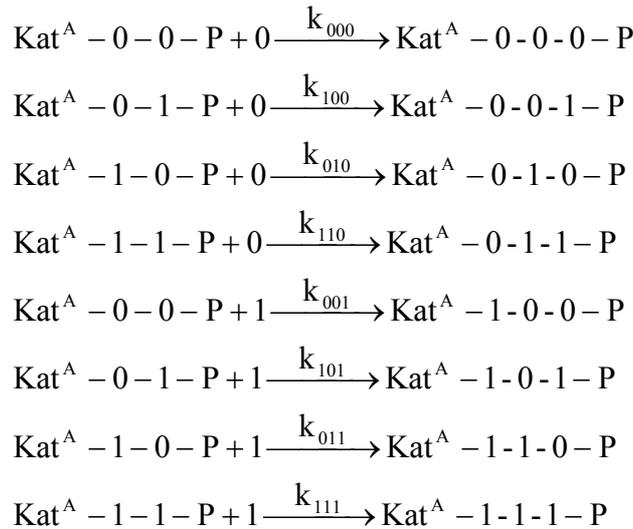
Gleichung 7-2 gibt die Abhängigkeit der Comonomerzusammensetzung ($d[0]/d[1]$) von den Geschwindigkeitskonstanten der Insertionsschritte und der Zusammensetzung der Monomerphase wieder.

Der Parameter r_0 gibt an, um welchen Faktor das Monomer 0 am Kettenende 0 schneller eingebaut wird als Monomer 1 (bei r_1 umgekehrt). Das Produkt $r_0 \cdot r_1$ beschreibt den Charakter der Copolymerisation (Tabelle 7-12).

Tabelle 7-12: Copolymerisationsverhalten in Abhängigkeit des Produktes der Copolymerisationsparametern.

Produkt der Copolymerisationsparameter $r_0 \cdot r_1$	Bezeichnung der Copolymerisation
0	alternierend
< 1	statistisch
1	ideal
> 1	blockbildend
∞	blendbildend

Alfrey, Goldfinger und Merz¹¹⁵ betrachteten den Einfluss der beiden letzten Monomereinheiten (penultimate effect) auf den nächsten Kettenwachstumsschritt. Dieses Modell nennt man Markov-Modell zweiter Ordnung (MK2). Das Reaktionsschema sieht wie folgt aus:



Mit den Copolymerisationsparametern

$$r_{00} = \frac{k_{000}}{k_{001}}, r_{01} = \frac{k_{011}}{k_{010}}, r_{10} = \frac{k_{100}}{k_{101}} \text{ und } r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{110}} \text{ und } a = \frac{[0]}{[1]}$$

erhält man die Copolymerisationsgleichung:

$$\frac{d[0]}{d[1]} = \frac{1 + r_{10} \cdot a \cdot (1 + r_{00} \cdot a) / (1 + r_{10} \cdot a)}{1 + (r_{01} / a)(1 + r_{11} / a) / (1 + r_{01} / a)}$$

Alle Markov-Modelle beruhen auf der Annahme, dass sich ein Kettenende, beispielsweise Kat-0-1-Polymer immer in dem gleichen Zustand befindet und kein Einfluss des Katalysators vorhanden ist. C₁-symmetrische Metallocene besitzen jedoch diastereotopie Koordinationsstellen und erfordern somit zwei Sätze von Copolymerisationsparametern. Sofern die Polymerisation unter Kettenwanderung erfolgt, können die Copolymerisationsmodelle in der oben dargestellten Form nicht angewendet werden.

Von Arndt-Rosenau wurde ein Copolymerisationsmodell entwickelt, das den diastereotopen Koordinationsstellen angepasst ist.¹¹⁶ Dabei wurde angenommen, dass die Polymerisation unter strenger Kettenwanderung erfolgt und die Polymerisation an den beiden Koordinationsstellen mit einer Markov-Statistik 1. Ordnung beschrieben werden kann. Dieses Modell wird im folgenden als Zweiseiten-Modell bezeichnet (TSAM = two sites alternating mechanism).

In dieser Arbeit wird nur das Markov Modell 1. und 2. Ordnung angewendet.

7.4 Copolymerisationsparameter und Copolymerisationsdiagramme

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Reaktionsansatz durchgeführt und die Einbauraten über ^{13}C -NMR bestimmt. Die Copolymerisationsgleichung kann auf verschiedene Arten linearisiert werden (Mayo-Lewis¹¹⁴, Finemann-Ross¹¹⁷, Kelen-Tüdös¹¹⁸) oder die Parameter werden durch nichtlineare Regression mit einem Simplex-Algorithmus^{119, 110} bestimmt.

In dieser Arbeit wurden die Copolymerisationsparameter mit einem von Arndt-Rosenau entwickelten Computerprogramm, welches durch nicht-lineare Regression die Copolymerisationsparameter unter Minimierung der Fehlerquadratsumme den experimentellen Daten angleicht, ermittelt.¹¹⁰

In vorangegangenen Versuchen¹²⁰ konnte für das Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ gezeigt werden, dass der Polymerisationsmechanismus nach dem „Two Sites Alternating Mechanism“ (TSAM) verläuft, aber ebensogut auch durch das Markov Modell 1. Ordnung (MK1) beschrieben wird. Erst durch die Auftragung der Tetradenverteilung gegen den Molenbruch Norbornen im Polymer ist eine Unterscheidung der beiden Modelle möglich. Andere Arbeitsgruppen wendeten bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit CGCs ebenfalls das Markov Modell 1. Ordnung an, da sie die Copolymerisation mit CGCs ausreichend gut beschreibt und sich nicht stark vom Markov Modell 2. Ordnung unterscheidet.¹²¹

Auch die nachstehenden Ergebnisse bestätigen diesen Sachverhalt. Bei Verwendung des Katalysatorsystems $\text{tBu-CGC}/\text{MAO}$ in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei $T_p = 30, 60$ und 90°C werden die experimentellen Daten, wie erwartet, gut durch das Markov Modell 1. und 2. Ordnung beschrieben. Die Copolymerisationsparameter sind in der Tabelle 7-13 angegeben. Die Abbildungen 7-12 bis 7-14 zeigen die Copolymerisationsdiagramme der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $\text{tBu-CGC}/\text{MAO}$ bei $30, 60$ und 90°C . In diesen Diagrammen wurden nur die theoretisch berechneten MK1-Kurven aufgetragen, da die MK2-Kurven sich kaum von den ersteren unterscheiden.

Tabelle 7-13: Copolymerisationsparameter nach Markov 1.Ordnung (MK1) und 2.Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 30, 60 und 90°C in Toluol.

	30°C		60°C		90°C	
MK1 = 1	$r_E = 15.1$	$r_N = 1 \cdot 10^{-7}$	$r_E = 16.6$	$r_N = 2 \cdot 10^{-8}$	$r_E = 14.6$	$r_N = 5 \cdot 10^{-8}$
MK1 = 2	$r_{EE} = 15.1$ $r_{EN} = 1 \cdot 10^{-7}$	$r_{NE} = 15.1$ $r_{NN} = 1 \cdot 10^{-7}$	$r_{EE} = 16.6$ $r_{EN} = 2 \cdot 10^{-8}$	$r_{NE} = 16.6$ $r_{NN} = 2 \cdot 10^{-8}$	$r_{EE} = 14.6$ $r_{EN} = 5 \cdot 10^{-8}$	$r_{NE} = 14.6$ $r_{NN} = 5 \cdot 10^{-8}$

Mit r_E -Werten um 15 baut der Katalysator tBu-CGC Norbornen nur schlecht ein. Dementsprechend lag der Norbornengehalt nicht über 50 mol-%. Auch sind, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, kaum Norbornendiaden zu erkennen. Mit diesem Katalysator wurde auch für die Ethen/Propen-Copolymerisation bei 60°C ein hoher r_E -Wert um 7.51 erreicht. Der r_P -Wert lag nur bei 0.057.¹²² Ein r_N -Wert von ca. 0 war demzufolge für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation zu erwarten.

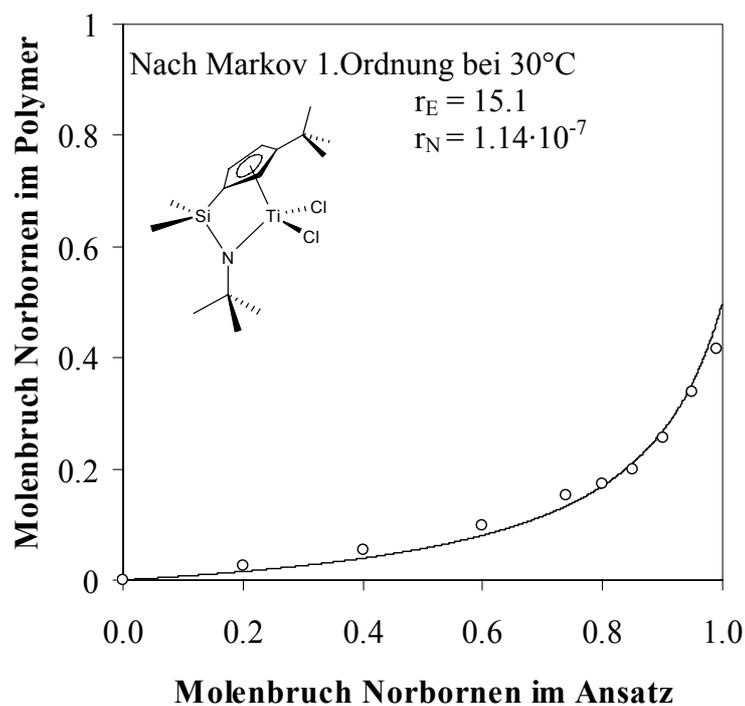


Abbildung 7-12: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1.Ordnung (MK1) wieder.

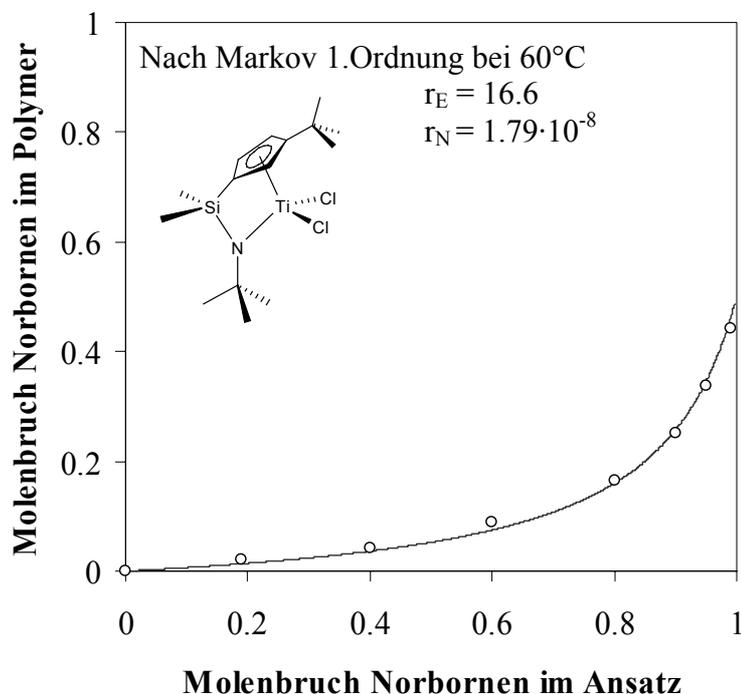


Abbildung 7-13: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 60°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1.Ordnung (MK1) wieder.

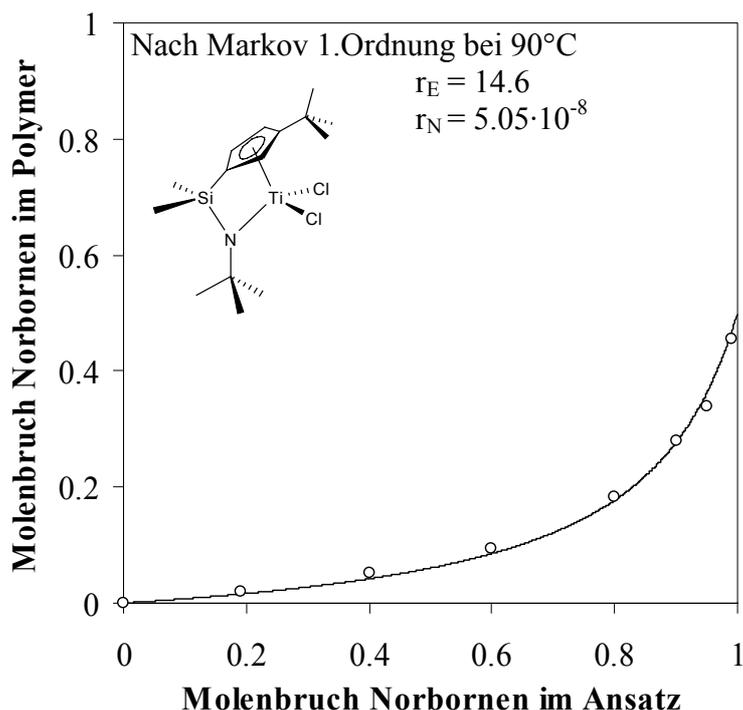


Abbildung 7-14: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1.Ordnung (MK1) wieder.

Alle drei Produkte der Copolymerisationsparameter ergeben fast Null und stimmen sehr gut mit der beobachteten alternierenden Mikrostruktur überein. Außerdem unterscheiden sich die Copolymerisationsparameter und der Norborneneinbau bei 30, 60 und 90°C kaum, so dass die Norborneninsertion nahezu von der Temperatur unabhängig ist.

Die r_E -Werte für das Katalysatorsystem $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CGC}/\text{MAO}$ sind niedriger als für $\text{tBu-CGC}/\text{MAO}$. Die Werte liegen im Bereich von 3.5 und 4 (Tabelle 7-14). Dies erklärt auch die höhere Norborneneinbaurrate des Systems und die in ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachtenden *meso*-Norbornendiaden. Mit einem r_N -Wert von 0.0006 bei 90°C baut der Katalysator bei höheren Temperaturen Norbornen nur unwesentlich besser ein als bei niedrigeren Temperaturen. Dies wird auch bei der Copolymerisation mit den Katalysatorsystemen $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{\text{tert}}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (siehe Kapitel 8.2) und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ gefunden. Letzteres zeigte ebenso keine Abhängigkeit der Einbaurrate in Bezug auf die Monomerkonzentration im Ansatz. Auch die Mikrostruktur ändert sich nicht mit der Monomerkonzentration, sondern ist nur vom Monomerverhältnis abhängig.⁸⁶

Die Copolymerisationsparameter für das System $C_{12}H_{23}$ -CGC/MAO sind in der Tabelle 7-14 aufgelistet. Die Produkte der Copolymerisationsparameter weisen ebenfalls Werte nahe Null auf, die mit der gefundenen alternierenden Mikrostruktur übereinstimmen.

Tabelle 7-14: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung (MK1) und 2. Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[Me_2Si(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(NC_{12}H_{23})]\text{-TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 60 und 90°C in Toluol.

	60°C		90°C	
MK1	$r_E = 3.95$	$r_N = 4 \cdot 10^{-7}$	$r_E = 3.50$	$r_N = 0.0006$
MK2	$r_{EE} = 3.95$ $r_{EN} = 4 \cdot 10^{-7}$	$r_{NE} = 3.95$ $r_{NN} = 4 \cdot 10^{-7}$	$r_{EE} = 3.46$ $r_{EN} = 4 \cdot 10^{-5}$	$r_{NE} = 3.47$ $r_{NN} = 1.70$

Für $C_{12}H_{23}$ -CGC/MAO wurde ebenfalls nur das Modell MK1 in den Copolymerisationsdiagrammen aufgetragen (Abbildung 7-15 und Abbildung 7-16).

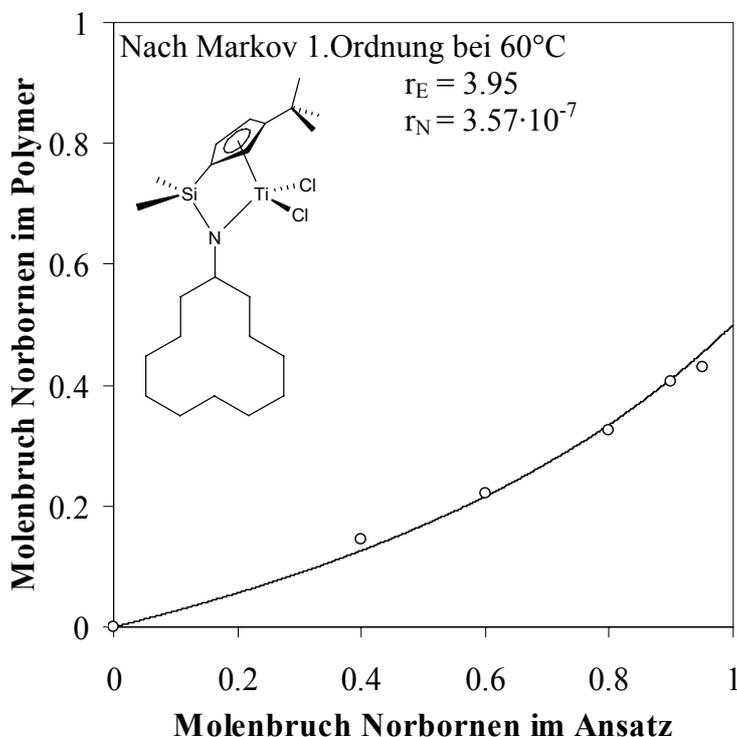


Abbildung 7-15: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(NC_{12}H_{23})]\text{-TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 60°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1. Ordnung (MK1) wieder.

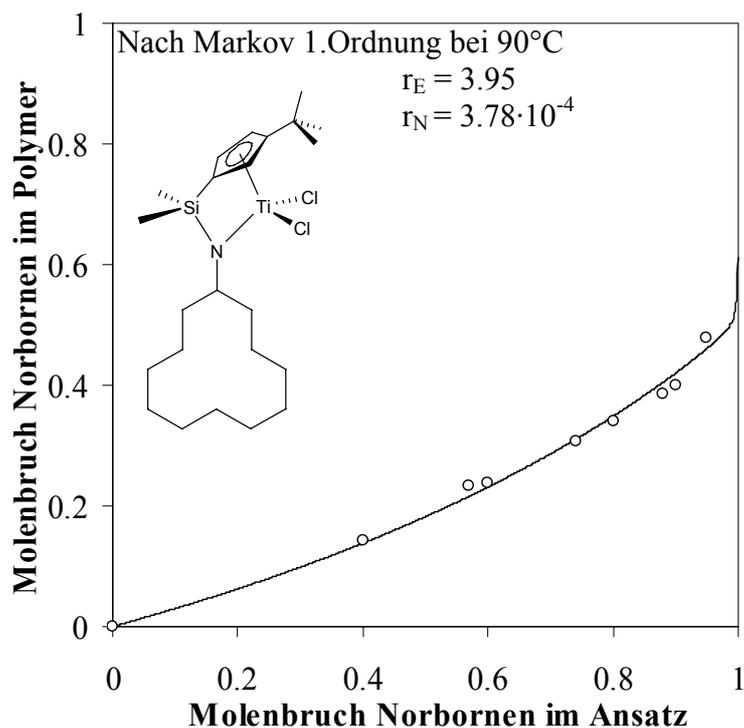


Abbildung 7-16: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1.Ordnung (MK1) wieder.

Die Copolymerisationsparameter für das System $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C sind in Tabelle 7-15 wiedergegeben.

Tabelle 7-15: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung (MK1) und 2. Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C in Toluol.

	90°C			
MK1	$r_E = 1.63$		$r_N = 0.014$	
MK2	$r_{EE} = 1.55$	$r_{NE} = 1.74$	$r_{EN} = 0.020$	$r_{NN} \approx 0$

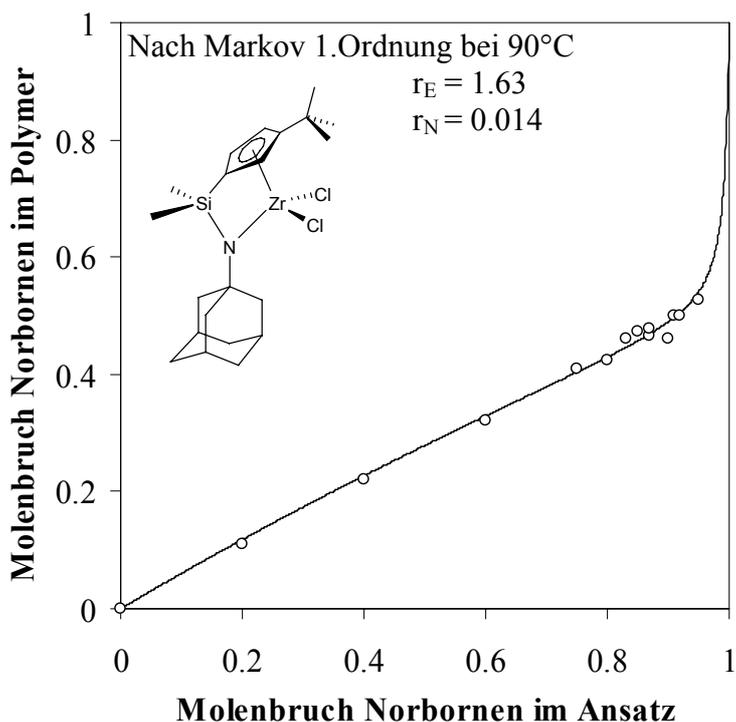


Abbildung 7-17: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C in Toluol. Die Linie gibt die Anpassung an das Markov Modell 1.Ordnung (MK1) wieder.

Während die ^{tert}Bu -Gruppe aufgrund ihrer drei freibeweglichen Methylgruppen am meisten Raum beansprucht, ist die Adamantylgruppe wegen ihrer starren Struktur am wenigsten sperrig. Dies zeigt auch der Vergleich der Einbaurate des Norbornens für die hier untersuchten CGCs bei einer Polymerisationstemperatur von 90°C. Wie aus Abbildung 7-18 zu entnehmen ist, nimmt die Einraute mit der folgenden Substitution ab:



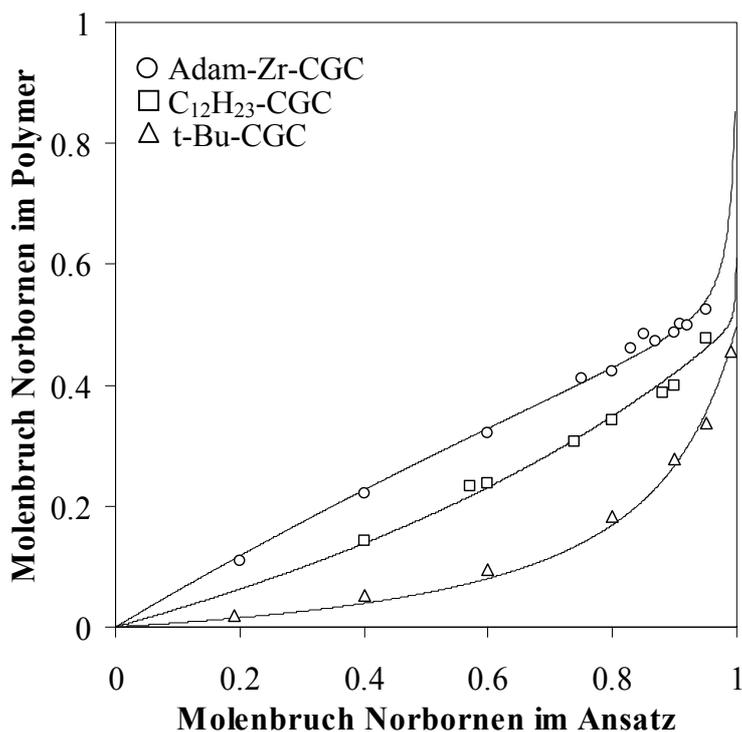


Abbildung 7-18: Vergleich der Norborneneinbauraten in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 90°C in Toluol mit unterschiedlichen CGCs: [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(NAdam)]ZrCl₂/MAO, [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(NC₁₂H₂₃)]TiCl₂/MAO und [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/MAO. Die Linien geben die Anpassungen an das Markov Modell 1. Ordnung (MK1) wieder.

7.5 Glasübergangs- und Schmelztemperaturen

Die Glasübergangstemperatur T_g ist ein wichtiger Parameter für die Polymere, da sie die thermische Bearbeitbarkeit des Polymers beschreibt. Technisch relevante Glasübergangstemperaturen von COCs liegen im Bereich zwischen 100 und 250°C.¹⁰³ Generell besteht zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Norbornengehalt im Polymer X_N ein linearer Zusammenhang.^{107,90} Vor kurzem berichteten Forsyth et al.¹²³, dass die Glasübergangstemperatur nicht nur vom X_N , sondern auch von der Mikrostruktur abhängt. Diese Publikation basiert auf älteren Arbeiten, in welcher die Forscher unterschiedliche T_g s gefunden haben, obwohl der Norbornengehalt der untersuchten Copolymere annähernd gleich war, aber unterschiedliche Aluminoxane als Cokatalysator eingesetzt wurden.¹²⁴ Sie erklärten diese Beobachtung mit den unterschiedlichen Mikrostrukturen der Copolymere.

Andere Arbeiten zeigten, dass COCs mit alternierenden Mikrostrukturen niedrigere T_g s besitzen als COCs mit statistisch verteilten Monomeren⁷⁸ und Norbornenblöcke aufgrund ihrer hohen Steifigkeit im Copolymer die Glasübergangstemperatur erhöhen.¹²⁵ Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass das COC, welches mit dem System tBu-CGC/MAO bei 90°C und $x_N = 0.99$ hergestellt wurde und NN-Diaden besitzt, einen höheren T_g hat, als man von seinem Norbornengehalt her erwarten würde (Abbildung 7-19). Bei einem mit tBu-CGC/MAO hergestellten Copolymer mit einem Norbornengehalt von 42 mol-% liegt der T_g bei 117°C. Für dieses System sind kaum Temperatureinflüsse zu erkennen (Abbildung 7-19). Die lineare Beziehung zwischen T_g und Norbornengehalt gilt hier auch bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, da wie im Abschnitt 7.2.1 erwähnt, die Mikrostruktur sich nicht mit der Polymerisationstemperatur ändert.

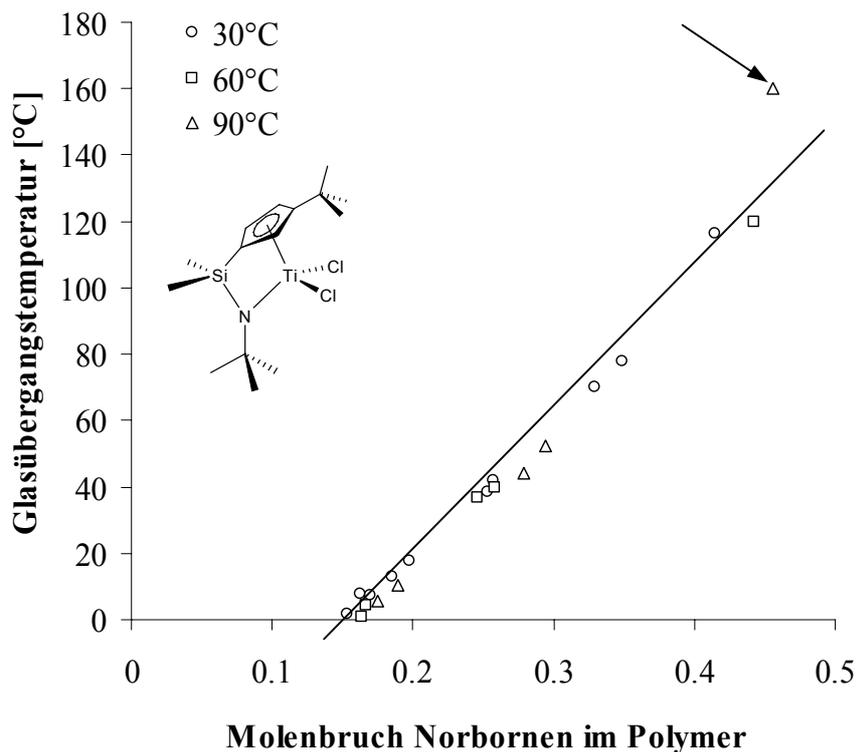


Abbildung 7-19: Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{-TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 30, 60 und 90°C in Toluol. Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer.

Bei den mit $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CGC}/\text{MAO}$ hergestellten Copolymeren ist ebenfalls kaum ein Einfluss der Temperatur auf die Glasübergangstemperatur zu beobachten (Abbildung 7-20). Auch ist die lineare Korrelation zwischen T_g und X_N gut erfüllt. Der höchste T_g liegt hier bei 130°C ($X_N = 0.48$, $T_P = 90^\circ\text{C}$). Das bei 60°C hergestellte Copolymer mit einem Norbornengehalt von 40 mol-% im Polymer besitzt einen Schmelzpunkt von 280°C.

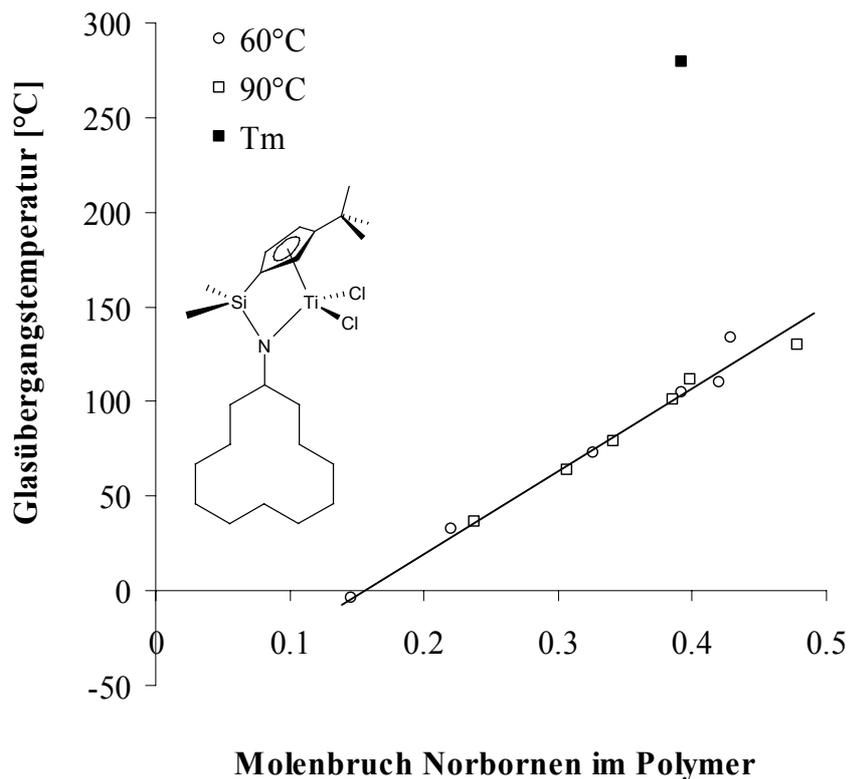


Abbildung 7-20: E/N- Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})\text{-(NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 60 und 90°C. Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer.

Erwartungsgemäß ist die lineare Beziehung zwischen T_g und Norborneneinbau auch bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit dem System Adam-Zr-CGC/MAO gegeben (Abbildung 7-21). Die Steigung der Geraden ist hier aber flacher, d.h. die T_g s sind bei gleichem Norborneneinbau kleiner als bei den mit den anderen constrained-geometry-Katalysatoren hergestellten COCs. Die maximale Glasübergangstemperatur liegt hier nur bei 117°C ($X_N = 0.5$, $T_p = 90^\circ\text{C}$). Dies ist durch die sehr niedrigen Molmassen der mit Adam-Zr-CGC/MAO hergestellten COCs zu erklären. Es ist bekannt, dass die Glasübergangstemperatur von der Molmasse abhängig ist und erst bei hohen Molmassen gegen einen Grenzwert geht.

Aufgrund der Teilkristallinität der COCs sind hier Schmelztemperaturen zu beobachten. Ethen/Norbornen-Copolymere mit niedrigem Norbornengehalt besitzen Schmelzpunkte bei ca. 120°C. Diese stammen von teilkristallinen Polyethenbereichen. Bei höherem Norbornengehalt im Copolymer treten Schmelztemperaturen auf, die auf stereoreguläre und alternierende Ethen/Norbornen-Sequenzen zurückzuführen sind. Bei den hier untersuchten COCs liegen sie unabhängig vom Norbornengehalt bei ca. 230°C.

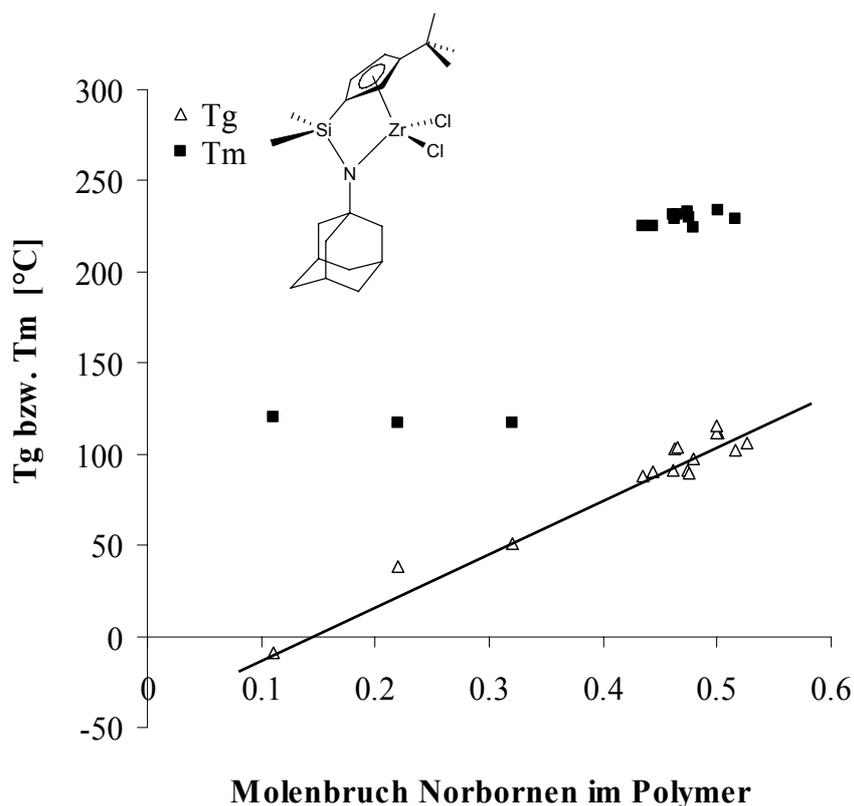


Abbildung 7-21: Ethen/Norbornen Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{-ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 90°C in Toluol. Glasübergangs- und Schmelztemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer.

Dies ist überraschend, da bei den mit Metallocenen hergestellten teilkristallinen COCs die Schmelztemperaturen mit zunehmendem Norbornengehalt steigen. Einen Vergleich der Schmelztemperaturen der Copolymere, welche mit Metallocenen bzw. Adam-Zr-CGC hergestellt wurden, zeigt Abbildung 7-22. Hier ist ebenfalls die Ursache in den niedrigen Molmassen der mit Adam-Zr-CGC hergestellten Copolymere zu finden.

Das mit $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ -CGC hergestellte teilkristalline Copolymer hat aufgrund seiner höheren Molmasse (35000 g/mol) einen Schmelzpunkt von 280°C .

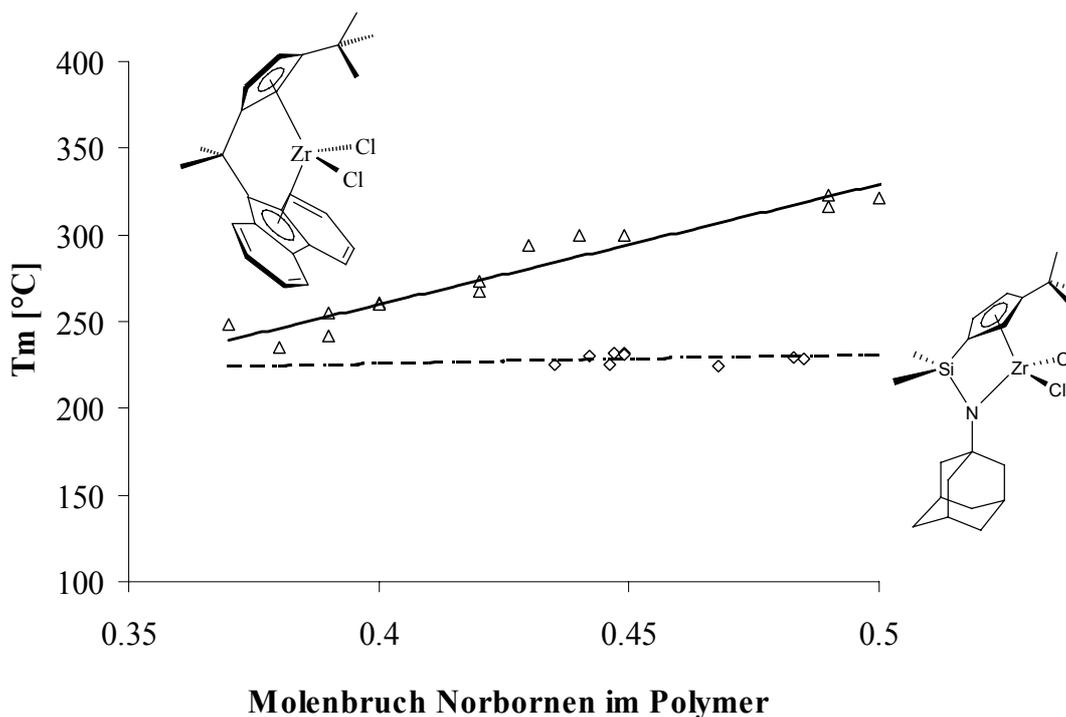


Abbildung 7-22: Schmelztemperaturen der mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer.

7.6 Molmassen

Die Molmassen der mit tBu-CGC/MAO bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten COCs sind in der Tabelle 7-16 aufgelistet. Hier sind zwei Trends zu erkennen. Zum einen nehmen die Molmassen mit steigendem Norbornengehalt im Feed (somit auch im Copolymer) zunächst zu und ab einem Norbornengehalt von $x_N > 0.6$ wieder ab. Bei $T_p = 30^\circ\text{C}$ und $x_N = 0.2$ liegt die viskosimetrische Molmasse bei 200000 g/mol und steigt bis 321000 g/mol bei $x_N = 0.6$. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Polymerisationen bei 60 und 90°C zu beobachten. Zum anderen sind die Molmassen erwartungsgemäß stark temperaturabhängig. Erhöht man die Temperatur jeweils um 30°C, halbiert sich die Molmasse. Bei $x_N = 0.2$ beträgt die Molmasse bei 30°C 200000 g/mol, bei 60°C nur 81000 g/mol und bei 90°C nur noch 45000 g/mol. Bei höheren Norbornengehalten sind die Differenzen zwischen den Polymerisationstemperaturen von 60 und 90°C nicht mehr so gravierend.

Tabelle 7-16: Viskosimetrische Molmassen M_n der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei 30, 60 und 90°C in Toluol hergestellt wurden.

x_N	30°C	60°C	90°C
	M_n [g/mol]	M_n [g/mol]	M_n [g/mol]
0	unlöslich	unlöslich	unlöslich
0.2	200 000	81 000	45 000
0.4	230 000	85 000	48 000
0.6	321 000	95 000	46 000
0.8	259 000	62 000	37 000
0.9	100 000	33 000	22 000
0.95	83 000	23 000	20 000
0.99	76 000	28 000	20 000

Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CGC}/\text{MAO}$ hergestellt wurden, zeigen bei den Molmassen einen ähnlichen Trend wie die mit $t\text{Bu-CGC}/\text{MAO}$ hergestellten COCs (Tabelle 7-17). Mit steigender Temperatur und steigendem Norbornengehalt nimmt die Molmasse ab. Die Molmassen liegen zwischen 22000 und 87000 g/mol. In Tabelle 7-17 sind auch die Molmassen der mit Adam-CGC/MAO hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere aufgelistet. Hier liegen die Molmassen, wie in vorherigen Abschnitten vermutet, deutlich unter 10000 g/mol und verursachen die beobachteten niedrigen Tgs und Schmelzpunkte.

Tabelle 7-17: Viskosimetrische Molmassen M_n der Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CGC}$) bei 60 und 90°C bzw. mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (Adam-Zr-CGC) bei 90°C hergestellt wurden.

x_N	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CGC}$		Adam-Zr-CGC
	60°C	90°C	90°C
	M_n [g/mol]	M_n [g/mol]	M_n [g/mol]
0	unlöslich	unlöslich	unlöslich
0.2	unlöslich	unlöslich	unlöslich
0.4	87000	54000	6000
0.6	65000	43000	5300
0.8	46000	40000	6000
0.9	35000	29000	4000
0.95	23000	22000	4400

7.7 Kinetik und Aktivität

Die Aktivität gibt an, wieviel Polymer pro mol Katalysator und Zeiteinheit (h) gebildet wird. Da die Aktivität nicht konstant ist, wird sie über die Polymerisationszeit gemittelt und ist deshalb schwer zu interpretieren, insbesondere bei sehr kurzen oder langen Polymerisationszeiten. Voraussetzung für den industriellen Einsatz eines Katalysators ist eine möglichst langanhaltende hohe Aktivität und hohe Temperaturstabilität. Hierbei spielen auch Deaktivierungsreaktionen der Katalysatoren eine Rolle.

Bei Copolymerisationen tritt häufig ein sogenannter Comonomer-Effekt auf, eine Aktivitätssteigerung, die auf das Comonomer zurückzuführen ist.^{126,127,128} Hierbei ist die Copolymerisationsaktivität höher als die der Homopolymerisation des Ethens.

Abbildung 7-23 zeigt die Aktivitäten des Katalysators tBu-CGC/MAO für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen bei $T_p = 30, 60$ und 90°C in Toluol.

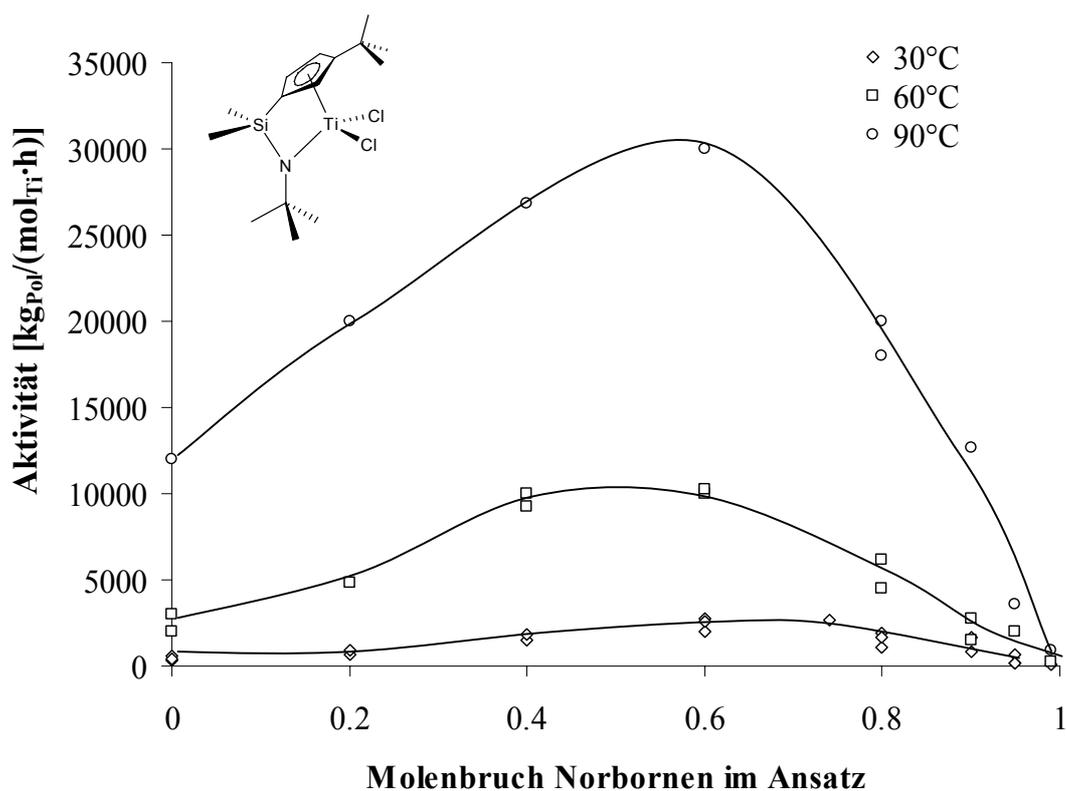


Abbildung 7-23: Aktivitäten der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tert-BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei $30, 60$ und 90°C in Toluol in Abhängigkeit vom Norbornengehalt im Ansatz.

Erwartungsgemäß steigt die Aktivität mit zunehmender Polymerisationstemperatur. Der Katalysator ist bei 60°C bis zu 5 mal und bei 90°C sogar bis zu 15 mal aktiver als bei 30°C. Die höchsten Aktivitäten werden bei einem Norbornengehalt im Ansatz zwischen 0.5 und 0.6 erreicht und zeigen demnach einen positiven Comonomer-Effekt. Bei 30°C liegen die Aktivitäten zwischen 50 und 2800 kg_{Pol}/(mol_{Ti}·h) bei 60°C zwischen 250 und 10000 kg_{Pol}/(mol_{Ti}·h) und bei 90°C zwischen 1000 und 30000 kg_{Pol}/(mol_{Ti}·h).

Ein Aktivitätenvergleich der unterschiedlichen constrained-geometry-Katalysatoren in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 90°C ist in Abbildung 7-24 dargestellt. Die Aktivität des Systems [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/MAO bei 90°C wurde nicht mit aufgetragen, da andernfalls die Aktivitätsverläufe der anderen Systeme nicht zur Geltung kommen, ausserdem wurden die Aktivitäten des Systems tBu-CGC/MAO schon in Abbildung 7-23 dargestellt.

Bei einer Polymerisationstemperatur von 90°C liegen die Aktivitäten des Systems C₁₂H₂₃-CGC/MAO zwischen 30 und 500 kg_{Pol}/(mol_{Ti}·h). Zunächst steigt die Aktivität mit zunehmendem Anteil Norbornen langsam an, um ab $x_N = 0.6$ wieder langsam zu sinken. Deutlich zu erkennen ist beim Aktivitätsverlauf des Katalysatorsystems Adam-Zr-CGC/MAO die zunehmende Aktivität mit steigendem Anteil Norbornen im Feed. Sie erreicht ihr Maximum bei etwa $x_N = 0.8$ (1200 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h)). Erwähnenswert ist, dass die Aktivitäten der Copolymerisationen bei fast allen Molenbruchverhältnissen höher sind als bei der Ethenhomopolymerisation.

Die höhere Aktivität des Adam-Zr-CGC/MAO gegenüber C₁₂H₂₃-CGC/MAO liegt in der schnelleren Deaktivierung des Katalysators C₁₂H₂₃-CGC/MAO bei 90°C begründet.

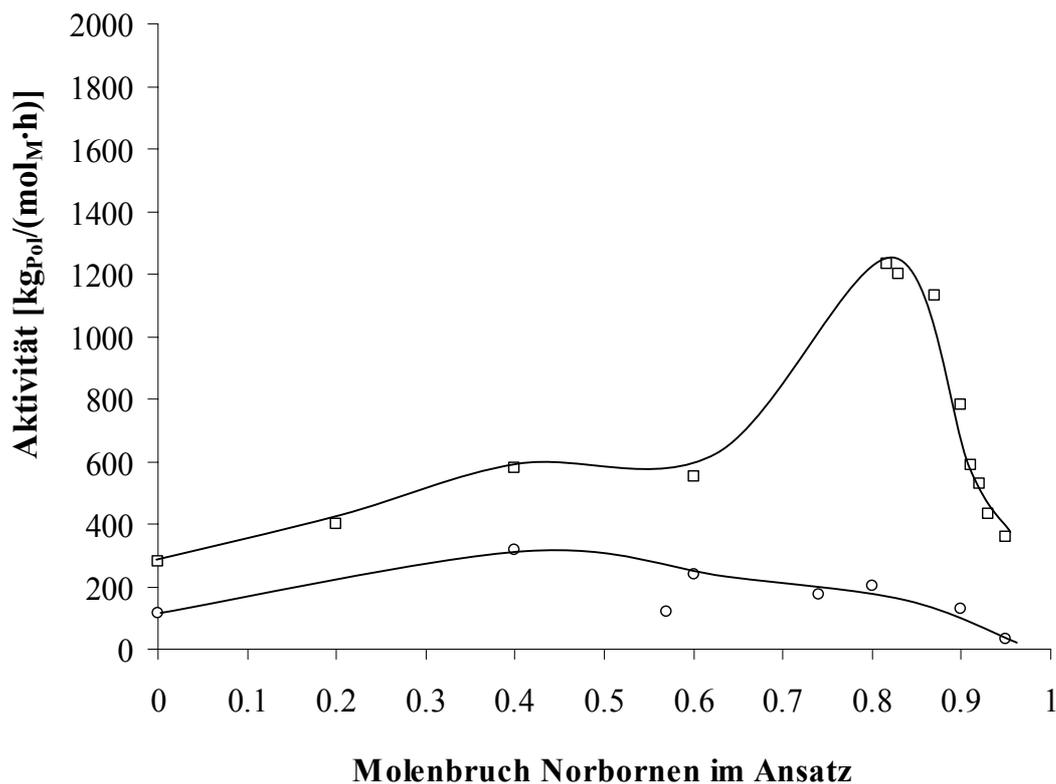


Abbildung 7-24: Aktivitäten der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (○) und $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (□) bei 90°C in Toluol in Abhängigkeit vom Norbornengehalt im Ansatz.

Kinetische Untersuchungen sind wichtig für die Beurteilung eines Katalysators. Diese geben nicht nur Aufschluß darüber welche Aktivität der Katalysator zeigt, sondern auch wie stabil er bei unterschiedlichen Bedingungen ist; d.h. wie schnell die Polymerisation startet oder wie schnell der Katalysator deaktiviert. Wie in Abbildung 7-25 zu erkennen ist, die den Ethenverbrauch bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen darstellt, nimmt die Induktionszeit mit zunehmender Temperatur ab. Der untersuchte Katalysator deaktiviert bei $T_p = 90^\circ\text{C}$ schon nach 5 Minuten. Bei 30 und 60°C werden kaum Deaktivierungen beobachtet. Damit der Ethenverbrauch ungefähr in derselben Größenordnung liegt, wurde bei der Copolymerisation bei 90°C der Ethenverbrauch mit $x_N = 0.95$ dargestellt.

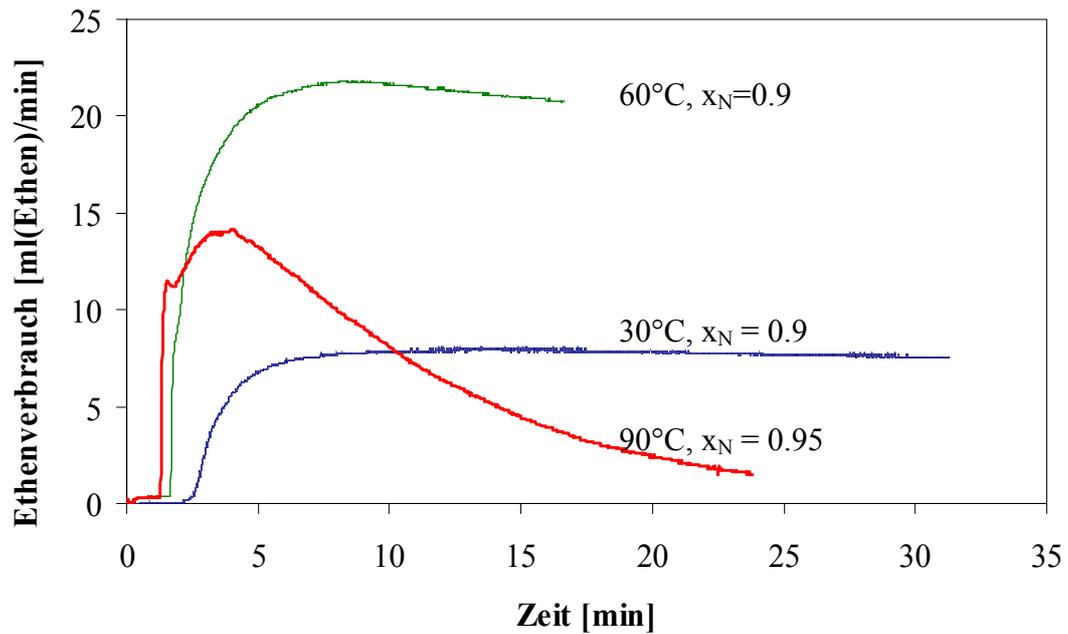


Abbildung 7-25: Ethenverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei $T_p = 60$ und 90°C in Toluol. Der Norbornengehalt im Feed beträgt 90 mol-% bzw. 95 mol-% bei 90°C .

8 Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von Metallocenen

8.1 Lösungsmiteleinflüsse

Aus Kosten- und Umweltgesichtspunkten werden heutzutage im allgemeinen ungern chemische Reaktionen in aromatischen Lösungsmittel durchgeführt. Um diesen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, inwiefern sich die Ethen/Norbornen-Copolymerisation und die Copolymere selber verändern, wenn statt Toluol Methylcyclohexan (MCH) eingesetzt wird. MCH wurde als nicht-aromatisches Lösungsmittel verwendet, da es eine ähnliche Struktur wie Toluol aufweist und Untersuchungen in der Propen/1-Hexen-Copolymerisation¹²⁹ gezeigt haben, dass sich die Einflüsse von MCH und Hexan in der Copolymerisation ähneln.

In Abbildung 8-1 ist eine vereinfachte Darstellung möglicher Gleichgewichtsreaktionen der aktiven Spezies mit Lösungsmitteln in Abwesenheit von Olefinen dargestellt. Hierbei steht L_2 für die Liganden, die am Zr-Zentrum koordinieren und A^- für das schwachkoordinierende Anion (MAO).

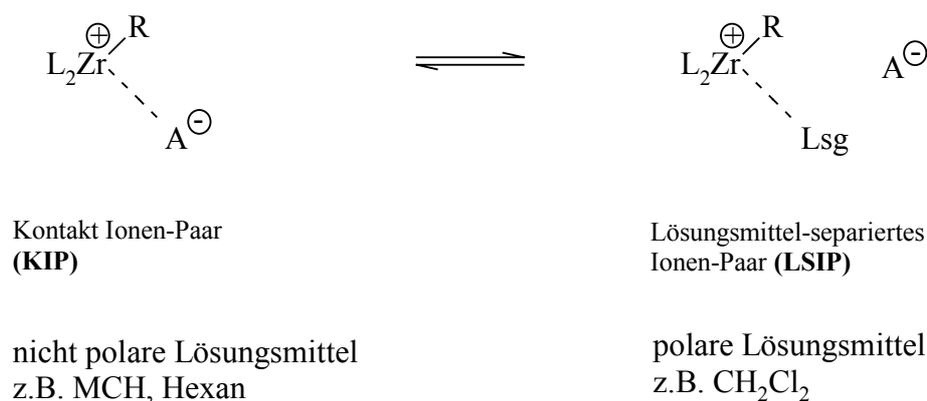


Abbildung 8-1: Vereinfachte Darstellung möglicher Gleichgewichtsreaktionen der aktiven Spezies mit Lösungsmitteln in Abwesenheit von Olefinen.

Bei nicht polarem Lösungsmittel wird das Kontakt-Ionen-Paar (KIP) aufgrund der Interaktion zwischen der aktiven Spezies und dem Anion (z.B. MAO) bevorzugt. Sobald polares Lösungsmittel vorhanden ist, wird das schwachkoordinierende Anion vom Lösungsmittel verdrängt und das Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite des Lösungsmittel-separierten Ionen-Paares (LSIP). Hier befindet sich das Lösungsmittel zwischen dem Kation und dem Anion.

Bei Propen-Polymerisationen, die in Toluol-Methylenchlorid-Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt wurden, konnte ein Einfluß des Lösungsmittels festgestellt werden.^{130,131} Unter Verwendung des C_5 -symmetrischen Katalysatorsystems $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ sank der Anteil der rrrr-Pentaden von 89% in reinem Toluol auf 42% in nahezu reinem CH_2Cl_2 (93.8%), während die Aktivität linear mit dem Volumenanteil Methylenchlorid ansteigt.¹³⁰ Bei der isotaktischen Propen-Polymerisation mit $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2/MAO$ unter gleichen Bedingungen blieb die Stereospezifität des Katalysators jedoch erhalten.¹³² Ähnliches gilt für das isotaktische Katalysatorsystem $[Et(IndH_4)_2]ZrCl_2/Me_3Al/Me_2AlF$.¹³³ Die erhöhte Aktivität wurde mit der Verschiebung des Gleichgewichts von Kontakt-Ionenpaar zum solvatgetrennten Ionen erklärt. Mit Zunahme des Methylenchloridvolumens erhöht sich die Dielektrizität des Lösungsmittel und verschiebt damit das Gleichgewicht auf die Seite der polymerisationsaktiveren getrennten Ionen.

Ob sich die Stereospezifität ändert, hängt von der Symmetrie des Katalysators ab. Der Verlust der Stereospezifität beim Übergang zu polaren Lösungsmittelgemischen wird auf eine Isomerisierung der aktiven kationischen Katalysatorspezies vor der Monomeranlagerung zurückgeführt. Diese Isomerisierung geschieht durch eine Wanderung der wachsenden Polymerkette zu der freien Koordinationsstelle. Ist jedoch das π -Ligandensystem nicht C_5 -symmetrisch wie das $[Me_2C(Cp)(Flu)]$ -System, sondern C_2 -symmetrisch wie bei den isotaktisch arbeitenden Katalysatoren $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ oder $[C_2H_4(IndH_4)_2]ZrCl_2$, so bewirkt die Wanderung der wachsenden Polymerkette keine Isomerisierung der aktiven Spezies $[(Ligand)_2Zr-P]^+$ (P = wachsende Polymerkette) und das neu eintretende Monomer-Molekül koordiniert stets in gleicher chiraler Anordnung.¹³⁰

Lösungsmiteleinflüsse auf Copolymerisationen wurden nur für die Propen/1-Hexen-Copolymerisation untersucht.^{129,134} Sechs verschiedene Lösungsmittel (Heptan, Methylcyclohexan, Toluol, Chlorbenzol, Methylenchlorid und Dichlorbenzol) mit unterschiedlicher Polarität wurden untersucht. Hierbei konnte keine Beziehung zwischen dem

1-Hexeneinbau und der Lösungsmittelpolarität festgestellt werden. Der 1-Hexeneinbau war in allen Lösungsmitteln fast gleich, lediglich bei Toluol war der 1-Hexeneinbau geringer.

Wie schon bei der Propen-Polymerisation hängt auch bei der Copolymerisation die Aktivität nur von der Polarität des Lösungsmittels ab.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich Katalysatoren, die sich in der Einbaurrate und der erzeugten Mikrostruktur der Copolymere unterscheiden, bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol und Methylcyclohexan (MCH) verhalten. Die Dielektrizitäts-konstanten der Lösungsmittel betragen 2.38 für Toluol und 2.02 für MCH. Die verwendeten Katalysatoren sind in Abbildung 8-2 dargestellt. Während das achirale $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ Norbornen sehr gut einbaut und sowohl *rac*- als auch *meso*-Norbornendiaden in gleichen Anteilen produziert, werden beim C_1 -symmetrischen $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ hauptsächlich *meso*-N-Diaden beobachtet. Das C_1 -symmetrische $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hingegen stellt nur alternierende COCs dar und der Norborneneinbau ist geringer als bei den anderen beiden Katalysatoren.

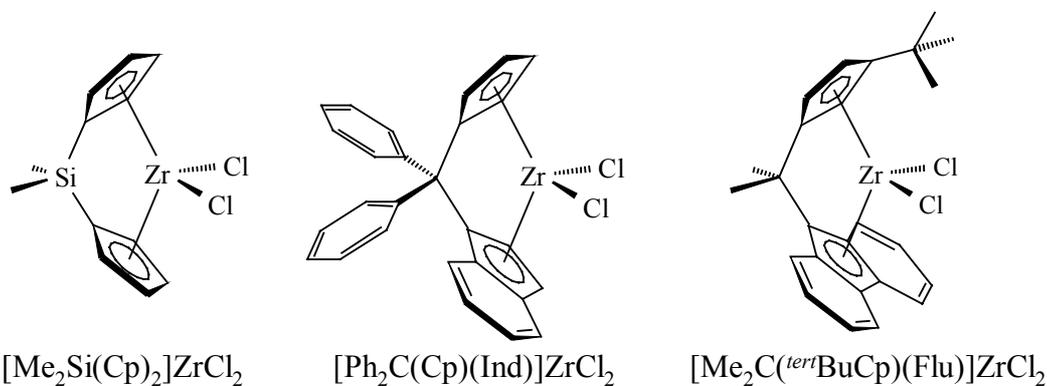


Abbildung 8-2: Verwendete Katalysatoren für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol und Methylcyclohexan.

8.1.1 Aktivitäten

Bei allen drei untersuchten Katalysatoren ist die Aktivität in Toluol höher als in Methylcyclohexan (MCH). Dies war aufgrund der Abhängigkeit der Aktivität von der Polarität des Lösungsmittel zu erwarten. Die höhere Dielektrizitätskonstante des Toluols bevorzugt die Bildung von Lösungsmittel-separierten Ionen-Paaren (LSIP), welche die Insertion des Monomers gegenüber dem Kontakt Ionen-Paar begünstigt. Dies führt zu einer höheren Aktivität in Toluol als in MCH (Abbildungen 8-3 bis 8-5). Eine andere Gemeinsamkeit der drei Katalysatoren besteht darin, dass sich mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz die Aktivitäten der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen in Toluol und MCH angleichen.

Der achirale Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ zeigt von den drei Katalysatoren in Toluol die höchsten Aktivitäten (bis zu $20000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$) der drei untersuchten Katalysatoren in Toluol und zugleich die größte Aktivitätsdifferenzen zwischen der Copolymerisation in Toluol und MCH (Abbildung 8-3). Die Aktivität in Toluol ist bis zu 20 mal höher als in MCH ($x_{\text{N}} = 0.4$). Ausserdem wird weder in Toluol noch in MCH ein Comonomer-Effekt beobachtet.

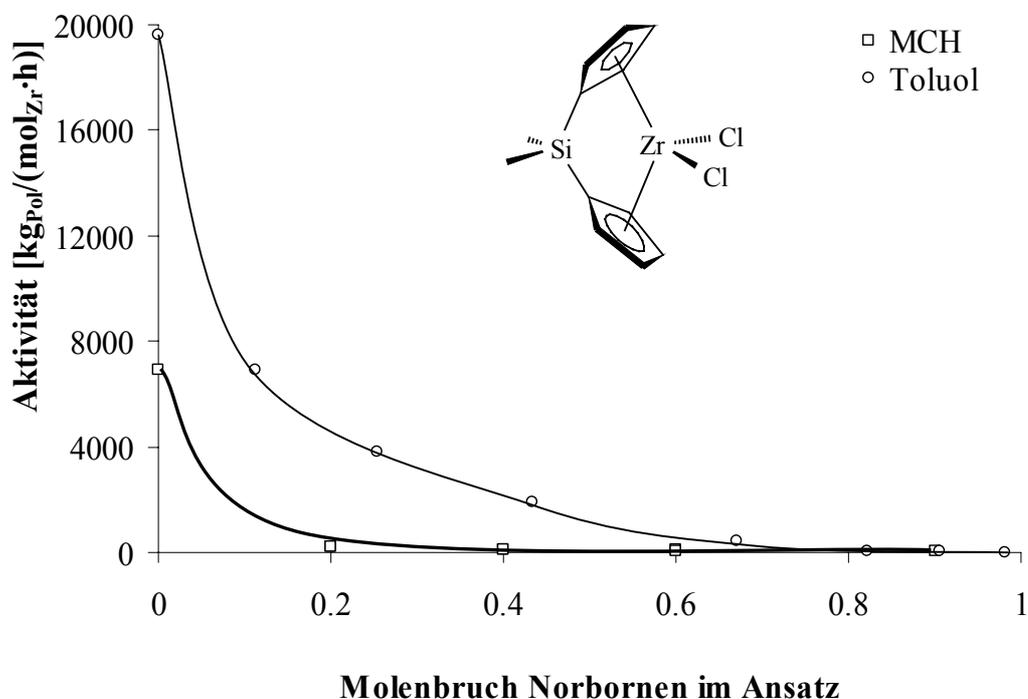


Abbildung 8-3: Aktivität der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bzw. Methylcyclohexan (MCH) bei 30°C .

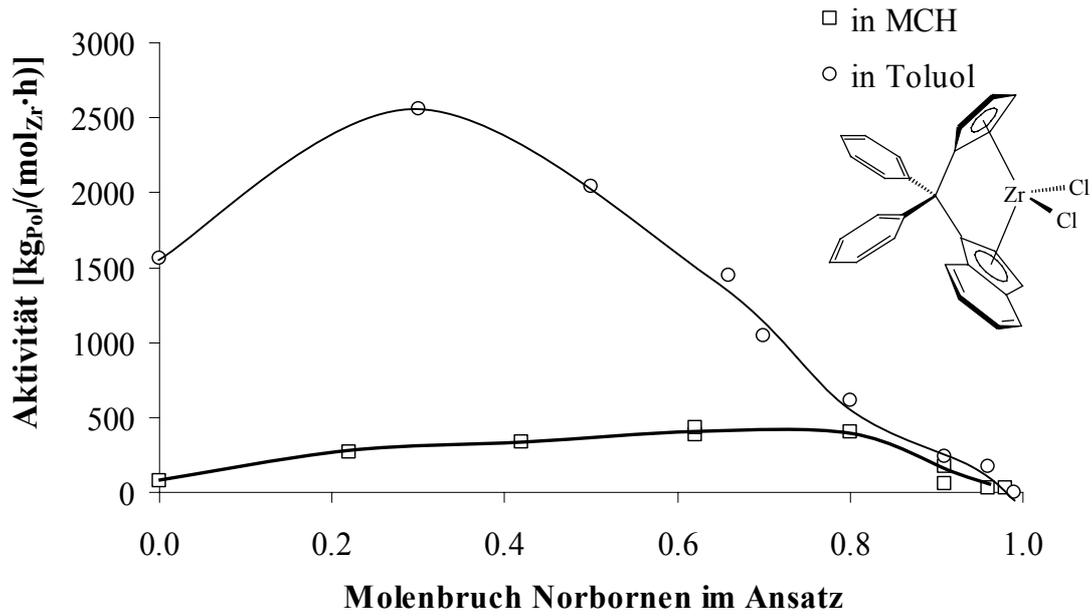


Abbildung 8-4: Aktivität der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bzw. Methylcyclohexan (MCH) bei 30°C .

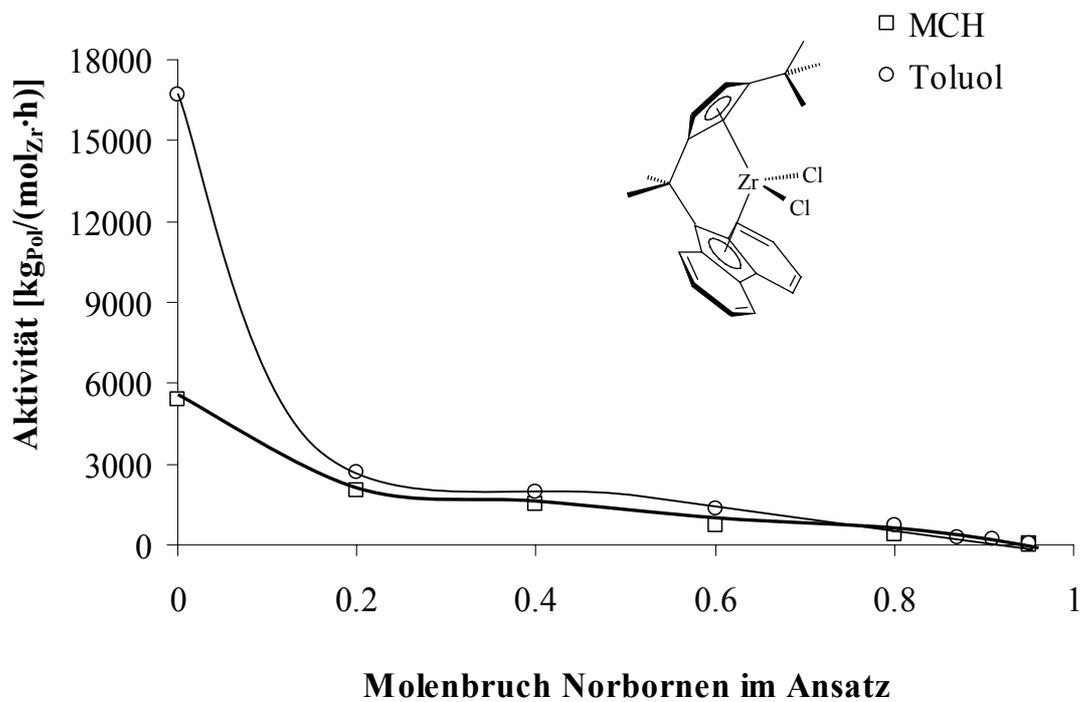


Abbildung 8-5: Aktivität der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tertBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bzw. Methylcyclohexan (MCH) bei 30°C .

Der Katalysator mit der zweithöchsten Aktivität in Toluol (bis 2500 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h)), [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂, weist auch die zweitgrößten Aktivitätsdifferenzen zwischen der Copolymerisation in Toluol und MCH (Abbildung 8-4) auf. Der Comonomer-Effekt ist in beiden Lösungsmitteln vorhanden, wobei die höchste Aktivität in Toluol bei x_N = 0.3 und in MCH bei x_N = 0.8 zu finden ist.

Der Katalysator [Me₂C(^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ zeigt in Toluol und MCH nur geringe Aktivitätsunterschiede, sobald Norbornen vorhanden ist. Während bei der Ethenpolymerisation die Aktivität in Toluol um das dreifache höher ist als in MCH, liegt der Unterschied bei Anwesenheit von Norbornen nur bei ca. 30%. Hier ist ebenfalls in beiden Lösungsmitteln kein Comonomer-Effekt zu erkennen.

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass mit steigender Aktivität des Katalysators in Toluol, die Aktivitätsdifferenz der Copolymerisationen in den beiden Lösungsmitteln zunimmt. Je besser der Katalysator Norbornen einbaut (siehe nächsten Abschnitt), desto größer sind die Aktivitätsunterschiede in den beiden Lösungsmitteln.

8.1.2 Einbauverhalten und Copolymerisationsdiagramme

Für [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂ und [Ph₂(Cp)(Ind)]ZrCl₂ ist, wie in Abbildung 8-6 und Abbildung 8-7 deutlich zu erkennen ist, der Norborneneinbau in MCH wesentlich besser als in Toluol. In MCH können bei gleichem Norbornengehalt im Ansatz bis zu 10 mol-% Norbornen mehr eingebaut werden als in Toluol. Hierbei wird mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz die Differenz größer. Dieses Verhalten wurde ebenso in der Propen/Hexen-Copolymerisation beobachtet.¹³⁴ Eine kürzlich von Forlini et al.¹⁶¹ veröffentlichte Publikation erklärte dieses Einbauverhalten mit der komplexierenden Eigenschaft von Toluol. Hiernach ist Toluol aufgrund seines aromatischen Systems in der Lage am aktiven Zentrum zu koordinieren, wobei die aktive Spezies und das Anion so voneinander getrennt werden, dass keine Wechselwirkungen mehr zwischen den beiden stattfinden. Das zu insertierende Monomer muss demnach das Toluol verdrängen, bevor es am aktiven Zentrum koordinieren kann. Wegen seiner Größe ist das Norbornen bei diesem Wettstreit um das aktive Zentrum gegenüber dem Ethen in Nachteil. Das komplexierende Lösungsmittel Toluol konkurriert mehr mit Norbornen als mit Ethen um das aktive Zentrum. Daher wird in Toluol weniger Norbornen eingebaut als in nicht-komplexierendes Lösungsmittel.

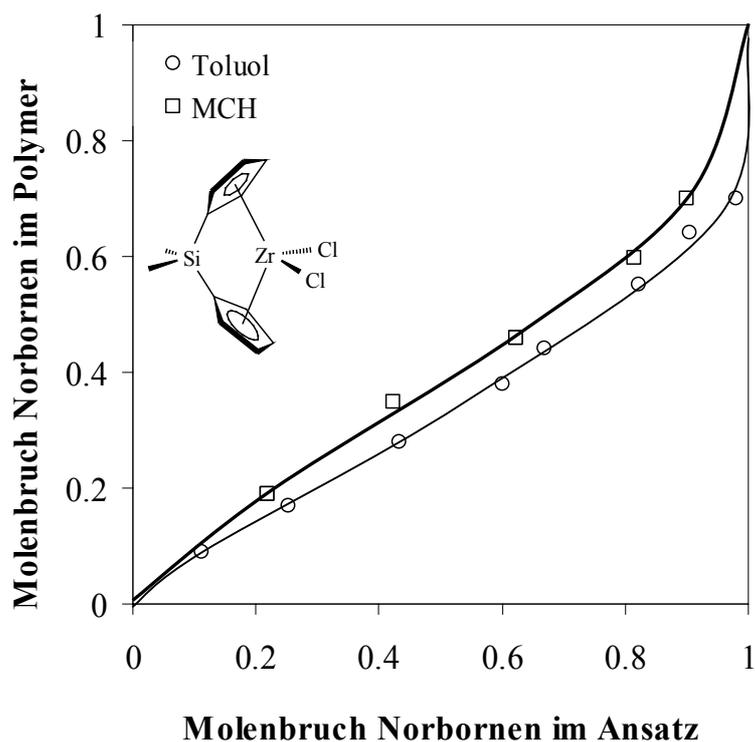


Abbildung 8-6: Norborneneinbau in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Ansatz in Toluol und Methylcyclohexan (MCH) mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C .

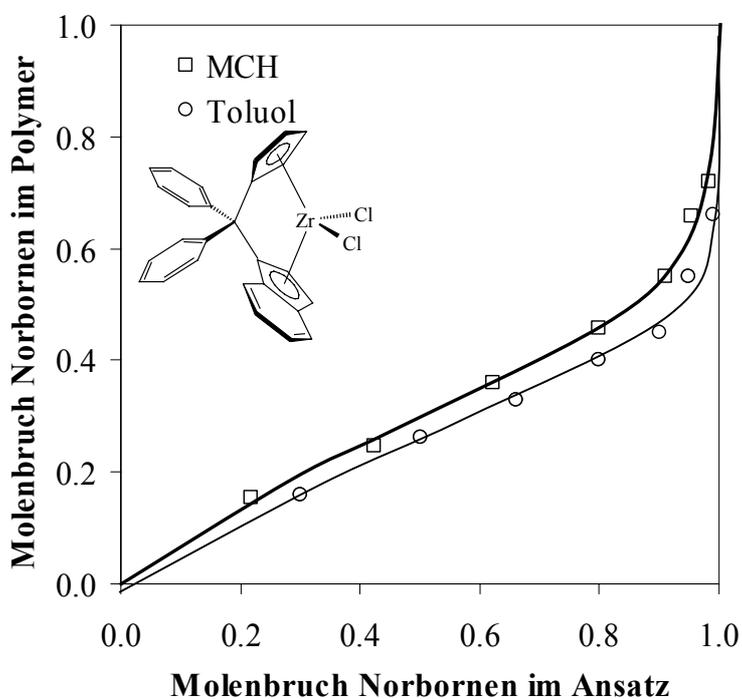


Abbildung 8-7: Norborneneinbau in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Ansatz in Toluol und Methylcyclohexan (MCH) mit dem System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C .

Wie aus Abbildung 8-8 zu entnehmen ist, zeigt der alternierend arbeitende Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH ein ähnliches Norborneneinbauverhalten, ausser bei $x_{\text{N}} = 0.6$. Damit unterscheidet sich dieser Katalysator, wie auch schon bei den Aktivitäten von den anderen.

Durch die sehr sperrige Ligandenstruktur des Katalysators wird der Einbau, sowohl von Ethen als auch von Norbornen, eher von der Ligandenstruktur als vom Lösungsmittel beeinflusst. Dies würde erklären, warum nur geringe Unterschiede im Einbauverhalten in den beiden Lösungsmitteln zu beobachten sind.

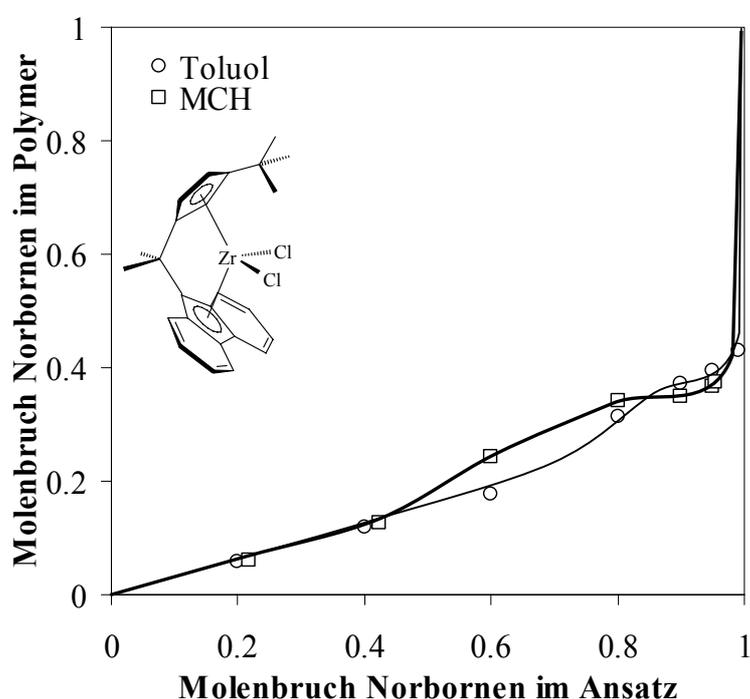


Abbildung 8-8: Norborneneinbau in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Ansatz in Toluol und Methylcyclohexan (MCH) mit dem System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C .

Die Copolymerisationsparameter für das System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in MCH und Toluol bei 30°C sind in Tabelle 8-1 wiedergegeben. Abbildung 8-9 und Abbildung 8-10 zeigen die entsprechenden Copolymerisationsdiagramme und -modelle.

Die E/N-Copolymerisation mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol werden gut durch das Markov Modell 2.Ordnung beschrieben (Abbildung 8-9). Dient hingegen MCH als Lösungsmittel, ist es schwierig zu unterscheiden, welches Copolymerisationsmodell besser geeignet ist (Abbildung 8-10).

Tabelle 8-1: Copolymerisationsparameter nach Markov 1.Ordnung (MK1) und 2.Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH bei 30°C.

	Toluol		MCH	
MK1	$r_E = 1.15$	$r_N = 0.042$	$r_E = 0.92$	$r_N = 0.17$
MK2	$r_{EE} = 2.44$ $r_{EN} = 0.28$	$r_{NE} = 1.38$ $r_{NN} = 0.012$	$r_{EE} = 0.34$ $r_{EN} = 0.051$	$r_{NE} = 1.48$ $r_{NN} = 0.34$

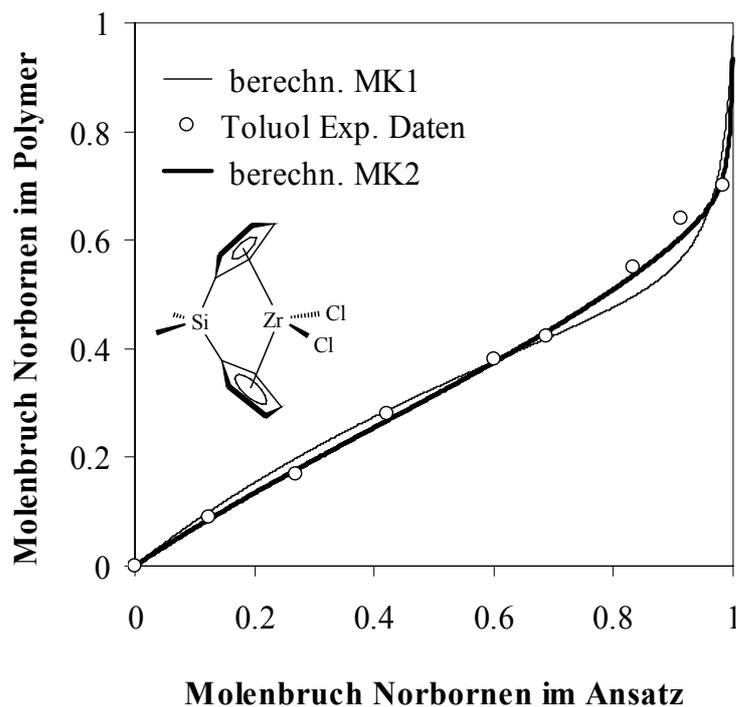


Abbildung 8-9: Copolymerisationsdiagramm der E/N-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

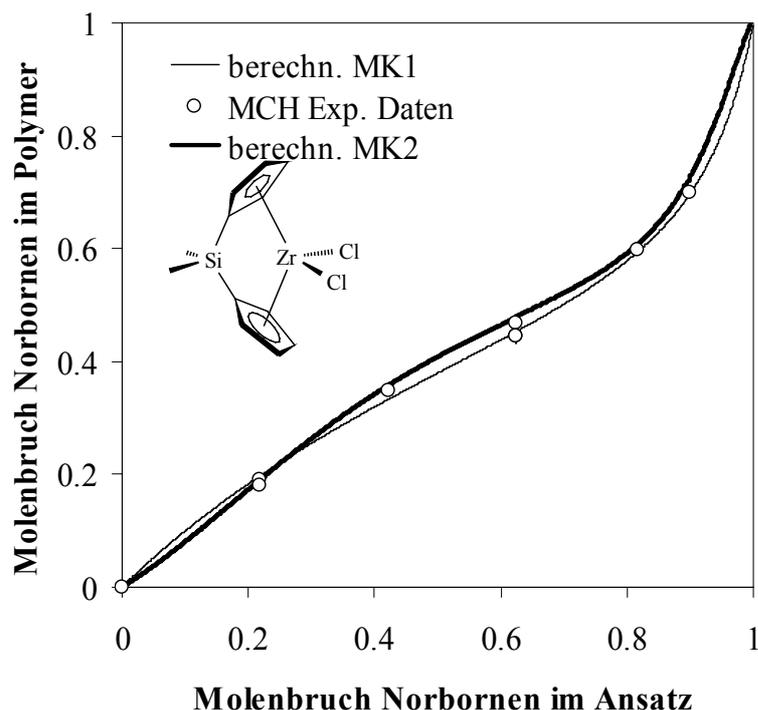


Abbildung 8-10: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in MCH bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

Ähnliches ist für die E/N-Copolymerisation bei 30°C mit dem System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH zu beobachten. In Toluol wird die Copolymerisation etwas besser durch das Markov Modell 2.Ordnung beschrieben (Abbildung 8-11), während in MCH wieder keine Unterscheidung möglich ist. Die Copolymerisationsparameter und –diagramme sind in Tabelle 8-2, Abbildung 8-11 und Abbildung 8-12 dargestellt.

Tabelle 8-2: Copolymerisationsparameter nach Markov 1.Ordnung (MK1) und 2.Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH bei 30°C .

	Toluol		MCH	
MK1	$r_E = 2.00$	$r_N = 0.01$	$r_E = 1.40$	$r_N = 0.04$
MK2	$r_{EE} = 5.30$ $r_{EN} = 0.041$	$r_{NE} = 1.47$ $r_{NN} = 0.0031$	$r_{EE} = 2.49$ $r_{EN} = 0.071$	$r_{NE} = 1.16$ $r_{NN} = 0.025$

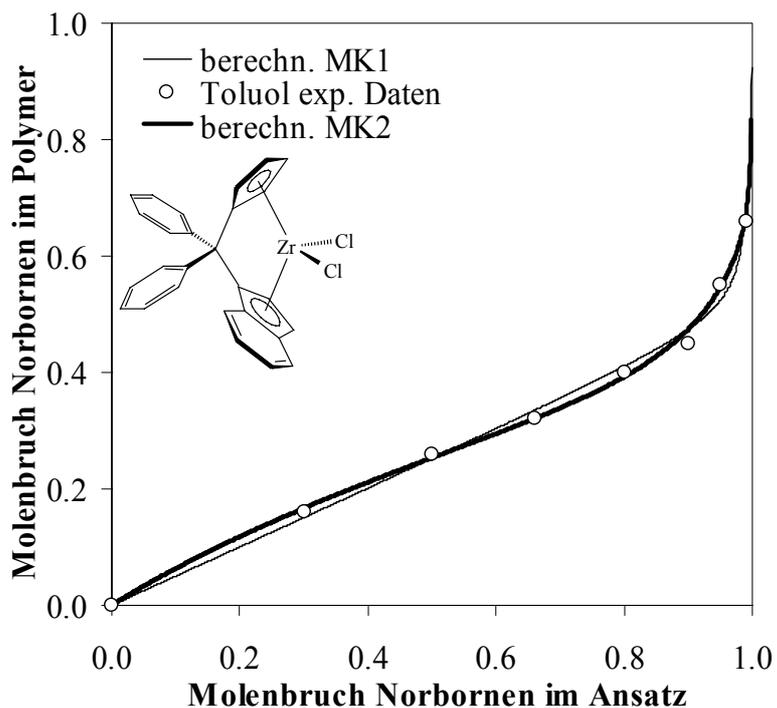


Abbildung 8-11: Copolymerisationsdiagramm der E/N-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

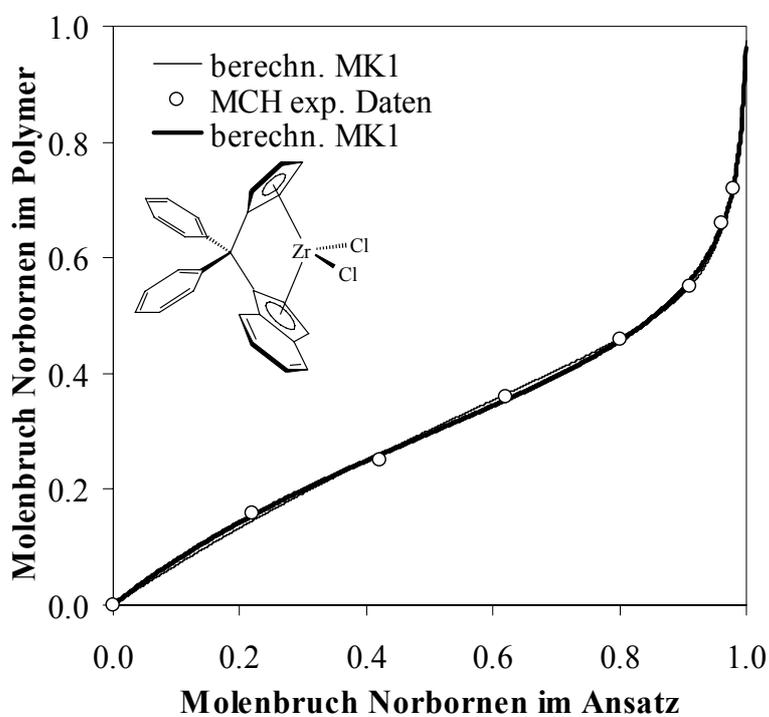


Abbildung 8-12: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in MCH bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

Für das System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C gleicht das Markov Modell 2. Ordnung dem Markov Modell 1. Ordnung sowohl bei der Copolymerisation in Toluol als auch in MCH. Die Copolymerisationsparameter und –diagramme sind in Tabelle 8-3, Abbildung 8-13 und Abbildung 8-14 dargestellt.

Tabelle 8-3: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung (MK1) und 2. Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in MCH und Toluol bei 30°C .

	Toluol		MCH	
MK1	$r_E = 5.52$	$r_N \approx 0$	$r_E = 4.02$	$r_N \approx 0$
MK2	$r_{EE} = 5.52$ $r_{EN} \approx 0$	$r_{NE} = 5.52$ $r_{NN} \approx 0$	$r_{EE} = 4.02$ $r_{EN} \approx 0$	$r_{NE} = 4.02$ $r_{NN} \approx 0$

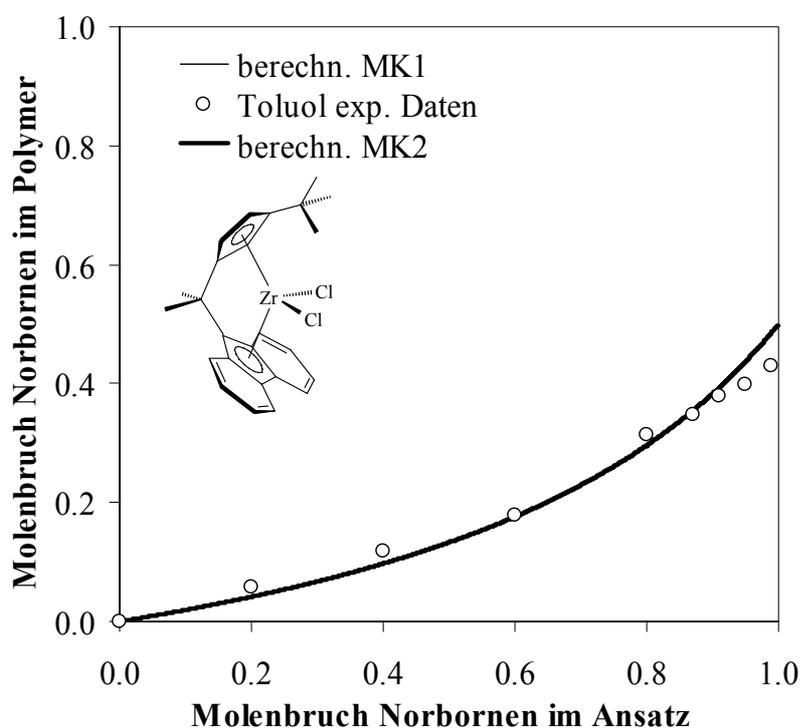


Abbildung 8-13: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

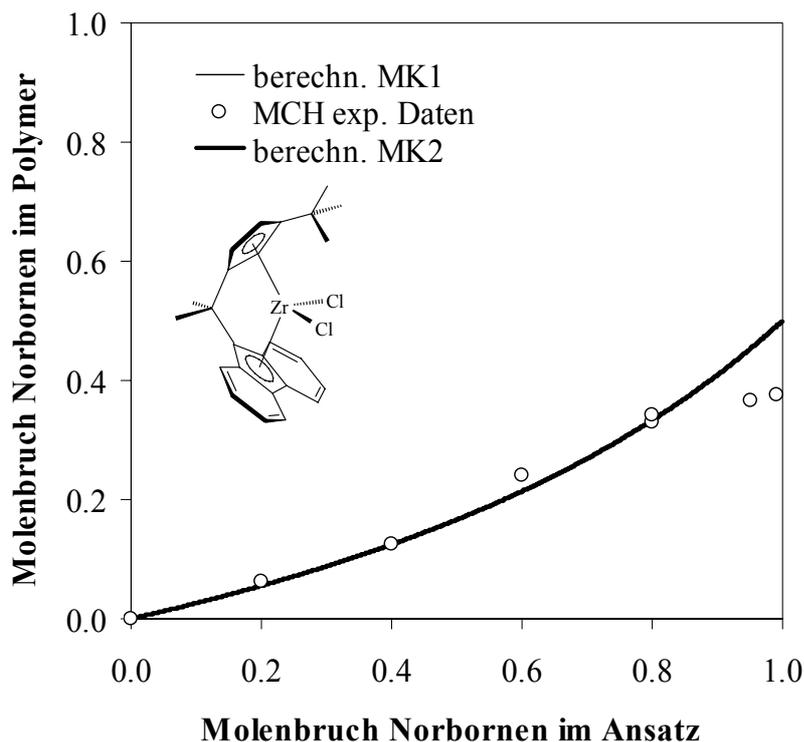


Abbildung 8-14: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in MCH bei 30°C und die berechneten Markov Modelle MK1 und MK2.

Wieder hat das verwendete Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, bezüglich der Copolymerisationsparameter. Beulich⁸⁶ konnte ebenfalls für diesen Katalysator bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol keine Unterscheide zwischen den beiden Markov Modellen finden. Sie fand jedoch aufgrund der Vergleiche von den experimentellen Verteilungen der Tetraden ENEN und EENE mit den unterschiedlichen Modellen, dass die Copolymerisation über einen alternierenden Mechanismus auf beiden Seiten des Katalysators verläuft (TSAM). In dieser Arbeit können jedoch nur die Copolymerisationsparameter von MK1 und MK2 wiedergegeben werden.

8.1.3 Mikrostruktur

Die Eigenschaften der Ethen/Norbornen-Copolymer sind nicht nur vom Norbornengehalt, sondern auch von der Mikrostruktur abhängig. Daher ist es wichtig die Mikrostruktur zu bestimmen und zu vergleichen. Im nachfolgenden werden Copolymere mit ähnlichen

Norbornengehalten, aber in unterschiedlichen Lösungsmittel hergestellt, verglichen. Dies ist sinnvoller als die in der Literatur^{129,134} beschriebene Methode, welche Copolymere vergleicht, die bei gleichen Ansätzen durchgeführt wurden. Die dort untersuchten in Hexan hergestellten Copolymere wiesen mehr Blockstrukturen auf, als diejenigen, die in Toluol hergestellt wurden. Dies war zu erwarten, da bekannt war, dass in Hexan mehr Comonomer eingebaut wird als in Toluol.

In Abbildung 8-15 sind die ¹³C-NMR-Spektren der mit [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol und MCH hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymer vergleichend dargestellt. Aus den Spektren ist zu entnehmen, dass sich die Mikrostruktur der Copolymere kaum unterscheidet. Die Copolymere sind ataktisch und besitzen gleiche Anteile an *meso*- und *rac*-NN-Diaden. Bei einem Norbornengehalt von ca. 18 mol-% bestehen ca. 4 % der Strukturen aus Blöcken. Die einzigen Unterschiede in den Spektren der Copolymere liegen im Bereich zwischen 10 und 28 ppm. Bei dem in MCH hergestellten Copolymer treten in diesem Bereich Signale auf (Abbildung 8-15b). Dies sind Endgruppensignale, die aufgrund der niedrigen Molmassen erscheinen. Sie liegen daher nicht in der unterschiedlichen Mikrostruktur begründet.

Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von Forlini et al.¹⁶¹ Sie fanden für die Propen/Hexen-Copolymerisation mit unterschiedlichen Lösungsmitteln ebenfalls keine Stereo- und Regiounterschiede in der Mikrostruktur der Copolymere.

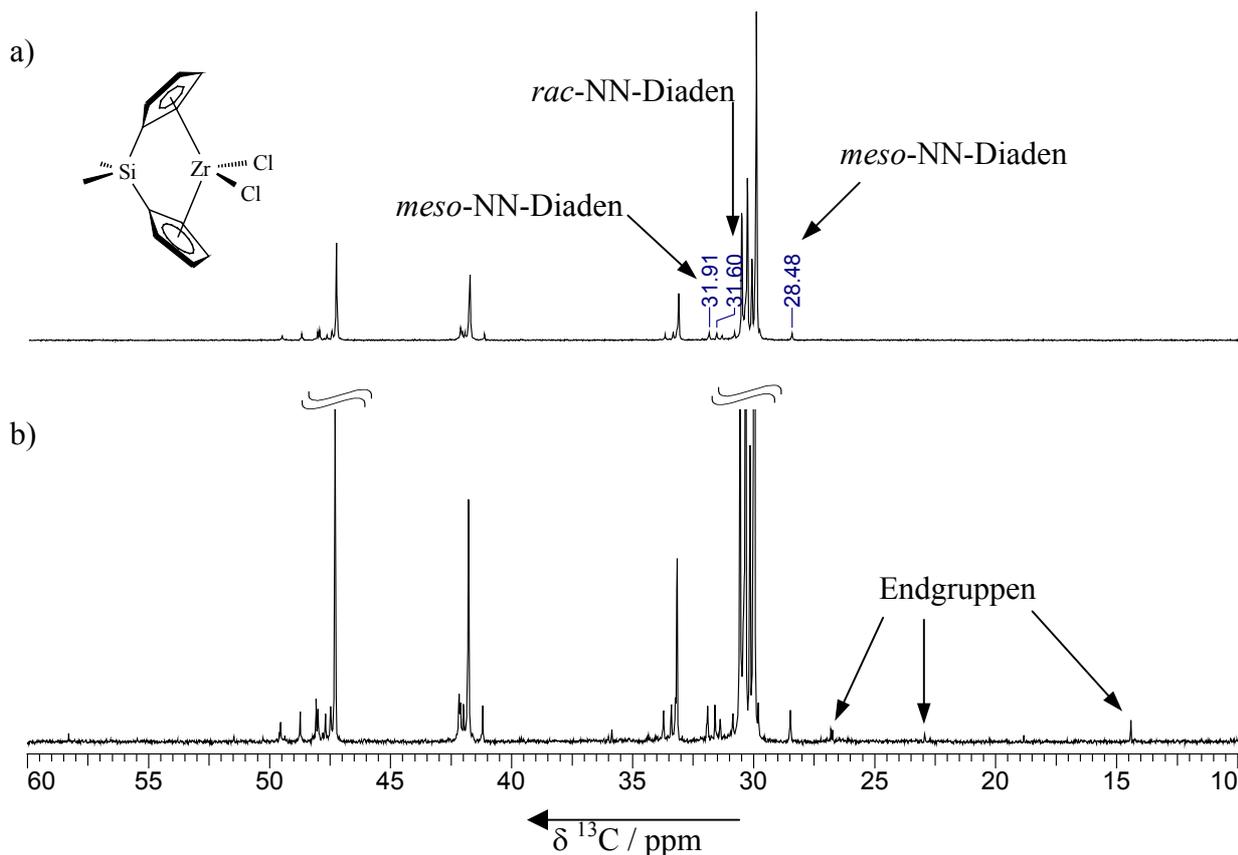


Abbildung 8-15: ^{13}C -NMR-Spektren der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in a) Toluol ($X_{\text{N}} = 0.17$) und b) Methylcyclohexan ($X_{\text{N}} = 0.18$) hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere.

Vergleichend sind die ^{13}C -NMR-Spektren der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol ($X_{\text{N}} = 0.45$) und Methylcyclohexan ($X_{\text{N}} = 0.46$) hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere in Abbildung 8-16 dargestellt. Hier ist wieder deutlich zu erkennen, daß die Mikrostrukturen sich kaum unterscheiden. Während bei den alternierenden Strukturen überwiegend isotaktische Sequenzen auftreten, beträgt das Verhältnis der *rac*/*meso*-NN-Diaden ca. 30/70. Der Anteil an *meso*-Diaden an der Gesamtstruktur beträgt ca. 15%, dabei sind die Norbornentriaden nicht eingerechnet. Die Triaden tauchen in den Bereichen zwischen 35 und 40 ppm, sowie über 50 ppm auf. Das Spektrum des in MCH hergestellten Copolymers weist ebenfalls Signale in dem Bereich zwischen 10 und 28 ppm auf, die auf Endgruppen basieren.

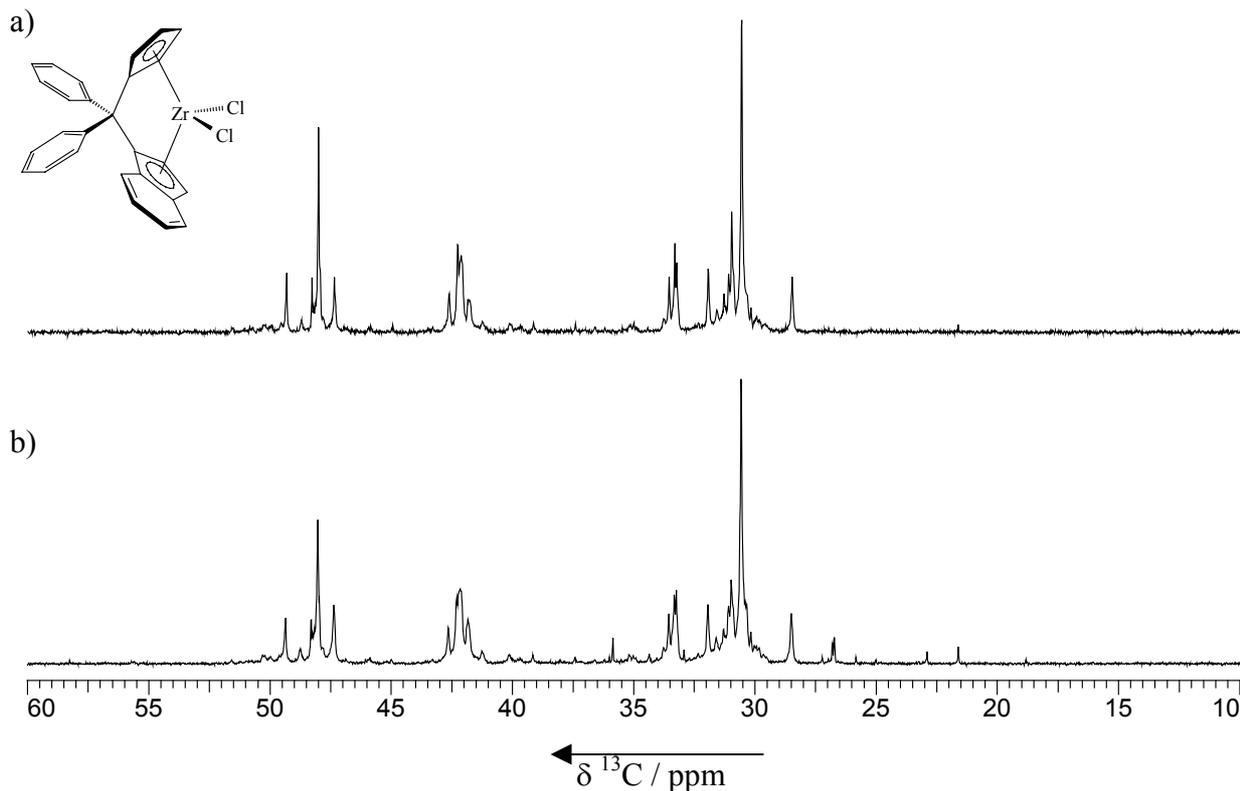


Abbildung 8-16: ^{13}C -NMR-Spektren der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in a) Toluol ($X_{\text{N}} = 0.45$) und b) Methylcyclohexan ($X_{\text{N}} = 0.46$) hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere.

Bisher konnte kaum einen Einfluss des Lösungsmittels auf die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ gefunden werden. Dies ändert sich auch nicht bei der Mikrostruktur, wie Abbildung 8-17 zu entnehmen ist. Die Mikrostruktur ist isotaktisch alternierend und es werden bei Norborneneinbauraten von 35 mol-% keine Norbornen-Diaden beobachtet. Deshalb wurde hier das Verhältnis der alternierenden Sequenzen zu isolierten Norborneneinheit verglichen. Hiernach liegt bei beiden Copolymeren der isotaktisch alternierende Anteil bei 68% und der isolierte bei 32%.

Aufgrund der hohen Molmasse, auch bei den Copolymeren, die in MCH hergestellt wurden, sind keine Endgruppensignale zu beobachten.

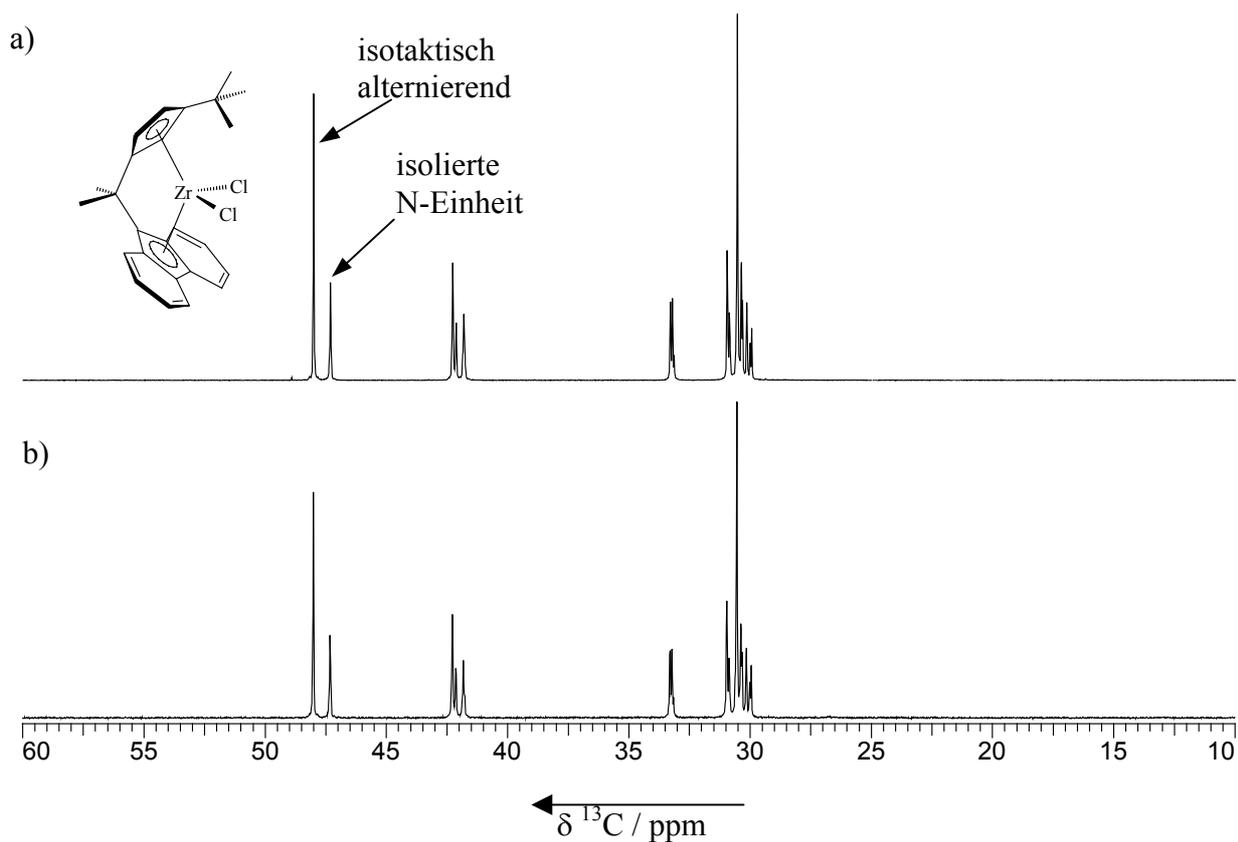


Abbildung 8-17: ^{13}C -NMR-Spektren der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in a) Toluol ($X_{\text{N}} = 0.35$) und b) Methylcyclohexan ($X_{\text{N}} = 0.34$) hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren.

Für keinen der drei untersuchten Katalysatoren wurden Unterschiede in der Stereoregularität der Copolymeren gefunden. Dies war auch nicht zu erwarten, da für die Propen/Hexen-Copolymerisation ebenfalls keine Unterschiede in der Stereoregularität der Copolymeren zu beobachten war.¹³⁴

8.1.4 Molmassen

Die Molmassen der Copolymere wurden mittels Viskosimetrie in Dekalin bei 135°C bestimmt. Da für Ethen/Norbornen-Copolymere keine Mark-Houwink-Konstanten bekannt sind, wurden die Konstanten für Polyethen eingesetzt. Die Werte der so ermittelten Molmassen stellen daher keine Absolutwerte dar, sondern geben an, welche Werte Polyethene mit gleichen hydrodynamischen Volumina hätten.

Die Molmassen der mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol hergestellten Copolymere nehmen mit steigendem Norbornengehalt ab. Bei Verwendung des Lösungsmittels MCH ist hingegen kaum ein Trend zu beobachten (Abbildung 8-18). Während die Molmassen der in Toluol hergestellten Copolymeren zwischen 14000 und 60000 g/mol liegen, besitzen die in MCH hergestellten Copolymeren Molmassen zwischen 7000 und 14000 g/mol. Die Molmasse von Polyethen konnte hierbei wegen ihrer Unlöslichkeit viskosimetrisch nicht bestimmt werden.

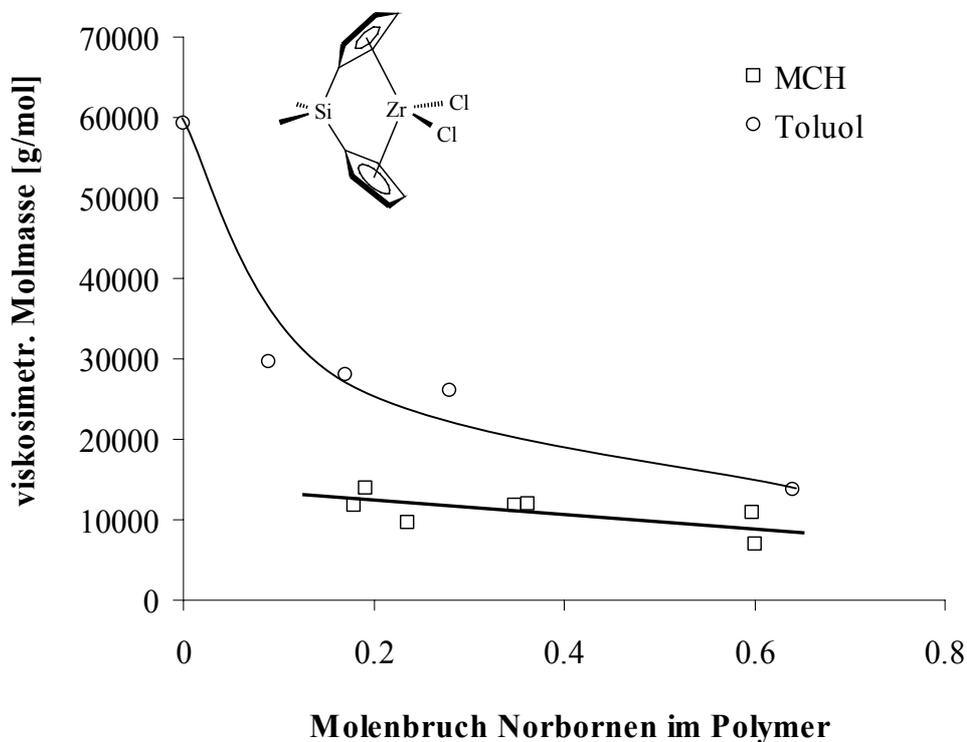


Abbildung 8-18: Abhängigkeit der Molmassen vom Norborneneinbau. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol und MCH.

In Abbildung 8-19 ist der Verlauf der Molmassen in Abhängigkeit des Norborneneinbaus für das System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ dargestellt. Zunächst sinken die Molmassen leicht ab, dann steigen sie stark an, um anschließend bei $X_N > 0.4$ wieder zu sinken. Um $X_N = 0.4$ sind die Molmassen am höchsten (für Toluol 35000 g/mol bzw. 23000 für MCH). Diese Trends gelten sowohl für die Copolymere, die in Toluol, als auch in MCH hergestellt wurden, wobei hier ebenfalls die in MCH hergestellten Copolymeren etwas niedrigere Molmassen besitzen. Die Molmassen liegen in den Bereichen zwischen 9000 und 35000 g/mol. Das leichte Absinken der Molmassen bei niedrigem Norbornengehalt könnte durch die Anwendung der übernommenen Mark-Houwink-Konstanten verursacht worden sein.

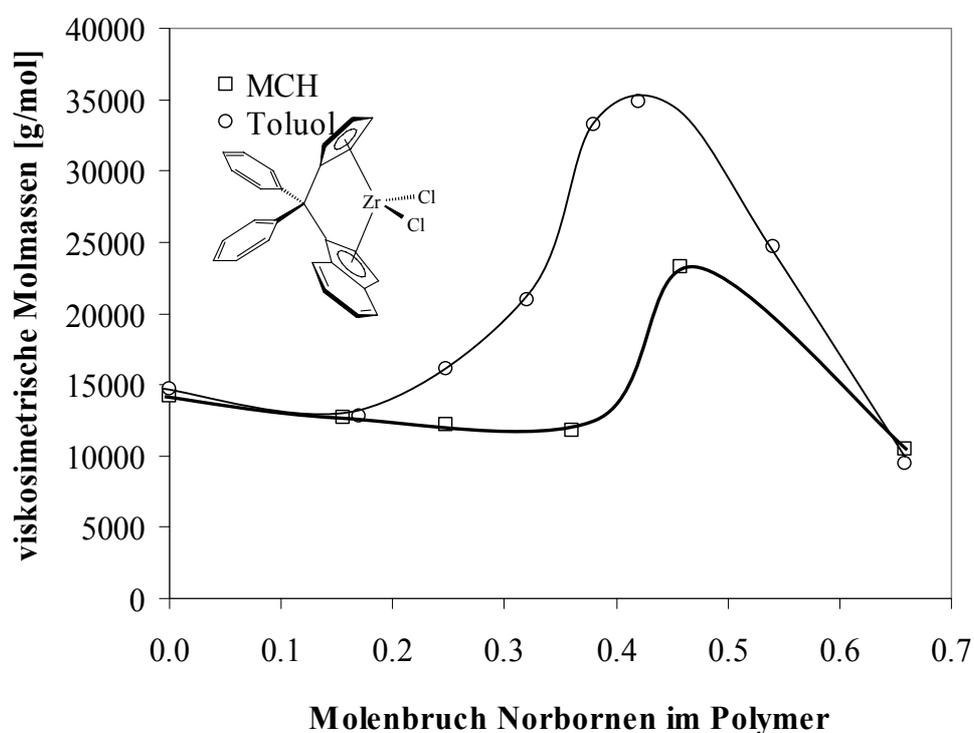


Abbildung 8-19: Abhängigkeit der Molmassen vom Norborneneinbau. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol und MCH.

Die Molmassen der mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere sind sehr hoch. Sie sind in Abbildung 8-20 dargestellt. Hier werden Molmassen bis 400000 g/mol erreicht. In beiden Lösungsmitteln sinken die Molmassen mit zunehmendem Norbornengehalt, wobei die niedrigsten Molmassen im Bereich von 30000 g/mol liegen. Der

leichte Anstieg der Molmassen bei X_N um 0.3 könnte wieder an den übernommenen Mark-Houwink-Konstanten liegen.

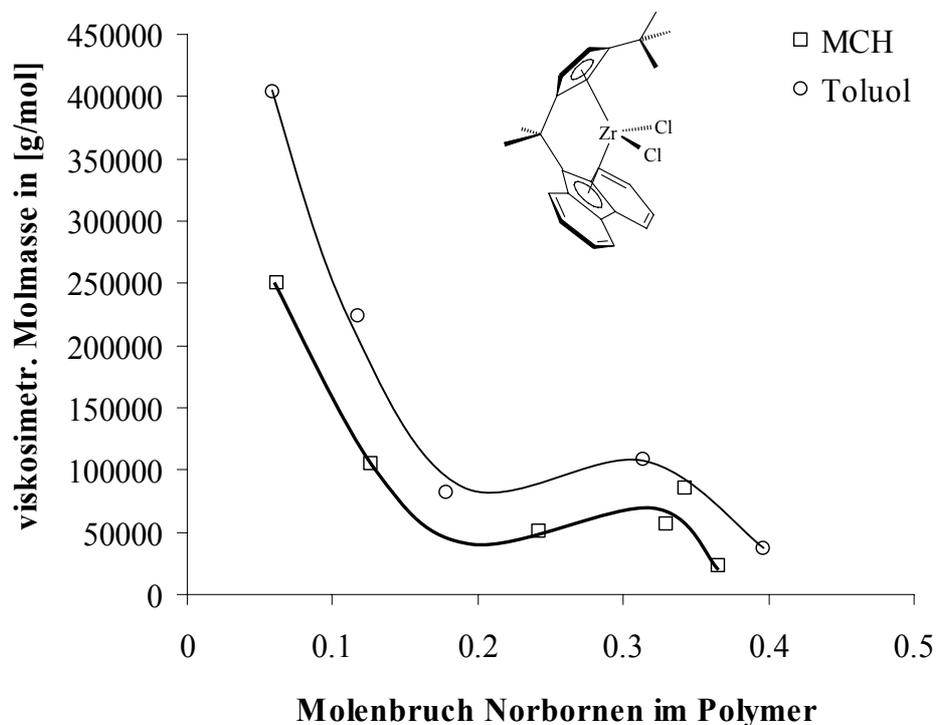


Abbildung 8-20: Abhängigkeit der Molmassen vom Norborneneinbau. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol und MCH.

Der Verlauf der Molmassen in Abhängigkeit des Norborneneinbaus ist für Copolymere, welche in Toluol und MCH hergestellt wurden, ähnlich.

Ein Trend ist jedoch deutlich erkennbar. In Toluol hergestellte Copolymere besitzen höhere Molmassen als jene, die in MCH synthetisiert wurden.

Die Ursache liegt in der langsameren Insertionsgeschwindigkeiten der Monomere in MCH aufgrund der Bildung von Kontakt Ionen-Paaren. Da die Geschwindigkeiten der Abbruchsreaktionen nicht vom Lösungsmittel abhängig sind, ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Abbruchsreaktionen zu Insertionsreaktionen in MCH größer als in Toluol und somit eine Ursache für die Reduzierung der Molmasse in MCH.

8.1.5 Glasübergangstemperaturen

Wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt, hängt die Glasübergangstemperatur nicht nur vom Norbornengehalt, sondern auch von der Mikrostruktur des Copolymers ab. Abhängig vom Polymer können ebenso unterhalb einer bestimmten Molmasse die Tgs aufgrund vermehrter Kettenenden, die sich eher bewegen als der Rest der Kette, sinken.

Im Abschnitt 8.1.3 konnte gezeigt werden, dass die in MCH und Toluol hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere die gleiche Mikrostruktur besitzen. Demzufolge sollten alle Copolymere, die mit demselben Katalysator jedoch in unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden, bei gleichem Norbornengehalt im Polymer dieselben Tgs zeigen. In Abbildung 8-21 ist diese lineare Beziehung zwischen Tg und Norbornengehalt für das System $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wiedergegeben. Die niedrigeren Molmassen der in MCH hergestellten Copolymere scheinen die Tgs nicht zu beeinflussen. Der höchste Tg liegt bei 163°C , wobei das Copolymer 60 mol-% Norbornen enthält. Der Tg für das Copolymer mit 70 mol-% Norbornen konnte nicht detektiert werden. Trotz der hohen Norborneneinbauten sind die Glasübergangstemperaturen für dieses System im Vergleich zu dem System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{-ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Abbildung 8-22) niedrig. Hier werden Tgs bis 225°C erreicht (in MCH, $X_N = 0.66$). Die niedrigen Molmassen können hier nicht der Grund sein, da die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellten Copolymeren etwas höhere Molmassen besitzen als die Copolymeren, die mit dem System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurden.

Eine mögliche Erklärung sind die unterschiedlichen Mikrostrukturen. Während $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{-ZrCl}_2/\text{MAO}$ ataktische Ethen/Norbornen-Copolymere erzeugt, sind die mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere überwiegend isotaktisch alternierend bzw. die Norbornenblöcke überwiegend *meso*-verknüpft.

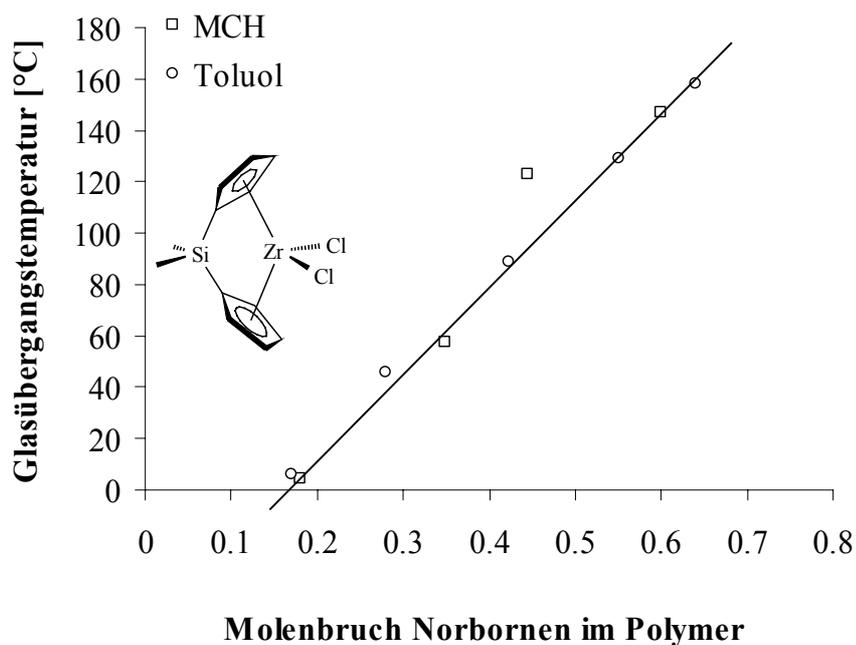


Abbildung 8-21: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH bei 30°C .

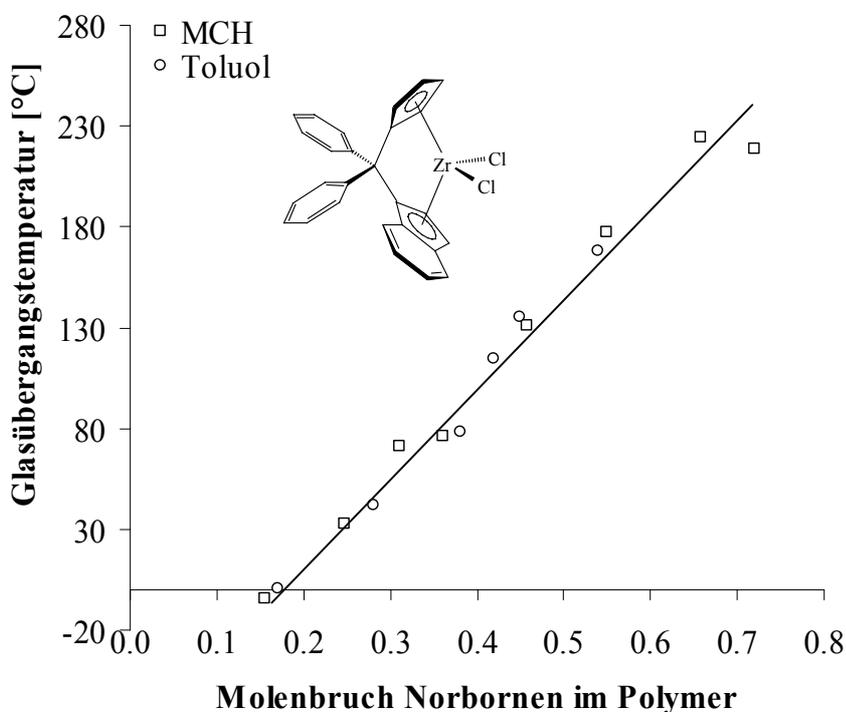


Abbildung 8-22: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH bei 30°C .

Erwartungsgemäß sind die Tgs der mit dem System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere unabhängig von verwendetem Lösungsmittel (Abbildung 8-23). Es werden Tgs bis 106°C erreicht. Trotz der hohen Molmassen sind die Tgs hier bei gleichem Norbornengehalt im Polymer niedriger als bei den mit $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymeren. Wie schon in Abschnitt 7.5 erwähnt, besitzen alternierende Ethen/Norbornen-Copolymere niedrigere Tgs als statistisch verteilte. Dieser Effekt scheint den Molmasseneinfluss zu überkompensieren.

Mit Hilfe der Glasübergangstemperatur konnte die maximale Einbaurrate errechnet werden, da die Bestimmung mit ^{13}C -NMR bei unlöslichen Copolymer nicht möglich ist.

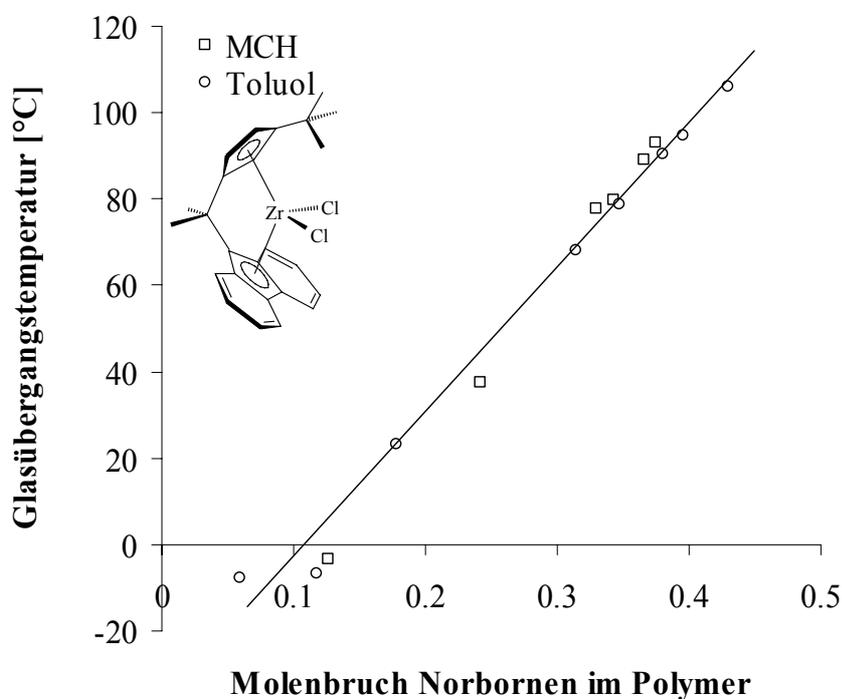


Abbildung 8-23: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer. Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol und MCH bei 30°C .

8.2 Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Das C_S -symmetrische Katalysatorsystem $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurde aufgrund theoretischer Arbeiten von Corradini und Cavallo¹³⁵ sowie von Arndt-Rosenau¹¹⁶ für die syndiotaktische Propenpolymerisation synthetisiert.¹³⁶ Die mit diesem Katalysator synthetisierten Polypropene zeigen in der Tat sehr hohe Syndiotaxien bis zu einem Anteil von 96% der rrrr-Pentade bei 15°C Polymerisationstemperatur.¹³⁷ In dieser Arbeit soll dieser Katalysator erstmalig für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation detailliert untersucht werden, insbesondere die Mikrostruktur der Polymere.

8.2.1 Mikrostruktur und Copolymerisationsdiagramm

Die mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere besitzen ab einen Norborneneinbau von 11 mol-% Norbornen-Diaden. In Abbildung 8-24 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit einem Norbornengehalt von 42 mol-% abgebildet. Es werden überwiegend *rac*-Norbornendiaden beobachtet. Das Verhältnis von *rac*/*meso*-N-Diaden liegt bei dem oben erwähnten COC bei 92/8.

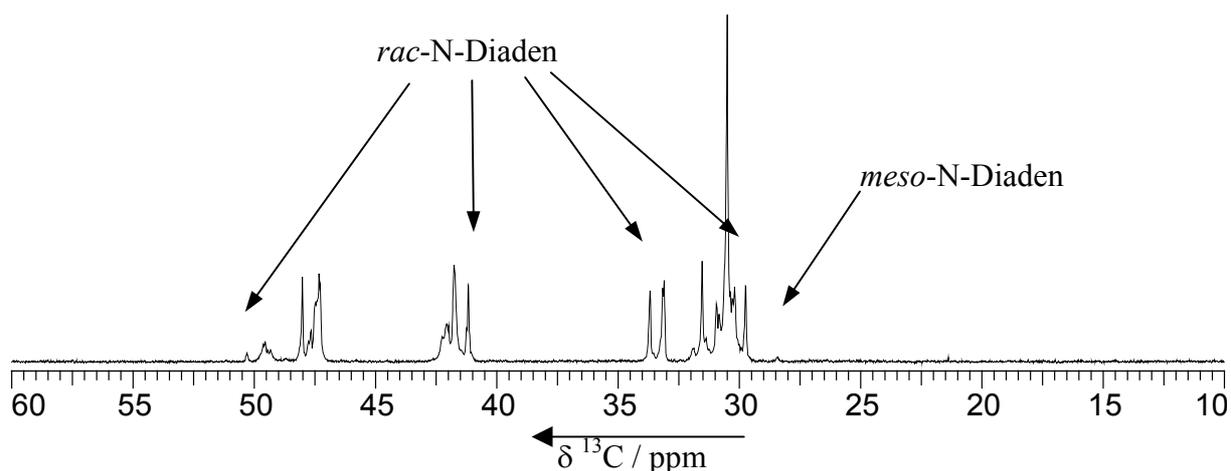


Abbildung 8-24: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 0.42$) hergestellt mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30°C.

Der in Rahmen dieser Arbeit eingesetzte syndiotaktisch arbeitende Katalysator ist in der Lage Norbornentriaden zu bilden. Diese werden jedoch erst bei $X_N = 0.66$ beobachtet und die dazugehörigen Signale sind in der Abbildung 8-25 im Bereich von 33 bis 40 ppm und über 50 ppm zu erkennen.

Da die meisten Diaden *rac*-verknüpft sind und die Signale für *rac,meso*-N-Triaden bzw. *meso,meso*-N-Triaden nicht beobachtet werden, liegt es nahe, dass die meisten gebildeten Triaden *rac,rac*-N-Triaden sein müssen. Mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ist es vermutlich erstmals gelungen, *rac,rac*-N-Triaden in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation herzustellen.⁸⁸

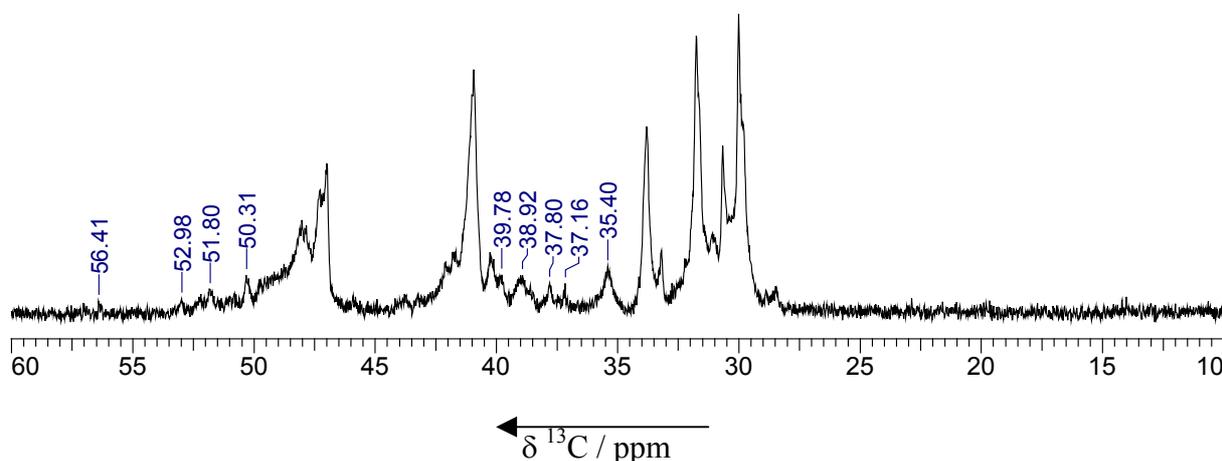


Abbildung 8-25: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 0.66$) hergestellt mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol.

Die beiden nachfolgenden Abbildungen zeigen eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur. Bei den alternierenden Sequenzen sind die Verhältnisse zwischen den isotaktischen (*meso*) und syndiotaktischen (*rac*) Anteilen nicht so gravierend (in Abbildung 8-26b im Bereich zwischen 41 und 43 ppm). Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit diesem Katalysator bei 60°C hergestellt wurden, zeigen die gleiche Stereoregularität wie bei 30°C . In Abbildung 8-27 ist ein Teilausschnitt eines ^{13}C -NMR-Spektrums (28-34 ppm) von einem Ethen/Norbornen-Copolymer ($X_N = 0.42$), das bei 60°C hergestellt wurde, zu sehen. Vergleicht man diesen mit Abbildung 8-26a, so ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Das Verhältnis zwischen *rac/meso*-NN-Diaden liegt ebenfalls bei ca. 92/8 und die Anteile der syndio- und isotaktisch alternierenden Sequenzen sind mit denen bei 30°C hergestellten COCs vergleichbar.

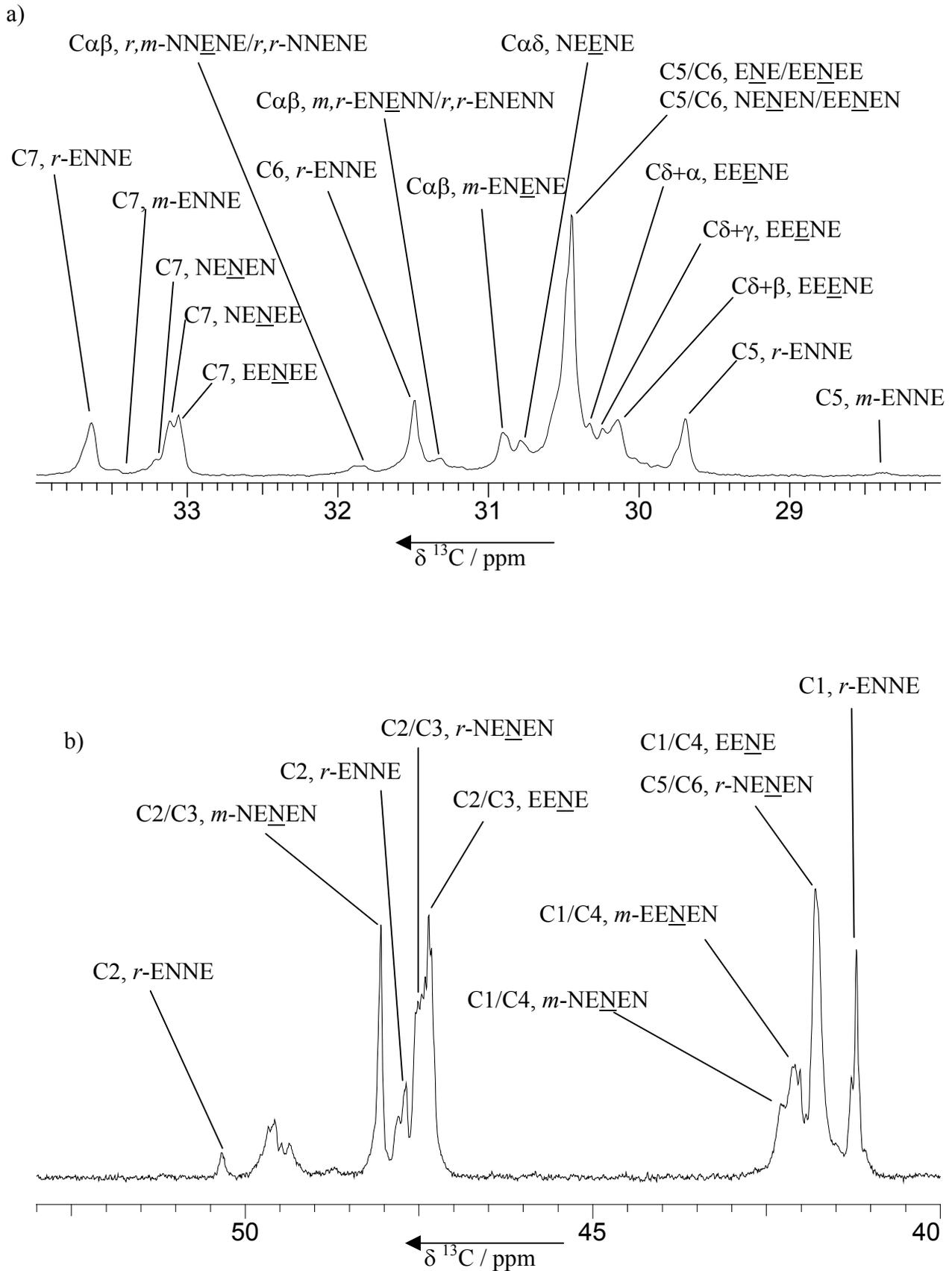


Abbildung 8-26: ^{13}C -NMR-Spektren eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 0.42$) hergestellt mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C in Toluol: a) 28 – 34 ppm und b) 40 – 53 ppm.

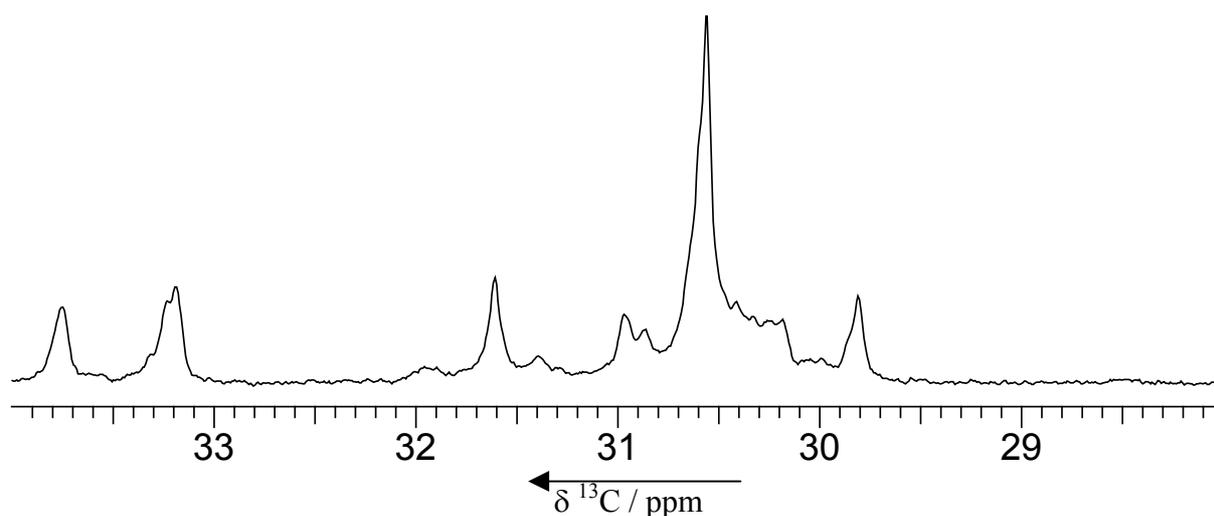


Abbildung 8-27: Teilabschnitt eines ^{13}C -NMR-Spektrum (28-34 ppm) von einem Ethen/Norbornen-Copolymer ($X_{\text{N}} = 0.42$) hergestellt mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 60°C in Toluol.

Wie schon bei den mit constrained-geometry-Katalysatoren hergestellten COCs hat auch hier die Temperatur keinen Einfluss auf die Mikrostruktur.

Vergleicht man die Mikrostruktur dieser COCs mit denen, die mit dem unsubstituierten $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, so ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Die 2,7-Di tert Bu-Substitution hat daher kaum einen Einfluss auf die Stereospezifität des Katalysators in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Abbildungen 8-29 und 8-30 zeigen die Copolymerisationsdiagramme und Tabelle 8-4 die Copolymerisationsparameter von $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 30 und 60°C . Weder bei 30 noch bei 60°C ist eine klare Unterscheidung der beiden Markov-Modelle möglich. Dies war auch nicht zu erwarten, da sich die Mikrostruktur der Copolymeren nicht mit der Temperatur verändert hat.

Tabelle 8-4: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung (MK1) und 2. Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 und 60°C in Toluol.

	30°C		60°C	
MK1	$r_E = 4.69$	$r_N = 0.0097$	$r_E = 4.32$	$r_N = 0.016$
MK2	$r_{EE} = 6.28$ $r_{EN} = 0.010$	$r_{NE} = 3.99$ $r_{NN} = 0.011$	$r_{EE} = 11.9$ $r_{EN} = 0.064$	$r_{NE} = 3.68$ $r_{NN} = 0.0043$

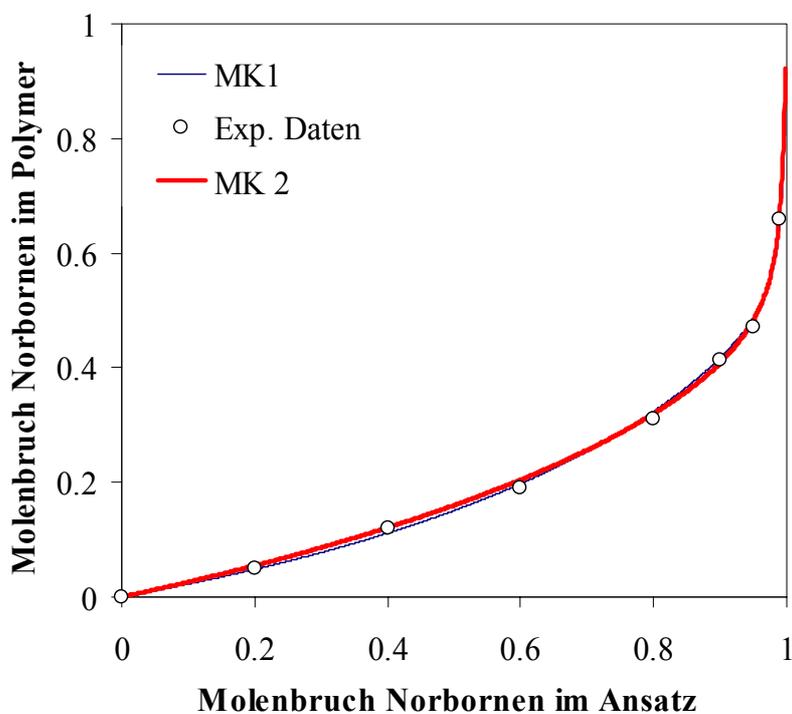


Abbildung 8-28: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 30°C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

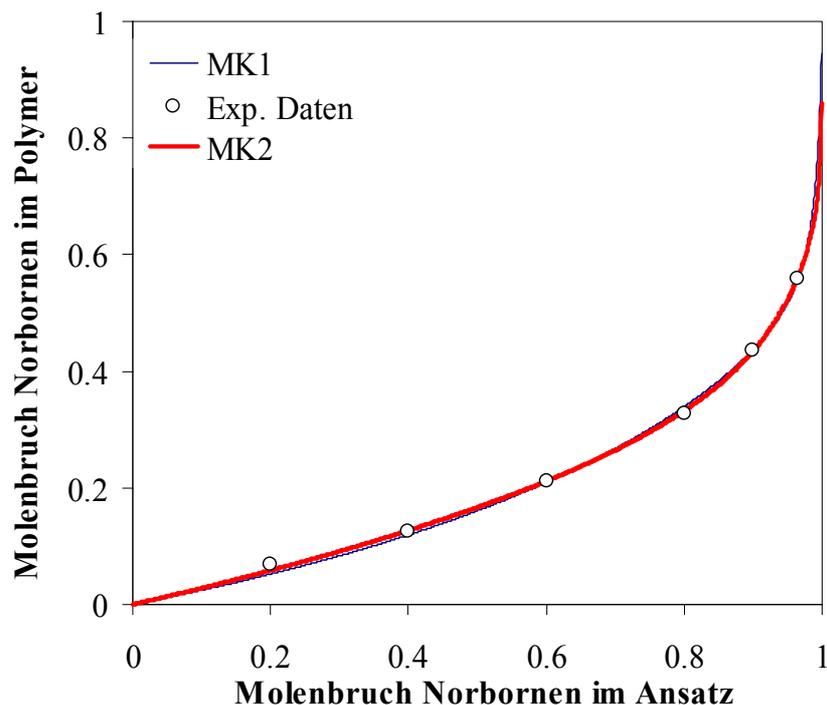


Abbildung 8-29: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 60°C in Toluol mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Vergleicht man die Einbaurrate von Norbornen bei 30 und 60°C (Abbildung 8-30), so sind kaum Unterschiede zu erkennen. Bei 60°C baut der Katalysator unwesentlich mehr Norbornen ein als bei 30°C, wie auch schon bei den E/N-Copolymerisationen mit den constrained-geometry-Katalysatoren zu beobachten war.

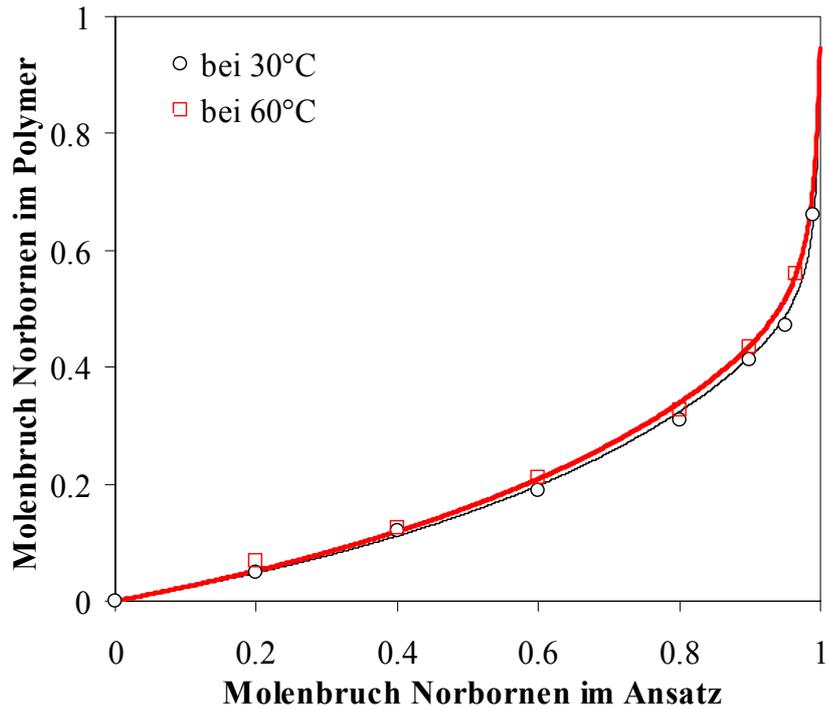


Abbildung 8-30: Norbornen-Einbau in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 30 und 60°C mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol. (Linien geben die Anpassungen nach Markov Modell 1. Ordnung wieder.)

8.2.2 Glasübergangstemperaturen

Abbildung 8-31 zeigt die Glasübergangstemperaturen, der bei 30 und 60°C hergestellten Copolymere in Abhängigkeit des Norborneneinbaus im Copolymer. Die Glasübergangstemperaturen liegen zwischen -5 und 208°C.

Die lineare Beziehung zwischen Tg und Norbornengehalt gilt hier auch bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, da wie im Abschnitt 8.2.1 erwähnt, die Mikrostruktur sich nicht mit der Polymerisationstemperatur ändert.

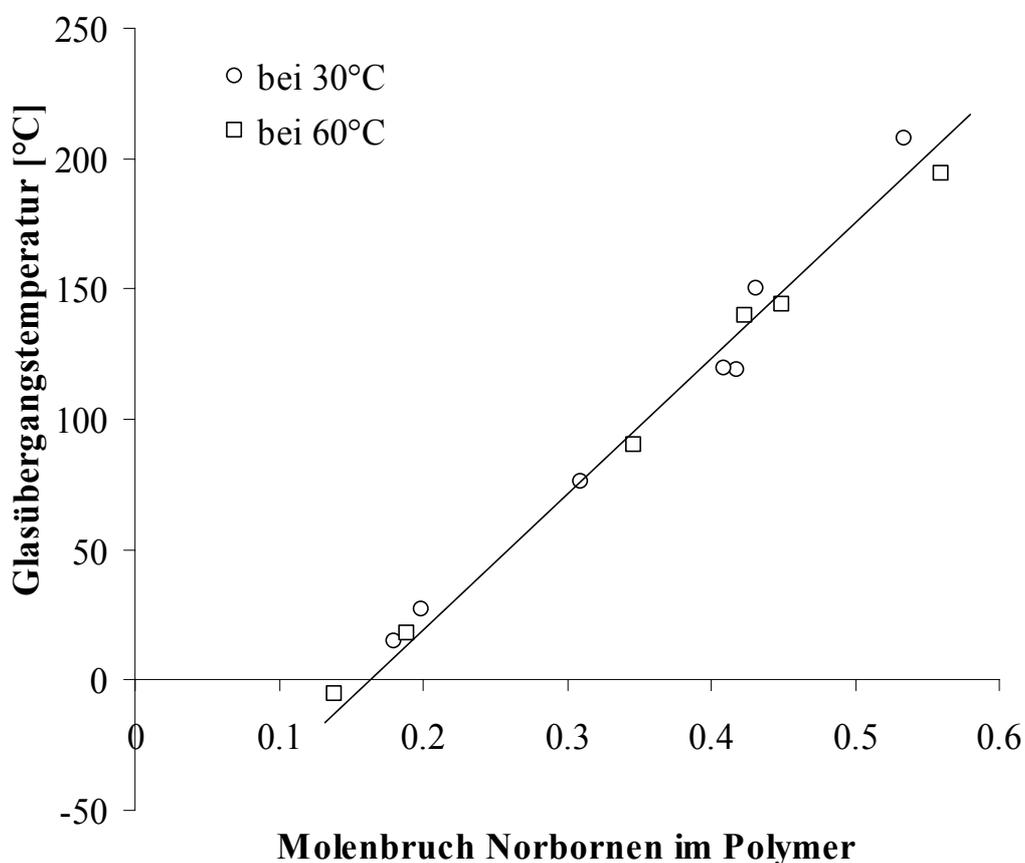


Abbildung 8-31: Glasübergangstemperaturen, der mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30 und 60°C hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Polymer.

8.2.3 Molmassen

Wie zu erwarten ist, nimmt die Molmasse der Polymere mit zunehmender Polymerisationstemperatur ab. Eine Verdopplung der Temperatur von 30 auf 60°C bewirkt fast eine Halbierung der Molmasse (Abbildung 8-32). Bei Ansätzen mit niedrigem Norbornengehalt (x_N) und einer Polymerisationstemperatur von 30°C erhält man COCs mit sehr hohen Molmassen. Sie liegen über 400000 g/mol. Eine weitere Erhöhung des Norbornengehalts im Ansatz bewirkt sowohl bei 30°C als auch bei 60°C eine drastische Molmassenreduzierung. Bei Polymerisationen mit $x_N \leq 0.9$ und 30°C liegen die Molmassen aber noch über 100000 g/mol und sind damit für technische Anwendungen interessant. Bei 60°C und $x_N = 0.8$ erhält man COCs mit Molmassen um 70000 g/mol.

$[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ erzeugt Ethen/Norbornen-Copolymeren mit Molmasse, die dreimal höher sind als die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten, aber nur halb so hoch wie die mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten.

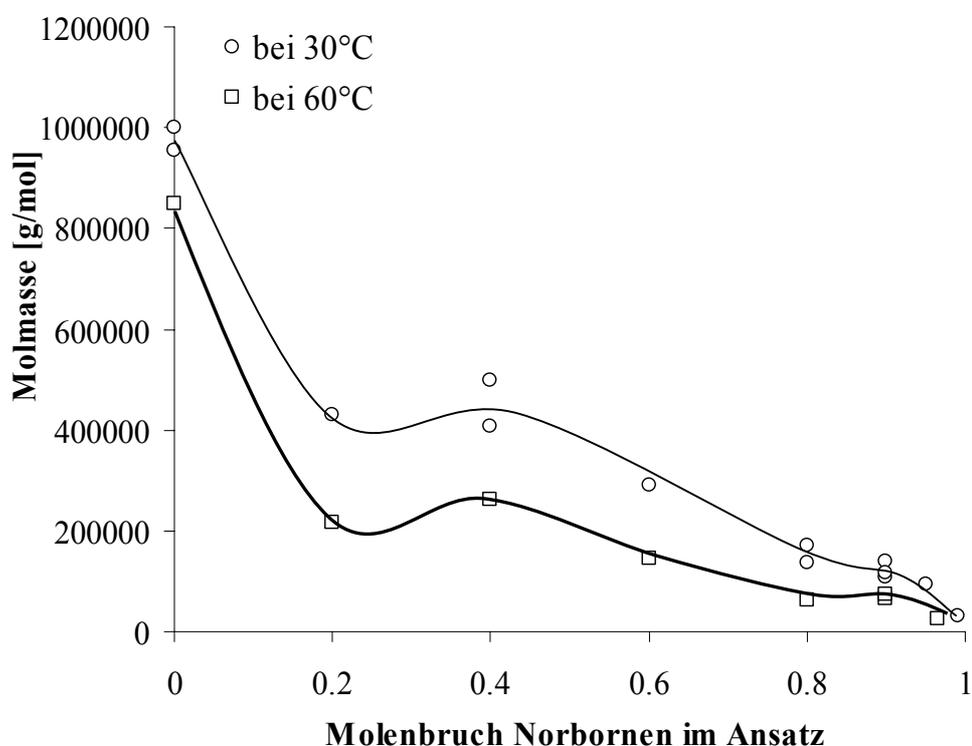


Abbildung 8-32: Viskosimetrische Molmassen bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 und 60°C in Toluol gegen den Norbornengehalt im Ansatz.

8.2.4 Aktivitäten

Abbildung 8-33 zeigt die Aktivitäten für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 und 60°C. In beiden Fällen ist ein positiver Comonomer-Effekt zu erkennen, wobei der Effekt bei 60°C deutlich größer ist. Bei 30°C steigt die Aktivität von 2400 ($x_N = 0$) auf 8800 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ ($x_N = 0.2$). Bei 60°C steigt sie von 50000 auf 120000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$. Mit $x_N \geq 0.4$ sinkt die Aktivität bei beiden Polymerisationstemperaturen stetig mit zunehmendem Norbornengehalt im Feed ab. Vergleicht man diese Aktivitäten mit denen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30°C, so sind die Aktivitäten annähernd gleich groß. Erst bei $x_N > 0.9$ ist die Aktivität des unsubstituierten Metallocens höher. Dies ist aufgrund der größeren Koordinationssphäre am aktiven Zentrum verständlich.

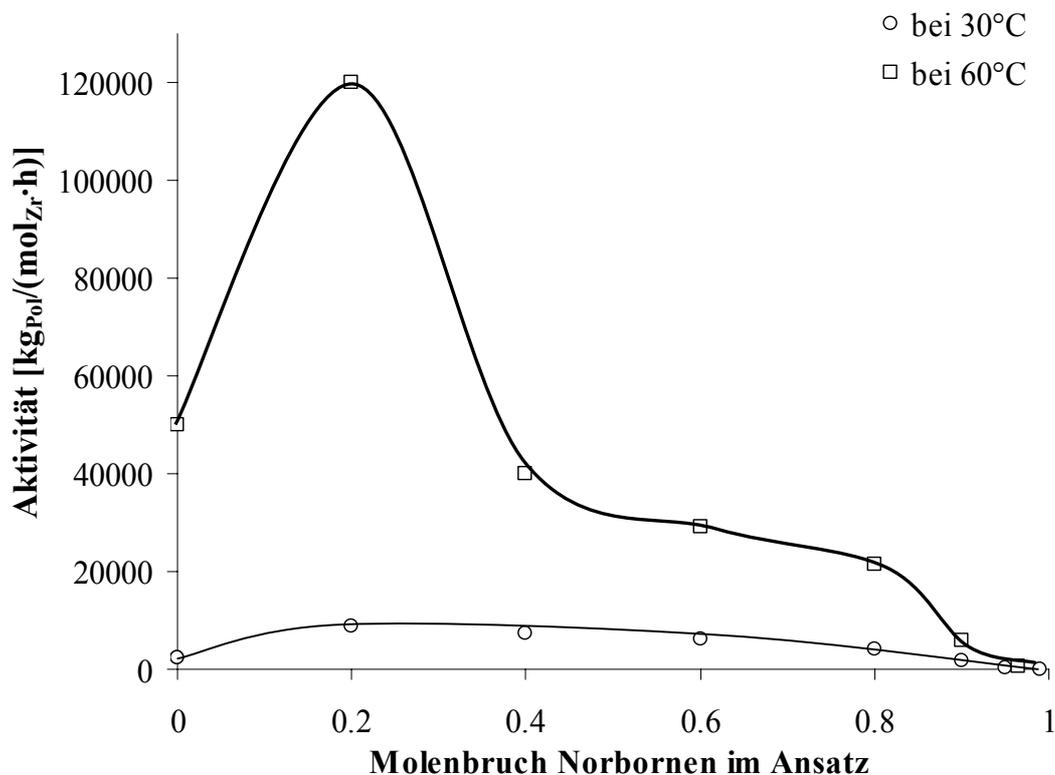


Abbildung 8-33: Aktivitäten bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei 30 und 60°C in Toluol gegen den Norbornengehalt im Ansatz.

In Abbildung 8-34, welche den Ethenverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit darstellt, sind zwei Tatsachen zu erkennen. Zum einen nimmt die Induktionszeit mit steigendem Norbornengehalt im Feed zu und zum anderen deaktiviert der Katalysator bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C nach knapp einer halben Stunde kaum.

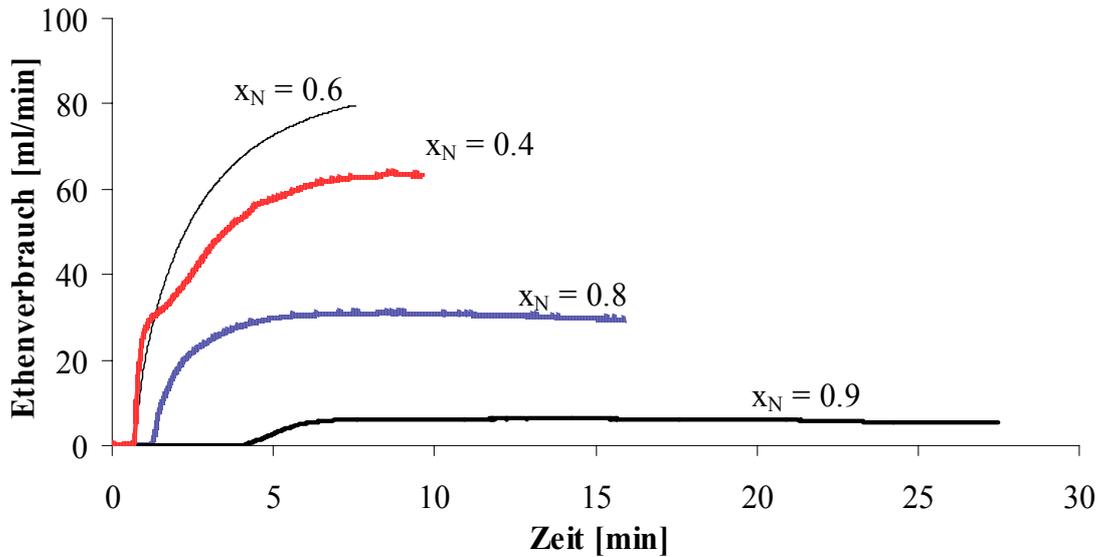


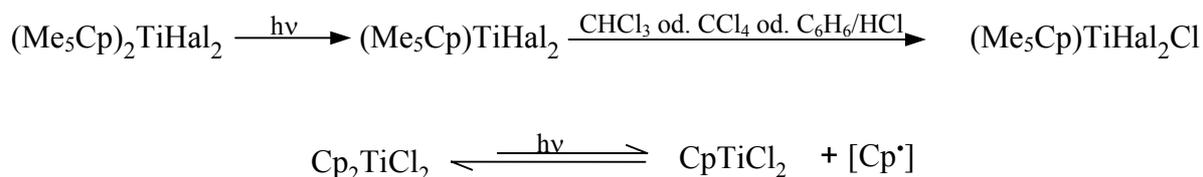
Abbildung 8-34: Ethenverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 60°C mit $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol.

8.3 Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durch *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO

Die verbrückten Bisindenylzirconocendichloride können aufgrund ihrer Struktur in zwei Isomeren vorliegen, der *rac*- und der *meso*-Form. Während bei der Propenpolymerisation die C₂-symmetrischen *rac*-Bisindenylzirconocendichloride aktiver sind als ihre chiralen Isomere¹³⁸, spielt bei der Polymerisation von höheren α -Olefinen die Substitution der Bisindenylzirconocendichloriden eine entscheidene Rolle. Das *rac*-Isomer der unsubstituierten Bisindenylzirconocendichloriden ist auch hier das aktivere Isomer, jedoch kehrt sich die Situation bei den hochsubstituierten Bisindenylzirconocendichloriden, z.B. [Me₂Si(2-Me-4,6-ⁱPr₂Ind)₂]ZrCl₂ um. Hier ist das C_S-symmetrische *meso*-Isomer aktiver.¹³⁹

Ein Problem der toluolischen Bis(indenyl)-metallocen-Lösung ist ihre Isomerisierung in Gegenwart von Licht.

Schon 1974 beschrieb Hammond¹⁴¹ die photochemische Labilität der (η -Cp)-Ti-Bindung. Dabei wurde (Me₅Cp)₂TiCl₂ in Chloroform vollständig zu (Me₅Cp)TiCl₃ umgesetzt, während eine längere Bestrahlung von Cp₂TiCl₂ in Abwesenheit eines halogenierten Lösungsmittels lediglich zu geringen Konzentrationen an CpTiCl₂ führte.



Brubaker et al.¹⁴² konnten mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachweisen, dass die Photolyse von Cp₂TiCl₂ homolytisch (radikalisch) und nicht heterolytisch (ionisch) verläuft. Weitere Untersuchungen von Davies^{143,144} untermauern den radikalischen Mechanismus.

Bei ansa-Metallocenen, wie dem Bisindenylzirconocendichloriden, wird der eliminierte Indenyl-Ligand von der Brücke am Komplex festgehalten und koordiniert wieder an demselben Zentralatom (Abbildung 8-35).

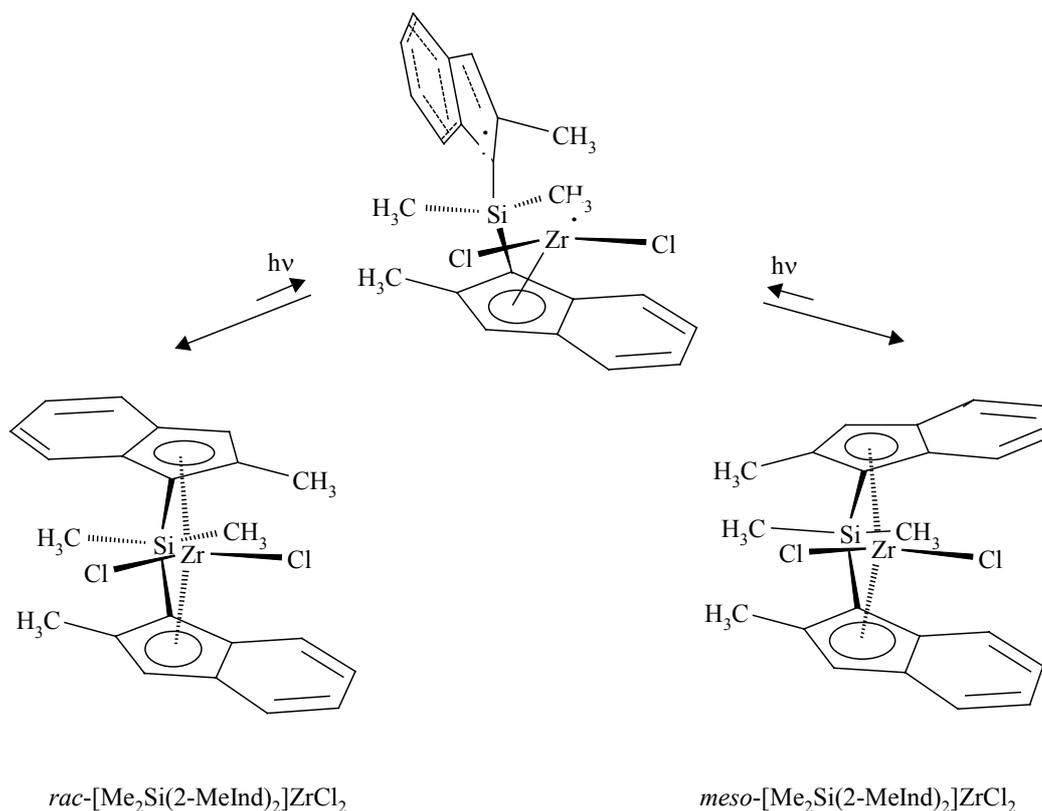


Abbildung 8-35: Postulierter Mechanismus für die Umlagerung der zwei in diesem Abschnitt verwendeten Diastereomere ineinander.¹⁴⁵

In Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich die beiden Diastereomere, *rac*- und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2$, dargestellt in Abbildung 8-35, in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation verhalten.

Die toluolischen Katalysatorlösungen wurden unter Lichtausschluß vor jeder Polymerisation angesetzt und nur für kurze Zeit aufbewahrt. Auch wenn die Buten- und pentenpolymerisationen in Gegenwart von Licht durchgeführt werden konnten¹⁴⁶, galt dies nicht für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation. Möglicherweise verläuft die Isomerisierung aufgrund des sehr sperrigen Monomers Norbornen viel schnell als mit Penten oder Buten. Hier sollten alle Polymerisationen, wie die Ergebnisse in den nächsten Abschnitten zeigen, ebenfalls unter Lichtausschluß durchgeführt werden.

8.3.1 Aktivitäten

Die Abbildung 8-36 zeigt den Vergleich der Aktivitäten der beiden diastereomeren Katalysatoren *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂ für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Norbornengehaltes im Feed bei 30°C in Toluol mit MAO als Cokatalysator. Damit der Aktivitätsverlauf des *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO noch gut zu erkennen bleibt, wurde die Aktivität der Ethenpolymerisation mit dem *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO nicht mit aufgetragen, da sie 30000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h) beträgt. Das *rac*-Isomer ist damit bei der Ethenpolymerisation um den Faktor 15 aktiver als sein *meso*-Isomer. Bei Anwesenheit von Norbornen brechen bei beiden Katalysatoren die Aktivitäten zusammen. Bei 20 mol-% Norbornen im Ansatz beträgt die Aktivität für *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO nur noch 2400 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h). Bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation ist die Aktivität der *rac*-Form durchschnittlich 10 mal aktiver als ihr *meso*-Diastereomer. Dies war zu erwarten, da [Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO nicht zu den hochsubstituierten Bisindenylzirconocendichloriden gehört und damit die *rac*-Form die aktivere ist.

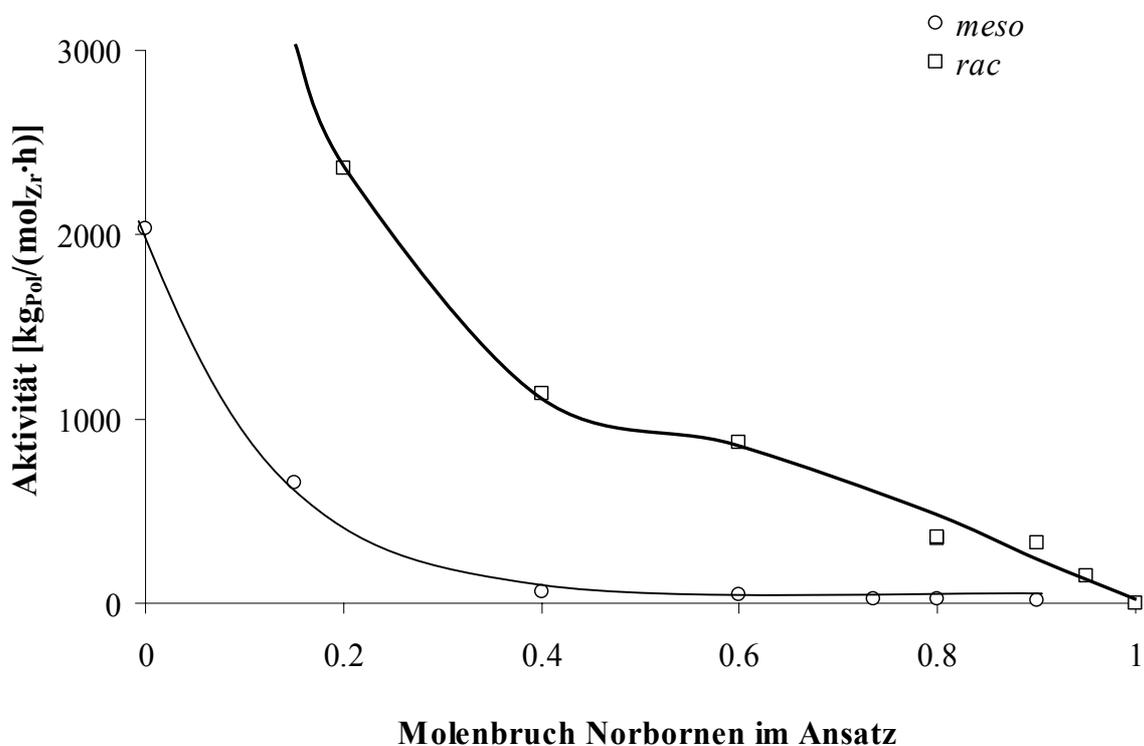


Abbildung 8-36: Aktivitätsvergleich von *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol bei 30°C.

8.3.2 Mikrostruktur und Copolymerisationsdiagramme

In der nachstehenden Abbildung sind die ^{13}C -NMR-Spektren von mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornengehalt abgebildet.

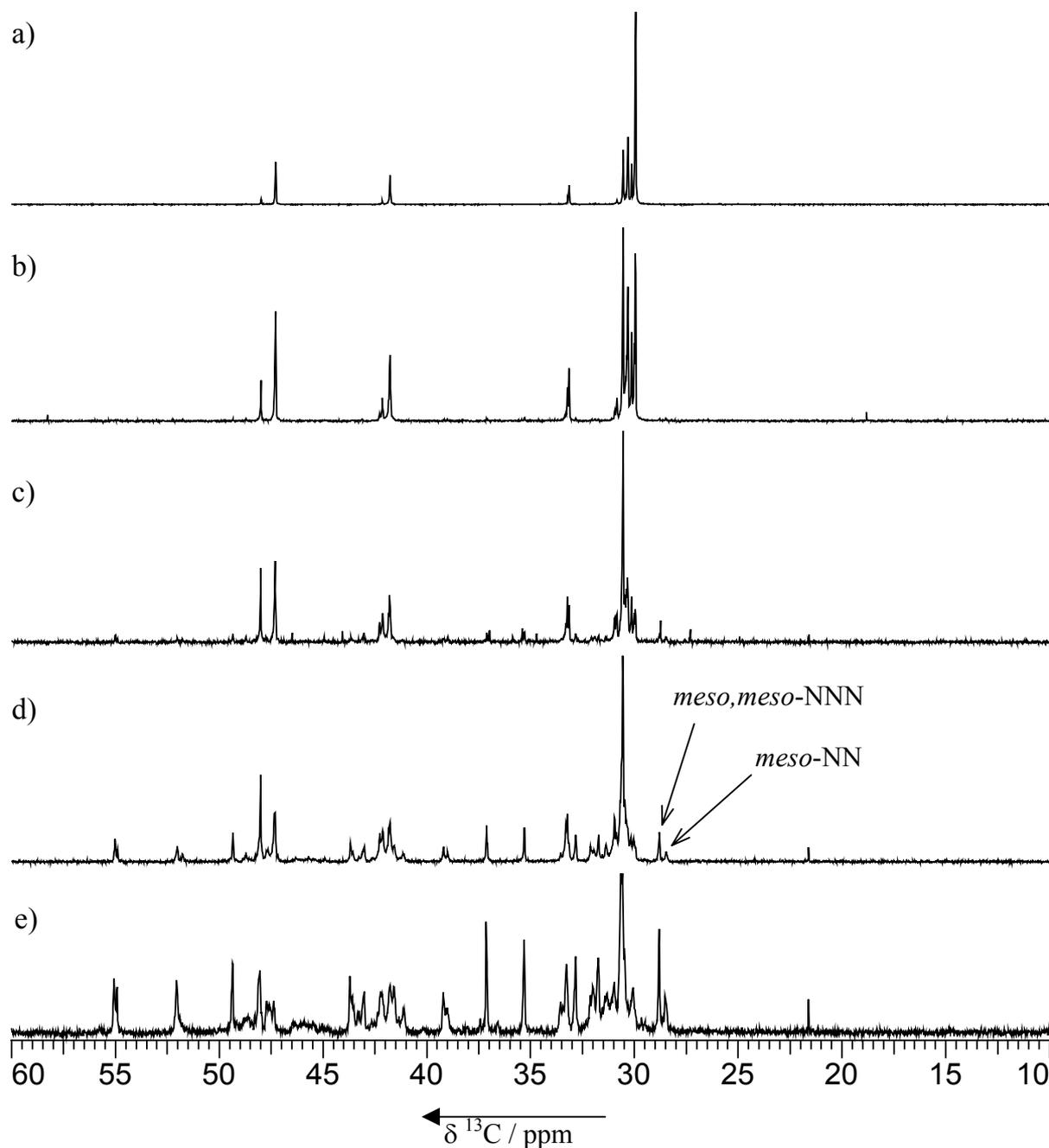


Abbildung 8-37: ^{13}C -NMR-Spektren von mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei 30°C hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornengehalt: a) $X_N = 0.12$, b) $X_N = 0.22$, c) $X_N = 0.36$, d) $X_N = 0.48$, e) $X_N = 0.60$.

Der Katalysator rac -[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO erzeugt erwartungsgemäß erythrodiisotaktische Ethen/Norbornen-Copolymere. Aussergewöhnlich ist jedoch die Tatsache, dass ab 22 mol-% Norbornenanteil im Copolymer sowohl *meso*-Norbornendiaden als auch *meso,meso*-Norbornentriaden in gleichen Anteilen auftreten. Ab 35 mol-% Norbornengehalt überwiegt der Anteil der Norbornentriaden und das Diaden/Triaden-Verhältnis liegt stets bei 33:67. Sind Norbornendiaden erst einmal vorhanden, so scheint die Insertion eines weiteren Norbornens zu Norbornentriaden begünstigt. Dies wurde auch mit dem Katalysator rac -[Me₂Si(2-Me-[e]-benzindenyl)₂]ZrCl₂ festgestellt.¹⁶⁰ Beim unsubstituierten rac -[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂/MAO wird dieser Trend nicht beobachtet. Infolgedessen spielt die Substitution des Bisindenylzirconocens eine Rolle. Durch die Substitution an der 2-Position des Indenyls stehen dem zu insertierenden Norbornen und der Polymerkette weniger Platz zur Verfügung. Aus diesem Grunde muß auf irgendeine Weise der Öffnungswinkel vergrößert werden. Eine mögliche Zr-Indenyl-Spaltung wie es in Abbildung 8-35 postuliert wird, ist unwahrscheinlich, da keine ethenreichen Copolymere entstehen. *Meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO neigt dazu, wie später in diesem Abschnitt erwähnt wird, ethenreiche Ethen/Norbornen-Copolymere zu erzeugen, die anhand des Signals bei 29.99 ppm zu erkennen ist.

Es kommt durch den hohen Raumanpruch der beiden zuletzt insertierten Norbornenmoleküle eher zur einer Verlängerung der Zr-Indenyl-Bindung bzw. Haptizitätsänderung der Zr-Indenyl-Bindung. Dadurch vergrößert sich die freie Koordinationsstelle und der Einbau eines weiteren Norbornens wird wahrscheinlicher. Anschließend geht der Katalysator in seinen ursprünglichen Zustand unter Symmetrieerhalt zurück.

In der nachfolgenden Abbildung sind die ¹³C-NMR-Spektren von mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornengehalt abgebildet.

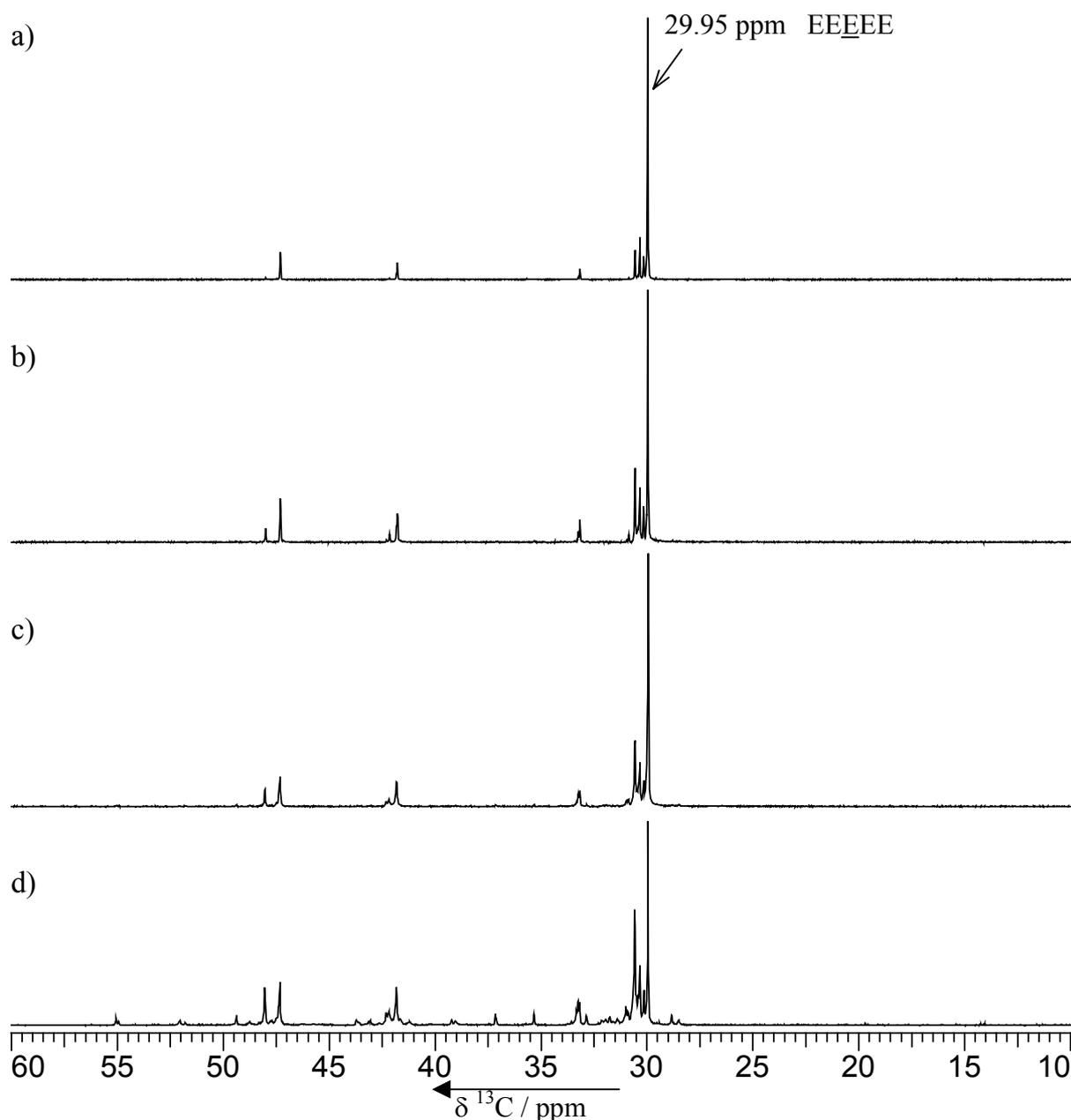


Abbildung 8-38: ^{13}C -NMR-Spektren von mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornengehalt: a) $X_N = 0.07$, b) $X_N = 0.11$, c) $X_N = 0.19$, d) $X_N = 0.32$.

Auffällig in Abbildung 8-38 sind die Signale für die Kohlenstoffatome $\text{C}\delta^+\delta^+$ der EEEEE Pentade bei 29.95 ppm. Sie tauchen bei allen ^{13}C -Spektren sehr intensiv auf. Die Ursache dafür ist die Bildung von Polymergemischen, ein höher molekulares, eher ethenreiches Copolymer und ein niedermolekulares, norbornenreiches. Während der Polymerisation müssen zwei unterschiedliche aktive Katalysatorspezies vorliegen, die sich bei der

Ethen/Norbornen-Copolymerisation unterschiedlich verhalten. Eine Isomerisierung des Katalysators *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO zu seinem *rac*-Isomer ist unwahrscheinlich, da das *rac*-Isomer ebenfalls Copolymere mit hoher Molmasse erzeugt. Eine mögliche Erklärung ist die schon beim *rac*-Isomer besprochene Haptizitätsänderung. Dies würde ebenso erklären, warum mehr Norbornentriaden zu beobachten sind als Diaden. Das Triaden/Diaden-Verhältnis der mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymeren von 70:30 ist vergleichbar mit denen, die mit dem *rac*-Isomer hergestellt wurden. Anders als bei der Copolymerisation mit dem *rac*-Isomer wird wahrscheinlich die Polymerkette sofort abgebrochen, wenn das *meso*-Isomer wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückfällt. Es entstehen norbornenreiche, niedermolekulare Copolymere.

Interessanterweise werden durch *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO isotaktisch alternierende bzw. *meso*-verknüpfte Copolymere gebildet. In der α -Olefinpolymerisation hingegen erhält man bei Verwendung des *meso*-Isomers ataktische Polymere.¹⁴⁶

Geht man davon aus, dass nur auf der Methylseite des substituierten Indenyls Norbornen eingebaut werden kann, so ist verständlich, dass eine Polymerkette, die Norbornen als zuletzt insertierte Einheit aufweist, ebenfalls auf der Methylseite bleibt. Als nächstes Monomer wird Ethen insertiert. Das große Integral der EEEEE Pentade läßt vermuten, dass häufig mehr als fünf Ethenmoleküle insertiert werden müssen, bevor die Polymerkette auf der Methylseite in der Lage ist, auf die andere Seite zu wechseln. Ist der Norbornengehalt im Ansatz hoch genug, so kann schon nach einer Etheninsertion eine Norborneninsertion erfolgen, ohne dass die Polymerkette auf die andere Seite wechselt. Dadurch werden isotaktisch alternierende Copolymere erhalten.

Bei noch höheren Norbornenanteilen im Ansatz sind Norbornendiaden möglich, wenn auch wenig. Die zweite Norborneninsertion müsste ebenfalls auf der Methylseite erfolgen, so dass *meso*-verknüpfte Diaden entstehen. Die Norbornendiaden verursachen wahrscheinlich eine Haptizitätsänderung der Zr-Indenyl-Bindung und ermöglichen so die Bildung von Norbornentriaden.

In der nachfolgenden Abbildung 8-39 sind die Ethen/Norbornen-Copolymerisationsdiagramme von *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂ und die berechneten Markov Modelle 1.Ordnung vergleichend dargestellt.

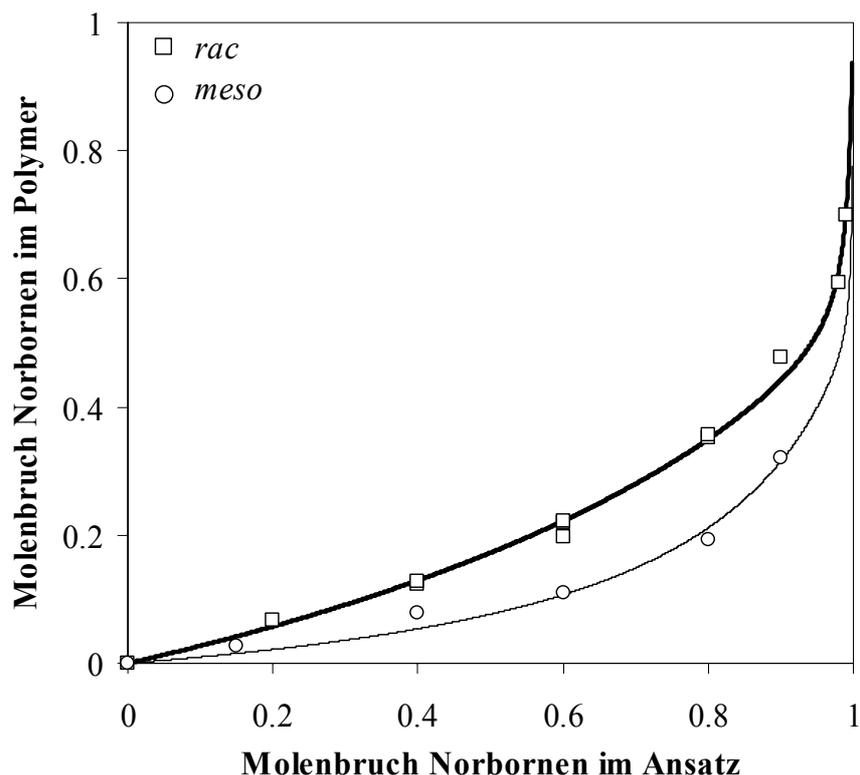


Abbildung 8-39: Copolymerisationsdiagramme der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C und die berechneten Markov Modelle 1.Ordnung.

Wie in Abbildung 8-39 zu erkennen ist, baut *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO deutlich mehr Norbornen in die Polymerkette ein als sein *meso*-Isomer. Dies liegt daran, dass beim *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO das Norbornen nur auf der Methylseite insertiert werden kann.

Es ist fraglich, ob die Anwendung des berechneten Markov Modell 1. Ordnung (MK1) beim *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO wegen der Bildung von Polymergemischen sinnvoll ist.

Interessanter hingegen ist, dass beim *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO die Copolymerisation besser durch das Markov Modell 1. Ordnung (MK1) beschrieben wird als durch das Markov Modell 2.Ordnung, wie in Abbildung 8-40 dargestellt. Aufgrund der bevorzugten Bildung der Norbornentriaden gegenüber den Norbornendiaden würde man eher ein Markov Modell 2. Ordnung erwarten.

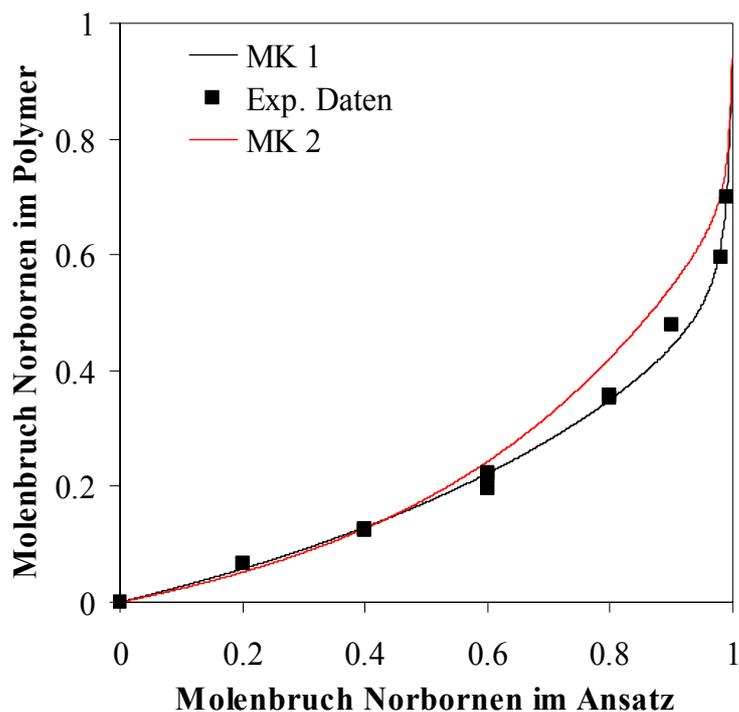


Abbildung 8-40: Copolymerisationsdiagramm der E/N-Copolymerisation mit *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C und die berechneten Markov Modelle 1.Ordnung (MK1) und 2.Ordnung (MK2).

Die Copolymerisationsparameter der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung der *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C sind in Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8-5: Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung (MK1) und 2. Ordnung (MK2) für die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung von *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C.

	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-MeInd) ₂]ZrCl ₂		<i>meso</i> -[Me ₂ Si(2-MeInd) ₂]ZrCl ₂	
MK1	$r_E = 3.87$	$r_N = 0.014$	$r_E = 11.10$	$r_N = 0.0025$
MK2	$r_{EE} = 2.68$ $r_{EN} = 0.13$	$r_{NE} = 4.68$ $r_{NN} = 0.014$	$r_{EE} = 11.50$ $r_{EN} = 0.0061$	$r_{NE} = 11.10$ $r_{NN} = 0.001$

8.3.3 Glasübergangs- und Schmelztemperaturen

Abbildung 8-41 zeigt die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Norbornengehalt im Copolymer bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C. Copolymere mit weniger als 15 mol-% Norbornen besitzen einen Schmelzpunkt, der durch kristalline Polyethenbereiche verursacht wird. Das Copolymer mit 7 mol-% Norbornen besitzt eine Schmelztemperatur von 83°C und eine Kristallinität von 24%. Mit steigendem Norbornengehalt der Copolymere sinkt der Schmelzpunkt und die Kristallinität. Das Copolymer mit 12 mol-% Norbornen besitzt daher einen Schmelzpunkt von 43°C und eine Kristallinität von 6%. Alle Copolymere mit mehr als 15 mol-% sind amorph. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Beulich überein.

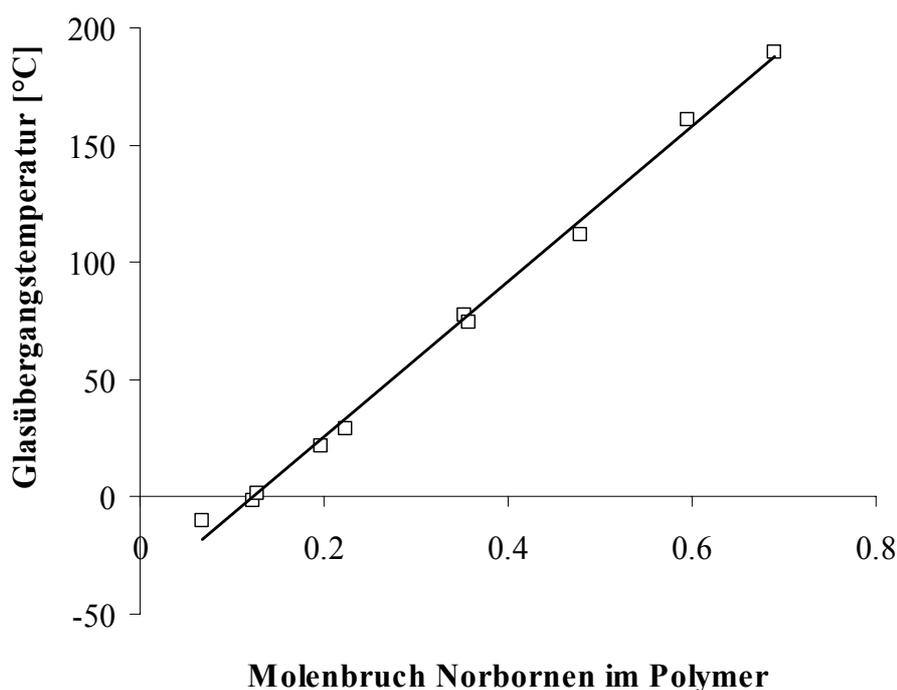


Abbildung 8-41: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Norbornengehalts von Copolymeren, hergestellt mit *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C.

Die Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymeren wurden nicht aufgetragen, da es sich hierbei um Polymergemische

handelt. Die Glasübergangs- und Schmelzpunkte dieser Copolymere werden stattdessen in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8-6: Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymere in Toluol und 30°C.

X_N ^{a)}	T_g [°C]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]
0	n.b. ^{b)}	133	n.b.
0.03	38.1	105	134
0.07	38.34	98	121
0.11	22.2	85	n.b.
0.19	n.b.	97	132
0.32	102	n.b.	n.b.

^{a)} Norbornengehalt im Polymer mit ¹³C-NMR-Spektroskopie gemessen.

^{b)} nicht beobachtet.

8.3.4 Molmassen

Die Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere, welche mit *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C hergestellt wurden, sind in Tabelle 8-7 aufgelistet.

Tabelle 8-7: Molmassen der Ethen/Norbornen-Copolymere, welche mit *rac*- und *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol bei 30°C hergestellt wurden.

x_N	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-MeInd) ₂]ZrCl ₂		<i>meso</i> -[Me ₂ Si(2-MeInd) ₂]ZrCl ₂		
	M_w [g/mol]	PD	M_{w1} [g/mol]	M_{w2} [g/mol]	PD
0	423000	2.1	2030000	14000	3.39
0.2	335000	2.15	1090000	n.d.	2.42
0.4	600000	1.88	311000	5300	4.19
0.6	325000	1.8	101000	2400	5.7
0.8	206000	1.6	1700000	4000	2.2
0.9	210000	1.7	987000	4000	2.7
0.98	190000	1.6	n.b.	n.b.	n.b.

x_N : Norbornengehalt im Ansatz; PD: Polydispersität; M_w : Gewichtsmittel der Molmasse; n.b. : nicht bestimmt, n.d. : nicht detektiert.

Die Molmassen der mit den *rac*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymere liegen im Bereich von 190 000 bis 600 000 g/mol. Abgesehen von einer Ausnahme sinken die Molmassen mit zunehmendem Norbornengehalt.

Wie schon in Abschnitt 8.3.2 erwähnt, handelt es sich bei den mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymere um Polymergemische. Die Polydispersitäten sind viel größer als 2. M_{w1} ist die Molmasse des ethenreichen Copolymers und M_{w2} die Molmasse des norbornenreichen. Die Molmassen der ethenreichen Copolymere sind fast alle über 1 Mio g/mol. Damit besitzen sie viel höhere Molmassen als die mit den unsubstituierten *meso*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymere, deren Molmassen um 100000 g/mol liegen.

9 Ethen/Norbornen/Butadien-Terpolymerisationen

Ethen/Norbornen-Copolymere sind amorphe Thermoplasten mit vielen ausgezeichneten Eigenschaften, wie z.B. hoher Transparenz und guter Wärme- sowie Chemikalienbeständigkeit. Copolymere mit hohem Norbornengehalt sind jedoch spröde. Um die Schlagfestigkeit der Polymere zu erhöhen, soll in dieser Arbeit ein Ethen/Norbornen-Copolymer synthetisiert werden, an deren Ende Butadien aufpolymerisiert ist.

In der Literatur sind viele Methoden zur Herstellung von Pfropf- oder Blockcopolymer bekannt, wie z.B.:

- Rekombinationsreaktionen: Diese Reaktionen finden bei zwei Polymeren mit reaktiven Gruppen statt.¹⁴⁷
 - Polymerisationen von Makromonomeren mit polymerisierbaren Funktionen.^{148, 149}
 - Polymerisation der Monomere in Gegenwart vom Polymer.¹⁵⁰
 - Polymerisationen mit Hilfe von Makroinitiatoren und Makroradikalen: Diese entstehen durch thermische Oxidation mit Sauerstoff oder Ozonolyse¹⁵¹ des Polymers und andere Reaktionen.¹⁵² Diese Makroinitiatoren bilden bei thermischer Zersetzung Radikale, die Propfcopolymere bilden können.
- Neuere Methoden sind die „atom transfer radical polymerization“ (ATRP)^{153,154} oder „living radical polymerization“.¹⁵⁵

In diesem Abschnitt wird die Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und Butadien mit VOCl_3/MAO untersucht. Vanadium-Katalysatoren sind dafür bekannt, dass sie Norbornen sowohl unter Ringerhalt (Vinyl- oder Additions-polymerisation) als auch unter Ringöffnung polymerisieren (Ringöffnende Metathese Polymerisation). Eisenhardt¹⁵⁶ untersuchte die Homo- und Copolymerisation von 1,3-Butadien und Norbornen mit sechs unterschiedlichen Vanadium-Katalysatoren. Als Cokatalysator wurde MAO eingesetzt. Dabei erzeugten fünf der eingesetzten Katalysatoren bei der Butadien/Norbornen-Copolymerisation sowohl die Vinyl- als auch die Metathese-Produkte des Norbornens. Das Vanadiumoxytrichlorid/MAO System hingegen war in der Lage, Butadien mit Norbornen zu copolymerisieren, ohne dass dabei Metathese-Produkte des Norbornens entstanden.

Darüberhinaus ist ausser einem Patent der B. F. Goodrich Company¹⁵⁷, die Vanadium-Katalysatoren mit Aluminiumalkylen als Cokatalysator verwendeten, keine Publikationen von Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit Vanadium-Katalysatoren bekannt.

9.1 Terpolymerisationen von Butadien, Ethen und Norbornen

Vor Durchführung der Terpolymerisationen, wurden Vorversuche unternommen, um die bekannten Ergebnisse zu validieren. Zunächst wurde die Butadien/Norbornen-Copolymerisation bei 30°C in Toluol durchgeführt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum eines solchen Copolymers ist in Abbildung 9-1 zu sehen. Ein Hinweis auf die Entstehung eines Copolymers, gibt die chemische Verschiebung bei ca. 47 ppm.¹⁵⁶ Dieses Signal läßt sich weder Polybutadien, noch Polynorbornen zuordnen und sollte somit in der Copolymerstruktur begründet sein.

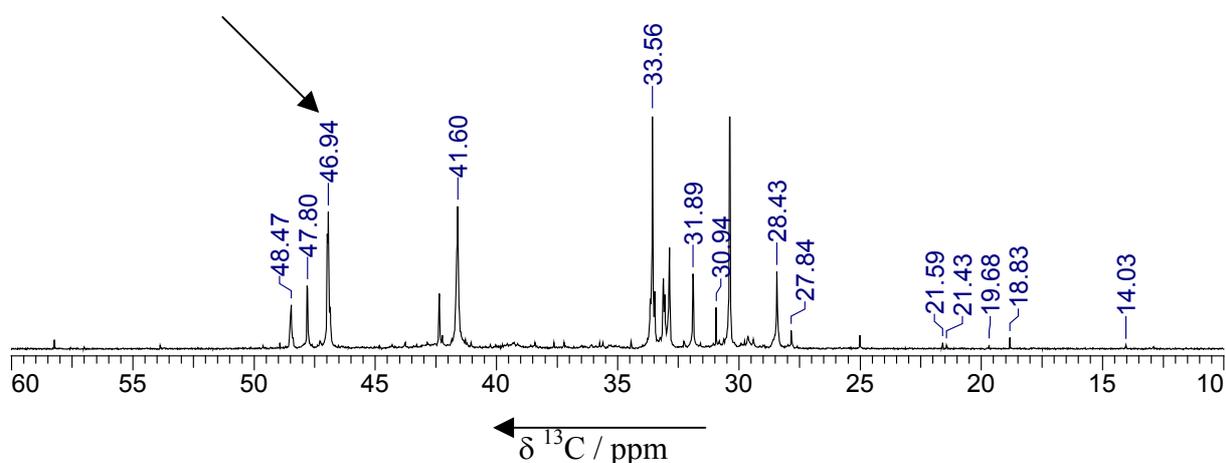


Abbildung 9-1: ^{13}C -NMR-Spektrum eines bei 30°C in Toluol mit VOCl_3/MAO hergestellten Butadien/-Norbornen-Copolymers.

Ein weiterer Vorversuch bestand darin, ein Polyethen mit diesem Katalysator zu erzeugen, um eventuelle PE-Verzweigungssignale zuordnen zu können. Die zusätzlichen Signale konnten anhand bekannter Literaturdaten Polyethenseitenketten zugeordnet werden. Die häufigsten Seitenketten sind Ethylketten.

Zudem wurde ein Polynorbornen mit dem Vanadium-Katalysator hergestellt und mit einem Polynorbornen, das mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurde, anhand von ^1H -NMR-Spektren verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 9-2 zu sehen. Bei der Vinylpolymerisation von Polynorbornen liegen alle chemischen Verschiebungssignale der H-Atome im ^1H -NMR im Bereich zwischen 0.5 und 2.5 ppm. Metathetische Produkte, die Doppelbindungen besitzen, zeigen zwischen 5 und 6 ppm Signale, die zu den vinylicischen Protonen gehören. Das Polynorbornen, das mit dem Metallocen hergestellt wurde, zeigt keine

Metathese-Produkte (Abbildung 9-2a), während das mit VOCl_3/MAO hergestellte Polynorbornen geringe Anteile an Metathese-Produkt besitzt. Damit wäre der VOCl_3 -Katalysator theoretisch nicht geeignet Metathese-freie Ethen/Norbornen/Butadien-Terpolymere herzustellen.

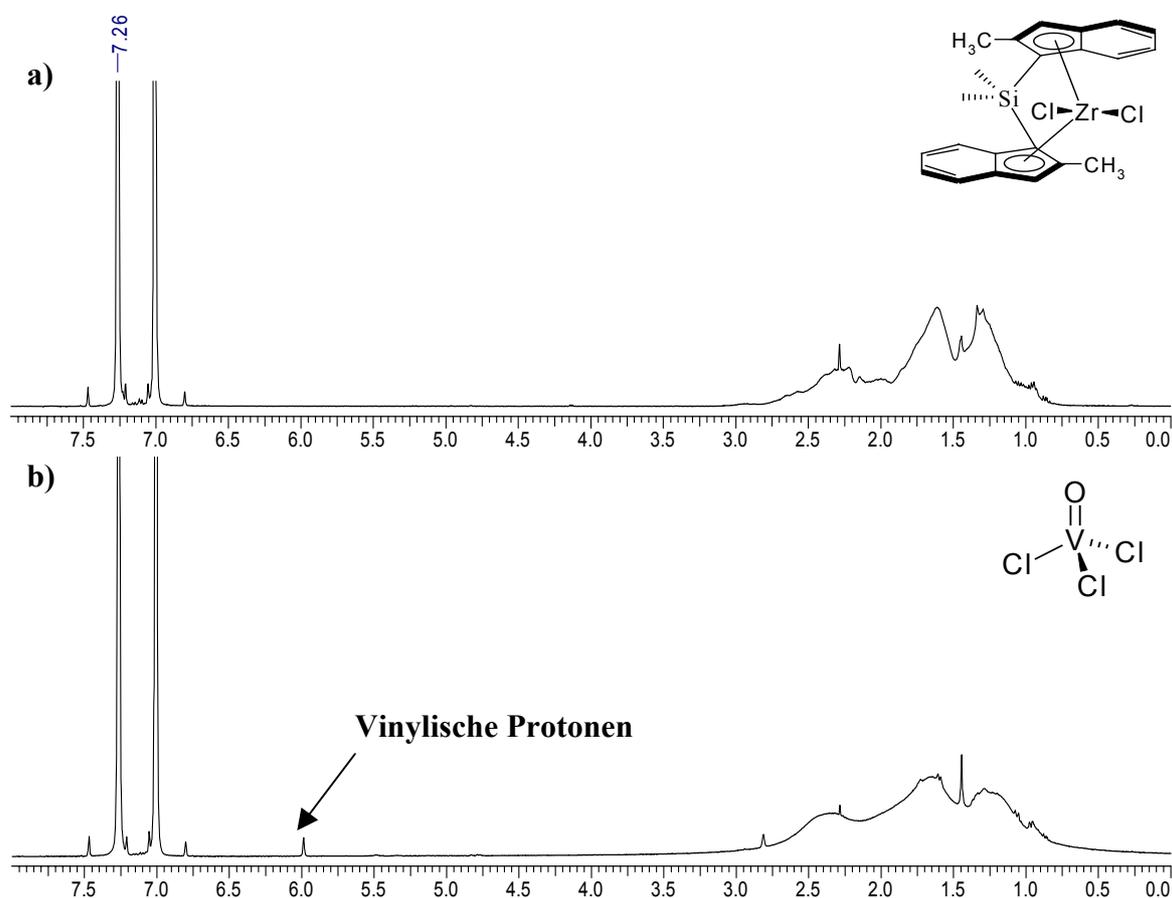


Abbildung 9-2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Polynorbornenen, die mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{]-ZrCl}_2/\text{MAO}$ (a) oder VOCl_3/MAO (b) hergestellt wurden.

Trotz dieser Tatsache wurde ein Ethen/Norbornen-Copolymer mit dem VOCl_3 hergestellt. Abbildung 9-3 zeigt ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von diesem Copolymer. Interessanterweise wurden hier keine Signale für Doppelbindungen gefunden, die auf metathetische Produkte hinweisen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Insertionsgeschwindigkeit der Ethen/Norbornen-Copolymerisation ohne Ringöffnung viel höher ist als die mit Ringöffnung, was bei der Norbornenhomopolymerisation anhand der geringen Anteile an vinylischen Protonen gezeigt werden konnten. Somit ist VOCl_3 geeignet, um Ethen/Norbornen/Butadien-Terpolymere herzustellen.

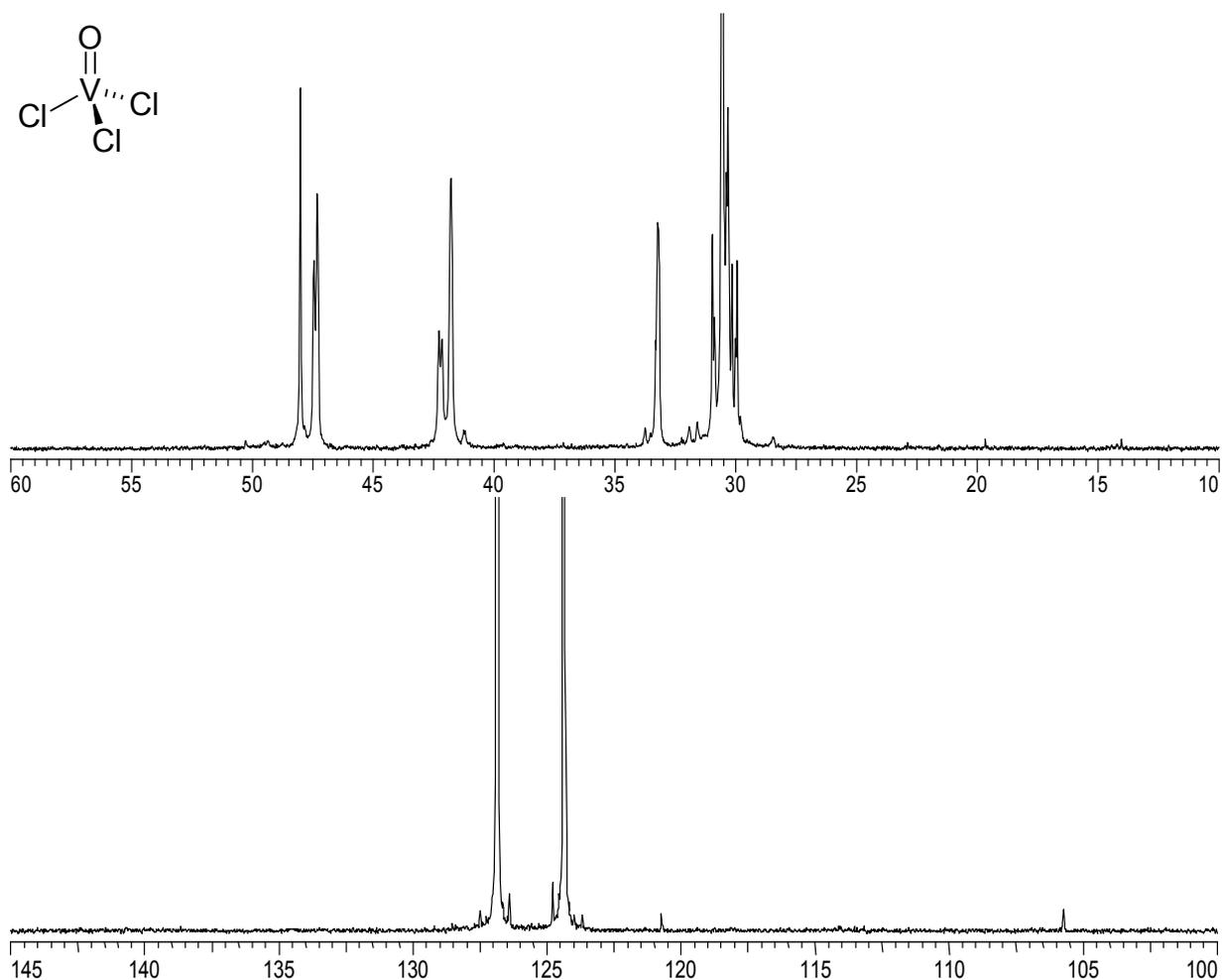


Abbildung 9-3: ^{13}C -NMR-Spektrum eines bei 30°C in Toluol mit VOCl_3/MAO hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymers.

Aus Vorversuchen hat es sich als sinnvoll erwiesen, zunächst eine Butadienkette zu synthetisieren und danach ein Ethen/Norbornen-Copolymer an diese Butadienkette anzupolymerisieren.

Die Butadien-Ethen/Norbornen-Terpolymerisation wurde wie folgt durchgeführt. 200 ml Toluol wurden im Reaktor vorgelegt, 1.5 g Butadien aufgespresst und auf 30°C thermostatisiert. Die Polymerisation wurde durch Einspritzen einer toluolischen VOCl_3 -Lösung ($2.45 \cdot 10^{-5}$ mol/l) gestartet. Nach 20 min wurde das restliche Butadien durch mehrmaliges Evakuieren und Fluten mit Argon entfernt. Anschließend wurde eine toluolische Norbornenlösung (0.07 mol/l) zugegeben und 2 bar Ethen (0.057 mol/l) aufgespresst (mol-% E/N = 45/55). Damit sollte an die Butadienkette ein Ethen/Norbornen-Copolymer

anpolymerisiert werden. Die Polymerisationszeit betrug 150 Minuten. Es entstanden zwei unterschiedliche Polymere, ein in Toluol lösliches und ein unlösliches. Das in Toluol unlösliche Polymer ist ein Ethen/Norbornen-Copolymer mit einem Tg von 33°C (Abbildung 9-4). Dieses Copolymer entstand durch die nicht an der Butadienkette sitzenden VOCl₃-Katalysatorzentren. Die Ausbeute betrug 0.52 g. Die Molmasse betrug 240000 g/mol. Da schon lange bekannt ist, dass Vanadium-Katalysatoren Polymere mit hohen Molmassen darstellen¹⁵⁸, war so eine hohe Molmasse zu erwarten. Die hohen Molmassen weisen möglicherweise auf einen living Charakter hin, der schon früher bei Vanadium-Katalysatoren bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist.

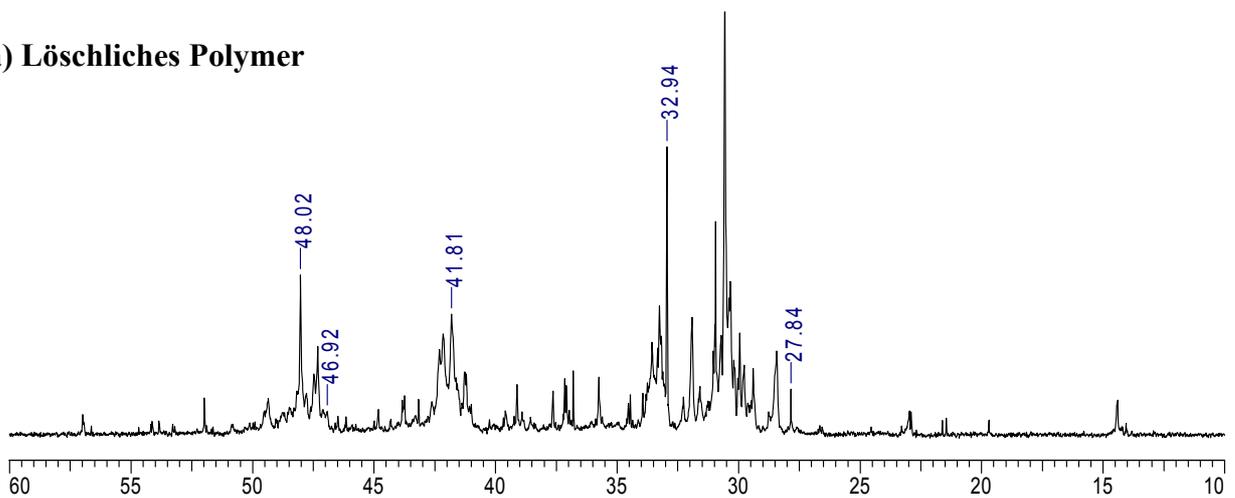
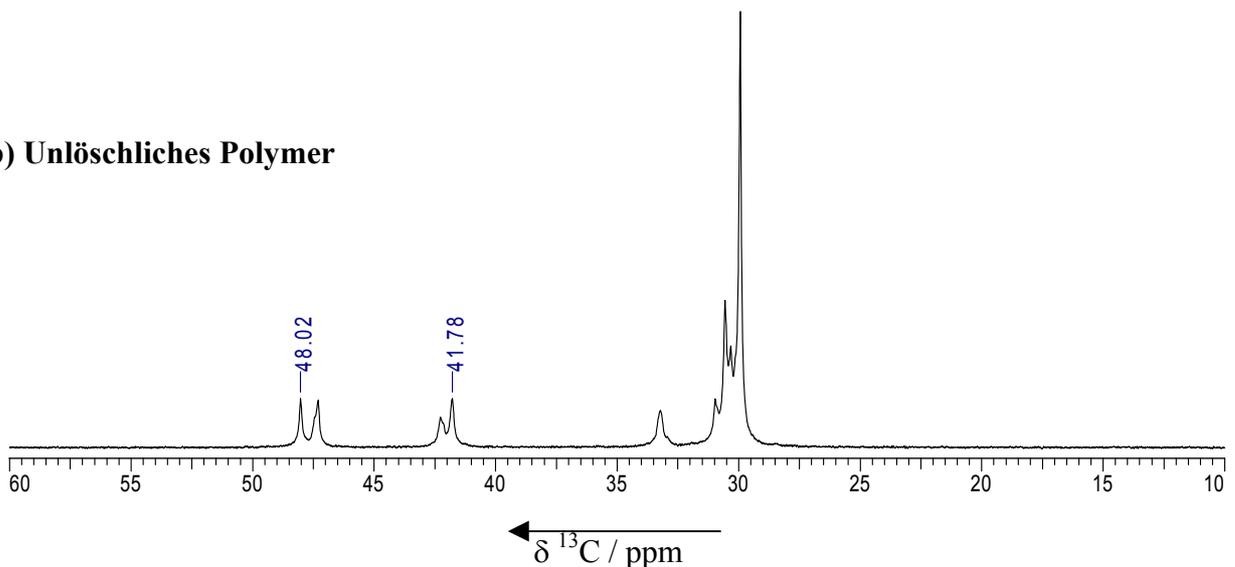
a) Lösliches Polymer**b) Unlösliches Polymer**

Abbildung 9-4: ¹³C-NMR-Spektren von Polymeren, die bei der Butadien-Ethen/Norbornen-Terpolymerisation entstanden. a) in Toluol lösliches Polymer und b) in Toluol unlösliches Polymer.

Es wurden 3.03 g des in Toluol löslichen Polymers gefunden. Es besteht aus einem Ethen/Norbornen-Copolymer (Abbildung 9-4, Signale bei 48.02 und 41.81 ppm), das an seinem Ende eine Butadienkette (Signale 32.94 und 27.84 ppm) enthält. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass unter den gegebenen Bedingungen 0.15 g Butadien entsteht. Somit müssten ca. 5 Gew-% des in Toluol löslichen Copolymers aus Butadien und der Rest aus einem Ethen/Norbornen-Copolymer bestehen.

Wie aus den vielen zusätzlichen Signalen ersichtlich ist, sind vermutlich zwischen der Butadienkette und dem Ethen/Norbornen-Copolymer Sequenzen von Ethen/Butadien- bzw. Ethen/Butadien/Norbornen-Ketten vorhanden. Das Signal bei 47 ppm weist auf einen Copolymer mit Butadien und Norbornen hin. Der Tg liegt bei 11°C und damit deutlich unter dem des in Toluol unlöslichen Polymeren.

Ein weiterer Versuch wurde unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Es wurden statt $2.45 \cdot 10^{-5}$ mol/l VOCl_3 $1.23 \cdot 10^{-4}$ mol eingesetzt und 30 Minuten polymerisiert, Butadien-Reste entfernt, Norbornenlösung (0.07 mol/l) zugegeben und 0.3 bar Ethen (0.017 mol/l) aufgespresst (mol-% E/N = 20/80). Die Polymerisation lief 135 Minuten. Es entstanden 4.1 g eines in Toluol löslichen Polymers. Davon sind ca. 25 Gew-% Butadien, wie aus Vorversuchen bekannt. Dementsprechend sind ca. 75 Gew-% des Terpolymers Ethen/Norbornen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Terpolymers in Abbildung 9-5 zu sehen.

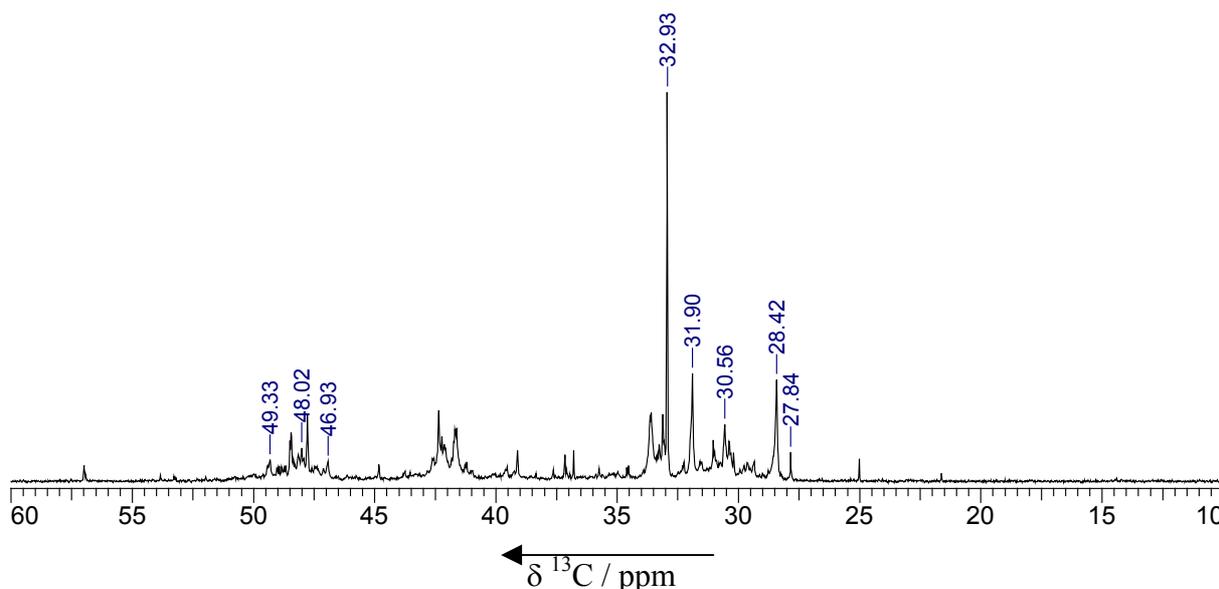


Abbildung 9-5: ^{13}C -NMR-Spektrum eines in Toluol löslichen Polymer, das bei der Butadien-Ethen/Norbornen-Terpolymerisation entstanden ist.

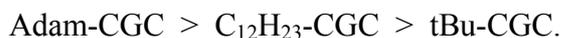
Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass man das Verhältnis von Butadienkette zu Ethen/Norbornen-Kette beliebig variieren kann. Soll der Butadien-Anteil vergrößert werden, so muß man die Dauer der Butadienhomopolymerisation erhöhen bzw. die anschließende Ethen/Norbornen-Copolymerisation früher quenchen. Ausserdem lassen sich Terpolymere mit unterschiedlichen Norbornengehalten herstellen, wie es auch in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation möglich ist.

Es ist aber nicht auszuschließen, dass Abbruchsreaktionen stattfinden und daher neben dem Terpolymer auch Polybutadien vorhanden ist.

10 Diskussion und Ausblick

Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von constrained-geometry-Katalysatoren.

Allgemein sind die mit constrained-geometry-Katalysatoren hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere amorph. Sie besitzen eine ataktisch alternierende Struktur. Erst durch die Einführung der *tert*Bu-Gruppe am Cp-Ring wird die Mikrostruktur stereoregulärer, es entstehen überwiegend isotaktisch alternierende Sequenzen. In Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Anteile der isotaktisch alternierenden Sequenzen unter Verwendung der folgenden Katalysatoren abnehmen:



Obwohl der isotaktisch alternierende Anteil in den mit tBu-CGC hergestellten Copolymeren sehr hoch ist, sind trotzdem alle damit hergestellten Copolymere amorph. Während bei den mit C₁₂H₂₃-CGC hergestellten Copolymeren nur ein Copolymer teilkristallin ist, sind alle Copolymere, die mit Adam-CGC hergestellt wurden und einen Norbornengehalt ab 40 mol-% besitzen, teilkristallin. Die *tert*Bu-Gruppe am Cp-Ring ist daher eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung, um teilkristalline Copolymere zu erzeugen.

Hier stellt sich zudem die Frage, warum der Katalysator tBu-CGC mehr Regiofehler produziert als C₁₂H₂₃-CGC und der Katalysator Adam-CGC streng isotaktische Copolymere herstellt. Alle hier untersuchten Katalysatoren besitzen eine C₁-Symmetrie und die Substituenten (*tert*Bu, C₁₂H₂₃, Adamantyl) am N-Atom sind frei drehbar. Die beiden Koordinationsstellen der Katalysatoren sind demnach diastereotop. Die Copolymere sollten somit die gleichen Isotaxien besitzen. Eine mögliche Erklärung, warum die Isotaxien sich doch unterscheiden, liegt in der dynamischen Umgebung des N-Atoms. Razavi et al.¹⁵⁹ fanden bei der Propenpolymerisation mit dem Katalysator [Me₂Si(2,7-di^{tert}BuFlu)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ eine hohe Anzahl an Regiofehlern und führten dies auf die dynamische Umgebung des N-Atoms und/oder eine Haptizitätsänderung des Fluorenylliganden zurück. Mit der dynamischen Umgebung ist gemeint, dass aufgrund des freien Elektronspaares des N-Atoms die *tert*Bu-Gruppe sich mal auf der einen und mal auf der anderen Seiten des Katalysators befinden kann, wie dies in Abbildung 10-1 gezeigt ist.

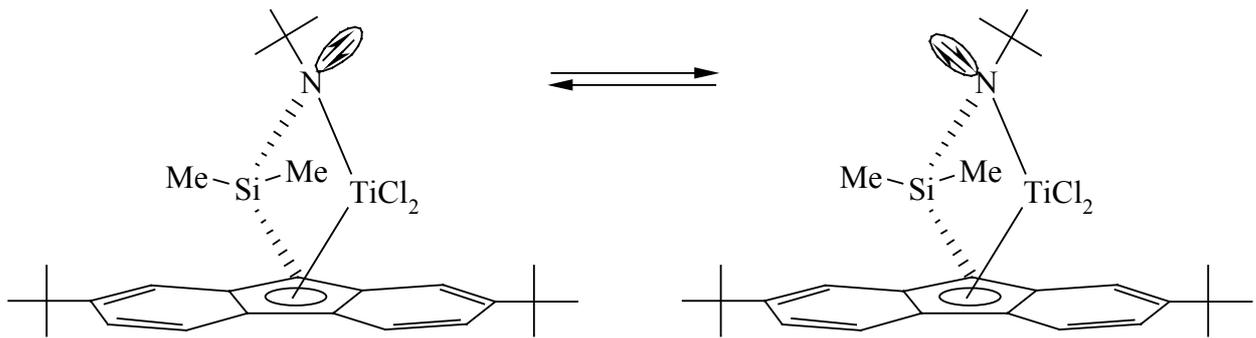


Abbildung 10-1: Dynamische Umgebung des N-Atoms nach Razavi.¹⁵⁹

Für den Katalysator tBu-CGC ist in Abbildung 10-2 sehr gut zu erkennen, dass sich durch die Bewegung der *tert*Bu-Gruppe am N-Atom die Umgebung der Koordinationsstelle ändert.

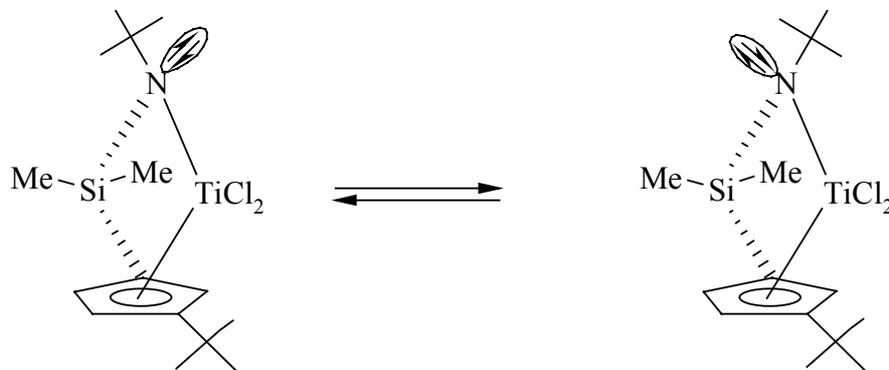


Abbildung 10-2: Dynamische Bewegung der *tert*Bu-Gruppe am N-Atom, die zu einer erhöhten Anzahl an Regiofehlern führen können.

Geht man davon aus, dass diese dynamischen Bewegungen bei der $C_{12}H_{23}$ -Gruppe etwas schwerfälliger sind als bei der *tert*Bu-Gruppe, so ist es verständlich, warum der Katalysator $C_{12}H_{23}$ -CGC Copolymere mit höherer Isotaxien herstellt als tBu-CGC. Die starre Adamantyl-Gruppe ist wahrscheinlich so träge, dass diese dynamischen Bewegungen kaum stattfinden können und der Katalysator Adam-CGC produziert die in Kapitel 7 beobachteten hochisotaktischen Copolymere.

Um diese These zu untermauern, sollten weitere CGCs hergestellt werden, die eine schwerbewegliche Gruppe am N-Atom tragen. Die mit diesen Katalysatoren hergestellten Copolymere sollten teilkristallin sein.

Von den untersuchten Katalysatoren baut Adam-CGC Norbornen am besten ein. Schon ab einer Einbaurrate von 13 mol-% werden Norbornendiaden beobachtet. Darüberhinaus besitzen die mit diesem Katalysator hergestellten Copolymere einen relativ hohen Anteil der EEEEE-Pentade. Aus diesen Ergebnissen läßt sich ableiten, dass die Kristallinität zwar von der Alternanz abhängig ist, der größte Einfluß aber durch die Stereoregularität der Copolymere gegeben ist. Anteile von Norbornendiaden und EEEEE-Sequenzen stören die Kristallisationen nicht.

Der Katalysator *rac*-[Me₂Si(2-Me-[e]-benzindenyl)₂]ZrCl₂ stellt ebenfalls isotaktisch alternierende Copolymere her, trotzdem wurden hier keine Schmelzpunkte gefunden. Die Autoren¹⁶⁰ begründen dies mit der Präsenz von EENEE- und ENNE-Sequenzen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse unterstützen diese Annahme nicht. Eher sind es die für alternierende Copolymere ungewöhnlichen Norbornentriaden, die die Kristallisation stören. Sämtliche bisher bekannten teilkristallinen Ethen/Norbornen-Copolymere besitzen keine Norbornentriaden.

Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung von Metallocenen.

Bei den Untersuchungen zu Lösungsmiteleinflüssen hängt die Aktivität der Ethen/Norbornen-Copolymerisation erwartungsgemäß von der Lösungsmittelpolarität (Dielektrizitätskonstante) ab. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die Aktivitätsdifferenzen in den beiden Lösungsmitteln vom eingesetzten Katalysator abhängig ist. Je aktiver das System in Toluol ist, um so größer sind die Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren in den beiden Lösungsmitteln.

Zur Beschreibung der Gleichgewichtsreaktionen der aktiven Spezies im Lösungsmitteln wurden bisher das Kontakt Ionen-Paar (KIP) und das Lösungsmittel-separiertes Ionen-Paar (LSIP) diskutiert. Um jedoch das schlechte Einbauverhalten der Katalysatoren in Toluol zu erklären, ist eine Erweiterung der Gleichgewichtsreaktionen notwendig. Ein drittes Ionen-Paar muss in Betracht gezogen werden, das Lösungsmittel-komplexiertes Ionen-Paar (LKIP).¹⁶¹ In

Abbildung 10-3 ist die vereinfachte Darstellung möglicher Gleichgewichtsreaktionen der aktiven Spezies mit Lösungsmitteln in Abwesenheit von Olefinen dargestellt.

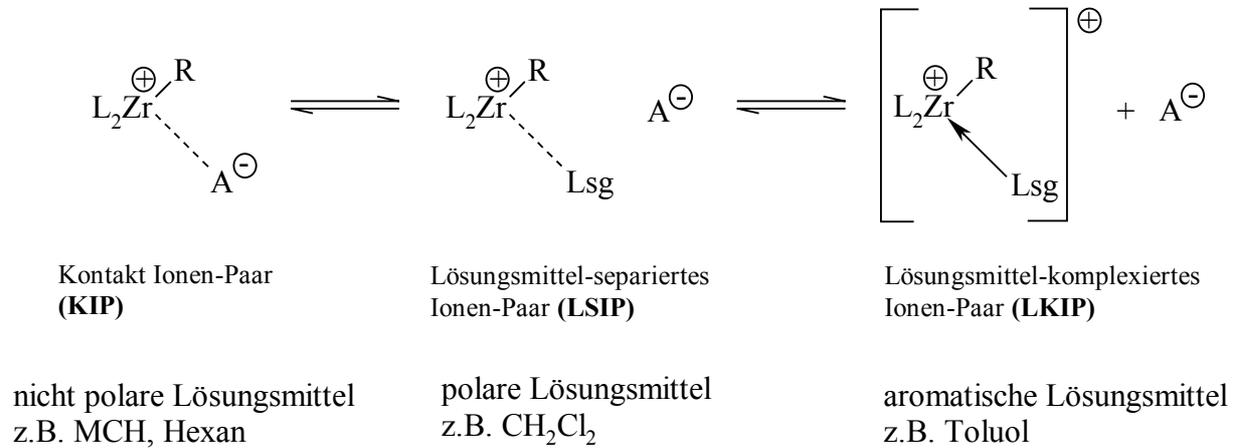


Abbildung 10-3: Vereinfachte Darstellung möglicher Gleichgewichtsreaktionen der aktiven Spezies mit Lösungsmitteln in Abwesenheit von Olefinen.

Toluol ist aufgrund seines aromatischen Systems dazu befähigt, am aktiven Zentrum zu koordinieren. Es stört somit die Insertion der Monomere. Das eintretende Monomer muss vorher das Toluol verdrängen, um an das aktive Zentrum zu koordinieren. Norbornen ist aufgrund seiner Größe gegenüber Ethen im Nachteil. Ethen kann das komplexierte Toluol schneller verdrängen, um dann sofort in die Polymerkette zu insertieren. Norbornen hat mehr Schwierigkeiten das Toluol zu verdrängen, zudem wird das Norbornen nicht so sofort insertiert wie das Ethen. Norbornen bleibt eine gewisse Zeit an das aktive Zentrum koordiniert, bevor es in die Polymerkette eingebaut wird. Während dieser Zeit kann das Norbornen wieder vom Toluol verdrängt werden. Deshalb wird Norbornen in Toluol schlechter eingebaut als in nicht-aromatischen Lösungsmitteln, wie Methylcyclohexan (MCH).

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz die Unterschiede der Norborneneinbauraten in den Lösungsmitteln größer wird. Dies war zu erwarten, da mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz mehr Norborneninsertionen durch das Toluol gestört werden können. Es ist daher sinnvoll, bei der Herstellung von Copolymeren mit hohem Norbornengehalt in nicht-aromatischen Lösungsmitteln zu arbeiten.

Copolymerisationen in halogenierten nicht-aromatischen Lösungsmitteln, wie z.B. CHCl_3 müssen den Ergebnissen nach die höchsten Aktivitäten und Einbauraten ergeben.

Die Untersuchungen der Copolymerisationen unter Verwendung des Systems $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di}^{tert}\text{BuFlu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ haben gezeigt, dass hochsyndiotaktisch arbeitende Katalysatoren in der Lage sind, Norbornentriaden zu erzeugen. Um jedoch eindeutig sagen zu können, ob die Norbornentriaden *rac, rac*-verknüpft sind, müssen weitere Untersuchungen, wie die Copolymerisation mit ^{13}C -markierten Monomeren, durchgeführt werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der erzeugten Norbornentriaden mit denen von Norbornenhydrotrimeren zeigt, dass es sich höchstwahrscheinlich um *rac, rac*-verknüpfte Norbornentriaden handelt.

Interessante Ergebnisse lieferten die Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durch *rac*- und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Die mit dem *rac*-Isomer hergestellten Copolymere besitzen mehr Norbornentriaden als Norbornendiaden. Dies wurde ebenfalls bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-[e]-benzindenyl})_2]\text{ZrCl}_2$ beobachtet, jedoch nicht mit dem unsubstituierten Bisindenylzircononiumdichlorid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$.

Infolgedessen spielt die Substitution des Bisindenylzirconocens eine Rolle. Durch die Substitution an der 2-Position des Indenyls stehen dem zu insertierenden Norbornen und der Polymerkette weniger Platz zur Verfügung. Aus diesem Grunde muß auf irgendeine Weise der Öffnungswinkel vergrößert werden. Eine mögliche Zr-Indenyl-Spaltung wie es in Abbildung 8-35 postuliert wird, ist unwahrscheinlich, da keine ethenreichen Copolymere entstehen. Es kommt durch den großen Raumanspruch der beiden zuletzt insertierten Norbornenmoleküle eher zur einer Verlängerung der Zr-Indenyl-Bindung bzw. Haptizitätsänderung der Zr-Indenyl-Bindung. Dadurch vergrößert sich die freie Koordinationsstelle und der Einbau eines weiteren Norbornens wird wahrscheinlicher.

Während die mit dem *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere monomodal sind, handelt es sich bei den mit dem *meso*-Isomer hergestellten um Polymergemische. Dabei ist das hochmolekulare Polymer ethenreich und das niedermolekulare norbornenreich. Eine Isomerisierung des *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]$ -

ZrCl₂/MAO zu seinem *rac*-Isomer ist unwahrscheinlich, da die mit dem *rac*-Isomer hergestellten norbornenreichen Copolymere hohe Molmassen besitzen.

Eine mögliche Erklärung ist die, wie schon beim *rac*-Isomer besprochene, Haptizitätsänderung. Dies würde ebenso erklären, warum mehr Norbornentriaden zu beobachten sind als Diaden. Das Triaden/Diaden-Verhältnis der mit *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymeren liegt bei 70:30 und ist vergleichbar mit denen, die mit dem *rac*-Isomer hergestellt wurden. Anders als bei der Copolymerisation mit dem *rac*-Isomer wird wahrscheinlich die Polymerkette sofort abgebrochen, wenn das *meso*-Isomer wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückfällt.

In der α -Olefinpolymerisation erhält man bei der Verwendung des *meso*-Isomers ataktische Polymere.¹⁴⁶ In der Ethen/Norbornen-Copolymerisation werden durch das System *meso*-[Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂/MAO interessanterweise isotaktisch alternierende bzw. *meso*-verknüpfte Copolymere gebildet. Hierbei könnte die Größe des Norbornens eine Rolle spielen. Sie bedingt, dass Norbornen nur auf der Methylseite inseriert wird und somit stereoreguläre Copolymere entstehen.

Bei höheren Norbornenanteilen im Ansatz sind Norbornendiaden möglich, wenn auch wenig. Die zweite Norborneninsertion müsste ebenfalls auf der Methylseite erfolgen, so dass *meso*-verknüpfte Diaden entstehen. Die Norbornendiaden verursachen wahrscheinlich verstärkt eine Haptizitätsänderung der Zr-Indenyl-Verbindung und ermöglichen so die Bildung von Norbornentriaden.

Ethen/Norbornen/Butadien-Terpolymerisation

Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, mit nur einem Katalysator ein Ethen/Norbornen-Copolymer herzustellen, am dessen Ende eine Butadienkette polymerisiert ist.

Die mit dem System VOCl₃/MAO hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere sind isotaktisch alternierend. Trotz des hohen Norbornengehalts im Ansatz wurden nur wenig *meso*-Norbornenblöcke festgestellt. Die Copolymerisation bei 30°C in Toluol und $x_N = 0.95$ ergab ein Ethen/Norbornen-Copolymer mit einem Norbornengehalt von nur 40 mol-%.

Die Aktivitäten liegen bei ca. 500 [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h)] und bleiben über einen großen Ethen/Norbornen-Bereich fast konstant, erst ab $x_N = 0.95$ sinkt sie auf 150 [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h)].

Die viskosimetrischen Molmassen sind im Vergleich zu den mit Metallocenen hergestellten Copolymeren sehr hoch. Bei $x_N = 0.40$ liegt sie bei 800000 g/mol und sinkt mit zunehmendem Norbornengehalt im Ansatz ab. Bei $x_N = 0.95$ liegt die Molmasse bei 260000 g/mol.

Die constrained-geometry-Katalysatoren sollten auch in der Lage sein, Ethen/Norbornen-Copolymere mit einer Butadienkette herzustellen. Constrained-geometry-Katalysatoren sind sowohl in der Lage Butadien¹⁶² als auch Ethen/Norbornen-Copolymere herzustellen.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeines

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der eingesetzten Katalysatoren und des Methylaluminioxans gegenüber Lewis-Basen wie Wasser und Sauerstoff wurden alle Arbeiten in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung von Schlenk- und Glovebox-Technik durchgeführt. Alle benutzten Glasgefäße wurden im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einem Heißluftgebläse erhitzt und mehrfach mit Argon gespült. Die Befüllung der Glasgefäße erfolgte im Argongegenstrom oder in einer Glovebox (mBraun LabMaster 130).

11.2 Chemikalien

Cyclopentadien wurde durch Erhitzen von Dicyclopentadien auf 180°C und fraktionierte Destillation (Fraktion bei 41° C) erhalten und frisch destilliert für die Synthese verwendet.

Dichlordimethylsilan und ^{tert}**Butylamin** wurden frisch destilliert eingesetzt.

Das zur Filtration über eine Schlenkfritte eingesetzte Celite[®] wurde vor seiner Verwendung im Ölpumpenvakuum gründlich mittels eines Heißluftföns ausgeheizt und unter Schutzgas aufbewahrt.

11.2.1 Inertgas

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

11.2.2 Lösungsmittel

Die für Polymerisationen und zum Ansetzen von Katalysator- und Cokatalysatorstammlösungen verwendeten Lösungsmittel **Toluol** und **Methylcyclohexan** wurden von der Firma Merck bezogen. Sie wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, filtriert, mehrfach entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von 100 ml/min über zwei Säulen geleitet (7 x 100 cm): die eine enthält Molsieb 4 Å und die andere den Cu-Katalysator BASF R3-11.

Diethylether, *n*-**Hexan** und **Tetrahydrofuran** wurden nach Vortrocknung über Kaliumhydroxid mehrere Tage mit metallischem Natrium unter Rückfluß erhitzt. Als Indikator wurde etwas Benzophenon zugesetzt.

Für die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymerproben wurde **Perchlorbutadien** der Firma Fluka und **1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2** der Firma Deutero GmbH mit einem Reinheitsgrad von 99% verwendet.

Das für die ^1H -NMR-Spektroskopie als Lösungsmittel fungierende **Toluol- d_8** wurde über Molsieb 3 Å getrocknet. CDCl_3 (Merck, 99.5%) und CD_2Cl_2 (Chemotrade, 99.5%) wurde ebenfalls in der NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen wurde **1,2,4-Trichlorbenzol** der Firma Merck (98%) verwendet. Für viskosimetrische Untersuchungen wurden 1,2,4-Trichlorbenzol und **Decahydronaphthalin** (stabilisiert mit 1g/l 2,6-Di-*tert*-bu-4-methylphenol) (Merck, 99%) verwendet.

11.2.3 Monomere

Ethen wurde von der Firma Linde bezogen und besitzt eine Reinheit von 99.8%. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wird das Gas über zwei Säulen geleitet.

Die Säulen haben eine Dimension von 3·300 cm, einen Betriebsdruck von 8.5 bar, eine Betriebstemperatur von 25 °C und gewährleisten einen Volumenstrom von ca. 10 l/min. Die erste Säule ist mit Cu-Katalysator (BASF R3-11) und die zweite mit Molekularsieb (10 Å) gefüllt.

Norbornen wird von der Firma Acros in der Reinheit 99% bezogen. Das in Toluol gelöste Comonomer wird über Nacht mit Triisobutylaluminium gerührt und dann im Vakuum abdestilliert. Zur besseren Handhabung wird Norbornen als toluolische Lösung mit einer Konzentration von ca. 7.4 mol/l verwendet.

Da die Ethenkonzentration in einer Toluol/Norbornen-Lösung nicht bekannt ist, wurde zur Bestimmung der Ethenkonzentration die Löslichkeit von Ethen in Toluol/Norbornen-Lösungen mit der in reinem Toluol gleichgesetzt. Ein Ethendruck von 2 bar entspricht bei $T_p = 30^\circ\text{C}$ einer Konzentration von 0.237 mol/l.^{163,164} Die Ethenkonzentration in einer Methylcyclohexan/Norbornen-Lösung wurde von Werner¹⁶⁵ experimentell bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass bei der Auftragung der Ethenkonzentration gegen den eingestellten Druck, sich sowohl für Methylcyclohexan als auch für Toluol näherungsweise lineare

Zusammenhänge ergeben. Dies ist nach dem Gesetz von Henry auch zu erwarten. Nach Umrechnung ergibt sich für die Ethenkonzentration in einer Methylcyclohexan/Norbornen-Lösung, bei 2 bar Ethendruck und bei $T_p = 30\text{ °C}$, ein Wert von 0.247 mol/l.

1,3-Butadien von Firma Gerling, Holz & Co. (99.5%) wurde zur Reinigung über zwei Säulen mit Molsieb 4 Å und Al_2O_3 90 aktiv neutral (Merck) geleitet und in eine Lecture-Bottle einkondensiert.

11.2.4 Cokatalysator

Aus einer 10 %igen toluolischen **Methylaluminoxan**-Lösung der Firma Witco wurde nach der Filtration durch Kondensation des Toluols das besser lagerfähige MAO erhalten. Dieses wurde als toluolische Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/ml eingesetzt und die Lösung innerhalb von höchstens vier Wochen aufgebraucht. Bei Methylaluminoxanen setzt in Lösung eine langsame Selbstkondensation ein, die eine Abnahme der Polymerisationsaktivität zur Folge hat.

11.2.5 Katalysatoren

Die Katalysatoren **[Dimethylsilyl(1-(3-^{tert}butyl)cyclopentadienyl)(^{tert}butylamido)]-titandichlorid** und **[Dimethylsilyl(1-(3-^{tert}butyl)cyclopentadienyl)(cyclododecylamido)]-titandichlorid** wurden in modifizierter Weise nach den Literatur-Vorschriften synthetisiert.^{67, 54, 60, 57}

Folgende Katalysatoren wurden dankenswerterweise zur Verfügung gestellt:

[Diphenylmethylen(1-cyclopentadienyl)(1-indenyl)]-zirkoniumdichlorid wurde von Herrn Engehausen¹⁶⁶ synthetisiert.

[Isopropyliden(1-(3-^{tert}butyl)cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid wurde von Frau Schauwienold synthetisiert.

[Diphenylmethylen(1-cyclopentadienyl)(9-(2,7-di^{tert}butyl)fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid wurde von Herrn Hopf¹³⁷ synthetisiert.

[Dimethylsilyl(1-(3-^{tert}butyl)cyclopentadienyl)(adamantylamido)]-zirkoniumdichlorid und **[Dimethylsilyl(1-(3-^{tert}butyl)cyclopentadienyl)(adamantylamido)]-hafniumdichlorid** wurden von Dr. Crowther (Exxon, Bayton, TX, USA) zur Verfügung gestellt.

[Dimethylsilylbis(1-cyclopentadienyl)]-zirkoniumdichlorid, *rac*-**[Dimethylsilylbis(1-(2-methyl)indenyl)]-zirkoniumdichlorid** und *meso*-**[Dimethylsilylbis(1-(2-methyl)indenyl)]-zirkoniumdichlorid** wurden von der Firma Boulder Scientific Company bezogen.

11.2.6 Sicherheitsdaten

Chemikalien	Gef. Symbol	R-Satz	S-Satz
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Aceton	F	11	9-16-23-33
Blei(II)chlorid	T, N	61-E20/22-33- 50/53-62	53-45-60-61
Bromethan	Xn	20/21/22	(2)-28
1,3-Butadien	F+, T	45-12	53-45
<i>tert</i> -Butylamin	F, C	11-20/22-35	9-16-26-36/37/39
Butyllithium (in Hexan)	F, C	11-15-17-34-48/20	16-26-36/37/38-43.11-45
<i>tert</i> -Butylchlorid	F	11	9-16-29
Celite [®] Kieselgur	Xn	40/20	22
Chloroform-d ₁	Xn	47-20/22/38/40/48	43-36/37
Cyclopentadien	F	11	16-29-33
Dekalin	Xn	20	24/25
2,6-Di- <i>tert</i> -butylkresol	Xn	20/21/22-38	36/37
Dichlordimethylsilan	F, Xi	11-36/37/38	
Dichlormethan-d ₂	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F	12-19	9-16-28-33
Dicyclopentadien	F, Xn, N	11-20/22-36/37/38	36/37-61
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-33
Hexachlorbutadien	T	21-25-40	36/37/29-45
Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25/-29-51
Kaliumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Magnesium	F	11-15	7/8-43.6
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Methylcyclohexan	F	11	9-16-33
Natrium	C, F	14-15-34	5-8-43
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Norbornen	F, Xn	11-65	16-22-24/25-62
<i>iso</i> Propanol	F	11	7-16
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Toluol	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	20/21/22/36/37-38	44-26-28-36/37/39
Tetrachlorethan-d ₂	T, N	26/27-40-51/53	38-45-61
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
Vanadiumoxytrichlorid	C	20/21/21-32-34	25-36/37/39-45-50

11.3 Synthesen

11.3.1 Synthese von *tert*-Butylcyclopentadien

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Intensiv-Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffkappe wurden 30 g (1.23 mol) Magnesiumspäne in 500 ml Diethylether vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Unter starkem Rühren wurde tropfenweise über 1½ h mit 103 ml (1.38 mol) Ethylbromid versetzt. Nach Beendigung der Ethylbromid-Zugabe wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion war beendet, als kein Magnesium mehr zu sehen war. Die graue Lösung wurde im Anschluss mit 103 ml (1.25 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien über einen Zeitraum von 30 Minuten unter Rühren versetzt. Die grünlich-grau gefärbte Lösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Hierbei färbte sich die Lösung lindgrün. Aus ihr fiel zudem Magnesiumbromid als weißer Feststoff aus.

Die vorliegende Suspension wurde wieder auf 0°C gekühlt und unter starkem Rühren über einen Zeitraum von einer Stunde mit 150 ml (1.38 mol) *tert*-Butylchlorid versetzt. Im Anschluss ließ man auftauen und unter starkem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Hierbei verschwand die grüne Färbung der Suspension nach 1-2 h. Der Reaktionsansatz wurde vorsichtig portionsweise in 1 l mit Ammoniumchlorid gesättigtes und mit 200 ml Et₂O überschichtetes Eiswasser gegeben. An der Luft trat unmittelbar Gelbfärbung und beim Quenchen starke Wärmeentwicklung auf. Die gelbe organische Phase wurde abgetrennt und der an der Phasengrenze schleimige Feststoff abfiltriert. Die schwach gelbliche wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 ml Et₂O ausgeschüttelt und danach verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander je zweimal mit 100 ml gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung und 100 ml dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Filterkuchen zweimal mit je 30 ml Et₂O gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei eine gelbe Flüssigkeit zurückblieb, die im Vakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert wurde. Bei einem Druck von 2 mbar ging bei 37°C eine farblose Flüssigkeit über (Isomere des *tert*-Butylcyclopentadiens). Bei 74°C destillierte zudem eine gelbe Flüssigkeit über (disubstituiertes Produkt). Das als Produkt erhaltene Isomerengemisch des 1- und 2-*tert*-Butylcyclopentadiens wurde im Eisschrank bei -20°C aufbewahrt. Die Ausbeute an Produkt betrug 63.2 g (517.2 mmol), d.h. 45.8% bezogen auf das eingesetzte Cyclopentadien.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.6 – 5.9 (m, 3H, Cp: H_{Olefin}), 2.94 (q, 2H, Cp: H_{aliph}),

1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃)

11.3.2 Synthese von (2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)chlordimethylsilan

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 24.1 ml (20 g, 163.7 mmol) ^{tert}Butylcyclopentadien in 300 ml THF gelöst und mit einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 102 ml (163.7 mmol) einer 1.6 N Lösung von ⁿBuLi in ⁿHexan über 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach beendeter ⁿBuLi-Zugabe ließ man die gelbe Lösung langsam auftauen und über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Farbe der Lösung des entstandenen Li(^{tert}BuCp) vertiefte sich nach gelborange.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 300 ml (2.47 mol) frisch destilliertes Dichlordimethylsilan in 150 ml THF gelöst und auf einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Die gelborange Lösung von Li(^{tert}BuCp) wurde über den Zeitraum von einer Stunde tropfenweise zugefügt und zugleich stark gerührt. Anschließend ließ man langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und über Nacht rühren.

Aus der schwach gelben Lösung war LiCl als weißer Feststoff ausgefallen. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum bei schwacher Hitze (T ≤ 40°C) entfernt. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit wurde vorsichtig vom weißen Niederschlag abdekantiert und dieser fünfmal mit je 25 ml *n*-Hexan gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel danach im Vakuum entfernt.

Es blieb eine gelbbraune Flüssigkeit zurück, welche im Vakuum bei 60°C destilliert wurde. Die Ausbeute des ölig gelben (2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)chlordimethylsilan betrug 27.5 g (128.2 mmol), d.h. 78.3 % bezogen auf das eingesetzte ^{tert}Butylcyclopentadien:

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.1 – 5.9 (m, 3H, Cp: H_{Olefin}), 3.48 (s, 1H, Cp: H_{aliph}), 3.08 (d, 1H, Cp: H_{aliph}), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.56 und 0.55 (jeweils s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.24 und 0.21 (jeweils s, 3H, Si(CH₃)₂)

11.3.3 Darstellung von [Me₂Si(^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂

Synthese von N-[(2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)dimethylsilyl]^{tert}butylamin

In einem 500 ml-Dreihalskolben wurden 9.60 g (44.7 mmol) (2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)chlordimethylsilan in 200 ml THF gelöst (gelbe Lösung) und unter Rühren mittels einer Perfektum-Spritze mit 14.3 ml (9.87 g, 134.9 mmol) frisch destilliertem ^{tert}Butylamin versetzt.

Die Lösung trübte sich nach der Zugabe sofort ein. Im Anschluss ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) entfernt. Der verbleibende gelbe Rückstand wurde viermal mit je 25 ml *n*-Hexan extrahiert und das gelbe Extrakt anschließend im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) eingeeengt. Es blieb eine orangegelbe Flüssigkeit (Rohprodukt) zurück, die ohne weitere Aufarbeitung zur nächsten Reaktion eingesetzt wurde.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 9.38 g (37.3 mmol), d.h. 83.4 % bezogen auf das eingesetzte (*tert*-BuCp)SiMe₂Cl.

Synthese von [Dimethylsilylen(1-(3-*tert*-butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)

(*tert*-butylamido)]titandichlorid^{62,69}

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 8.94 g (35.5 mmol) N-[(2-*tert*-Butylcyclopentadien-5-yl)dimethylsilyl]*tert*-butylamin in 200 ml Et₂O gelöst (gelbe Lösung) und mit einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 44.3 ml (71.0 mmol) einer 1.6 N *n*BuLi Lösung in *n*-Hexan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Die Lösungsmittel wurden im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) entfernt. Es blieb ein braungelber, kristalliner Feststoff zurück. Der Versuch der Reinigung durch Waschen mit *n*-Hexan mißlang, da das vorliegende Salz mit dem Lösungsmittel aufquoll und die Konsistenz eines extrem viskosen Breis annahm. Das Dilithiumsalz des Liganden wurde hierdurch bedingt ungereinigt weiter umgesetzt.

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 8.76 g (23.6 mmol) hellblaues Tris(tetrahydrofurano)titantrichlorid in 200 ml Toluol suspendiert (lindgrüne Suspension) und mit einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Das Dilithiumsalz des Liganden wurde in 30 ml THF gelöst (orangebraune Lösung) und zügig zur Suspension von TiCl₃(THF)₃ in Toluol unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Grünfärbung der Suspension vertiefte sich nach kurzer Zeit zu schwarzgrün.

Nach Ablauf der zwei Stunden wurde mit 6.98 g (25.1 mmol) festem wasserfreiem Blei(II)chlorid versetzt. Die Suspension nahm daraufhin nach kurzer Zeit eine intensiv rotbraune Färbung an. Im Anschluss ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Die Suspension wurde im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) eingeengt. Anschließend wurde über eine D4-Schlenkfritte mit Celite[®] Kieselgur filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Man erhielt ein intensiv braunrotes Filtrat, das im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) weiter eingeengt wurde. Die auf ca. 20 ml Volumen eingeengte Lösung wurde über Nacht im Eisschrank bei -20°C gelagert, wobei ein intensiv braunrot gefärbter Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Kanüle abgetrennt und der Niederschlag über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Der Feststoff wurde aus 50 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Bei -50°C fiel ein gelbbrauner Feststoff aus. Die rotbraune Mutterlauge wurde mittels einer Kanüle entfernt und der Niederschlag bei -50°C mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der zurückbleibende bräunlich-gelbe Feststoff (Produkt) wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Ausbeute an Produkt betrug 2.64 g (7.2 mmol), d.h. 30.5% bezogen auf das eingesetzte $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, Toluol- d_8); δ [ppm]: 6.93 (m, 1H, Cp-H), 6.36 (m, 1H, Cp-H), 1.60 (s, 9H, N-C(CH₃)₃), 1.60 (s, 9H, N-C(CH₃)₃), 0.49 (s, 3H, SiCH₃), 0.47 (s, 3H, SiCH₃).

Das Signal des dritten Protons am Cp-Substituenten verbirgt sich unter den Signalen des Lösungsmittels Toluol.

11.3.4 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{tert-BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$

Synthese von N-[(2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)dimethylsilyl]cyclododecanylamin

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 6.37 g (29.7 mmol) (2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)chlordimethylsilan in 100 ml Et₂O gelöst und auf 0°C gekühlt. Eine Suspension von 6.00 g (31.7 mmol) Lithiumcyclododecanylamin in 100 ml *n*-Hexan wurde in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 45 Minuten unter Rühren zugetropft. Hierbei fiel aus dem Reaktionsansatz LiCl als weißer Feststoff aus. Nach Beendigung der Zugabe des Amids ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Der Ansatz wurde über eine D3-Schlenkfritte mit Celite[®] Kieselgur filtriert. Der Filtrerrückstand wurde dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt ein gelbes Filtrat.

Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) entfernt. Es blieb ein orangefarbenes, viskoses Öl zurück, das nach drei Tage zu einem orangegelben Feststoff erstarrte.

Das erhaltene Rohprodukt wurde nicht durch Destillation getrennt, sondern aufgrund seiner thermischen Instabilität¹⁶⁷ ohne weitere Aufarbeitung zur nächsten Reaktion eingesetzt.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 7.54 g (20.8 mmol), d.h. 70.0% bezogen auf das eingesetzte (^{tert}BuCp)SiMe₂Cl.

Synthese von [Dimethylsilylen(1-(3-^{tert}butyl)- η^5 -cyclopentadienyl)(cyclododecylamido)]-titandichlorid

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 5.46 g (15.1 mmol) N-[(2-^{tert}Butylcyclopentadien-5-yl)dimethylsilyl]cyclododecanylamin in 150 ml Et₂O gelöst und mit einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden 18.9 ml (30.2 mmol) einer 1.6 N ⁿBuLi Lösung in ⁿHexan unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Die Lösungsmittel wurden im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) abdestilliert. Es blieb ein gelber Feststoff zurück. Dieser wurde in 20 ml ⁿHexan aufgeschlämmt und über eine D3-Schlenkfritte filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit je 10 ml ⁿHexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt einen schwach gelblichen Feststoff (Dilithiumsalz des Liganden).

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 3.77 g (10.2 mmol) hellblaues Tris(tetrahydrofurano)titantrichlorid in 120 ml Toluol suspendiert und mit einem EtOH-Bad auf -78°C gekühlt. Das Dilithiumsalz des Liganden wurde in 30 ml THF suspendiert und zügig zur Suspension von TiCl₃(THF)₃ in Toluol unter Rühren zugetropft. Im Anschluss ließ man auftauen und 2 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde mit 2.85 g (10.2 mmol) festem wasserfreien Blei(II)chlorid versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die Suspension hatte eine intensiv gelbbraune Färbung angenommen. Der Ansatz wurde im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) bis auf ca. ein Viertel seines Volumens eingengt und über eine D3-Schlenkfritte mit Celite[®] Kieselgur filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend im Vakuum bei schwacher Hitze ($T \leq 50^\circ\text{C}$) weiter eingengt. Die auf ca. 10 ml Volumen eingeeengte Lösung wurde über Nacht im Eisschrank bei -20°C aufbewahrt, wobei ein intensiv rotbrauner Feststoff ausfiel.

Die überstehende Lösung wurde mittels einer Kanüle abgetrennt und der Niederschlag im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Es wurde mit 10 ml warmem ⁿHexan aufgenommen, wobei sich nicht der gesamte Rückstand löste. Aus der mittels einer Kanüle abgetrennten Lösung wurde anschließend umkristallisiert. Bei -20°C fiel ein brauner Niederschlag aus. Die rotbraune Mutterlauge wurde mittels einer Kanüle abgetrennt und der braune Feststoff (Produkt) im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Ausbeute an Produkt betrug 0.41 g (0,9 mmol), d.h. 8.8% bezogen auf das eingesetzte TiCl₃(THF)₃.

¹H-NMR (100 MHz, Toluol-d₈); δ [ppm]: 6.85 (m, 1H, Cp-H), 6.30 (m, 1H, Cp-H), 1.35-1.95 (m, 23H, N-(C₁₂H₂₃), 1.24 (s, 9H, Cp-C(CH₃)₃), 0.51 (s, 3H, Si-CH₃).

Das Signal des dritten Protons am Cp-Substituenten verbirgt sich unter den Signalen des Lösungsmittels Toluol.

11.4 Polymerisation

11.4.1 Apparatur

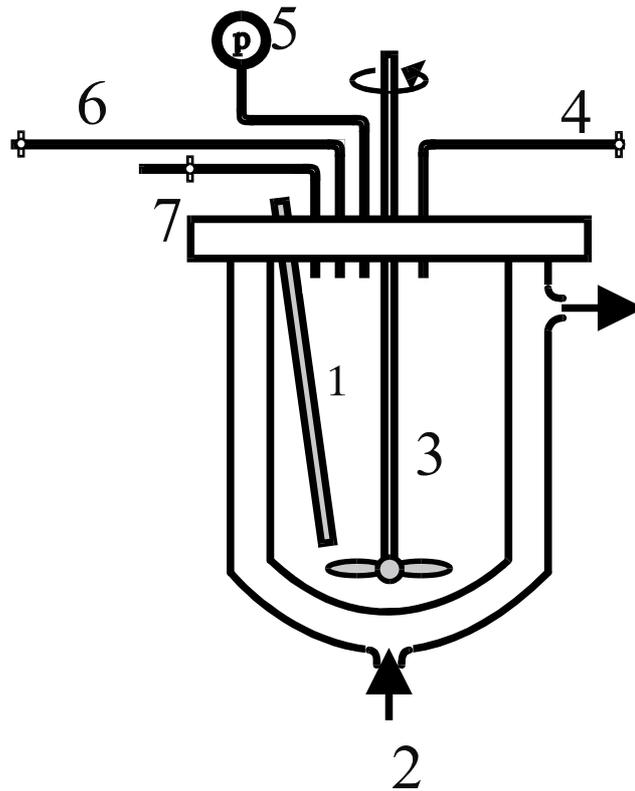
Alle Copolymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem 1 l Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt.

Der temperierbare Reaktor besteht aus Borsilikatglas und erlaubt Arbeiten bei Drücken von bis zu 6 bar. Mit Hilfe eines Thermostaten der Firma Haake wurden die Polymerisationen isotherm durchgeführt. Die Fehlerschwankung beträgt ±1°C.

Das Innengefäß kann an die Deckelplatte angeschraubt werden. An der Deckelplatte sind verschiedene Ein- und Auslaßventile, eine durch ein Septum abgedichtete Druckgasschleuse für die Verwendung einer Hamiltonspritze, ein Manometer und einen Verschluszapfen zum Einfüllen von Toluol und MAO angebracht. Der Ethenverbrauch wird über einen an den Massendurchflußregler 5850 TRT der Firma Brooks gekoppelten Computer aufgezeichnet.

Zum Rühren wird ein Blattrührer verwendet, der über eine Magnetkupplung angetrieben wird.

Eine Skizze der Apparatur zeigt Abbildung 11-1.



- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 Thermometer | 5 Druckgasschleuse |
| 2 Thermatisierungsmantel | 6 Anschluß zur „lettur bottle“ |
| 3 Rührer | 7 Abfaß |
| 4 Anschluß für Vakuum und Argon | |

Abbildung 11-1: Glasautoklaven als Reaktor.

11.4.2 Durchführung

Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei sowohl ein angelegtes Vakuum, als auch ein aufgegebener Argondruck von 2 bar längere Zeit konstant bleiben mußte. Dann wurde der Reaktor mindestens 90 min. bei 95°C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Anschließend wurde der Reaktor auf die jeweilige Reaktionstemperatur von $T_p = 0, 30, 60$ oder 90°C gebracht und dann beschickt. Die Temperatur wurde während der Reaktion mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ eingehalten.

Für eine Copolymerisation wurden im Argongegenstrom zunächst 3 bis 10 ml MAO-Lösung und die toluolische Norbornenlösung in den Reaktor gegeben. 10 ml MAO-Lösung wurden nur bei Versuchen mit über 90 mol-% Norbornen im Ansatz eingesetzt. Anschließend wurde

mit Toluol auf 200 oder 400 ml aufgefüllt. Dann wurde der jeweils benötigte Ethen-Druck aufgepresst. Nach Erreichen der Sättigung wurde die Polymerisation durch Einspritzen der Metallocenlösung mittels einer Hamilton-Spritze gestartet. Während der Reaktion wurde Ethen nachdosiert, so dass der Gesamtdruck während der Reaktion konstant blieb. Da nur Ethen als Monomer nachdosiert werden konnte, wurden die Reaktionen so beendet, dass der Umsatz an Norbornen möglichst 5% nicht überstieg. Die Reaktion wurde beendet, indem der Katalysator durch das Einspritzen von 5 ml Ethanol zerstört wurde. Ethen wurde vorsichtig in den Abzug entlassen.

11.4.3 Polymeraufarbeitung

Die toluolischen Copolymerlösungen wurden aus dem Reaktor entfernt und mit 10%iger Salzsäure über Nacht gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt und im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Einengen der organischen Phase auf ca. 50 am Rotationsverdampfer wurde, das Copolymer durch Zugabe von 200 bis 400 ml Ethanol ausgefällt. Anschließend wurde das Copolymer über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit Ethanol gründlich gewaschen. Im Falle von toluolunlöslichen Copolymeren wurde gleich filtriert und mit Wasser und Ethanol neutral gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 60°C im Ölpumpenvakuum bis zur Massenkonstanz.

11.5 Polymeranalytik

11.5.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Syntheseprodukte und die rac/meso-Isomerisierungen wurden an einem Bruker AC100 NMR-Spektrometer vermessen. Als Lösungsmittel dienten CD₂Cl₂, CDCl₃ und Toluol-d₈.

11.5.2 ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde zur Bestimmung der Einbauraten genutzt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-Software WIN-NMR ausgewertet.

Es wurden die Spektrometer MSL-300 und Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker mit folgenden Meßparametern verwendet:

Spektrometer	MSL 300	Avance Ultrashield 400
Sweep-Frequenz:	75.47 MHz	100.62 MHz
Sweep-Weite:	150 ppm	25125.629 Hz
Pulswinkel D ₁ :	60 °	60°
Relaxationszeit D ₀ :	6 s	5s
Meßtemperatur:	120°C	100°C
Anzahl der Scans:	1000	1000 bzw. 4000

Zur Messung wurden 200 bis 250 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.

11.5.3 Viskosimetrie

Für die Messungen wurde ein auf 135°C temperiertes Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, $K = 0.005$) 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 der Firma Lauda gemessen.

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

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.

Das Molekulargewicht 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:

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

mit η_{spez} der spezifischen Viskosität,

t der Durchlaufzeit der Polymerlösung unter Berücksichtigung der Hagenbach-

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

Aus der so erhaltenen spezifischen Viskosität erhält man die reduzierte Viskosität η_{red} nach:

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

mit c der Konzentration in g/100 ml.

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

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

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-Gleichung zur Berechnung verwendet:

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

mit $k_{SB} = 0.267$.

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

$$[\eta] = k \cdot M_n^a.$$

Unter den gegebenen Meßbedingungen betragen die Konstanten

$k = 4.75 \cdot 10^{-3}$ und $a = 0.725$ für Polyethen

$k = 2.38 \cdot 10^{-3}$ und $a = 0.725$ für Polypropen.

Da die Mark-Houwink-Konstanten für die Ethen/Norboren-Copolymere und für die Polynorborne nicht bekannt waren, wurde mit den Werten für Polyethylen gerechnet.

11.5.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Methode zur Fraktionierung sowie zur Bestimmung der Molmassenverteilung eines Polymers.

Die Säule besteht aus einer stationären Phase aus Perlen mit einem heteroporösen gequollenen Netzwerk, dessen Porengrößenverteilung über mehrere Größenordnungen variiert, so dass die Fraktionierung nach Molekülgröße (Molekularsieb-Effekt) erfolgt, was die rasche Bestimmung der molekularen Größenverteilung von Polymeren gestattet.

Eine Trennung erfolgt, weil die kleinen Polymermoleküle länger in den Poren der stationären Phase verweilen als die großen. Aufgrund ihrer kürzeren Verweildauer werden zunächst die hohen Molmassen und später die kleinen eluiert.

Zur Bestimmung der Zahlenmittel M_n , der Gewichtsmittel M_w und der Polydispersitäten PD ($PD = M_w/M_n$) der Polymere wurde ein Hochtemperatur-150-C-ALC/GPC-Gerät der Firma Waters verwendet. Dieses enthält vier Ultra-Styragelsäulen mit Porendurchmessern von 100 μm , 10 μm , 1 μm und 100 nm. Als mobile Phase wurde 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 1 ml/min, die Meßtemperatur 135°C; es wurden jeweils 0.1-0.15 ml der Probenlösung mit einer Konzentration von 0.2 Gew% injiziert. Die Kalibrierung des Säulensatzes erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards (PS) der Firma Waters. Die Retentionszeiten wurden den Polystyrolmolmassen über Polynome dritten Grades unter Verwendung der universellen Kalibrierung zugeordnet¹⁶⁸. Sind die Zusammenhänge von hydrodynamischem Volumen und Molekulargewicht sowohl für den Standard PS als auch für die zu untersuchenden Polymere X bekannt, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\log_{10} M_X = \frac{1}{a_{PS}} \cdot \log_{10} \frac{K_{PS}}{K_X} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \cdot \log_{10} M_{PS}.$$

Da die Mark-Houwink-Konstanten für die Ethen/Norboren-Copolymere nicht bekannt waren, wurden mit den Werten für Polyethen ($K = 4.06 \cdot 10^{-2}$, $a = 0.725$) gerechnet:

$$\log_{10} M_{PE} = -0.308 + 0.990 \cdot \log_{10} M_{PS}.$$

Die Werte der so ermittelten Molekulargewichte und Polydispersitäten stellen daher keine Absolutwerte dar, sondern geben an, welche Werte Polyethene mit gleichen hydrodynamischen Volumina hätten.

Die Konzentration der Lösung wurde über einen an die GPC angeschlossenen Vakuum-Lichtstreuendetektor (PL-EMD-960) gemessen.

11.5.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Differentialkalorimetrie ist eine Analysenmethode zur Bestimmung der Temperaturfunktionen von physikalisch-chemischen Größen, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen oder thermisches Verhalten von Kunststoffen möglich ist.

Hierbei wird die Wärmemenge gemessen und registriert, die der Probe beim gleichförmigen Aufheizen oder Abkühlen zugeführt bzw. entnommen wird. Dies führt im allg. zur Aufzeichnung der spezifischen Wärme.

Die DSC-Messungen zur Bestimmung von Schmelztemperatur T_m , Schmelzenthalpie ΔH_m und Glasübergangstemperatur T_g wurden mit einer DSC-821 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Zink ($T_m = 419.5^\circ\text{C}$), Indium ($T_m = 156.61^\circ\text{C}$), Gallium ($T_m = 29.8^\circ\text{C}$), Quecksilber ($T_m = -38.8^\circ\text{C}$) und n-Heptan (-90.6°C).

Zur Messung wurden 5-15 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Aufheizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ im Temperaturbereich von -100°C bis 250°C (teilweise bis 400°C) vermessen. Glasübergänge treten als Stufen, Schmelzpunkte als Extrema im DSC-Diagramm auf. Die Schmelzenthalpien können aus der Fläche des Schmelzpeaks unter Berücksichtigung der Einwaagen ermittelt werden.

11.6 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.

12 Literatur

- ¹ Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1956**, *67*, 541.
- ² Ziegler, K.; B. Pat. 533362, **1952**.
- ³ Fawcett, E. W.; Gibson, R. U. (ICI), GB Pat. 4,715,90; CA 32, **1938**.
- ⁴ Order, D. *Ch. i. u. Z.* **1981**, *15* (3), 98.
- ⁵ Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- ⁶ Natta, G.; Pino, P.; Corrandini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- ⁷ Natta, G.; Corrandini, P. *Macromol. Chem.* **1955**, *16*, 77.
- ⁸ Natta, G. *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 213.
- ⁹ Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A.; Gatti, G. *Polym. Sci.* **1961**, *51*, 153.
- ¹⁰ Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Milan)* **1960**, *42*, 255.
- ¹¹ Huggins, M. L.; Desreux, V.; Mark, H.; Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1963**, *56*; 153.
- ¹² Natta, G.; Pasquino, I.; Zambelli, J. *Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- ¹³ Natta, G. *Makromol. Chem.* **1960**, *38*, 13.
- ¹⁴ Böhm, L. L. *Chem. Ing. Techn.* **1984**, *56*, 674.
- ¹⁵ Mitsui Petrochem. Ind., AU 8946282, **1981**.
- ¹⁶ Aulbach, M.; Küber, F. *Ch. i. u. Z.* **1994**, *28* (4), 197.
- ¹⁷ Short, H.; Price, W. *Chem. Eng.*, **1985**, July 8.
- ¹⁸ Kaminsky, W.; Sinn, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- ¹⁹ Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- ²⁰ Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- ²¹ Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- ²² Long, W. P.; Breslow, D. S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- ²³ Andersen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688.
- ²⁴ Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.-H.; Wild, F. R.W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
- ²⁵ Razavi, A.; Vereecke, D.; Peters, L.; Den Dauw, K.; Nafpliotis, L.; Atwood J. L. in G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Eds) "Ziegler Catalysts", Springer Verlag Berlin **1995**, 111.

- ²⁶ Sinn et al in W. Kaminsky, H. Sinn (Editors) "*Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerization*" Springer Verlag **1988**, 257.
- ²⁷ Hähnsen, H. *Dissertation* Universität Hamburg **1985**.
- ²⁸ Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- ²⁹ Harlan, C. J.; Mason, M. R.; Barron, A. R. *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- ³⁰ Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovneng, J. A. *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 3106.
- ³¹ Eilertsen, J. L. *Dissertation*, Technische Universität Trondheim, **2000**.
- ³² Bochmann, M. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, *41*, 1220.
- ³³ Cossee, P. *Tetrahydron. Lett.* **1960**, *17*, 12.
- ³⁴ Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- ³⁵ Cossee, P. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *8*, 1151.
- ³⁶ Arlmann, E. J. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89.
- ³⁷ Arlmann, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- ³⁸ Patat, F.; Sinn, H.-J. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 496.
- ³⁹ Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 623.
- ⁴⁰ Farina, M. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 489.
- ⁴¹ Atwood, J. L.; Den Dauw, K.; Nafpliotis, L.; Peters, L.; Razavi, A.; Thewald, U. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 345.
- ⁴² Atwood, J. L.; Den Dauw, K.; Nafpliotis, L.; Peters, L.; Razavi, A.; Thewald, U. in „Ziegler Catalysts“, Brintzinger, H.-H.; Fink, G.; Mühlhaupt, R. (Editors), Springer Verlag Berlin **1995**.
- ⁴³ Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91.
- ⁴⁴ Kaminsky, W. *Makromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- ⁴⁵ Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brintzinger, H.-H.; Jüngling, S.; Mühlhaupt, R.; Langhauser, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 964.
- ⁴⁶ N. Koga, S. Obara, K. Kitamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7109.
- ⁴⁷ Kaminsky in Kricheldorf, H. R. (Editor), "Handbook of Polymer Sciences Part A", Marcel Dekker Inc., New York **1992**, 1.
- ⁴⁸ Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- ⁴⁹ Lamonte, R. R.; McNally, D. *Plastic Engineering*, **2000**, *56(6)*, 51.
- ⁵⁰ CT-Autor, *Chemie Technik* **2000**, *11*, 14.
- ⁵¹ Weller, Th.; Schulz, D. B. *Kunststoffe* **1998**, *88*, 1748.

- ⁵² Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- ⁵³ Canich, J. M. (Exxon); Eur. Patent Appl. EP-420-436-a1, **1991**.
- ⁵⁴ Canich, J. M. (Exxon); U.S. Patent Appl. 52026,798, **1991**.
- ⁵⁵ Canich, J. M.; Hlatky, G. G.; Turner, H. W. (Exxon); PCT Appl. WO92-00333, **1992**.
- ⁵⁶ Stevens, J. C.; Timmers, F.; Wilson, D. R.; Schmidt, G. T.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. ; (Dow); Eur. Patent Appl. EP-416-815-A2, **1991**.
- ⁵⁷ Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- ⁵⁸ Okuda, J.; Schattenmann, F. J.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Organometallics* **1995**, *14*, 789.
- ⁵⁹ Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- ⁶⁰ McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2816.
- ⁶¹ Nickias, P.N.; Devore, D.D.; Wilson, D.R.(Dow); PCT Int. Appl. WO 93/08199, **1993**.
- ⁶² Alt, H.G.; Föttinger, K.; Milius, W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21.
- ⁶³ Amor, F.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245.
- ⁶⁴ Luinstra, G. A.; Teuben, J. H. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1470.
- ⁶⁵ Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- ⁶⁶ Sinnema, P.-J.; van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- ⁶⁷ Riemschneider R.; Nehring, R. *Mh Chem.* **1959**, *90*, 568.
- ⁶⁸ Freidanck, F.; Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- ⁶⁹ Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237.
- ⁷⁰ Okuda, J.; Eberle, T. in "Metallocenes", Wiley-VCH, 1998, Band I: Synthesis and Reactivity, S.415.
- ⁷¹ Canich, J. M. (Exxon); U.S. Patent Appl. 5,096,867, **1992**.
- ⁷² LaPointe, R. E.; Stevens, J. C.; Nickias, P. N.; McAdon, M. H.(Dow); Eur. Pat. Appl. 0 520 732 A1, **1992**.
- ⁷³ Canich, J. M.(Exxon); PCT Int. Appl. WO 96/00244, **1996**.
- ⁷⁴ Devore, D. D.; Crawford, L. H.; Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Mussell, R. D.; Wilson, D. R.; Rosen; R. K. (Dow); PCT Int. Appl. WO 95/00526, **1995**.
- ⁷⁵ Harrington, B. A.(Exxon); PCT Int. Appl. WO 96/40806, **1996**.
- ⁷⁶ Harrington, B. A.; Hlatkey, G. G.; Canich, J. M.; Merrill, N. A.(Exxon); U.S.Patent 5,635,573, **1997**.
- ⁷⁷ a) Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4669.
b) Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674.

- c) Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4681.
- d) Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684
- ⁷⁸ Harrington, B. A.; Crowther, D. J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1998**, *128*, 79.
- ⁷⁹ Saechtling *Kunststoff Taschenbuch*, Hanser Verlag, 28. Auflage.
- ⁸⁰ Kaminsky, W.; Noll, A. *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 175.
- ⁸¹ Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83.
- ⁸² Bark, A.; *Dissertation*, Universität Hamburg **1990**.
- ⁸³ Kaminsky, W.; Bark, A.; Däke, I. in “*Catalytic Olefin Polymerization*”; Keii, T.; Soga, K., Eds.; Kodansha: Tokio, **1990**; S. 439.
- ⁸⁴ Kaminsky, W.; Arndt-Rosenau, M. in “*Metallocene based Polyolefins*” Vol. 2; Scheirs, J.; Kaminsky, W., Eds.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2000**, S. 91.
- ⁸⁵ Noll, A. *Dissertation*, Universität Hamburg **1993**.
- ⁸⁶ Beulich, I. *Dissertation*, Universität Hamburg **1999**.
- ⁸⁷ Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167.
- ⁸⁸ Wendt, R. A.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3490.
- ⁸⁹ Wendt, R. A.; Mynott, R.; Hauschild, K.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1340.
- ⁹⁰ Rische, T.; Waddon, A. J.; Dickinson, L. C.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1871.
- ⁹¹ Bergström, C. H.; Sperlich, B. R.; Ruotoistenmäki, J.; Seppälä, J. V. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1633.
- ⁹² Arndt-Rosenau, M.; Beulich, I. *Macromolecules* **1999**, *32(22)*, 7335.
- ⁹³ Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 139.
- ⁹⁴ Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P. L.; Ferro, D. R.; Provasoli, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 279.
- ⁹⁵ Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Zetta, L.; Provasoli, A.; Ferro, D. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8931.
- ⁹⁶ Carbene, P.; Ragazzi, M.; Tritto, I.; Boggioni, L.; Ferro, D. *Macromolecules* **2003**, *36(3)*, 891.
- ⁹⁷ Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167.
- ⁹⁸ Kaminsky, W.; Spiehl, R. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 515.
- ⁹⁹ Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R. *J. Mol. Cat.* **1992**, *74*, 109-119.

- ¹⁰⁰ Arndt, M.; Engehausen, R.; Kaminsky, W.; Zoumis, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 171.
- ¹⁰¹ Carmen, C. J.; Wilkes, C. E. *Rubber Chem. Technol.* **1971**, *44*, 20.
- ¹⁰² Beulich, I. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1996**.
- ¹⁰³ Cherdron, H.; Brekner, M.-J.; Osan, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121.
- ¹⁰⁴ Roth, H.; Meyer, U.; Koinzer, J.-P.; Wiegang, G. *Plaste und Kautschuk* **1985**, *32*, 291.
- ¹⁰⁵ Arndt, M.; Kaminsky, W.; Beulich, I. in "Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference Met`Con `96" held in Houston, USA, **1996**.
- ¹⁰⁶ Kaminsky, W.; Arndt, M.; Beulich, I. *Polym. Mat. Sci. Engl.* **1997**, 19.
- ¹⁰⁷ Arndt, M.; Beulich, I. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1221.
- ¹⁰⁸ Brekner, M.-J.; Osan, F.; Rohrman, J.; Antberg, M. (Hoechst AG) Eur. Pat. Appl. 503 422 A1, **1992**.
- ¹⁰⁹ Arndt, M.; Kaminsky, W. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 225.
- ¹¹⁰ Arndt, M. *Dissertation*, Universität Hamburg **1993**.
- ¹¹¹ Gosmann, M. *Dissertation*, Universität Hamburg **2000**.
- ¹¹² Ham, G. (Ed.), *Copolymerization*, Interscience Publishers, New York **1964**.
- ¹¹³ Wall, F.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1941** *63*, 1862.
- ¹¹⁴ Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944** *66*, 1594.
- ¹¹⁵ Merz, E.; Alfrey, T.; Goldfinger G. *J. Polym. Sci.* **1946**, *1*, 75.
- ¹¹⁶ Arndt-Rosenau, M. *Habilitationschrift*, Universität Hamburg **2002**.
- ¹¹⁷ Finemann, M.; Ross, S. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 269.
- ¹¹⁸ Kelen, T.; Tüdös, F. *J. Macromol. Sci. A* **1975**, *9*, 1.
- ¹¹⁹ Herfert, N. *Dissertation*, Universität Düsseldorf **1992**.
- ¹²⁰ Tran, P.-D. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1999**.
- ¹²¹ Thorsaug, K.; Mendichi, R.; Boggioni, L.; Tritto, I.; Trinkle, S.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromolecules*, **2003**, *35(8)*, 2093.
- ¹²² Eisenhardt, A. *Dissertation*, Universität Hamburg **2003**.
- ¹²³ Forsyth, J., Pereña, J. M., Benavente, R., Pérez, E., Tritto, I., Boggioni, L., Brintzinger, H. H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202(5)*, 614.
- ¹²⁴ Wang, Q., Weng, J., Fan, Z., Feng, L. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1101.
- ¹²⁵ Bergström, C. H.; Seppälä, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1063..
- ¹²⁶ Drögemüller, H. *Dissertation*, Universität Hamburg **1989**.
- ¹²⁷ Däke, J. *Dissertation*, Universität Hamburg **1989**.

- ¹²⁸ Spiehl, R. *Dissertation*, Universität Hamburg **1988**.
- ¹²⁹ Forlini, F.; Fan, Z.-Q.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2397.
- ¹³⁰ Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 773.
- ¹³¹ Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.*, *Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 157.
- ¹³² Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511.
- ¹³³ Longo, P.; Oliva, L.; Grassi, A.; Pellicchia, C. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2357.
- ¹³⁴ Forlini, F.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C.; Piemontesi, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 401.
- ¹³⁵ Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello; Corradini, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784.
- ¹³⁶ Hopf, A. *Dissertation*, Universität Hamburg **2002**.
- ¹³⁷ Hopf, A.; Kaminsky, W. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 459.
- ¹³⁸ Schauwienold, A.-M. *Dissertation*, Hamburg **1999**.
- ¹³⁹ Kaminsky, W.; Schauwienold, A.-M.; Freidanck, F. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, *12*, 37.
- ¹⁴⁰ Vathauer, M.; Kaminsky, W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1955.
- ¹⁴¹ Harrigan, R. W.; Hammond, G. S.; Gray, H. B. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 79.
- ¹⁴² Tsai, Z.-T.; Brubaker, C. H. Jr. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 199.
- ¹⁴³ Brindley, P. B.; Davies, A. G.; Hawari, J. A.-A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 247.
- ¹⁴⁴ Atkinson, J. M.; Brindley, P. B.; Davies, A. G.; Hawari, J. A.-A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 253.
- ¹⁴⁵ Freidanck, *Dissertation*, Universität Hamburg **1999**.
- ¹⁴⁶ Vathauer, M. *Dissertation*, Universität Hamburg **2000**.
- ¹⁴⁷ Zhiqiang, S.; Baker, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 2167.
- ¹⁴⁸ Ashby, T. L.; Parrish, D. B. US 3480601, **1969**.
- ¹⁴⁹ Graetz, C. W. EP 0012524, **1980**.
- ¹⁵⁰ Moreira, A. C. F.; Cario, F. O.; Soares, B. G. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 641.
- ¹⁵¹ Boutevin, B.; Robin, J. J.; Torres, N.; Casteil, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203 (1)*, 245-252 und die Literatur in diesem Artikel.
- ¹⁵² Moad, G. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 81.
- ¹⁵³ Paik, H. J. P.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 47.
- ¹⁵⁴ Grubbs, R. B.; Hawker, C. J.; Dao, J.; Frechet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 270.

- ¹⁵⁵ Miwa, Y.; Yamamoto, K.; Sahaguchi, M.; Shimada, S. *Macromolecules*, **1999**, *31*, 4396
- ¹⁵⁶ Eisenhardt, A. Schwerpunktarbeit, Universität Hamburg **1997**.
- ¹⁵⁷ Minchak, R. J.; Ware, J. T. (B.F. Goodrich Company) EP 291970, **1988**.
- ¹⁵⁸ Hagen, H.; Boersma, J.; van Koten, G. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 357.
- ¹⁵⁹ Razavi, A.; Bellia, V.; De Brauwer, Y.; Hortmann, K.; Lambrecht, M.; Miserque, O.; Peters, L.; Van Belle, S.; in W. Kaminsky (Ed.) „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer Verlag Berlin **1999**, S. 236.
- ¹⁶⁰ Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Sacchi, M. C.; Brintzinger, H.-H.; Ferro, D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5770.
- ¹⁶¹ Forlini, F.; Elisabetta, P.; Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Piemontesi, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 645.
- ¹⁶² Kaminsky, W.; Hinrichs, B.; Rehder, D. *Polymer* **2002**, *43*, 7225.
- ¹⁶³ *Landolt-Börnstein IV Technik*, 4. Teil Wärmetechnik, C1, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (**1976**) 126.
- ¹⁶⁴ *Landolt-Börnstein II*, 1. Teil Zahlenwerte und Funktionen, C1, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (**1971**) 641.
- ¹⁶⁵ Werner, R.; Diplomarbeit, Universität Hamburg **1994**.
- ¹⁶⁶ Engehausen, R.; Dissertation, Universität Hamburg **1994**
- ¹⁶⁷ Stojkovic, O. Schwerpunktarbeit, Universität Hamburg **1998**.
- ¹⁶⁸ Coll, H.; Gilding, D. K. *J. Polym. Sci.: Part A-2* **1970**, *8*, 89.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, alle in der eingereichten Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erarbeitet zu haben und keine ausser den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

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

Hamburg, Juni 2003

Poster

P.-D. Tran, W. Kaminsky

„Ethen/Norbornen-Copolymere“, Stipendiatentreffen, Hannover, 02.06.2001

J. Kiesewetter, P.-D. Tran, Walter Kaminsky

„Vergleichende Untersuchungen zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit single-site-Katalysatoren“, XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 20.-22. März 2002

P.-D. Tran, J. Kiesewetter, W. Kaminsky

“Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit Zirkonocen- und Palladium-Katalysatoren”, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 27.-29. Februar 2003

Veröffentlichungen

W. Kaminsky, P.-D. Tran, U. Weingarten

“New Materials by polymerisation of olefins and styrene with metallocene catalysts”, Macromolecular Symposia **2003**, 193(1), 1-12.

P.D. Tran, W. Kaminsky

“Ethene/Norbornen copolymerization by $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ -catalyst”, Journal of Zhejiang University SCIENCE **2003**, 4(2), 121-130.

P.-D. Tran, W. Kaminsky

“Solvent effects on ethene/norbornene copolymerization” in Vorbereitung.

