

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.

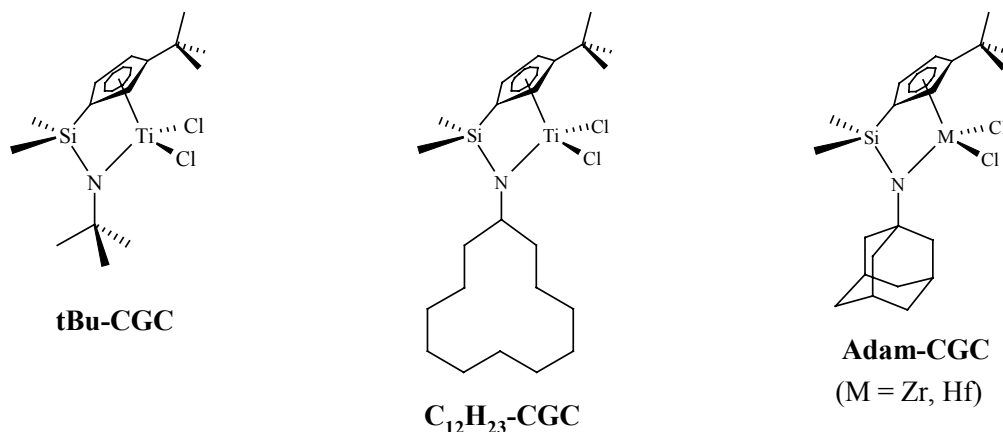


Figure 3-1: Constrained geometry catalysts used in the first part of this work.

Two of the used catalysts, $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (tBu-CGC) and $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2$ (C₁₂H₂₃-CGC), were synthesized in this work.

The examinations yielded that the semi-crystallinity of the copolymers produced by $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{tert}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2$ 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:

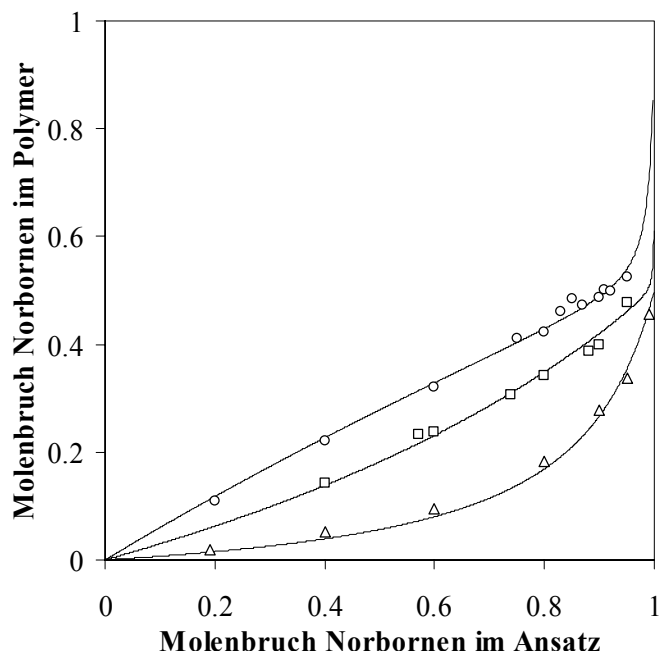


Figure 3-2: Comparison of the norbornene incorporation in the ethene/norbornene copolymerization at 90°C in toluene with $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(NAdam)]ZrCl_2/MAO$ (Adam-Zr-CGC), $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(NC_{12}H_{23})]TiCl_2/MAO$ ($C_{12}H_{23}$ -CGC) and $[Me_2Si(3-{}^{tert}BuCp)(N{}^{tert}Bu)]TiCl_2/MAO$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

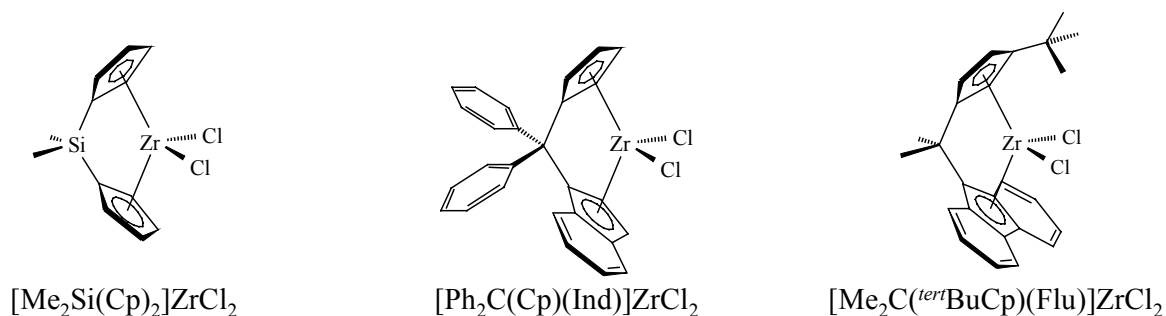


Figure 3-3: Metallocenes used for the ethene/norbornene copolymerization in toluene and methylcyclohexane.

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.

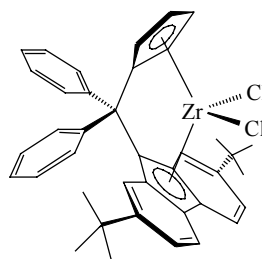
The achiral catalyst $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ shows the highest activities of the examined catalysts in toluene (up to 20000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$). With activities of up to 2500 $\text{kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})$ 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 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tertBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 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 $[\text{Me}_2\text{C}(\textit{tert}\text{Bu})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

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 $[\text{Me}_2\text{C}(\textit{tert}\text{Bu})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 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.



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

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.

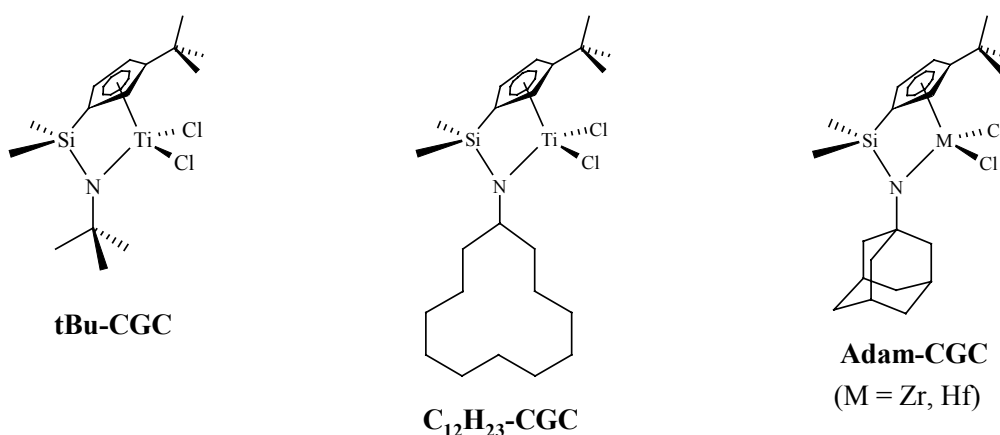


Abbildung 3-1: Die im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten constrained-geometry-Katalysatoren.

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:

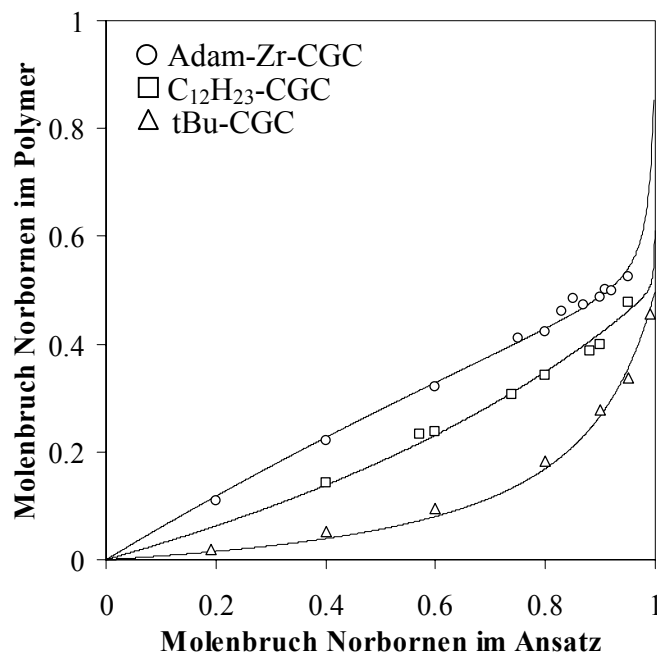
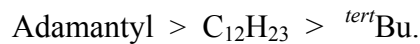


Abbildung 3-2: Vergleich der Norborneneinbauraten in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation bei 90°C in Toluol mit $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NAdam})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Adam-Zr-CGC), $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCp})(\text{NC}_{12}\text{H}_{23})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (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 Lösungsmiteleinflüsse 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).

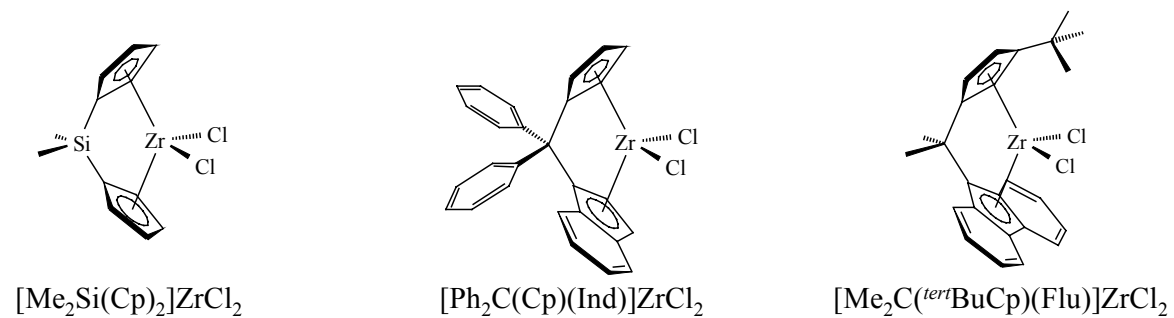


Abbildung 3-3: Eingesetzte Metallocene für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation in Toluol und Methylcyclohexan.

Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Lösungsmiteleinflüsse 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.

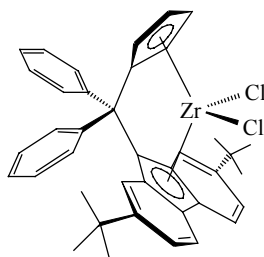


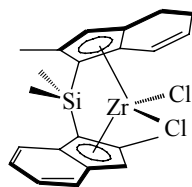
Abbildung 3-4: Eingesetzter syndiotaktisch arbeitender Katalysator.

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.

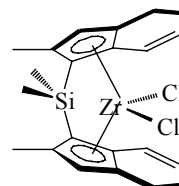
Die Mikrostruktur und die Einbaurrate sowie die Glasübergangstemperatur wurden nicht durch die Temperatur beeinflusst.

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 Butadien-Einheiten 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 Polymergemische entstehen, d.h. neben dem Terpolymer möglicherweise Polybutadien gebildet wird.