

Untersuchung verschiedener constrained geometry-Katalysatoren in  
der Polymerisation von Ethen, Propen und Dien  
sowie  
Entwicklung neuer hochaktiver Cokatalysatoren für die heterogene  
Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation

Dissertation

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

vorgelegt von

Andrea Eisenhardt

aus Heide/Holstein

Hamburg 2003

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky

- Prof. Dr. H.-U. Moritz

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 04.04.2003

Für meine Familie.

*Die letzten Rätsel der Natur werden wir nicht lösen,  
weil wir letztlich selbst ein Teil des Rätsels sind,  
das wir zu lösen versuchen.*

Max Planck

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1999 bis Dezember 2002 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 BMBF-Projektes „Homogene und heterogene Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation“, speziell Frau Dr. Katrin Köhler, danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit. Gedankt sei auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Schumann für die Synthesen der Aluminium-Alkyle sowie der Merck KGaA und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung.

Darüberhinaus möchte ich allen Arbeitskreismitgliedern und zahlreichen Institutsmitgliedern für die gute Zusammenarbeit, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfe bei der Überwindung technischer und organisatorischer Probleme danken:

- Inken, Marc, Isabel, Olivera, Jens, Björn und Katharina für NMR-Messungen
- Dave, Olli, Phu und Fabian für DSC-Messungen
- Constantin und Stefan für die vielen schönen Stunden mit „Elsbeth“ und „Günther“ und Stefan für die Viskosimetrie-Messungen
- Olli und Ben für die Betreuung der Computer und die Hilfe bei Problemen mit diesen
- Herrn Horbaschk für seine "Sozialarbeit" und zusammen mit dem Werkstattteam für die tollen Leistungen im Bereich der "Swagelok-Technologie"
- Holger für die Hilfe bei elektronischen Problemen
- Klaus, Jens und Kathleen für den guten Ablauf des Bestellwesens
- Isabel und Volker für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die hilfreichen Anregungen und Diskussionen

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

<b>1</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>2</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>1/7</b>
<b>4</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
4.1	Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalyse	13
4.2	Methylaluminoxan	18
4.3	Aktive Spezies	19
4.4	Mechanistische Grundlagen	20
4.5	Stereospezifität	24
<b>5</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Ethen-Homopolymerisationen</b>	<b>29</b>
6.1	Allgemeines	29
6.2	Polymerisationsergebnisse	31
6.2.1	Aktivitäten	31
6.2.2	Thermische Eigenschaften	32
6.2.3	Molmassen	33
6.2.4	Mikrostruktur	33
6.3	Einfluß der Polymerisationstemperatur	34
6.3.1	Aktivitäten	35
6.3.2	Molmassen	37
6.3.3	Thermische Eigenschaften	38
<b>7</b>	<b>Propen-Homopolymerisationen</b>	<b>41</b>
7.1	Allgemeines	41
7.2	Polymerisationsergebnisse bei $T_p = 30\text{ °C}$	42
7.3	Polymerisationsergebnisse bei $T_p = 60\text{ °C}$	44
7.4	Mikrostruktur	45

<b>8</b>	<b>Ethen/Propen-Copolymerisationen bei <math>T_P= 60\text{ }^\circ\text{C}</math></b>	<b>51</b>
8.1	Allgemeines	51
8.2	Copolymerisationsverhalten	53
8.2.1	Theorie der Copolymerisationsmodelle	53
8.2.2	Einbauraten	58
8.2.3	Methylensequenzlängenverteilungen	68
8.2.4	Regiospezifität	78
8.3	Aktivitäten	82
8.4	Thermische Eigenschaften	85
8.5	Molmassen	86
<b>9</b>	<b>Ethen/Propen-Copolymerisationen bei <math>T_P= 30\text{ }^\circ\text{C}</math></b>	<b>89</b>
9.1	Allgemeines	89
9.2	Copolymerisationsverhalten / Einbauraten	90
9.2.1	Copolymerisationsdiagramme	91
9.2.2	Methylensequenzlängenverteilungen	94
9.2.3	Regiospezifität	100
9.3	Aktivitäten	102
9.4	Thermische Eigenschaften	104
9.5	Molmassen	105
<b>10</b>	<b>Oligomerisationsversuche</b>	<b>106</b>
10.1	Allgemeines	106
10.2	Herstellung verschiedener Oligomere	107
10.3	Einsatz der Oligomere als Comonomere	111
10.3.1	Verwendung aufgearbeiteter Oligomere	111
10.3.2	In situ-Umsetzung der Oligomere	115
10.4	Versuche zur Copolymerisation mit Ethen unter Verwendung von [Me <sub>2</sub> Si(Me <sub>4</sub> Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)TiCl <sub>2</sub> ]	118
<b>11</b>	<b>Ethen/Propen/Ethylidennorboren-Terpolymerisationen</b>	<b>124</b>
11.1	Allgemeines	124
11.2	Einfluß des Stabilisators im ENB	125
11.3	constrained geometry-Katalysatoren für die EPDM-Synthese	130
11.3.1	Aktivitäten	132
11.3.2	Einbauverhalten	135

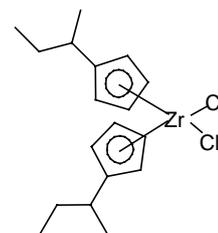
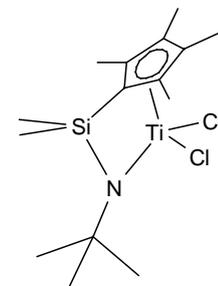
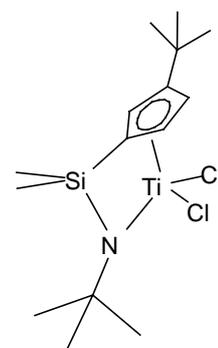
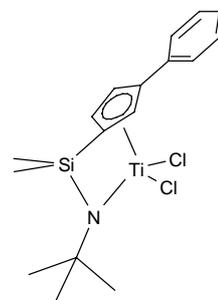
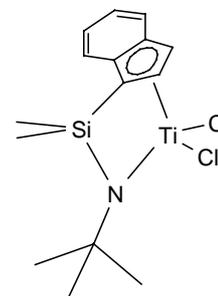
11.3.3	Propen-Gehalt	141
11.4	Polymereigenschaften	143
11.4.1	Thermische Eigenschaften	144
11.4.2	Molmassen	145
11.5	EPDM-Synthese unter Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$	146
11.5.1	Aktivitäten	146
11.5.2	Einbauraten	148
11.5.3	Thermische Eigenschaften	151
11.5.4	Molmassen	152
11.6	EPDM-Synthese unter Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$	155
11.6.1	Aktivitäten	155
11.6.2	Einbauraten	156
11.6.3	Thermische Eigenschaften	160
11.6.4	Molmassen	161
<b>12</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>162</b>
<b>13</b>	<b>Heterogene und Homogene Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation</b>	<b>170</b>
13.1	Allgemeines	170
13.2	Einfluß der Trägerung	172
13.3	Polymerisationsbedingungen	173
13.4	Ethen-Homopolymerisationen unter Verwendung nicht aromatischer Alkyle	174
13.5	Polymerisationen unter Verwendung aromatischer stickstoffhaltiger Alkyle	187
13.6	Polymerisationen unter Verwendung aromatischer sauerstoffhaltiger Alkyle	197
13.7	Polymer-Analytik	205
13.8	Ethen/Propen-Co- und Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationen	212
13.8.1	Ethen/Propen-Copolymerisationen	212
13.8.2	Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisationen	219
13.9	Diskussion und Ausblick	221

<b>14</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>227</b>
14.1	Allgemeines	227
14.2	Verwendete Chemikalien	227
14.2.1	Inertgas	227
14.2.2	Lösungsmittel	228
14.2.3	Katalysatoren	228
14.2.4	Cokatalysatoren	229
14.2.5	Monomere	230
14.2.5.1	Gasförmige Monomere	230
14.2.5.2	Flüssige Monomere	230
14.3	Polymerisationen	231
14.3.1	Apparatur	231
14.3.2	Durchführung	232
14.3.2.1	Polymerisationen in Lösung	232
14.3.2.2	Oligomerisationsversuche	233
14.3.2.3	Polymerisationen mit donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkylen	234
14.3.3	Polymeraufarbeitung	234
14.4	Polymeranalytik	235
14.4.1	Viskosimetrie	235
14.4.2	Differentialkalorimetrie	238
14.4.3	Gelpermeationschromatographie	238
14.1.4	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie	240
14.5	Entsorgung	241
14.6	Sicherheitsdaten	242
<b>15</b>	<b>Literatur</b>	<b>243</b>

## 2 Abkürzungsverzeichnis

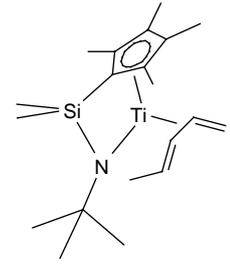
$\eta$	Haptizität
a	amorph
A	Mark-Houwink-Konstante
AlN <sub>x</sub>	Aluminium-Alkyl mit Stickstoff-Koordination
AlO <sub>x</sub>	Aluminium-Alkyl mit Sauerstoff-Koordination
c	Konzentration
cgc	Constrained geometry catalyst
Cp	Cyclopentadienyl
CpA	Cyclopentadienyl-Amido
DSC	Differentialkalorimetrie
E	Ethen
E	„entgegen“
ENB	5-Ethyliden-2-norbornen
EPDM	Ethen/Propen/Dien-Terpolymer
EPM = EPR	Ethen/Propen-Kautschuk
Flu	Fluorenyl
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Polyethen hoher Dichte
I-Effekt	induktiver Effekt
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie
K	Mark-Houwink-Konstante
K [%]	Kristallinität
LDPE	Polyethen niedriger Dichte
ln	natürlicher Logarithmus
log	dekadischer Logarithmus
Me	Methylgruppe
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molmasse
mol-%	Mol-Prozent
M <sub>w</sub>	Massenmittel der Molmasse
M <sub>η</sub>	Viskositätsmittel der Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
MSL	Methylensequenzlänge
$\eta$	Haptizität
n.d.	nicht detektiert

NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
P	Propen
<i>P</i>	Wahrscheinlichkeit
<i>p</i>	<i>para</i>
p	Druck
PCB	Perchlorbutadien
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PP	Polypropen
PS	Polystyrol
TCB	Trichlorbenzol
TCE-d <sub>2</sub>	Trichlorethan-dideutero
TEA	Triethylaluminium
<sup>tert</sup> Bu	Tertiäre Butylgruppe
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TIBA	Triisobutylaluminium
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	Titantetrachlorid geträgert auf Magnesiumdichlorid
TiMe <sub>4</sub> Cp	[Me <sub>2</sub> Si(Me <sub>4</sub> Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)]TiCl <sub>2</sub>
TiPhCp	[Me <sub>2</sub> Si(3-PhCp)(N <sup>tert</sup> Bu)]TiCl <sub>2</sub>
TiInd	[Me <sub>2</sub> Si(1-Ind)(N <sup>tert</sup> Bu)]TiCl <sub>2</sub>
Ti <sup>tert</sup> BuCp	[Me <sub>2</sub> Si)(3- <sup>tert</sup> BuCp)(N <sup>tert</sup> Bu)]TiCl <sub>2</sub>
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
t <sub>p</sub>	Polymerisationszeit
T <sub>p</sub>	Polymerisationstemperatur
UHMWPE	PE sehr hoher Molmasse
V	Volumen
VMe <sub>4</sub> Cp	[Me <sub>2</sub> Si(Me <sub>4</sub> Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)]VCl <sub>2</sub>
wt-%	Gewichts-Prozent
x	Stoffmengenanteil im Polymer
X	Stoffmengenanteil im Ansatz
y <sub>n</sub>	Methylensequenz der Länge n (n=1-6)
ZrCp	[Me <sub>2</sub> Si(Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)]ZrCl <sub>2</sub>
ZrMe <sub>4</sub> Cp	[Me <sub>2</sub> Si(Me <sub>4</sub> Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)]ZrCl <sub>2</sub>
ZrFlu	[Me <sub>2</sub> Si(Flu)(N <sup>tert</sup> Bu)]ZrCl <sub>2</sub>
z	„zusammen“

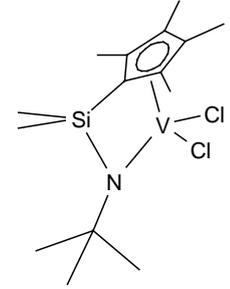
**Bis(<sup>iso</sup>-BuCp)ZrCl<sub>2</sub>**[Dimethylsilylbis(1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid**[Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>**Dimethylsilylen(2,3,4,5-tetramethyl-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)<sup>tert</sup>-butylamido)titandichlorid**[Me<sub>2</sub>Si(3-<sup>tert</sup>BuCp)(N<sup>tert</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>**Dimethylsilylen(1-(3-<sup>tert</sup>-butyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)<sup>tert</sup>-butylamido)titandichlorid**[Me<sub>2</sub>Si(3-PhCp)(N<sup>tert</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>**Dimethylsilylen(1-(3-phenyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)<sup>tert</sup>-butylamido)titandichlorid**[Me<sub>2</sub>Si(1-Ind)(N<sup>tert</sup>Bu)]TiCl<sub>2</sub>**Dimethylsilylen(1- $\eta^5$ -indenyl)<sup>tert</sup>-butylamido)titandichlorid

**[Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)]Ti(pentadien)**

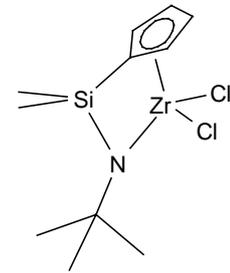
Dimethylsilylen(2,3,4,5-tetramethyl-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)  
(<sup>tert</sup>-butylamido)titanpentadien

**[Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)]VCl<sub>2</sub>**

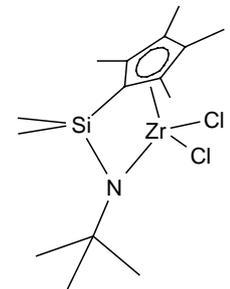
Dimethylsilylen(2,3,4,5-tetramethyl-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)  
(<sup>tert</sup>-butylamido)vanadiumdichlorid

**[Me<sub>2</sub>Si(Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)]ZrCl<sub>2</sub>**

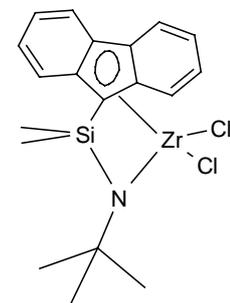
Dimethylsilylen(-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(<sup>tert</sup>-butylamido)  
-zirkoniumdichlorid

**[Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)]ZrCl<sub>2</sub>**

Dimethylsilylen(2,3,4,5-tetramethyl-1- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)  
(<sup>tert</sup>-butylamido)zirkoniumdichlorid

**[Me<sub>2</sub>Si(Flu)(N<sup>tert</sup>Bu)]ZrCl<sub>2</sub>**

Dimethylsilylen(9- $\eta^5$ -fluorenyl)(<sup>tert</sup>-butylamido)  
-zirkoniumdichlorid



### 3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem ersten Teil mit der Untersuchung verschiedener *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Kombination mit Methylaluminoxan als Cokatalysator in der Ethen-, Propen-, Ethylidennorbornen-Homo-, Co- und Terpolymerisation.

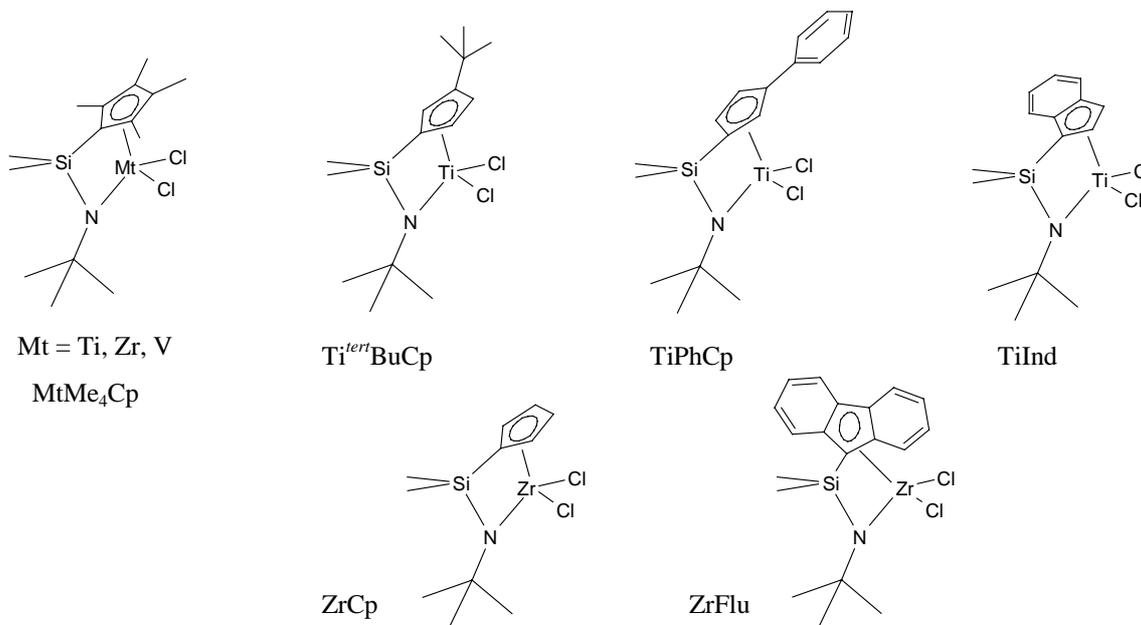


Abbildung 3-1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren zeigen in der Ethen-Homopolymerisation mit Ausnahme der Vanadium-Verbindung ein gutes Stabilitätsverhalten. Die Aktivität nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur teilweise exponentiell zu, und es lassen sich maximale Aktivitäten von etwa eine Mio [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] (für TiMe<sub>4</sub>Cp) erreichen. Je nach Polymerisationstemperatur können Polyethene hergestellt werden, die Molmassen in einem Bereich von 15000 bis 1,5 Mio g/mol und Schmelzpunkte von 124 bis 144 °C aufweisen.

Die Polymere sind in der Regel linear und unverzweigt. Im Fall der Verbindung ZrMe<sub>4</sub>Cp findet man jedoch schon bei einer Polymerisationstemperatur von T<sub>p</sub>= 30 °C Kurzkettenverzweigungen. Ab einer Polymerisationstemperatur von T<sub>p</sub>= 60 °C werden dann zunehmend Signale detektiert, die auf die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen zurückgeführt werden.

Im Bereich der Propen-Homopolymerisation lassen sich mit den hier untersuchten Verbindungen Polymerisationsaktivitäten von bis zu 25000 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] (für TiMe<sub>4</sub>Cp) erreichen. Die Molmassen der Polymere liegen in einem Bereich von 1000 bis 1,1

Mio g/mol und die Glasübergänge zwischen -17 bis -3 °C. Hinsichtlich der Mikrostruktur konnte gezeigt werden, daß bei keiner der hier untersuchten Verbindungen eine Stereokontrolle erfolgt, es wird ausschließlich hochgradig ataktisches Polypropen erhalten.

NMR-spektroskopisch konnte vor allem gezeigt werden, daß diese Katalysatoren aufgrund ihrer Ligandengeometrie teilweise erhebliche Mengen an Regiofehlern (durch 2,1- bzw. 3,1-Insertionen) in den Polymeren verursachen. Der Anteil an Fehlinsertionen, der mit steigender Polymerisationstemperatur zunimmt, liegt je nach Katalysator in einem Bereich von 5 % (TiMe<sub>4</sub>Cp) bis 30 % (Ti<sup>tert</sup>BuCp).

Von den in Abbildung 3-1 dargestellten Katalysatoren wurden mit Ausnahme der Verbindung TiMe<sub>4</sub>Cp alle anderen im Rahmen dieser Arbeit erstmalig in der Ethen/Propen-Copolymerisation eingesetzt. Die verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren weisen ein sehr unterschiedliches Copolymerisations-Verhalten auf. Sowohl Ligand als auch Metallatom üben einen wesentlichen Einfluß auf die Fähigkeit des Comonomer-Einbaus aus. Das Copolymerisationsverhalten der am besten Propen-einbauenden Katalysatoren ist nachfolgend dargestellt.

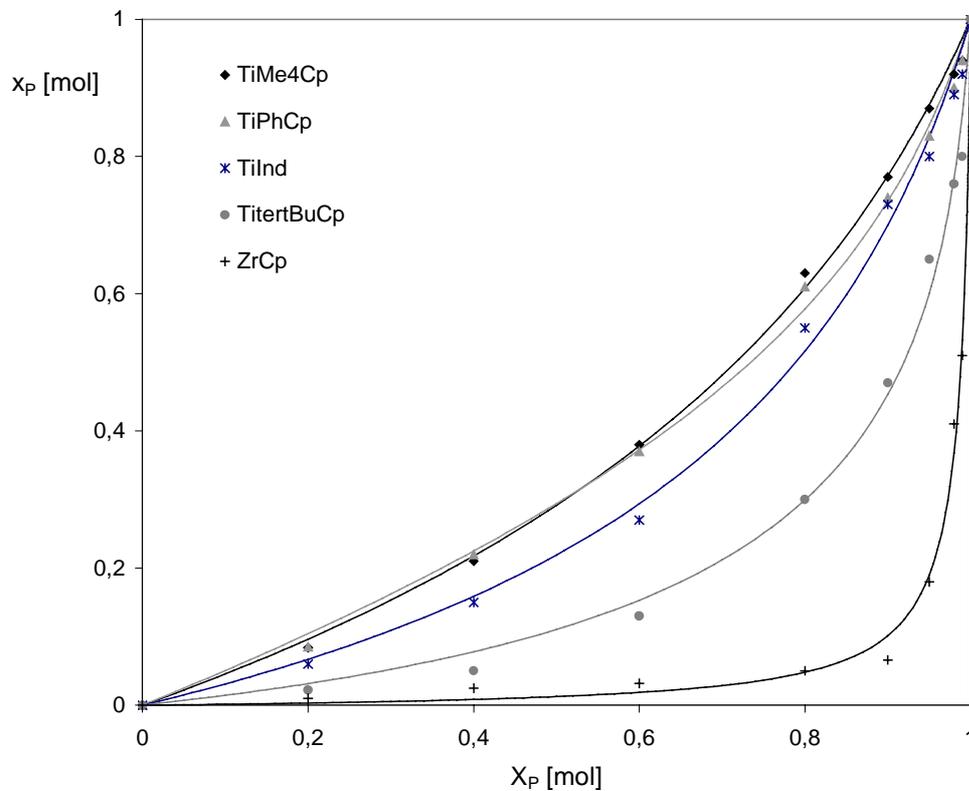


Abbildung 3-2: Copolymerisationsdiagramme verschiedener *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren für die Ethen/Propen-Copolymerisation,  $T_P = 60$  °C

Insgesamt lassen sich unter Verwendung der beschriebenen Katalysatoren mit maximalen Aktivitäten von etwa 300000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{M}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$  über einen weiten Bereich Elastomere herstellen, die hinsichtlich der Molmassen und der thermischen Eigenschaften für technische Anforderungen sehr geeignet sind. Die ermittelten Copolymerisationsparameter zeigen, daß die hier eingesetzten Katalysatoren Copolymere erzeugen, in denen die beiden Monomere statistisch verteilt sind. Eine genaue Untersuchung der Methylensequenzlängenverteilungen in den Copolymeren sowie die quantitative Bestimmung des jeweiligen Anteils an Fehlinsertionen ermöglichen einen detaillierten Vergleich der Mikrostruktur.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die constrained geometry-Katalysatoren auch erstmalig in der Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation eingesetzt.

Die Untersuchungen ergeben, daß gerade die titanhaltigen Verbindungen besonders gut für diese Terpolymerisation geeignet sind. Unter den gewählten Bedingungen lassen sich mit maximalen Aktivitäten von bis zu 125000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{M}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$  EPDMs herstellen, in denen die drei Monomere in technisch relevanten Verhältnissen verteilt sind. Molmassen von bis zu 500000 g/mol und Glasübergänge von bis zu  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfüllen ebenfalls industrielle Anforderungen. Hervorzuheben sind die Verbindungen TiInd und TiPhCp, die schon bei geringen Dien-Ansätzen (10 mol-%) mehr ENB einbauen als für eine spätere Vernetzung notwendig wäre.

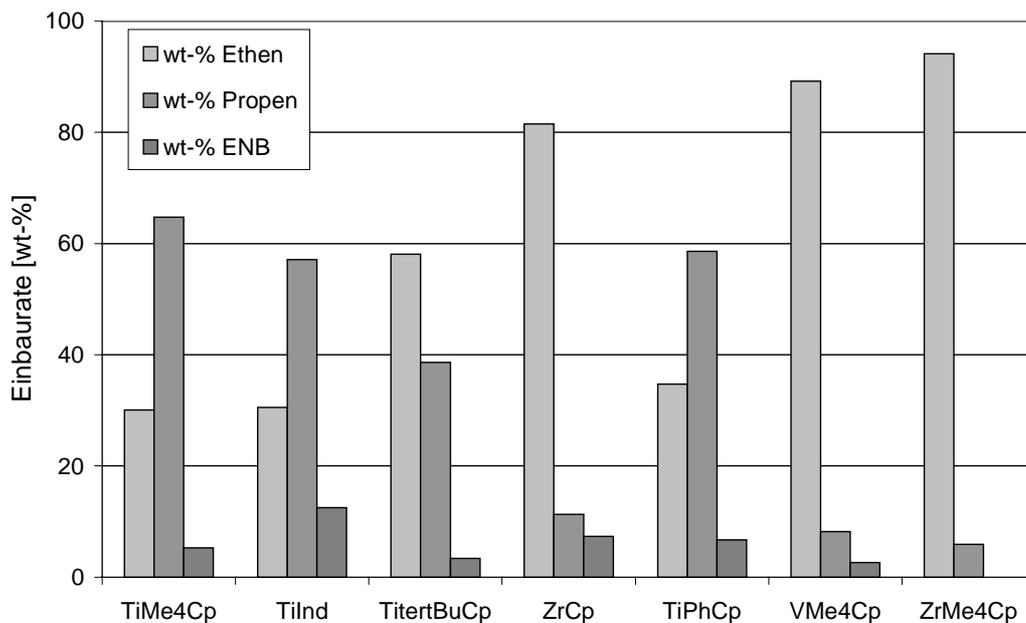


Abbildung 3-3: Einbauraten der jeweiligen Monomere in Gewichtsprozent, Terpolymerisationsansatz:  $X_{\text{E}}=0,3$ ,  $X_{\text{P}}=0,6$ ,  $X_{\text{ENB}}=0,1$ ,  $T_{\text{p}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

In einem weiteren Teil dieser Arbeit konnte mit  $[\text{SiMe}_2(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{ZrCl}_2]$  erstmals ein Katalysatorsystem gefunden werden, das sich mit einem Mantel aus selbsthergestellten Oligomeren umhüllen lässt, die aktiven Zentren des Katalysators so die wässrig-saure Aufarbeitung nach der Oligomerisation überstehen und diese dann erneut als Katalysator in der Ethen-Polymerisation eingesetzt werden können. Eine in situ-Verwendung der bei hohen Polymerisationstemperaturen hergestellten Oligomere als Katalysatoren in der Ethen-Polymerisation führt zu einer teilweise 20-fachen Aktivität gegenüber der „reinen“ Ethen-Homopolymerisation unter Verwendung von  $\text{ZrCp}$ .

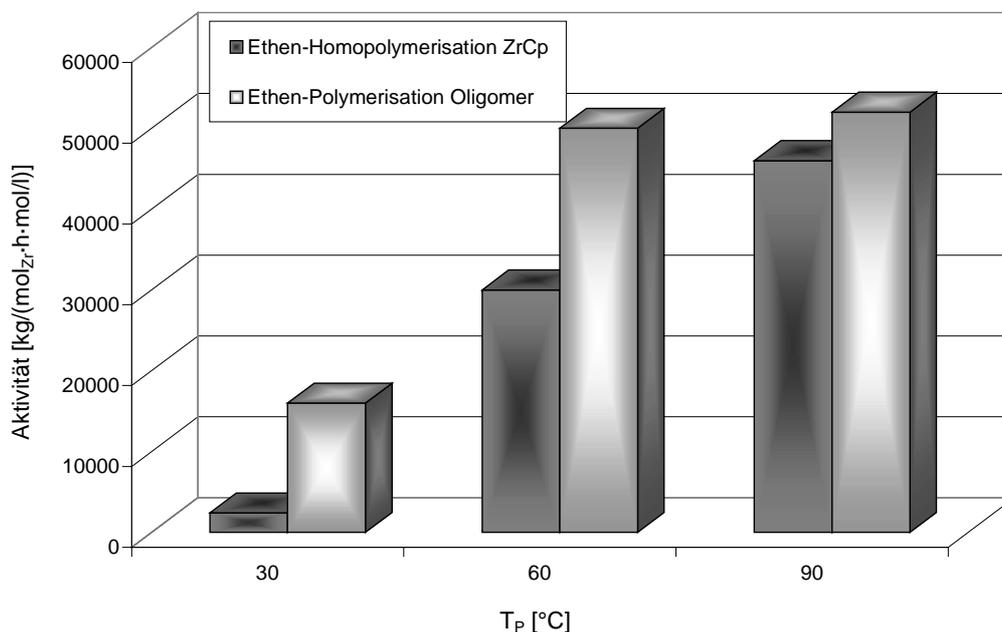


Abbildung 3-4: Vergleich der Ethen-Polymerisationsaktivitäten mit und ohne vorherige Oligomerisation in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

Die sich ergebenden, ganz besonderen Eigenschaften dieses Katalysatorsystems legen den Grundstein für Untersuchungen zum möglichen Einsatz in der Emulsionspolymerisation, die bisher mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metallocenen aufgrund ihrer hohen Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht zugänglich war.

Darüberhinaus ist es gelungen, diese Oligomere in Form von vinyl-terminierten Makromonomeren mit Ethen zu copolymerisieren. Auf diesem Wege können gezielt Polyethene mit technisch gewünschten Langkettenverzweigungen hergestellt werden.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuen, hochaktiven Cokatalysatoren auf der Basis von heteroatom-substituierten Aluminium-Alkylen für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation. Hierzu wurde eine Vielzahl an aromatischen und nicht-aromatischen Organo-Aluminiumverbindungen mit Stickstoff- bzw. Sauerstoffkoordination am Aluminium (s. Kapitel 12.1) in Kombination mit auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid in der Ethen-Homopolymerisation eingesetzt. Die zu Beginn der Untersuchungen eingesetzten nicht-aromatischen donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkyle weisen im Vergleich zum technisch verwendeten Triethylaluminium nur sehr geringe Polymerisationsaktivitäten auf. Die Untersuchungen zeigen, daß die Verwendung des Naphthylamins 8-Dimethylaminonaphthyldimethylaluminium als Cokatalysator zu einer erheblichen Aktivitätssteigerung führt, so daß in der Ethen-Homopolymerisation etwa 75 % der Aktivität des Vergleichssystems TEA erreicht wird. Die Naphthylamin-Verbindung ist sehr unempfindlich gegen Veränderungen im Al/Ti-Verhältnis und liefert schon bei kleinen und kostengünstigen Al/Ti-Verhältnissen hohe Aktivitäten. Die Toxizität des Naphthylamins und die Tatsache, daß es sich bei der Verbindung um einen Feststoff handelt, stellen jedoch in Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung speziell für Polymerisationsprozesse in Masse erhebliche Probleme dar. Es wurden daraufhin Aluminium-Alkyle untersucht, die nur eines der Strukturmerkmale des 8-Dimethylaminonaphthyldimethylaluminiums aufweisen, um zu bestimmen, welches bzw. welche für die guten Polymerisationseigenschaften verantwortlich sind. Die mit diesen Alkylen durchgeführten Ethen-Homopolymerisationen führten zu dem Ergebnis, daß der aromatische Charakter eine entscheidende Rolle in Hinblick auf die Polymerisationsaktivität spielt. Ferner wurde gefunden, daß die Lewis-Basizität des Heteroatoms einen entscheidenden Einfluß auf die Fähigkeit eines Aluminium-Alkyls ausübt, als Cokatalysator zu fungieren. Bei Verwendung von Sauerstoff als Heteroatom konnten deutlich höhere Polymerisationsaktivitäten erzielt werden als im Fall der analogen Stickstoffverbindung. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen wurden aromatische, sauerstoff-haltige Aluminium-Alkyle entwickelt, die gegenüber den aromatischen Stickstoffverbindungen deutlich verbesserte Polymerisationseigenschaften aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Alkoxy-Benzyl- und auch Alkoxy-Naphthyl-Aluminium-Verbindungen entwickelt, die in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid in der Ethen-Homopolymerisation zu höheren Aktivitäten führen als bei Verwendung des industriell bislang eingesetzten Triethylaluminiums<sup>1</sup>. Neben den besonders guten Aktivitäten zeigte sich, daß das Katalysatorsystem bestehend aus geträgertem Titan-tetrachlorid und dem Alkyl 2-Methoxybenzyl-diisobutylaluminium (AlO15) ein außergewöhnlich breites

Aktivitätsplateau bei Variation des Al/Ti-Verhältnisses aufweist. Dies ist von großem Vorteil bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung unter industriellen Bedingungen. Zudem gewährleistet das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aluminium-Alkyl 2-Methoxybenzyl-diisobutylaluminium aufgrund der Tatsache, daß es im Gegensatz zu Triethyl- oder Trimethylaluminium nicht pyrophor ist, eine einfache und sichere Handhabung.

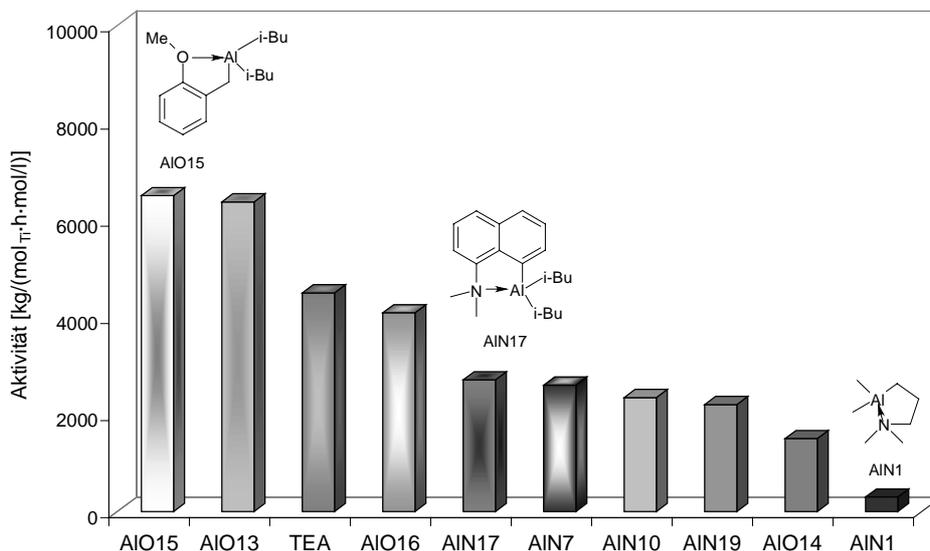


Abbildung 3-5: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten verschiedener Aluminium-Alkyle in Kombination mit Titan-tetrachlorid geträgert auf Magnesiumdichlorid, Al/Ti: 20, T<sub>P</sub>= 60 °C

Im Fall der Propen-Homopolymerisation werden hingegen bei Verwendung von stickstoffhaltigen Alkylen höhere Aktivitäten erzielt. Neben den herausragenden Ergebnissen in der Ethen-Polymerisation ist es gelungen, auch für die Propen-Polymerisation mit 2-Diethylaminobenzyl-diisobutylaluminium erstmalig eine Verbindung zu finden, die im Vergleich zum industriell verwendeten TEA bei gleichen Polymerisationsbedingungen nahezu die doppelte Aktivität aufweist<sup>2</sup>.

Zahlreiche in der Ethen-Homopolymerisation eingesetzte Aluminium-Alkyle wurden auch in der Ethen/Propen-Co- und der Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation getestet. Erfreulicherweise zeigen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche, daß einige donoratom-stabilisierte Aluminium-Alkyle dem in der Technik eingesetzten TEA auch in Bezug auf die Elastomersynthese deutlich überlegen sind<sup>3</sup>. Mit diesen Alkylen lassen sich gegenüber TEA deutlich bessere Einbauraten an Propen erzielen, und daß, wie beispielsweise mit 2-Diethylaminobenzyl-diisobutylaluminium, mit 15-fach höheren Copolymerisationsaktivitäten. In der EPDM-Terpolymerisation werden durch diese neuen Aluminium-Alkyle Polymere zugänglich, die unter Verwendung von TEA bislang nicht herzustellen waren.

### 3 Summary

The first part of the previous work relates to the investigation of different *ansa*-cyclopentadienylamido-catalysts in combination with MAO as cocatalyst in the ethene-, propene-, ethylidennorbornene-homo-, co- and terpolymerization.

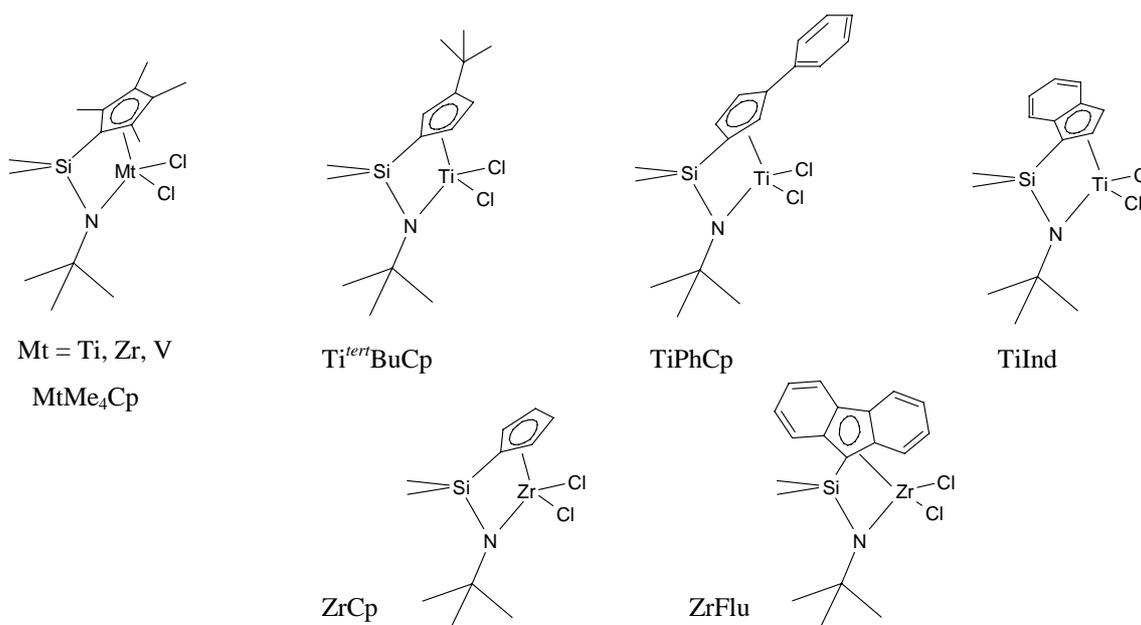


Figure 3-1: *Ansa*-cyclopentadienylamido-catalysts used in this study

The catalysts studied in the scope of this work show with exception of the vanadium-compound a good stability-behaviour. The activity increases partially exponential with higher polymerization temperature and maximum activities of one mio [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] (for TiMe<sub>4</sub>Cp) are obtained.

Depending on the polymerization temperature using the different catalysts it is possible to produce polyethene with molar masses in the range of 15000 to 1,5 mio g/mol and melting points from 124 up to 144 °C. The polymers are generally linear and non-branched. In the case of ZrMe<sub>4</sub>Cp it is found that there are short chain branches even at T<sub>P</sub>= 30 °C. Beginning at a polymerization temperature of T<sub>P</sub>= 60 °C increasing signals are determined which are ascribed to the presence of long chain branching.

In the art of propene-homopolymerization activities of 25000 [kg/(mol<sub>M</sub>·h·mol/l)] (for TiMe<sub>4</sub>Cp) can be reached with the investigated compounds. The molar masses cover a range from 1000 to 1,1 mio g/mol and the glass transitions are in a range of -17 to -3 °C.

With regard to the microstructure it could be shown, that with none of the compounds investigated in this work stereocontrol is detectable, only highly atactic polypropene is produced. With NMR-spectroscopy it could be demonstrated, that these catalysts partially cause an enormous amount of regioirregularities by 2,1- and 3,1-insertions in the polymers respectively. The fraction of misinsertions which raises with increasing polymerization temperature covers a range from 5 % (TiMe<sub>4</sub>Cp) to 30 % (Ti<sup>tert</sup>BuCp).

From the catalysts presented in figure 3-1 all compounds except TiMe<sub>4</sub>Cp were used for the ethene/propene-copolymerization for the first time in this work. The different *ansa*-cyclopentadienylamido-catalysts show a quite different copolymerization behaviour. As well the ligand as the metal atom exert a remarkable influence on the ability of comonomer-incorporation.

The copolymerization behaviour of the catalysts with the highest propene-incorporation is presented below.

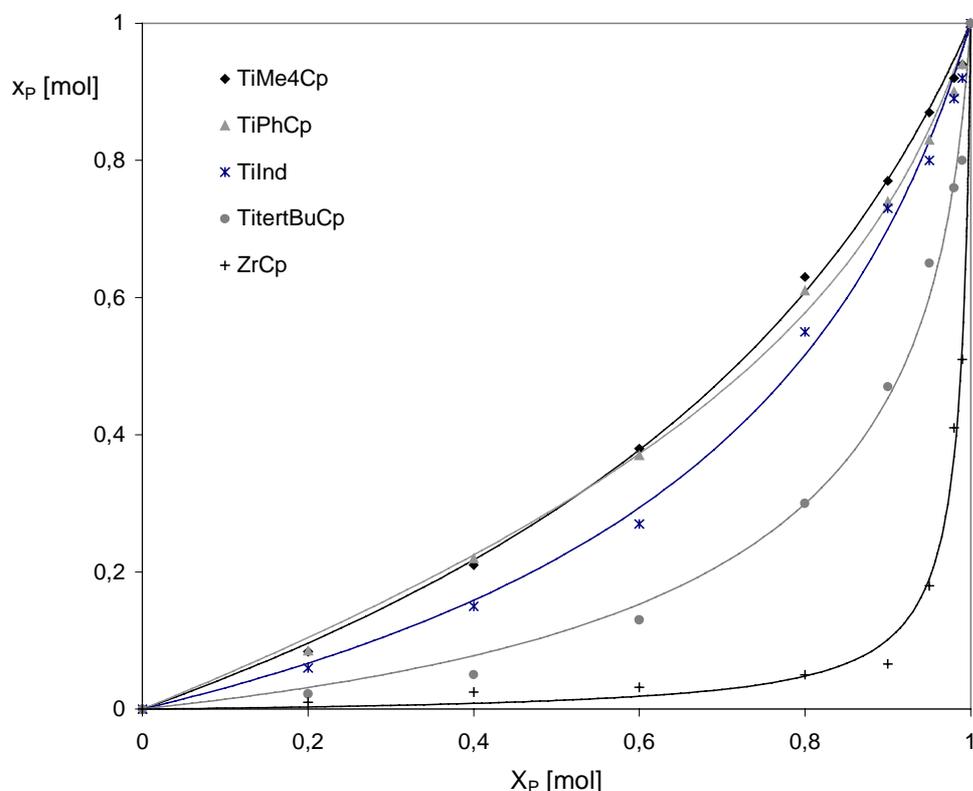


Figure 3-2: Copolymerization diagrams of different *ansa*-cyclopentadienylamido-catalysts for the copolymerization of ethene with propene,  $T_p = 60$  °C

In summary, by using the presented constrained geometry catalysts it is possible to produce elastomers with a maximum activity of 300000 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)], which are conform with the technical requirements concerning molar masses and thermal properties.

By determining the copolymerization parameters it could be shown that the catalysts used in this work produce copolymers with a random distribution of the two monomers.

An accurate investigation of the methylenesequence length in the copolymers as well as a quantitative determination of the respective fractions of misinsertions allows a detailed comparison of the microstructures.

In the present work the constrained geometry catalysts were also used in the ethene/propene/ethylidennorbornene-terpolymerization for the first time. The investigations show that especially the titanium-containing compounds are very well suitable for this terpolymerization under the conditions chosen. With maximum activities of 125000 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] EPDMs are obtainable in which the three monomers are distributed in technical relevant amounts. Molar masses up to 500000 g/mol and glas transitions from below -50 °C are also conform with industrial requirements.

Especially, the compounds TiInd and TiPhCp incorporate even at small diene-feeds (10 mol-%) more diene than necessary for a later crosslinking.

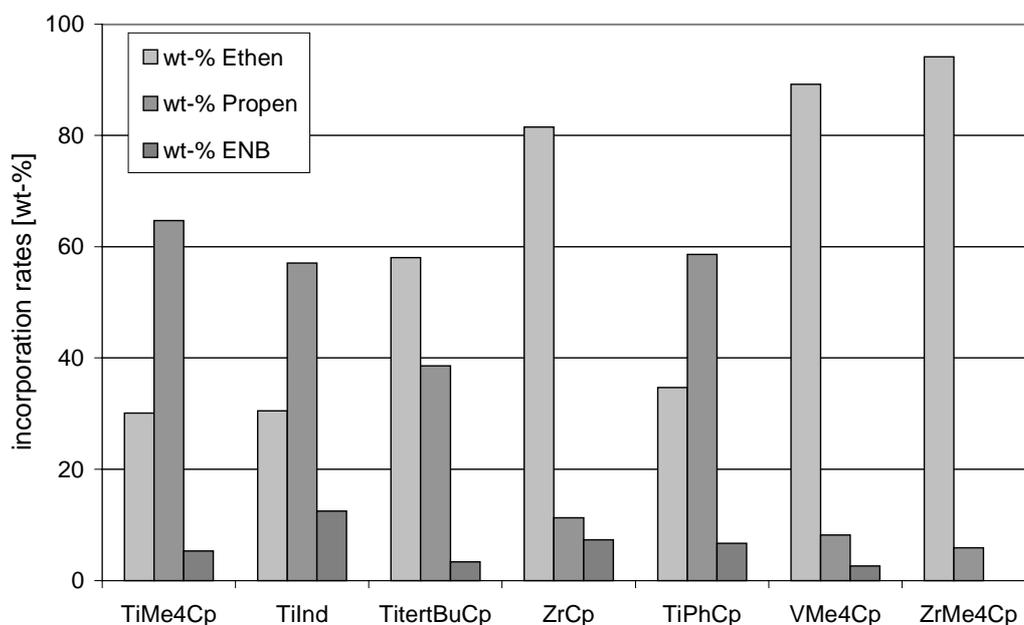


Figure 3-3: Incorporation rates of the respective monomer in weighth-%,  $T_p = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , terpolymerization feed:  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

In a further part of the present work a catalyst system using  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{ZrCl}_2]$  could be developed for the first time, in which the active centers, be encased by a coat of self-produced oligomers, can survive an aqueous-acid refurbishment after oligomerization and may then be used a second time in the polymerization of ethene.

Furthermore, it could be demonstrated, that an in situ-use of the oligomers produced at high polymerization temperatures as catalysts for the polymerization of ethene leads to a partially twentyfold activity compared with the activity of the „pure“ ethene-homopolymerization using ZrCp.

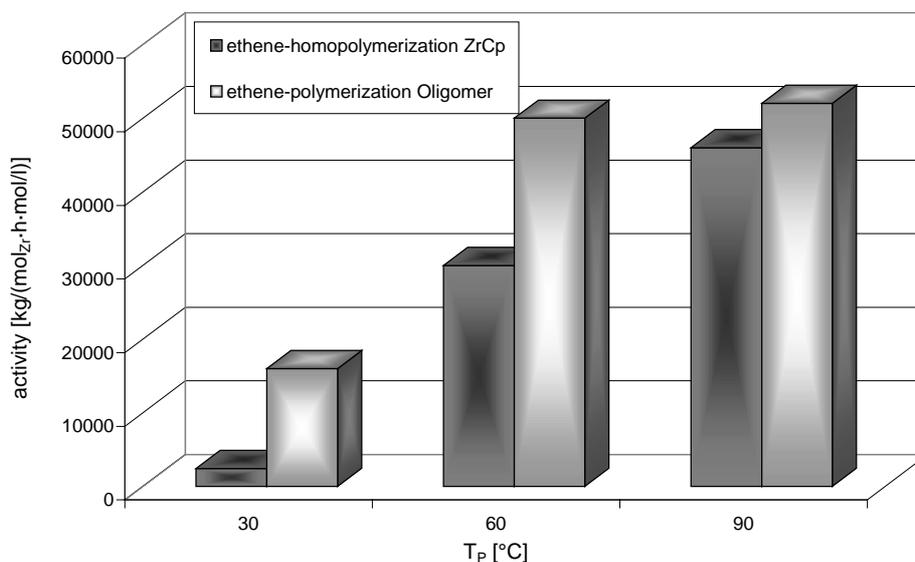


Figure 3-4: Comparison of ethene-polymerization activities with and without previous oligomerization in dependence of the polymerization temperature

The results of these experiments including very special properties of this catalyst system lay the basis for investigations of a possible application in the emulsion polymerization, which is not accessible up to now by Ziegler-Natta-catalysts or metallocenes due to their high sensibility towards moiety and oxygen.

Furthermore within this work the copolymerization of these oligomers in terms of vinyl-terminated macromonomers with ethene is realized. Thus it is possible, to produce specifically polyethenes with technically wanted long chain branches.

The third part of the present work is related to the development of new, highly active cocatalysts on the basis of heteroatom-stabilized aluminum alkyls for the Ziegler-Natta-olefin polymerization. Therefore, a huge number of aromatic and non-aromatic organo aluminum-compounds with nitrogen and oxygen-coordination respectively at the aluminum (s. chapter 12.1) in combination with titaniumtetrachloride supported on magnesiumdichloride were used in the homopolymerization of ethene.

The initially used non-aromatic donor-atom stabilized aluminum alkyls showed only low activities compared to the technical used triethylaluminum. The investigations show that the use of 8-dimethylaminonaphthyldimethylaluminum as cocatalyst leads to an enormous increase of activity, so that in the ethene-homopolymerization 75 % of the activity of the reference system TEA is reached. This naphthylamine-compound is very insensible towards changes in the Al/Ti-ratio and leads to high activities even at small and cost saving Al/Ti-ratios. The toxicity of the naphthylamine and the fact that this compound is a solid, represents considerable problems with regard to a possible technical application, especially for polymerization processes in bulk. For this reason, aluminum alkyls were developed, having only one of the structural features of the 8-dimethylaminonaphthyldimethylaluminum to find out, which one is responsible for the good polymerization properties.

The ethene-homopolymerizations carried out by using these alkyls lead to the result that the aromatic character plays an important role with regard to the polymerization activity.

Furthermore it was found that the lewis-basicity of the heteroatom exerts a decisive influence on the aluminum alkyl's faculty to act as a cocatalyst. By using oxygen as heteroatom significantly higher activities are obtained than in the case of the analogous nitrogen-compound.

With that results aromatic aluminum alkyls were developed, which show notably improved polymerization activity compared to the non-aromatic aluminum alkyls.

Within this work, alkoxy-benzyl and also alkoxy-naphthyl-aluminum compounds were developed for the very first time, which show in combination with titaniumtetrachloride supported on magnesiumdichloride higher activities in the ethene-homopolymerization than the industrially triethylaluminum used up to now<sup>1</sup>.

Beside the particular good activities it became clear that the catalyst system containing supported titaniumtetrachloride and the alkyl 2-methoxybenzyl-diisobutylaluminum (AlO15) shows an exceptional broad activity plateau by varying the Al/Ti-ratio.

This is of great interest, because it makes continuous reaction processes under industrial conditions easier. Furthermore, the aluminum alkyl 2-methoxybenzyl-diisobutylaluminum developed in this work improves an easier and safer handling, because of the fact that it is compared to trimethyl- or triethylaluminum not pyrophorous.

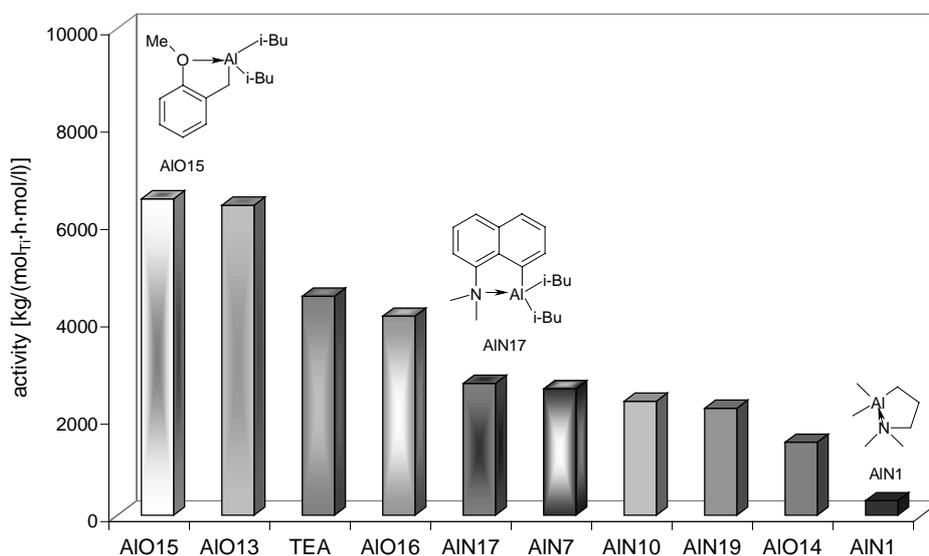


Figure 3-5: Comparison of ethene-polymerization activities of different aluminum alkyls in combination with titaniumtetrachloride supported on magnesiumdichloride, Al/Ti-ratio: 20,  $T_p = 60$  °C

In the case of propene-homopolymerization higher activities are however reached by using nitrogen-containing alkyls. Beside the excellent results in the ethene-polymerization, it also succeeded for the first time to find with 2-diethylaminobenzyl-diisobutylaluminum a compound for the propene-polymerization, which presents under the same polymerization conditions nearly the doubled activity compared to the technical used TEA<sup>2</sup>.

Many of the aluminum alkyls tested in the polymerization of ethene were also used for the ethene/propene-co- and ethene/propene/ethylidennorbornene-terpolymerization.

Fortunately, the experiments performed in this work show that some of the donor-atom stabilized aluminum alkyls are superior to the technical used TEA also with regard to the synthesis of elastomers. With these alkyls remarkable better incorporation rates of propene can be achieved compared to TEA, and that, as in the case of 2-diethylaminobenzyl-diisobutylaluminum, with a fifteen times higher copolymerization activity<sup>3</sup>.

In the case of EPDM-terpolymerization using these new aluminum alkyls as cocatalysts polymers are accessible, which can not be produced applying TEA.

## 4 Einleitung

### 4.1 Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalyse

Fast genau 50 Jahre nach den bahnbrechenden Entdeckungen Karl Zieglers sind polymere Materialien aufgrund ihrer immensen Produktvielfalt und des großen Anwendungspotentials nahezu unverzichtbar geworden.

Den Kunststoffen kommt eine herausragende Bedeutung zu, da sie sich energiesparend und kostengünstig durch katalytische Prozesse aus Rohöl gewinnen und problemlos durch Pyrolyse entsorgen lassen.<sup>4</sup> Die Anwendungsbreite dieser modernen Werkstoffe ist im Vergleich zu den klassischen sehr groß. Sowohl durch zahlreiche Monomere, verschiedenste Herstellungsprozesse als auch durch die Vielzahl der sich anschließenden Verarbeitungsmöglichkeiten avancieren polymere Materialien immer mehr zu maßgeschneiderten Werkstoffen, deren Eigenschaftsprofile sich weitgehend individuell gestalten lassen.

Es ist nicht verwunderlich, daß Kunststoffproduktion und -verbrauch in den letzten Jahren im Vergleich zu anderen Branchen deutliche Zuwachsraten verbuchen konnten und die Prognosen für das nächste Jahrzehnt steigend sind. Allein in der Zeit von 1983 bis 1995 hat sich die Weltproduktion an Polyolefinen von 25,6 Mio. t auf 53,6 Mio. t verdoppelt<sup>5</sup>.

Die Produktion von LLDPE beispielsweise wies in den letzten drei Jahren mit durchschnittlich 8,5 % eine Zuwachsrate auf, die in der Höhe von keinem klassischen Werkstoff erreicht wird<sup>6</sup>.

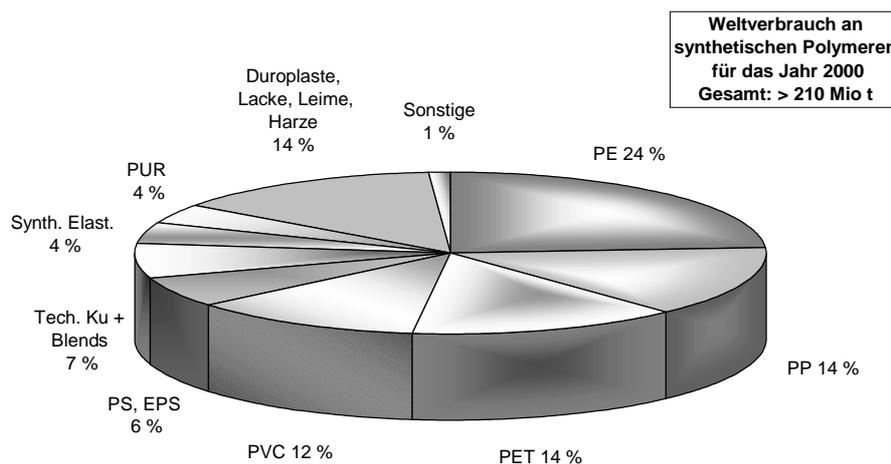


Abbildung 4-1: Anteil der jeweiligen synthetischen Polymere am Weltverbrauch des Jahres 2000

Karl Ziegler beobachtete 1953 bei Untersuchungen von Aufbaureaktionen<sup>7</sup> erstmals, daß Polyethen, welches bisher nur in dem von ICI entwickelten Hochdruckverfahren<sup>8</sup> hergestellt werden konnte, auch bei geringen Drücken in Gegenwart von Triethylaluminium, Titan-tetrachlorid und Spuren kolloidalen Nickels herstellbar ist<sup>9,10,11</sup>.

Nur kurze Zeit nach Zieglers Entdeckung gelang es Natta, mit dem gleichen Katalysatorsystem, das dem ICI-Verfahren unzugängliche Propen, sowie andere  $\alpha$ -Olefine und Styrol zu polymerisieren<sup>12,13</sup>. Natta erkannte, daß bei der Propen-Polymerisation verschiedene Produkte mit unterschiedlicher Primärstruktur entstehen können und die Verknüpfung der Monomere somit stereospezifisch erfolgen kann (s. Abb. 4.1). Zur Unterscheidung dieser Polymerstrukturen führte Natta die Begriffe iso-, syndio- und ataktisch ein<sup>14</sup>, mittlerweile sind auch hemiiotaktische- und stereoblock-Strukturen bekannt.

Die Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren zählt seither zu einer der größten Errungenschaften auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie und der Polymerchemie und wurde 1963 mit dem Nobelpreis für Ziegler und Natta honoriert.

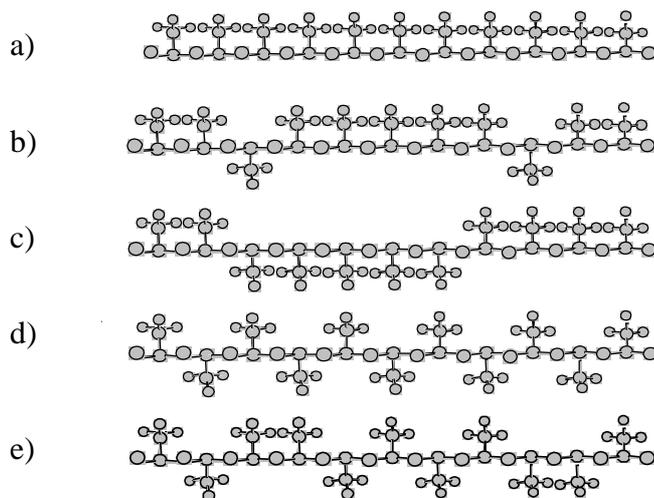


Abb. 4-2: Mikrostrukturen von Poly- $\alpha$ -Olefinen: a) iso-, b) isoblock-, c) stereoblock-, d) syndio, e) ataktisch

Nahezu zeitgleich mit der Entwicklung des Mülheimer-Niederdruck-Verfahrens durch Karl Ziegler wurden auch andernorts Katalysatoren zur Ethen-Niederdruckpolymerisation entwickelt. Zu erwähnen sind hierbei das von Phillips Petroleum<sup>15</sup> entwickelte System  $\text{CrO}_3$  auf  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie das von der Standard Oil<sup>16</sup> verwendete auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  geträgerte  $\text{MoO}_3$ . Die Tatsache, daß es mit Hilfe dieser beiden Verfahren möglich ist, hochmolekulares unverzweigtes Polyethen höherer Dichte zu erzeugen, erklärt ihre bis heute anhaltende große Bedeutung.

Seit der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren hat es ein großes Bestreben gegeben, diese für industrielle Herstellungsverfahren zu optimieren. Anfänglich schlechte Aktivitäten und mangelnde Stereokontrolle wurden durch Zugabe von internen und externen Donatoren (Benzoate, Ether, Ester) stetig verbessert<sup>17,18,19,20</sup>.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Entwicklungen der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren im Falle des Propens veranschaulicht<sup>21</sup>:

Tabelle 4-1: Historische Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalyse

Jahr	6.1.1.1 System	Aktivität [kg/mol <sub>Ti</sub> ·h]	Isotaxie [%]
1954	$\alpha,\gamma$ -TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl		
1970	$\beta$ -TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl/AlCl <sub>3</sub> /Diisoamylether		
	MgCl <sub>2</sub> /Ethylbenzoat/TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	1000	90-92
1980	MgCl <sub>2</sub> /Phthalsäureester/TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	3000 - 4000	98
	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> /interner und externer Donor	15000-20000	99

Während heterogene Katalysatoren große technische Bedeutung erlangten, gerieten homogene Systeme verstärkt in das wissenschaftliche Blickfeld, da sie für mechanistische Studien gut geeignet waren.

Der entscheidende Durchbruch auf dem Gebiet der homogenen Katalyse gelang im Jahre 1976 Sinn und Kaminsky<sup>22</sup>. Sie entdeckten, daß durch Zusatz von Methylaluminoxan, welches durch Hydrolyse von Trimethylaluminium gebildet wird, Metallocene für die Polymerisation von Ethen und höheren  $\alpha$ -Olefinen aktiviert werden.

Einen weiteren wichtigen Meilenstein setzte Brintzinger im Jahre 1982<sup>23</sup> mit der Synthese stereorigider *ansa*-Metallocene. Ewen verwendete das diastereomere Gemisch eines von Brintzinger hergestellten *ansa*-Metallocens für die Propen-Polymerisation<sup>24</sup> und stellte dabei fest, daß die chirale *rac*-Form isotaktisches PP und die achirale *meso*-Form ataktisches PP erzeugte.

Im Jahre 1988 entwickelten Ewen und Razavi einen C<sub>s</sub>-symmetrischen Katalysator der Form [Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, der in der Lage ist, Propen<sup>25</sup> und höhere  $\alpha$ -Olefine<sup>26</sup> syndiospezifisch zu polymerisieren.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der Metallocen-Katalyse und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten, sind in zahlreichen Übersichtsartikeln beschrieben<sup>27,28,29,30,31</sup>.

Metallocen-analoge Verbindungen, die besonderes Interesse erlangt haben, sind die *ansa*-Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren, die Anfang der neunziger Jahre von Dow Chemicals und Exxon entwickelt wurden<sup>32,33,34,35,36</sup>. Diese Systeme basieren auf einer Ligandenstruktur, die erstmals von Bercaw für Organoscandium-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eingesetzt wurde<sup>37</sup>.

Die große Bedeutung dieser Katalysatorklasse liegt in der offenen Natur der aktiven Seite, die es ermöglicht, lineare  $\alpha$ -Olefine<sup>38a-n</sup>, cyclische Monomere (z.B. Norbornen)<sup>39,40,41</sup> oder auch Styrol<sup>42,43,44</sup> in eine Polyethenkette einzubauen, sowie in der Bildung kurzkettenverzweigter, sogenannter Linear Low Density Polyethene (LLDPE). Man bezeichnet diese Systeme auch als constrained geometry-Katalysatoren. Die bei Polymerisationen mit diesen Katalysatoren mögliche Kombination aus zunehmender  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bei hohen Polymerisationstemperaturen und hohem Comonomer-Einbau führt zu einer Klasse neuer LLDPE-Polymere, mit der Festigkeit und Härte von LLDPE aber mit Schmelzeigenschaften von LDPE<sup>45</sup>.

Aktuelle Arbeiten von Chen<sup>46</sup> zeigen, daß es unter Verwendung von constrained geometry-Katalysatoren sogar möglich ist, Methylmethacrylat zu polymerisieren.

Zudem weisen die constrained geometry-Katalysatoren verglichen mit Biscyclopentadienyl-Metallocenen eine größere Stabilität gegenüber Methylaluminoxan auf und bei Verwendung von Boraten als Cokatalysatoren sind sie bis zu Polymerisationstemperaturen von 160 °C stabil und liefern höhermolekulare Polymere<sup>47</sup>.

Auf großes Interesse stießen auch die 1995 von Brookhart<sup>48</sup> entwickelten Systeme. Hierbei handelt es sich um Verbindungen eines späten Übergangsmetalle, wie beispielsweise Nickel (II) oder Palladium (II), an das ein sterisch anspruchsvoller Diiminligand koordiniert ist.

Diese Diamidokomplexe sind in der Lage, Polyolefine mit einheitlicher Mikrostruktur und hohen Molekulargewichten zu erzeugen. Darüberhinaus ist es unter Verwendung dieser Katalysatoren möglich, langkettenverzweigtes Polyethen zu erzeugen und funktionalisierte Vinylmonomere mit  $\alpha$ -Olefinen zu copolymerisieren<sup>49</sup>.

Ein besonderes Augenmerk liegt zur Zeit auf einer von Fujita *et al* (Mitsui) kürzlich entwickelten Post-Metallocen-Katalysatorgeneration<sup>50,51,52,53</sup>. Bei den sogenannten FI-Katalysatoren handelt es sich um Phenoxy-Imin-Katalysatoren, die unter milden Polymerisationsbedingungen zu sehr hohen Aktivitäten führen und über eine living-Polymerisation nicht nur zahlreiche Copolymere, sondern auch hochsyndiotaktisches Polypropen mit extrem hohen Schmelzpunkten erzeugen können.

Die besonderen Materialeigenschaften der mit Metallocenen hergestellten Polymere haben dazu geführt, daß Metallocen-Katalysatoren nicht mehr nur vom wissenschaftlichen Standpunkt her von großem Interesse sind, sondern teilweise schon technische Anwendung finden oder kurz davor stehen, in industrielle Prozesse eingebunden zu werden und somit die klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren ersetzen. So werden im Bereich der HDPEs und LLDPEs nicht nur mit Dow Chemicals sogenannter INSITE Technology Polymere wie Inspire®, Engage® und Affinity® hergestellt, sondern auf der Basis verschiedener Metallocene auch Produkte wie Metocene® (Basell), Achieve®, Exceed® (Exxon Mobil) und Finance® (Ato Fina).

Darüberhinaus eröffnen diese neuen Katalysatoren aber auch Wege zur Herstellung von Polymeren, die den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Zu diesen Polymeren gehören syndiotaktisches Polystyrol (Xarec®, Idemitsu), syndiotaktisches Polypropen (Hostacen®, Ato Fina) ebenso wie Cycloolefincopolymere (Topas®, Ticona) und auch Ethen/Styrol-Copolymere (Dow).

## 4.2 Methylaluminoxan (MAO)

MAO läßt sich durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) mit kristallwasserhaltigen Salzen oder durch kontrollierte Reaktion von TMA an einer gekühlten Eisoberfläche herstellen<sup>54</sup>. Trotz umfassender Untersuchungen konnte die genaue Struktur des MAO bis heute nicht vollständig geklärt werden<sup>55</sup>. Man geht davon aus, daß es sich um ein Gemisch aus Oligomeren handelt, deren Molekulargewichte abhängig von den jeweiligen Herstellungsbedingungen in einem Bereich von 1000 bis 1500 g/mol liegen.

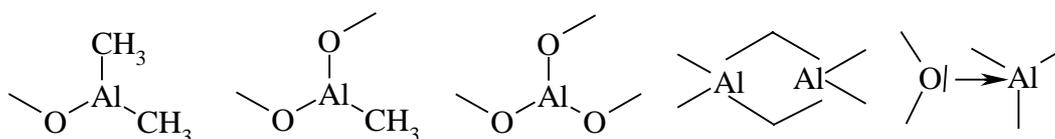


Abbildung. 4-3: Mögliche Strukturelemente des Methylaluminoxans

Erschwert wird die Strukturaufklärung des MAO durch das Vorliegen dynamischer Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichte in Lösung. Genaue durch Röntgenstrukturanalyse belegte Strukturen existieren nur für Aluminoxane mit sperrigen Substituenten, wie beispielsweise im Falle von *tert*-Butylgruppen. Barron konnte für das *tert*-Butylaluminoxan Clusterstrukturen isolieren und charakterisieren<sup>56</sup>.

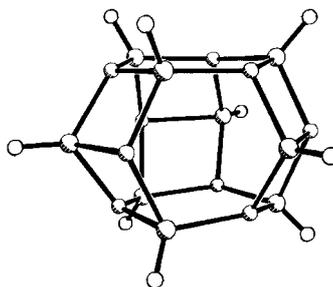


Abbildung 4-4: Käfigstruktur von *tert*-Butylaluminoxans

Quantenmechanische Berechnungen ergeben für MAO eine  $\text{Me}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9$ -Käfigstruktur mit  $C_{3h}$ -Symmetrie, die als Modellsystem für Methylaluminoxan angesehen wird<sup>57,58</sup>. Hiernach sind 17 % der Methylgruppen verbrückt und lassen sich im Gegensatz zu Methylendgruppen gegen Chlor austauschen.

Den Aluminiumalkylen, besonders dem MAO, kommt eine große Bedeutung zu, weil sie in der Lage sind, als Cokatalysatoren zu fungieren und die Übergangsmetallverbindung zu aktivieren. Voraussetzung hierfür ist, daß diese Cokatalysatoren neben einer schwachen Nucleophilie und einer hohen Lewis-Acidität auch eine große thermische und chemische Stabilität aufweisen.

Außer von Aluminoxanen werden diese Voraussetzungen auch von borhaltigen Verbindungen erfüllt, so daß diese auch als Cokatalysatoren wirken können<sup>59,60</sup>. Bei Reaktionen mit alkylierten Metallocenen können besonders Borate oder Borane der Form  $B(C_6F_5)_3$  bzw.  $[(H_5C_6)_3C][B(C_6F_5)_3]$  schwach koordinierende Anionen bilden und gleichzeitig die aktive Spezies erzeugen.

### 4.3 Aktive Spezies

Trotz intensiver Bemühungen ist weder der Mechanismus, noch die Struktur der aktiven Spezies bei der metallocen-katalysierten Polymerisation vollständig geklärt.

Heutzutage geht man davon aus, daß es sich bei der aktiven Spezies um ein Metallocenmethylkation handelt. Erste Hinweise darauf lieferten bereits in den sechziger Jahren Dyachkowskii und Breslow, die aus Leitfähigkeitsuntersuchungen an dem homogenen System  $Cp_2TiCl_2/Me_2AlCl$  schlossen, daß es sich bei der aktiven Spezies vermutlich um  $[Cp_2TiMe]^+$ -Kationen handelt, die im Gleichgewicht mit  $Cp_2TiCl/Me \cdot AlMeCl_2$  stehen<sup>61</sup>.

Bei der Reaktion eines Metallocendichlorides mit Methylaluminoxan entsteht zunächst durch zweifache Methylierung ein Dimethyl-Komplex, aus dem anschließend durch Methylanionenabstraktion das Metallocenmethyl-Kation gebildet wird. Es wird davon ausgegangen, daß ein Gleichgewicht existiert, bei dem das Metallocenmethyl-Kation und das MAO sowohl als Kontaktionenpaar als auch als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen kann, wobei die aktive Spezies durch das solvensgetrennte Ionenpaar gebildet wird.

Zahlreiche Arbeiten stützen die Theorie der kationischen aktiven Spezies<sup>62,63,64</sup>.

Im Jahre 1985 gelang es Jordan<sup>65</sup>, die für die Ethen-Polymerisation aktiven Spezies  $[Cp_2Zr(Me)(THF)]^+$  und  $[Cp_2Zr(Bn)(MeCN)]^+$  zu isolieren. Als schwach koordinierendes Gegenion setzte er hierbei Tetraphenylborat ein. Bei Polymerisationen mit Boranen bzw. Boraten wird ein zusätzliches Alkylierungsreagens oder direkt ein Metallocendialkyl eingesetzt. Bei der boratgestützten Aktivierung wird eine der Alkylgruppen der Übergangs-

metallverbindung vom Metallzentrum entfernt und so das aktive Kation gebildet. Die Tatsache, daß Polymerisationen mit Boraten oder MAO trotz ihrer unterschiedlichen Reaktionen zur Bildung der aktiven Spezies zu Polymeren mit nahezu identischen Eigenschaften führen, wird als wichtiger Beweis für die Existenz der kationischen aktiven Spezies angenommen.

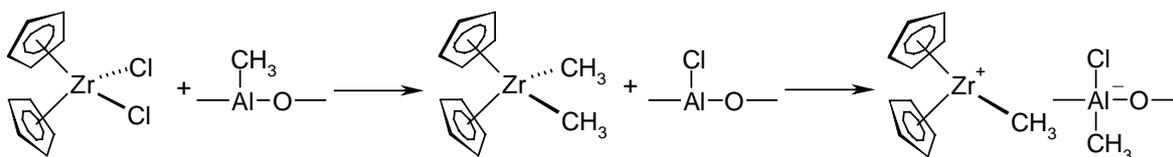


Abbildung. 4-5 : Aktivierung eines Metallocendichlorides durch Methylaluminoxan

#### 4.4 Mechanistische Grundlagen der Metallocen-Katalyse

Ebenso wie die Struktur der katalytisch aktiven Spezies ist auch der Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse noch immer Gegenstand der Diskussion. Seit der Entwicklung der metallorganischen Katalysatoren sind zahlreiche Modelle für die Insertionsreaktion entworfen worden.

Patat und Sinn stellten schon früh einen viel diskutierten bimetallichen Insertionsmechanismus der Ethen-Polymerisation vor<sup>66</sup>, der im Gegensatz zu monometallischen Ansätzen davon ausgeht, daß das Kettenwachstum auf die Existenz einer Elektronenmangelverbindung in einem Bimetallkomplex zurückzuführen ist.

Ein weitgehend akzeptierter monometallischer Mechanismus basiert auf den theoretischen Arbeiten von Cossee und Arlman<sup>67,68</sup>. Sie postulierten einen monometallischen Komplex mit oktaedrischer Koordination am Zentralatom als aktives Zentrum. Bei diesem Reaktionsmechanismus wird angenommen, daß sich das  $\alpha$ -Olefin mit seiner  $\pi$ -Bindung der unbesetzten Ligandenstelle des Übergangsmetalls nähert und von diesem koordiniert wird. Durch diese Koordination wird die Übergangsmetall-Alkyl-Bindung soweit destabilisiert, daß durch einen konzertierten Ablauf über einen viergliedrigen Übergangszustand die Insertion des  $\pi$ -koordinierten  $\alpha$ -Olefins unter *cis*-Wanderung stattfinden kann. Die Aluminiumalkyl-

komponente wird in dieser Betrachtung nur als Alkylierungsreagens angesehen. Diese Theorie wird durch die Entdeckung aluminiumorganylfreier, aber polymerisationsaktiver Katalysatorspezies gestützt<sup>69</sup>.

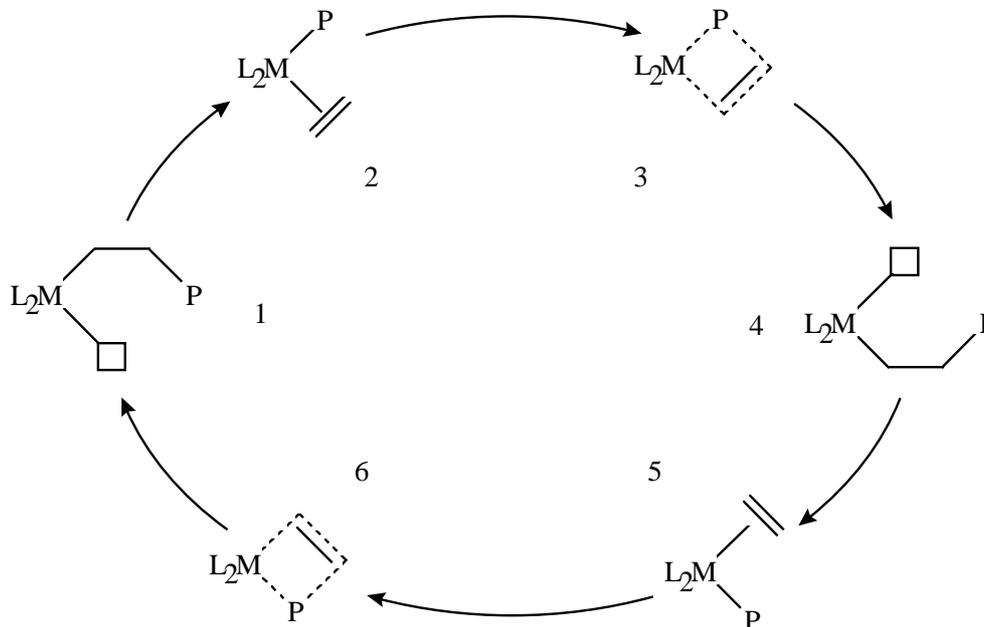


Abbildung 4-6: Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung; nach zwei Insertionen (1,2,3,4 und 4,5,6,1) wird wieder der Ausgangszustand erreicht

Green und Rooney schlugen alternativ zu Cossee und Arlmann einen metathetischen Insertionsmechanismus vor<sup>70</sup>. In diesem Modell wird ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom der Alkylkette unter Bildung eines Metall-Carben-Komplexes auf das Metallzentrum übertragen. Die Olefin-Insertion erfolgt unter Ausbildung eines Metallacyclobutan-Intermediates.

Brookhart und Green postulierten einen Mechanismus, der die Ansätze von Cossee/Arlman und Green/Rooney verbindet. Ihren Vorstellungen zu folge löst sich das  $\alpha$ -Wasserstoffatom nicht vollständig von der Alkylkette, sondern stabilisiert durch eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung das aktive Zentrum<sup>71</sup>.

Untersuchungen zur Insertion ergaben, daß diese ohne Aktivierung entlang eines stetig abfallenden Energieprofils sehr schnell erfolgt (150 fs)<sup>72</sup>. Brintzinger stellte fest, daß das Propylzirkonocenkation, welches sich bei der Etheninsertion in den  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+$ -Komplex bildet, entweder durch eine  $\gamma$ -agostische oder durch die energetisch noch günstigere  $\beta$ -agostische Wechselwirkung stabilisiert wird<sup>73</sup>.

Auch Ziegler *et al.* führten Untersuchungen zur Ethen-Insertion in den  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$ -Komplex durch<sup>74</sup> und kamen dabei zu dem Ergebnis, daß die Insertion auch von der Rückseite her erfolgen kann. Dieser Reaktionsweg besitzt jedoch eine höhere Aktivierungsenergie als die Insertion auf der Seite der agostischen Wechselwirkung zwischen Alkylgruppe und Metallzentrum.

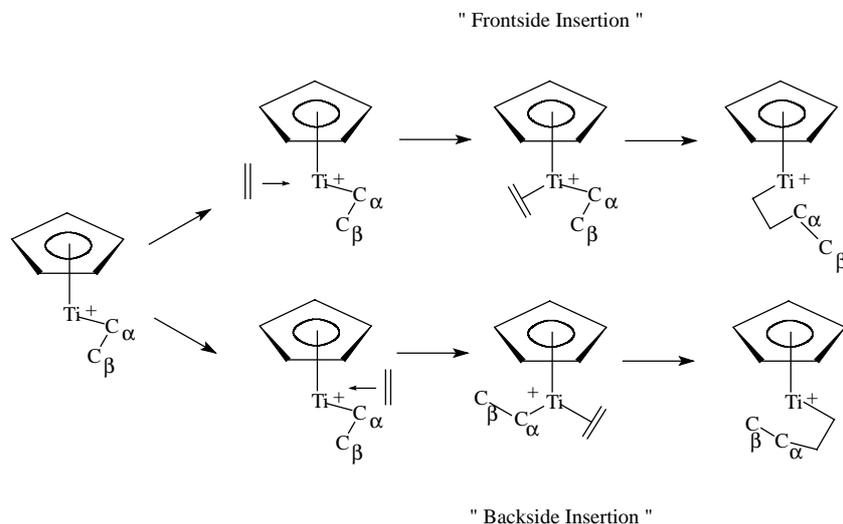


Abbildung. 4-7: Vorder- und Rückseiten-Insertion einer Ethen-Einheit in die Metall-Kohlenstoff-Bindung

Weiterhin ist ungeklärt, ob die Polymerkette bei jeder Insertion wandert (migratory insertion), stets auf der gleichen Seite verbleibt (stationary insertion), oder ob es zwischen zwei Insertionen zu einer Isomerisierung kommt<sup>75,76</sup>.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Marks *et al.*<sup>77</sup> die auf Modelling-Experimenten basierenden Ergebnisse zur Ethen-Polymerisation unter Verwendung des constrained geometry-Katalysatorssystems  $[\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCH}_3^+ \text{H}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  veröffentlicht. Sie zeigen, daß die Anlagerung des Ethens an der dem Gegenion gegenüberliegenden Seite energetisch sehr viel günstiger ist als an der gleichen Seite. Im zweiten Fall entsteht entweder ein intermediärer  $\pi$ -Ethen-Komplex oder die Ethen-Insertion erfolgt in eine Ti-C-Bindung. Die Studien belegen, daß es eine Vielzahl stabiler Konformationen von Insertionsprodukten gibt, die einen wichtigen Hinweis auf einen Mechanismus geben, bei dem die Insertion bevorzugt unter Kettenwanderung erfolgt.

In der Tatsache, daß man im Falle der homogenen Katalyse enge Molmassenverteilungen von  $M_w/M_n=2$  erhält, zeigt sich nach der Schulz-Flory-Statistik, daß nur eine aktive Katalysatorspezies vorliegt. Weiterhin müssen die Kettenwachstum- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten in einem festen Verhältnis zueinander stehen.

In der nachstehenden Abbildung sind mögliche Übertragungs- und Abbruchreaktionen dargestellt, von denen die  $\beta$ -H-Eliminierung als wichtigste Abbruchreaktion angenommen wird, da sich ein Titanhydrid bildet, welches zu einer erneuten Initiierung fähig ist<sup>78,79</sup>.

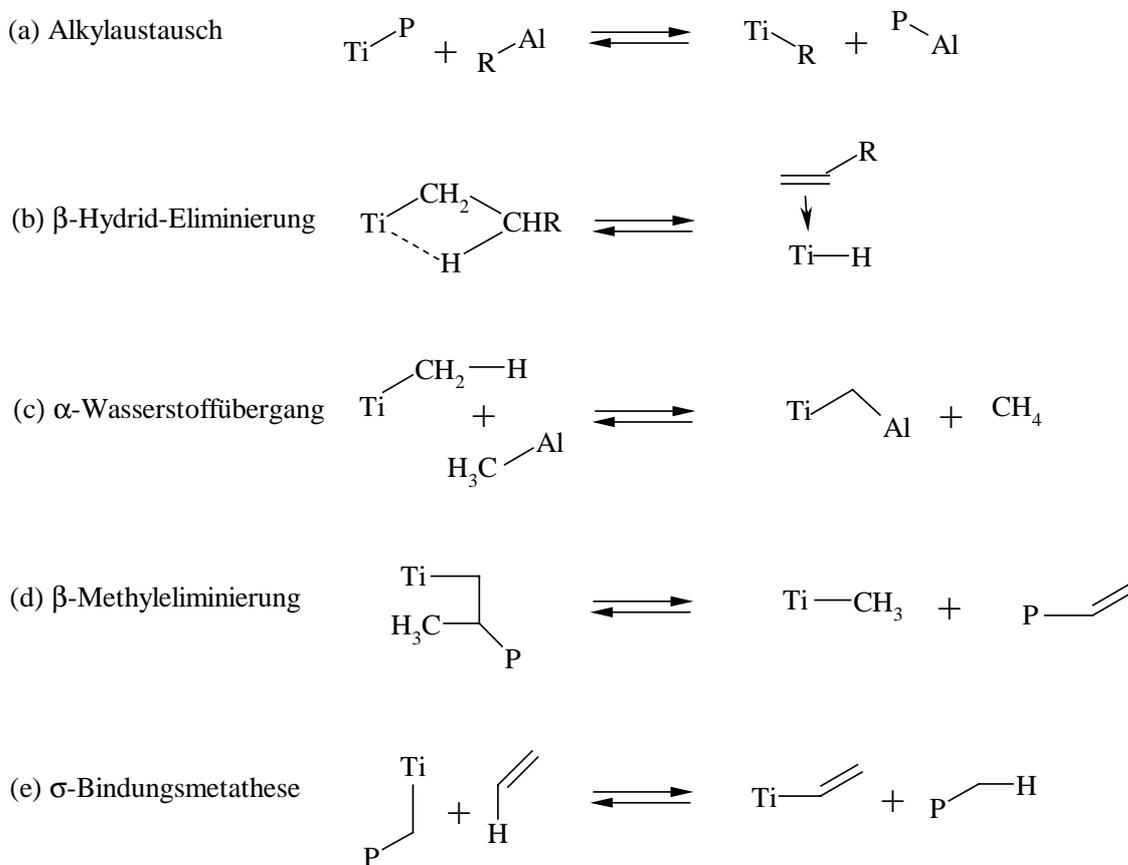
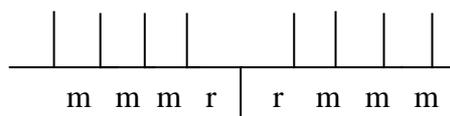


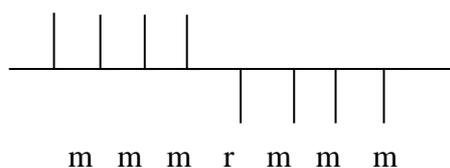
Abb. 4-8 : Möglich Abbruch- und Übertragungsreaktionen in der Metallocenkatalyse

## 4.5 Stereospezifität

Für die Stereokontrolle der wachsenden Polymerkette werden zwei verschiedene Mechanismen diskutiert. Im Falle des sogenannten "enantiomorphic site control"-Mechanismus geht man davon aus, daß die Insertion des 1-Alkens, welches selbst nur prochiral ist, von der Struktur des aktiven Zentrums gesteuert wird. Aufgrund der absoluten Konfiguration der Koordinationsstellen ermöglichen Katalysatoren mit  $C_2$ -Symmetrie eine isospezifische, solche mit  $C_s$  eine syndiospezifische und diejenigen mit der Punktgruppe  $C_{2v}$  eine aspezifische Polymerisation. Betrachtet man beispielsweise einen isospezifisch arbeitenden Katalysator, so zeigt sich, daß der Einbau einer Monomereinheit entgegen der vom Katalysator bevorzugten Koordinierung keine Folgen für die Stereochemie der folgenden Wachstumsschritte hat, da sich die Konfiguration des aktiven Zentrums nicht ändert. Ewen<sup>80</sup> konnte durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen, daß Fehlinsertionen isoliert vorliegen, da man Diadensequenzen vom Typ -mmmmrrmmmm- erhält.

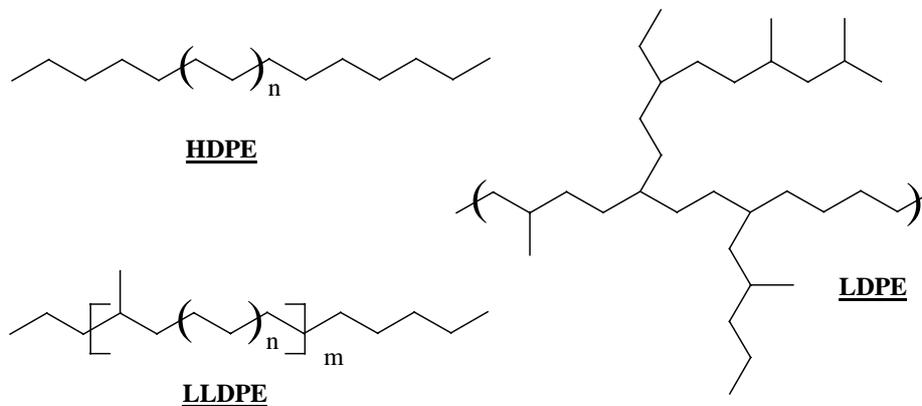


Bei dem zweiten Ansatz zur Beschreibung der Stereokontrolle in einer wachsenden Polymerkette geht man davon aus, daß die zuletzt insertierte Monomereinheit die weitere Stereochemie bestimmt und nennt diesen Mechanismus "chain end control"<sup>81</sup>. Spätestens nach der zweiten Insertion einer prochiralen Monomereinheit in die Metall-Kohlenstoff-Bindung befindet sich an der wachsenden Kette ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dies bedeutet, daß trotz eines eventuell achiralen Katalysators taktische Polymere erhalten werden können. Im Gegensatz zur "enantiomorphic site control" hat die "chain end control" deutliche Auswirkungen auf die Stereochemie der sich anschließenden Insertionen. Die Fehlinsertion führt in diesem Fall dazu, daß alle folgenden Monomereinheiten in dieser "Fehlorientierung" eingebaut werden, und sich somit von da an die Konfiguration der gesamten Kette umkehrt. Bei einer Analyse durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erhält man daher Diaden des Typs -mmmmrrmmmm-.



## 4.6 Polyethen

Technische Polyethene werden nach ihrer Dichte eingeteilt, die eine Folge der Kristallinität bzw. der Polymerkonstitution ist. Man unterscheidet demzufolge PE hoher Dichte (HDPE), niedriger Dichte (LDPE) und sogenannte lineare PE niedriger Dichte (LLDPE), die durch Copolymerisation von Ethen mit bis zu 20 %  $\alpha$ -Olefin (1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen) erhalten werden. Molmassen für technische Polyethene liegen in Bereichen unterhalb von 300000 g/mol. Für Spezialanwendungen werden jedoch auch Polymere mit sehr viel höheren Molmassen (ca. 1 Mio g/mol) eingesetzt.



Die technischen Prozesse zur Herstellung von Polyethen unterteilt man in Hochdruck- und Niederdruck-Synthesen. Beim ICI-Hochdruckverfahren wird ein PE geringer Kristallinität und somit niedriger Dichte erzeugt, während die Niederdruck-Synthesen (z.B. Ziegler-Prozess, Phillips Prozess, Unipol-Gasphasen-Prozess) zu Polymeren höherer Dichte bzw. zu LLDPE führen. Sowohl HDPE als auch LDPE sind Thermoplaste. Sie werden überwiegend für Verpackungen verwendet, aber auch für Rohre, Kabelummantelungen und Bodenpflegemittel.

HDPE kann zusätzlich mit verschiedenen Verfahren zu Fasern mit hohen Elastizitätsmodulen ultraverstreckt werden.

Aufgrund der einpolymerisierten  $\alpha$ -Olefine weist LLDPE mehr Kurzkettenverzweigungen auf als HDPE, enthält aber keine Langkettenverzweigungen. Eine engere Molmassenverteilung und das Fehlen von Langkettenverzweigungen führt dazu, daß sich LLDPE stärker verhakt als HDPE. Dies wiederum hat zur Folge, daß LLDPE eine größere Schmelzviskosität und eine erhöhte Dehnbarkeit besitzt, was zu einem verringerten Ausstoß beim Folienblasen führt, aber die geschmolzene Folie unempfindlicher gegen Fremdkörper macht.

## 4.7 Polypropen

Polypropen gewünschter Mikrostruktur wird heutzutage durch Suspension-, Masse- oder Gasphasenpolymerisation mit stereospezifischen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. PP ist wie PE ein teilkristalliner Thermoplast, besitzt jedoch eine höhere Festigkeit, Steifigkeit und Schmelztemperatur bei geringerer Dichte. Molmassen für technische Polymere liegen im Bereich von 150.000 bis 600.000 g/mol.

Anwendung findet Polypropen überwiegend in hochbeanspruchten technischen Teilen, Folien, Rohrleitungen, technischen Geweben und Asbestersatz im Bausektor.

## 4.8 Ethen/Propen/(Dien)-Kautschuk

EPDM gehören ebenso wie EPM als Kautschuk zur M-Gruppe und zeichnen sich durch eine gesättigte Hauptkette vom Methylen-Typ aus.

Ethen/Propen-Copolymere lassen sich durch Vernetzung in den gummi-elastischen Zustand überführen. Diese Copolymere können jedoch nur mit Peroxiden chemisch vernetzt werden. Durch den Einbau eines Termonomers mit einer zweiten, nicht polymerisationsaktiven Doppelbindung können EPM durch Vulkanisation mit Schwefel kontrolliert vernetzt werden. Großtechnisch hergestellt werden doppelbindungsfreie EP-Elastomere mit einem Ethylen-Gehalt von 40-75 Gew.-%, im Fall der Terpolymere von 40-90 Gew.-% und einem Dien-Gehalt von 1-4 mol-%. Als Dienkomponenten werden industriell Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien und Dicyclopentadien eingesetzt.

Bei den Herstellungsverfahren handelt es sich um Lösungs- oder Suspensions-Polymerisationen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Vanadium Basis ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  in Kombination mit  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ).

Da bei den Terpolymeren die ungesättigten Stellen außerhalb der Hauptkette liegen, weisen die Polymere die Chemikalien-Beständigkeit und bei entsprechender Stabilisierung die gute Witterungs-, Ozon- und Alterungsbeständigkeit gesättigter Polyolefine auf.

Ein weiterer Vorteil von EP-Elastomeren ist ihre gute Verträglichkeit mit Extruder-Ölen und Füllstoffen.

Anwendung finden EP(D)Ms überwiegend als Dichtungen im Automobil- und Baubereich, sowie für Spezialschläuche, Kabelummantelungen, Folien und Behälterauskleidungen.

## 5 Aufgabenstellung

Wie einleitend beschrieben, ermöglicht es die Gruppe der *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere herzustellen, die sich durch hohe Festig- und Zähigkeit auszeichnen, aber die Schmelzeigenschaften von LDPE aufweisen und so technisch relevante Polymereigenschaften verschiedener Produkte in einem Polymer vereinen. Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten der constrained geometry-Katalysatoren beziehen sich hierbei überwiegend auf 1-Octen als Comonomer, aber auch die Copolymerisation von Ethen mit Styrol bzw. Norbornen ist beschrieben.

Elastomere auf der Basis von EP(D)M werden technisch hauptsächlich durch lösliche Vanadium-Systeme hergestellt, die sich jedoch hinsichtlich der Temperatur- und Langzeitstabilität und somit der Polymerisationsaktivität als problematisch erweisen. Ein Einsatz der *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in der Elastomersynthese ist bisher nur anhand weniger Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche unter Verwendung des Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  beschrieben worden. Da diese Katalysatorklasse aufgrund ihrer Ligandengeometrie in der Lage ist, Ethen sowohl mit sterisch anspruchsvollen  $\alpha$ -Olefinen als auch mit Dienen zu copolymerisieren, sollte es Aufgabe dieser Arbeit sein, verschieden substituierte *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren auf ihre Eignung zur Herstellung von Elastomeren zu untersuchen.

Neben den für eine technische Anwendung wichtigen Polymerisationsparametern wie der Aktivität und dem kinetischen Profil eines Katalysatorsystems sollte ein Schwerpunkt auf der Analyse der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere liegen. Die Eigenschaften eines Polymers werden nicht nur durch die Quantität von Co- bzw. Termonomeren im Polymer bestimmt, sondern maßgeblich durch die Anordnung dieser Monomere entlang einer Kette. Es sollten daher für eine Reihe verschiedener Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Bezug auf das Co- bzw. Terpolymerisationsverhalten anhand der Polymer-Mikrostruktur und der daraus resultierenden Polymereigenschaften Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufgestellt werden. Mit diesen Untersuchungen sollte herausgefunden werden, welche Strukturmerkmale eines Katalysators sich für die Herstellung von Elastomeren als besonders geeignet erweisen.

Neben den Untersuchungen zur Co- und Terpolymerisation sollten die verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren auch in der Ethen- und Propen-Homopolymerisation getestet werden. Von dem Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  wird angenommen, daß er unter geeigneten Polymerisationsbedingungen langkettenverzweigtes Polyethen herstellen kann, indem während der Reaktion vinylterminierte Makromonomere entstehen, die dann in

die Ethen-Kette eingebaut werden. Da diese Langkettenverzweigungen zu verbesserten Verarbeitungseigenschaften führen, sollten im Rahmen dieser Arbeit die verschiedenen constrained geometry-Katalysatoren diesbezüglich untersucht werden.

Die Katalysatorstruktur der Cyclopentadienylamido-Verbindungen führt im Fall der Propen-Homopolymerisation aufgrund mangelnder Stereokontrolle zu ataktischen Polymeren. Technisch finden ataktische Polypropene kaum Anwendung, da die meisten Katalysatorsysteme zu Polymeren von öliger bis wachsartiger Konsistenz führen. Da die constrained geometry-Katalysatoren in der Regel sehr hochmolekulare Polymere erzeugen, sollte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden, ob sich mit den verschiedenen Systemen ataktische und zugleich hochmolekulare Polypropene erzeugen lassen bzw. ob einige der Katalysator-Strukturen zu einer Stereokontrolle führen.

In großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Massenkunststoffen, wie Polyethen, isotaktischem Polypropen oder Copolymeren dieser beiden, werden aufgrund bestehender Prozeßanlagen und ausgereifter Polymerisationsverfahren seit nunmehr fast 50 Jahren überwiegend heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt. Eines der am häufigsten verwendeten Katalysatorsysteme ist Titan-tetrachlorid, das auf Magnesiumdichlorid als Träger aufgebracht ist, in Kombination mit einem Aluminium-Alkyl wie Triethylaluminium als Cokatalysator. Triethylaluminium zeichnet sich durch eine hohe Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff aus, so daß selbst Spuren dieser Verunreinigungen zur Selbstentzündung des Aluminium-Alkyls führen können. Um die Anwendung solcher Katalysatorsysteme gerade auch in kleineren Prozeßanlagen zu erleichtern, stellte die Entwicklung von neuen hochaktiven Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Katalyse eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit dar.

Zu diesem Zweck sollten im Rahmen eines BMBF-Projektes auf der Basis donoratom-stabilsierter Aluminium-Alkyle Cokatalysatoren entwickelt werden, die vergleichbare oder bevorzugt bessere Polymerisationseigenschaften als das technisch verwendete Triethylaluminium, aber eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff aufweisen.

## 6 Ethen-Homopolymerisationen

### 6.1 Allgemeines

Polyethen (PE) stellt mit einem Marktanteil von 24 % einen der weltweit wichtigsten synthetischen Massenkunststoffe dar. Die großtechnischen Herstellungsverfahren basieren im wesentlichen auf Ziegler-Natta- oder Philipps-Katalysatoren. In den letzten Jahren hat die Forschung im Bereich der Metallocene zeigen können, daß auch diese Katalysatorklasse für die Herstellung von Polyethen sehr gut geeignet ist. Besonders hervorgeraten haben sich in diesem Zusammenhang die von Dow Chemicals und Exxon entwickelten constrained-geometry-Katalysatoren, die sich durch hohe Aktivitäten und eine besonders gute Temperaturstabilität auszeichnen. Mit diesen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren lassen sich Polyethene mit ganz neuen Materialeigenschaften herstellen. Sie erzeugen aus Ethen und  $\alpha$ -Olefinen Polymere, die die Festigkeit und Härte von LLDPE, aber zugleich die Schmelzeigenschaften von LDPE aufweisen.

Es wird angenommen, daß diese Materialeigenschaften durch kleine Mengen an Langkettenverzweigungen (3 LCBs/1000 C-Atome) zustande kommen, die sich sehr wesentlich auf die rheologischen Eigenschaften auswirken.<sup>82,83,84</sup>

Ein denkbarer Mechanismus für die Bildung dieser Langkettenverzweigungen basiert auf einem Mindestmaß an  $\beta$ -Hydrid-Eliminierungen der Polymerkette bei hohen Polymerisationstemperaturen, so daß ein vinyl-terminiertes Makromolekül entstehen und anschließend in eine andere wachsende Polymerkette reinsertieren kann<sup>85</sup>.

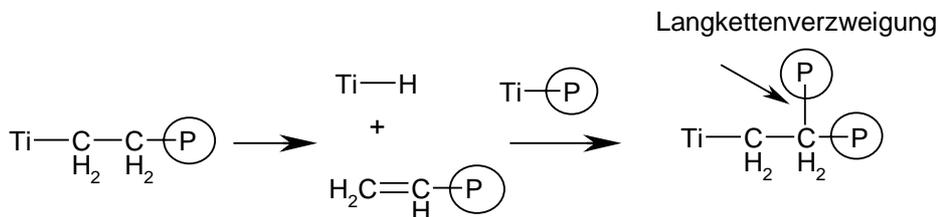


Abb. 6.1-1: Mechanismus der Bildung von Langkettenverzweigungen, P: Polymerkette

Es wurde daher im Folgenden das Polymerisationsverhalten verschiedener *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, die sich in ihrem Substitutionsmuster und dem Zentralmetallatom unterscheiden, in Kombination mit MAO für die Ethen-Homopolymerisation untersucht. Der Begriff Cyclopentadienylamido soll in diesem Fall auch die beiden Katalysatoren mit Indenyl- und Fluorenylgruppen umfassen. Die Polymerisationen wurden unter Variation der Polymerisationstemperatur durchgeführt und die erhaltenen Polymere hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrer thermischen Eigenschaften und ihrer Molmassen charakterisiert. Die Polymerisationsaktivitäten und die Ergebnisse der polymeranalytischen Messungen sind nachfolgend in den Tabellen 6.2-1 bis 6.2-3 und den dazugehörigen Abbildungen zusammenfassend dargestellt. Zunächst sind die für die Polymerisationen verwendeten Katalysatoren mit ihrer jeweiligen Abkürzung abgebildet.

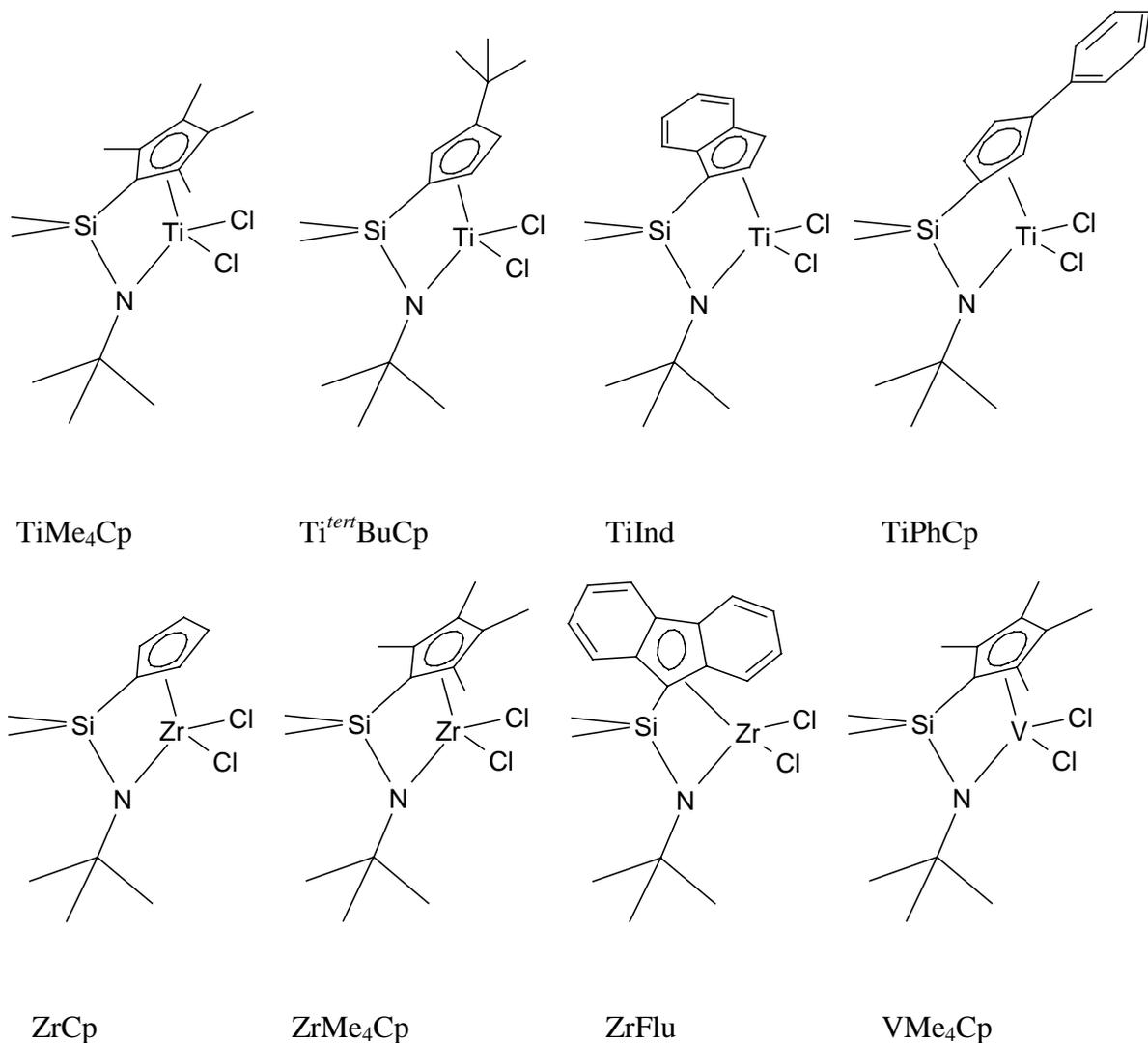


Abb. 6.1-2: Für die Ethen-Homopolymerisation verwendete Katalysatoren und die jeweilige Abkürzung

## 6.2 Polymerisationsergebnisse

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse für die Versuche bei den Polymerisationstemperaturen von 30, 60 und 90 °C zusammengefaßt.

Tabelle 6.2-1: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisationen bei  $T_p = 30$  °C

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol/l)]	T <sub>m</sub> [°C]	K [%]	Molmasse [g/mol]
TiMe <sub>4</sub> Cp	7500	144	52	1.300000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	1200	135	63	480000
TiPhCp	610	140	52	520000
TiInd	1130	132	54	200000
ZrCp	2400	139	58	1.130000
ZrMe <sub>4</sub> Cp	960	138	73	350000
ZrFlu	1000	137	38	1.000000
VMe <sub>4</sub> Cp	1200	138	35	1.450000

### 6.2.1 Aktivitäten

Mit den hier verwendeten Übergangsmetallverbindungen in Kombination mit MAO lassen sich bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30$  °C Aktivitäten in einem Bereich von 600 bis 7500 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] erzielen. Sowohl die verschiedenen Substituenten als auch das jeweilige Zentralmetallatom haben einen wesentlichen Einfluß auf die erhaltenen Aktivitätswerte in der Ethen-Homopolymerisation. Insgesamt weist die Verbindung TiMe<sub>4</sub>Cp die bei weitem höchste Aktivität auf. Vergleicht man die einzelnen Titan-Komponenten miteinander, so zeigt sich, daß ein Indenylring und eine tertiäre Butylgruppe am Cyclopentadienylring mit Werten von 1130 und 1200 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] zu recht ähnlichen Aktivitäten führen. Bei Polymerisationen mit dem Katalysator, der am Cyclopentadienylring eine Phenylgruppe trägt, erhält man mit nur 610 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] eine deutlich geringere Aktivität.

Innerhalb der Katalysatoren mit Zirkonium als Metallatom weist die Komponente mit dem unsubstituierten Cp-Ring mit 2400 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] die höchste Aktivität auf und ist damit von allen untersuchten die zweitaktivste. Die beiden anderen Zirkoniumverbindungen weisen ca. 50 % der Aktivität des ZrCp auf und liegen damit in Bereichen der TiInd- und der Ti<sup>tert</sup>BuCp-Verbindung. Vergleicht man die Aktivitäten in Abhängigkeit des Metallatoms bei ansonsten gleicher Katalysatorstruktur, so zeigt sich, daß die Aktivität von Titan über Zirkonium zu Vanadium hin abnimmt, wobei die Aktivitätsverringerng von Titan zu Zirkonium deutlich größer ist, als die von Zirkonium zu Vanadium.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren in der Ethen-Homopolymerisation zum einen durch Substituenten mit großem sterischen Anspruch und zum anderen durch im Vergleich zum Titan elektronenreichere Metallatome, wie Zirkonium oder Vanadium, deutlich verringert wird.

### 6.2.2 Thermische Eigenschaften

Die Schmelzpunkte der Polymere, die mit den verschiedenen Katalysatoren bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C hergestellt wurden, liegen in einem Bereich von 132-144 °C. Während die Zirkonium- und Vanadiumverbindungen mit Werten von 137-139 °C recht ähnliche Schmelzpunkte aufweisen, beeinflußt das Substitutionsmuster der Titan-Katalysatoren die Schmelzpunkte der Polymere deutlicher. Diese nehmen in der Reihenfolge TiMe<sub>4</sub>Cp>TiPhCp>Ti<sup>tert</sup>BuCp>TiInd nahezu stetig um 4 °C von 144 auf 132 °C ab.

Betrachtet man nun den Anteil der kristallinen Bereiche der einzelnen Polyethene, so zeigt sich, daß diese recht unterschiedliche Werte im Bereich von 35-73 % aufweisen. Die größten Kristallinitäten werden bei Polymerisationen unter Verwendung von ZrMe<sub>4</sub>Cp erreicht, während aus den Versuchen mit der analogen Vanadium-Verbindung Polyethene mit dem kleinsten kristallinen Anteil resultieren. Eine Korrelation der Kristallinitäten mit den zugehörigen Schmelzpunkten der Polymere ist nicht zu erkennen.

### 6.2.3 Molmassen

Die viskosimetrisch ermittelten Molmassen der Polyethene liegen zwischen 200000 g/mol und 1.45 Mio g/mol. Bei ansonsten gleicher Katalysatorstruktur führt die Vanadium-Verbindung zu dem höchsten Wert (1.45 Mio g/mol), der jedoch in einem ähnlichen Bereich liegt, wie der der analogen Titan-Verbindung (1.3 Mio g/mol). Die Massen der Polymere, die mit der entsprechenden Zirkonium-Verbindung hergestellt wurden, sind hingegen deutlich geringer (350000 g/mol). Auffällig ist, daß der Katalysator TiInd mit nur 180000 g/mol PE mit einer verhältnismäßig niedrigen Masse erzeugt, die auch den niedrigen Schmelzpunkt verglichen mit den anderen Polymeren erklären könnte.

Es läßt sich aber keine genaue Aussage darüber treffen, inwieweit die unterschiedlichen Substituenten der Katalysatoren einen Einfluß auf die Molmassen der Polymere ausüben, da beispielsweise im Fall der Zirkonium-Verbindungen der Fluorenyl-Ring ebenso wie der tetramethyl-substituierte Cp-Ring zu sehr hohen Molmassen führt, während bei den Titan-Verbindungen die Me<sub>4</sub>Cp-Struktur zwar auch Polymere mit Molmassen über einer Million (1.3 Mio g/mol) erzeugt, der Katalysator mit dem Indenyl-Ring aber, wie beschrieben, sehr viel niedrigere Molmassen liefert.

### 6.2.4 Mikrostruktur

Um zu untersuchen, ob die hergestellten Polyethene Verzweigungen in Form von Kurzketten (SCB) oder Langketten (LCB) aufweisen, wurden an den Proben <sup>13</sup>C-NMR-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren geben für alle bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C hergestellten Polymere nur ein Signal für die Hauptkette. Bei den Spektren der Polyethene fehlen die Signale von S<sub>αβ</sub> (34,6 ppm), S<sub>βδ</sub> (27,3 ppm) und T<sub>δδ</sub> (38,2 ppm), die auf Langkettenverzweigungen hinweisen<sup>86</sup>. Unter diesen Polymerisationsbedingungen sind Langkettenverzweigungen vermutlich nicht vorhanden oder in so geringem Maße, daß sie NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen sind (< 0,1<sup>0</sup>/<sub>00</sub>). Dieses Ergebnis erstaunt jedoch nicht, da davon ausgegangen wird, daß LCBs erst bei höheren Polymerisationstemperaturen entstehen, bei denen verstärkt Kettenabbrüche auftreten, die zunächst die notwendigen vinyl-terminierten Makromonomere erzeugen.

### 6.3 Einfluß der Polymerisationstemperatur

Da die meisten großtechnischen Polymerisationsverfahren bei höheren Polymerisationstemperaturen durchgeführt werden, müssen die verwendeten Katalysatoren eine gute thermische Stabilität aufweisen. Es wurden daher neben den Versuchen bei  $T_p = 30\text{ °C}$  auch Ethen-Homopolymerisationen bei Temperaturen von 60 und 90 °C durchgeführt, um Aussagen über die Stabilität des Katalysators treffen zu können und zu untersuchen, inwieweit sich die Polymereigenschaften mit Erhöhung der Polymerisationstemperatur ändern, und ob gegebenenfalls Langkettenverzweigungen zu detektieren sind.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6.3-1: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisationen bei  $T_p = 60\text{ °C}$

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol/l)]	T <sub>m</sub> [°C]	K [%]	Molmasse [g/mol]
TiMe <sub>4</sub> Cp	200000	143	44	930000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	21000	138	54	345000
TiPhCp	5100	138	64	180000
TiInd	28400	137	61	150000
ZrCp	35000	141	69	500000
ZrMe <sub>4</sub> Cp	1220	132, 110	81	150000
ZrFlu	1100	133	67	410000
VMe <sub>4</sub> Cp	1600	137	41	740000

Tabelle 6.3-2: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisationen bei  $T_p = 90\text{ °C}$ 

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol/l)]	T <sub>m</sub> [°C]	K [%]	Molmasse [g/mol]
TiMe <sub>4</sub> Cp	980000	141	40	520000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	90000	138	67	100000
TiPhCp	11500	136	70	60000
TiInd	68800	139	78	80000
ZrCp	46000	134	77	150000
ZrMe <sub>4</sub> Cp	2900	124, 110	83	15000
ZrFlu	4300	126	15	200000
VMe <sub>4</sub> Cp	1400	136	28	530000

### 6.3.1 Aktivitäten

Betrachtet man den Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Aktivitäten der verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, so zeigt sich, daß in allen Fällen die Aktivitäten mit steigender Reaktionstemperatur (s. Abbildung 6.3-1) zunehmen und Maximalwerte von fast einer Million [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] (TiMe<sub>4</sub>Cp) erreichen können.

Das Maß der Aktivitätszunahme hängt dabei entscheidend von der Katalysatorstruktur ab und ist für die einzelnen Systeme unterschiedlich stark ausgeprägt. So erhöht sich beispielsweise die Aktivität der Verbindungen TiInd, Ti<sup>tert</sup>BuCp und TiMe<sub>4</sub>Cp um das 15-25-fache von  $T_p = 30\text{ °C}$  auf  $T_p = 60\text{ °C}$ , während der Anstieg bei ZrMe<sub>4</sub>Cp, ZrFlu und VMe<sub>4</sub>Cp nur relativ gering ist (1,1-1,3fach). Überraschenderweise steigt die Aktivität des Katalysators ZrCp in diesem Temperaturbereich deutlich von 2400 auf 35000 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)].

Bei einer weiteren Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 60 auf 90 °C nimmt die Aktivität der Katalysatoren zwar noch stetig zu, allerdings nur noch maximal um den Faktor 5 (TiMe<sub>4</sub>Cp).

Allein im Fall der Vanadium-Verbindung ist ein Rückgang der Aktivität bei  $T_p = 90\text{ °C}$  gegenüber  $T_p = 60\text{ °C}$  festzustellen. Ursache ist hier das kinetische Profil der Reaktion. Nach einer hohen Anfangsaktivität erfolgt im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren nach sehr kurzer Zeit (wenige Minuten) eine starke Deaktivierung.

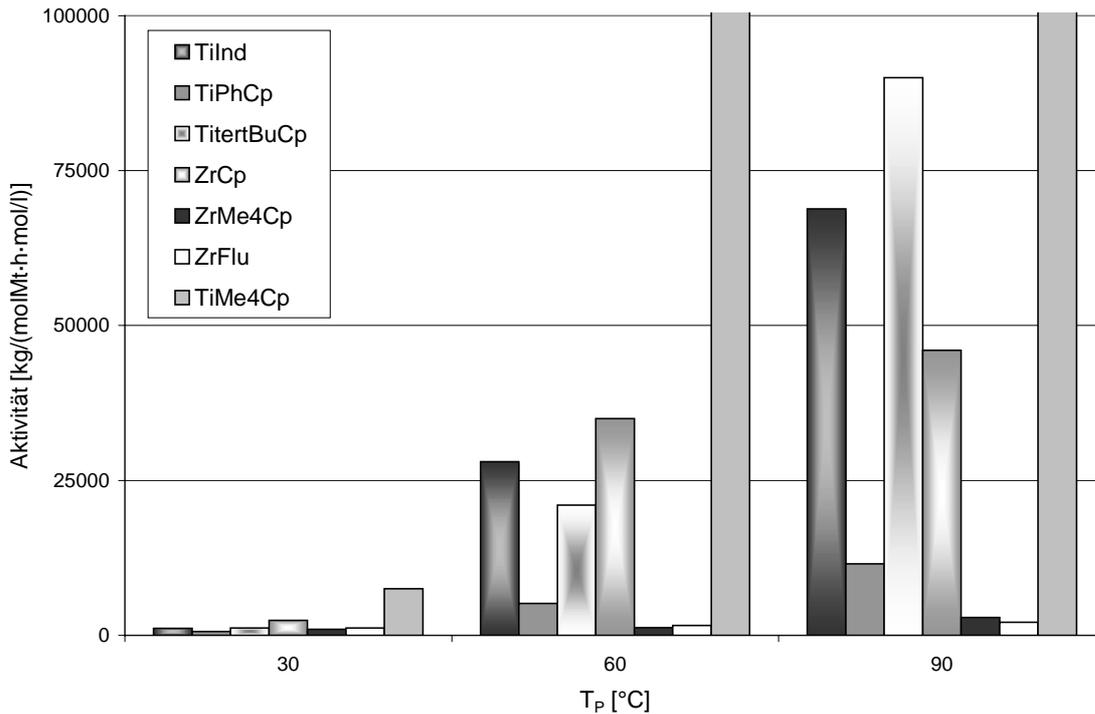


Abbildung 6.3-1: Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

Wie Abbildung 6.3-1 zu entnehmen ist, weist die Verbindung  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  bei allen Polymerisationstemperaturen die deutlich höchste Aktivität auf. Der Übersicht halber ist die Skalierung so gewählt, daß die Werte des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  für die Polymerisationstemperaturen von 60 und 90 °C mit 250000 und 900000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Mt}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}/\text{l})]$  nur angedeutet werden. Seit der Entdeckung der constrained geometry-Katalysatoren ist in der Literatur keine Cyclopentadienylamido-Verbindung beschrieben worden, die an die Aktivitäten des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  heranreicht.

Insgesamt zeigt sich aber anhand der vorliegenden Ergebnisse anschaulich, inwieweit sich sowohl die Wahl des Zentralmetallatoms als auch die Substitution des Cp-Ringes auf die Aktivität auswirken.

### 6.3.2 Molmassen

Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt aufgrund verstärkt auftretender Abbruchreaktionen erwartungsgemäß zu niedrigeren Molmassen. Der Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  erreicht ebenso wie die analoge Vanadium-Verbindung bei  $T_p = 90\text{ °C}$  noch Molmassen von über 500000 g/mol, während die anderen Katalysatoren Polyethene mit Massen in Bereichen von ca. 100000-200000 g/mol erzeugen. Auffällig ist die mit nur 15000 g/mol niedrige Molmasse des Polymers, das mit  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 90\text{ °C}$  hergestellt wurde. Im Vergleich zu den Titan- und Vanadium-Analoga treten im Falle des Zirkoniums bei höheren Polymerisationstemperaturen verstärkt Kettenabbruchreaktionen auf.

### 6.3.3 Thermische Eigenschaften und Mikrostruktur

Neben der Veränderung der Aktivitäten wurde auch untersucht, welchen Einfluß eine Variation der Polymerisationstemperatur auf die thermischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der Polymere ausübt.

Es zeigt sich, daß die Schmelztemperaturen und Kristallinitäten unterschiedlich von der Veränderung der Polymerisationstemperatur beeinflusst werden; in einigen Fällen steigen beide Parameter, in anderen nehmen beide mit zunehmender Reaktionstemperatur ab. Überraschenderweise steigen die Schmelztemperaturen der PEs, die mit den Katalysatoren  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  und  $\text{TiInd}$  hergestellt wurden, stetig mit der Temperatur; im Fall von  $\text{ZrCp}$  steigt die Schmelztemperatur von  $T_p = 30$  auf  $60$  °C und fällt dann mit steigender Polymerisationstemperatur. Bei Verwendung aller anderen Katalysatoren nehmen die Schmelzpunkte der Polymere mit steigender Temperatur ab. Mit  $141$  °C weist das PE, das mit  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  hergestellt wurde, bei  $T_p = 90$  °C die höchste Schmelztemperatur auf, während das Polymer der analogen Zirkonium-Verbindung mit nur  $124$  °C den niedrigsten Wert zeigt. Tendenziell nehmen die Schmelzpunkte der PEs, die mit den Zirkonium-Verbindungen synthetisiert wurden, deutlich stärker mit zunehmender Polymerisationstemperatur ab als die der Titan- und Vanadium-Katalysatoren. Überraschend ist auch, daß der kristalline Anteil der Polymere in einigen Fällen mit der Polymerisationstemperatur größer wird. Normalerweise sollte dieser Effekt gegenläufig sein, da die Polymere mit höherer Polymerisationstemperatur uneinheitlicher werden und so die Kristallisation erschwert wird. Im Fall einiger Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, wie  $\text{TiPhCp}$ ,  $\text{TiInd}$ ,  $\text{ZrCp}$  und auch  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$ , ist also davon auszugehen, daß die Erhöhung der Polymerisationstemperatur eine bessere Anordnung der einzelnen Ketten und somit eine bessere Kristallisation ermöglicht.

Betrachtet man die Mikrostruktur der Polymere, so findet man auch bei höheren Polymerisationstemperaturen in der Regel nur ein Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Eine überraschende Ausnahme bilden hier die Polyethene, die mit dem Katalysator  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$  bei den verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. In der nachstehenden Abbildung sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und die DSC-Kurven der PEs, die mit dem Katalysatorsystem  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}/\text{MAO}$  hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur dargestellt.

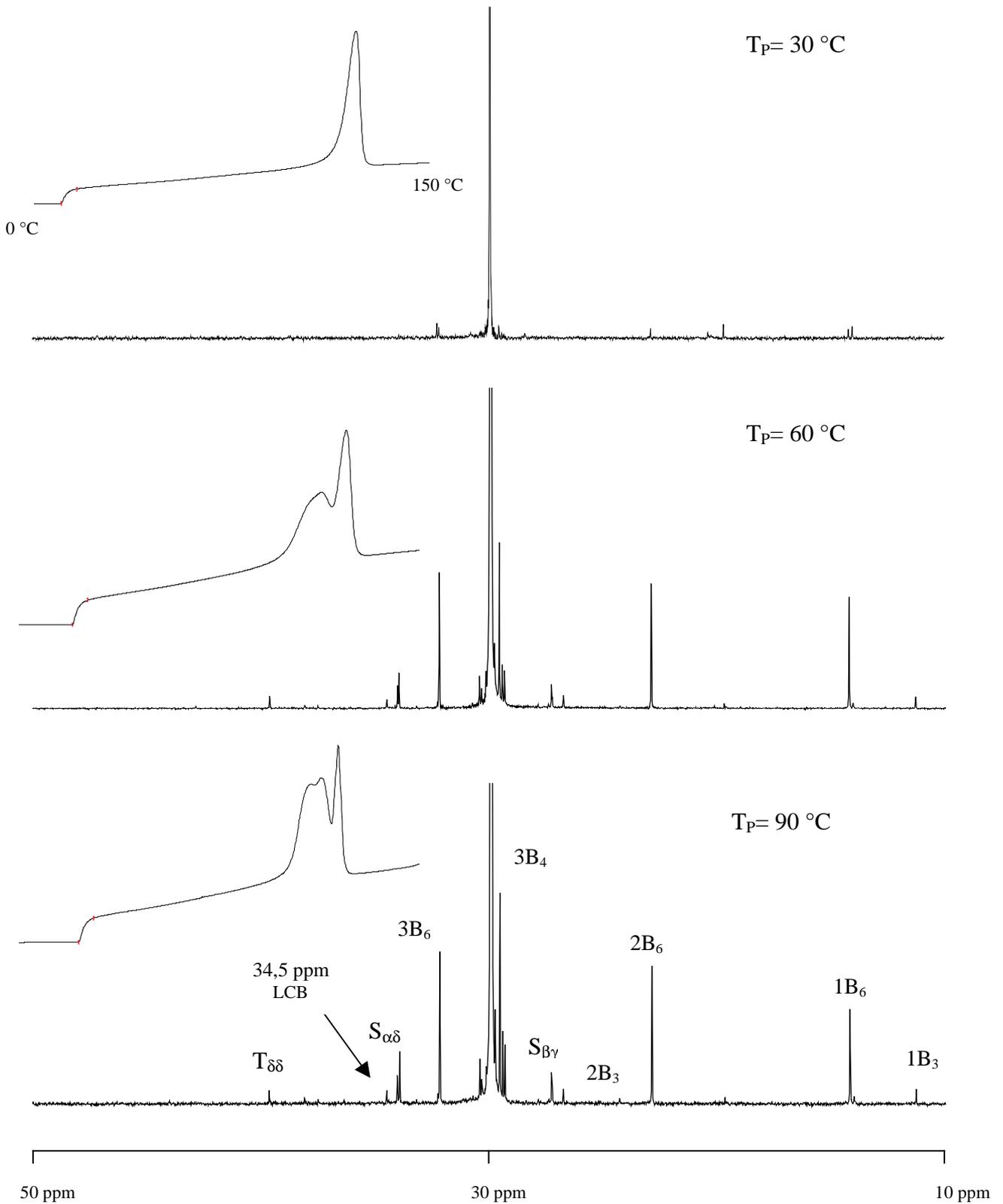


Abbildung 6.3-2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (10-50 ppm) der Polyethene in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und die jeweils zugehörigen DSC-Kurven (2. Heat, 0-150 °C)

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere, die mit  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$  als Katalysator in Kombination mit MAO hergestellt wurden, weisen Verzweigungen auf, die mit der Erhöhung der Polymerisationstemperatur deutlich zunehmen. Eine Zuordnung der Signale ergibt, daß die Polymere, die bei  $T_{\text{P}}= 60$  und  $90$  °C hergestellt wurden, Kurzkettenverzweigungen verschiedener Länge aufweisen (C3, C4, C6). Betrachtet man parallel dazu die thermischen Eigenschaften dieser Polymere, so sieht man, daß in dem Maße, wie die Verzweigungen mit der Polymerisationstemperatur zunehmen, sich auch die Schmelzpeaks verändern. Während bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{P}}= 30$  °C nur ein schmaler Schmelzpeak vorhanden ist, erkennt man bei den höheren Polymerisationstemperaturen einen deutlich breiteren Schmelzbereich, der nicht mehr nur ein, sondern zwei Peakmaxima aufweist. Der Anteil der kristallinen Bereiche nimmt ebenfalls mit der Polymerisationstemperatur zu. Unter der Annahme, daß die Polymere nur Kurzkettenverzweigungen aufweisen, müßte man erwarten, daß die Kristallinität aufgrund zunehmender Unordnung abgesenkt wird.

Darüberhinaus resultiert das Signal bei 34,5 ppm, das in dem Spektrum  $T_{\text{P}}= 90$  °C mit dem Pfeil gekennzeichnet ist und auch schon bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{P}}= 60$  °C deutlich zu erkennen ist, aus keiner Kurzkettenverzweigung. Wang *et al*<sup>87</sup> untersuchten das Auftreten von Langkettenverzweigungen bei Verwendung des Dow-Katalysators  $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiMe}_2$  in Kombination mit MAO sowohl für die Ethen-Homo- als auch für die Ethen-Propen-Copolymerisation bei hohen Polymerisationstemperaturen ( $T_{\text{P}}=130\text{-}150$  °C). Sie fanden heraus, daß im Fall der Ethen-Homopolymerisation Langkettenverzweigung durch Reinsertion von PE-Makromonomeren entstehen, und daß diese verzweigte Struktur zum Auftreten eines Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 34,5 ppm führt. Dieses Signal wird dem  $\alpha$ -Methylen-Kohlenstoffatom, das sich benachbart zu einem verzweigten Methin-Kohlenstoff befindet, zugeordnet.

Signale mit einer chemischen Verschiebung von 34,5 und 37,8 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden auch von Kokko *et al*<sup>88</sup>. bei der Polymerisation von Ethen mit  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{P}}= 140$  °C auf Langkettenverzweigungen zurückgeführt. Die auf  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gestützte Annahme, daß die hergestellten Polyethene Langkettenverzweigungen aufweisen, wurde anschließend durch rheologische Messungen bestätigt.

Damit ist die Verbindung  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$  der erste Katalysator, der in Kombination mit Methylaluminoxan unter moderaten Polymerisationsbedingungen ( $T_{\text{P}}= 60$  °C,  $p_{\text{Ethen}}=2$  bar) ein Polyethen mit guten Polymereigenschaften erzeugt und Langkettenverzweigungen aufweist.

## 7 Propen-Homopolymerisationen

### 7.1 Allgemeines

Neben Polyethen zählt Polypropen (PP) zu einem der wichtigsten Massenkunststoffe auf Basis einfacher Polyolefine. Mit einem Weltmarktanteil von 12 % an den synthetischen Polymeren ist PP mengenmäßig ähnlich bedeutend wie Polyethylterephthalat (PET) und Polyvinylchlorid (PVC). Hergestellt wird PP großtechnisch überwiegend mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, wobei hauptsächlich isotaktisches PP hergestellt wird, aber auch syndiotaktisches PP findet Anwendung. In der Patentliteratur ist beschrieben, daß constrained geometry-Katalysatoren in der Lage sind, hochtaktische Polymere zu erzeugen. Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet von Fink<sup>89</sup> und Shiono<sup>90</sup> haben jedoch gezeigt, daß diese Cyclopentadienylamido-Katalysatoren aufgrund mangelnder Stereokontrolle hochgradig ataktische Polymere herstellen. Im Gegensatz zu fast allen anderen Katalysatoren, die lediglich niedermolekulare, wachsartige bis ölige Polymere erzeugen, die für eine technische Anwendung nicht relevant sind, wird mit constrained geometry-Katalysatoren hochmolekulares, ataktisches PP erzeugt. Es wurden daher die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren neben der Ethen-Homopolymerisation auch in der Propen-Homopolymerisation getestet, um zu untersuchen, welche Mikrostruktur erhalten wird und welche Polymereigenschaften damit verknüpft sind. Die Ergebnisse der Propen-Homopolymerisationen bei Temperaturen von  $T_P = 30$  und  $T_P = 60$  °C sowie die analytischen Daten der daraus resultierenden Polymere sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen zusammenfassend dargestellt.

## 7.2 Polymerisationsergebnisse bei $T_P=30\text{ °C}$

In der nachstehenden Tabelle 7.2-1 sind zunächst die erzielten Aktivitäten sowie die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der Propen-Homopolymerisationen bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P=30\text{ °C}$  dargestellt.

Tabelle 7.2-1: Ergebnisse der Propen-Homopolymerisationen bei  $T_P=30\text{ °C}$

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol/l)]	T <sub>g</sub> [°C]	Molmasse [g/mol]
TiMe <sub>4</sub> Cp	2400	-5	1.000.000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	190	-11	20000
TiPhCp	130	-6	1.100.000
TiInd	700	-7	170.000
ZrCp	0	n.d.	n.d.
ZrMe <sub>4</sub> Cp	0	n.d.	n.d.
ZrFlu	12	n.d.	3500
VMe <sub>4</sub> Cp	6	11	16500

Tabelle 7.2-1 zeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Kombination mit MAO ein sehr unterschiedliches Verhalten in der Homopolymerisation von Propen aufweisen. Hinsichtlich der Aktivitäten ist festzustellen, daß sich bei Verwendung der titanhaltigen Katalysatoren Werte zwischen 130 und 2400 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] erzielen lassen. Hierbei scheinen sterische Effekte eine große Rolle zu spielen, da die Verbindungen mit räumlich anspruchsvolleren Substituenten, wie einer Butyl- oder Phenyl-Gruppe, Aktivitäten von nur 190 bzw. 130 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] erzielen. Von den verwendeten Zirkonium-Komplexen ist lediglich das ZrFlu in der Propen-Polymerisation aktiv, und auch die Vanadium-Verbindung zeigt mit 6 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] eine sehr geringe Aktivität, so daß Cyclopentadienylamido-Katalysatoren dieser Art für die Propen-Homopolymerisation nicht geeignet sind.

Dies bestätigt sich auch bei der Betrachtung der Polymereigenschaften. Die Vanadium-Verbindung erzeugt ein PP mit einer Masse von nur 16500 g/mol und einem recht hohen Glasübergang von 11°C. Die Verwendung des Zirkonium-Komplexes führt sogar zu einem oligomeren Produkt mit einer Masse von 3500 g/mol, bei dem sich kein Glasübergang detektieren lässt. Die titanhaltigen Katalysatoren TiMe<sub>4</sub>Cp, TiPhCp und TiInd führen zu Polymeren mit sehr ähnlichen Glasübergängen (von etwa -6 °C), während das PP, das mit der Verbindung Ti<sup>tert</sup>BuCp hergestellt wurde, mit -11 °C einen niedrigeren T<sub>g</sub> aufweist. Die ermittelten Molmassen der einzelnen Polymere unterschieden sich sehr deutlich. Mit Werten von ca. 1.000.000 g/mol erzeugen die Katalysatoren TiMe<sub>4</sub>Cp und TiPhCp recht hochmolekulares Polypropen. Während die Indenyl-Verbindung noch zu Molmassen von 170000 g/mol führt, erreicht der butyl-substituierte Komplex nur noch Werte von 20000 g/mol.

### 7.3 Polymerisationsergebnisse bei $T_P= 60\text{ °C}$

Um zu untersuchen, inwieweit auch hier die Polymerisationstemperatur eine Rolle spielt, wurden Propen-Homopolymerisationen neben den Versuchen bei  $30\text{ °C}$  auch bei einer Temperatur von  $T_P= 60\text{ °C}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.3-1: Ergebnisse der Propen-Homopolymerisationen bei  $T_P= 60\text{ °C}$

<b>Katalysator</b>	<b>Aktivität [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)]</b>	<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>	<b>Molmasse [g/mol]</b>
TiMe <sub>4</sub> Cp	25000	-3	120000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	800	-17	5000
TiPhCp	1100	-4	170000
TiInd	7000	-8	30000
ZrCp	<1	n.d.	n.d.
ZrMe <sub>4</sub> Cp	<1	n.d.	n.d.
ZrFlu	520	n.d.	1000
VMe <sub>4</sub> Cp	n.b.	-	-

Tabelle 7.3-1 zeigt, daß die Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf  $T_P= 60\text{ °C}$  im Falle der Titan-Katalysatoren zu einer Verzehnfachung der Aktivität führt. Lediglich im Falle der butyl-substituierten Verbindung erhöht sich die Aktivität nur um das Vierfache. Erstaunlicherweise steigt die Aktivität des ZrFlu-Katalysators von 12 auf über 500 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] bei  $T_P= 60\text{ °C}$ , und während die beiden anderen Zirkonium-Komplexe bei  $T_P= 30\text{ °C}$  keine Aktivität aufweisen, erhält man bei einer Reaktionstemperatur von  $60\text{ °C}$  sehr kleine Mengen an Polymer. Aufgrund der so geringen Aktivität von weniger als 1 [kg/(mol<sub>Mt</sub>·h·mol/l)] waren die erhaltenen Polymermengen jedoch so klein, daß keine weitere Analytik betrieben werden konnte.

Im Falle der Polypropene, die unter Verwendung der Titan-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellt wurden, zeigt sich, daß die Erhöhung der Polymerisationstemperatur

die Glasübergänge nur geringfügig verändert (1-2 °C), lediglich bei dem butyl-substituierten Katalysator sinkt der  $T_g$  von -11 °C auf -17 °C. Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Molmassen der erhaltenen Polymere ist dagegen deutlicher; bei den PPs, die mit  $TiMe_4Cp$  und  $TiPhCp$  hergestellt wurden, sinken die Massen von etwa einer Million auf 120-170000 g/mol. Bei Verwendung der anderen beiden Titan-Katalysatoren sinken die Molmassen auf ca. ein Fünftel der Massen der Polymere, die bei  $T_p = 30$  °C hergestellt wurden. Gegenüber der Ethen-Homopolymerisation führt die Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 30 °C auf 60 °C in der Propen-Polymerisation zu einem deutlich stärkeren Einbruch der Molmassen; das Verhältnis von Kettenabbrüchen zu Kettenwachstum wird in diesem Fall erhöht.

### 7.3.1 Mikrostruktur

Die Monomerinsertion in der Metallocenkatalyse verläuft im allgemeinen hoch regioselektiv durch 1,2-Insertion (primäre Insertion). Die Polymere enthalten jedoch häufig auch geringe Anteile an regioirregulären Einheiten, die durch die energetisch ungünstigeren 2,1-Insertionen (sekundäre Insertion) hervorgerufen werden. Mit steigender Polymerisationstemperatur erhöht sich der Anteil der sekundären Insertionen, die zudem noch von der Katalysatorstruktur beeinflusst werden<sup>91</sup>. Folgeinsertionen nach einer 2,1-Insertion sind kinetisch stark gehemmt. Stattdessen tritt häufig ein Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung auf.

Bei Verwendung der Cyclopentadienylamido-Katalysatoren limitiert die offene Seite der Übergangsmetall-Verbindung enantiomorph-site-control, d. h. die Insertion des prochiralen  $\alpha$ -Olefins wird nicht durch das aktive Zentrum gesteuert<sup>92</sup>. Infolgedessen sind die resultierenden Polymere zumeist hochgradig ataktisch.

Aufgrund des großen Öffnungswinkels des Katalysators kann es verstärkt zu Fehlinsertionen in Form von Regiofehlern kommen. Im Fall der Propen-Polymerisation gibt es neben der regioregulären 1,2-Insertion die Möglichkeit einer 2,1- und einer 3,1-Insertion. Treten 2,1-Insertionen auf, kann man zusätzlich zwischen einer racemischen und einer meso-Verknüpfung unterscheiden. Die verschiedenen Arten von Fehlinsertionen in der Propen-Polymerisation sind nachfolgend dargestellt<sup>93,94</sup>.

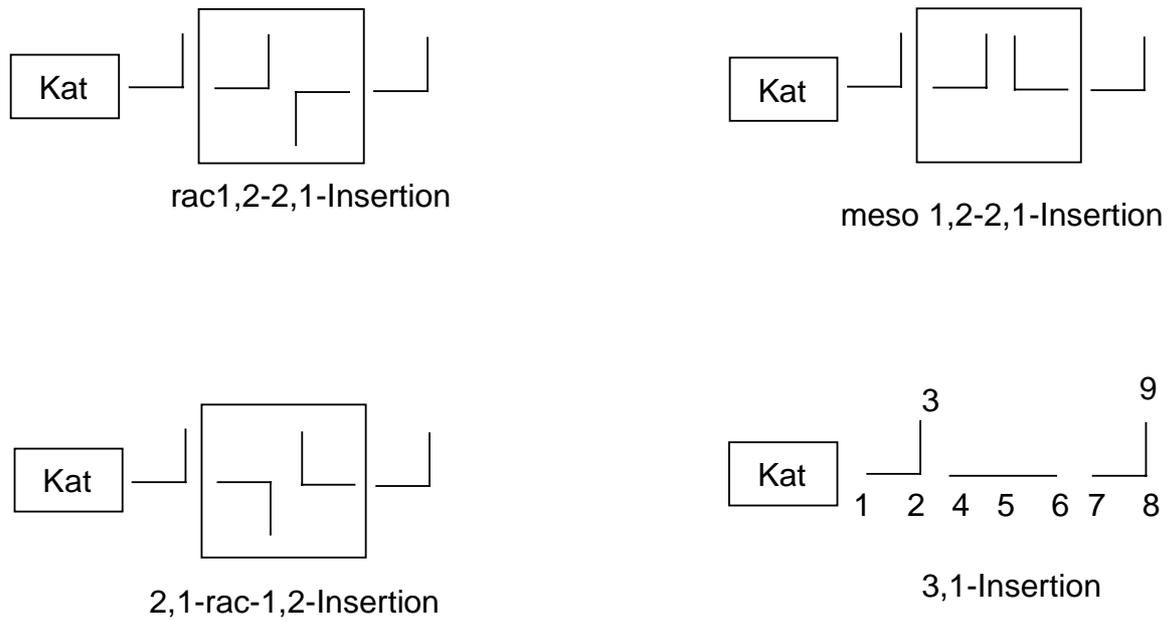


Abbildung 7.3.1-1: Mögliche Fehlinsertionen in der Propen-Polymerisation

Alle erhaltenen Polypropene wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch vermessen, um Aussagen über die Mikrostruktur bzw. die Taktizität der Polymere treffen zu können. Es wurden dann sowohl die iso- als auch die syndiotaktischen Sequenzlängen auf Diadenniveau bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  sind in der nachstehenden Graphik dargestellt.

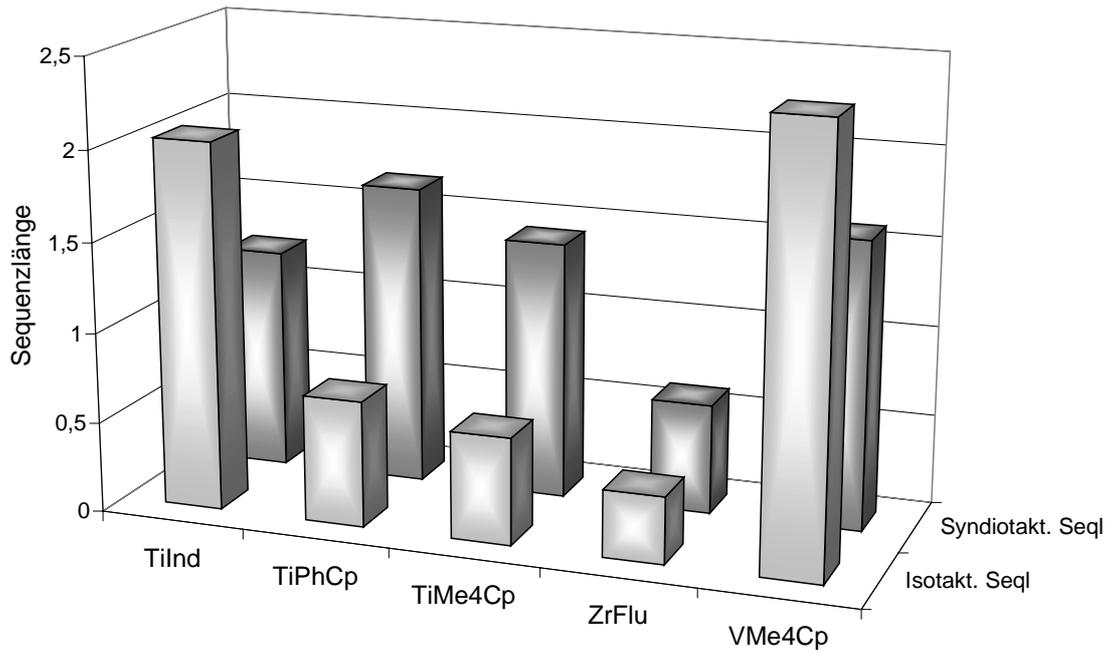
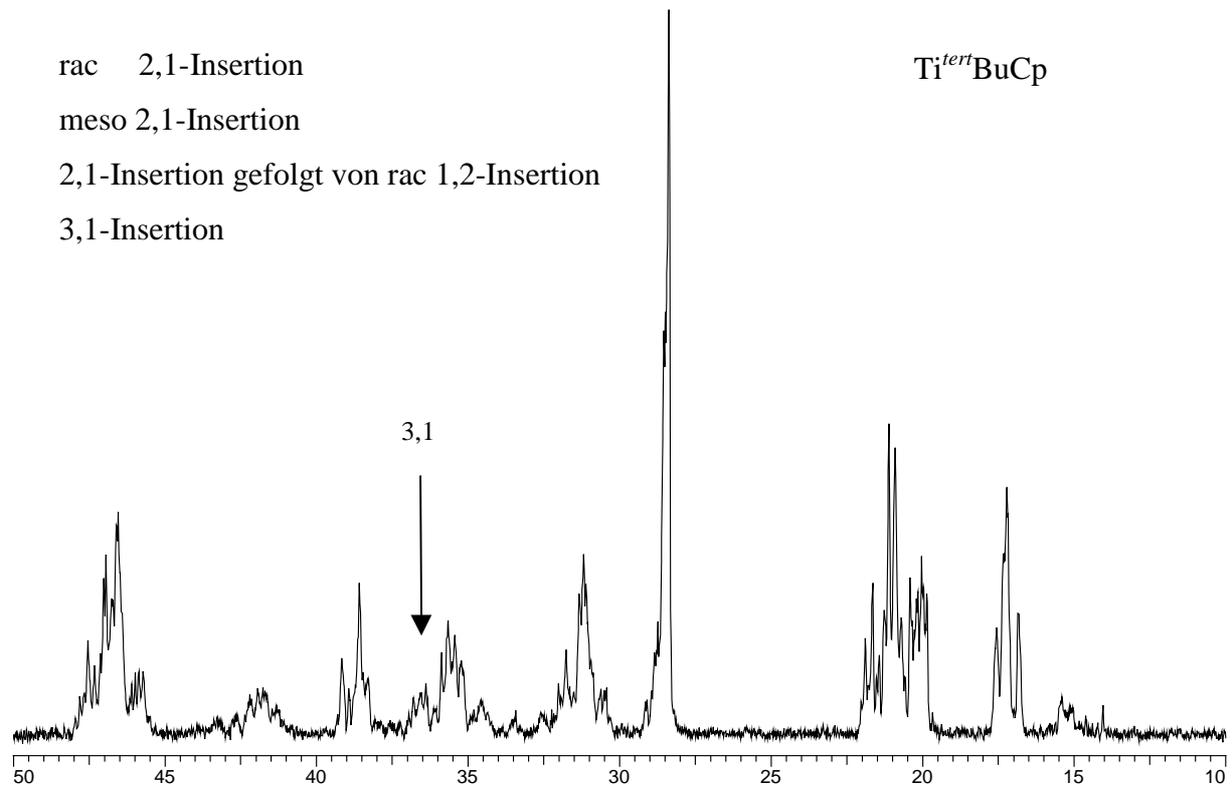
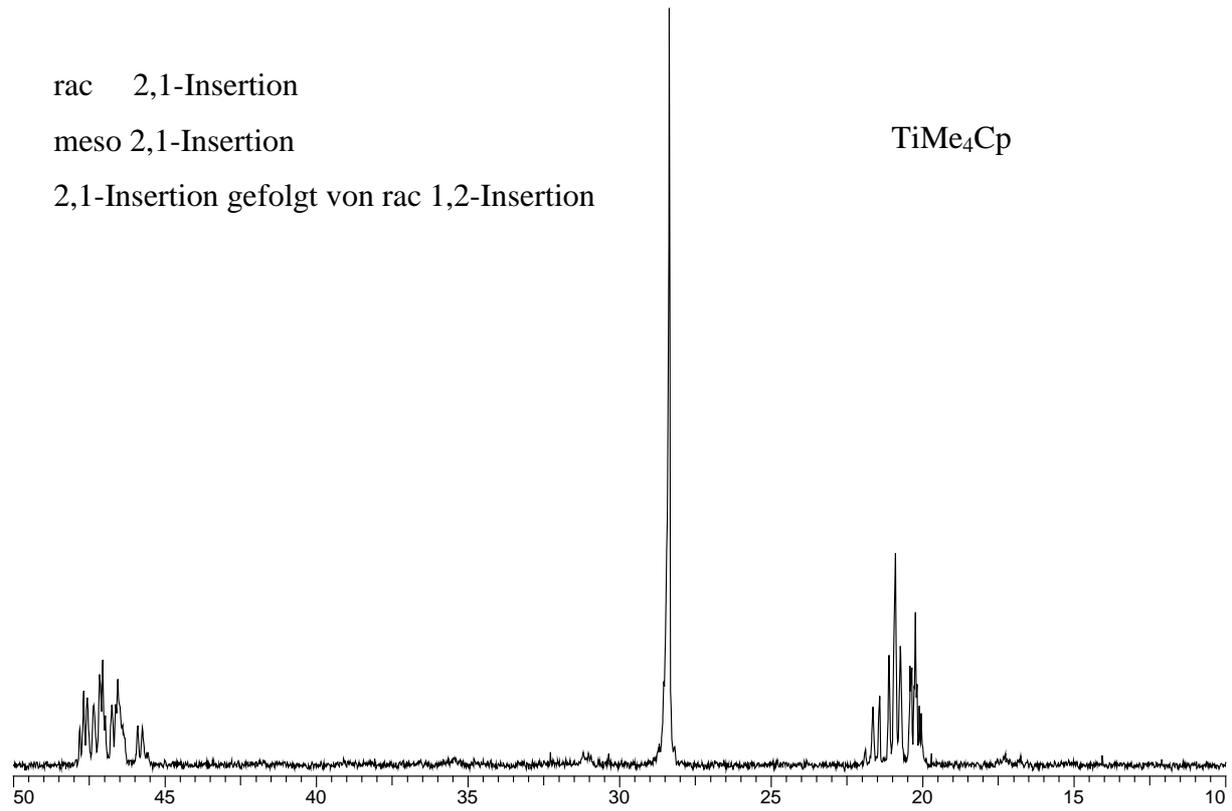


Abbildung 7.3.1-2: Iso- und syndiotaktische Sequenzlängen der Polypropene, die mit unterschiedlichen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellt wurden,  $T_p = 30\text{ °C}$

Der Abbildung 7.3.1-2 ist zu entnehmen, daß die hier verwendeten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren sowohl iso- als auch syndiotaktische Sequenzen mit weniger als drei Einheiten erzeugen. Auch wenn die Graphik zeigt, daß es gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren bezüglich der Mikrostruktur gibt, so führen doch alle zu hochgradig ataktischen Polymeren. Tendenziell produzieren die Verbindungen mit Ausnahme von TiInd und VMe<sub>4</sub>Cp bevorzugt kurze syndiotaktische Sequenzen.

Mit Erhöhung der Polymerisationstemperatur wird das Maß an Stereokontrolle noch geringer, und es treten vermehrt Regiofehler in Form von Fehlinsertionen auf. Um dies zu veranschaulichen, sind im folgenden die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Polypropene, die bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ °C}$  mit den titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellt wurden, dargestellt. Aufgefundene Fehlinsertionen sind für jedes Spektrum genannt.



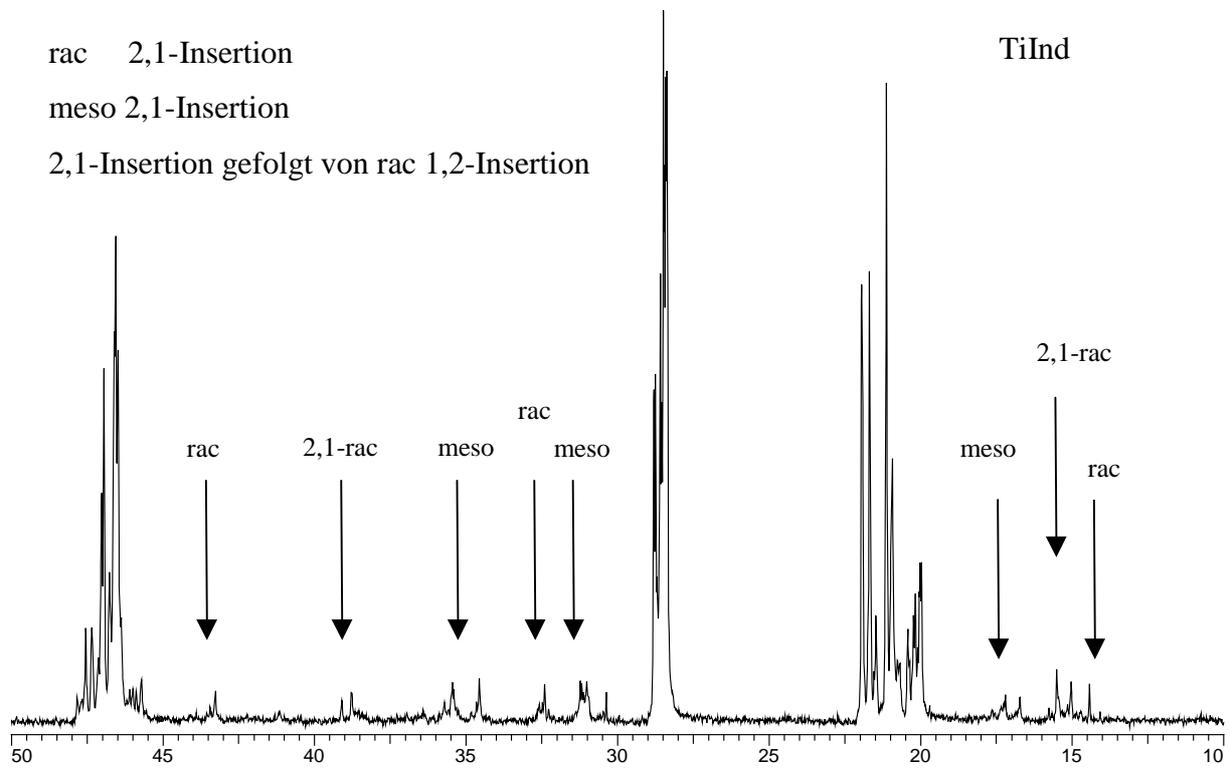
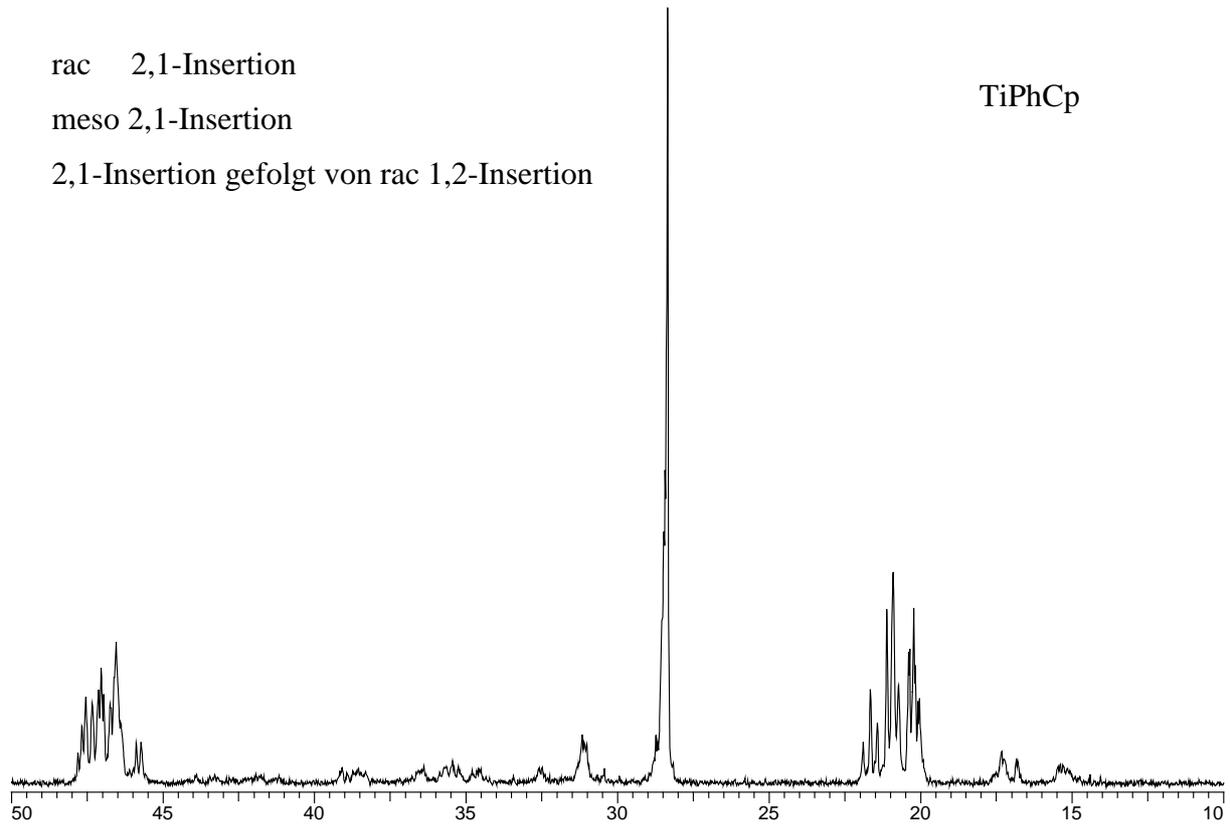


Abbildung 7.3.1-3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polypropene (Bereich 10-50 ppm), die mit unterschiedlichen titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellt wurden,  $T_p = 60^\circ\text{C}$

Wie den abgebildeten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu entnehmen ist, weisen alle Polypropene, die mit den titanhaltigen Katalysatoren hergestellt wurden, detektierbare Regiofehler auf. Diese resultieren im wesentlichen aus der gegenüber der 1,2-Insertion kinetisch stärker gehemmten 2,1-Insertion. In allen Spektren finden sich Signale sowohl für die racemische als auch für die meso-2,1-Insertion nach einer 1,2-Insertion, und darüberhinaus auch Signale für 2,1-Insertionen, die von einer racemischen 1,2-Insertion gefolgt werden. Die verschiedenen Substituenten am Cp-Ring haben dabei einen wesentlichen Einfluß auf das Maß an Regiofehlern. Die Anzahl der Fehlinsertionen nimmt in der Reihenfolge  $\text{Me}_4\text{Cp} > \text{Ind} > \text{PhCp} > \text{}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  zu. Im Fall der Propen-Homopolymerisation unter Verwendung von  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  in Kombination mit MAO enthält das resultierende Polymer sogar Einheiten, die durch eine 3,1-Insertion des Propens hervorgerufen werden.

Insgesamt läßt sich anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bestimmen, daß bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{p}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$  bei Verwendung des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  jedes 20., bei  $\text{TiInd}$  jedes 10., bei  $\text{TiPhCp}$  jedes 5. und bei  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  sogar jedes 3. Propenmolekül nicht über eine 1,2-Insertion in die wachsende Polymerkette eingebaut wird. Bei der tieferen Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{p}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$  verringert sich in den meisten Fällen der Anteil an Regiofehlern, so wird bei dieser Temperatur beispielsweise im Fall von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  nur noch jedes 30. Propenmolekül nicht über eine 1,2-Insertion eingebaut.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren keinerlei Stereokontrolle in der Propen-Polymerisation ausüben und daher zu hochgradig ataktischen Polymeren führen, die zudem ein hohes Maß an Regiofehlern aufweisen.

Die molaren Massen der Polymere decken jedoch ebenso wie die Aktivitäten einen weiten Bereich ab.

## 8 Ethen/Propen-Copolymerisationen unter Verwendung verschiedener *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Kombination mit MAO

### 8.1 Allgemeines

Ethen/Propen-Copolymere sind technisch wichtige Elastomere und spielen auch im Bereich von impact-modifier eine große Rolle. Kommerzielle EP-Copolymere werden heutzutage unter Verwendung homogener, aspezifischer Vanadium-Katalysatoren oder durch isospezifisch arbeitende, heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis von Titan hergestellt.<sup>95,96</sup>

Probleme gerade bei der Verwendung der Vanadium-Katalysatoren sind ihre mangelnde Temperatur- und Langzeitstabilität und eine damit verbundene niedrige Polymerisationsaktivität.

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Arbeiten mit Untersuchungen zur Eignung verschiedener Metallocene in der Ethen/Propen-Copolymerisation beschäftigt<sup>97,98,99,100,101</sup>.

Es zeigt sich, daß man durch die Entwicklung von Metallocen-Katalysatoren über Katalysatorsysteme verfügt, die eine hohe Stabilität aufweisen und darüberhinaus maßgeschneiderte Copolymere mit engen Molmassenverteilungen herstellen können<sup>102,103,104,105,106,107</sup>. Aufgrund ihrer Eigenschaften weisen diese neuartigen Polymere auf Metallocen-Basis zahlreiche Vorteile gegenüber den Polymeren, die mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurden, auf. So haben beispielsweise Seppälä *et al*<sup>108</sup> untersucht, inwieweit sich Ethen/Propen-Copolymere, die mit einem Metallocen hergestellt wurden, von denen unterscheiden, die mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugt wurden. Dazu wurden die löslichen Katalysatorsysteme  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ,  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$  und das auf  $\text{MgCl}_2$  geträgerte  $\text{TiCl}_4$  in Kombination mit TEA miteinander verglichen. Die Untersuchungen ergaben, daß die Ziegler-Natta-Katalysatoren unter gleichen Reaktionsbedingungen zu Polymeren höherer Dichte und breiterer Molmassenverteilung führen. Das heterogene Katalysatorsystem erzeugt darüberhinaus Copolymere mit der höchsten Kristallinität. Der Einsatz des Metallocens in der Copolymerisation bringt dagegen den großen Vorteil, daß das Comonomer in der Polymerkette am gleichmäßigsten verteilt ist und die Polymere darüberhinaus die niedrigste Mooney-Viskosität aufweisen, die maßgeblich für eine gute Verarbeitung ist.

Ein häufiges Problem bei der Verwendung von Metallocenen in der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation ist jedoch, daß die Molmassen der resultierenden Polymere ab einem gewissen Gehalt an Comonomer sehr gering sind.

Die von Dow und Exxon entwickelten constrained geometry-Katalysatoren sind, wie bereits einleitend erwähnt, aufgrund der offenen Struktur ihrer aktiven Zentren besonders für die Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen geeignet und weisen zudem eine auffallend gute Temperatur- und Langzeitstabilität auf.

Darüberhinaus zeichnen sich einige dieser Cyclopentadienylamido-Katalysatoren zusätzlich dadurch aus, Homo- und auch Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere mit hohen Molmassen oberhalb der technischen Anforderungen zu erzeugen.

Mit dem Cyclopentadienylamido-Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  sind in den vergangenen Jahren bereits einige Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten in der Ethen/Propen-Copolymerisation durchgeführt worden. Dabei zeigte sich, daß dieser Katalysator in Bezug auf Aktivitäten und Comonomer-Einbau ein großes Potential aufweist<sup>109,110,111</sup>.

Darüberhinaus hat Freidanck mit der von ihm neu synthetisierten Verbindung  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  besonders gute Ergebnisse in der Ethen-1-Octen-Copolymerisation erzielt<sup>112</sup>. Dieser Cyclopentadienylamido-Katalysator ist der erste constrained geometry-Katalysator, der einen höheren Einbau an 1-Octen aufweist als  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher mit den beiden bereits erwähnten und einer Reihe anderer Cyclopentadienylamido-Katalysatoren Ethen/Propen-Copolymerisationen durchgeführt, um die Katalysatoren auf ihre Eignung zur Herstellung von Elastomeren zu untersuchen.

In den folgenden Abschnitten wird das Copolymerisationsverhalten der einzelnen Katalysatoren sowie die Aktivitäten und die Eigenschaften der resultierenden Copolymere diskutiert.

## 8.2 Copolymerisationsverhalten

### 8.2.1 Theorie der Copolymerisationsmodelle

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften von Copolymeren hängen nicht nur vom Comonomer-Gehalt ab, sondern in erheblichem Maße auch von der Verteilung der Comonomere entlang der Polymerkette. Ein Katalysator, der zu einer relativ gleichmäßigen Verteilung der Comonomere in der Kette führt, erzeugt in der Regel ein amorphes Copolymer, während eine blockartige Anordnung des Comonomers in der Kette selbst bei hohen Comonomer-Gehalten noch zu kristallinen Strukturen führen kann.

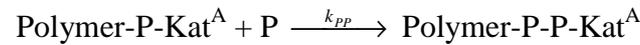
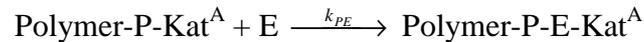
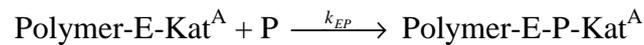
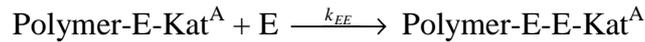
Das Copolymerisationsverhalten von Katalysatoren ist bestimmt von den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Insertionsschritte, die wiederum von folgenden Faktoren beeinflusst werden:

- Art des zu insertierenden Monomers
- Struktur der Polymerkette, der Art der zuletzt bzw. vorletzt insertierten Monomereinheit
- Metallocen-Struktur (Liganden, Symmetrie)
- Art des Insertionsmechanismus

Es ist möglich, die übergangsmetallkatalysierte Copolymerisation auf Basis kinetischer Modelle, die ursprünglich für die radikalische Copolymerisation entwickelt wurden<sup>113</sup>, zu beschreiben.

Die Modelle zur Beschreibung der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation unterscheiden sich von denen zur Beschreibung der radikalischen Polymerisation in der Annahme hinsichtlich der Anzahl der zuletzt insertierten Monomer-Einheiten, die einen Einfluß auf die Anlagerung des nächsten Monomers haben sollen.

Das am häufigsten verwendete Modell, das Modell Markov 1. Ordnung, das sogenannte ultimative Modell, wurde von Mayo und Lewis<sup>114</sup> entwickelt und geht davon aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten nur von der zuletzt insertierten Monomer-Einheit beeinflusst werden, so daß vier Geschwindigkeitskonstanten auftreten.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden, wenn eine Vernachlässigung der Start- und Abbruchreaktionen erfolgt, durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [E] + k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [E]$$

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [P] + k_{PP} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [P].$$

Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip kann auf die Konzentration der aktiven Zentren, die ethen- bzw. propenterminierte Ketten tragen, angewandt werden:

$$\frac{d[\text{Polymer-E-Kat}^A]}{dt} = \frac{d[\text{Polymer-P-Kat}^A]}{dt} = 0,$$

d.h.  $k_{PE} \cdot [\text{Polymer-P-Kat}^A] \cdot [E] = k_{EP} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [P].$

Durch Umformen erhält man die erstmalig von Mayo und Lewis beschriebene Copolymerisationsgleichung für das Markov Modell 1. Ordnung:

$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{[P]}{[E]} \cdot \frac{\frac{k_{PP} \cdot [P]}{[P]} + 1}{\frac{k_{PE} \cdot [E]}{[E]} + \frac{k_{EE}}{k_{EP}}}$$

Der Propengehalt des Copolymers  $x_P$  in Abhängigkeit von den Copolymerisationsparametern - mit  $r_E = k_{EE}/k_{EP}$  und  $r_P = k_{PP}/k_{PE}$  - und dem Propengehalt des Ansatzes  $X_P$  ergibt sich damit zu:

$$x_P = \frac{\frac{k_{PP}}{k_{PE}} \cdot \frac{X_P}{1 - X_P} + 1}{\frac{k_{PP}}{k_{PE}} \cdot \frac{X_P}{1 - X_P} + \frac{k_{EE}}{k_{EP}} \cdot \frac{1 - X_P}{X_P} + 2}.$$

Aus den Copolymerisationsparametern läßt sich die Sequenzverteilung für beliebige Monomerzusammensetzungen des Polymerisationsansatzes berechnen.

Aus diesen ergeben sich dann die Wahrscheinlichkeiten für ethen- bzw. propenterminierte Ketten am aktiven Zentrum, und über diese Werte läßt sich die Triadenverteilung in Abhängigkeit von Copolymerisationsparametern und Monomerzusammensetzung des Ansatzes errechnen. Diese dazu benötigten Gleichungssysteme sind in zahlreichen Arbeiten beschrieben und sollen daher hier nicht näher erläutert werden.

Eine Einordnung der Copolymerisation kann mit Hilfe der Copolymerisationsparameter und deren Produkt erfolgen. Diese sind wie folgt definiert:

$r_E$  und  $r_P$  geben mit  $r_E = k_{EE}/k_{EP}$  und  $r_P = k_{PP}/k_{PE}$  das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Homopolymerisationsschritt ( $k_{EE}$  bzw.  $k_{PP}$ ) zur Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Copolymerisationsschritt ( $k_{EP}$  bzw.  $k_{PE}$ ) an. Eine Abschätzung des Copolymerisationsverhaltens kann anhand des Produktes der Copolymerisationsparameter erfolgen (Tabelle 8.2.1-1).<sup>115</sup>

Tabelle 8.2.1-1: Copolymerisationsparameter und ihre Aussage über die Art der Copolymerisation

$r_E$	$r_P$	$r_E \cdot r_P$	Art der Copolymerisation
$> 0$	$= 0$	$= 0$	Copolymere vom PE bis zum alternierenden Ethen/Propen-Copolymer möglich; aber kein PP herstellbar
$= 0$	$> 0$	$= 0$	Copolymere vom PP bis zum alternierenden Ethen/Propen-Copolymer möglich; kein PE herstellbar
$\neq 0$	$\neq 0$	$< 1$	statistische Copolymerisation, Trend zu alternierendem Copolymer
$= 1/r_P$	$= 1/r_E$	$= 1$	statistische Copolymerisation
$= 1$	$= 1$	$= 1$	ideale Copolymerisation
$\neq 0$	$\neq 0$	$> 1$	Trend zu Blockcopolymeren
$\neq 0$	$\neq 0$	$\gg 1$	Blendbildung, d.h. es wird PE neben PP aber kein Ethen/Propen-Copolymer gebildet

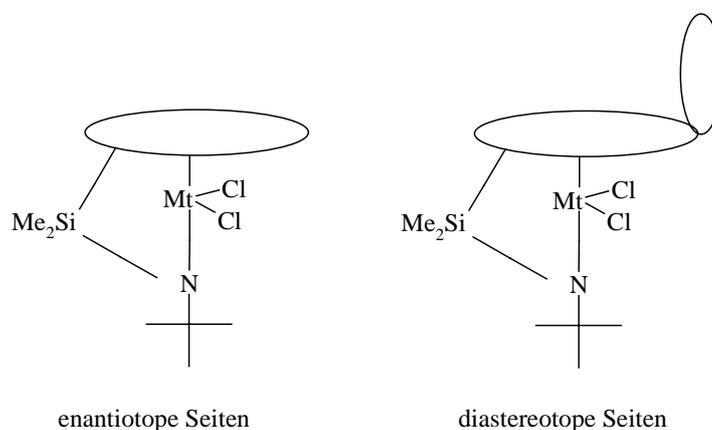
Um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen, wurden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Monomierzusammensetzungen durchgeführt und die resultierenden Copolymere bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. Die Parameter erhält man dann entweder durch verschiedene Linearisierungen der Copolymerisationsgleichung, wie von Fineman-Ross<sup>116</sup>, Kelen-Tüdös<sup>117</sup> oder Mayo-Lewis<sup>118</sup> vorgeschlagen, oder durch nichtlineare Regression mit einem Simplex-Algorithmus<sup>119</sup>.

Auf das Markov Modell 2. Ordnung (penultimate Modell) und 0. Ordnung (Bernoulli Modell) wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

Die Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens von Katalysatoren mit ungleichen, also diastereotopen Koordinationsstellen ist aufgrund der Vielzahl unabhängiger Parameter schwierig zu lösen. Im Fall diastereotoper Katalysatorseiten muß sowohl die Möglichkeit der Insertion mit als auch Kettenwanderung, sowie die Möglichkeit einer Isomerisierung und der Einfluß der letzten Monomer-Einheit berücksichtigt werden. Sofern die Polymerisation unter Kettenwanderung erfolgt, können die Copolymerisationsmodelle in obiger Form nicht angewandt werden. Finden die Insertionen dagegen nur an einer der diastereotopen Koordinationsstellen statt, so besitzen die Markov-Modelle wieder Gültigkeit.

Zur Bestimmung des Insertionsverhaltens jedes einzelnen Katalysators mit diastereotopen Koordinationsstellen müßten aufwendige Modelling-Experimente durchgeführt werden. Zusätzlich gäbe es das Problem von Fehlinsertionen, die in die mechanistischen Betrachtungen mit einbezogen werden müßten. Daher wird in dieser Arbeit trotz der Verwendung von Katalysatoren mit enantiotopen ( $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ ,  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$ ,  $\text{VMe}_4\text{Cp}$ ,  $\text{ZrCp}$ ,  $\text{ZrFlu}$ ) und diastereotopen ( $\text{TiInd}$ ,  $\text{TiPhCp}$ ,  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$ ) Koordinationsstellen nur das Markov-Modell berücksichtigt. Untersuchungen von Tran<sup>120</sup> zum Ethen/Norbornen-Copolymerisationsverhalten von constrained geometry-Katalysatoren haben jedoch gezeigt, daß selbst bei Verwendung von Katalysatoren mit diastereotopen Koordinationsstellen das Markov Modell 1.Ordnung und eines, das die unterschiedlichen Koordinationsstellen berücksichtigt, sehr ähnliche Ergebnisse lieferten.

Da zudem Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten des Katalysators  $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  ergeben haben, daß sowohl in der Ethen/1-Octen-<sup>121</sup> als auch in der Ethen/Propen-Copolymerisation<sup>122</sup> die Kinetik der Reaktionen nach einem Markov-Modell 1.Ordnung verlaufen, ist dieses Modell an alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren angepaßt worden, um die einzelnen Katalysatoren miteinander vergleichen zu können.



### 8.2.2 Einbauraten

Für die Bestimmung der Einbauraten in der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation hat sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie etabliert<sup>123,124,125,126,127,128</sup>. Im Falle der unter Verwendung von *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellten Ethen/Propen-Copolymere ist eine Auswertung, wie sie von Randall und Hsieh für Ethen-Propen-Copolymere<sup>129</sup> zur Bestimmung der Einbauraten vorgeschlagen wird, nicht möglich.

Die mittels constrained geometry-Katalysatoren hergestellten Copolymere weisen neben den für regioreguläre Polymere typischen Signalen noch weitere auf, die aus den Regioirregularitäten resultieren. Diese, durch Fehlinsertionen des Propens entstehenden Regiofehler führen dazu, daß die Copolymere neben den sechs Triaden EEE, PEP, EEP, PPP, PPE, EPE zusätzliche Strukturen aufweisen.

Während selbst bei aspezifisch arbeitenden Metallocenen keine signifikanten Mengen an head-to-head und tail-to-tail-Strukturen, somit invertierten Einheiten, auftreten<sup>130</sup>, findet man solche Strukturen jedoch bei Verwendung der constrained geometry-Katalysatoren in der  $\alpha$ -Olefin-Polymerisation.

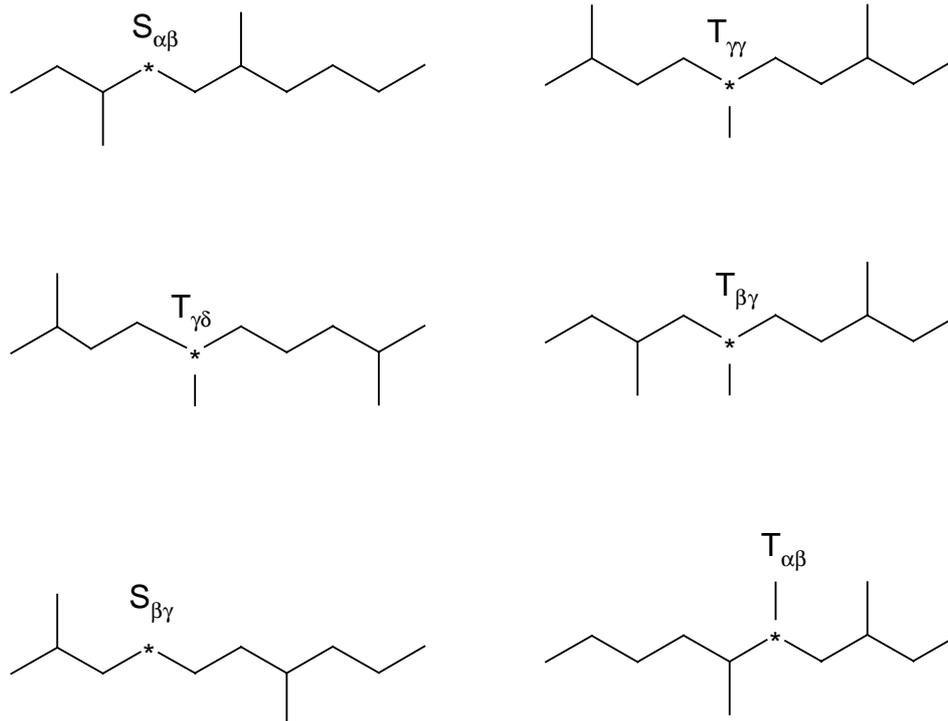
Die invertierte head-to-head-Struktur kann durch die Signale der Kohlenstoffatome  $S_{\alpha\beta}$ ,  $T_{\gamma\gamma}$ ,  $T_{\gamma\delta}$  und  $T_{\beta\gamma}$  beschrieben werden. Befindet sich zwischen den head-to-head-Strukturen eine Ethen-Einheit, läßt sich dies durch das Signal von  $S_{\beta\gamma}$  beschreiben. Das Auftreten von beiden Strukturen zeigt, daß die Monomere statistisch in dem Copolymer verteilt sind und somit keine reguläre alternierende Sequenz von Ethen- und Propen-Einheiten erfolgt.

Invertierte tail-to-tail-Strukturen lassen sich hingegen durch das Signal des Methinkohlenstoffs  $T_{\alpha\beta}$  detektieren.

Die Strukturen, die zusätzlich durch Inversionen des Propens in die Polymerkette entstehen können, sind nachfolgend dargestellt.

Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome als P (primär), S (sekundär) und T (tertiär) erfolgt hier nach Literaturangaben von Harrington und Cheng<sup>131,132</sup>.

Das jeweils betrachtete Kohlenstoffatom ist mit einem Stern gekennzeichnet.



Untersuchungen von Wang<sup>119</sup> haben ergeben, daß man tail-to-tail-Verknüpfungen bei Verwendung des constrained geometry-Katalysators  $TiMe_4Cp$  ebensowenig findet, wie bei den technisch eingesetzten Vanadium-Systemen.

Nach einer 2,1-Insertion des Propens ist die wachsende Polymerkette über eine Methingruppe an das aktive Zentrum koordiniert. Eine darauffolgende 1,2-Propen-Insertion, die zur Ausbildung einer Bindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen führt, ist energetisch so ungünstig, daß statt dessen eine Ethen-Insertion erfolgt.

Nachfolgend ist beispielhaft das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers, das mit dem constrained geometry-Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  in Kombination mit MAO bei  $T_P = 60\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, abgebildet. In dem Spektrum sind die für die Auswertung benötigten Signalregionen mit den Buchstaben A-I gekennzeichnet. Die genaue Zuordnung dieser Signale zu den verschiedenen Kohlenstoffatomen der Ethen/Propen-Copolymere ist der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

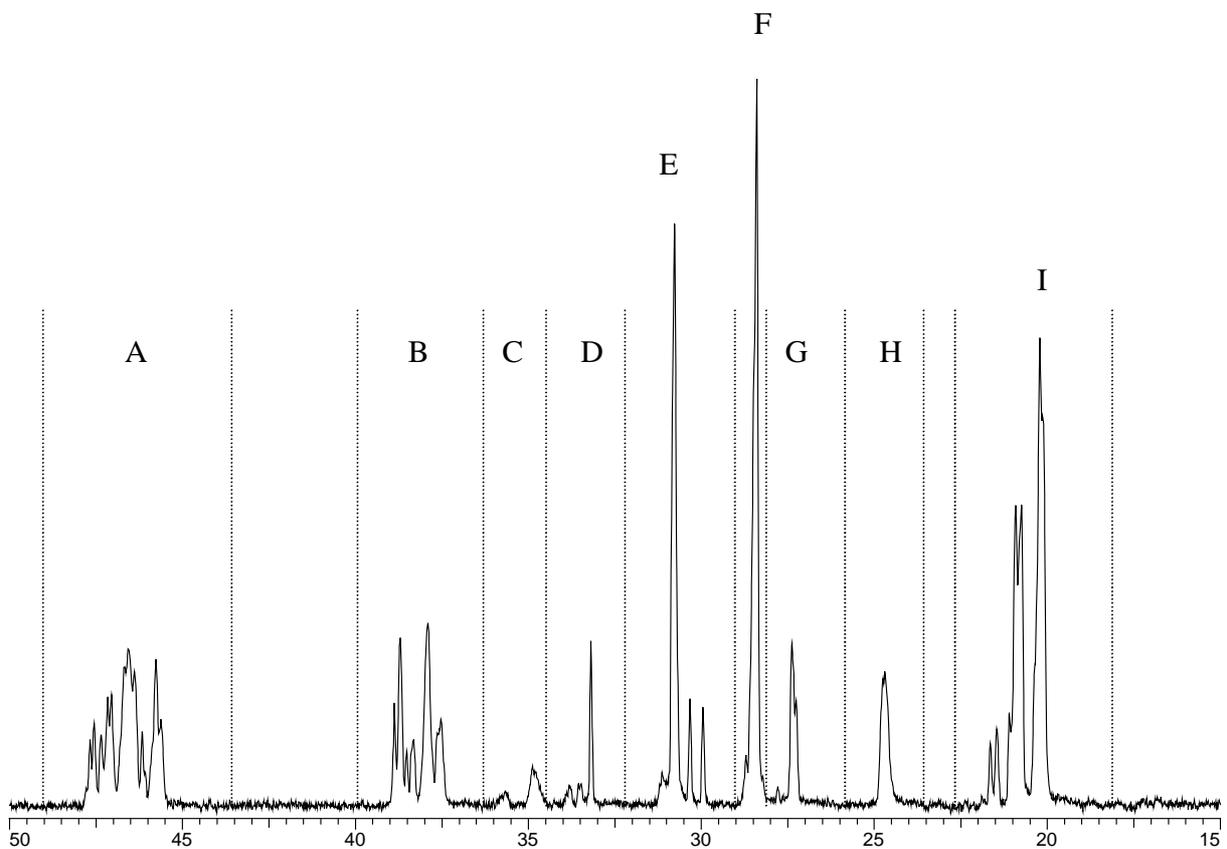


Abbildung 8.2.2-1: Beispielspektrum eines Ethen/Propen-Copolymers, das unter Verwendung eines Cyclopentadienylamido-Katalysators hergestellt wurde, mit Angabe der Integralbereiche für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Auswertung im Bereich von 15-50 ppm

Tabelle 8.2.2-1: Die für die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren verwendeten Kohlenstoffatome und ihre chemische Verschiebung sowie die einzelnen Integrationsbereiche

<b>C-Atom</b>	<b>Chemische Verschiebung (ppm)</b>	<b>Integrationsgrenzen (ppm)</b>	<b>Region</b>
$S_{\alpha\alpha}$	48.1-45.3	48.5-43.5	A
r- $S_{\alpha\gamma}$	38.8	39.8-36.1	B
r- $S_{\alpha\delta}$	38.4		
m + andere - $S_{\alpha\gamma}$	37.9		
m + andere - $S_{\alpha\delta}$	37.6		
r- $S_{\alpha\beta}$	35.7	36.1-34.3	C
m + andere- $S_{\alpha\beta}$	34.9		
$T_{\gamma\gamma}$	33.8	34.3-32.4	D
$T_{\gamma\delta}$	33.5		
$T_{\delta\delta}$	33.2		
$T_{\beta\gamma}$	31.2	32.4-29.1	E
$T_{\beta\delta}(m)$	30.9		
$S_{\gamma\gamma}$	30.85		
$T_{\beta\delta}(r)$	30.8		
$S_{\gamma\delta}$	30.4		
$S_{\delta\delta}$	30.0		
$T_{\beta\beta}$	28.7, 28.6, 28.4	29.1-28.1	F
$S_{\beta\gamma}$	27.8	28.1-25.8	G
$S_{\beta\delta}$	27.45, 27.3		
$S_{\beta\beta}$	24.8, 24.7	25.8-23.8	H
$P_{\beta\beta}(mm)$	22.0-21.3	22.5-18	I
$P_{\beta\beta}(mr)+P_{\beta\gamma}(m)+P_{\beta\delta}(m)$	21.3-20.6		
$P_{\beta\beta}(rr)+P_{\beta\gamma}(r)+P_{\beta\delta}(r)+P_{\gamma\gamma}$	20.6-19.5		

Zur Bestimmung des Propen-Gehaltes in Ethen/Propen-Copolymeren mit regioinvertierten Propen-Einheiten können die Kalkulationen von Cheng<sup>133</sup> verwendet werden. Diese Auswertung erfolgt auf Basis der sekundären und tertiären Kohlenstoffatome, zwischen denen folgende Beziehungen bestehen:

$$S_{\alpha\alpha} = T_{\beta\beta} + 0,5 (T_{\beta\gamma} + T_{\beta\delta})$$

$$S_{\alpha\beta} = T_{\beta\gamma} + T_{\gamma\delta} + 2T_{\gamma\gamma}$$

$$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta} = T_{\beta\delta} + T_{\gamma\delta} + 2T_{\delta\delta}$$

Infolge der Überlappung von  $S_{\gamma\gamma}$  und  $T_{\beta\delta}$  können die Intensitäten der beiden Peaks durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden<sup>134</sup> :

$$S_{\gamma\gamma} = 0,5 \cdot (S_{\beta\delta} - S_{\gamma\delta})$$

Anhand dieser Beziehungen läßt sich der molare Anteil an Ethen und Propen im Polymer durch die nachstehenden Gleichungen (1) und (2) bestimmen. Der Propen-Gehalt basiert dabei auf dem Mittel sowohl aus Methyl- als auch Methin-Kohlenstoffen.

$$(1) \quad p = 0,5 \cdot (p_S + p_T)$$

$$p_S = k [S_{\alpha\alpha} + 0,5 \cdot (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta})]$$

$$p_T = k [T_{\gamma\gamma} + T_{\gamma\delta} + T_{\delta\delta} + T_{\beta\beta} + T_{\beta\gamma} + T_{\beta\delta}]$$

$$(2) \quad e = k \{ 0,5 \cdot [S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + S_{\gamma\gamma} + S_{\gamma\delta} + S_{\delta\delta} + 0,5 \cdot (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta})] \}$$

Unter Einsetzen der Integralbereiche ergeben sich die Gleichungen zu:

$$p_S = k [I_A + 0,5(I_B + I_C)]$$

$$p_T = k [2I_A + I_D - I_F]$$

$$e = k [0,5 \cdot (I_D + I_E + I_F + I_G + I_H - I_A)]$$

Der Einbau an Propen ergibt sich dann zu:

$$x_P = p / (p+e)$$

Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten des Katalysators  $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  haben ergeben, daß sowohl in der Ethen/1-Octen-<sup>119</sup> als auch in der Ethen/Propen-Copolymerisation<sup>120</sup> die Kinetiken der Reaktionen nach einem Markov-Modell 1.Ordnung verlaufen. Daher wurde an die experimentell bestimmten Einbauraten, die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch anhand obiger Gleichungen berechnet wurden, mit Hilfe eines Computerprogrammes<sup>135</sup> ein Markov-Modell 1.Ordnung angepaßt. Anhand der Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem errechneten Markov-Modell sollte überprüft werden, ob die hier verwendeten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Kombination mit MAO als Cokatalysator unter den gewählten Bedingungen in ihrem Polymerisationsverhalten diesem ultimative Modell folgen, bei dem lediglich die zuletzt insertierte Monomer-Einheit einen Einfluß auf die nachfolgende Insertion ausübt.

In der nachfolgenden Abbildung sind die Ethen/Propen-Copolymerisationsdiagramme der verschiedenen Katalysatoren zusammen mit dem computer-errechneten Markov-Fit 1. Ordnung dargestellt, um einen quantitativen Vergleich der verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren zu ermöglichen.

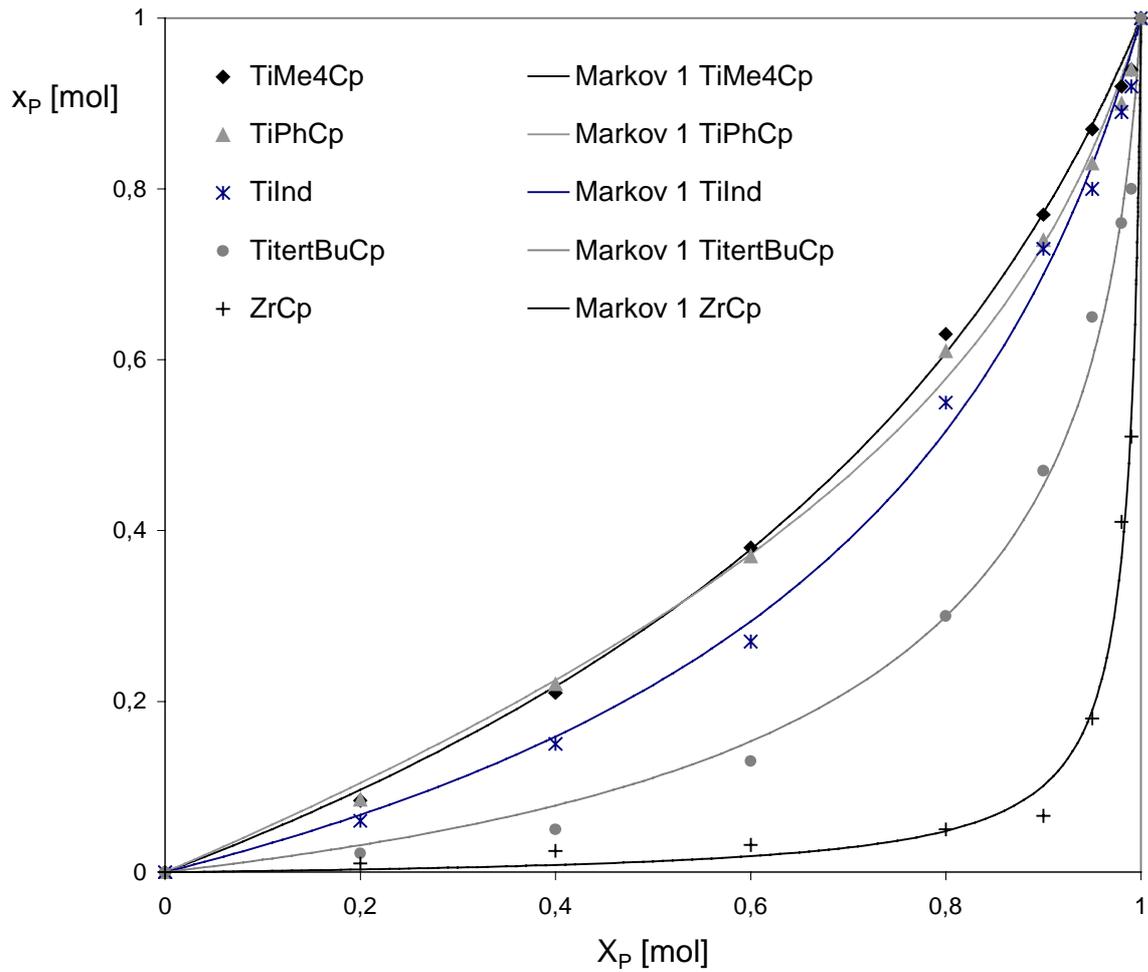


Abbildung 8.2.2-2: Copolymerisationsverhalten der verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, Vergleich der experimentell bestimmten Einbauraten mit dem Markov-Modell 1. Ordnung,  $T_p = 60$  °C

In den beiden nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisationen bei einer Reaktionstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$  in Hinblick auf die Einbauraten und die anhand eines Markov-Modells 1. Ordnung ermittelten Copolymerisationsparameter für die untersuchten constrained geometry-Katalysatoren vergleichend dargestellt.

Tabelle 8.2.2-2: Vergleich der Einbauraten, die mit den verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in der E/P-Copolymerisation erzielt wurden,  $T_P = 60\text{ °C}$

$X_P$ [mol]	$x_P$ TiMe <sub>4</sub> Cp	$x_P$ TiPhCp	$x_P$ TiInd	$x_P$ Ti <sup>tert</sup> BuCp	$x_P$ ZrCp
0,2	0,084	0,085	0,06	0,022	0,01
0,4	0,21	0,22	0,15	0,05	0,026
0,6	0,36	0,37	0,27	0,13	0,032
0,8	0,63	0,61	0,55	0,30	0,05
0,9	0,77	0,74	0,73	0,47	0,066
0,95	0,87	0,83	0,80	0,65	0,18
0,98	0,92	0,90	0,89	0,76	0,41
0,99	0,94	0,94	0,92	0,80	0,51

Tabelle 8.2.2-3: Vergleich der Copolymerisationsparameter der verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in der E/P-Copolymerisation bei  $T_P = 60\text{ °C}$

Katalysator	$r_P$	$r_E$	$r_E \cdot r_P$
TiMe <sub>4</sub> Cp	0,362	2,31	0,84
TiPhCp	0,267	2,04	0,544
TiInd	0,247	3,45	0,85
Ti <sup>tert</sup> BuCp	0,057	7,51	0,433
ZrCp	0,011	78,41	0,82

Wie schon den Copolymerisationsdiagrammen zu entnehmen ist, besitzen die verwendeten Katalysatoren je nach Substitution und Metallatom eine recht unterschiedliche Fähigkeit, Propen in die Polymerkette einzubauen.

Bei allen Copolymerisationen ist in der Regel die Reaktivität des Propens kleiner als die des Ethens, so daß man das  $\alpha$ -Olefin im Überschuß einsetzen muß. Für eine technische Anwendung ist ein Katalysator damit umso geeigneter, je besser er in der Lage ist, das Comonomer einzubauen. Wichtig ist daher ein möglichst großer  $r_P$ - und ein relativ kleiner  $r_E$ -Wert.

Den mit Abstand höchsten  $r_E$ -Wert von über 78 weist die Zirkonium-Verbindung auf. Der zugehörige  $r_P$ -Parameter mit nur 0,011 bestätigt, daß bei diesen Copolymerisationen kaum Tendenzen zur Bildung von Propen-Blöcken, die zu einer höheren Einbaurrate führen würden, vorhanden sind. Wie der obigen Tabelle zu entnehmen ist, erreicht man selbst bei einem Propen-Gehalt im Ansatz von über 90 mol-% lediglich einen Propen-Einbau von ca. 50 mol-%.

Vergleicht man die verschiedenen titanhaltigen Katalysatoren in Bezug auf ihr Copolymerisationsverhalten miteinander, so zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Substitution am bzw. des Cp-Ringes. Einen auffallend hohen  $r_E$ -Wert von 7,5 weist im Vergleich zu den anderen Verbindungen der Katalysator mit der sterisch anspruchsvollen <sup>tert</sup>Butyl-Gruppe am Cp-Ring auf. Entsprechend klein ist die Insertionsgeschwindigkeit für das Propen. Während sich dieser Parameter bei TiMe<sub>4</sub>Cp, TiPhCp und TiInd in einem Bereich von 0,25-0,36 befindet, liegt er bei Ti<sup>tert</sup>BuCp nur bei 0,06. Auch hier ist anhand der Einbauraten zu erkennen, daß der sterisch anspruchsvolle Substituent am Katalysator wesentlichen Einfluß auf die Fähigkeit, das Comonomer einzubauen, ausübt. Während die drei anderen Systeme bei einem Propen-Gehalt im Ansatz von 99 mol-% zu einem Einbau von 92-94 mol% führen, erreicht man bei Verwendung von Ti<sup>tert</sup>BuCp unter diesen Polymerisationsbedingungen lediglich 80 mol-%. Bei den anderen drei titanhaltigen Katalysatoren steigt die Fähigkeit, das Propen in die Polyethen-Kette einzubauen, in der Reihenfolge TiInd>TiPhCp>TiMe<sub>4</sub>Cp. Dieser Trend spiegelt sich auch in den zugehörigen Copolymerisationsparametern wider. Zwar ist im Fall des phenyl-substituierten Katalysators der  $r_E$ -Wert (2,04) kleiner als bei TiMe<sub>4</sub>Cp (2,31) und somit die Ethen-Insertion verlangsamt, der  $r_P$ -Parameter ist unter Verwendung von TiPhCp jedoch ebenfalls wesentlich kleiner als bei der tetramethyl-substituierten Verbindung. So erklärt sich der leicht verbesserte Propen-Einbau des Katalysators TiMe<sub>4</sub>Cp. Der Unterschied zum TiInd ist gerade im Bereich kleinerer Propen-Molenbrüche im Ansatz mit teilweise bis zu 10 mol-% deutlicher.

Der Phenyl- und auch der Indenyl-Substituent verkleinert demzufolge den Koordinationsraum an einer Seite des Katalysators für das eintretende Monomer deutlich geringer als die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Gruppe.

Oberhalb von 90 mol-% Propen im Reaktionsansatz werden dann jedoch in allen drei Fällen (TiMe<sub>4</sub>Cp, TiPhCp, TiInd) vergleichbare Einbauraten erzielt.

Vergleicht man die aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten bestimmten Einbauraten mit denen, die anhand des Markov Modells 1. Ordnung errechnet wurden, so zeigt sich, daß es eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den beiden Werten gibt, auch im Fall der Katalysatoren, die diastereotop Koordinationsstellen aufweisen. Die Kinetiken der Copolymerisation unter Verwendung der verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren werden sowohl im Fall enantiotoper als auch diastereotoper Koordinationsstellen relativ gut durch das sogenannte ultimative Modell beschrieben. Da beispielsweise nach einer 2,1-Propen-Insertion eine Ethen-Insertion folgt, ist gerade bei Verwendung von Katalysatoren, die Regiofehler verursachen, zu erwarten, daß die zuletzt insertierte Monomer-Einheit einen wesentlichen Einfluß auf die Folgeinsertion hat.

Da man allein anhand der Copolymerisationsparameter noch keine Informationen über die Mikrostruktur der Copolymere erhält, wird im folgenden Kapitel auf Methylensequenzlängenverteilungen für die Bestimmung der Mikrostruktur im Fall von Copolymerisationen unter Berücksichtigung von Fehlininsertionen eingegangen.

### *Langkettenverzweigungen*

Es ist davon auszugehen, daß auch im Fall der Copolymerisation unter den gewählten Bedingungen keine Langkettenverzweigungen auftreten. Der Kettenabbruch erfolgt im Copolymer bevorzugt nach Propen als zuletzt insertierter Einheit, so daß eine Vinyliden- bzw. nach einer 2,1-Insertion eine Ethylidenendgruppe entsteht, die kaum oder gar nicht reaktiv ist<sup>136</sup>. In der Tat findet man in den Ethen/Propen-Copolymerspektren keine Signale, die auf die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen hindeuten.

Wang<sup>111</sup> fand im Fall der Ethen/Propen-Copolymerisation unter Verwendung des Katalysators [Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(N<sup>tert</sup>Bu)TiMe<sub>2</sub>] erst bei Polymerisationstemperaturen von 140 °C etwa 0,4 Verzweigungspunkte pro 10000 Kohlenstoffatomen.

### 8.2.3 Methylensequenzlängenverteilungen

Die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ethen/Propen-Copolymere zeigen teilweise hohe Anteile an invertierten Propen-Einheiten, welche eine strukturelle Analyse dieser Polymere erschweren. So ist es nicht möglich, auf der Basis von Triadenverteilungen Aussagen über die Mikrostruktur zu machen, da die sechs verschiedenen Triaden nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Bei den vorliegenden Copolymerisationen handelt es sich eigentlich um Terpolymerisationen aus Ethen, regioregulär und regioirregulär inseriertem Propen<sup>137</sup>.

Um auch bei Copolymeren mit regioirregulären Insertionen Aussagen über die Mikrostruktur treffen zu können, bedient man sich der Methylensequenzlängenverteilung, da die 2,1-Insertion des Propens auch zur Ausbildung geradzahlgiger Methylensequenzen zwischen zwei Methinkohlenstoffatomen führt, während durch regioreguläre Verknüpfungen nur ungeradzahlgige Methylensequenzen gebildet werden können. Man unterscheidet hierbei Methylensequenzlängen von eins bis sechs<sup>138,139</sup>. Längere Sequenzen lassen sich NMR-spektroskopisch nicht mehr von dem Signal der Methylensequenzlänge von sechs unterscheiden: man faßt diese daher zu  $\text{MSL}_{66+}$  zusammen. Zur Bestimmung der einzelnen Methylensequenzen werden folgende Gleichungen verwendet, die die jeweils entscheidenden Signale der Kohlenstoffatome enthalten.

$$N_1 = k S_{\alpha\alpha}$$

$$N_2 = k (0.5S_{\alpha\beta})$$

$$N_3 = k S_{\beta\beta} = k(0.5S_{\alpha\gamma})$$

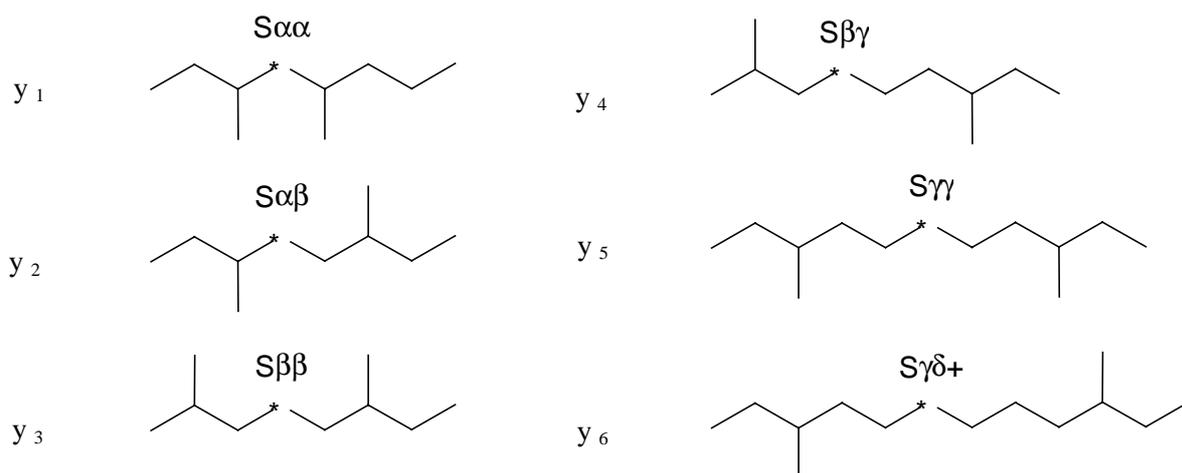
$$N_4 = k (0.5S_{\beta\gamma})$$

$$N_5 = k (S_{\gamma\gamma}) = k [0.5(S_{\beta\delta} - S_{\gamma\delta})]$$

$$N_{6, 6+} = k (0.5S_{\gamma\delta})$$

$$\Sigma N_i = k [S_{\alpha\alpha} + S_{\beta\beta} + 0.5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\delta})]$$

Nachfolgend sind die Segmente der Polymerketten, die zu den jeweiligen Methylensequenzlängen von eins bis sechs gehören, abgebildet. Das sekundäre Kohlenstoffatom, das betrachtet wird, ist mit einem Stern gekennzeichnet und mit  $S_{xy}$  beschriftet.



In den nachstehenden Abbildungen 8.2.3-1 bis 8.2.3-4 sind für die vier titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren die Methylensequenzlängenverteilungen in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer dargestellt.

Im Fall des Katalysators ZrCp wird aufgrund des nur sehr geringen Propen-Einbaus auf diese Darstellung verzichtet.

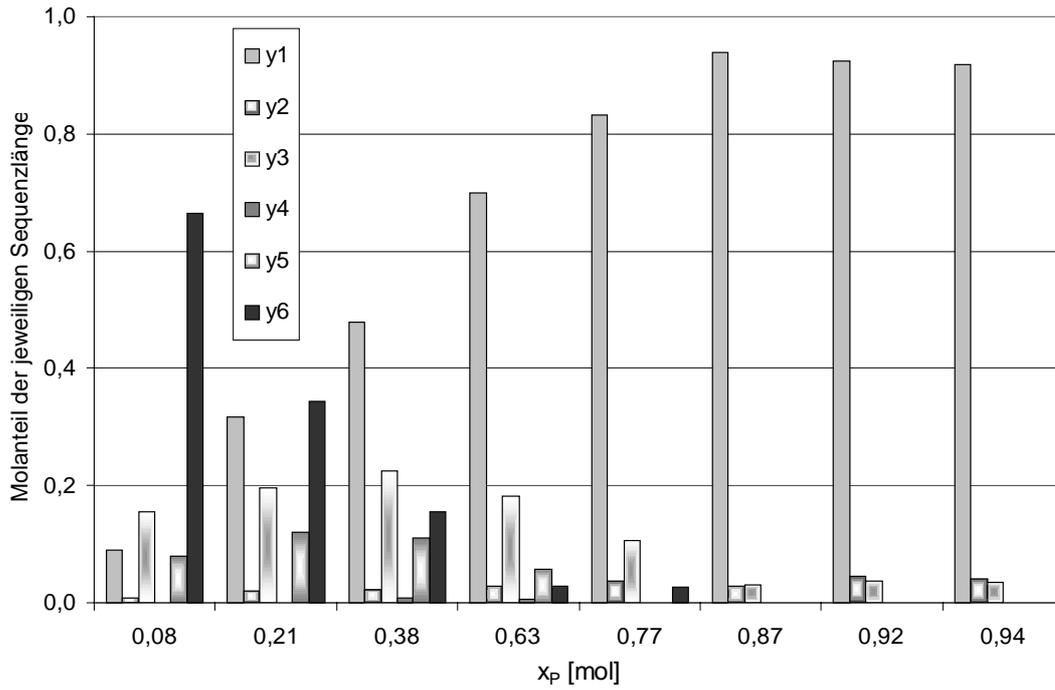


Abbildung 8.2.3-1: Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem:  $TiMe_4Cp/MAO$ ,  $T_p = 60\text{ °C}$

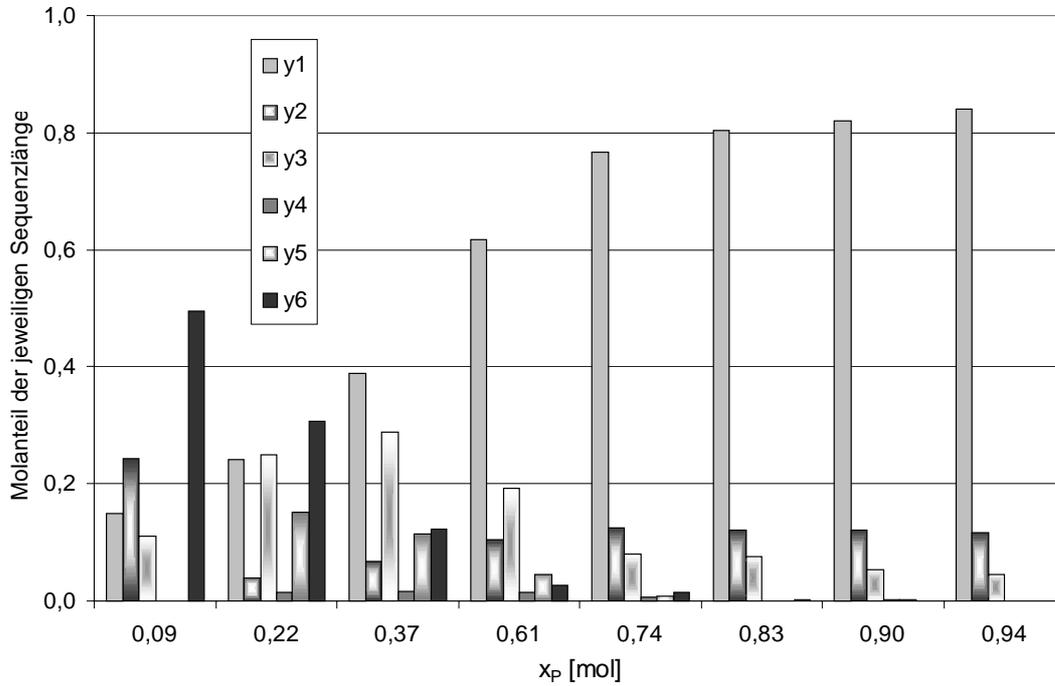


Abbildung 8.2.3-2: Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem:  $TiPhCp/MAO$ ,  $T_p = 60\text{ °C}$

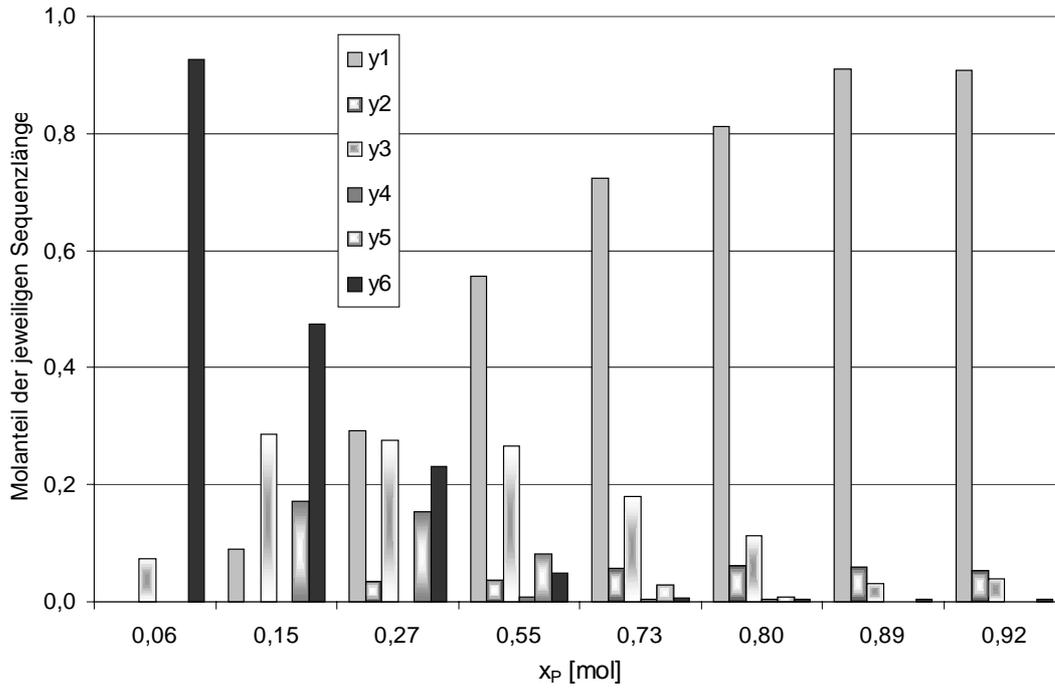


Abbildung 8.2.3-3: Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem: TiInd/MAO,  $T_P= 60\text{ }^\circ\text{C}$

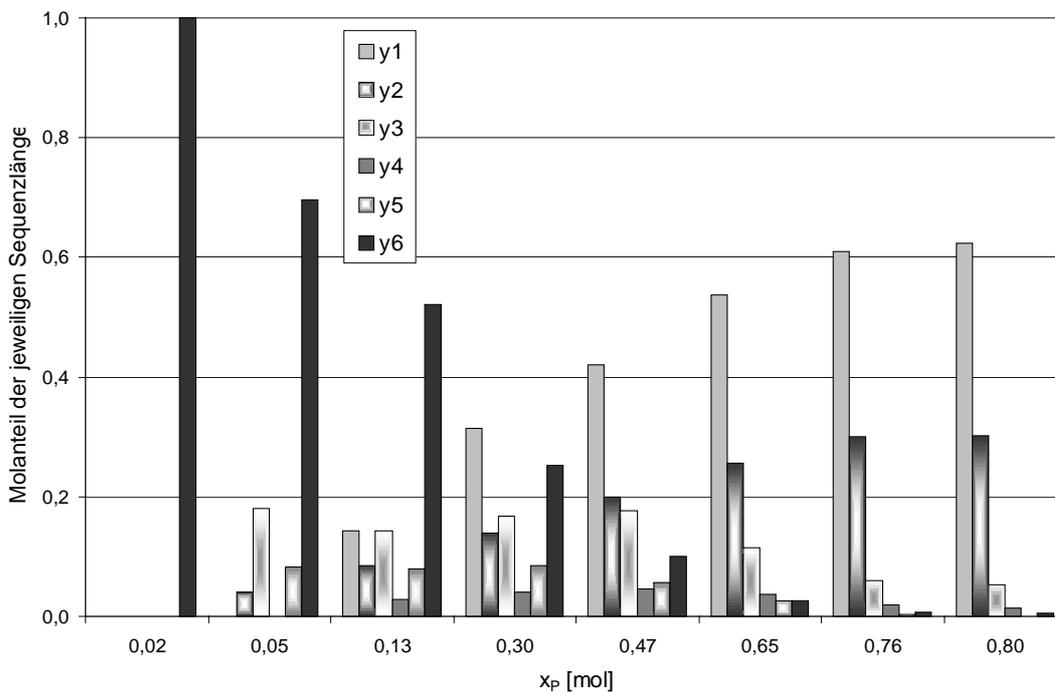


Abbildung 8.2.3-4: Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem:  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp/MAO}$ ,  $T_P= 60\text{ }^\circ\text{C}$

Die nachstehende Abbildung 8.2.3-5 zeigt exemplarisch für eine vergleichbare Propen-Einbaurrate von ca. 75 mol-% die unterschiedlichen Methylensequenzlängenverteilungen aller titanhaltigen Katalysatoren.

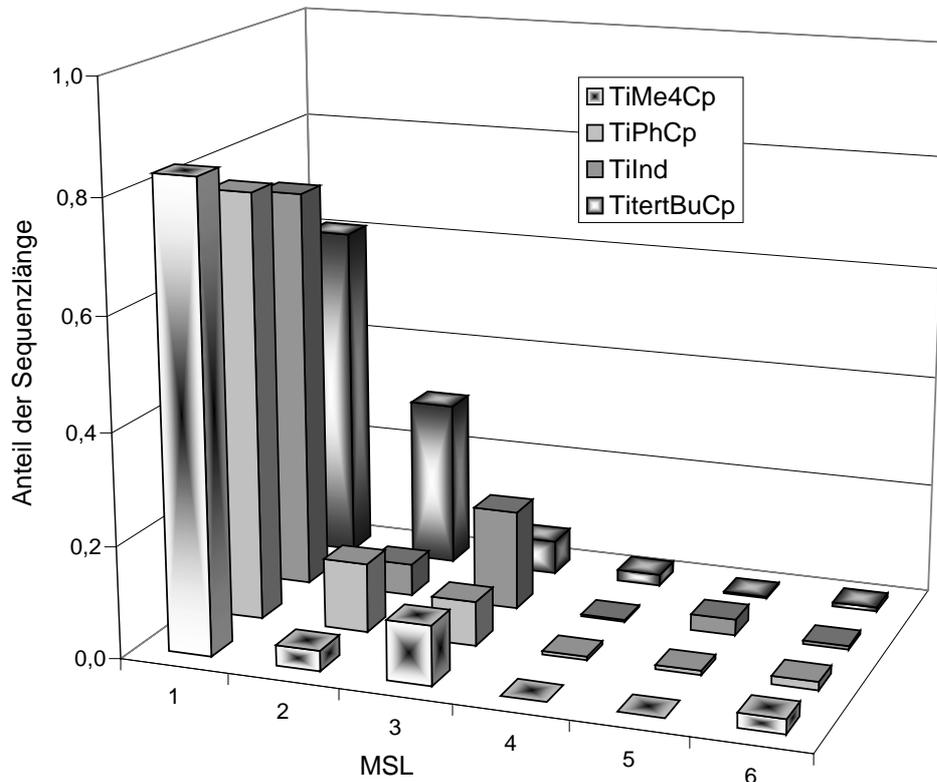


Abbildung 8.2.3-5: Vergleich der Methylensequenzlängenverteilungen in Ethen/Propen-Copolymeren ähnlicher Einbaurrate ( $x_P \sim 75$  mol-%) in Abhängigkeit des verwendeten titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysators in Kombination mit MAO,  $T_P = 60$  °C

Will man anhand der Methylensequenzlängenverteilungen genauere Aussagen über die Mikrostruktur der mit den verschiedenen Katalysatoren hergestellten Copolymere machen, so ergibt sich folgendes Bild:

Wie der obigen Abbildung 8.2.3-5 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Katalysatoren im wesentlichen in ihrer Tendenz, Propen durch eine 2,1-Insertion in die Polymerkette einzubauen und somit in der Ausbildung von Regiofehlern im Copolymer, für die die geradzahlig Methylensequenzlängen ein Maß sind.

Anhand des Beispiels in Abbildung 8.2.3-5 ist zu erkennen, daß der *tert*-Butyl-substituierte Katalysator mit Abstand den höchsten Anteil der MSL von 2 und 4 hat, gefolgt von TiPhCp. Das verstärkte Auftreten von Regiofehlern gegenüber TiMe<sub>4</sub>Cp und TiInd findet man bei diesen beiden Verbindungen über den gesamten Molenbruchbereich.

Die Methylensequenzlänge von 2 entspricht dabei einer head-to-head-Verknüpfung zweier Propen-Einheiten, einer Abfolge von 1,2- und 2,1-insertierten Propen-Einheiten. Darüberhinaus findet man in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren auch deutliche Signale für die Kohlenstoffatome T<sub>γγ</sub>, T<sub>γδ</sub> und T<sub>βγ</sub>, die das Auftreten von head-to-head-Strukturen bestätigen.

Invertierte tail-to-tail-Strukturen, die durch das Signal des Methinkohlenstoffs T<sub>αβ</sub> detektiert werden können, lassen sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Wang<sup>140</sup> in den Spektren nicht finden.

Anhand der Intensität des Signals von S<sub>αβ</sub>, das einer MSL von 3 entspricht, lassen sich Aussagen über die Tendenz zur Bildung alternierender Strukturen machen. Innerhalb der vier Cyclopentadienylamido-Katalysatoren weist die Indenyl-Verbindung die höchsten Anteile alternierender Monomer-Verknüpfungen auf, maximal findet man hiervon bis zu 30 %. Im Fall von TiMe<sub>4</sub>Cp und TiPhCp sind es immer noch 28 % bzw. 23 %, bei Verwendung von Ti<sup>tert</sup>BuCp nur noch 17 %. Damit hat der Katalysator, der den höchsten Anteil an Regiofehlern verursacht, die geringste Tendenz zur Ausbildung alternierender Monomersequenzen. Oberhalb einer Propen-Einbaurrate von 50 mol-% ist dann in allen Fällen ein stetiger Rückgang der alternierenden Strukturen zu verzeichnen. Bei den alternierenden Strukturen läßt sich anhand der erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-Daten zusätzlich feststellen, daß sich diese zu etwa gleichen Teilen aus *rac*- und *meso*-Verknüpfungen zusammensetzen.

In Bezug auf die Stereokontrolle wird, wie einleitend beschrieben, die isotaktische Stereoregularität durch die Asymmetrie des katalytischen Komplexes gesteuert und zeigt sich in einem hohen Anteil an *meso*-Konfigurationen. Im Fall von syndiotaktischer Stereoregularität, die sich durch einen hohen Anteil racemischer Konfiguration ausdrückt, erfolgt die Kontrolle durch die Asymmetrie der letzten Monomereinheit der wachsenden Kette. Zambelli *et al* haben herausgefunden, daß sich diese beiden Effekte im Fall eines aspezifisch arbeitenden Katalysators kompensieren<sup>141</sup>.

Da es sich bei den verwendeten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren um aspezifisch arbeitende Systeme handelt, erfolgt keine Kontrolle der Stereoregularität des Copolymers durch den Katalysator. Der von Zambelli untersuchte Kompensationseffekt erklärt damit auch, daß *meso*- und *rac*-Verknüpfungen in etwa gleichen Anteilen im Copolymer vorliegen.

Mit steigendem Propen-Gehalt im Polymer findet man einen zunehmenden Anteil der MSL von 1. Diese Methylensequenzlänge resultiert aus dem Signal  $S_{\alpha\alpha}$  und gibt an, wieviele head-to-tail-Verknüpfungen des Propens im Copolymer vorliegen. Hier findet man erwartungsgemäß die höchsten Anteile bei vergleichbarer Einbaurrate für den Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ , der das Propen am besten einbaut. Die Anteile der MSL 1 machen im Fall von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiInd}$  bei der maximalen Einbaurrate über 90 % aus, bei  $\text{TiPhCp}$  sind es noch 84 % und bei dem Katalysator  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  sind es bei einem maximalen Propen-Einbau von nur 80 mol-% lediglich 62 %. Folglich sinkt der Wert für den Anteil der MSL von 1 und damit für die head-to-tail-Verknüpfungen mit steigender Tendenz zur Ausbildung von Regiofehlern.

Finden wie im Fall der *ansa*-Cylopentadienylamido-Katalysatoren auch invertierte Propen-Insertionen statt, so ist es nicht mehr möglich, die durchschnittliche Anzahl an aufeinanderfolgenden Ethen-Insertionen zu bestimmen, sondern nur die durchschnittliche Sequenzlänge von unmittelbar hintereinanderfolgenden Methylen-Kohlenstoffatomen.

Die Abfolge von durchgehenden Methylen-Kohlenstoffatomen ( $n_1$ ) und die von ununterbrochenen Sequenzen aus zwei oder mehr Methylen-Kohlenstoffatomen ( $n_{2+}$ ) läßt sich durch die nachfolgenden Gleichungen beschreiben:

$$n_1 = \frac{S_{\alpha\alpha} + S_{\alpha\beta} + 3S_{\beta\beta} + 2S_{\beta\gamma} + \frac{5}{2}S_{\beta\delta} + \frac{1}{2}S_{\gamma\delta} + S_{\delta\delta}}{S_{\alpha\alpha} + S_{\beta\beta} + \frac{1}{2}(S_{\alpha\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta})}$$

$$n_{2+} = \frac{S_{\alpha\beta} + 3S_{\beta\beta} + 2S_{\beta\gamma} + \frac{5}{2}S_{\beta\delta} + \frac{1}{2}S_{\gamma\delta} + S_{\delta\delta}}{S_{\beta\beta} + \frac{1}{2}(S_{\alpha\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta})}$$

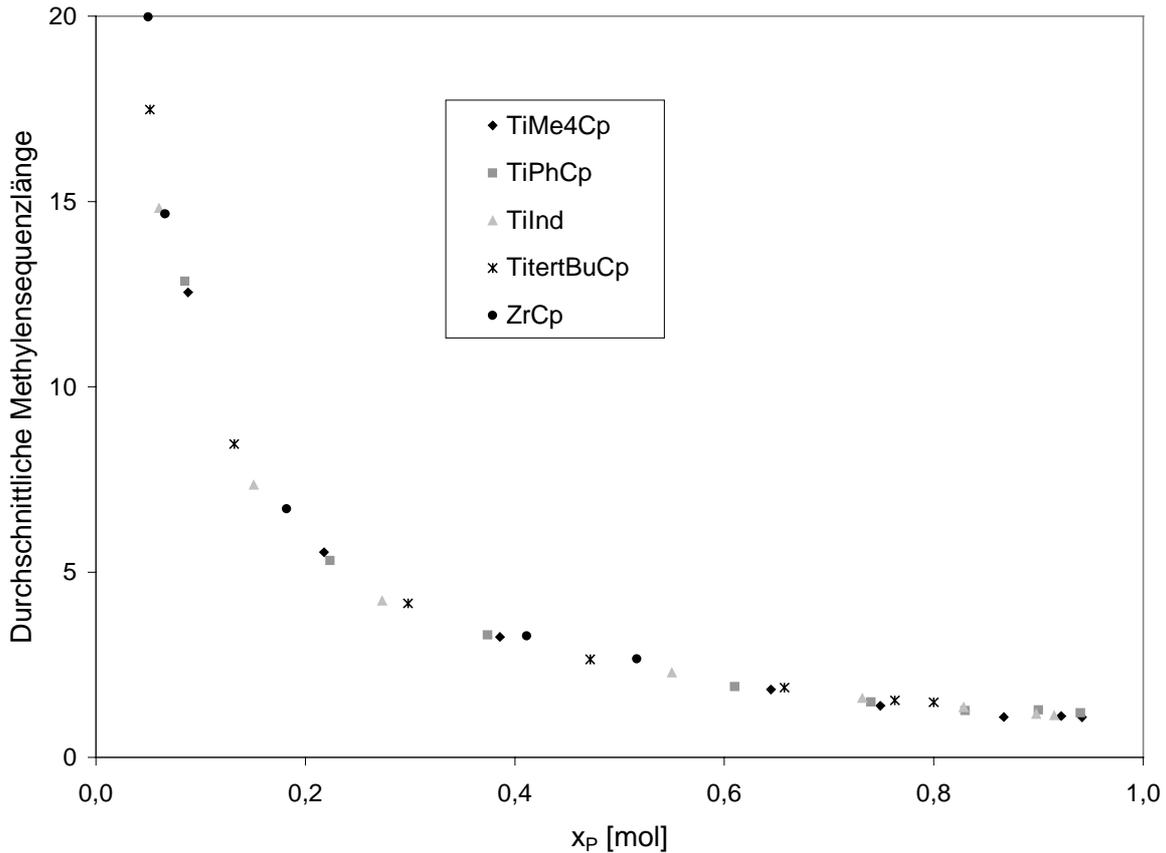


Abbildung 8.2.3-6: Durchschnittliche Methylsequenzlängen ( $n_1$ ) in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer und des verwendeten Katalysators,  $T_P = 60$  °C

Die Abbildung 8.2.3-6 zeigt, wie sich die durchschnittliche Methylsequenzlänge  $n_1$  mit zunehmendem Propen-Gehalt im Polymer in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators verändert. Insgesamt ist zu erkennen, daß sich der Propen-Einbau bei allen hier dargestellten Verbindungen sehr ähnlich auf die Anzahl an ununterbrochenen Methylen-Kohlenstoffatomen auswirkt. Bei vergleichbarem Propen-Einbau ist kaum ein Unterschied bezüglich der durchschnittlichen Methylsequenzlänge zu beobachten. Im Bereich kleiner Einbauraten bis zu 10 mol-% betragen die durchschnittlichen Methylsequenzlängen etwa 20 bis 12.

Die Copolymere, die nur etwa 2 mol-% Propen enthalten und mit den Katalysatoren  $Ti^{tert}BuCp$  und  $ZrCp$  hergestellt wurden, bestehen aus Ketten, in denen mehr als 55 Methylen-Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind. Der Übersicht halber sind diese Werte hier nicht mit aufgeführt.

Mit steigendem Propen-Gehalt im Polymer werden die durchschnittlichen Methylsequenzen sehr schnell kleiner, so daß sie sich bei Einbauraten über 80 mol-% dem Wert von eins annähern. Diese Konvergenz ist darin zu begründen, daß bei hohen Propen-Gehalten im Polymer viele Propen-Blöcke vorhanden sind. Sind diese regioregulär über 1,2-Insertionen

miteinander verknüpft, so befindet sich lediglich ein Methylen-Kohlenstoffatom zwischen den Methin-Kohlenstoffatomen. Mit dem wachsenden Anteil an Propen-Einheiten im Copolymer wird darüberhinaus die Wahrscheinlichkeit von längeren Methylensequenzen, die durch Ethen-Blöcke entstehen, stark verringert.

In der nachfolgenden Abbildung sind beispielhaft für die Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ ,  $\text{TiPhCp}$ ,  $\text{TiInd}$  und  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  die durchschnittlichen Methylensequenzlängen  $n_1$  und  $n_{2+}$  für eine für alle Katalysatoren vergleichbare Propen-Einbaurrate von  $x_p \sim 0,75$  dargestellt.

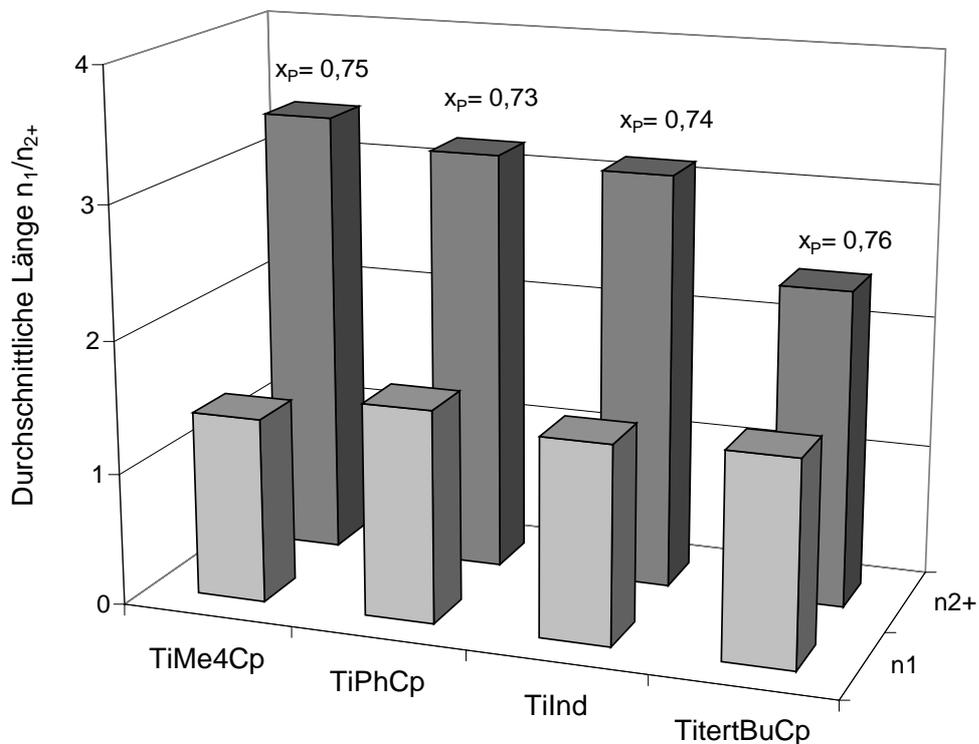


Abbildung 8.2.3-7: Durchschnittliche Länge von  $n_1$  und  $n_{2+}$  bei einem Propen-Gehalt im Polymer von  $x_p \sim 0,73-0,76$  in Abhängigkeit des verwendeten Cyclopentadienylamido-Katalysators,  $T_p = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Abbildung 8.2.3-7 zeigt, daß entsprechend dem hohen Propen-Gehalt der Copolymere die durchschnittlichen Methylensequenzlängen nur noch recht klein sind. Die Werte für den Anteil an einer einzelnen Methylensequenz konvergieren auch hier gegen einen Wert von eins.

Da neben den Propen-Blöcken auch noch Ethen im Polymer enthalten ist, sind auch Ketten vorhanden, die eine längere durchschnittliche Methylensequenzlänge als eins aufweisen. Diese werden in den Werten von  $n_{2+}$  ausgedrückt. Betrachtet man nur die Ketten, die Methylensequenzlängen von zwei oder mehr aufweisen, so findet man für diese  $n_{2+}$  Durchschnittswerte von 2,4-3,4. Auffällig ist hierbei, daß der Katalysator  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$ , der mit Abstand am schlechtesten Propen einbaut und die größte Anzahl an Regiofehlern verursacht, zwar zu einem ähnlichen  $n_1$ -Wert wie die anderen führt, jedoch bei nahezu gleicher Einbaurrate einen kleineren  $n_{2+}$ -Wert aufweist.

Insgesamt ist der Graphik zu entnehmen, daß alle titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren bei vergleichbarer Einbaurrate Copolymere mit durchschnittlichen Methylensequenzlängen in gleicher Größenordnung herstellen. Dies deckt sich auch mit den bisherigen Ergebnissen aus den Copolymerisationsversuchen, die anhand der Copolymerisationsparameter und der Methylensequenzlängenanalyse der MSL von eins bis sechs ergeben haben, daß diese vier Katalysatoren zu Copolymeren mit ähnlichen Mikrostrukturen führen.

### 8.2.4 Regiospezifität

Anhand der verschiedenen Methylensequenzlängen ( $y_n$ ) läßt sich der Anteil an Propen-Einheiten im Copolymer bestimmen, die regioirregulär, somit nicht durch eine 1,2-Insertion, in die wachsende Polymerkette eingebaut werden. Zur Bestimmung des Anteils an fehlinsertierten Propen-Einheiten verwendet Randall<sup>127</sup> die geradzahigen Methylensequenzen, da diese nur aus Fehlinsertionen stammen können, und bestimmt daraus eine Abschätzung für die minimale und maximale Inversion.

$$\text{Minimale Inversion}_{\text{Randall}}: y_2 + y_4$$

$$\text{Maximale Inversion}_{\text{Randall}}: y_2 + y_4 + y_6/2$$

Da die Methylensequenzlänge von sechs sowohl aus regioregulären als auch aus regioirregulären Verknüpfungen entstehen kann, muß sie bei der Bestimmung des maximalen Inversionsanteils berücksichtigt werden. Somit erhält man über die Berechnung von Randall nur eine Näherung, in welchem Bereich der Anteil an regioirregulär verknüpften Propen-Einheiten liegt.

Wang<sup>140</sup> nimmt eine genauere Bestimmung vor, indem er sowohl geradzahlige als auch ungeradzahlige Methylensequenzlängen und die Wahrscheinlichkeit zweier aufeinanderfolgender Ethen-Insertionen zueinander ins Verhältnis setzt.

$$\text{Inversion}_{\text{Wang}}: y_2 + (y_4/(1-P_{EE})) / [y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + (y_4 + y_5) \cdot (P_{EE}/(1-P_{EE}))]$$

$$\text{mit } P_{EE} = y_5/y_3$$

Vergleicht man die Ergebnisse von Randall und Wang miteinander, so zeigt sich, daß die nach der Methode von Wang ermittelten Inversionsanteile zwischen den minimalen und maximalen Werten von Randall liegen und beide Methoden zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

Da die von Wang aufgestellte Beziehung den Propen-Inversionsanteil genauer angibt, ist in den nachfolgenden Abbildungen für die verschiedenen titanhaltigen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren der Anteil an invertierten Propen-Einheiten in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer nach dieser Methode dargestellt. Für das Katalysatorsystem ZrCp/MAO wurde wegen des sehr geringen Propen-Einbaus wiederum darauf verzichtet.

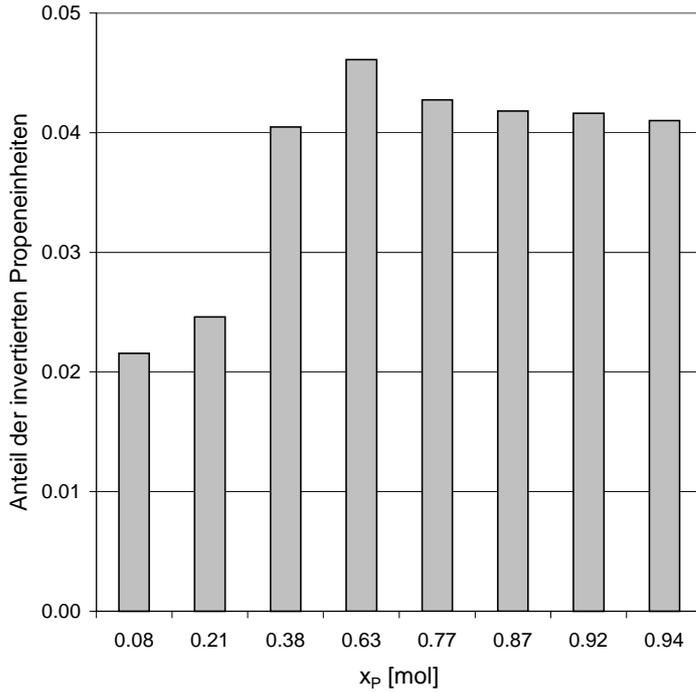


Abbildung 8.2.4-1: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems  $TiMe_4Cp/MAO$  bei  $T_p = 60\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

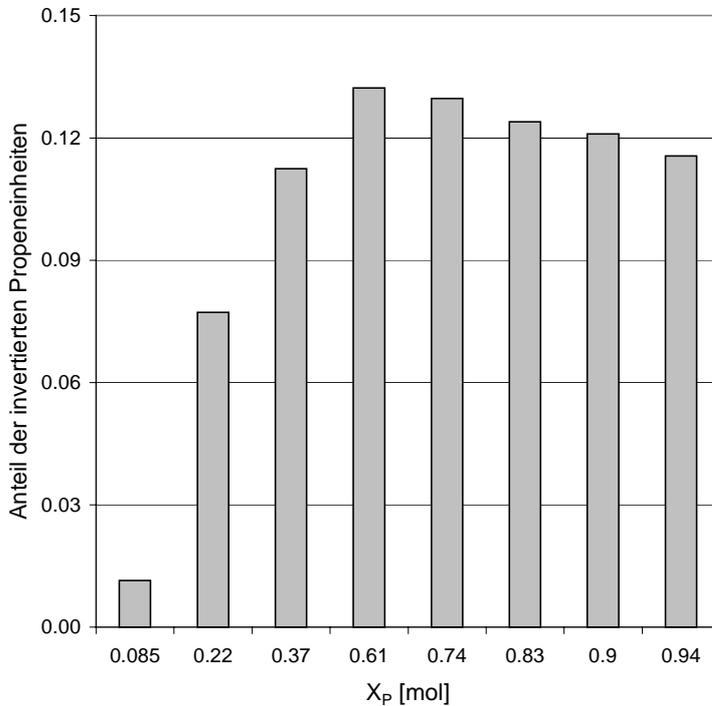


Abbildung 8.2.4-2: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems  $TiPhCp/MAO$  bei  $T_p = 60\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

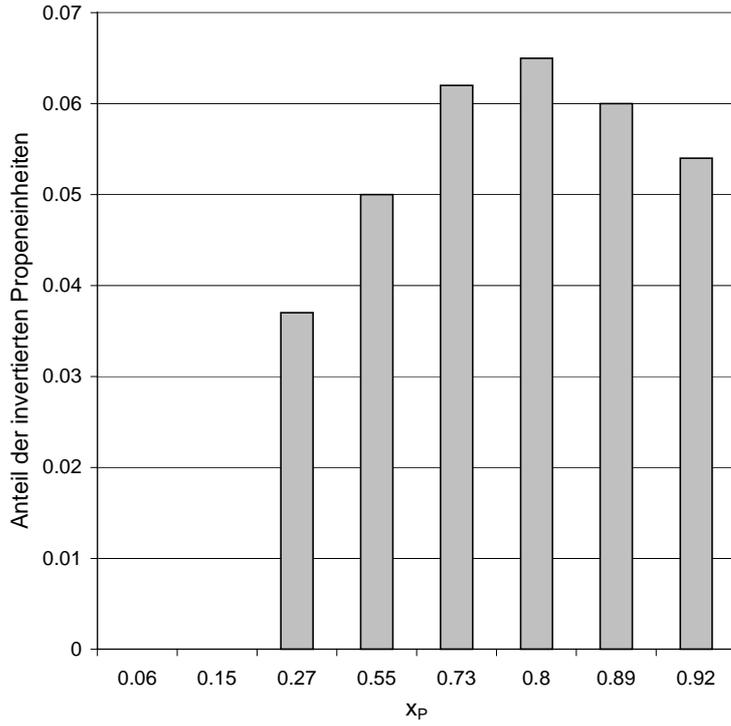


Abbildung 8.2.4-3: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems TiInd/MAO bei  $T_p = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

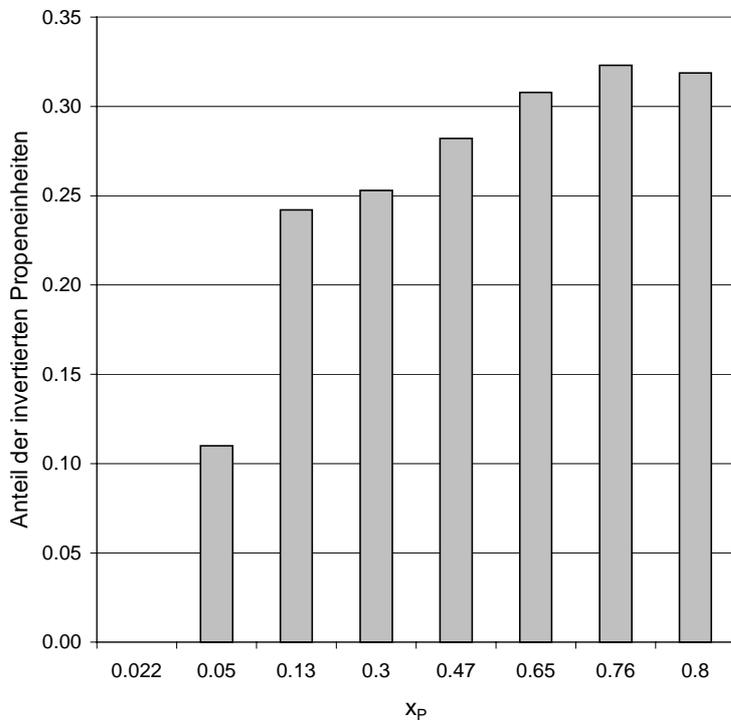


Abbildung 8.2.4-4: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{Bu}/\text{MAO}$  bei  $T_p = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

Die Abbildungen 8.2.4-1 bis 8.2.4-4 zeigen, wie unterschiedlich hoch der Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren ist, die mit den verschiedenen Titan-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hergestellt wurden. Insgesamt nehmen die regioirregulären Insertionen zunächst mit steigendem Propen-Gehalt im Polymer zu, da mit der erhöhten Anzahl an Propen-Einheiten im Ansatz auch die Wahrscheinlichkeit einer Fehlinsertion steigt.

Ab einer Propen-Einbaurrate von 60-80 mol-% geht der Inversionsanteil dann wieder stetig zurück. Ursache ist die Ausbildung von Propen-Blöcken bei hohen Propen-Gehalten im Polymer. Die 2,1-Insertion eines Propens an eine propen-terminierte Polymerkette ist kinetisch so stark gehemmt, daß diese Insertion lediglich in eine Kette erfolgen kann, die zuletzt eine Ethen-Einheit trägt.

Die Einbaurrate, bei der der maximale Anteil an fehlinsertiertem Propen vorliegt, sinkt mit der Fähigkeit des verwendeten Katalysatorsystems, das Comonomer in die Ethen-Kette einzubauen. So ist bei Verwendung von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  das Maximum an kinetisch gehemmten 2,1-Insertionen bereits bei ca. 63 mol-% erreicht, während dies bei Verwendung von  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  erst bei ca. 80 mol-% der Fall ist. Vergleicht man die einzelnen titanhaltigen Cyclopentadienyl-Katalysatoren miteinander, so zeigt sich, daß bei vergleichbarer Einbaurrate der Inversionsanteil in der Reihenfolge  $\text{TiMe}_4\text{Cp} < \text{TiInd} < \text{TiPhCp} < \text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  zunimmt. Während die Werte für die regioirregulären Propen-Insertionen bei Verwendung der ersten beiden Katalysatoren maximal in einem Bereich von 5-7 % liegen, findet zum  $\text{TiPhCp}$  hin mehr als ein Verdopplung und bei Einsatz der  $^{\text{tert}}$ butyl-substituierten Verbindung sogar eine Verachtfachung dieser Werte statt, so daß im letzten Fall über 30% des Copolymers aus regioirregulär insertierten Propen-Einheiten bestehen kann ( $x_{\text{P}} > 0,6$ ).

Bei hohen Propen-Einbauraten erhält man für den Anteil der invertierten Propen-Einheiten somit Werte, die sich an die annähern, die in den Propen-Homopolymeren zu finden sind.

Auch die Reihenfolge der Katalysatoren, in der eine Erhöhung der Regiofehler auftritt, entspricht der, die bei den Untersuchungen zur Propen-Homopolymerisation gefunden wurde.

### 8.3 Aktivitäten

In den Abbildungen 8.3-1 und 8.3-2 sind zunächst die Aktivitätswerte der verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer dargestellt.

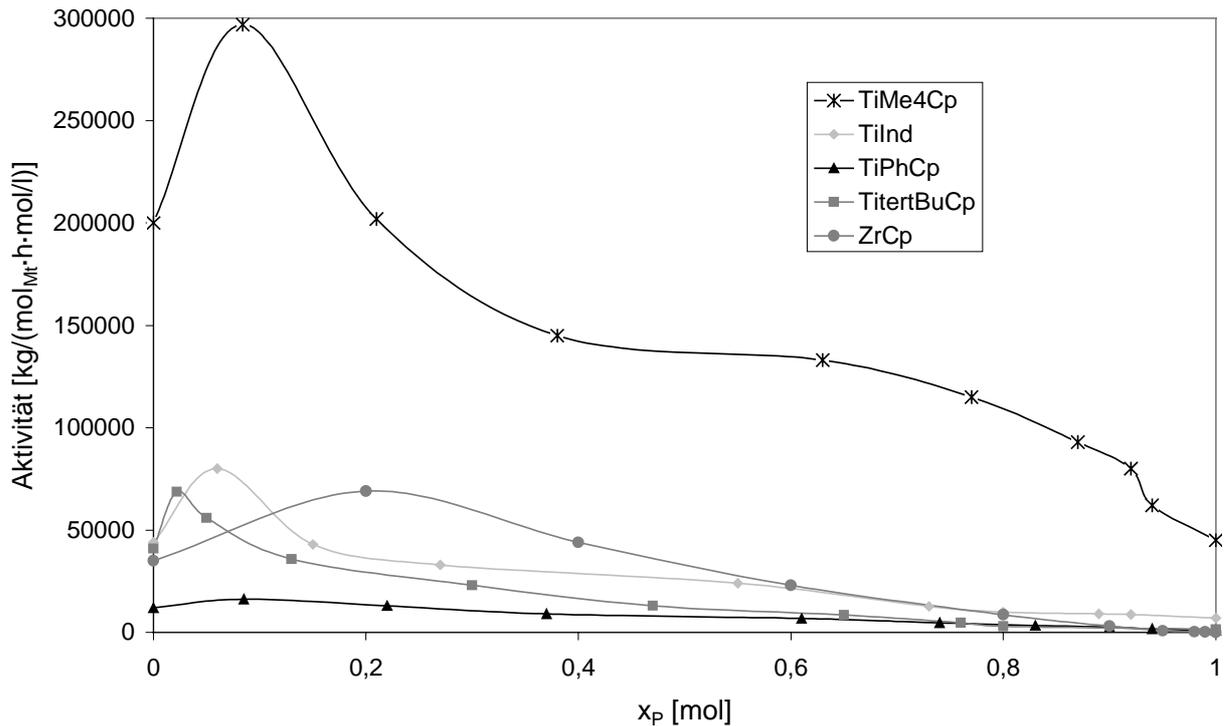


Abbildung 8.3-1: Aktivitäten der verwendeten Katalysatoren in der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_P = 60\text{ °C}$

Die Abbildung 8.3-1 zeigt, daß sich der Katalysator TiMe<sub>4</sub>Cp mit Maximalaktivitäten von ca. 300000 [kg/mol<sub>Ti</sub>·mol/l] deutlich von den Aktivitäten der anderen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren abhebt. Mit den Verbindungen TiInd, Ti<sup>tert</sup>BuCp und ZrCp werden bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$  maximale Aktivitäten von etwa 75000 [kg/mol<sub>Mt</sub>·mol/l] erreicht, bei Verwendung des phenyl-substituierten Katalysators liegen diese Werte im Bereich von 20000 [kg/mol<sub>Ti</sub>·mol/l]. Bei allen hier untersuchten Katalysatoren tritt bei Propen-Gehalten im Ansatz von unter 20 mol-% eine höhere Polymerisationsaktivität auf, als sie anhand der Homopolymere zu erwarten wäre. Dieses

Phänomen wird als Comonomer-Effekt bezeichnet und ist schon in früheren Arbeiten beschrieben worden<sup>142,143,144</sup>.

Als Ursache für diesen Effekt werden verschiedene Faktoren diskutiert. So könnte eine Änderung der Zahl der aktiven Zentren, Diffusionsphänomene bei niedrigen Propen-Gehalten oder eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten der Insertion eine Rolle spielen<sup>145</sup>.

Für Copolymerisationssysteme gibt es jedoch noch keine genauen Untersuchungen, die einen dieser Faktoren als Ursache für den Comonomer-Effekt belegen.

Mit steigendem Propen-Gehalt im Polymer sinken dann bei Verwendung aller Katalysatoren die Aktivitäten.

Da die Aktivitäten der beiden Katalysatoren ZrFlu und ZrMe<sub>4</sub>Cp in der Ethen/Propen-Copolymerisation deutlich geringer waren als die der anderen Systeme, sind diese Ergebnisse in der nachstehenden Abbildung 8.3-2 dargestellt. Darüberhinaus sind die angegebenen Werte im Vergleich zu denen in Abbildung 8.3-1 in Abhängigkeit des Ansatzes gewählt, da die beiden Zirkonium-Verbindungen fast kein Propen einbauen. Die Abbildung 8.3-2 zeigt, daß beide Katalysatoren bei einem Propen-Gehalt im Ansatz von 20 mol-% mit Werten von ca. 2500 und 900 [kg/mol<sub>Zr</sub>·mol/l)] ein Aktivitätsmaximum durchlaufen.

Danach fällt die Aktivität mit weiter steigendem Propen-Gehalt ab, durchläuft in beiden Fällen aber erstaunlicherweise ein zweites Maximum bei ca. 90 bzw. 95 mol-% Propen im Ansatz.

Dieses zweite Maximum ist bei Verwendung des Katalysators mit dem Fluorenyl-Liganden sogar noch ausgeprägter als der erste positive Comonomer-Effekt bei geringen Propen-Gehalten. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist bisher von Katalysatoren auf der Basis von Metallocenen nicht bekannt und überrascht umso mehr, als daß die Verbindung ZrMe<sub>4</sub>Cp an sich kein Propen polymerisiert.

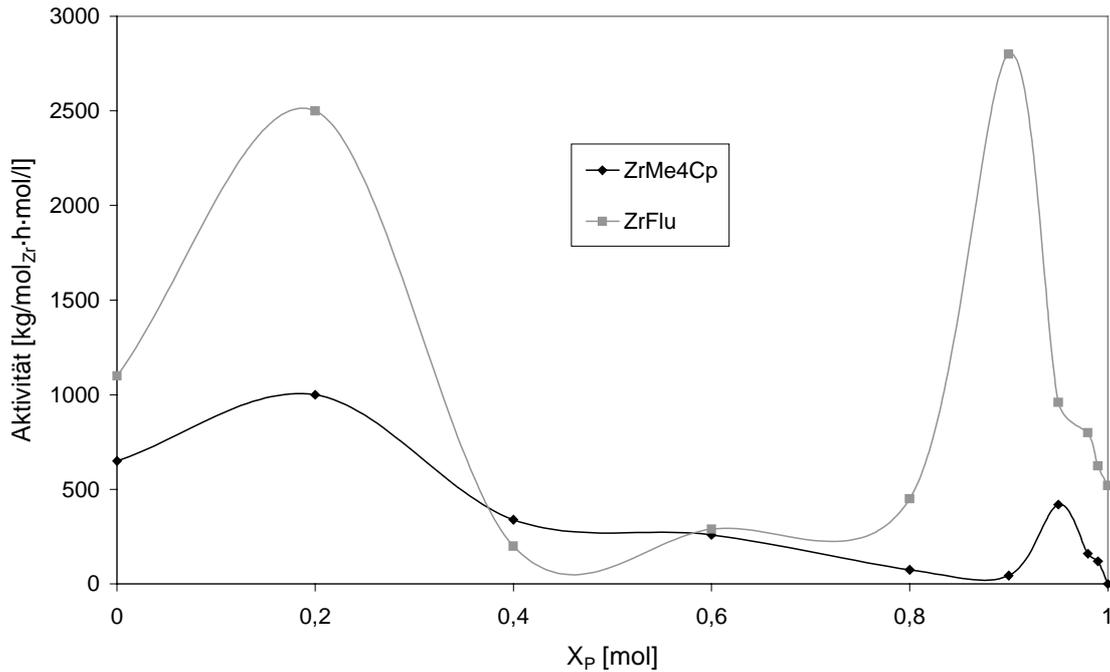


Abbildung 8.3-2: Aktivitäten der Katalysatoren ZrMe<sub>4</sub>Cp und ZrFlu in der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Ansatz, T<sub>P</sub>= 60 °C

Eine gegenüber der Propen-Homopolymerisation teilweise erheblich aktivitätssteigernde Wirkung durch Zusätze geringer Mengen Ethen hatte Schupfner<sup>93</sup> in seinen Untersuchungen von *ansa*-Bisindenylzirkonocenen beobachtet. Er fand, daß der aktivitätssteigernde Effekt des Ethens jedoch nur für H<sub>4</sub>Ind-Katalysatoren auftritt, während die Aktivitäten der Ind-Katalysatoren von dem Comonomer unbeeinflusst bleiben. Schupfner begründet dies mit Annahmen von Busico *et al*<sup>146</sup>, die darauf basieren, daß ein großer Teil der Katalysatorzentren während der Polymerisation in einem schlafenden Zustand verbringt und nur nach Insertion eines weniger sterisch anspruchsvollen Monomers wie Ethen erneut einen Propen-Kettenwachstumsschritt ausführen kann.

## 8.4 Thermische Eigenschaften

Um die Eigenschaften der erhaltenen Polymere zu vergleichen, wurden diese differentialkalorimetrisch und viskosimetrisch vermessen, um sowohl thermische Eigenschaften als auch Molmassen der Copolymere zu bestimmen. In Abbildung 8.4-1 sind zunächst die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit der Einbaurrate an Propen und des verwendeten Cyclopentadienylamido-Katalysators vergleichend dargestellt.

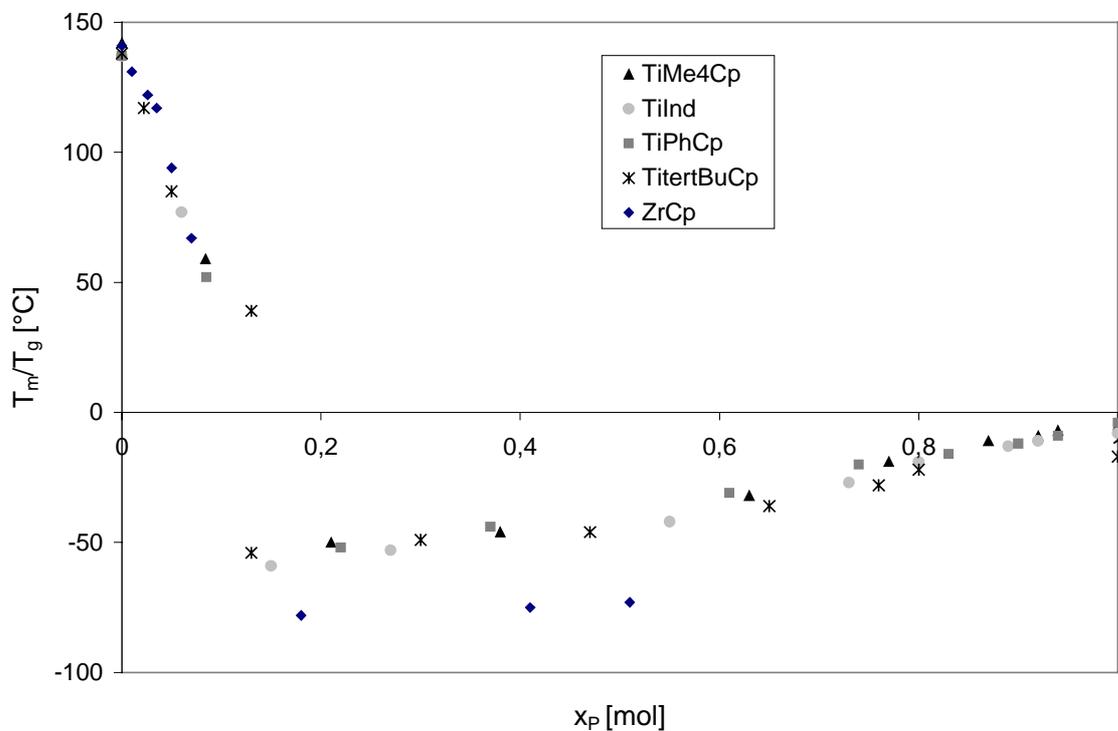


Abbildung 8.4-1: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators und des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_P = 60$  °C

Die Abbildung 8.4-1 zeigt, daß die Copolymere, die mit den verschiedenen constrained geometry-Katalysatoren hergestellt wurden, bei einem ähnlichen Propen-Gehalt im Polymer zu vergleichbaren Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen führen. Der Einbau von nur wenigen mol-% Propen in die Polyethen-Kette führt erwartungsgemäß zu einem deutlichen Absinken des Schmelzpunktes.

Das Absinken der Schmelztemperatur ist relativ deutlich, da das eingebaute Propen keiner Stereokontrolle unterliegt und somit keine regulären Strukturen ausgebildet werden.

Bis zu einem Ethen-Molenbruch von 0,87 im Polymer lassen sich kristalline Strukturen detektieren, Schmelzpunkte liegen hier bei Werten von ca. 50 °C. Ab einem Propen-Anteil von ca. 15 mol-% im Polymer sind die erhaltenen Copolymere bereits amorph. Im Bereich dieser Einbauraten werden Glasübergangstemperaturen von unter -50 °C erreicht. Mit zunehmendem Propen-Gehalt im Polymer verschiebt sich der Glasübergang immer weiter in Richtung des Propen-Homopolymers, so daß bei Einbauraten von über 90 mol-% Propen die Glasübergangstemperaturen noch Werte von ca. -10 °C aufweisen.

Die in der Abbildung 8.4-2 dargestellten thermischen Eigenschaften der Polymere, die unter Verwendung des Katalystors ZrCp hergestellt wurden, weichen deutlich von denen der Polymere ab, die mit Hilfe der Titan-Verbindungen erhalten wurden. Bei vergleichbaren Einbauraten weisen die Ethen/Propen-Copolymere aus den Versuchen mit dem Zirkonium-Katalysator deutlich niedrigere Glasübergänge auf. Die Ursache dafür liegt, wie im nächsten Abschnitt erläutert, in den sehr niedrigen Molmassen dieser Polymere.

Es zeigt sich, daß die Polymere, die unter Verwendung von ZrFlu und ZrMe<sub>4</sub>Cp hergestellt wurden, aufgrund des schlechten Propen-Einbaus fast über den gesamten Ansatzbereich PE-ähnliche Schmelzpunkte aufweisen. Bei ganz hohen Propen-Gehalten im Ansatz (> 95 %) gelangt man bei Verwendung des ZrFlu-Katalysators zu Polymeren, die einen sehr tiefen T<sub>g</sub> von -65 °C aufweisen. Auch hier liegt der Grund in den Molmassen, die schon im oligomeren Bereich liegen.

## 8.5 Molmassen

Anhand von viskosimetrischen Messungen wurden die Molmassen der erhaltenen Polymere bestimmt. Die Abbildung 8.5-1 zeigt die ermittelten Molmassen der Copolymere in Abhängigkeit der Einbaurrate an Propen und des gewählten Katalysators.

Da die zur Auswertung der viskosimetrischen Molmassenbestimmung zu verwendenden Mark-Houwink-Konstanten nur für die Homopolymere gelten, wurde auf die erhaltenen Daten der Ethen/Propen-Copolymere die Molmassen-Korrektur für einfache Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere nach Scholte<sup>147</sup> angewendet (s. Exp. Teil). Diese Molmassen-Korrektur berücksichtigt die unterschiedlichen Massenanteile der beiden Monomere in der Zusammensetzung.

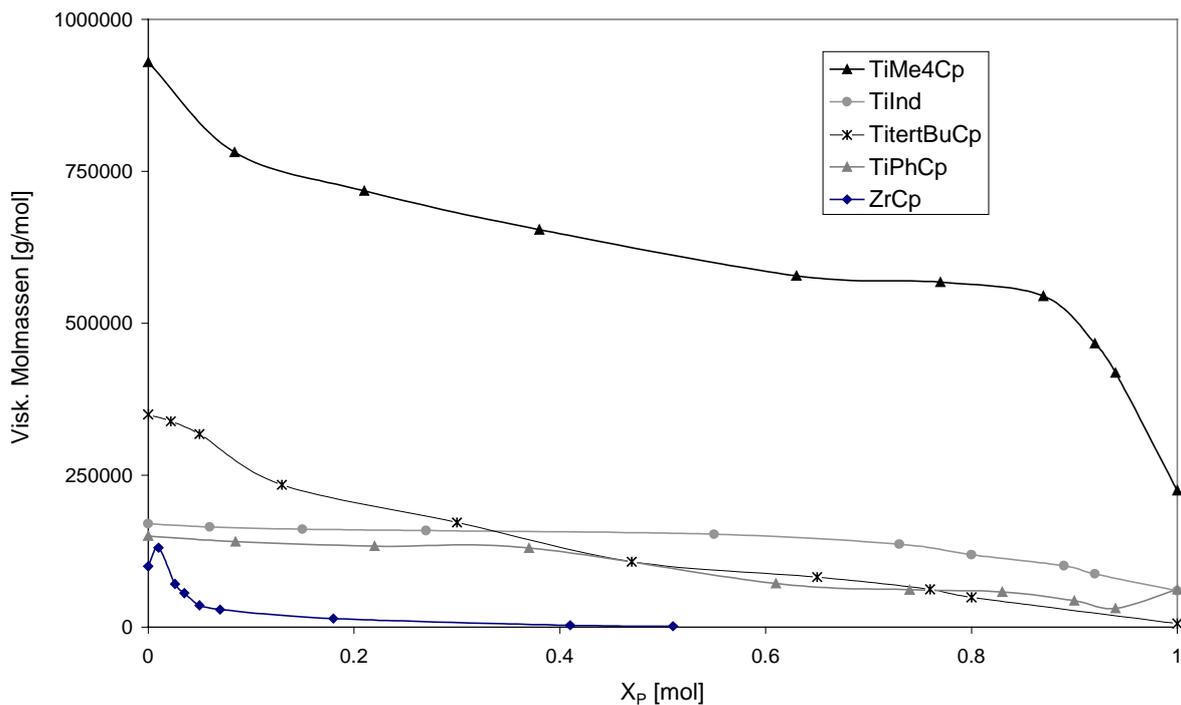


Abbildung 8.5-1: Viskosimetrisch bestimmte Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators und des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_p = 60\text{ °C}$

Der Abbildung 8.5-1 ist zu entnehmen, daß die Molmassen der Copolymere mit zunehmendem Propen-Gehalt im Polymer abnehmen, dieser Trend ist jedoch für die einzelnen Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt. Während eine Erniedrigung der molaren Masse der Polymere, die mit  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ ,  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$  und  $\text{ZrCp}$  hergestellt wurden, recht deutlich ist, wirkt sich der zunehmende Propen-Gehalt im Polymer bei Verwendung von  $\text{TiInd}$  deutlich geringer aus. Hier bleiben die Molmassen der Polymere über einen weiten Einbaubereich auf einem nahezu gleichen Niveau. Während bei allen anderen Katalysatoren die Molmasse des reinen Polypropens die niedrigste ist, ist sie im Fall des  $\text{TiPhCp}$ -Katalysators etwas höher als die der Copolymere mit hohen Propen-Gehalten.

Insgesamt weist die Verbindung  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  mit Werten von über 500.000 g/mol die mit Abstand höchsten Molmassen der Copolymere auf. Mit Hilfe der anderen titanhaltigen Verbindungen lassen sich über größere Einbaubereiche Copolymere herstellen, deren Massen oberhalb von 150.000 g/mol liegen und somit technischen Anforderungen entsprechen. Lediglich bei Polymerisationen mit dem Katalysator  $\text{ZrCp}$  treten schon bei kleineren Propen-Gehalten im Polymer verstärkt Abbruchreaktionen auf, so daß die Molmassen sehr schnell einbrechen und dann ab Propen-Anteilen im Polymer von 40 mol-% nur noch im oligomeren Bereich liegen.

Die Molmassen der Polymere, die mit den Verbindungen  $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{ZrFlu}$  in Kombination mit MAO hergestellt wurden, liegen aufgrund des schlechten Propen-Einbaus in Bereichen der PE-Homopolymere ( $\text{ZrMe}_4\text{Cp}$ :  $M_n \sim 150000$  g/mol,  $\text{ZrFlu}$ :  $M_n \sim 400000$  g/mol).

Bei den Polymerisationen mit dem Katalysator  $\text{ZrFlu}$  bei sehr hohen Propen-Gehalten im Ansatz scheinen viele Kettenabbruchreaktionen aufzutreten, die Polymere weisen nur noch Massen im oligomeren Bereich auf (2000-3000 g/mol).

## 9 Ethen/Propen-Copolymerisationen unter Verwendung von $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ und $\text{TiPhCp}$ in Kombination mit MAO bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C

### 9.1 Allgemeines

Da die Untersuchungen von Freidanck<sup>110</sup> zum Polymerisationsverhalten des Katalysators  $\text{TiPhCp}$  in der Ethen/1-Octen-Copolymerisation gezeigt haben, daß diese Übergangsmetall-Verbindung bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30$  °C das  $\alpha$ -Olefin (1-Octen) besser in die Polymerkette einbaut als der Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ , wurden mit beiden Katalysatoren bei dieser Temperatur auch Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche durchgeführt.

Es sollte dabei untersucht werden, ob der schlechtere Propen-Einbau des Katalysators  $\text{TiPhCp}$  gegenüber  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  bei  $T_P = 60$  °C auf den Einfluß der Temperatur zurückzuführen ist, oder ob die Größe des Comonomers (Propen gegenüber Octen) hier eine wesentliche Rolle spielt.

Um zu bestimmen, ob sich der Comonomer-Einbau bei den verschiedenen Katalysatoren durch das Absenken der Polymerisationstemperatur ändert, wurde mit allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren bei einem gewählten Ansatzverhältnis ( $X_E/X_P$ : 0,4/0,6) bei  $T_P = 30$  °C zunächst ein Ethen/Propen-Copolymerisationsversuch und dann mit den beiden zuvor erwähnten Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  Copolymerisationsversuche über den gesamten Molenbruchbereich durchgeführt.

### 9.2 Copolymerisationsverhalten / Einbauraten

Die Abbildung 9.2-1 zeigt die Einbauraten an Propen in den Copolymeren, die bei einem Reaktionsansatz von  $X_E/X_P$ : 0,4/0,6 bei  $T_P = 30$  °C hergestellt wurden. Wie schon aus den Versuchen bei  $T_P = 60$  °C zu erkennen war, erhält man je nach Katalysatorstruktur ganz verschieden zusammengesetzte Copolymere. Der Propen-Gehalt der Polymere liegt bei dem gewählten Reaktionsansatz zwischen 2 und 44 mol-%. Die Zirkonium-Katalysatoren sowie die Vanadium-Verbindung bauen auch bei der tieferen Polymerisationstemperatur nur sehr wenig Propen ein. Innerhalb der Gruppe der titanhaltigen-Komplexe ergeben sich große Unterschiede in der Fähigkeit, das Comonomer in die Ethen-Kette einzupolymerisieren. Der

Katalysator  $Ti^{tert}BuCp$  erreicht eine Einbaurrate von nur 21 mol-%,  $TiInd$  von 31 mol-% und die beiden Verbindungen  $TiMe_4Cp$  und  $TiPhCp$  Werte von 43 bzw. 44 mol-%. In diesem ersten Copolymerisationsversuch bei  $T_P = 30\text{ °C}$  baut der phenyl-substituierte Katalysator Propen zwar etwas besser ein, der Unterschied in der Einbaurrate ist jedoch mit etwa einem Prozentpunkt so gering, daß daraus noch nicht zu schließen ist, ob dieser auf der veränderten Polymerisationstemperatur beruht.

Die unterschiedliche Fähigkeit der einzelnen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, Propen einzubauen, zeigt sich auch in den thermischen Eigenschaften der jeweiligen Polymere, die ebenfalls in der Abbildung 9.2-1 angegeben sind. Die Copolymere, die teilweise deutlich weniger als 10 mol-% Propen enthalten, sind noch kristallin und weisen Schmelzpunkte über  $100\text{ °C}$  auf. Ab Einbauraten von 20 mol-% sind die Copolymere amorph mit Glasübergangstemperaturen von  $T_g = -58\text{ °C}$  bis  $T_g = -47\text{ °C}$ .

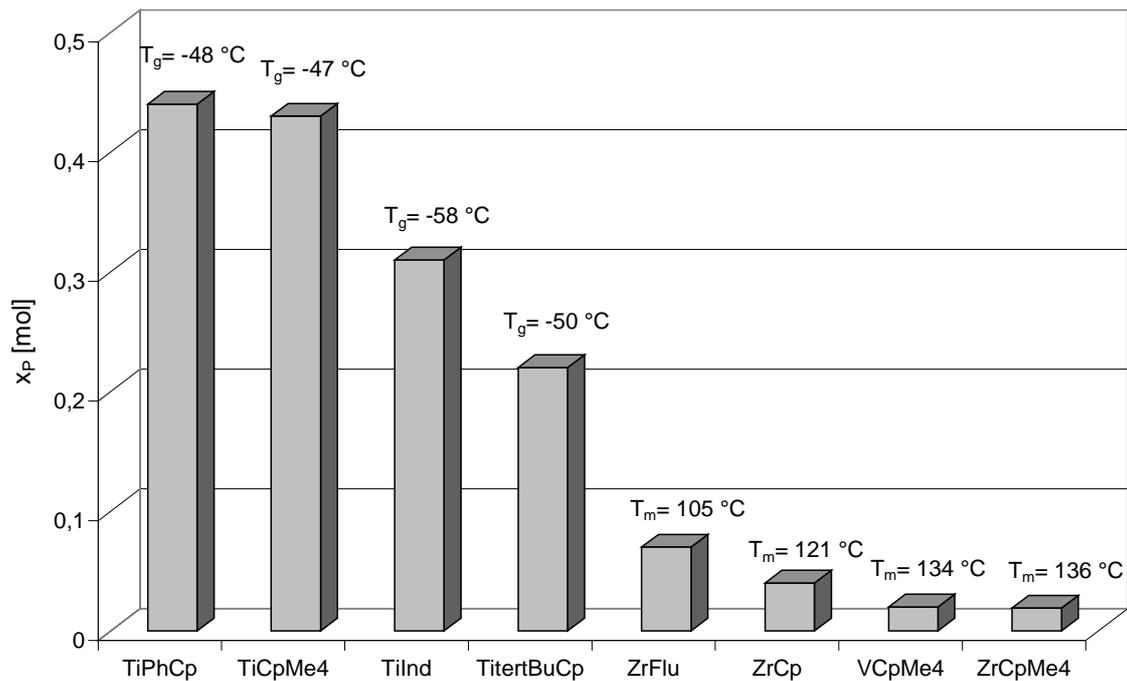


Abbildung 9.2-1: Vergleich der Propen-Einbaurrate bei einem Copolymerisationsansatz von  $X_E/X_P$ : 0,4/0,6 in Abhängigkeit des Katalysators sowie der Schmelz- ( $T_m$ ), bzw. Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Polymere,  $T_P = 30\text{ °C}$

### 9.2.1 Copolymerisationsdiagramme

In der nachfolgenden Abbildung 9.2.1-1 sind für die beiden Polymerisationstemperaturen von  $T_P = 30\text{ °C}$  und  $60\text{ °C}$  die experimentell bestimmten Einbauraten, die mit den beiden Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  über den gesamten Molenbruchbereich erzielt wurden, anhand von Copolymerisationsdiagrammen dargestellt. Ergänzend zu den aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen der Polymere stammenden Daten sind die nach einem Markov-Modell 1. Ordnung berechneten Einbauraten mit angegeben.

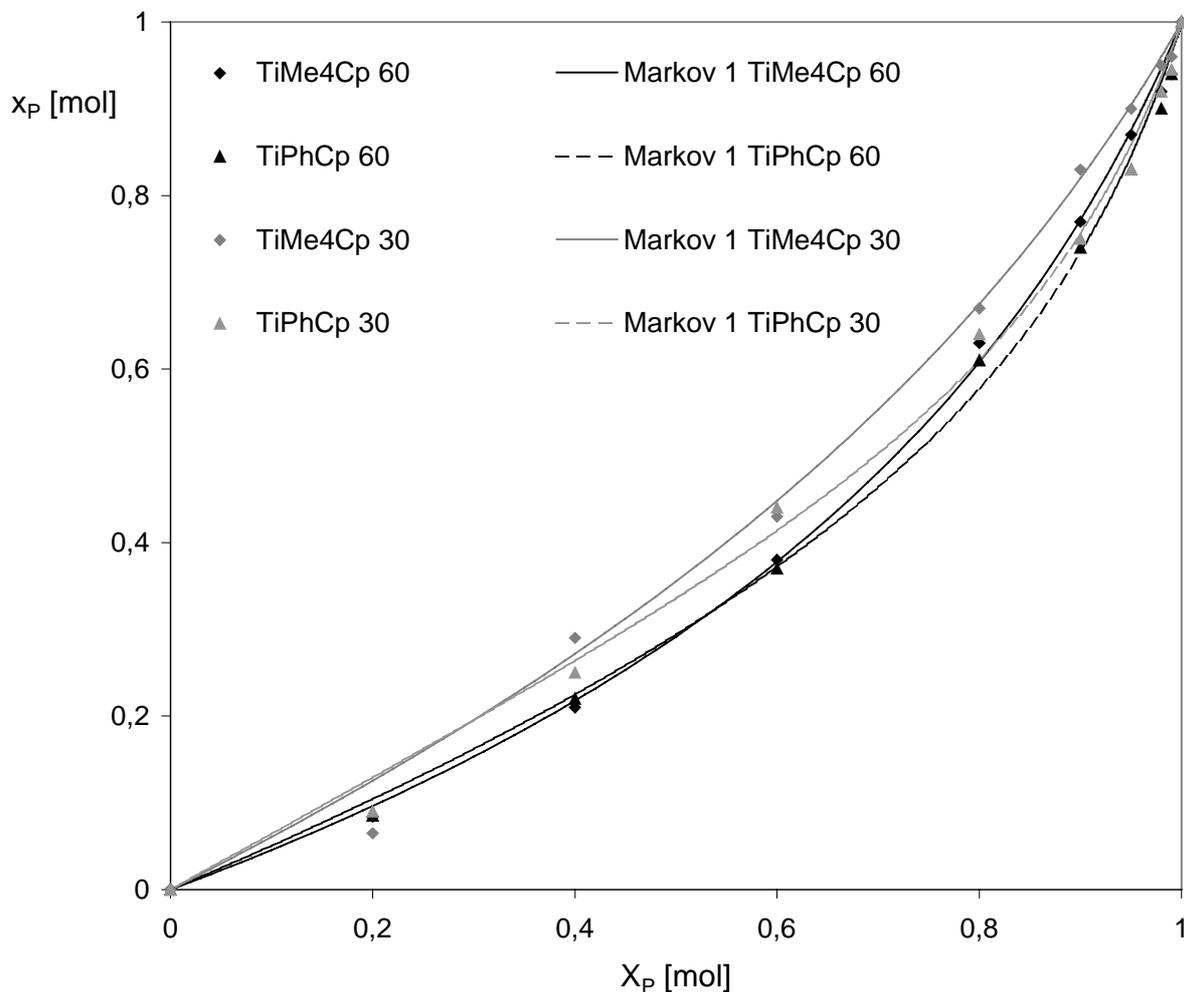


Abbildung 9.2.1-1: Copolymerisationsverhalten der Cyclopentadienylamido-Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$ , Vergleich der experimentell bestimmten Einbauraten mit dem Markov-Modell 1. Ordnung,  $T_P = 30$  und  $60\text{ °C}$

Es zeigt sich in der Abbildung 9.2.1-1, daß die erniedrigte Polymerisationstemperatur von  $T_P=30\text{ °C}$  insgesamt zu einem im Durchschnitt um etwa 2-4 mol-% besseren Comonomer-Einbau führt, als es bei  $T_P=60\text{ °C}$  der Fall ist.

Zu erkennen ist ferner, daß der erhöhte Einbau an Propen, den der Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  bei  $T_P=60\text{ °C}$  gegenüber dem  $\text{TiPhCp}$  erreicht, auch bei  $T_P=30\text{ °C}$  erzielt wird. Ebenso wie bei der höheren Polymerisationstemperatur ist der Comonomer-Gehalt der Polymere, die mit der tetramethyl-substituierten Verbindung hergestellt wurden, auch bei  $T_P=30\text{ °C}$  gerade im Bereich mittlerer Einbauraten um einige mol-Prozent höher als bei Verwendung der phenyl-substituierten Verbindung.

Die Tatsache, daß Freidanck in seinen Untersuchungen gefunden hat, daß mit dem Katalysator  $\text{TiPhCp}$  bei  $T_P=30\text{ °C}$  ein besserer Einbau an 1-Octen erfolgt als im Fall von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ , ist somit nicht auf Temperatureffekte zurückzuführen, sondern wird maßgeblich von der Größe des Monomers beeinflusst.

In der nachstehenden Tabelle sind für beide Katalysatoren und Polymerisationstemperaturen die anhand des Markov Modells 1.Ordnung bestimmten Copolymerisationsparameter vergleichend dargestellt.

Tabelle 9.2.1-1: Vergleich der Copolymerisationsparameter, die sich für die Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  bei den Polymerisationstemperaturen von  $T_P=30\text{ °C}$  und  $T_P=60\text{ °C}$  in der Ethen/Propen-Copolymerisation ergeben

<b>Katalysator</b>	<b><math>T_P</math></b>	<b><math>r_E</math></b>	<b><math>r_P</math></b>	<b><math>r_E \cdot r_P</math></b>
$\text{TiMe}_4\text{Cp}$	30	1,71	0,49	0,84
$\text{TiMe}_4\text{Cp}$	60	2,31	0,64	0,84
$\text{TiPhCp}$	30	1,56	0,29	0,45
$\text{TiPhCp}$	60	2,04	0,27	0,54

Betrachtet man die in Tabelle 9.2.1-1 angegebenen Werte für die Copolymerisationsparameter, so zeigt sich, daß beide Katalysatoren auch bei  $T_P = 30\text{ °C}$  relativ kleine Copolymerisationsparameter aufweisen. Dies bestätigt erneut ihre Fähigkeit,  $\alpha$ -Olefine besonders gut mit Ethen copolymerisieren. Es ergibt sich, daß die phenyl-substituierte Verbindung gegenüber der tetramethyl-substituierten Verbindung einen kleineren Wert für den  $r_E$ -Parameter aufweist, Ethen also etwas langsamer eingebaut wird. Es wäre daher zu erwarten, daß das auch zu einem höheren Einbau an Comonomer führt. Jedoch ist der  $r_P$ -Parameter bei Verwendung des Katalysators TiPhCp deutlich kleiner als bei dem Katalysator TiMe<sub>4</sub>Cp, was den in Abbildung 9.2.1-1 graphisch dargestellten, leicht verminderten Propen-Einbau der Phenyl-Verbindung erklärt. Das Produkt der beiden Copolymerisationsparameter, das Auskunft über die Verteilung des Comonomers im Polymer und somit über den Charakter der Copolymerisation gibt, ist bei beiden Katalysatoren mit Werten von 0,84 und 0,45 kleiner als eins, und die jeweiligen Produkte der Parameter sind daher ungleich null. Auch in diesem Fall handelt es sich um eine statistische Verteilung der Monomere Ethen und Propen im Copolymer mit Tendenzen zur Ausbildung alternierender Strukturen. Die Copolymerisationsversuche bei beiden Polymerisationstemperaturen ergeben somit, daß im Fall der hier untersuchten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren der Charakter der Copolymerisation nicht sehr wesentlich von der Veränderung der Polymerisationstemperatur beeinflußt wird. Bei Verwendung des Katalysators TiMe<sub>4</sub>Cp in Kombination mit MAO in der Ethen/Propen-Copolymerisation ändert sich das Produkt der Copolymerisationsparameter mit steigender Polymerisationstemperatur gar nicht und bei Verwendung von TiPhCp nur sehr unwesentlich. Bei beiden Katalysatoren vergrößert sich mit steigender Polymerisationstemperatur der  $r_E$ -Wert, während sich der  $r_P$ -Wert verkleinert. Erwartungsgemäß wird mit zunehmender Reaktionstemperatur die Insertion des kleineren Monomers gegenüber Propen begünstigt.

Ein Vergleich der Einbauraten bei den Polymerisationstemperaturen von  $T_P = 30\text{ °C}$  und  $T_P = 60\text{ °C}$  ergibt, daß die erhöhte Polymerisationstemperatur bei gleichem Reaktionsansatz durchschnittlich zu einem um ca. 2-4 mol-% niedrigeren Propen-Einbau führt.

### 9.2.2 Methylensequenzlängen

Die beiden nachstehenden Abbildungen zeigen die Methylensequenzlängenverteilungen der Copolymere, die bei  $T_P = 30\text{ °C}$  unter Verwendung der beiden Cyclopentadienyl-Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  in Kombination mit MAO hergestellt wurden in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer.

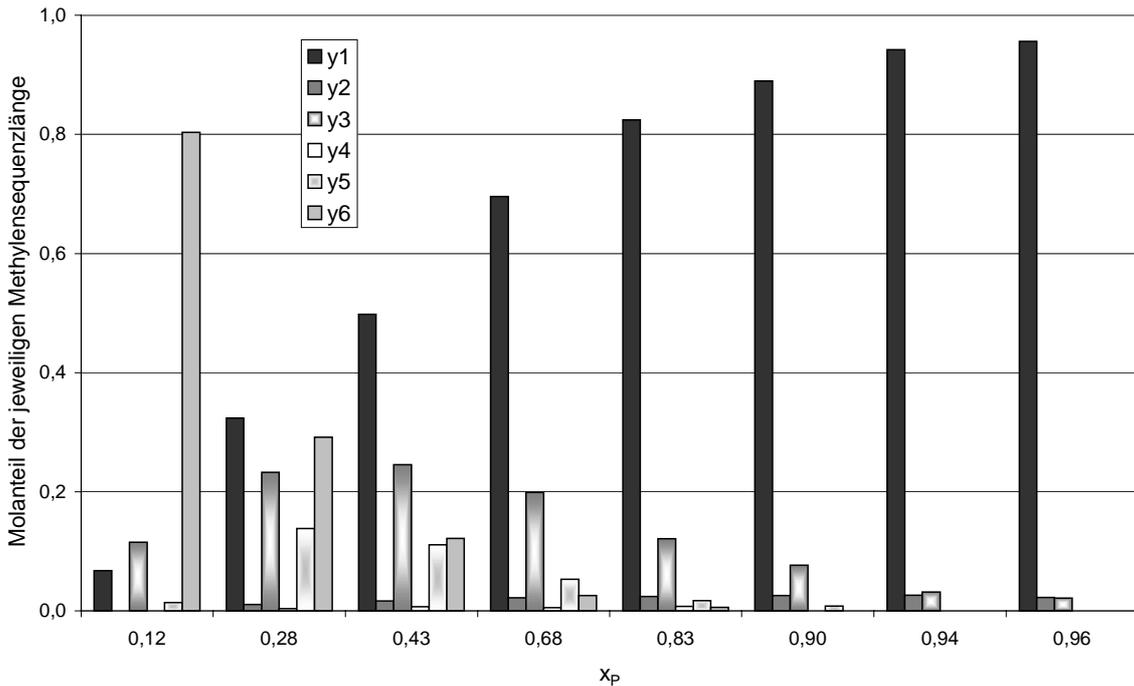


Abbildung 9.2.2-1: Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem:  $\text{TiMe}_4\text{Cp}/\text{MAO}$ ,  $T_P = 30\text{ °C}$

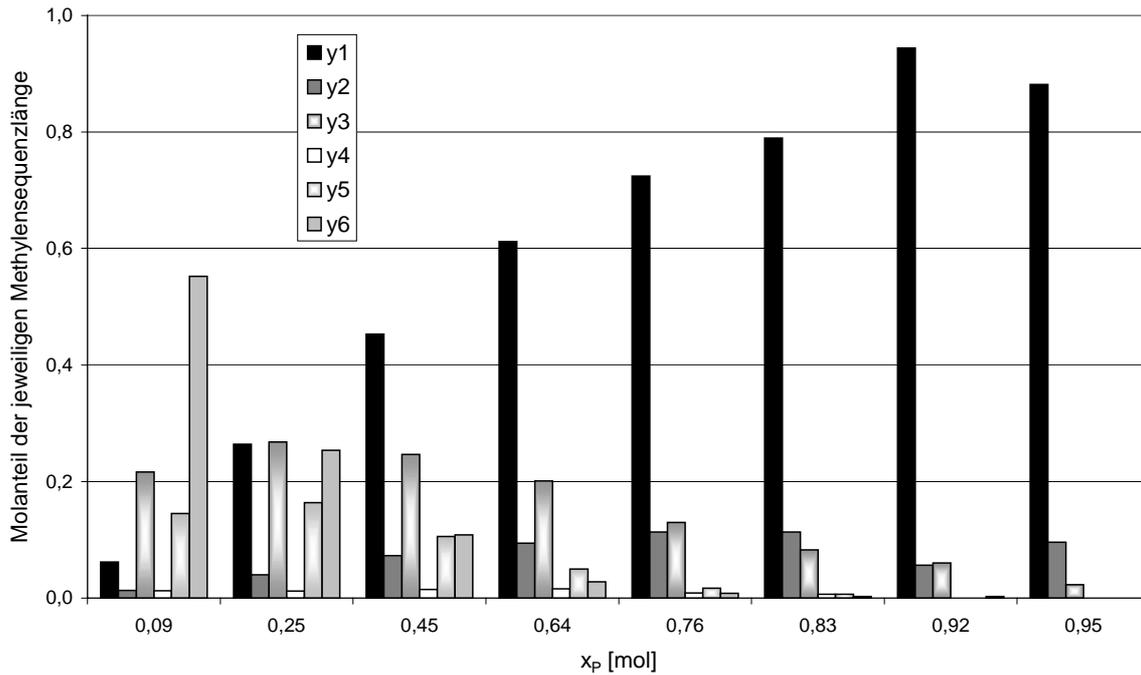


Abbildung 9.2.2-2: Methylsequenzzlängenverteilung der Copolymere in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer, Katalysatorsystem: TiPhCp/MAO,  $T_p = 30\text{ °C}$

Bei der Betrachtung der Methylsequenzzlängenverteilungen der Copolymere beobachtet man für beide Katalysatoren mit zunehmendem Propen-Gehalt im Polymer einen ähnlichen Anstieg von  $y_1$  und im Gegenzug eine Abnahme von  $y_6$ . Das Ansteigen der  $y_1$ -Anteile verdeutlicht, daß stetig größere Bereiche von head-to-tail-Verknüpfungen entstehen, Propen-Blöcke, die durch regioreguläre Propen-Insertionen ausgebildet werden. In Bezug auf die Ausbildung von head-to-tail-Verknüpfungen zeigt sich, daß die tetramethyl-substituierte Verbindung aufgrund der geringeren Anzahl an Regiofehlern zu einem etwas höheren Anteil an  $y_1$  führt.

Mit der Zunahme an Propen im Copolymer geht dann der Anteil der längeren Methylsequenzen ( $y_6$ ) zurück, da die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Ethen-Blöcken verringert wird.

Es zeigt sich, daß der TiPhCp-Katalysator schon bei sehr geringen Einbauraten ( $< 10\text{ mol-}\%$ ) Methylsequenzzlängen von 2 und 4 erzeugt und die Copolymere somit regioirregulär insertiertes Propen aufweisen. Dieses findet man im Fall von TiMe<sub>4</sub>Cp erst bei Propen-Einbauraten von über  $20\text{ mol-}\%$ .

Die geradzahligen MSL nehmen mit steigendem Propen-Anteil zu; ab  $x_p \sim 0,85$  findet man jedoch keine  $y_4$  mehr, somit keine Struktur, bei der sich zwischen einer head-to-head-

Verknüpfung zwei Ethen-Einheiten befinden. Mit zunehmendem Propen-Gehalt im Copolymer nimmt daher in Form der Methylensequenzlänge 2 der Anteil der Strukturen zu, bei denen die folgende Anordnung der beiden Monomere vorliegt: -1,2-Propen-Ethen-2,1-Propen-.

Bezüglich des Anteils der alternierenden Strukturen ( $y_3$ ) ergeben sich für beide Katalysatoren recht ähnliche Ergebnisse. Bis zu einer Einbaurate von ca 45 mol-% steigt in beiden Fällen der Anteil an alternierenden Strukturen auf bis zu 27 % und somit auf ähnliche Werte wie bei der höheren Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60$  °C. Bei Propen-Gehalten von über 50 mol-% ist dann wieder ein deutlicher Rückgang des alternierenden Anteils im Copolymer zu erkennen. Bei Einbauraten von über 90 mol-% findet man weder bei  $TiMe_4Cp$  noch bei  $TiPhCp$   $y_5$ , d.h. zwei aufeinanderfolgende Ethen-Insertionen, die von regioregulären Propen-Insertionen umgeben sind. Vergleicht man die Methylensequenzlängenverteilungen, die bei  $T_P = 30$  °C erhalten werden, mit denen von  $T_P = 60$  °C, so zeigt sich, daß sich die Polymerisationstemperatur kaum auf die MSL-Verteilung der erhaltenen Copolymere auswirkt. Insgesamt unterscheiden sich die beiden Katalystoren  $TiMe_4Cp$  und  $TiPhCp$  unter den gewählten Copolymerisationsbedingungen auch bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30$  °C bezüglich der Mikrostruktur der Ethen/Propen-Copolymere im wesentlichen in der unterschiedlichen Tendenz zur Bildung von Regiofehlern.

Die Abbildung 9.2.2-3 zeigt exemplarisch an zwei Copolymeren, die beide ca. 44 mol-% Propen enthalten, wie sich die Methylensequenzlängenverteilungen von Polymeren, die mit den beiden Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  hergestellt wurden, unterscheiden.

Insgesamt ergibt sich in beiden Fällen eine recht ähnliche Methylensequenzlängenverteilung im Bereich der ungeradzahligigen Methylensequenzen. Deutliche Unterschiede sieht man dagegen im Fall der geradzahligigen. Bei Verwendung des Katalysators  $\text{TiPhCp}$  sind die Methylensequenzlängen, die auf Regiofehler des Propens hindeuten, deutlich stärker vorhanden. So tritt  $y_2$  im Copolymer, das mit der phenyl-substituierten Verbindung hergestellt wurde, etwa viermal häufiger auf als bei  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ , und auch die  $y_4$ -Einheit ist doppelt so oft im Copolymer vorhanden. In diesem direkten Vergleich der MSL beider Cyclopentadienylamido-Katalysatoren zeigt sich deutlich die größere Tendenz des  $\text{TiPhCp}$ -Katalysators zu regioirregulären Propen-Insertionen.

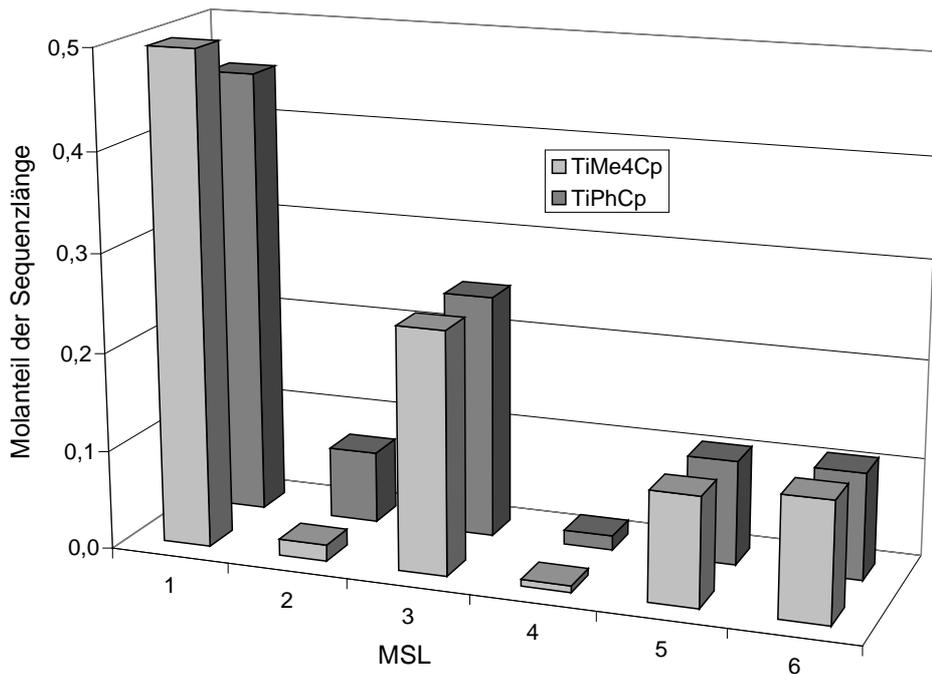


Abbildung 9.2.2-3: Vergleich der Methylensequenzlängenverteilung der Copolymere mit einem Propen-Gehalt im Polymer von ca. 44 mol-%, die mit  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  bei  $T_p = 30^\circ\text{C}$  hergestellt wurden

In den nachfolgenden beiden Abbildungen ist dargestellt, wie sich die Polymerisationstemperatur auf die durchschnittlichen Methylensequenzlängen  $n_1$  und  $n_{2+}$  im Fall der Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  auswirkt.

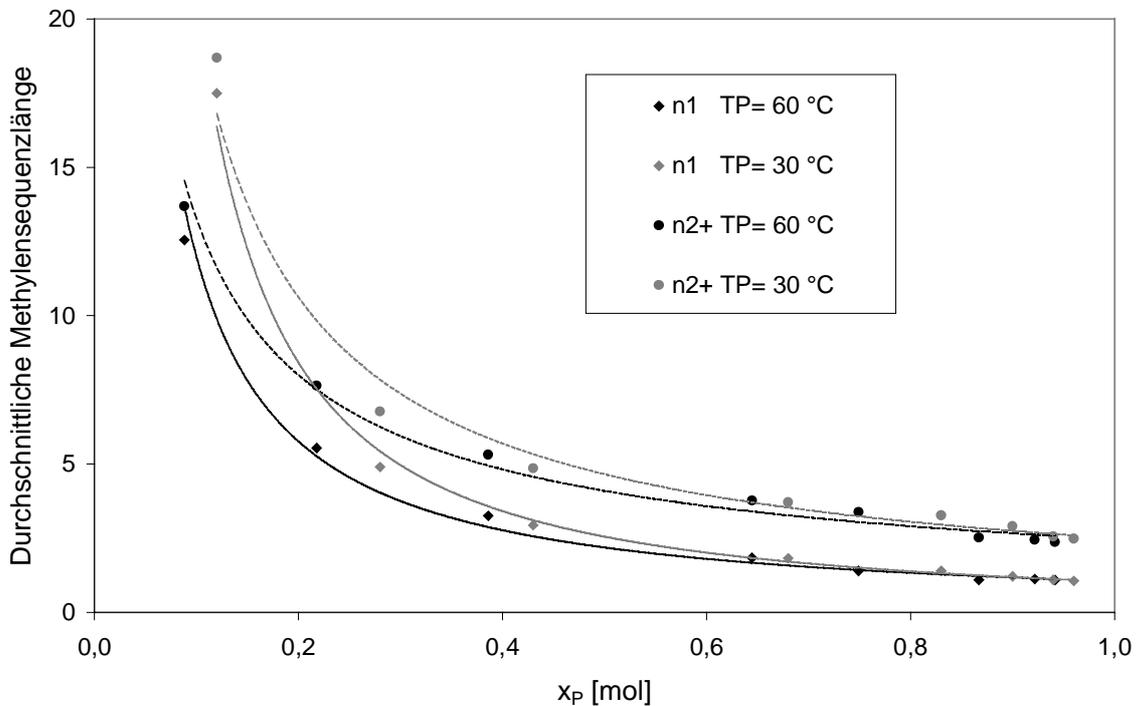


Abbildung 9.2.2-4: Durchschnittliche Methylensequenzlängen  $n_1$  und  $n_{2+}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer und der Polymerisationstemperatur, Katalysatorsystem:  $\text{TiMe}_4\text{Cp}/\text{MAO}$

Ein Vergleich der Methylensequenzlängen der Copolymere, die bei beiden Polymerisationstemperaturen mit dem Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  hergestellt wurden, zeigt, daß die Polymerisationstemperatur keinen wesentlichen Einfluß auf die durchschnittliche Methylensequenzlänge hat. Bei vergleichbaren Einbauraten findet man für  $T_P=30$  und  $60$  °C sehr ähnliche Werte für  $n_1$  und  $n_{2+}$ . Auch die Veränderung der längeren Methylensequenzen von  $n_{2+}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer verhält sich in beiden Fällen nahezu gleich. Lediglich bei kleineren Einbauraten bis 20 mol-% findet man bei  $T_P=30$  °C Ketten mit einer größerer Anzahl aufeinanderfolgender Methylen-Kohlenstoffatome. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß bei  $T_P=60$  °C schon bei kleineren Propen-Gehalten im Ansatz verstärkt Regiofehler auftreten, die zu unregelmäßigeren Strukturen führen.

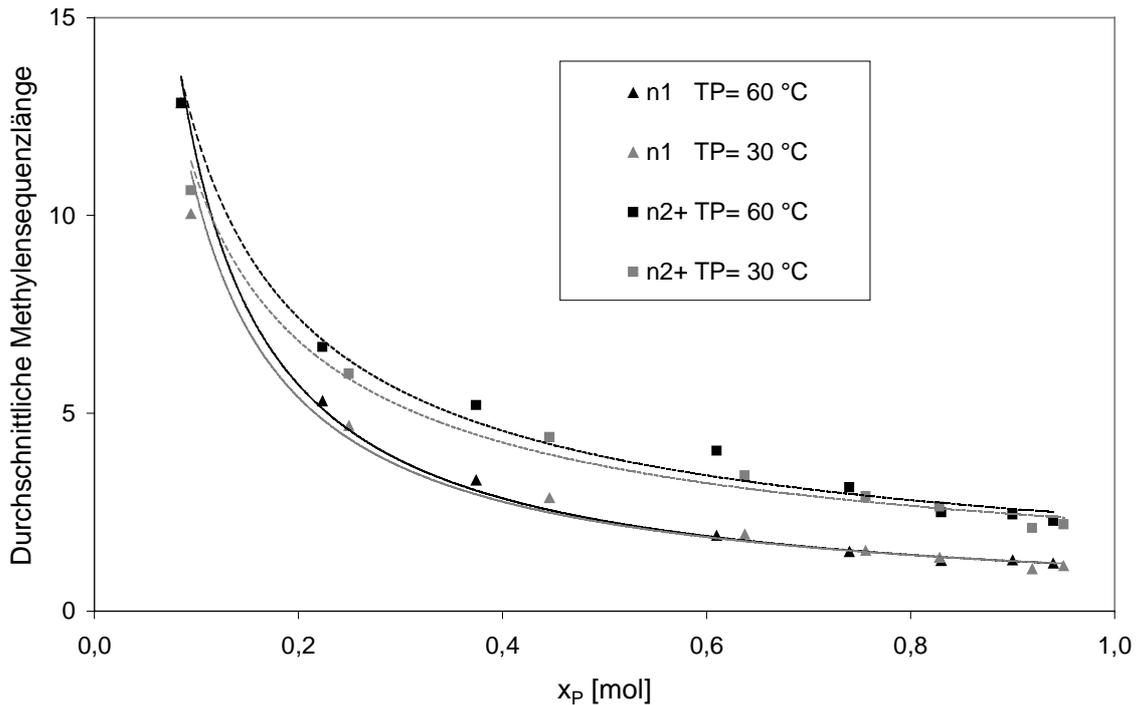


Abbildung 9.2.2-5: Durchschnittliche Methylensequenzlängen  $n_1$  und  $n_{2+}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer und der Polymerisationstemperatur, verwendetes Katalysatorsystem: TiPhCp/MAO

Für den Katalysator TiPhCp ergibt sich in Bezug auf die durchschnittlichen Methylensequenzlängen ein ähnliches Bild wie für TiMe<sub>4</sub>Cp. Auch hier ist kaum ein Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Abfolge von Methylen-Einheiten zu erkennen. Insgesamt liegen die Werte für  $n_1$  und  $n_{2+}$  für beide Polymerisationstemperaturen im Fall der phenyl-substituierten Verbindung etwas dichter beieinander als im Fall der tetramethyl-substituierten Verbindung. Ein Vergleich der zugehörigen Werte ähnlicher Einbauraten zeigt, daß der Katalysator mit dem Phenyl-Substituenten zu etwas kürzeren durchschnittlichen Methylensequenzen im Copolymer führt. Diese Ergebnisse lassen sich damit erklären, daß die Verbindung TiPhCp eine deutlich größere Tendenz zu Fehlinsertionen hat. Die vergleichbaren Werte für  $n_1$  und  $n_{2+}$  für beide Polymerisationstemperaturen sind dadurch zu begründen, daß im Vergleich zum TiMe<sub>4</sub>Cp, bei dem die Erhöhung der Polymerisationstemperatur teilweise zu einer Verdopplung der Regiofehler führt, bei Verwendung von TiPhCp zur höheren Polymerisationstemperatur hin nur ein leichter Anstieg der Fehlinsertionen zu beobachten ist.

### 9.2.3 Regiospezifität

In den nachstehenden Abbildungen 9.2.3-1 und 9.2.3-2 ist für die Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  für die beiden Katalysatoren der Anteil der invertierten Propen-Einheiten im Copolymer in Abhängigkeit der Einbaurrate dargestellt.

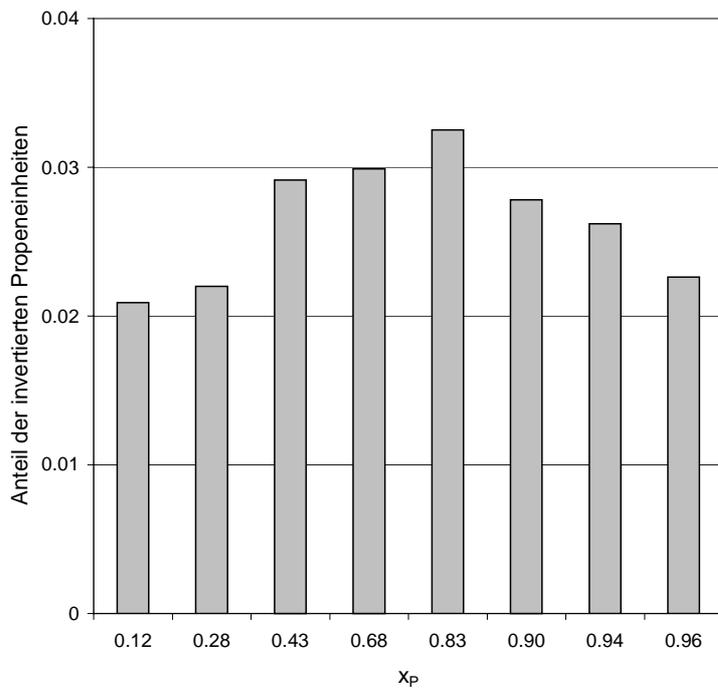


Abbildung 9.2.3-1: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{TiMe}_4\text{Cp/MAO}$  bei  $T_P = 30\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

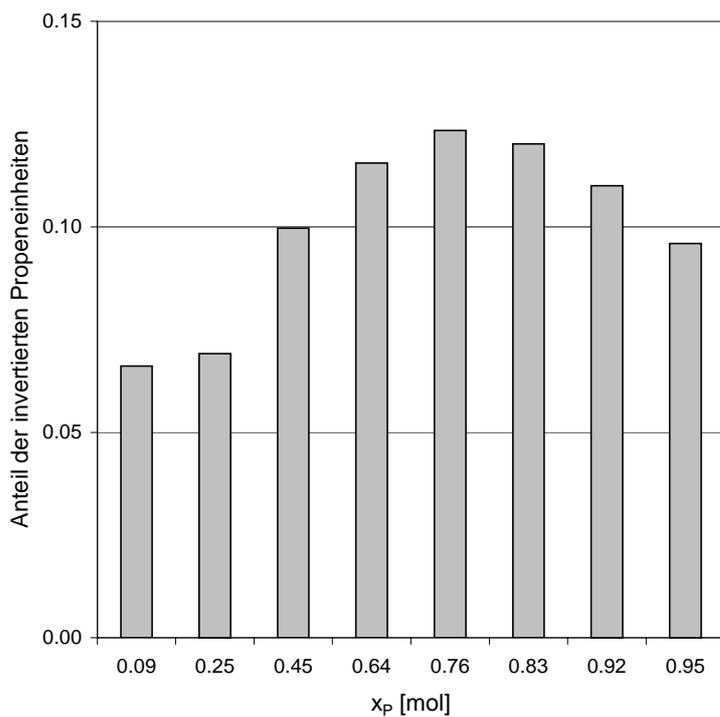


Abbildung 9.2.3-2: Molarer Anteil der invertierten Propen-Einheiten in den Ethen/Propen-Copolymeren bei Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{TiPhCp/MAO}$  bei  $T_P = 30\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer

Betrachtet man den Anteil der invertierten Propen-Einheiten im Copolymer, so zeigt sich, daß dieser sich auch bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  zunächst mit steigendem Propen-Gehalt im Polymer erhöht und nach Erreichen eines Maximums wieder fällt. Im Fall des TiPhCp ist auch bei dieser Polymerisationstemperatur verglichen mit TiMe<sub>4</sub>Cp die Tendenz zur Fehlinsertion wesentlich höher. Während bei vergleichbarer Einbaurate die tetramethylsubstituierte Verbindung zu Copolymeren führt, die zu maximal 4 % aus invertierten Propen-Einheiten bestehen, weisen die Copolymere im Fall des phenyl-substituierten Katalysators bis zu 13 % regioinvertiertes Propen auf.

Vergleicht man die Werte mit den Ergebnissen der Polymerisationen bei  $T_P = 60\text{ °C}$ , so ist mit Absinken der Reaktionstemperatur auch eine Abnahme der Regiofehler zu beobachten. Diese Abnahme ist jedoch für die beiden untersuchten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt. Während bei Verwendung von TiMe<sub>4</sub>Cp der Unterschied bei vergleichbarer Einbaurate bis zu 90 % ausmacht, so ist er im Fall der phenyl-substituierten Verbindung deutlich geringer. Die Polymerisationstemperatur hat jedoch einen erheblichen Einfluß darauf, bei welchem Propen-Gehalt im Polymer der maximale Inversionsanteil auftritt. Bei  $T_P = 60\text{ °C}$  wird dieses Maximum im Fall beider Katalysatoren bei einer Propen-Einbaurate von ca. 60 mol-% erreicht, bei  $T_P = 30\text{ °C}$  liegt dieses Maximum für beide Systeme mit einem Wert um 80 mol-% deutlich höher.

Darüber hinaus fällt auf, daß der Rückgang der Inversionen, der sich an das Erreichen des Maximums anschließt, bei der niedrigeren Polymerisationstemperatur viel ausgeprägter ist.

Aus dem Anteil der Regiofehler im Copolymer ist daher auch zu erkennen, daß das Comonomer bei tieferen Polymerisationstemperaturen besser eingebaut wird und die kinetisch gehemmten regioirregulären Insertionen durch eine höhere Polymerisationstemperatur begünstigt werden.

Die Tatsache, daß man auch bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  unter Verwendung sowohl des tetramethyl- als auch des phenyl-substituierten Katalysators gerade im Bereich mittlerer Einbauraten teilweise erhebliche Mengen an Regiofehlern in den Polymeren findet, erklärt auch, warum die Katalysatoren insgesamt keine so ausgeprägte Tendenz zur Blockbildung aufweisen, da nach einer kinetisch ungünstigen 2,1- Insertion des Propens stets eine Ethen-Insertion folgt und die 2,1-Insertion aus sterischen Gründen nur an eine Ethen-terminierte Polymerkette anknüpfen kann.

### 9.3 Aktivitäten

Die Abbildung 9.3-1 zeigt die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren bei dem gewählten Copolymerisationsansatz von  $X_E/X_P$ : 0,4/0,6 und einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30$  °C. Im Vergleich zu den analogen Versuchen, die bei  $T_P = 60$  °C durchgeführt wurden, liegen die Aktivitäten in diesem Fall bei gleichem Reaktionsansatz für alle Katalysatoren sehr viel niedriger. Bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60$  °C werden teilweise bis zu 20-fach höhere Aktivitäten erzielt (TiMe<sub>4</sub>Cp), während bei anderen Katalysatoren der aktivitätssteigernde Einfluß der Polymerisationstemperatur mit nur einer Aktivitätsverdoppelung (Ti<sup>tert</sup>BuCp) geringer ausfällt. Die unterschiedliche Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren führt dazu, daß bei  $T_P = 30$  °C die Copolymerisationsaktivität der beiden Verbindungen TiMe<sub>4</sub>Cp und Ti<sup>tert</sup>BuCp nahezu gleich ist, während sie bei  $T_P = 60$  °C um ein Vielfaches auseinanderliegen. Insgesamt zeigt sich aber, daß die Reihenfolge, in der die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei  $T_P = 30$  °C abnehmen, der bei der erhöhten Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60$  °C entspricht.

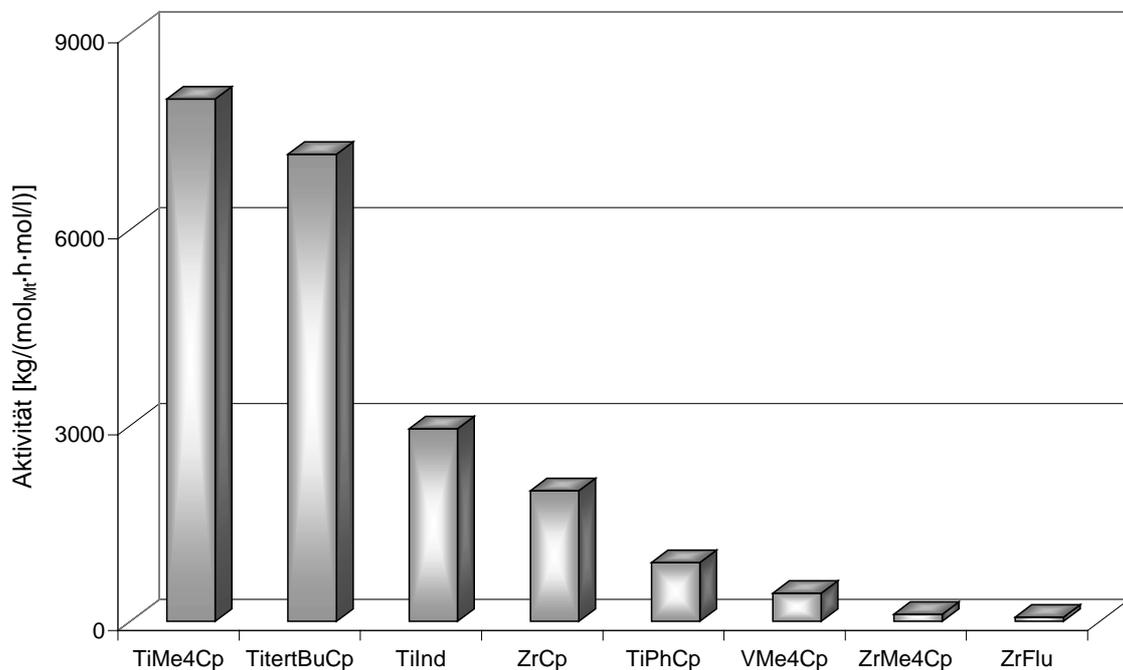


Abbildung 9.3-1: Vergleich der Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation bei einem Ansatzverhältnis von  $X_E/X_P$ : 0,4/0,6 in Abhängigkeit des Katalysators,  $T_P = 30$  °C

Die Abbildung 9.3-2 zeigt den Vergleich der Aktivitäten der beiden Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  bei  $T_p = 30\text{ °C}$  in der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer. Die Aktivität, die bei Verwendung von  $\text{TiPhCp}$  zu erreichen ist, beträgt etwa ein Fünftel derer bei Einsatz von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$ . Während die Werte für die Aktivität im letzteren Fall durch einen positiven Comonomer-Effekt auf bis zu 12000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$  steigen, liegt die maximale Aktivität, die die phenyl-substituierte Verbindung erreicht, bei ca. 2000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$ . Das Aktivitätsplateau durchlaufen beide Verbindungen jedoch bei recht ähnlichen Propen-Gehalten im Polymer, anschließend nimmt in beiden Fällen mit zunehmendem Propen-Gehalt im Ansatz die Aktivität ab.

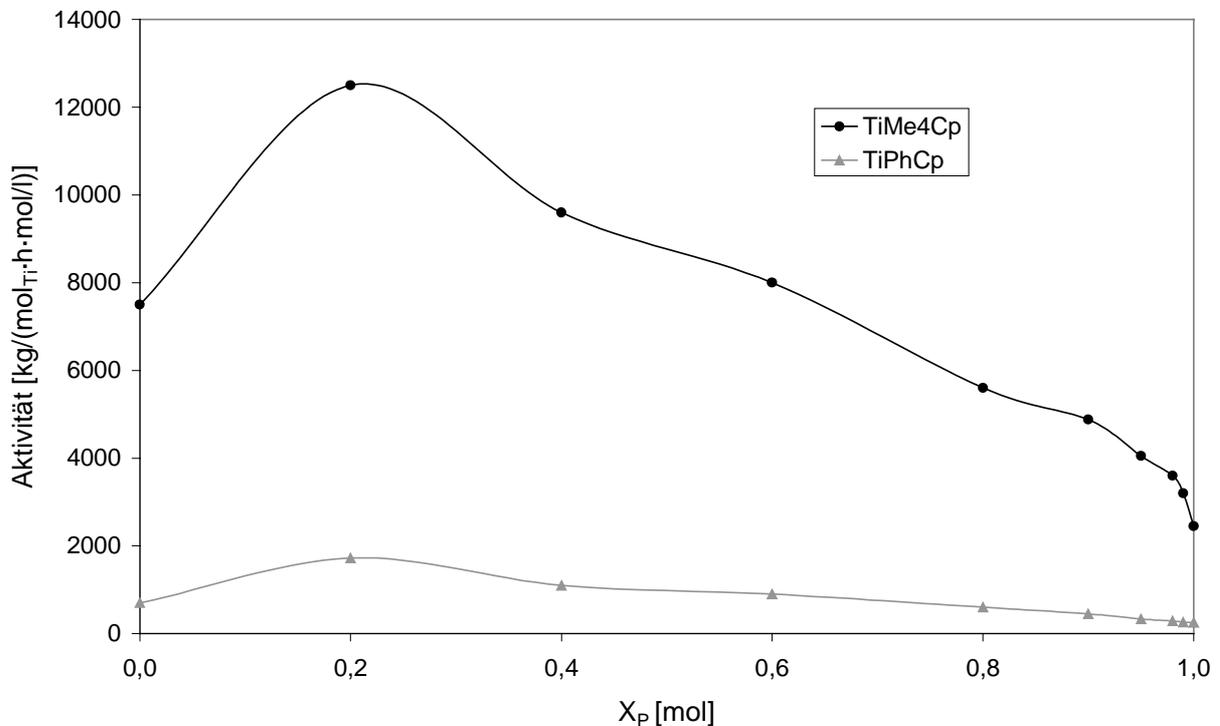


Abbildung 9.3-2: Vergleich der Aktivitäten der Katalysatoren  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  und  $\text{TiPhCp}$  in der Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_p = 30\text{ °C}$

## 9.4 Thermische Eigenschaften

Die Copolymere, die bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  hergestellt wurden, sind ebenfalls differentialkalorimetrisch und viskosimetrisch vermessen worden. Die nachstehende Abbildung 9.4-1 zeigt zunächst die thermischen Eigenschaften der Copolymere.

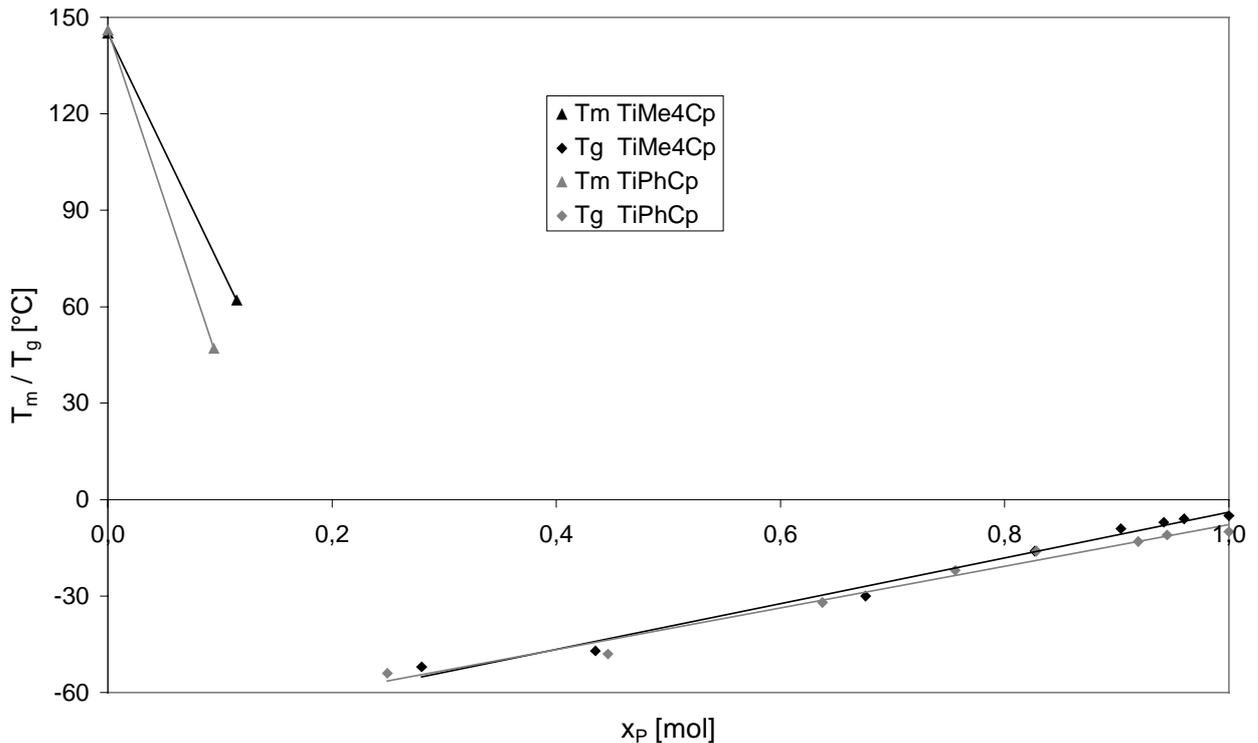


Abbildung 9.4-1: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators und des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_P = 30\text{ °C}$

Die Abbildung 9.4-1 zeigt, daß die beiden Cyclopentadienylamido-Katalysatoren bei vergleichbaren Einbauraten zu ähnlichen Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen der Polymere führen. Ab etwa 20 mol-% Propen im Polymer sind die Copolymere amorph und weisen bis zu einem Propen-Einbau von ca. 50 mol-% Glasübergänge von über  $-50\text{ °C}$  auf, die dann entsprechend mit zunehmendem Propen-Gehalt im Polymer in Richtung des Propen-Homopolymers ansteigen. Insgesamt liegen die Glasübergangstemperaturen bei vergleichbarem Einbau im Fall von  $T_P = 30\text{ °C}$  etwas tiefer als im Fall von  $T_P = 60\text{ °C}$ .

## 9.5 Molmassen

Die Abbildung 9.5-1 zeigt die viskosimetrisch bestimmten Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere, die bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ °C}$  mit den Katalysatoren TiPhCp und TiMe<sub>4</sub>Cp in Kombination mit MAO hergestellt wurden.

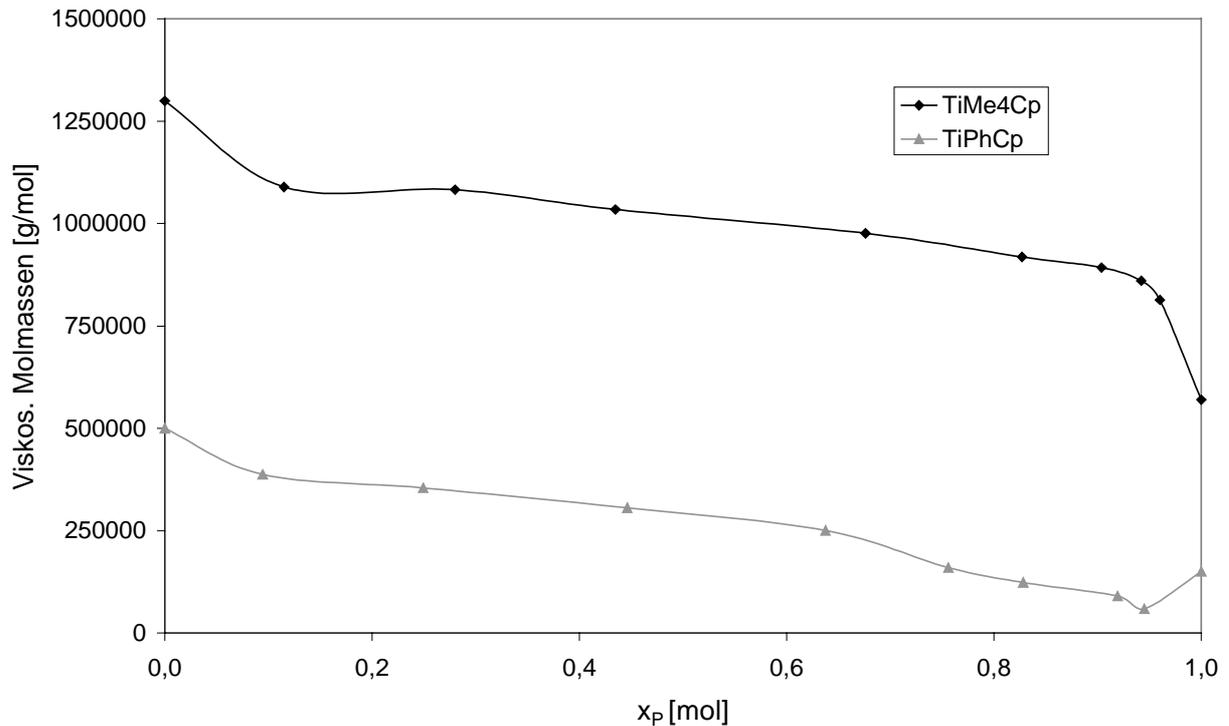


Abbildung 9.5-1: Viskosimetrisch bestimmte Molmassen der Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators und des Propen-Gehaltes im Polymer,  $T_p = 30\text{ °C}$

Abbildung 9.5-1 ist zu entnehmen, daß auch bei der Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ °C}$  die Molmassen der Copolymere, die unter Verwendung von TiPhCp hergestellt wurden, deutlich kleiner sind als die aus den analogen Versuchen mit TiMe<sub>4</sub>Cp. Die Molmassen der Copolymere der phenyl-substituierten Verbindung weisen jedoch fast über den gesamten Bereich Werte von über 250000 g/mol auf und fallen erst bei Propen-Einbauraten von ca. 80 mol-% unter diesen Wert. Der Katalysator TiMe<sub>4</sub>Cp produziert in diesem Bereich hingegen Polymere mit Molmassen von ca. 1 Mio g/mol.

## 10 Oligomerisationsversuche mit dem Katalysatorsystem



### 10.1 Allgemeines

Bei den Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten des Katalysatorsystems  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  in der Ethen/Propen-Copolymerisation hat sich gezeigt, daß die Cyclopentadienylamidoverbindung Propen nur sehr schlecht in die Ethen-Kette einbaut. Darüberhinaus treten bei höheren Polymerisationstemperaturen (ab  $T_P = 60\text{ °C}$ ) und hohen Propen-Gehalten im Ansatz ( $X_P > 0,9$ ) verstärkt Kettenabbrüche auf, so daß nur noch oligomere Produkte erhalten werden.

Dieser constrained geometry-Katalysator gehört damit zu einer Reihe von Verbindungen, überwiegend auf Zirkonocen-Basis, die in der Lage sind, Ethen und  $\alpha$ -Olefine zu oligomerisieren. Der Einsatz verschiedener Biscyclopentadienyl- und Bisindenylzirkonocene in der Oligomerisation von Olefinen ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden<sup>148,149,150,151,152,153,154</sup>.

Untersuchungen von Soga *et al*<sup>155</sup> haben gezeigt, daß mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  hergestellte Oligoethene unter Verwendung des Dow-Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  mit Ethen copolymerisiert werden können. Auf diesem Wege ist es möglich, gezielt Langkettenverzweigungen in die Polyethenkette einzubauen. Derartige Langkettenverzweigungen führen, wie einleitend beschrieben, zu einer besseren Prozessierbarkeit und weisen somit deutliche Vorteile in Bezug auf die Verarbeitungseigenschaften auf.

Darüber hinaus haben Shiono *et al*<sup>156</sup> gefunden, daß sich auch mit dem Metallocen  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$  hergestellte Propen-Makromonomere sowohl mit Ethen als auch mit Propen unter Verwendung von *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenz}[e]\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  copolymerisieren lassen.

Es wurden daher zunächst verschiedene Oligomere mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellt und untersucht, ob sich diese als Makromonomere für die Copolymerisation mit Ethen eignen.

Die Ergebnisse der Oligomerisationsversuche und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Verwendung der Oligomere werden im Folgenden diskutiert.

## 10.2 Herstellung verschiedener Oligomere

Zu Beginn der Untersuchungen wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um zu bestimmen, welche Polymerisationsbedingungen zu welchen Produkten führen. Da die Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche mit dem Katalysatorsystem ZrCp/MAO gezeigt haben, daß schon bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$  und hohen Propen-Gehalten im Ansatz oligomere Produkte erhalten werden können, wurden zunächst Versuche bei dieser Temperatur durchgeführt. In weiteren Versuchen wurde dann zum einen die Polymerisationstemperatur auf  $T_P = 90\text{ °C}$  erhöht und zum anderen die eingesetzten Monomere variiert. Die nachfolgende Tabelle 9.2-1 zeigt exemplarisch anhand einiger Versuche, wie sich die gewählten Polymerisationsbedingungen auf die Produkteigenschaften auswirken.

Tabelle 10.2-1: Produkteigenschaften der hergestellten Oligomere in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, Katalysatorsystem ZrCp/MAO

$T_P$ [°C]	$t_P$ [min]	$X_E$	$X_P$	$X_O$	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/(mol <sub>Zr</sub> ·h·mol/l)]	$T_m/T_g$ [°C]	$M_\eta$ [g/mol]
60	60	0,01	0,99	-	2,8	250	-77	1700
60	120	0,01	0,99	-	31,4	800	-62	3600
90	45	0,02	0,98	-	4,6	1500	-68	600
90	60	0,02	0,98	-	6,5	1600	-70	850
90	90	0,02	0,98	-	9,6	2100	-63	1400
90	150	0,02	0,98	-	15	2400	85	2500
90	210	0,02	0,98	-	41	5300	130	4000
90	90	-	1	-	1,0	120	-75	800
90	110	0,01	-	0,99	5,5	150	-79	650

Die Tabelle 10.2-1 zeigt, daß sich unter Verwendung des Cyclopentadienylamido-Katalysators ZrCp in Kombination mit MAO über einen weiten Bereich oligomere Produkte herstellen lassen, die in ihren Eigenschaften stark von der Polymerisationstemperatur, den gewählten Monomeren und auch der Menge an hergestelltem Oligomer abhängen.

Da während der Versuche, in denen Ethen und Propen bzw. 1-Octen als Monomere eingesetzt wurden, lediglich Ethen nachdosiert werden konnte, spielt der Umsatz und damit die erzeugte Menge an Polymer eine wesentliche Rolle. Bei langen Reaktionszeiten und großen Ausbeuten findet eine Verarmung an Comonomer im Ansatz statt, so daß ein Ansteigen der Aktivität mit zunehmender Polymerisationszeit zu beobachten ist. Damit einhergehend ändern sich auch die Produkteigenschaften der Polymere, da sich mit zunehmendem Umsatz das Verhältnis von Ethen/ $\alpha$ -Olefin immer mehr in Richtung des Ethens verschiebt. So erklären sich die deutlich höheren Werte für die Aktivitäten, die man sowohl bei  $T_P = 60\text{ °C}$  als auch bei  $T_P = 90\text{ °C}$  bei hohen Umsätzen findet. Vergleicht man die zugehörigen Produkteigenschaften, so zeigt sich, daß erwartungsgemäß die Molmassen mit steigendem Umsatz deutlich zunehmen und auch die Glasübergangstemperaturen ansteigen; teilweise werden sogar niedermolekulare, aber kristalline Strukturen ausgebildet.

In Bezug auf die Aktivität zeigt sich insgesamt, daß bei gleichen Reaktionsansätzen bei  $T_P = 90\text{ °C}$  deutlich höhere Werte erreicht werden als bei  $T_P = 60\text{ °C}$  und daß auch die Wahl der Monomere einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität hat. Diese ist bei Reaktionsansätzen mit hohem Propen- und kleinen Ethen-Gehalten (0,98/0,02) am höchsten, nimmt im Fall des Octens als Comonomer sehr stark ab und ist bei Verwendung von nur Propen als Monomer am niedrigsten. In dem Maße, wie die Werte für die Aktivitäten abnehmen, sinken auch die molaren Massen der Polymere. Bei moderaten Umsätzen mit nur einigen Gramm Ausbeute liegen diese im oligomeren Bereich von 600-1000 g/mol. Gerade in Bezug auf die Molmassen zeigt sich, daß eine Verarmung des Reaktionsansatzes an Comonomer zu einem deutlichen Anstieg führt, so daß diese bei hohen Umsätzen schon im Bereich von einigen tausend g/mol liegen.

Die Oligomere, die Molmassen von unter 2000 g/mol aufweisen, besitzen Glasübergangstemperaturen von bis zu  $-80\text{ °C}$ . Produkte mit Molmassen von 2000-4000 g/mol weisen bereits kristalline Anteile und somit Schmelzpunkte auf.

In der nachfolgenden Abbildung 10.2-1 sind exemplarisch zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Oligomeren, die bei gleichem Reaktionsansatz aber verschiedenen Polymerisationstemperaturen hergestellt wurden, abgebildet.

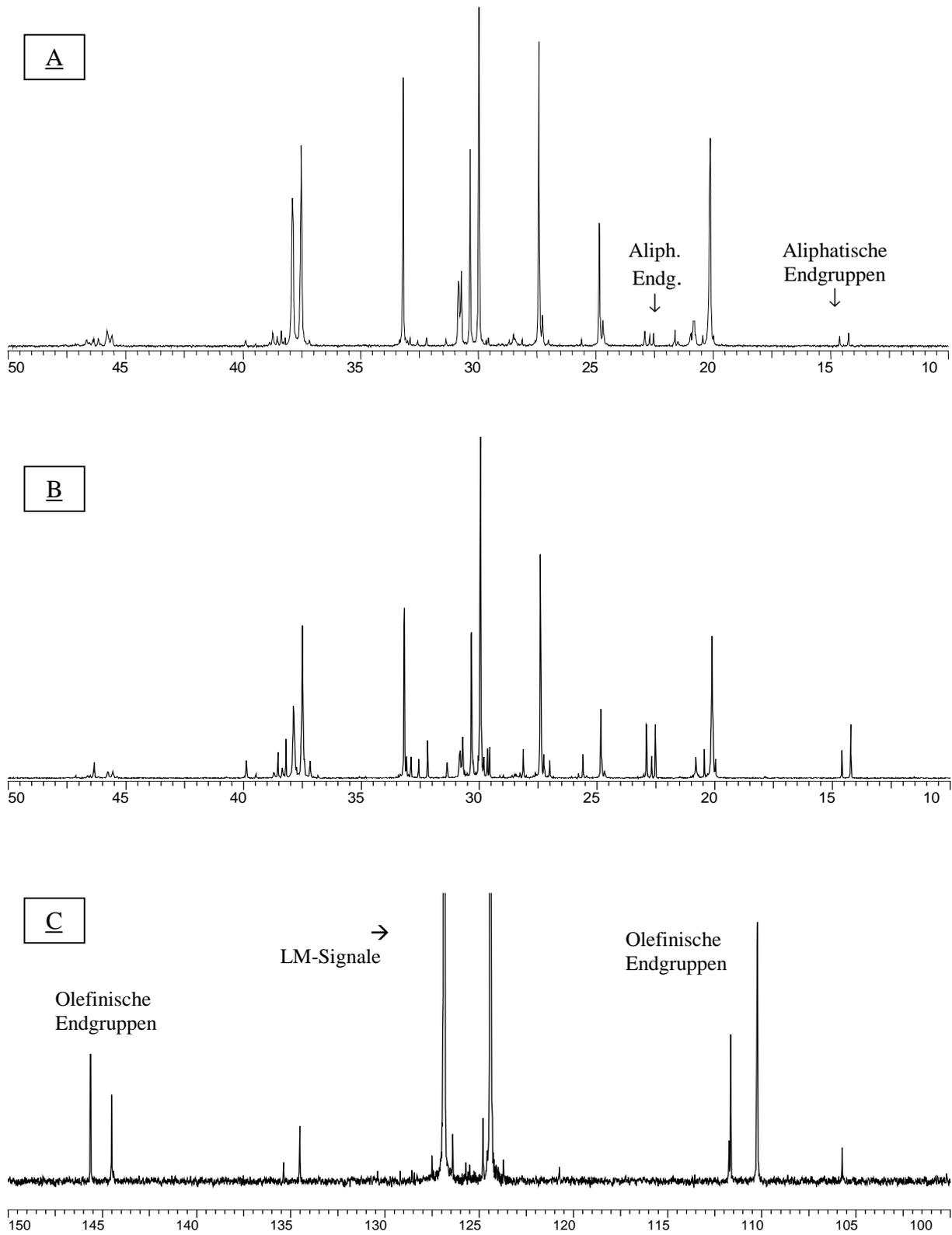


Abbildung 10.2-1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Oligomeren, die mit dem Katalysatorsystem ZrCp/MAO bei einem Copolymerisationsansatz von  $X_E/X_P$  von 0,02/0,98 hergestellt wurden, A:  $T_P = 60\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x_P \sim 30$  mol-%), B und C:  $T_P = 90\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x_P \sim 23$  mol-%)

Den Spektren in Abbildung 10.2-1 ist zu entnehmen, daß man selbst bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$  schon deutliche Signale von verschiedenen Endgruppen detektieren kann. Diese nehmen, wie das Spektrum des Versuches bei  $T_P = 90\text{ °C}$  zeigt, in ihrer Intensität mit steigender Polymerisationstemperatur erheblich zu. Vergleicht man die anhand der Spektren gewonnenen Informationen über die vorhandenen Endgruppen mit der von Randall und Rucker<sup>157</sup> vorgenommenen Zuordnung für mögliche Kettenstrukturen und Endgruppen von Ethen/Propen-Copolymeren, so läßt sich folgendes aussagen:

Sowohl im Bereich der olefinischen als auch der aliphatischen Endgruppen findet man ausschließlich propen- und keine ethen-terminierten Endgruppen. Der Kettenabbruch erfolgt daher immer in Anschluß an eine Propen-Insertion. Die Endgruppen, die im Fall einer Ethen/Propen-Copolymerisation auftreten können, sind nachfolgend abgebildet. Die umrandeten Strukturen stellen die Propen-terminierten Einheiten dar, die infolge von Kettenabbrüchen bei Verwendung des Katalysators ZrCp auftreten.

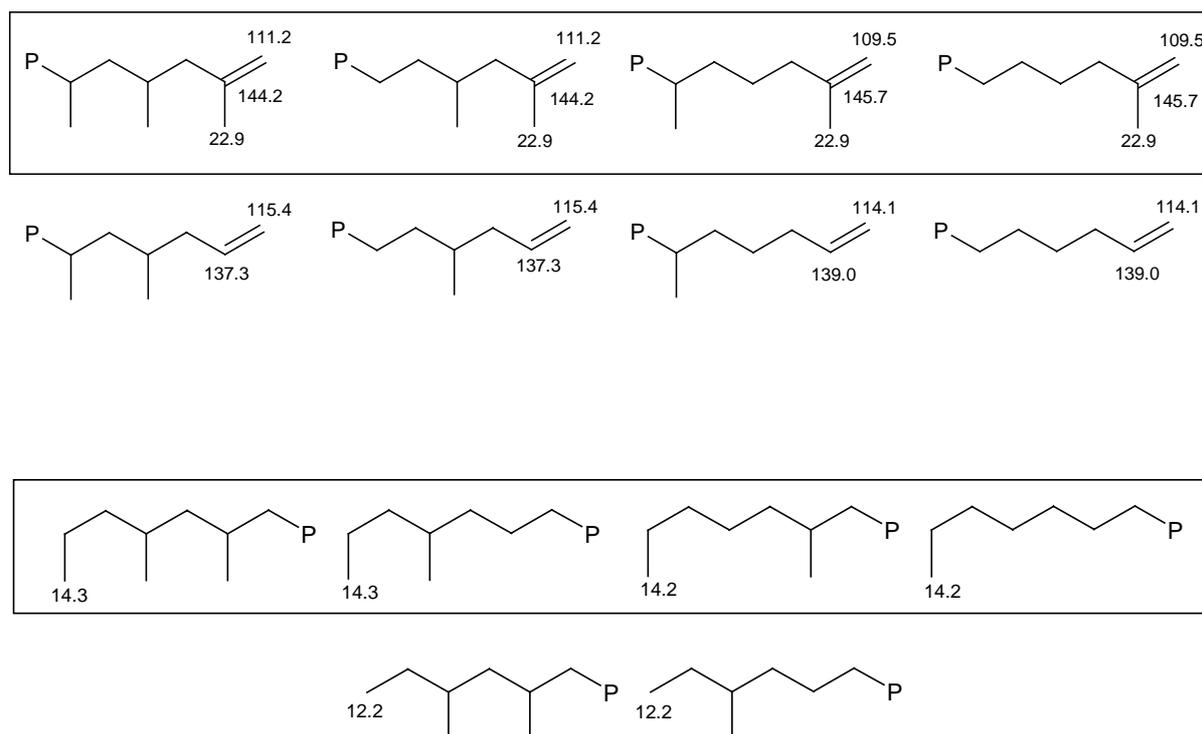


Abbildung 10.2-2: Mögliche olefinische und aliphatische Endgruppen von E/P-Copolymeren

## 10.3 Einsatz der hergestellten Oligomere als Comonomere in der Copolymerisation mit Ethen

Da die vorangegangenen Versuche gezeigt haben, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen bei Verwendung des Katalysatorsystems ZrCp/MAO bei hohen Polymerisationstemperaturen Oligomere herstellen lassen, die olefinische Endgruppen (s. Abbildung 10.2-1) aufweisen, wurde versucht, diese vinyl-terminierten Makromonomere für die Copolymerisation mit Ethen einzusetzen.

### 10.3.1 Verwendung aufgearbeiteter Oligomere

Die in den zuvor beschriebenen Versuchen erhaltenen Oligomere wurden zunächst aus der Polymerisationslösung aufgearbeitet, indem sie über Nacht mit einer Waschlösung aus Wasser, Ethanol und Salzsäure gerührt wurden. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und für ca. zwölf Stunden bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Da die Oligomere als Comonomere erneut in einer Polymerisation eingesetzt werden sollten, wurden sie unter Argonatmosphäre in einen ausgeheizten und ebenfalls mit Argon gespülten Kolben überführt und mit einigen ml trockenem Toluol versehen. Für die Copolymerisation mit Ethen wurde im Reaktor zunächst Toluol, MAO und das Oligomer vorgelegt und die Reaktionslösung dann mit Ethen gesättigt. Überraschenderweise bildete sich bereits während der Sättigungsphase und vor der Zugabe von Katalysator Polymer im Reaktor. Dieses im Vergleich zum Oligomer ausfallende Polymer wurde mit der Zeit stetig mehr und die Ethen-Verbrauchskurve blieb für längere Zeit auf einem nahezu konstanten Niveau. Um auszuschließen, daß dieses Phänomen auf eigenaktives MAO oder andere Ursachen zurückzuführen ist, wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, in denen verschiedene MAO-Chargen, verschiedene Katalysatoren und andere Ansatzverhältnisse verwendet wurden. Diese Untersuchungen sowie diverse Wiederholungsversuche unter Einsatz verschiedener Oligomere führten zu dem Ergebnis, daß nur dann eine Polymerisationsaktivität ohne erneute Katalysatorzugabe erfolgt, wenn im Reaktionsansatz bereits Oligomere anwesend sind. Die Tatsache, daß auch mit Oligomeren,

die unter leicht veränderten Bedingungen hergestellt wurden, stets beim Sättigen der neuen Polymerisationslösung Polymer entstand, läßt folgende Schlußfolgerung zu:

Trotz der wäßrig-sauren Aufarbeitung der Oligomere, der Trocknung und Lagerung ohne Schutzgasatmosphäre muß zumindest ein Teil der aktiven Zentren des Katalysators erhalten bleiben. Dies ist ein Verhalten, das bisher noch von keinem anderen Katalysator beschrieben worden ist; das Beenden der Polymerisation durch Zugabe von Ethanol und die sich anschließende Aufarbeitung führten bislang stets zu einer vollständigen Zerstörung des Katalysators.

Aus diesem Grunde wurde mit dem Katalysatorsystem ZrCp/MAO zunächst ein Versuch durchgeführt, bei dem beobachtet werden sollte, wie sich die tropfenweise Zugabe von Ethanol auf die aktiven Zentren während der Polymerisation auswirkt. Schon der erste Tropfen Ethanol reichte aus, um sofort die Polymerisation zu beenden. Die Reaktion wurde noch über den Zeitraum einer halben Stunde weitergeführt, um zu überprüfen, ob es möglicherweise zu einer Reaktivierung des Katalysators kommt. Dies war nicht Fall.

Die Tatsache, daß die Oligomere trotz der Aufarbeitung noch aktiv sind, führte zu der Idee, den Polymerisationsansatz zunächst mit Ethen zu sättigen und dann die Oligomere anstelle eines Katalysators einzusetzen. Hierzu wurden die Handhabungsbedingungen für die Oligomere dahingehend verändert, daß diese nach dem Trocknen nicht erst in einen Schlenk-Kolben mit trockenem Toluol überführt, sondern direkt an Luft mit einer Hamilton-Spritze aufgezogen und in den Reaktor gegeben wurden. Auch in diesen Fällen war unmittelbar nach Zugabe des Oligomers der Beginn der Polymerisation zu beobachten.

Aufgrund des erstaunlichen Phänomens, daß die Oligomere die aktiven Zentren so umhüllen bzw. stabilisieren, daß diese auch nach der wäßrig-sauren Aufarbeitung immer noch aktiv sind, führte zu der Überlegung, ob bei erneutem Einsatz dieser Oligomere als Katalysator überhaupt ein Alkyl für die Aktivierung benötigt wird. Es wurde daher eine Reihe entsprechender Versuche durchgeführt.

Es zeigte sich dabei, daß die Oligomere ganz ohne MAO nicht aktiv sind, man aber mit sehr kleinen Mengen an MAO gute Aktivitäten erzielen kann. Unter der Annahme, daß alle aktiven Zentren die Aufarbeitung überstehen, erreicht man bei Verwendung der üblichen MAO-Menge (100mg/100ml Lösungsmittel) mit den Oligomeren als Katalysatoren in der Ethen-Homopolymerisation sogar höhere Aktivitäten, als wenn man die gleiche Menge ZrCp direkt in der Ethen-Polymerisation einsetzt.

Der Einsatz verschiedener Oligomere hat darüberhinaus gezeigt, daß die Molmasse der Oligomere einen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität ausübt. So werden mit Oligomeren,

die aus Reaktionsansätzen mit Ethen/Propen von 0,02/0,98 bestehen, deutlich bessere Polymerisationsaktivitäten erreicht, als wenn man Oligomere aus Ethen/1-Octen oder nur Propen einsetzt. In diesen Fällen sind die Molmassen der Oligomere eventuell schon zu gering, um die aktiven Zentren zu stabilisieren, so daß ein größerer Teil bei der Aufarbeitung zerstört wird.

Unabhängig von dem als Katalysator eingesetzten Oligomer weisen die erhaltenen Polymere aus den Ethen-Homopolymerisationen Eigenschaften auf, die dem normal hergestellten PE sehr ähnlich sind. Das Oligomer aktiviert somit zwar den Polymerisationsprozess, wird selbst aber nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil in die Polymerkette eingebaut. Setzt man die Oligomere nicht in der Ethen-Homo- sondern der Ethen/Propen-Copolymerisation ein, so wird bei einem Ansatzverhältnis von 0,4/0,6 ein Polymer erhalten, daß einen Schmelzpunkt von  $T_m = 114\text{ °C}$  und eine enge Molmassenverteilung aufweist. Bei den Untersuchungen zur Ethen/Propen-Copolymerisation (siehe Kapitel 8) hatte sich gezeigt, daß man unter Verwendung des Katalysators ZrCp bei diesem Reaktionsansatz ein Copolymer mit ca. 4 mol-% Propen erhält, das einen Schmelzpunkt von  $117\text{ °C}$  aufweist.

Es läßt sich feststellen, daß man bei Einsatz der aus der Reaktionslösung aufgearbeiteten Oligomere als Katalysatoren in der Ethen-Homo- und auch in der Ethen/Propen-Copolymerisation zu vergleichbaren Ergebnissen kommt wie im Fall der analogen Versuche nur mit dem Katalysator ZrCp.

Bestimmt man für den Fall einer Ethen-Homopolymerisation zum einen mit dem Katalysator ZrCp und vergleichsweise mit dem daraus hergestellten Oligomer die Turnover-Rate, also die Anzahl der Ketten, die pro Zirkoniumzentrum und Sekunde gestartet werden, so zeigt sich, daß man auch hier auf recht ähnliche Werte kommt. Bei Verwendung der Cyclopentadienylamido-Verbindung erhält man bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30\text{ °C}$  einen Wert von etwa fünf und bei Einsatz des Oligomers als Katalysator startet die darin eingeschlossene Menge gleichen Katalysators etwa sechs Ketten pro Zirkoniumzentrum und Sekunde.

Tabelle 10.3.1-1: Übersicht der Ergebnisse aus den Versuchen, in denen Oligomere als Katalysator eingesetzt wurden, sowie ein PE-Vergleichsversuch. (Bei der Bestimmung der Aktivitäten wurde die Katalysatorkonzentration verwendet, die zur Herstellung der Oligomere eingesetzt wurde)

Katalysator	T <sub>P</sub> [°C]	MAO-Menge [g/100ml LM]	Polymerisations- ansatz	Aktivität [kg/(mol·h·mol/l)]	T <sub>m</sub> /T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>η</sub> [g/mol]
ZrCp	30	0,1	x <sub>E</sub> = 1	2400	139	1.1 Mio
E/P-Oligomer	30	0,016	x <sub>E</sub> = 1	800	135	1.2 Mio
E/P-Oligomer	30	0,1	x <sub>E</sub> = 1	2600	136	450000
E/P-Oligomer	30	0,25	x <sub>E</sub> = 1	3800	132	600000
E/P-Oligomer	60	0,1	x <sub>E</sub> = 1	4200	130	175000
Propen-Oligomer	30	0,1	x <sub>E</sub> = 1	130	142	780.000
E/O-Oligomer	30	0,1	x <sub>E</sub> = 1	60	n.b.	n.b.
E/P-Oligomer	30	0,15	x <sub>E</sub> /x <sub>P</sub> : 0,4/0,6	1600	114	130000

### 10.1.2 In situ-Umsetzung der Oligomere

Neben den Versuchen, bei denen die verschiedenen aufgearbeiteten Oligomere als Katalysatoren erneut in der Polymerisation eingesetzt wurden, wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen die Oligomere in situ umgesetzt werden sollten. Hierzu wurden zunächst Oligomere bei  $T_p = 90\text{ °C}$  hergestellt und die Polymerisationszeit so gewählt, daß der Katalysator ZrCp am Ende keine Aktivität mehr aufweist. Da dies im Fall von Reaktionsansätzen mit Ethen und Propen aufgrund der Verarmung an Propen und einem damit verbundenen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit schwierig ist, wurde lediglich Propen als Monomer für die Oligomersynthese verwendet.

Je nach gewählter Katalysatorkonzentration dauerte die Herstellung der Oligomere bis zu dem Punkt, an dem kein Monomerverbrauch mehr stattfand, etwa sechs Stunden. Die Reaktionslösung wurde anschließend heruntergekühlt, durch mehrfaches Evakuieren entgast und erneut auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt. Obwohl der Katalysator bei der Oligomer-Herstellung keinen erkennbaren Monomerverbrauch mehr aufwies, stieg dieser beim Sättigen mit Ethen überraschenderweise sofort an und blieb über einen längeren Zeitraum konstant auf einem relativ hohen Niveau. Diese Versuche wurden bei drei verschiedenen Polymerisationstemperaturen durchgeführt, und in allen Fällen führte das erneute Aufpressen des Monomergases (Ethen) zu einem sofortigen Beginn der Polymerisation. Vergleicht man die Aktivitäten, die im Anschluß an die Oligomerisation in der Ethen-Polymerisation erzielt wurden, mit denen aus den „reinen“ Ethen-Homopolymerisationen mit dem Katalysator ZrCp, so zeigt sich, daß die vorherige Oligomerisation je nach Polymerisationstemperatur zu einem teilweise erheblichen Anstieg der Aktivität führt, obwohl der Katalysator ZrCp in der Oligomerherstellung keinerlei Aktivität mehr aufwies. Die Unterschiede in den Aktivitäten zwischen diesen beiden „Polymerisationsverfahren“ werden mit steigender Polymerisationstemperatur deutlich kleiner. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Zentren, die durch die Oligomerisation stabilisiert werden, bei  $T_p = 90\text{ °C}$  auch im Fall einer einfachen Ethen-Homopolymerisation aktiv sind, so daß der Einfluß der Oligomerisation nicht mehr so groß ist.

Die nachstehende Abbildung 10.3.2-1 zeigt die Werte für die Aktivitäten aus den Ethen-Homopolymerisationen verglichen mit den Aktivitäten, die durch eine vorangehende Oligomerisation erzielt werden.

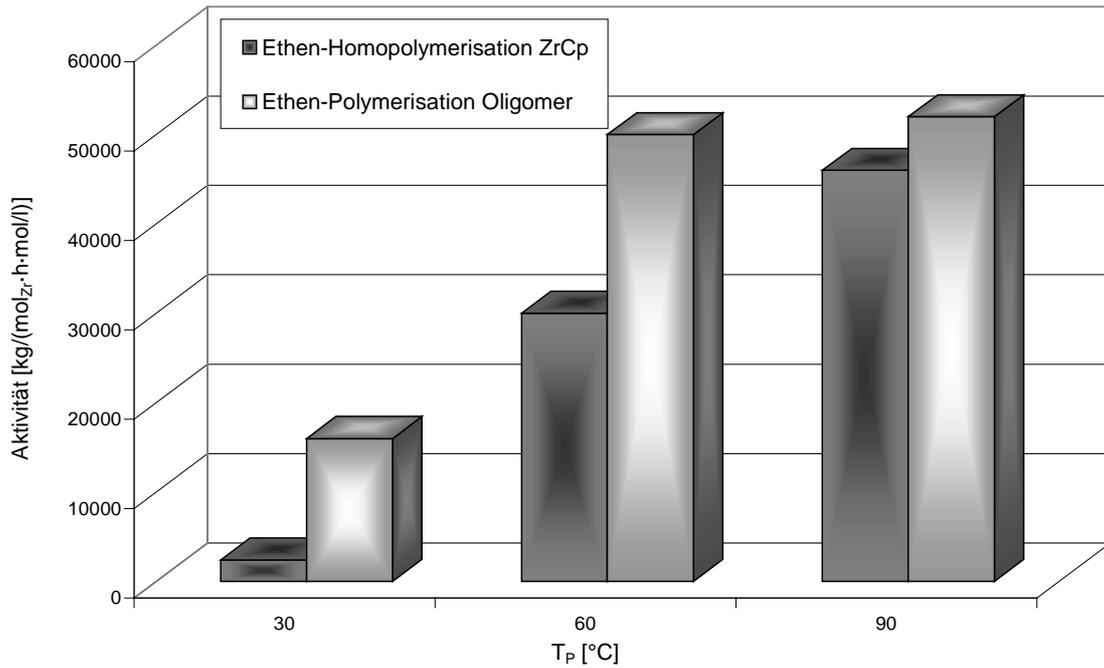


Abbildung 10.3.2-1: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der Ethen-Polymerisationen mit und ohne vorherige Oligomerisation in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

Die Polymere, die in den Ethen-Polymerisationen mit vorangegangener Oligomerisation hergestellt wurden, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von den Polyethenen, die bei gleicher Polymerisationstemperatur mit dem Katalysatorsystem ZrCp/MAO erzeugt wurden. So handelt es sich im Fall einer vorangegangenen Oligomerisation selbst bei der Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30$  °C um lösliche Polymere, die einen breiten Schmelzbereich mit einem Maximum bei etwa  $T_m = 50$  °C aufweisen. Bei der Ethen-Homopolymerisation entsprechender Temperatur fällt das Polymer während der Reaktion aus und besitzt einen schmalen Schmelzbereich bei  $T_m = 139$  °C.

Darüberhinaus liegen die Molmassen der Oligo-Polymere in einem Bereich der deutlich kleiner ist als derjenige der Massen der Polyethene (z.B.  $T_P = 30$  °C → PE: 1,1 Mio g/mol Oligo-Polymer: 60000 g/mol).

Nachfolgend ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines bei  $T_P = 30$  °C und nach vorheriger Oligomerisation hergestellten Polymers abgebildet.

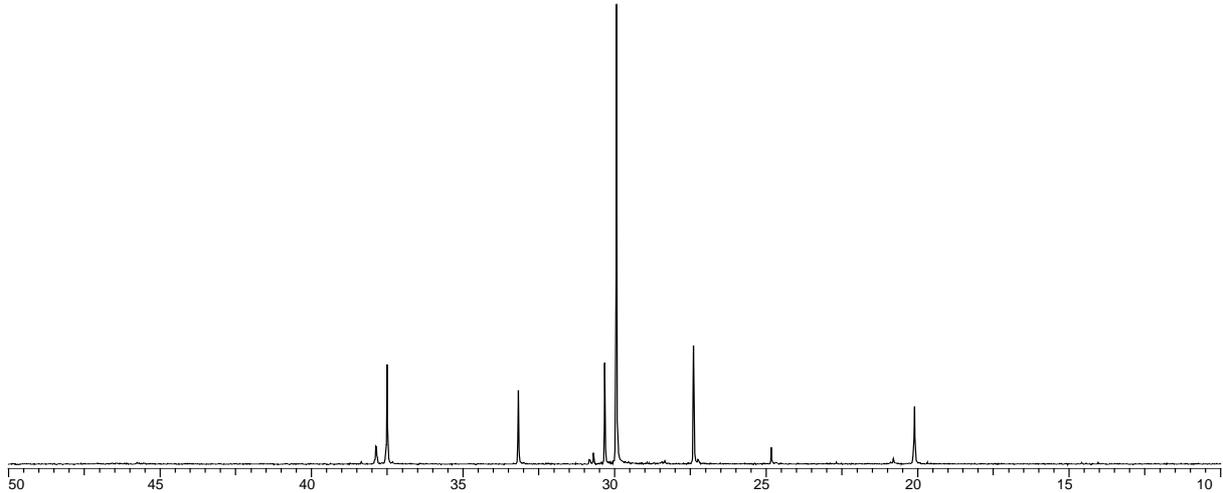


Abbildung 10.3.2-2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polymers, das nach vorheriger Oligomerisation durch Umsetzung mit Ethen bei  $T_p = 30\text{ °C}$  hergestellt wurde

Man erkennt in diesem Spektrum, daß es neben dem Signal von  $S_{\delta\delta+}$  bei etwa 30 ppm noch weitere Signale für Verzweigungspunkte gibt. Die Annahme, es könnte sich hierbei um Reste des Oligomers handeln, wird durch die Tatsache widerlegt, daß die zusätzlichen Signale, wie  $S_{\beta\delta}$  (27,45 ppm),  $T_{\delta\delta}$  (33,2 ppm) und  $S_{\alpha\delta}$  (37,6 ppm), aus Verknüpfungen zwischen Ethen und Propen stammen. Da das zunächst hergestellte Oligomer lediglich aus Propen besteht und nach dem Entgasen nur Ethen aufgepreßt wurde, ist anzunehmen, daß einige der Oligomerketten in die Ethen-Kette eingebaut wurden.

Gelpermeationschromatische Messungen zur Bestimmung der Molmassenverteilung an dieser Probe zeigten darüberhinaus, daß diese durch einen schmalen, symmetrischen Peak mit einer Polydispersität von 2 beschrieben wird. Trotz der Tatsache, daß der Katalysator  $\text{ZrCp}$  nur schlecht für die Copolymerisation von Ethen mit Propen geeignet ist, ist es unter diesen Bedingungen scheinbar möglich, Propen-Makromonomere mit Ethen zu copolymerisieren.

Aus Versuchen, in denen Ethen/Propen-Oligomere auf diese Weise mit Ethen umgesetzt wurden, erhält man kristalline Polymere mit Schmelzpunkten von ca.  $128\text{ °C}$ , Molmassen von etwa  $120000\text{ g/mol}$  und monomodalen Molmassenverteilungen von ca. 2.

### 10.3.3 Versuche zur Copolymerisation der Oligomere mit Ethen unter Verwendung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$

Die in Kapitel 8 und 9 beschriebenen Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten der Cyclopentadienylamido-Katalysatoren haben gezeigt, daß der Katalysator ZrCp sich nur schlecht für die Copolymerisation von Ethen mit Propen eignet. Die Copolymerisationsversuche haben ergeben, daß die Verbindung  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  von allen untersuchten Cyclopentadienylamidokomplexen zu dem höchsten Einbau an  $\alpha$ -Olefin führt, und im Vergleich zu vielen anderen Metallocenen auch in der Lage ist, sterisch anspruchsvolle Monomere mit Ethen zu copolymerisieren. Darüberhinaus wird angenommen, daß dieser Katalysator bei hohen Polymerisationstemperaturen unter geeigneten Versuchsbedingungen vinyl-terminierte Makromonomere erzeugt und diese dann so in die Ethen-Kette einbaut, daß Langkettenverzweigungen entstehen. Da die hergestellten Oligomere ein teilweise hohes Maß an vinylischen Endgruppen aufweisen, wurde untersucht, ob sich diese Makromonomere bei Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  gezielt mit Ethen copolymerisieren lassen.

#### 10.3.3.1 Einsatz aufgearbeiteter Oligomeren

In einer ersten Versuchsreihe wurden die bei  $T_P = 90\text{ °C}$  hergestellten Ethen/Propen-Oligomere ( $M_n \sim 500\text{ g/mol}$ ) in oben beschriebener Weise aufgearbeitet und wie sonst andere flüssige Monomere in der Copolymerisation mit Ethen (1g Oligomer / 2 bar Ethen) unter Verwendung des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  in Kombination mit MAO bei  $T_P = 30\text{ °C}$  eingesetzt. Die nachfolgende Abbildung 9.3.3.1 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des aus diesem Copolymerisationsversuch resultierenden Polymers.

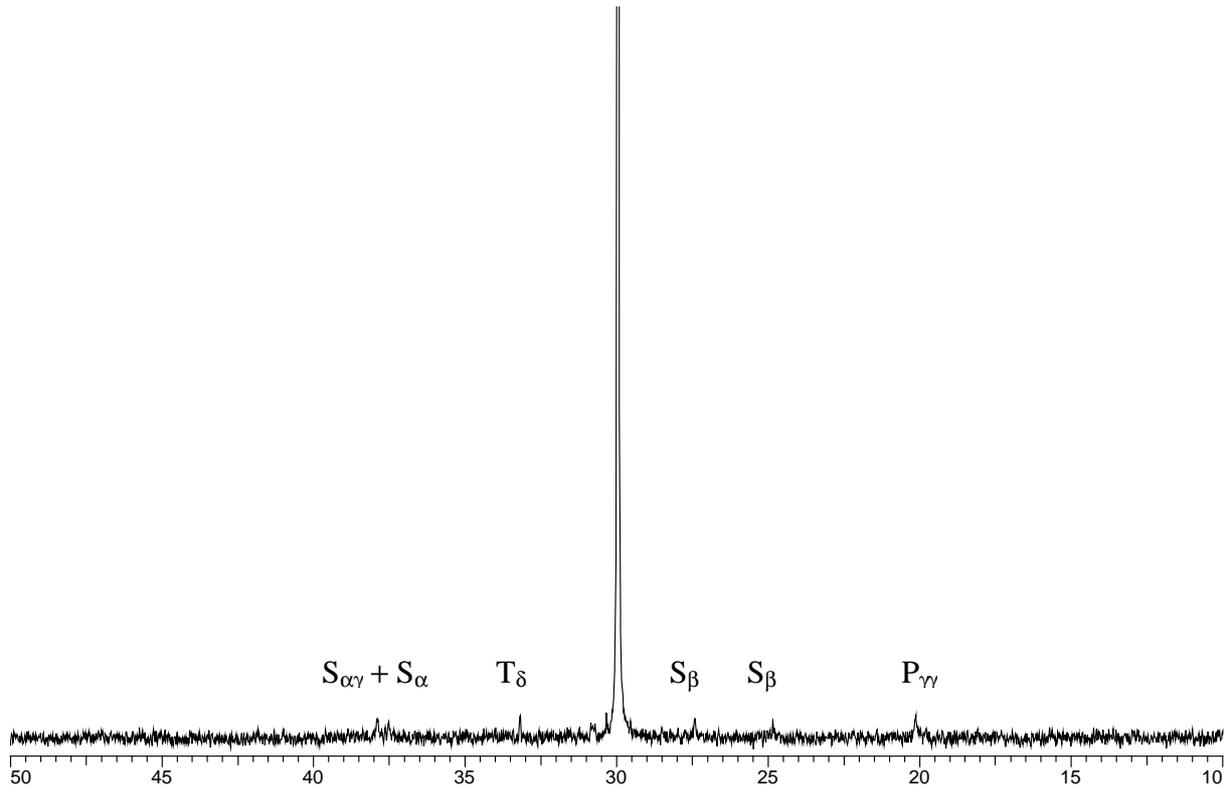


Abbildung 10.3.3.1-1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polymers resultierend aus einem Ethen/Oligomer-Copolymerisationsversuch bei  $T_p = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , Katalysator:  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$

Dem Spektrum in Abbildung 10.3.3.1-1 ist zu entnehmen, daß es neben dem Signal von  $S_{\delta\delta}$  für die Hauptkette bei 30 ppm erste kleine Signale für Verzweigungspunkte gibt, die aus Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Verknüpfungen stammen. Vergleicht man die Polymereigenschaften mit denen des reinen Polyethens, das mit  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  bei gleicher Polymerisationstemperatur hergestellt wurde, so ergeben sich weitere Unterschiede zwischen den Polymeren. Nachfolgend sind diese Ergebnisse gegenübergestellt.

Polymer	Aktivität [ $\text{kg}/(\text{mol}_{\text{M}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})$ ]	$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]	K [%]	$M_n$ [g/mol]
PE	7500	144	61	1.300.000
Ethen-co-Oligomer	5000	137	52	360.000

Es zeigt sich, daß die Anwesenheit des Oligomers im Copolymerisationsansatz erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Aktivität gegenüber der Ethen-Homopolymerisation führt. Darüberhinaus unterscheiden sich die Polymere in ihren Eigenschaften. Im Vergleich zum PE ist der Schmelzpunkt des Copolymers um  $7\text{ }^\circ\text{C}$

abgesenkt. Es gibt keinen Glasübergang, der auf „Verunreinigung“ durch das Oligomer hindeutet. Betrachtet man die Molmasse des Copolymers, so ist zu erkennen, daß diese nur noch ein Drittel derjenigen des Homopolymers aufweist. Es ist also davon auszugehen, daß eine kleine Menge an Oligomer in die Ethen-Kette eingebaut wurde, die zu den Signalen im NMR-Spektrum und damit zu veränderten Polymereigenschaften führt.

Soga *et al*<sup>151</sup> haben ähnliche Versuche durchgeführt, indem sie Oligoethen unter Verwendung des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  mit Ethen copolymerisierten. Bei Einsatz von einem Gramm Oligomer und etwa einem bar Ethen gelangten sie zu einem Polymer, das ein zu obigem vergleichbares  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, einen Schmelzpunkt von  $133\text{ }^\circ\text{C}$  und eine Kristallinität von 45 % aufwies.

### 10.3.3.2 *Einsatz von Oligomeren ohne vorherige Aufarbeitung*

Die in den Abschnitten 10.3.1 und 10.3.2 beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß man bei Einsatz der aufgearbeiteten Oligomere in der Ethen-Homopolymerisation zu PE-ähnlichen Produkten gelangt, aber die in situ-Umsetzung dazu führt, daß ein Teil der Oligomere in die Ethen-Kette eingebaut wird. Es wurden daher Polymerisationen durchgeführt, bei denen die hergestellten Oligomere direkt im Reaktor mit Ethen unter Verwendung von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  copolymerisiert werden sollten.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Ethen/Propen- bzw. Propen-Oligomere bei  $T_p = 90\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt, anschließend wurde das Monomergas gründlich entfernt und Ethen erneut aufgepreßt. Um einen möglichst guten Einbau des Makromonomers zu ermöglichen, wurde bei  $T_p = 30\text{ }^\circ\text{C}$  nur 1 bar Ethen aufgepreßt und dann die Gaszufuhr geschlossen, damit der Reaktionsansatz gezielt an Ethen verarmt und die Wahrscheinlichkeit der Insertion einer Oligomer-Kette zunimmt. Die Reaktion wurde gestartet, indem die toluolische Katalysatorlösung von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  in den Reaktor gespritzt wurde. Die Reaktion wurde in der Regel über einen Zeitraum von etwa 15 Stunden geführt.

Wie in Abschnitt 10.3.2 gezeigt, führt schon die in situ-Umsetzung der Oligomere mit Ethen ohne erneute Katalystorzugabe zur Polymerisation. Die Tatsache, daß zusätzlich der Katalysator  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  eingesetzt wurde, legt die Vermutung nahe, daß ein Polymerblend erhalten wird, bei dem eine Polymerspezies durch die Oligomere und eine andere durch die Titan-Verbindung erhalten wird. Der beschriebene Polymerisationsansatz führte in der Tat zu zwei unterschiedlichen Polymeren. Die Trennung dieser beiden bereitete jedoch kein

Problem, da ein Polymer bei der Überführung in die ethanolische Waschlösung ausfiel während das andere in Lösung blieb. Das ausgefallene Polymer ähnelt in seinen Eigenschaften denen, die in Abschnitt 10.3.2 beschrieben wurden. Das lösliche Polymer, das vermutlich von dem Titan-Katalysator hergestellt wurde, unterscheidet sich davon. Es besitzt einen Glasübergang von etwa  $-57\text{ °C}$ , eine Molmasse von etwa  $70000\text{ g/mol}$  und zeichnet sich durch eine enge Molmassenverteilung von etwa 2 aus.

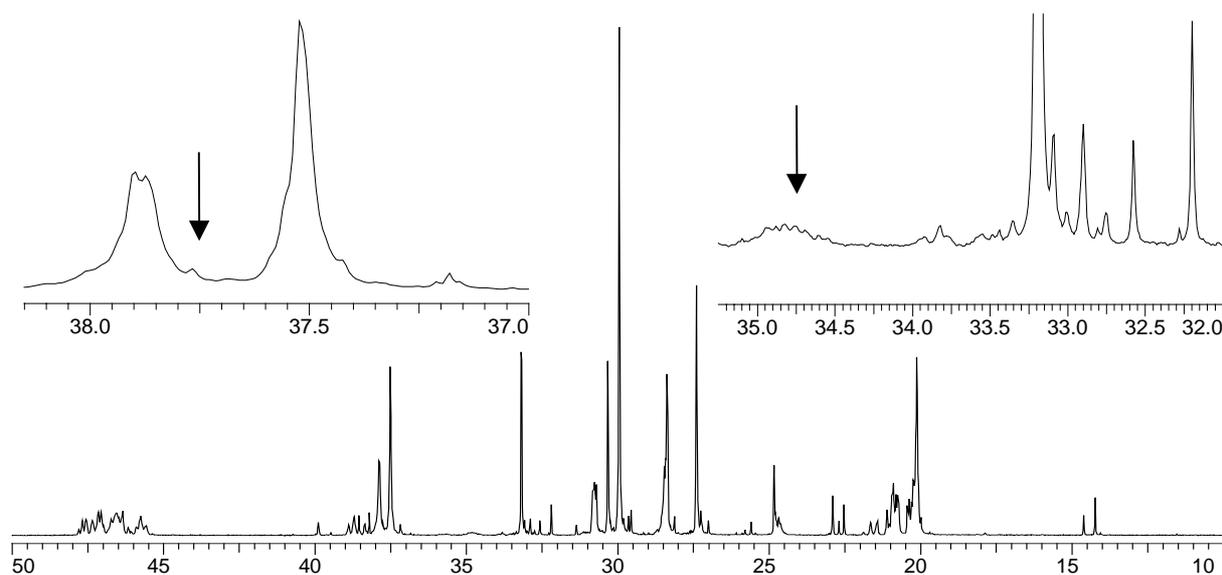


Abbildung 10.3.3.2-1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polymers aus einem Copolymerisationsversuch, bei dem das Oligomer direkt mit Ethen unter Verwendung des Katalysators  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  copolymerisiert wurde

Die Abbildung 10.3.3.2-1 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polymers resultierend aus einem Copolymerisationsversuch, bei dem das Oligomer unter Verwendung von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  direkt mit Ethen umgesetzt wurde. Neben den schon bekannten Signalen aus den Verknüpfungen von Ethen und Propen weist dieses Spektrum erstmal Signale bei etwa 34,7 und 37,8 ppm. Diese Signale sind nach Untersuchungen von Wang und Kokko<sup>85,86</sup> auf die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen zurückzuführen. Es ist also auf diesem Wege möglich, die Oligomere als Makromonomere mit Ethen zu copolymerisieren.

Die Aktivität nur für die Copolymerisation liegt in einem Bereich von etwa  $10000\text{ [kg/(mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  und ist damit erstaunlich hoch. Da die Ethen-Zufuhr nach der Sättigung geschlossen wurde, wäre die Aktivität ansonsten noch höher.

Vergleichbare Versuche wurden auch unter Verwendung von Propen-Oligomeren durchgeführt. Auch hier erhält man nach einer sechsständigen Copolymerisation mit Ethen zwei Polymerfraktionen, die sich wie oben beschrieben trennen lassen. Das durch den Titan-Katalysator entstandene Polymer weist einen Schmelzbereich mit einem Maximum bei etwa 55 °C, eine Molmasse von 60000 g/mol und eine schmale, monomodale Verteilung auf.

Und auch eine Copolymerisation von Propen mit Propen-Oligomeren unter Verwendung von  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  ist möglich. Man erhält ein Polymer, daß einen  $T_g$  von  $-4$  °C und eine Molmasse von 1.300000 g/mol aufweist. Trotz der Tatsache, daß sowohl das Propen als auch das nicht umgesetzte Oligomer löslich sind und somit gegebenenfalls zusammen aufgearbeitet wurden, findet man im zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Anzeichen für olefinische Endgruppen (14,4 und 22,9 ppm). Im Fall dieser Propen/Propen-Makromonomer-Copolymerisation werden die oligomeren Ketten ebenfalls als Monomere inseriert. Bestimmt man die Polymerisationsaktivität nur anhand der Titan-Verbindung, so liegt sie mit etwa 6300  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$  um ein Vielfaches höher als bei reinen Propen-Homopolymerisationen unter Verwendung des gleichen Katalysators. Da der Katalysator  $\text{ZrCp}$  bei  $T_P = 30$  °C nahezu kein Polypropen erzeugt, muß also diese hohe Ausbeute daher kommen, daß die Oligomere mit in die Propen-Kette eingebaut wurden.

Zusammenfassend läßt sich an dieser Stelle festhalten, daß das hier diskutierte Katalysatorsystem aus  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$  und MAO in Zusammenhang mit den Oligomerisationsversuchen Eigenschaften aufweist, die bisher noch von keinem Übergangsmetallkatalysator für die Olefin-Polymerisation bekannt waren. Die Resistenz der von Oligomeren umgebenen Zirkonium-Verbindung gegenüber Katalysatorgiften wie Ethanol, Wasser und Säure ist bei Verwendung von Metallocenen oder auch klassischen Systemen auf der Basis von Titan-tetrachlorid überhaupt nicht vorstellbar.

Die aus den vorangegangenen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse über den *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysator ZrCp führten zu der Überlegung, ob sich diese Verbindung eventuell auch für die Styrol/Butadien-Copolymerisation eignet. Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der SBR-Copolymere ist es bisher nicht gelungen, Metallocene zu entwickeln, die wie die technisch verwendeten radikalischen Systeme (Startreagentien: Redoxinitiatoren, Persulfate) in der Lage sind, diese beiden Monomere zu copolymerisieren.

Zu diesem Zweck wurde bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ °C}$  eine Polymerisation, bei der Styrol und Butadien im äquimolaren Verhältnis vorlagen, zunächst durch Zugabe des Katalysators ZrCp gestartet. Da nach etwa zwei Stunden Polymerisationsdauer kein erkennbarer Druckverlust des Butadiens zu erkennen war, wurde als zweiter Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  zugesetzt. Die Untersuchungen zur E/P/ENB-Terpolymerisation hatten gezeigt, daß diese Cyclopentadienylamido-Verbindung am besten für den Einbau der Dien-Komponente geeignet ist. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für ca. 15 Stunden gerührt. Auch nach Ablauf dieser Zeit war kein Druckverlust an Butadien und somit kein Umsatz zu erkennen. Bei der anschließenden Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde jedoch eine kleine Menge an Polymer erhalten. Eine differentialkalorimetrische Untersuchung ergab, daß dieses Polymer einen Glasübergang von etwa  $2\text{ °C}$  aufweist, somit einen  $T_g$ , der fernab dessen des reinen Polybutadiens ( $T_g \sim -85\text{ °C}$ ) oder des Polystyrols ( $T_g \sim 100\text{ °C}$ ) ist. Für weitere analytische Untersuchungen war dieses Polymer aufgrund mangelnder Löslichkeit und Ausbeute jedoch nicht zugänglich.

Da sich diese Ergebnisse erst am Ende der zur Anfertigung dieser Arbeit durchgeführten Versuche ergaben, konnte die Styrol/Butadien-Copolymerisation nicht näher untersucht werden. Eine intensive Weiterverfolgung dieser Idee könnte aber ein vielversprechender Weg sein, Styrol/Butadien-Copolymere nunmehr auch über eine metallorganisch-katalysierte Polymerisation zu ermöglichen.

## 11 Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisationen

### 11.1 Allgemeines

EPDMs gehören ebenso wie EPMS als Kautschuk zur M-Gruppe und zeichnen sich durch eine gesättigte Hauptkette vom Methylen-Typ aus.

Ethen/Propen-Copolymere lassen sich durch Vernetzung in den gummielastischen Zustand überführen. Diese Copolymere können jedoch nur mit Peroxiden chemisch vernetzt werden, was den Nachteil aufweist, daß diese in Bezug auf Vernetzungsgrad und -dichte nicht optimiert werden können. Durch den Einbau eines Termonomers mit einer zweiten, nicht polymerisationsaktiven Doppelbindung können EPMS durch Vulkanisation mit Schwefel kontrolliert (z.B. Hartgummi, Weichgummi) vernetzt werden. Das technisch am häufigsten verwendete Dien zur EPDM-Herstellung ist das Ethylidennorbornen (ENB), daneben finden auch 1,4-Hexadien und Vinylcyclohexen Anwendung. ENB zeichnet sich durch eine endocyclische Doppelbindung aus, die unter Ringspannung steht und von vielen Metallocenen polymerisiert wird.<sup>158, 159, 160, 161, 162, 163</sup>

Der Zusatz einer Dienkomponente im Reaktionsansatz setzt üblicherweise die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Molmassen der resultierenden Polymere stark herab. Für technische EPDMs reicht jedoch schon ein Anteil von 1-2 mol-% an Dien aus, um den angestrebten Vernetzungsgrad durch Vulkanisation zu erreichen.

Die für die technische Herstellung von EPDMs eingesetzten löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Vanadium-Basis weisen jedoch Probleme wie etwa eine mangelnde Temperatur- und Langzeitstabilität sowie relativ schlechte Aktivitäten auf. Darüberhinaus weisen die Polymere häufig zu hohe kristalline Anteile auf, die die Elastizität des Polymers senken, und die Verteilung der Dienkomponente im Polymer ist sehr ungleichmäßig.

Aufgrund der Möglichkeit moderne Metallocen-Katalysatorsysteme heutzutage nahezu maßzuschneidern, sind diese in der Lage, solche Nachteile zu überwinden, und stoßen daher auch auf dem Gebiet der Elastomeren-Herstellung auf immer größeres Interesse.

Auch haben Reuter und Streit bei einem Vergleich von EPDMs, die mit herkömmlichen Katalysatoren und solchen, die auf der Basis der neuen Technologie, hergestellt wurden, festgestellt, daß die Elastomere auf Metallocen-Basis eine höhere Vernetzungsdichte aufweisen, die diese neuen Materialien spezielleren Anwendungen zugänglich macht<sup>164, 165</sup>.

## 11.2 Einfluß des Stabilisators im ENB auf die Polymerisationsaktivität

Kommerziell erhältlichem Ethylidennorbornen ist in der Regel 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol als Stabilisator beigesetzt, der sich durch Kondensation des Ethylidennorbornens entfernen läßt. Da für technische Prozesse jede Aufbereitungsstufe der verwendeten Chemikalien einen erheblichen Kostenfaktor darstellt, wurde zunächst untersucht, inwieweit sich das 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol auf die Polymerisation auswirkt.

Aus diesem Grunde wurden in Zusammenarbeit mit Japan Polyolefins Co., Ltd. Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisationen mit zwei verschiedenen Katalysatorsystemen durchgeführt. Zum einen mit einem Zirkonocen in Kombination mit MAO und zum anderen mit einem Cyclopentadienylamido-Katalysator in Kombination mit Perfluortriphenylboran/MAO. Es sollte der Einfluß des Stabilisators auf die Polymerisationsaktivität und auf die Polymereigenschaften bestimmt werden.

Die Polymerisationsbedingungen wurden dabei so gewählt, daß sie möglichst gut mit denen in industriellen Verfahren zur EPDM-Herstellung vergleichbar waren. Darüberhinaus sollte die eingesetzte Menge an Cokatalysator aus Kostengründen möglichst gering sein und der Ansatz der drei Monomere zu einer Terpolymerzusammensetzung in einem technisch relevanten Bereich führen (gewünschter Monomeranteil im Polymer Ethen: 73 mol%, Propen: 25,6 %, ENB: 1,4 mol-%).

Die der ersten Abbildung 11.2-1 zugrunde liegenden Polymerisationsbedingungen sind nachfolgend dargestellt.

Katalysator:	Bis( <sup>iso</sup> BuCp)ZrCl <sub>2</sub>
Cokatalysator:	MAO
Lösungsmittel:	400 ml Hexan
Polymerisationstemperatur:	90 °C
Polymerisationszeit:	15 Minuten
Gesamtmonomerdruck:	10 bar
Gesamtmonomerkonzentration:	1,84-2,32 mol/l
Katalysatormenge:	1,5-2,4·10 <sup>-6</sup> mol
MAO-Menge:	1,68-13,5 mmol
Al/Zr-Verhältnis:	1000-9000

Die Abbildung 11.2-1 zeigt den Einfluß des im Ethylidennorbornen enthaltenen Stabilisators auf die Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems  $\text{Bis}(\text{iso-BuCp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  für die Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation in Abhängigkeit der eingesetzten MAO-Menge.

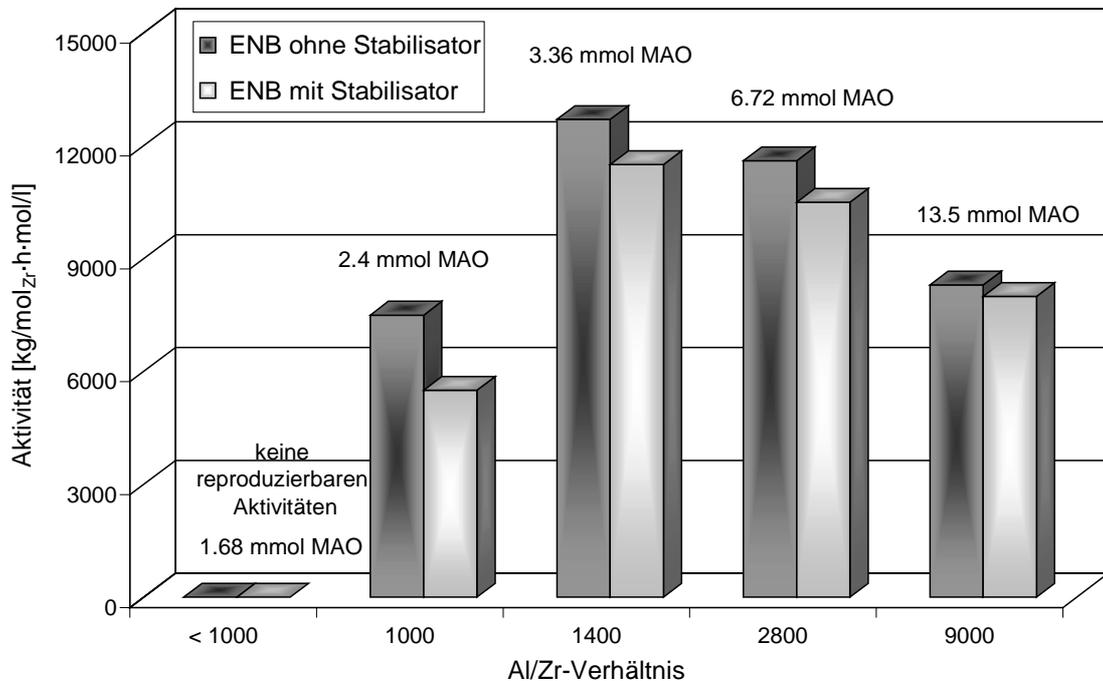


Abbildung 11.2-1: Aktivitäten für die E/P/ENB-Terpolymerisation bei Verwendung von stabilisiertem im Vergleich zu nicht stabilisiertem ENB in Abhängigkeit der eingesetzten MAO-Menge, Katalysator:  $\text{Bis}(\text{iso-BuCp})\text{ZrCl}_2$

Es wird deutlich, daß sowohl der Stabilisator als auch die eingesetzte Menge an MAO einen deutlichen Einfluß auf die Polymerisationsaktivität des verwendeten Katalysatorsystems in der E/P/ENB-Terpolymerisation haben. Bei kleinen Al/Ti-Verhältnissen von unter 1000 und einer MAO-Menge kleiner als 1,68 mmol lassen sich sowohl mit Stabilisator im ENB als auch ohne keine reproduzierbaren Aktivitäten erzielen. Dies ändert sich mit zunehmendem MAO-Gehalt. Ab 2,4 mmol MAO und einem Al/Ti-Verhältnis von 1000 lassen sich die Versuchsergebnisse gut reproduzieren. Es zeigt sich, daß bei  $\text{Al/Zr}=1000$  im Falle des stabilisatorfreien ENB mit 7500  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})]$  deutlich höhere Aktivitäten erreicht werden als bei Zusatz von 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol mit 5500  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})]$ .

Wird die Menge an zugesetztem MAO weiter erhöht, so durchlaufen die Aktivitäten ein Maximum bei  $\text{Al/Zr}=1400$ , und der Unterschied zwischen den Polymerisationsaktivitäten mit stabilisiertem ENB und nicht stabilisiertem ENB verringert sich.

Bei einem Al/Ti-Verhältnis von 9000 werden im Fall des nicht stabilisierten ENB mit 8300 gegenüber 8000 [kg/(mol<sub>Zr</sub>·h·mol/l)] durch die Scavengerwirkung der großen MAO-Menge nur unwesentlich höhere Aktivitäten erreicht.

Es wurden darüberhinaus auch Polymerisationen mit einem constrained geometry-Katalysator durchgeführt, um auch für ein derartiges Katalysatorsystem den Einfluß des im ENB enthaltenen Stabilisators auf das Polymerisationsverhalten zu untersuchen. Während bei den Polymerisationen mit dem Zirconocen das MAO sowohl als Cokatalysator als auch als Scavenger fungierte, wurde für die zweite Polymerisationsreihe mit dem Cyclopentadienylamido-Katalysator Perfluortriphenylboran und MAO als Scavenger und Cokatalysator eingesetzt.

Die genaueren Polymerisationsbedingungen sind nachfolgend dargestellt.

Katalysator:	[Me <sub>2</sub> Si(Me <sub>4</sub> Cp)(N <sup>tert</sup> Bu)]Ti(pentadien)
Cokatalysator:	Perfluortriphenylboran
Scavenger:	MAO
Lösungsmittel:	400 ml Hexan
Polymerisationstemperatur:	90 °C
Polymerisationszeit:	15-25 Minuten
Gesamtmonomerdruck:	10 bar
Gesamtmonomerkonzentration:	1,13-1,26 mol/l
Katalysatormenge:	1-3·10 <sup>-7</sup> mol
MAO-Menge:	2,8-7,7 mmol
Ti/B-Verhältnis:	1/3

Die Abbildung 11.2-2 zeigt die Aktivitäten für die EPDM-Terpolymerisation und eine Ethen/Propen-Copolymerisation mit gleichem Ethen/Propen-Verhältnis im Polymer wie im Fall des Terpolymers.

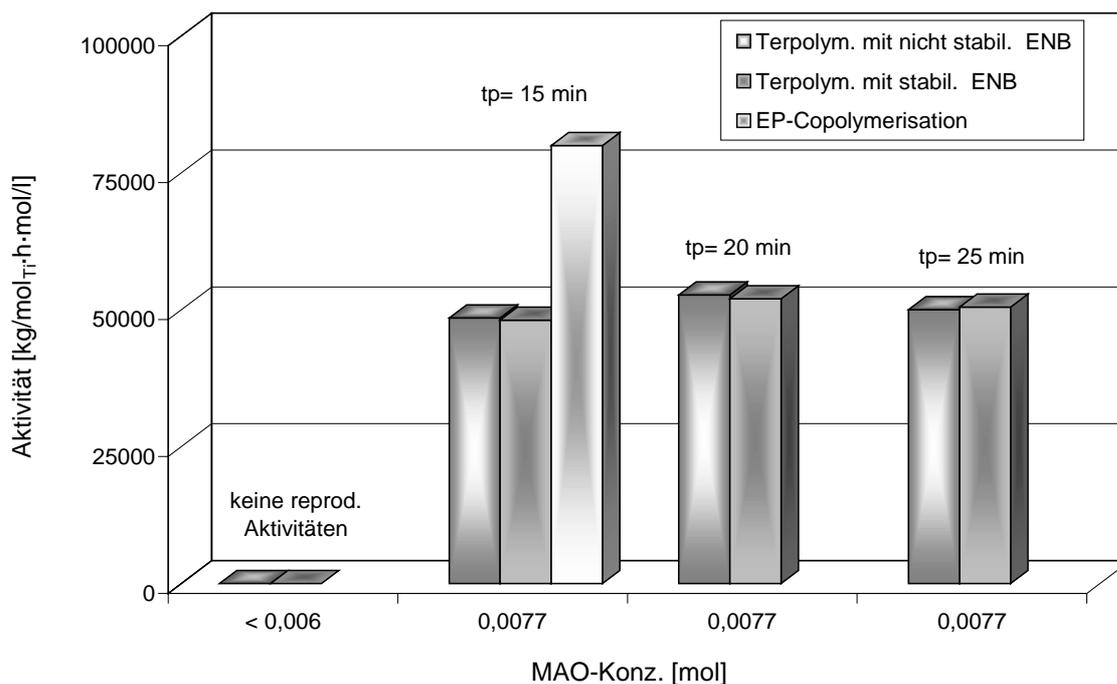


Abbildung 11.2-2: Aktivitäten für die E/P/ENB-Terpolymerisation bei Verwendung von stabilisiertem im Vergleich zu nicht stabilisiertem ENB in Abhängigkeit der MAO-Menge und der Polymerisationszeit, Vergleichsversuch: E/P-Copolymerisation, Katalysator:  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{Ti}(\text{pentadien})$

Der Graphik ist zu entnehmen, daß auch bei Polymerisationen mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{Ti}(\text{pentadien})/\text{Boran}/\text{MAO}$  unterhalb einer bestimmten MAO-Menge keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Vergleicht man die Aktivitäten für die Co- und Terpolymerisation, so ergibt sich, daß der Zusatz von ENB die Polymerisationsaktivität von 80000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})]$  im Fall der Copolymerisation um etwa die Hälfte auf ca. 40000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})]$  senkt. Im Vergleich zu Terpolymerisationen, die mit dem Zirkonocen durchgeführt wurden, ist im Fall des constrained geometry-Katalysators jedoch kein deutlicher Einfluß des Stabilisators 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol auf die Polymerisationsaktivität zu erkennen. Die Aktivitätswerte der Terpolymerisationen, die mit stabilisiertem Ethylidennorbornen durchgeführt wurden, unterscheiden sich von denen der stabilisator-freien Terpolymerisationen um weniger als 2 %. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß im Fall der Polymerisationen mit dem Cyclopentadienylamido-Katalysator mehr MAO benötigt wird, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Auch eine Variation der Polymerisationszeit (15, 20, 25 Minuten) führt zu sehr ähnlichen Polymerisationsaktivitäten in der E/P/ENB-Terpolymerisation.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß der Einfluß des Stabilisators 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol auf die Polymerisation für verschiedene Katalysatorsysteme recht unterschiedlich ist. Die Polymerisationen haben gezeigt, daß in dem Falle, in dem der im ENB enthaltene Stabilisator zu einer Aktivitätsverringerung gegenüber der Terpolymerisation mit stabilisator-freiem ENB führt, die Menge an zugesetztem Scavenger maßgeblich für das Ausmaß dieser Aktivitätsveränderung ist. Größere Mengen an Scavenger „fangen“ den Stabilisator ab, so daß die Aktivität nahezu der entspricht, die bei Polymerisationen ohne Zusatz von 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol erreicht wird.

Um zu entscheiden, inwieweit sich der Stabilisator im Ethylidennorbornen als negativer Kostenfaktor in einem technischen Polymerisationsprozess auswirkt, müßte daher zunächst die Sensibilität des jeweiligen Katalysatorsystems diesem Zusatz gegenüber untersucht werden. Anschließend müßten je nach Verfahren die Kosten für das Entfernen des 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenols aus dem ENB gegen die Kosten des erhöhten Scavenger-Bedarfs abgewogen werden.

Betrachtet man abschließend die Polymereigenschaften, so zeigt sich, daß diese hinsichtlich der Polymerzusammensetzungen, der thermischen Eigenschaften und der Molmassen durch die Anwesenheit von 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol in der Polymerisation weder bei Verwendung des Zirkonocens noch bei Verwendung des constrained geometry-Katalysators beeinflußt werden.

In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten weiteren Terpolymerisationen wurde getrocknetes, stabilisator-freies Ethylidennorbornen (s. Exp. Teil) eingesetzt, um die Ergebnisse der verwendeten Katalysatorsysteme besser miteinander vergleichen zu können.

### 11.3 *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren für die EPDM-Synthese

Aufgrund ihrer Geometrie zeichnen sich die sogenannten constrained geometry-Katalysatoren dadurch aus, Ethen nicht nur mit längerkettigen  $\alpha$ -Olefinen, sondern auch mit sterisch anspruchsvollen Monomeren, wie etwa Styrol oder Norbornen, besonders gut zu copolymerisieren. Darüberhinaus sind sie, anders als viele andere Katalysatorsysteme, in der Lage, eine Dienkomponente als Monomer in die Polymerkette einzubauen<sup>166</sup>. Aufgrund des Eigenschaftsprofils dieser *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren hat Du Pont Dow Elastomers die Herstellung von EPDMs auf der Basis von Dow's INSITE technology<sup>167</sup> kommerzialisiert. Die aus diesem Prozess resultierenden Elastomere zeichnen sich aufgrund einer kleineren Viskosität durch ein besseres Verarbeitungsprofil aus und besitzen zudem gegenüber den mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten EPDMs deutlich bessere mechanische Eigenschaften. Daher eignen sich diese Elastomere hervorragend für die Herstellung von TPO's (Thermoplastic elastomeric olefins), einer speziellen Klasse von thermoplastischen Elastomeren, die die guten Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten<sup>168</sup> bei höheren Temperaturen mit den physikalischen Eigenschaften herkömmlicher Elastomere bei der Anwendungstemperatur<sup>169</sup> kombiniert. Die in der Technik am häufigsten verwendeten TPOs sind Blends aus isotaktischem PP und EPDMs. Aufgrund der hohen Stoßfestigkeit gelten EPDMs als am besten geeignete impact modifier für PP<sup>170,171</sup>. López-Manchado *et al.*<sup>172</sup> haben derartige EPDM haltige TPOs, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurden, mit denen auf Basis von Dow's INSITE Katalysatoren verglichen und deutlich verbesserte Eigenschaften der Polymere resultierend aus letzterem Prozess gegenüber den Vanadium-Systemen gefunden. Die mit den constrained geometry-Katalysatoren hergestellten Elastomere zeigen für eine Verarbeitung bessere rheologische Eigenschaften. Eine breite Molmassenverteilung und eine geringe Mooney Viskosität erleichtern die Verarbeitung dieser Materialien mit herkömmlichen Techniken wie etwa dem Spritzguß. Neben der verbesserten Elastizität dieser Materialien verändern die EPDMs der neuen Generation bis zu einem Anteil von 25 % die Prozessierbarkeit der TPO-Blends nur sehr gering, so daß diese Blends mit den für Thermoplaste typischen Methoden verarbeitet werden können, ohne daß ein zusätzlicher Kostenfaktor entsteht.

Da sich diese Katalysatorklasse hervorragend für die Herstellung von EPDMs eignet, wurden mit einer Reihe von *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren EPDM-Terpolymerisationen bei einer bestimmten Ansatzzusammensetzung ( $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$ ) bei Polymerisationstemperaturen von  $T_p = 30\text{ °C}$  und  $T_p = 60\text{ °C}$  durchgeführt. Ziel war es dabei, herauszufinden, ob sich die im Rahmen dieser Arbeit bereits in der Ethen/Propen-Copolymerisation untersuchten Übergangsmetallverbindungen auch für die EPDM-Terpolymerisation eignen und inwieweit sich die verschiedenen Katalysatorstrukturen auf die Polymerisationsaktivität, das Einbauverhalten und die Polymereigenschaften auswirken.

Die nachstehenden Abbildungen 11.3.1-1 und 11.3.1-2 zeigen die Aktivitäten für die EPDM-Terpolymerisation für die verschiedenen Katalysatorsysteme bei den Polymerisationstemperaturen von  $T_p = 30\text{ °C}$  und  $60\text{ °C}$ .

### 11.3.1 Aktivitäten

Der Zusatz einer Dienkomponente führt in der Regel zu einer deutlichen Aktivitätsverringerung gegenüber der Ethen/Propen-Copolymerisation. Anhand der Terpolymerisations-Standardversuche sollte daher zunächst untersucht werden, wie sich ENB als Termonomer auf die Polymerisationsaktivität der verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren auswirkt.

Die Abbildungen 11.3.1-1 und 11.3.1-2 zeigen die bei Polymerisationstemperaturen von  $T_p = 30$  und  $60$  °C erreichten Terpolymerisationsaktivitäten bei dem für diese Untersuchungen gewählten Standard-Reaktionsansatz von  $X_E: 0,3 / X_P: 0,6 / X_{ENB}: 0,1$ .

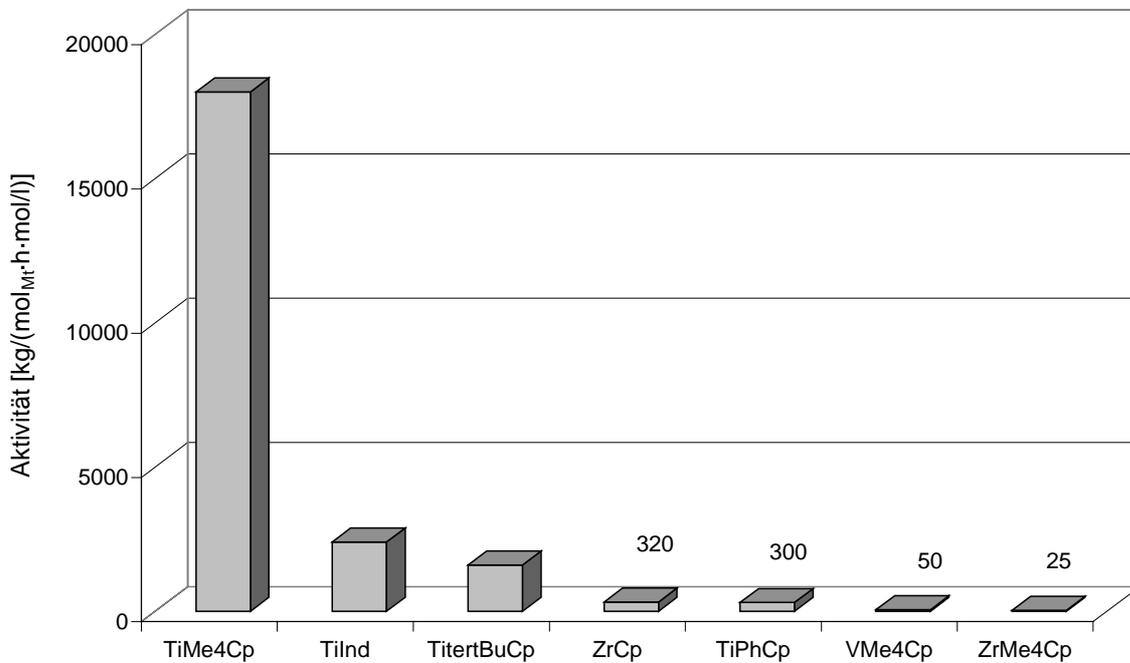


Abbildung 11.3.1-1: Aktivitäten der verschiedenen Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren in der EPDM-Terpolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30$  °C, Terpolymerisationsansatz:  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

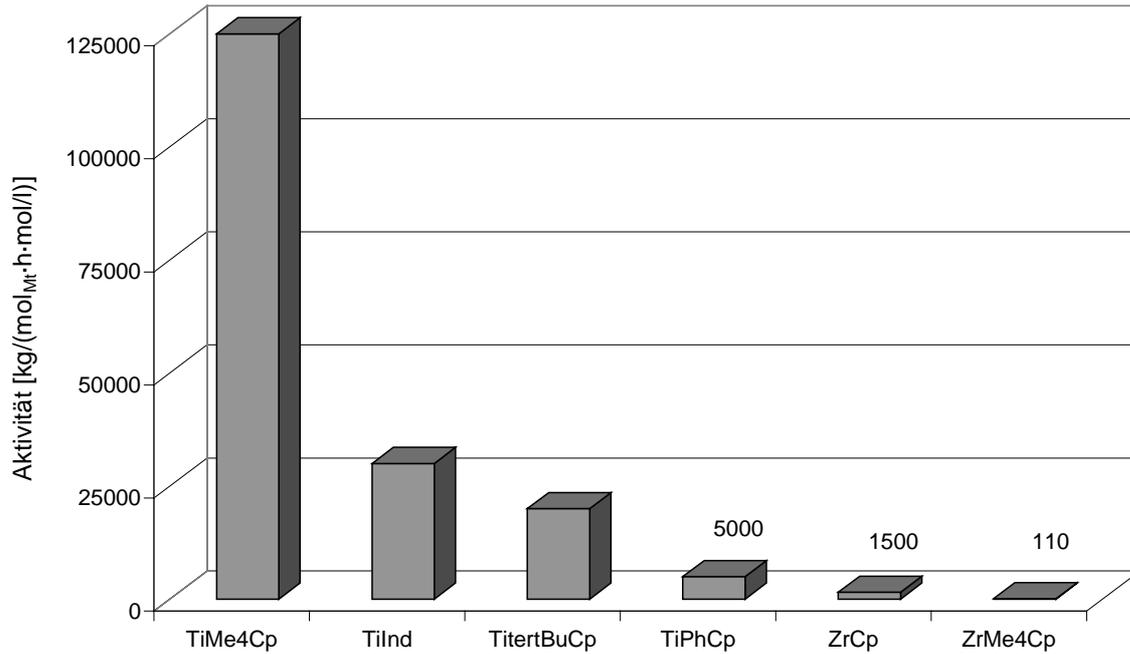


Abbildung 11.3.1-2: Aktivitäten der verschiedenen Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren in der EPDM-Terpolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ °C}$ , Terpolymerisationsansatz:  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

Wie den beiden vorangegangenen Abbildungen zu entnehmen ist, haben sowohl die verschiedenen Substituenten als auch das Zentralmetallatom des Katalysators einen wesentlichen Einfluß auf die Polymerisationsaktivität. Es werden bei weitem die höchsten Aktivitäten mit dem Tetramethylcyclopentadienylamido-Katalysator mit Titan als Metallatom erreicht. Vergleicht man die verschiedenen Katalysatorstrukturen, so zeigt sich sowohl für die Polymerisationen bei  $T_p = 30\text{ °C}$  als auch bei  $60\text{ °C}$ , daß ebenso wie im Fall der E/P-Copolymerisationen die besten Aktivitäten mit den Titan-Verbindungen erreicht werden. Hierbei sinken die Aktivitäten bei beiden Polymerisationstemperaturen in der Reihe  $\text{Me}_4\text{Cp} > \text{Indenyl} > \text{tert-BuCp} > \text{PhCp}$ . Mit wachsendem sterischen Anspruch der Substituenten nimmt die Aktivität ab. Die Tatsache, daß der Katalysator TiPhCp zu einer geringeren Aktivität führt als der sterisch anspruchsvollere Katalysator  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$ , läßt vermuten, daß auch elektronische Effekte eine Rolle spielen.

Vergleicht man den Einfluß des Metallatoms auf die Terpolymerisationsaktivität, so sinkt diese in der Reihenfolge  $\text{Ti} > \text{V} > \text{Zr}$ , wobei die Werte für Zirkonium und Vanadium verglichen mit der analogen Titanverbindung in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Erwartungsgemäß steigen für alle Katalysatoren die Werte für die Aktivitäten mit steigender Polymerisationstemperatur an. Ein Erhöhen der Polymerisationstemperatur um 30 °C führt dazu, daß sich die Werte für die Aktivitäten um mehr als das 10-fache erhöhen. So werden mit dem TiInd-Katalysator bei  $T_p = 30\text{ °C}$  mit  $2400\text{ [kg/(mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  ca. 15 % , bei  $60\text{ °C}$  mit  $30000\text{ [kg/(mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  24 % der Aktivität des Bezugssystems erreicht.

Insgesamt weisen die hier untersuchten constrained geometry-Katalysatoren mit Titan als Metallatom mit Werten bis zu  $125000\text{ [kg/(mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  erheblich höhere Aktivitäten in der Terpolymerisation auf, als die technisch verwendeten Katalysatoren auf Vanadium-Basis ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ). Diese erreichen in der EPDM-Synthese lediglich Aktivitäten von ca.  $2000\text{ [kg/(mol}_V\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$ .

Vergleicht man die erhaltenen Aktivitätswerte der Terpolymerisationen mit den Aktivitäten, die im Fall der Ethen/Propen-Copolymerisation bei entsprechender Zusammensetzung erreicht wurden, so zeigt sich, daß diese durch die Dienkomponente deutlich verringert werden. Betrachtet man die Titan-Katalysatoren, so halbiert sich in der Regel die Aktivität von der Co- zur Terpolymerisation. Noch deutlicher ist dieser Effekt bei Verwendung des ZrCp-Katalysators, hier werden für die Copolymerisation  $50000\text{ [kg/(mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  und die Terpolymerisation lediglich  $1500\text{ [kg/(mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$  erreicht.

Einen aktivitätssteigernden Einfluß des Diens gegenüber der Ethen/Propen-Copolymerisation, wie Schauwienold<sup>173</sup> ihn überraschenderweise bei Terpolymerisationen mit dem Metallocen  $^{Iso}\text{PropylCpFluZrCl}_2$  fand, tritt bei Verwendung der Cyclopentadienylamido-Katalysatoren nicht auf.

### 11.3.2 Einbauverhalten

Neben den Polymerisationsaktivitäten spielt auch das Einbauverhalten eines Katalysatorsystems für eine mögliche industrielle Anwendung eine große Rolle. Entscheidend ist neben der Ausbeute an Polymer auch, daß eine Ansatzzusammensetzung zu einem Terpolymer führt, in dem die drei Monomere in technisch relevanten Anteilen vorhanden sind, um dem Polymer die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Viele Katalysatoren zeigen zwar gute Aktivitäten in der Terpolymerisation, bauen aber gerade die Dienkomponente nur sehr schlecht in die Polymerkette ein. Die aus den Terpolymerisationen resultierenden Polymere wurden daher hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht, um zu bestimmen, ob sich bei Verwendung der verschiedenen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren Polymere mit gewünschter Monomerverteilung im Polymer erhalten lassen.

Als Meßmethode zur Auswertung der Polymerproben wurde die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie gewählt; der Literatur ist hierzu eine Zuordnung der jeweiligen Signale zu entnehmen<sup>174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181</sup>. Während die Zuordnung der Signale von Ethen/Propen-Copolymeren hinreichend in der Literatur beschrieben ist<sup>182, 183, 184</sup>, gestaltet sich die Zuordnung der Signale, die aus dem Ethylidennorbornen stammen, aufgrund der Vielfalt der möglichen Anordnungen recht schwierig.

Die von Carman und Wilkes eingeführte Bezeichnung zur Beschreibung der Anordnung in Ethen/Propen-Copolymeren sind von van der Velden für EPDMs erweitert worden<sup>185</sup>:

Die Position des Kohlenstoffatoms wird durch eine tiefgestellte Zahl, die sich aus der IUPAC-Nomenklatur des Monomers im Polymer ergibt, und einen Buchstaben, welcher die Konfiguration der Doppelbindung in Form eines *E* für „entgegen“ bzw. eines *Z* für „zusammen“ beschreibt, angegeben. Die Art des Einbaus wird als hochgestelltes <sup>x</sup> bzw. <sup>n</sup> mit *x* für „*exo*“ und *n* für „*endo*“ sowie doppelt hochgestellten Zahlen als Angabe des diese Konfiguration besitzenden Kohlenstoffatoms kenntlich gemacht z.B. <sup>x<sup>5</sup>n<sup>6</sup></sup>. Die Entfernung zu dem links und rechts jeweils nächsten Methinkohlenstoffatom, das entweder zu einem Propen (ohne Klammer) oder zu einem Dien (mit Klammer) gehören kann, wird durch griechische Buchstaben links bzw. rechts angegeben, wobei maximal bis  $\delta$  gezählt wird und ein + am  $\delta$  andeutet, daß die Entfernung mindestens vier Kohlenstoffatome beträgt, - in diesem Fall ist eine Unterscheidung zwischen Propen und ENB nicht mehr möglich und die Klammer für das Dien entfällt. Das Methinkohlenstoff desselben ENBs ( $\alpha$ ) zählt dabei nicht. Nach dieser Nomenklatur wird also  $\text{C}_6$  im Beispiel in Abbildung 11.3.2-1 als  $\delta^+ \text{C}_{6E}^{x^5x^6}(\gamma)$  beschrieben.

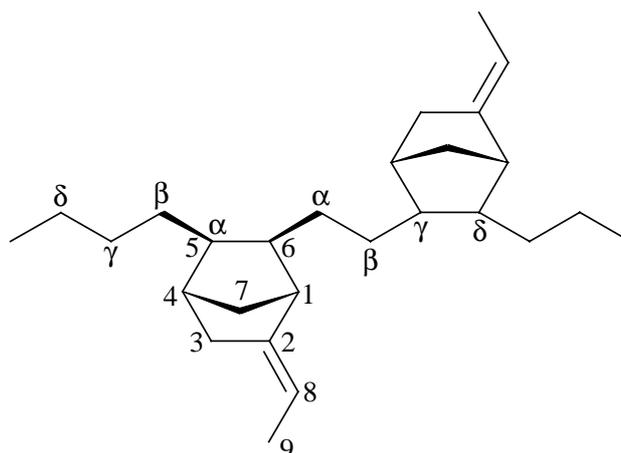


Abbildung 11.3.2-1 Ausschnitt aus einem EPDM

Unter der Annahme, daß das ENB ohne Ringöffnung an seiner 5,6-Position in die Polymerkette eingebaut wird, ergeben sich beispielsweise bei einer cis-exo-Insertion durch mögliche E- und Z-Formen für die neun Kohlenstoffatome des ENB 18 verschiedene Signale. Da das von Grant und Paul entwickelte Inkrementsystem zur Berechnung von chemischen Verschiebungen in diesem Falle die sterischen Wechselwirkungen nicht korrekt beschreibt<sup>186</sup>, entwickelte van der Velden ein neues Inkrementsystem anhand der Modellverbindung 5,6-Dimethyl-2-norbornanon, für dessen Stereoisomere NMR-Daten verfügbar sind<sup>187</sup>. Van der Velden bestimmte mit diesem Inkrementsystem die chemischen Verschiebungen von E- und Z-2-Ethylidennorbornen.

Die Signale, die in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Ethen/ENB-Copolymere bzw. der Ethen/Propen/ENB-Terpolymere gefunden werden und nicht in Ethen/Propen-Copolymer-Spektren auftreten, können mit Hilfe der so ermittelten Werte zugeordnet werden.

Die Berechnung der Einbauraten der drei Monomere erfolgte anhand der nachstehenden Gleichungen:

$$1) \frac{I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot 9}{\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}} - I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot F_{\text{Korrektur}}} = A, \quad \frac{I_{19 \rightarrow 23 \text{ ppm}} \cdot 3}{\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}} - I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}} \cdot F_{\text{Korrektur}}} = B,$$

$$2) \quad 1 - A - B = C, \quad \frac{A}{9} = D, \quad \frac{B}{3} = E, \quad \frac{C}{2} = F.$$

$$3) \quad x_{\text{Ethen}} = \frac{F}{D + E + F}, \quad x_{\text{Propen}} = \frac{E}{D + E + F}, \quad x_{\text{ENB}} = \frac{D}{D + E + F}.$$

Dabei steht  $I_{a \rightarrow b}$  für den jeweils nachstehenden Integralbereich, beispielsweise  $I_{13 \rightarrow 15 \text{ ppm}}$  für das Integral über den Bereich von 13-15 ppm. Das Integral  $\sum I_{0 \rightarrow 150 \text{ ppm}}$  beinhaltet entsprechend die Summe aller Integrale in Bereich von 0-150 ppm mit Ausnahme der Lock- und Lösungsmittelsignale,  $F_{\text{Korrektur}}$  stellt den Korrekturfaktor dar. Dieser Faktor wurde von Weingarten<sup>188</sup> durch Iteration ermittelt, d.h. so lange variiert bis die aus einem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Ethen/ENB-Copolymers ermittelten Einbauraten für Ethen und ENB denen aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren derselben Probe ermittelten Einbauraten entsprachen. Anschließend wurden einige der so bestimmten Einbauraten mit IR-spektroskopisch ermittelten Einbauraten derselben Probe verglichen.

Der eingeführte Korrekturfaktor wird nur auf die zur ENB-Einbauratenbestimmung herangezogenen Integrale und nicht auf alle Integrale angewandt, da andernfalls die unterschiedlichen NOE's der anderen ENB-Kohlenstoffatome die Ergebnisse verfälschen würden.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerproben wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt vermessen, da zeitaufwendige IGATED-Messungen oder der Zusatz von Relaxationsreagentien die Signalintensitäten nur geringfügig verbesserten.

Die nachfolgenden Abbildungen 11.3.2-2 und 11.3.2-3 zeigen wie die drei Monomere Ethen, Propen und ENB in den Polymeren, die aus den Standardversuchen (Terpolymerisationsansatz  $X_E=0,3$ ,  $X_P=0,6$ ,  $X_{ENB}=0,1$ ) erhalten wurden, verteilt sind. Die Einbauraten, die mit den verschiedenen Katalysatoren erreicht wurden, sind in technisch üblichen Gewichtsprozenten, somit unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Massen der Monomere, angegeben.

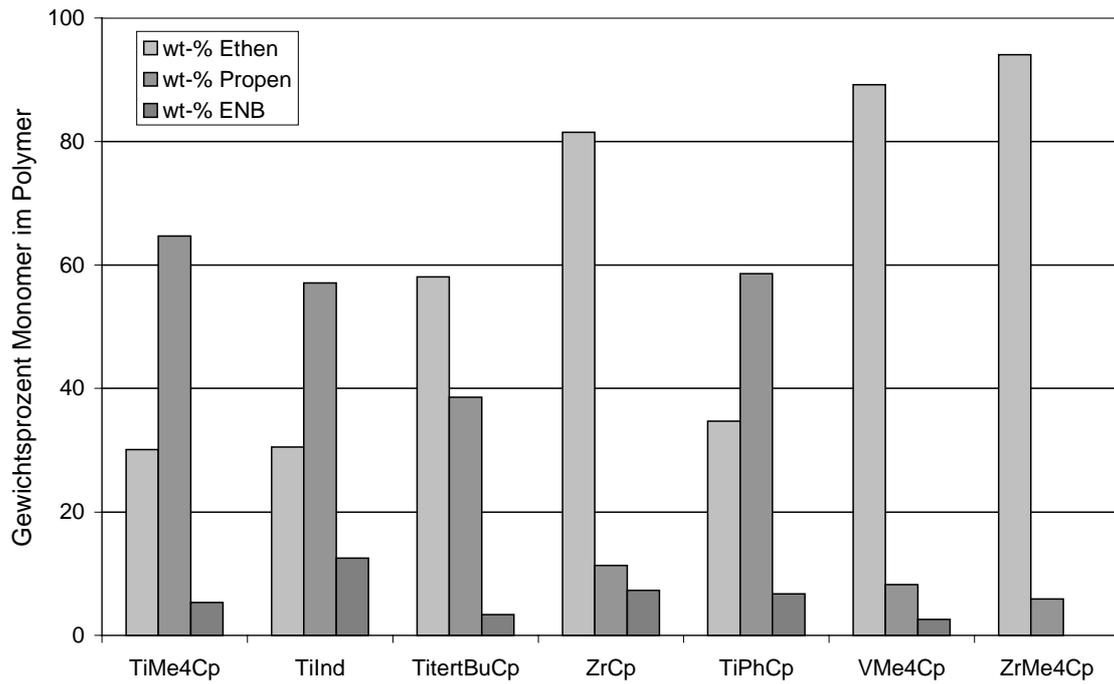


Abbildung 11.3.2-2: Einbauraten der jeweiligen Monomere in Gewichtsprozent,  $T_p=30\text{ °C}$ , Terpolymerisationsansatz  $X_E=0,3$ ,  $X_P=0,6$ ,  $X_{ENB}=0,1$

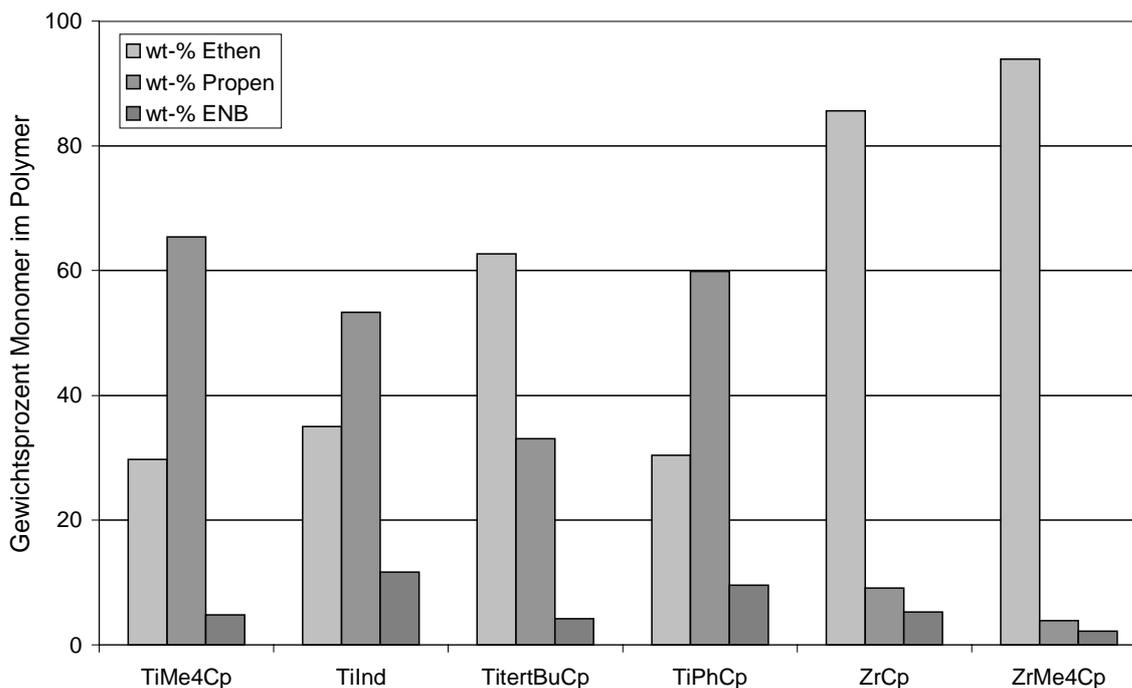


Abbildung 11.3.2-3: Einbauraten der jeweiligen Monomere in Gewichtsprozent,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Terpolymerisationsansatz  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

Die Abbildungen 11.3.2-2 und 11.3.2-3 zeigen deutlich, daß alle hier untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in der Lage sind, ENB als Dienkomponente in die Polymerkette einzubauen und größtenteils Terpolymere im Bereich technisch relevanter Monomerverteilung im Polymer zu erzeugen. Es wird auch hier erneut deutlich, daß die Struktur der einzelnen Übergangsmetallverbindungen einen wesentlichen Einfluß auf die Polymerzusammensetzung hat.

Die Einbauraten für technische Elastomere auf der Basis von EPDMs liegen für Propen bei 20-50 Massen-% und bei 0-10 Massen-% für das ENB. Dies entspricht bis zu 45 mol-% Propen und bis zu 3 mol-% ENB.

Auffällig ist zunächst, daß die Katalysatoren, die Zirkonium oder Vanadium als Metallatom besitzen, im Vergleich zu den Titan-Verbindungen bei dem gewählten Reaktionsansatz mit 60 % Propen nur sehr wenig (max. 11 Gew.-%) dieses Monomers in die Polymerkette einbauen, daß aber der Katalysator ZrCp mit bis zu über 7 Gew.-% relativ gut in der Lage ist, ENB einzubauen. Vergleicht man die einzelnen Titan-Verbindungen bezüglich ihres Einbauverhaltens, so zeigt sich, daß der Katalysator mit dem Indenyl-Substituenten zu den höchsten ENB-Gehalten führt. Hier werden bei nur 10 mol-% im Ansatz über 12 Gew.-% ENB in das Polymer eingebaut. Ähnlich gute Ergebnisse bezüglich der Dien-Komponente

werden mit dem Katalysator erreicht, der einen CpPh-Substituenten trägt. Die Titan-Komplexe, bei denen Alkylgruppen, wie Methyl oder Butyl, am Cyclopentadienylring vorhanden sind, führen mit 3-5 Gew.-% zu einem deutlich geringeren Einbau an ENB. Der Katalysator mit der *tert*-Butyl-Gruppe am Cp-Ring baut sowohl ENB, als auch Propen aufgrund einer sterischen Hinderung am schlechtesten von allen hier untersuchten Titan-Verbindungen ein.

Vergleicht man die beiden Polymerisationstemperaturen von 30 und 60 °C in Bezug auf die Polymerzusammensetzung miteinander, so zeigt sich, daß die verschiedenen Katalysatoren unterschiedlich von der veränderten Polymerisationstemperatur beeinflusst werden. In einigen Fällen steigt der ENB-Gehalt mit der Temperaturerhöhung wie im Fall des TiCpPh von 6,7 auf 9,6 Gew.-%, bei der Verbindung ZrCp ist bei  $T_p = 30$  °C noch kein Signal für einen Dien-Einbau zu erkennen, während bei  $T_p = 60$  °C ein Polymer entsteht, daß 2,2 Gew.-% ENB aufweist. Bei den anderen Katalysatoren bleibt die Dien-Einbaurrate für beide Polymerisationstemperaturen in ähnlichen Größenordnungen. Auffällig ist jedoch, daß trotz vergleichbarem ENB-Gehalt im Polymer bei  $T_p = 60$  °C ein leichter Rückgang des Propenzugunsten des Ethen-Gehaltes zu verbuchen ist. Dies entspricht dem Verhalten, daß auch in der Copolymerisation beobachtet wird, mit steigender Polymerisationstemperatur sinkt in der Regel die Einbaurrate des  $\alpha$ -Olefins gegenüber dem Ethen ab.

Die Tatsache, daß mit steigender Polymerisationstemperatur etwas mehr ENB eingebaut wird und bei nahezu gleichbleibendem Dien-Gehalt der Propen-Anteil im Polymer bei höherer Temperatur zurückgeht, wurde auch schon von Weingarten bei der Untersuchung verschieden verbrückter und substituierter CpFlu-Zirkonocene gefunden<sup>32</sup>.

Daß die Katalysatoren, die das Dien am besten in die Polymerkette einbauen, nicht diejenigen sind, die im Fall der Ethen/Propen-Copolymerisation das Comonomer am besten eingebaut haben, deutet daraufhin, daß hier nicht nur sterische, sondern auch elektronische Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

Bei der Untersuchung von CpFlu-Zirkonocenen in der EPDM-Terpolymerisation von Schauwienold<sup>189</sup> hatte sich gezeigt, daß Alkylsubstituenten je nach sterischem Anspruch einen deutlich Einfluß auf den Einbau an ENB haben. So nimmt der Anteil der Dien-Komponente in der Reihenfolge Methyl > *iso* Propyl > *tert* Butyl deutlich ab. Da sich diese Alkylgruppen jedoch auch in ihren induktiven Effekten unterscheiden, ist anzunehmen, daß neben dem Einfluß sterischer Effekte auch einer durch elektronische Effekte nicht auszuschließen ist.

### 11.3.3 Propen-Gehalt

Um herauszufinden, auf Kosten welchen Monomers der Einbau an ENB erfolgt, wurde der Propen-Gehalt der Terpolymere mit dem von Copolymeren verglichen, in denen das Verhältnis von Ethen zu Propen dem in dem Terpolymerisationsansatz entspricht. Die nachstehende Abbildung 11.3.3-1 zeigt den Einfluß der Dienkomponente auf den Propen-Gehalt der Terpolymere relativ zu den Copolymeren.

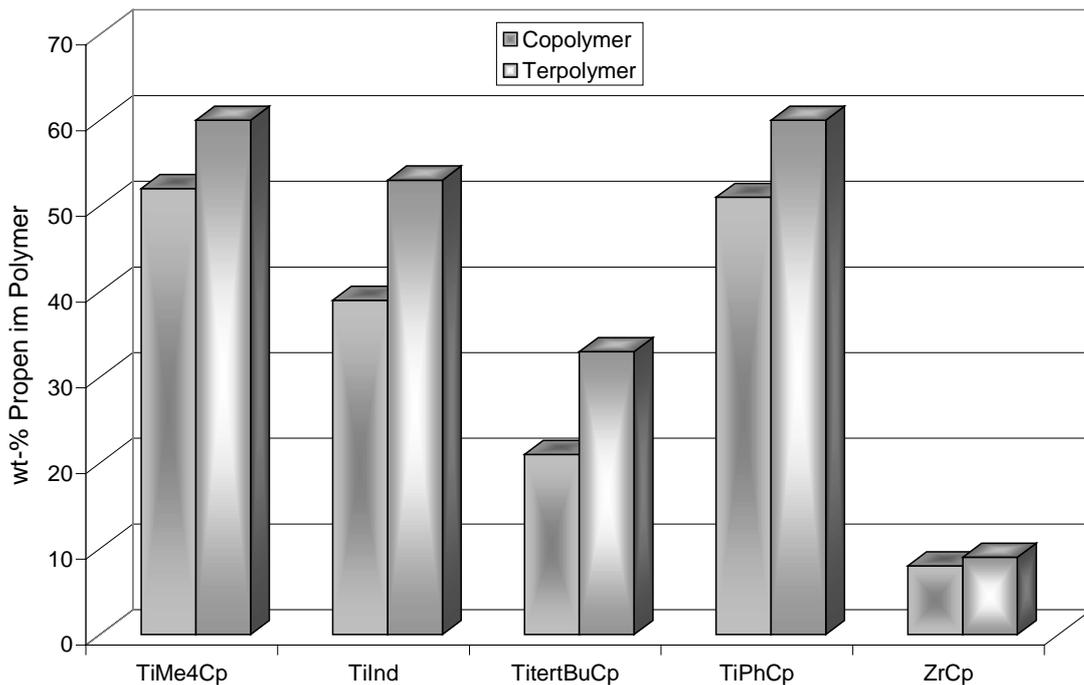


Abbildung 11.3.3-1: Vergleich der Propen-Gehalte in Co- und Terpolymeren mit gleichem E/P-Verhältnis,  $T_p = 60\text{ °C}$ , Terpolymerisationsansatz  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

Vergleicht man die Propen-Gehalte der Ter- und Copolymere mit gleichem E/P-Verhältnis miteinander, so zeigt sich, daß die Terpolymere in allen Fällen mehr Propen enthalten als die entsprechenden Copolymere. Dies ist für die einzelnen Katalysatoren unterschiedlich ausgeprägt, am deutlichsten wird dieser Effekt bei den Katalysatoren TiInd und  $Ti^{tert}BuCp$ . In diesen Fällen weisen die zugehörigen Terpolymere mit bis zu 55 Gew.-% deutlich mehr Propen auf als die Copolymere. Der Zusatz der Dien-Komponente zum Polymerisationsansatz führt somit zu einem verringerten Ethen- und einem verstärktem Propen-Gehalt im Terpolymer.

Damit zeigen die Cyclopentadienylamido-Katalysatoren ein anderes Verhalten als die von Schauwienold für die EPDM-Synthese untersuchten CpFlu-Zirkonocene, bei denen der Einbau der Dienkomponente zu einem deutlichen Rückgang des Propen-Gehaltes führt.

Neben dem Vergleich des Propen-Gehaltes der Co- bzw. Terpolymere wurde für die verschiedenen Katalysatoren auch untersucht, ob sich nur die Menge an eingebautem Propen im Terpolymer im Vergleich zum Copolymer ändert, oder ob die Anwesenheit der Dien-Komponente eventuell zu einer veränderten Mikrostruktur der Propen-Einheiten führt. Obwohl die Cyclopentadienylamido-Katalysatoren bei gleichem Ansatz zu recht unterschiedlichen Polymerzusammensetzungen führen, zeigt sich bei der Betrachtung der Propenverknüpfung, daß der Zusatz an ENB keinen Einfluß auf die Propen-Mikrostruktur ausübt. Das Verhältnis der entsprechenden iso- und syndiotaktischen Diaden bleibt in Co- und Terpolymer für alle Katalysatoren nahezu gleich.

Darüberhinaus findet man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Terpolymere ebenso wie bei den Ethen/Propen-Copolymer-Spektren Signale für Regiofehler durch invertierte Propeneinheiten. Wie im Falle der Copolymere wird auch in der Terpolymerisation das Propen nicht ausschließlich durch 1,2-Insertion in die Kette eingebaut, sondern auch durch die energetisch ungünstigere 2,1-Insertion .

## 11.4 Polymereigenschaften

Die erhaltenen Polymere wurden differentialkalorimetrisch und viskosimetrisch untersucht, um Aussagen darüber treffen zu können, in welchen Bereichen die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen bzw. die Molmassen der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung liegen. Beide Eigenschaften spielen sowohl für die technische Verarbeitung als auch für Anwendungen der Polymere eine große Rolle.

Da die Zusammensetzung des Terpolymers maßgeblich die Polymereigenschaften bestimmt, sind in den nachfolgenden Tabellen 11.4-1 und 11.4-2 die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen zusammen mit den jeweiligen Aktivitäten und Einbauraten für die Standardpolymerisationen bei den Polymerisationstemperaturen von  $T_p = 30$  und  $60$  °C übersichtlich dargestellt.

Tabelle 11.4-1: Polymerisationsergebnisse und Polymereigenschaften in Abhängigkeit des Katalysators,  $T_p = 30$  °C, Terpolymerisationsansatz :  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol/l)]	X <sub>E</sub> /X <sub>P</sub> /X <sub>ENB</sub> (wt-% im Polymer)			T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	Visk. Molmasse [g/mol]
TiMe <sub>4</sub> Cp	18.000	30,1	64,7	5,3	-	-34	530.000
TiInd	2400	30,5	57,1	12,5	-	-39	310.000
Ti <sup>tert</sup> BuCp	1600	58,1	38,6	3,3	-	-51	230.000
TiPhCp	300	34,7	58,6	6,7	-	-31	80.000
ZrCp	320	81,5	11,3	7,3	93	-25	130.000
VMe <sub>4</sub> Cp	50	89,2	8,2	2,6	116	-18	3000
ZrMe <sub>4</sub> Cp	25	94,1	5,9	0	132	-	250.000

Tabelle 11.4-2: Polymerisationsergebnisse und Polymereigenschaften in Abhängigkeit des Katalysators,  $T_p = 60\text{ °C}$ , Terpolymerisationsansatz :  $X_E = 0,3$ ,  $X_P = 0,6$ ,  $X_{ENB} = 0,1$ 

Katalysator	Aktivität [kg/(mol <sub>Mt</sub> ·h·mol l/l)]	$X_E/X_P/X_{ENB}$ (wt-% im Polymer)			T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	Visk. Molmasse [g/mol]
Ti-Me <sub>4</sub> Cp	125.000	29,7	65,4	4,8	-	-37	270.000
Ti-Ind	30.000	35	53,3	11,7	-	-40	140.000
Ti- <sup>tert</sup> BuCp	20.000	62,7	33,1	4,2	-	-49	150.000
Ti-PhCp	1500	30,4	60	9,6	-	-29	30.000
Zr-Cp	5000	85,6	9,1	5,3	98	-	27.000
Zr-Me <sub>4</sub> Cp	110	93,9	3,9	2,2	124	-	95.000

#### 11.4.1 Thermische Eigenschaften

Die meisten in der Technik eingesetzten EPDMs sind amorph, seltener finden solche mit kristallinen Bereichen Anwendung. Die Glasübergangstemperatur eines Elastomers limitiert seinen Einsatz hinsichtlich einer Temperaturgrenze. Um derartigen Kunststoffen ein großes Einsatzgebiet zu erschließen, sollte die Glasübergangstemperatur möglichst tief sein. Da der Großteil der EPDMs in der Automobilindustrie zum Einsatz kommt, ist ein niedriger Glasübergang des Materials aufgrund der Außenanwendung unumgänglich.

Die Tabellen 11.4-1 und 11.4-2 zeigen, daß es mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren möglich ist, EPDMs herzustellen, in denen die drei Monomere in technisch relevanten Anteilen im Polymer verteilt sind und dadurch mit Glasübergangstemperaturen von bis zu  $-50\text{ °C}$  die gewünschten thermische Eigenschaften aufweisen.

Die Zirkonium- und Vanadium-Verbindungen, die nur wenig Propen und ENB einbauen, sind kristallin und weisen Schmelzpunkte von bis zu  $132\text{ °C}$  auf.

### 11.4.2 Molmassen

Das Problem vieler Katalysatorsysteme für die EPDM-Synthese ist die Tatsache, daß die Terpolymere häufig in Bezug auf die Molmassen den technischen Anforderung nicht entsprechen. Die Produkte sind häufig wachsartig bis ölig. Erfreulicherweise haben die hier hergestellten Polymere mit geeigneter Monomerverteilung im Polymer alle Molmassen oberhalb der technischen Mindestanforderung von 100000 g/mol und lassen so einen Einsatz als Elastomer zu. Es lassen sich sogar Molmassen von über 500000 g/mol erreichen.

Erwartungsgemäß sinken die Molmassen trotz ähnlicher Polymerzusammensetzung mit steigender Polymerisationstemperatur aufgrund vermehrt auftretender Deaktivierungsreaktionen deutlich ab, erreichen aber auch bei  $T_p = 60\text{ °C}$  noch Molmassen von bis zu 150000 g/mol.

Zusammenfassend läßt sich an dieser Stelle festhalten, daß alle im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Titan-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren für die EPDM-Synthese geeignet sind, da sie mit guten Aktivitäten Polymere erzeugen, deren Eigenschaften technischen Anforderungen entsprechen.

Die zuvor durchgeführten EPDM-Standardversuche haben gezeigt, daß die Katalysatoren  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  am besten geeignet sind, unter den gewählten Bedingungen ENB in die Polymerkette einzubauen. Um das Terpolymerisationsverhalten dieser beiden Systeme und die daraus resultierenden Polymere näher zu untersuchen, wurden mit den beiden Verbindungen weitere Terpolymerisationen mit veränderten Ansatzzusammensetzungen bei einer Polymerisationstemperatur von  $60\text{ °C}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

## 11.5 EPDM-Terpolymerisationen unter Verwendung von Dimethylsilylen(1- $\eta^5$ -indenyl)(*tert*-butylamido)titan dichlorid/MAO

### 11.5.1 Aktivitäten

Die Abbildung 11.5.1-1 gibt zunächst die Aktivitäten des Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  in Kombination mit MAO in der Terpolymerisation bei veränderten Ansatzzusammensetzungen an.

Aktivität [ $\text{kg}/\text{mol}_{\text{n}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}$ ]

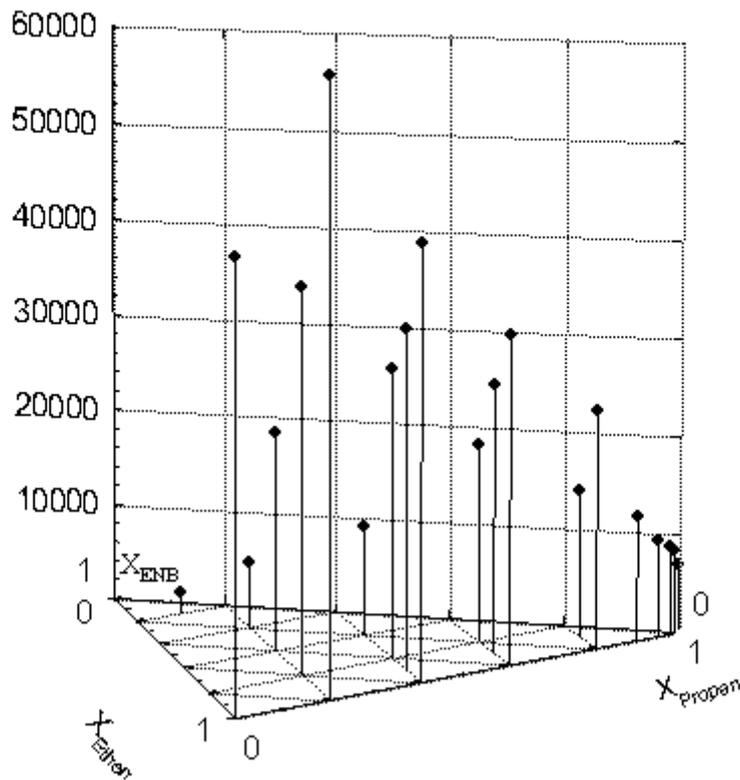


Abbildung 11.5.1-1: Aktivitäten für die EPDM-Terpolymerisationen in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 11.5.1-1 zeigt, daß man für die hier gewählten Ansatzzusammensetzungen Terpolymerisationsaktivitäten von 2000 bis ca. 40000 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] erreicht.

Die Aktivität sinkt sowohl mit zunehmendem Propen-Gehalt und noch stärker mit zunehmendem ENB-Gehalt im Ansatz ab. Die höchsten Aktivitäten erzielt man mit dem größten Ethen-Gehalt im Ansatz bei kleinen Dien-Mengen. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Copolymerisationen, bei denen bedingt durch einen positiven Comonomer-Effekt die Aktivitäten bei Polymerisationen mit bis zu 40 % an Propen die höchsten Werte erreichen, sinken im Falle der Terpolymerisation alle Aktivitäten gegenüber der für das Ethen-Homopolymer ab. Insgesamt lassen sich aber in der Terpolymerisation bei kleineren Mengen an Dien im Ansatz durchaus Aktivitäten im Bereich der Copolymerisation erhalten.

### 11.5.2 Einbauraten

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Einbauraten der Monomere Ethen, Propen und ENB in Abhängigkeit der gewählten Ansatzzusammensetzung dargestellt.

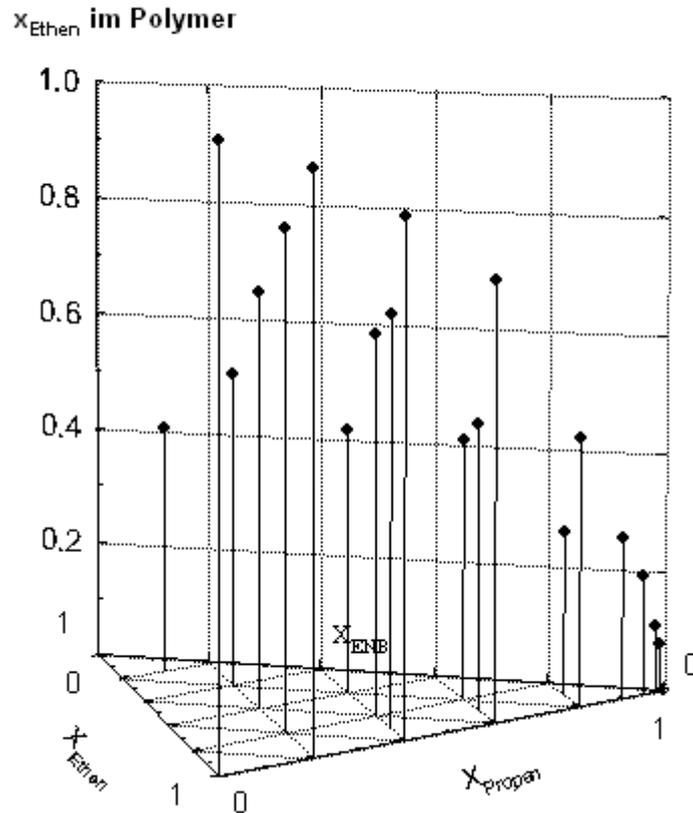


Abbildung 11.5.2-1: Ethen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Die Abbildung 11.5.2-1 zeigt, daß genauso wie im Fall der Copolymerisation der Einbau an Ethen dominiert. Sowohl in der Co- als auch in der Terpolymerisation ist in allen Fällen der Molenbruch an Ethen im Polymer größer als der im Polymerisationsansatz. Bei vergleichbarem Ethen/Propen-Verhältnis ist die Einbaurrate an Ethen in Gegenwart der Dienkomponente geringer als in dem Fall, in dem nur Propen als Comonomer vorliegt.

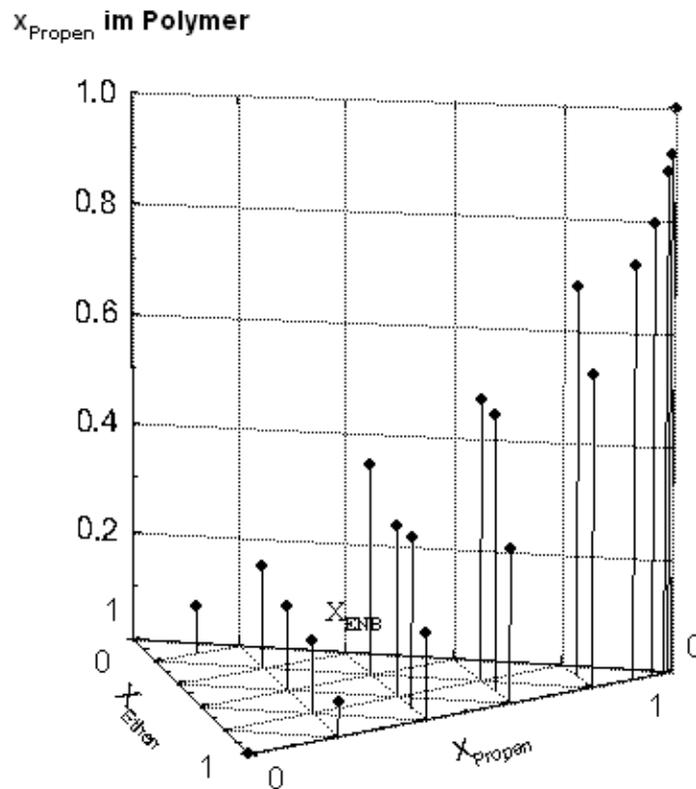


Abbildung 11.5.2-2: Propen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Betrachtet man die Einbaurate an Propen in Abbildung 11.5.2-2, so fällt auf, daß Propen auch in das Terpolymer gut eingebaut wird, sogar besser als bei gleichem Ethen/Propen-Verhältnis in der Copolymerisation. Der Propen-Gehalt im Terpolymer wird zudem begünstigt, wenn der Anteil an ENB im Ansatz auf Kosten von Ethen ansteigt.

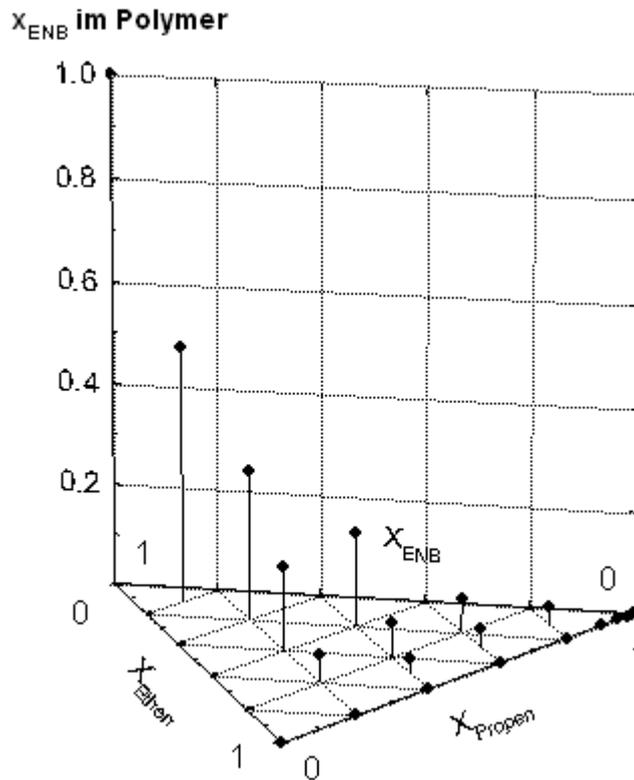


Abbildung 11.5.2-3: Ethylidennorbornen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Im Vergleich zu den Monomeren Ethen und Propen wird das ENB erst bei recht hohen Anteilen im Ansatz verstärkt in das Polymer eingebaut (siehe Abbildung 11.5.2-3). Die Anwesenheit größerer Ethen-Mengen im Polymerisationsansatz führt zu einem deutlich verringerten ENB-Einbau. Propen übt als Monomer den gleichen Einfluß jedoch in abgeschwächter Form aus.

Terpolymerzusammensetzungen, die für eine technische Anwendung von Interesse sind, erreicht man bei Verwendung des Katalysatorsystems  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  bei bis zu 60 mol-% Propen und 8 mol-% ENB im Ansatz.

Aufgrund der sehr hohen Kosten des ENBs ist es erfreulich, daß weniger als 10 mol-% ENB im Ansatz ausreichen, um die für die Polymereigenschaften gewünschten Mengen in die Polymerkette einzubauen.

### 11.5.3 Thermische Eigenschaften

Die Abbildung 11.5.3-1 stellt die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung in Gewichtsprozent dar.

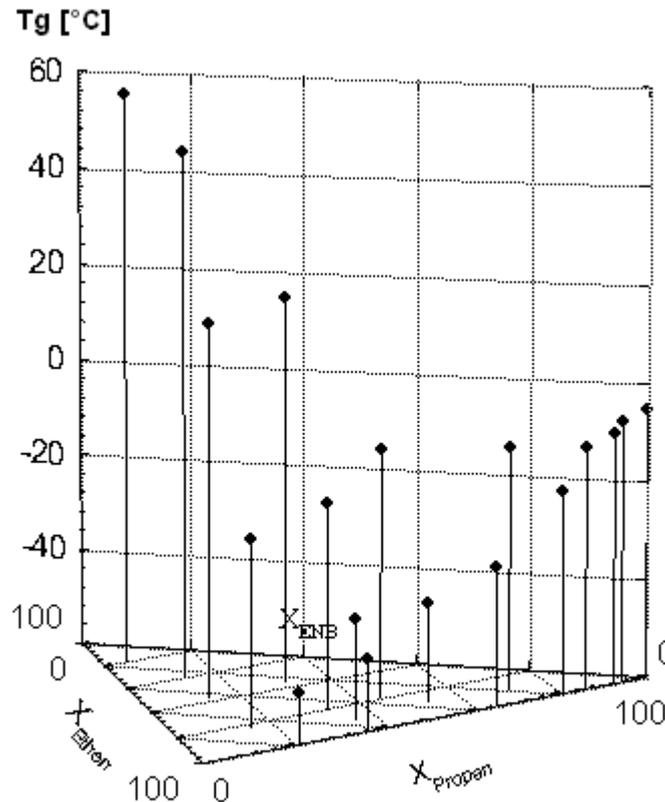


Abbildung 11.5.3-1: Glasübergangstemperaturen der Terpolymere in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Wie bereits beschrieben, begrenzt die Glasübergangstemperatur die technische Anwendbarkeit eines Elastomers. Dabei ist im Fall der EPDMs der Einfluß des Ethens, dessen Homopolymer einen  $T_g$  von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist ein senkender, der von Propen und ENB, deren Homopolymere  $T_g$ s von ca  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  aufweisen, ein steigender.

Eben diesen Trend spiegelt die Abbildung 11.5.3-1 wider. Mit hohen ENB-Anteilen im Polymer von über 80 Gew.-% erhält man Polymere mit Glasübergangstemperaturen von über 50 °C. Schon kleine Anteile an ENB führen zu einer deutlichen Erhöhung des  $T_g$ . Es werden bei den hier durchgeführten Polymerisationen ausschließlich amorphe Polymere erhalten. Im Bereich technisch relevanter Polymerzusammensetzungen werden jedoch Glasübergangstemperaturen von unter - 40 °C benötigt.

Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen der Terpolymere mit denen der Copolymere, so zeigt sich, daß diese im Fall der Ethen/Propen-Copolymere im allgemeinen tiefer als die der entsprechenden Terpolymere mit Ethylidennorbornen.

### 11.5.4 Molmassen

Die nachstehende Abbildung 11.5.4-1 zeigt die viskosimetrisch bestimmten Molmassen der Terpolymere in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung in Gewichtsprozent.

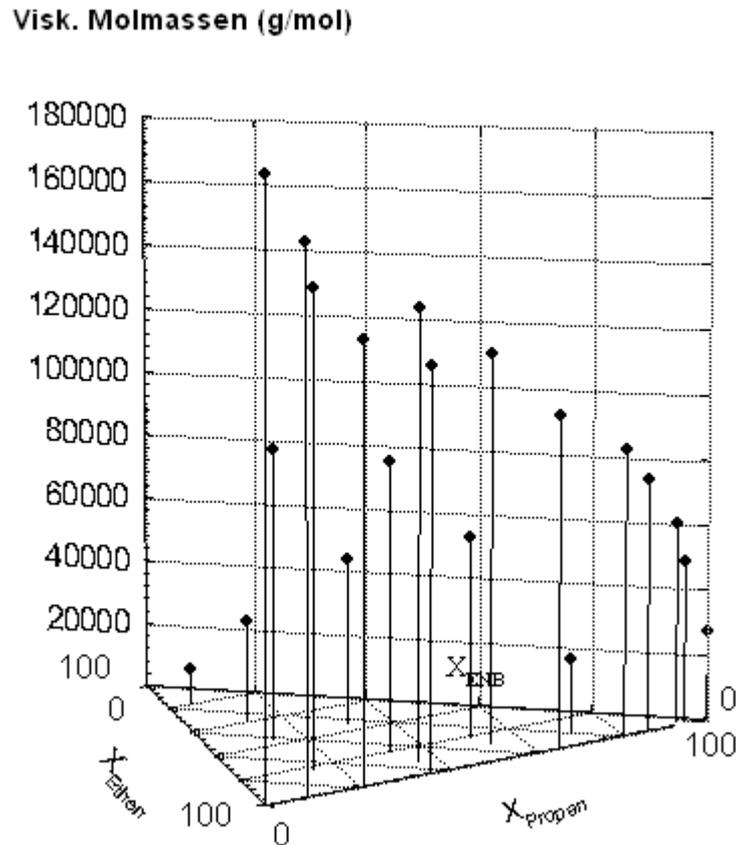


Abbildung 11.5.4-1: Visk. Molmassen der Terpolymere in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Die Abbildung 11.5.4-1 zeigt, daß sowohl der Propen-Gehalt als auch der ENB-Gehalt im Polymer einen deutlichen Einfluß auf die Molmassen der Polymere ausüben. Mit zunehmendem Anteil beider Monomere im Terpolymer nehmen die Molmassen deutlich ab, dabei ist der Einfluß der Dien-Komponente genau wie im Fall der Glasübergangstemperaturen ausgeprägter. Für die aus den hier gewählten Terpolymerisationsansätzen resultierenden Polymere erhält man Molmassen im Bereich von 10000 g/mol bis 140000 g/mol. Vergleicht man die Molmassen der Terpolymere mit denen der Copolymere, die ein vergleichbares

Ethen/Propen-Verhältnis aufweisen, so zeigt sich, daß die der Copolymere stets etwas höher liegen.

Die Molmassen der Terpolymere wurden aufgrund fehlender Konstanten alle mit Mark-Houwink-Konstanten für PE berechnet. Eine Molmassen-Korrektur nach Scholte, wie sie im Falle der Ethen/Propen-Copolymerisation durchgeführt wurde, ist für Terpolymere nicht durchführbar. Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden, im Gegensatz zur Diskussion der Copolymere, die in diesen Abbildungen angegebenen Molmassen der EPs auch mit diesen Konstanten berechnet.

Die Molmassen der Terpolymere wären also unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Monomermassen noch deutlich höher.

Insgesamt zeigt sich anhand der Abbildung 11.5.4-1, daß die Terpolymere im Bereich technisch interessanter Zusammensetzung Molmassen von über 100000 g/mol aufweisen und damit auch in dieser Hinsicht industriellen Anforderungen entsprechen .

## 11.6 EPDM-Terpolymerisationen unter Verwendung von Dimethylsilylen(1-(3-phenyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*tert*-butylamido)-titandichlorid /MAO

### 11.6.1 Aktivitäten

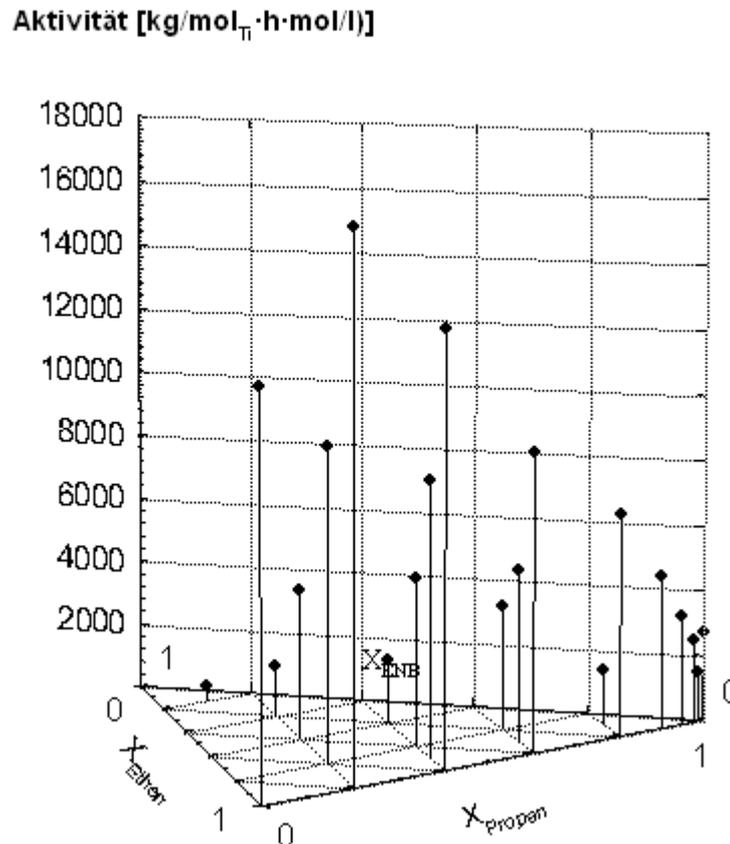


Abbildung 11.6.1-1: Aktivitäten für die EPDM-Terpolymerisationen in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 11.6.1-1 zeigt, daß man für die hier gewählten Ansatzzusammensetzungen Terpolymerisationsaktivitäten von 500 bis ca. 10000  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l})]$  erreicht. Erwartungsgemäß übt die Anwesenheit von Propen und noch stärker die von ENB einen aktivitätsverringenden Einfluß aus. Die Aktivitäten liegen unterhalb der Werte vergleichbarer Copolymere und sind deutlich geringer als bei Verwendung des voranbeschriebenen Indenyl-Katalysators.

### 11.6.2 Einbauraten

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Einbauraten an Ethen, Propen und ENB im Polymer in Abhängigkeit der gewählten Ansatzzusammensetzung bei Verwendung des Katalysatorsystems  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ .

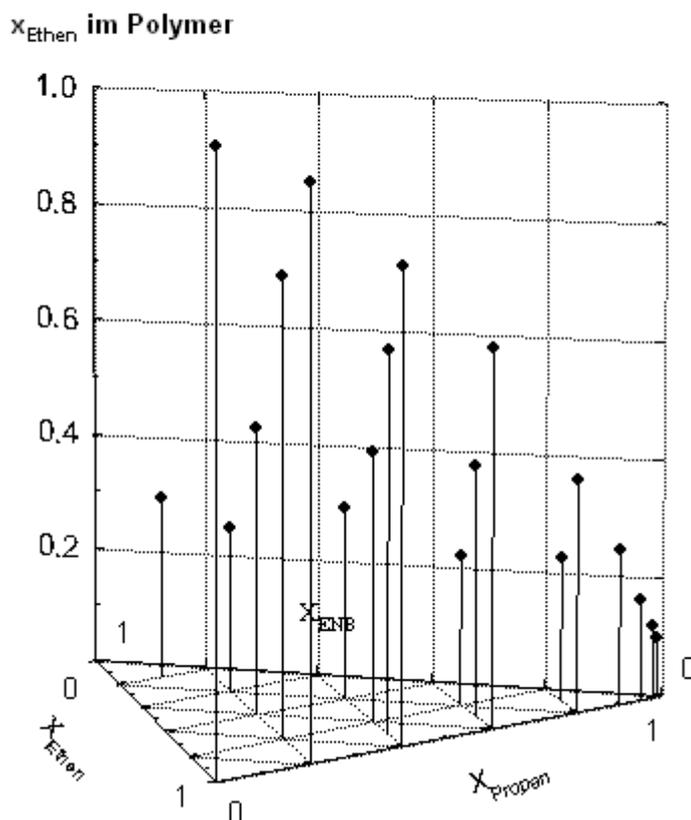


Abbildung 11.6.2-1: Ethen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

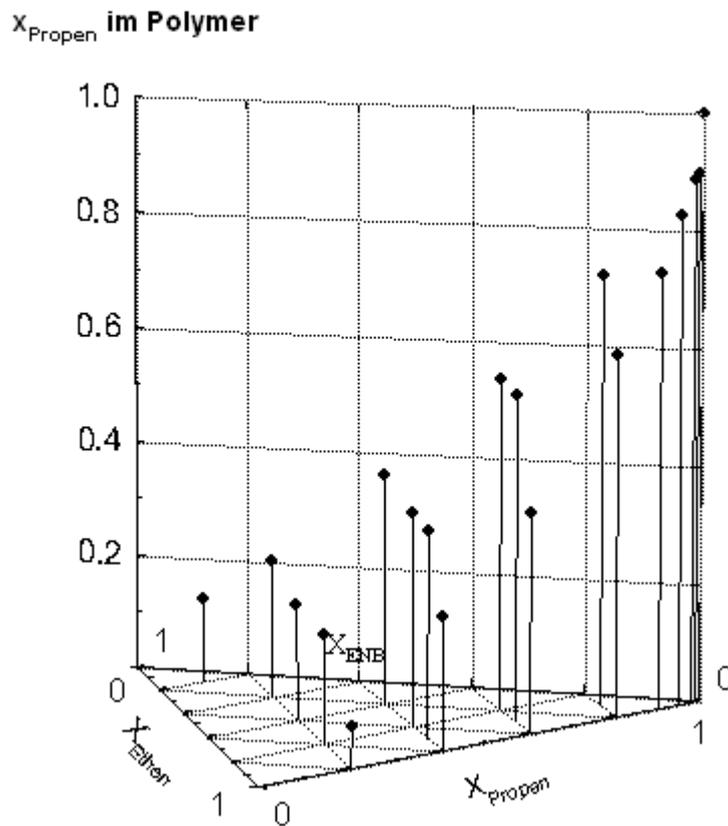


Abbildung 11.6.2-2: Propen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

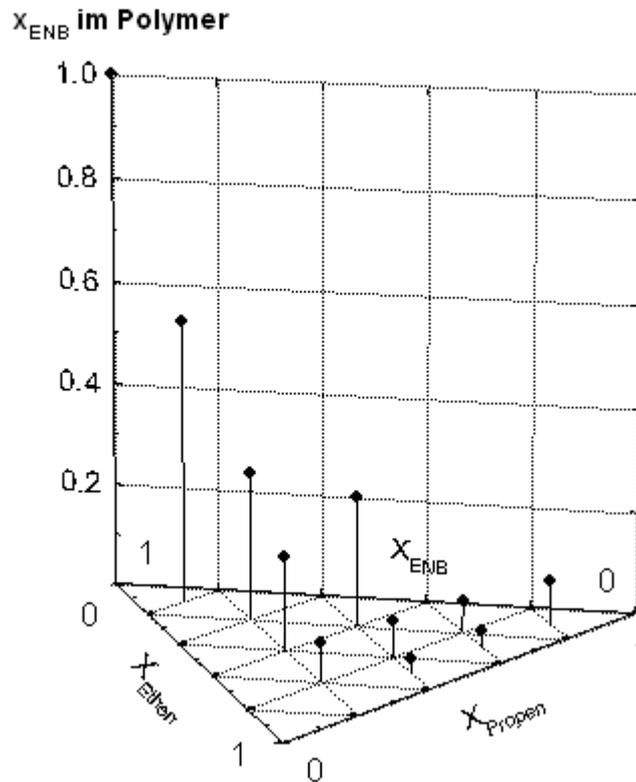


Abbildung 11.6.2-3: Ethylidennorbornen-Einbauraten in Abhängigkeit der Ansatz-zusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Die Abbildungen 11.6.2-1 bis 11.6.2-3 zeigen, daß das Einbauverhalten des Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  vergleichbar ist mit dem des Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ . Sowohl die Copolymere als auch die Terpolymere weisen stets größere Molenbrüche Ethen auf als die Ansätze. Auch hier wird Propen etwas besser eingebaut als in Copolymeren entsprechender Zusammensetzung, im Terpolymer begünstigen ebenfalls erhöhte ENB-Mengen den Propen-Gehalt im Polymer auf Kosten des Ethens.

ENB wird auch in diesem Fall erst bei recht großen Mengen im Ansatz in größerem Umfang in die Polymerkette eingebaut.

Um EPDMs mit technisch interessanten Zusammensetzungen herzustellen, werden bis zu 50 mol-% Propen und 1 mol-% ENB benötigt.

Ein Vergleich der beiden in der Terpolymerisation näher untersuchten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren zeigt, daß das System mit dem Indenyl-Liganden die Dien-Komponente etwas besser und Propen etwas schlechter einbaut als die Verbindung mit dem PhCp-Liganden. Bei den Untersuchungen zur Ethen/Propen-Copolymerisation hatte sich schon gezeigt, daß der Katalysator mit dem Indenyl-Liganden Propen schlechter in die Ethen-Kette einbaut als die phenyl-substituierte. Da der Einbau des Diens auf Kosten des Propens geht, wäre daher anzunehmen, daß der Komplex mit dem Indenylring auch schlechter ENB einbaut. Der PhCp-Katalysator weist jedoch ein deutlich höheres Maß an fehlinsertierten Propen-Einheiten (2,1-Insertionen) verglichen mit der Indenyl-Verbindung auf. Da nach einem derartigen Regiofehler aufgrund energetischer Bevorzugung eine Ethen-Insertion erfolgt und der Einbau der Dienkomponente zu Lasten des Ethens geht, wäre es denkbar, daß der leicht verminderte Einbau an ENB im Falle des phenylsubstituierten Katalysators auf die Regiofehler bei der Propen-Insertion zurückzuführen ist.

### 11.6.3 Thermische Eigenschaften

Die Abbildung 11.6.3-1 stellt die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung in Gewichtsprozenten dar.

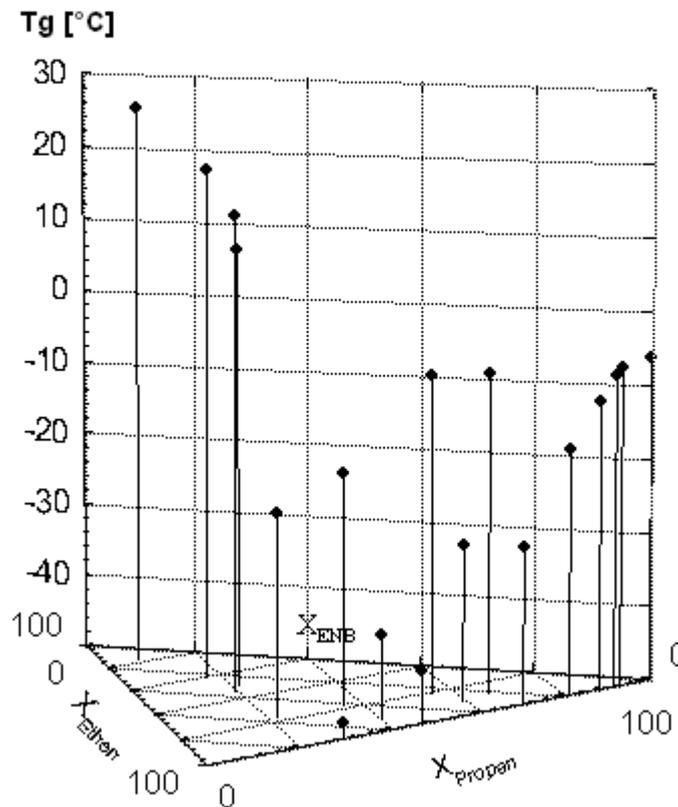


Abbildung 11.6.3-1: Glasübergangstemperaturen der Polymere in Abhängigkeit der Ansatzzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ °C}$

Abbildung 11.6.3-1 zeigt ebenso wie Abbildung 11.5.3-1, daß sowohl Propen als auch ENB die Glasübergangstemperatur deutlich erhöhen. Terpolymere geeigneter Zusammensetzung weisen aber  $T_g$ s von weniger als  $-40\text{ °C}$  auf, Polymere, die viel ENB enthalten, erreichen Glasübergänge bis zu  $30\text{ °C}$ .

### 11.6.4 Molmassen

Die nachstehende Abbildung 11.6.4-1 zeigt die viskosimetrisch bestimmten Molmassen der Terpolymere in Abhängigkeit der Terpolymerzusammensetzung in wt-%.

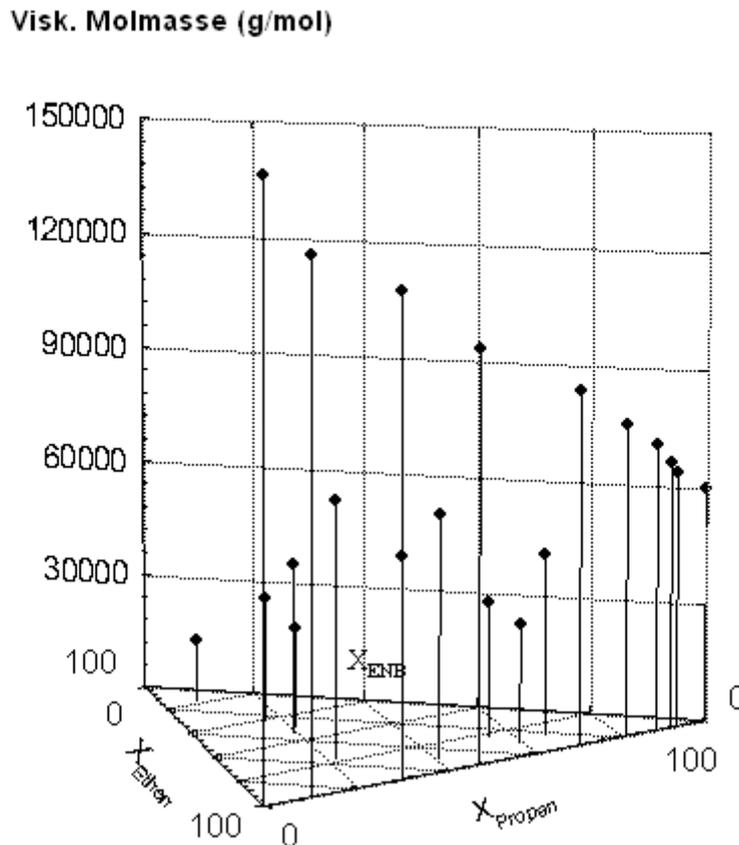


Abbildung 11.6.4-1: Visk. Molmassen der Terpolymere in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung, Katalysatorsystem:  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-PhCp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ ,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Im Bereich der Terpolymerisation lassen sich unter den hier gewählten Bedingungen Polymere mit Molmassen zwischen 16000 und 65000 g/mol herstellen. Auch in diesem Fall führen höhere Propen- und ENB-Gehalte zu deutlich niedrigeren Massen. Vergleicht man die Werte mit denen der Copolymerisation, so ist festzustellen, daß die Copolymere erkennbar höhere Molmassen aufweisen. Insgesamt liegen die Molmassen der erhaltenen Terpolymere höher als hier angegeben, da zur Auswertung wieder nur die Ethen-Konstanten herangezogen wurden.

## 12 Diskussion und Ausblick zum Polymerisationsverhalten der constrained geometry-Katalysatoren

Die systematische Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der verschiedenen *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren liefert wichtige Hinweise auf die Zusammenhänge zwischen der Katalysatorstruktur und der Wirkung auf seine Reaktivität sowie die Charakteristika der erhaltenen Polymere in der Homo-, Co- und Terpolymerisation von Ethen, Propen und Ethylidennorbornen.

In Bezug auf die Homopolymerisation von Ethen konnte gezeigt werden, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren mit sehr unterschiedlichen Aktivitäten Polymere mit ähnlichen thermischen Eigenschaften jedoch mit Molmassen in einem weiten Bereich herstellen. Unter den hier gewählten Bedingungen konnten mit Ausnahme eines Katalysators keine Langkettenverzweigungen detektiert werden. Im Fall des  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiCl}_2]$  treten jedoch schon bei Polymerisationstemperaturen von 60 °C Signale für Langkettenverzweigungen auf. Diesbezüglich sollten für das Katalysatorsystem genauere Untersuchungen betrieben werden, um zu bestimmen, wie gegebenenfalls Polymerisationsbedingungen gewählt werden müßten, um die Art und Menge der Verzweigungen zu optimieren. Im Fall der anderen Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, bei denen diese technisch gewünschten Langkettenverzweigungen nicht oder unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden waren, könnten Polymerisationen bei drastischeren Bedingungen durchgeführt werden, indem die Polymerisationstemperatur auf deutlich über 100 °C erhöht und dann der Reaktionsansatz gezielt an Ethen verarmt wird. Solche Experimente wurden auch schon bei  $T_{\text{p}} = 90$  °C durchgeführt, führten jedoch zu keiner detektierbaren Menge an Langkettenverzweigungen. Wang *et al* konnten zeigen, daß sie in einem kontinuierlich gerührten Hochtemperatur- und Hochdruck-Reaktor bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_{\text{p}} = 140$  °C unter Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiMe}_2]$  ein Polyethen mit 0,44 Langkettenverzweigungen pro 10000 C-Atomen herstellen konnten<sup>87</sup>. Bei ähnlichen Polymerisationstemperaturen und einem Gasdruck von etwa 10 bar konnten auch in der Ethen/Propen-Copolymerisation Langkettenverzweigungen ähnlicher Größenordnung erzeugt werden<sup>111</sup>.

Darüberhinaus haben Löfgren *et al*<sup>190</sup> gezeigt, wie sich die Variation verschiedener Polymerisationsparameter auf die Bildung von Langkettenverzweigungen im Fall von Metallocenen auswirkt. Kürzlich veröffentlichte Untersuchungen von Soares und Nele<sup>191</sup>

beschreiben, daß sich überraschenderweise für die Geschwindigkeitskonstanten der Copolymerisation von Ethen mit Makromonomeren ähnliche Werte ergeben wie für die Copolymerisation mit längeren, aber im Vergleich zu den Makromonomeren deutlich kürzeren,  $\alpha$ -Olefinen. Wesentlich für die Ausbildung von Langkettenverzweigungen scheint die Ausbildung von vinyl-terminierten Makromonomeren zu sein. Sind davon genügend vorhanden, scheint die Insertion in die Polymerkette nicht sehr gehindert. Es müßten also Versuche durchgeführt werden, in denen Einflüsse auf die Formation von  $\beta$ -Hydrid-Eliminierungen, die verantwortlich für das Entstehen der Makromonomere sind, untersucht werden. Auf diesem Wege könnten dann idealerweise Polymerisationsbedingungen so gewählt werden, daß man analog der einfachen Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation ein gezieltes Maß an Langkettenverzweigung in den Polyethenen einstellen kann.

In Bezug auf die Homopolymerisation von Propen haben die mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren gezeigt, daß sich Polymere in einem weiten Molmassenbereich herstellen lassen, jedoch in keinem der Fälle eine Form der Stereokontrolle erfolgt und die Zirkonium-Verbindungen nahezu ungeeignet für die Herstellung von PP sind. Im Fall der Titan-Katalysatoren findet man teilweise erhebliche Mengen an Fehlinsertionen, die aus 2,1- bzw. 3,1-Insertionen resultieren. Untersuchungen von Waymouth und McKnight<sup>192</sup> haben gezeigt, daß die Wahl des Cyclopentadienyl-Liganden einen wesentlichen Einfluß auf die Polymerisationseigenschaften ausübt, während jedoch die Variation der Monomerkonzentration zu keiner erkennbaren Veränderung der Taktizität führt. Fink *et al*<sup>193</sup> haben eine Reihe verschiedener optisch aktiver Liganden in die Amido-Gruppe der constrained geometry-Katalysatoren eingeführt. Es zeigte sich, daß auch hierbei in den meisten Fällen Pentaden-Isotaxien im Bereich weniger Prozent erreicht werden. Ebenfalls den Einfluß der Amido-Substituenten auf die Polymerisationseigenschaften haben Teuben *et al*<sup>194</sup> im Fall eines ethylen-verbrückten constrained geometry-Katalysators untersucht. Hierbei fand man, daß sich der Wechsel zu gegenüber der Butylgruppe verkleinerten Alkylgruppen ebenfalls negativ auf die Taktizität auswirkt. Ikeda und Shiono<sup>195</sup> konnten zeigen, daß es jedoch einen erkennbaren Einfluß des Cokatalysators zumindest auf die Polymerisationsaktivität und die Molmassen der erhaltenen Polymere gibt. Es wäre von Interesse, die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *ansa*-Cyclopentadienylamido-Katalysatoren mit anderen Cokatalysatoren als MAO wie etwa Boraten oder Boranen in der Propen-Polymerisation einzusetzen, um zu überprüfen, ob so eine verbesserte Stereokontrolle des Katalysatorsystems zu bewirken ist. Hagihara<sup>196</sup> *et al* konnten unter Verwendung des

Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiMe}_2]$  und verschiedener Cokatalysatoren zu Polypropenen gelangen, die einen rr-Anteil von 60 % aufweisen. Mechanistische Untersuchungen haben darüberhinaus verdeutlicht, daß es sich hierbei um chain-end control handelt. Zudem hat sich anhand dieser Untersuchungen gezeigt, daß die Syndiotaxie durch ein deutliches Absenken der Polymerisationstemperatur auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  zu steigern ist<sup>197</sup>. Die Autoren postulieren für diesen Fall einen living-Charakter der Polymerisation<sup>198</sup>. Es müßten daher systematische Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen sowohl der Einfluß des Cp-Liganden, der des Cokatalysators und auch der extremer Polymerisationstemperaturen auf die Stereospezifität des Katalysatorsystems bestimmt werden, um anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse sowohl hinsichtlich der Katalysatorstruktur als auch der Reaktionsbedingungen eine Optimierung der Taktizität zu bewirken.

Während die Ergebnisse dieser Arbeit und auch oben beschriebene Veröffentlichungen zeigen, daß es schwierig ist, ein hohes Maß an Stereokontrolle in der  $\alpha$ -Olefin-Polymerisation im Fall der constrained geometry-Katalysatoren zu erreichen, so konnte doch veranschaulicht werden, daß ein Großteil der Katalysatoren für die Herstellung von hochmolekularem ataktischem Polypropen geeignet ist. Bisher beschriebene Katalysatorsysteme sind nicht in der Lage, derart hochmolekulare Polymere bei vergleichbar hohen Aktivitäten zu erzeugen. Von großem Interesse wäre daher auch der Einsatz von Katalysatormischungen aus einem constrained geometry-Katalysator und einem hoch stereospezifisch arbeitendem Metallocen. Brintzinger und Lieber<sup>199</sup> haben gezeigt, daß sich durch Einsatz von Mischungen aus geeigneten ataktischen und iso- bzw. syndiotaktisch arbeitenden Katalysatoren in der Propen-Polymerisation Stereoblock-Polymere mit interessanten Eigenschaften erhalten lassen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten tiefgehende Erkenntnisse über das Ethen/Propen-Copolymerisationsverhalten der hier untersuchten Katalysatoren gewonnen werden.

Erwartungsgemäß haben die verschiedenen Substitutionsmuster und die unterschiedlichen Metallatome einen deutlichen Einfluß auf das Copolymerisationsverhalten:

Die Zirkonium- und Vanadium-Verbindungen bauen nur relativ schlecht Propen ein und auch innerhalb der Reihe der titanhaltigen Katalysatoren gibt es größere Unterschiede in der Fähigkeit, Propen in die Polyethenkette einzubauen. Die  $c_s$ -symmetrische Verbindung  $\text{TiMe}_4\text{Cp}$  baut sehr ähnlich aber etwas besser als  $\text{TiPhCp}$  ein, gefolgt von  $\text{TiInd}$  und  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp}$ .

Alle verwendeten Titan-Katalysatoren führen zu Regiofehlern in den Copolymeren, die in der Reihenfolge  $\text{Ti}^{\text{tert}}\text{BuCp} > \text{TiPhCp} > \text{TiInd} > \text{TiMe}_4\text{Cp}$  abnehmen. Die mangelnde Stereokontrolle limitiert den maximalen Einbau an Propen, da nach einem fehlinsertierten Propen eine Ethen-Insertion erfolgt. Daher wird auch die Mikrostruktur der Copolymere durch das Ausmaß an Regiofehlern bestimmt. Anhand der Copolymerisationsparameter zeigt sich, daß die Katalysatoren eine sehr unterschiedliche Fähigkeit haben, das Comonomer einzubauen, aber in allen Fällen eine Copolymerisation mit einer statistischen Verteilung der beiden Monomere im Polymer vorliegt. Insgesamt lassen sich mit den hier untersuchten constrained geometry-Katalysatoren mit sehr guten Aktivitäten Elastomere auf der Basis von Ethen und Propen herstellen, die Polymereigenschaften im technischen Anforderungsbereich aufweisen.

Vergleicht man die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit den Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten verschieden verbrückter und substituierter Zirkonocene, so zeigt sich, daß die meisten der constrained geometry-Katalysatoren dem für die E/P-Copolymerisation am besten geeigneten Zirkonocen  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  überlegen sind. Bei vergleichbaren Aktivitäten erzielen die constrained geometry-Katalysatoren einen höheren Propen-Einbau und darüberhinaus liegen die Molmassen der Elastomere, die mit dem Zirkonocen hergestellt wurden, schon bei kleinen Propen-Gehalten im Polymer bei Werten unter 80000 g/mol und sinken mit steigendem Einbau deutlich ab, so daß bei  $x_p = 0,5$  die Masse nur noch etwa 24000 g/mol beträgt. Die Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, die besonders gut Propen einbauen, sind über einen weiten Molenbruchbereich in der Lage, Copolymere mit Massen oberhalb der technischen Anforderung von 150000 g/mol herzustellen und sind in ihrem Gesamt-Profil nicht nur den Zirkonocenen, sondern auch den technischen Vanadium-Systemen überlegen.

Aber auch hier wäre es wie im Fall der Propen-Polymerisation von Interesse, Katalysatorstrukturen zu finden, die aufgrund einer verbesserten Regiospezifität zu weniger Fehlinsertionen und somit zu einem noch besseren Propen-Einbau führen. Es sollten darüberhinaus Ligandenstrukturen gefunden werden, die nicht nur die Synthese von statistischen sondern, auch von blockartigen und alternierenden Copolymeren ermöglichen, um einen möglichst großen Bereich der Elastomer-Herstellung abzudecken.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EPDM-Terpolymerisationen konnte deutlich gezeigt werden, daß die Klasse der constrained geometry-Katalysatoren besonders gut für die Herstellung dieser Elastomere geeignet ist, da neben dem guten Dien-Einbau auch in Bezug auf die Polymereigenschaften technische Anforderungen erfüllt werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die titanhaltigen, besonders die Indenyl-substituierte Verbindung, sehr gut für den Dien-Einbau eignen. Hinsichtlich der Aktivitäten und des Stabilitätsverhaltens sind die hier verwendeten Katalysatoren den industriell eingesetzten Vanadium-Systemen deutlich überlegen. Für eine Optimierung dieser Terpolymerisation wäre aber auch die Erprobung noch ganz anderer Katalysatorstrukturen von Interesse. Auch der Einsatz verschiedener Diene, die ebenfalls technisch eine Rolle spielen, wie 1,4-Hexadien oder Dicyclopentadien, sollte untersucht werden. Auch die mit constrained geometry-Katalysatoren mögliche Synthese von Elastomeren auf der Basis von Ethen/Propen(Octen)/Methylstyrol führt zu Polymeren mit einem interessanten Eigenschaftsspektrum<sup>200</sup>.

Die Ergebnisse, die im Rahmen der Oligomerisationsversuche unter Verwendung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{ZrCl}_2]$  erhalten wurden, sind derart ungewöhnlich, daß sie viele Fragen aufwerfen. Die Tatsache, daß die aktiven Zentren des Katalysatorsystems bei Umhüllung mit Oligomeren die wäßrig-saure Aufarbeitung überstehen und hinterher immer noch, sogar fast besser, aktiv sind, war bisher bei Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocenen nicht vorstellbar. Es sollte daher zunächst untersucht werden, ob sich die Oligomere durch Lagerung an Luft verändern oder ob sie auf diese Weise länger lagerbar sind. Anhand von NMR-Untersuchungen, müßte herausgefunden werden, ob der Katalysator nur von den Oligomeren in Form einer schützenden Hülle umgeben ist, oder ob sich chemische Verknüpfungen ausbilden, die zu dieser großen Stabilität führen. Die Tatsache, daß die Oligomere, erneut eingesetzt, als Katalysator zu ähnlichen Polymeren führen wie der eigentliche Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{ZrCl}_2]$  deutet daraufhin, daß die aktiven Zentren die gleichen bleiben. Unklar bleibt jedoch, warum die in situ-Umsetzung der Oligomere in der Polymerisation mit Ethen zu einer erheblichen Aktivitätssteigerung führt. Einer denkbaren Erläuterung liefert ein von Reichert<sup>201</sup> aufgestelltes und von Fink<sup>202</sup> und Eisch<sup>203</sup> erweitertes Modell zur Aktivierung von Metallocen-Katalysatoren. Dem Modell liegt zugrunde, daß zwischen dem Metallocen und dem Aluminium-Alkyl ein Gleichgewicht aus Kontaktionenpaar und getrennten Ionenpaaren entsteht. Bei diesem dynamischen

Gleichgewicht ist nur das Kation des getrennten Ionenpaares polymerisationsfähig, das dominierende Kontaktionenpaar wird als ruhend bezeichnet. Durch die Oligomerisation muß die Verdrängung der Aluminat-Ionen vom Metallzentrum leichter und so das Gleichgewicht stärker auf die Seite der getrennten Ionenpaare geschoben werden. Es sollten zunächst Versuche mit unterschiedlichen Katalysator- bzw. Oligomer-Konzentrationen durchgeführt werden, um zu erkennen ob zwischen diesen Größen und dem Aktivitätsanstieg der Aktivität ein Zusammenhang besteht.

Das Isolieren von schwer zugänglichen Zwischenstufen wäre bei der Aufklärung dieser Vorgänge eine große Hilfe.

Daneben sollte untersucht werden, ob sich diese Eigenschaften auch unter Verwendung anderer Cokatalysatoren erzielen lassen.

Insgesamt weisen die Eigenschaften des Katalysatorsystems  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$  einen vielversprechenden Weg in Richtung der Emulsionspolymerisation auf, die zwar mit Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle durchführbar ist<sup>204</sup>, für Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocene aber aufgrund ihrer hohen Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht zugänglich war. Kürzlich beschrieben Manders *et al*<sup>205</sup> erstmals den Einsatz von Metallocenen in der Emulsionpolymerisation. Hierbei wird zunächst eine Vorpolymerisation unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt und diese Lösung dann in Emulgator-haltiges Wasser überführt. Es wird seitens der Autoren angenommen, daß der Katalysator durch die Vorpolymerisation bereits leicht verkapselt wurde und sich beim anschließenden Mischen mit dem Emulgator-haltigen Wasser eine Miniemulsion gebildet hat. Es könnte angenommen werden, daß die Oligomerisation der Vorpolymerisation entspricht und es sollten daher unbedingt Versuche durchgeführt werden, in denen die von Oligomeren umhüllten Katalysatorzentren in Emulgator-haltiges Wasser zur Polymerisation gegeben werden.

In diesem Zusammenhang müßte auch geklärt werden, wie es möglich ist, auch den Cokatalysator mit in diese Schutzhülle aus Oligomeren einzubeziehen, so daß man keine erneute Zugabe von MAO benötigt.

Interessante Anregungen könnten auch die Arbeiten von Gibanel *et al*<sup>206</sup> geben, die Polystyrol-co-Polyethylenoxid-Makromonomere als Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation von Styrol in Ethanol/Wasser verwendet hat.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Oligomerisationsversuche haben darüberhinaus einen weiteren Weg aufgetan, langkettenverzweigtes Polyethen herzustellen. Da dies nur erste Versuche waren, gibt es, wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, durch Variation verschiedener Parameter Möglichkeiten, dies zu optimieren. Die auf einfachem Wege erhaltenen vinyl-terminierten Makromonomere lassen sich nicht nur mit Ethen, sondern auch mit Propen copolymerisieren. In Anlehnung an Arbeiten von Markel *et al*<sup>207</sup> wäre daher auch von Interesse, diese Makromonomere unter Einsatz eines zweiten Katalysators zu thermoplastischen Elastomeren umzusetzen.

Daß die gezielte Umsetzung von Oligomeren mit einer Polymerkette zur Veränderung mechanischer und rheologischer Eigenschaften von großem Interesse ist, zeigt auch die in Kürze erscheinende Veröffentlichung von Wang *et al*<sup>208</sup>, die ebenfalls Propen mit Poly(ethen-co-propen)-Makromonomeren copolymerisiert und Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Parameter durchgeführt haben. Ihre Ergebnisse zeigen, daß die Makromonomere als Langkettenverzweigungen erst ab einer Molmasse von 7000 g/mol zu den gewünschten Eigenschaften führen. Daher sollten bei künftigen Copolymerisationen auch Umsetzungen hochmolekularer Makromonomere versucht werden.

Ganz generell stellt die Synthese neuer Katalysatorstrukturen des constrained geometry-Typs ein großes Forschungsfeld dar, auf dem hinsichtlich der Maßschneiderung von Polymeren und der Optimierung in Bezug auf ihre Produktivität auch mehr als zehn Jahre nach ihrer Entdeckung noch viele Möglichkeiten zu erforschen sind.

Die Synthese und der Einsatz von alkyl- oder germanyl-verbrückter Cyclopentadienylamido-Katalysatoren, wie sie beispielsweise von Erker *et al*<sup>209</sup> synthetisiert wurden, sowie von Katalysatoren mit Carboran- anstelle der Amido-Liganden nach Arbeiten von Wang *et al*<sup>210</sup>, könnten in Hinblick auf die Erweiterung des mit dieser Katalysatorklasse herstellbaren Produktspektrums von Bedeutung sein.

Insgesamt ist eine Vielzahl verschiedener Substitutionsmuster denkbar, die idealerweise für die Herstellung bestimmter Polymere optimiert wird. So zeigten Dow-Mitarbeiter erst vor wenigen Monaten, daß die Substitution des Katalysators  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})\text{TiMe}_2]$  in der 3-

Position des Indenyl-Ringes mit einer Amino-Gruppe mit der besten je beschriebenen Aktivität zu den hochmolekularsten Ethen/Octen-Copolymeren führt<sup>211</sup>.

Kürzlich erschienene Arbeiten von Chen *et al* zeigen, daß es unter Verwendung von speziell substituierten Cyclopentadienylamido-Katalysatoren in Kombination mit Aluminium-Alkylen sogar möglich ist, Methylmethacrylat zu polymerisieren<sup>212</sup>. Unter Verwendung eines chiralen *ansa*-Titanocenimido-Komplexes gelingt es, mit recht guten Aktivitäten hochsyndiotaktisches Polymethylmethacrylat herzustellen. Acrylate spielen im Bereich der technischen Kunststoffe eine große Rolle, so daß der Einsatz der constrained geometry-Katalysatoren nicht nur in der  $\alpha$ -Olefin bzw. Dien-Polymerisation ein Gebiet ist, auf dem sich noch viele interessante Fragen aufwerfen.

Von großem Interesse ist auch der Einsatz verschiedener Cokatalysatoren wie Boranen und Boraten in Kombination mit constrained geometry-Katalysatoren. Die vor kurzem von Marks und Nickias vorgestellten Perfluorarylborane<sup>213</sup> führen in der Homo- und Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen zu sehr guten Aktivitäten.

Bezüglich des Einsatzes moderner Katalysatoren in bestehenden Prozessanlagen, die fast ausschließlich auf heterogene Systeme ausgelegt sind, ist auch die Erforschung des Polymerisationsverhaltens geträgerter constrained geometry-Katalysatoren von großem Interesse. Erste Arbeiten von Okuda *et al*<sup>214</sup> sowie Eisen *et al*<sup>215</sup> zeigen vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Polymereigenschaften wie Molmassen und Mikrostruktur der Polymere.

Da bis heute der Reaktionsmechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse nicht vollständig geklärt ist, wären mechanistische Untersuchungen und Modelling-Experimente, wie sie von Marks und Chen<sup>216</sup> zur Klärung des Ethen-Polymerisationsverhaltens von einfachen constrained geometry-Katalysatoren durchgeführt werden, von immenser Bedeutung für das Verständnis dieser Systeme und der Möglichkeit, Katalysatoren und Polymere maßzuschneidern.

## 13 Heterogene und homogene Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation

### 13.1 Allgemeines

Trotz der Möglichkeit, heutzutage maßgeschneiderte Polymere durch strukturell optimierte Metallocene herzustellen<sup>217, 218, 219</sup>, werden aufgrund bestehender Prozeßanlagen und ausgereifter Polymerisationsverfahren überwiegend klassische heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Herstellung von Massenkunststoffen eingesetzt<sup>220</sup>. Einer der am häufigsten verwendeten Katalysatoren für die großtechnische Herstellung von PE und isotaktischem PP ist Titan-tetrachlorid, das auf Magnesiumdichlorid als Träger aufgebracht ist. Seit ihrer Entdeckung wurden Ziegler-Natta-Katalysatoren hinsichtlich der Polymerisationsaktivität und auch der Spezifität durch den Zusatz interner und externer Donoren (z.B. Benzoate) stetig verbessert.<sup>221</sup> Die Aktivität eines Katalysators kann durch die geeignete Wahl des Cokatalysators erheblich gesteigert werden.<sup>222, 223</sup> Als Cokatalysator in der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse dient überwiegend Triethylaluminium, das sich durch seine hohe Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff negativ auszeichnet, so daß selbst Spuren dieser Verunreinigungen zur Selbstentzündung des Aluminium-Alkyls führen können.

Im Rahmen des BMBF-Projektes „Heterogene und homogene Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation“ sollten daher neue donoratom-stabilisierte Aluminium-Alkyle als Cokatalysatoren entwickelt und in Kombination mit Titan-tetrachlorid in der Olefinpolymerisation getestet werden. Ziel sollte es dabei sein, eine Aluminium-Verbindung zu finden, die in ihrer Funktion als Cokatalysator zu höheren Polymerisationsaktivitäten führt und zudem das Gesamteigenschaftsprofil des Katalysatorsystems im Vergleich zum bislang industriell verwendeten Triethylaluminium verbessert.

Für die Ethen-Homopolymerisationen wurden zunächst verschiedene donoratom-stabilisierte Aluminium-Alkyle eingesetzt, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Schumann, TU Berlin, hergestellt wurden. Es handelte sich dabei um Organo-Aluminiumverbindungen mit Stickstoff- oder Sauerstoff-Koordination am Aluminium, Organoalkoxy-Aluminiumverbindungen mit der jeweiligen Koordination und Organoamido-Aluminiumverbindungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit für die Olefinpolymerisation eingesetzten Aluminium-Alkyle sind in der nachfolgenden Abbildung zusammenfassend dargestellt.

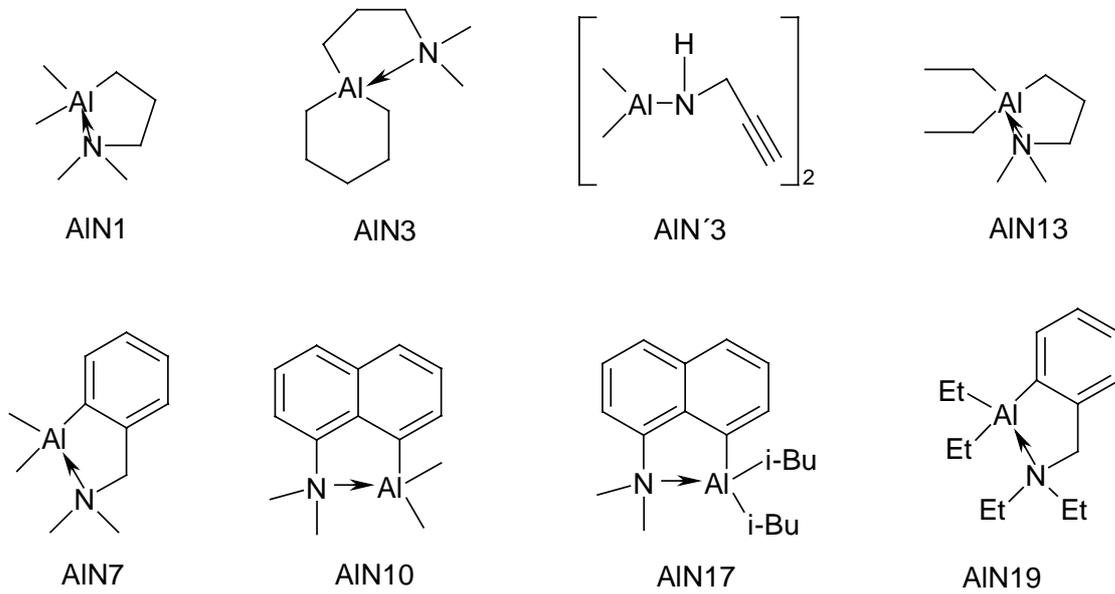


Abbildung 13.1-1: Verwendete Organo-Aluminiumverbindungen mit Stickstoffkoordination am Aluminium

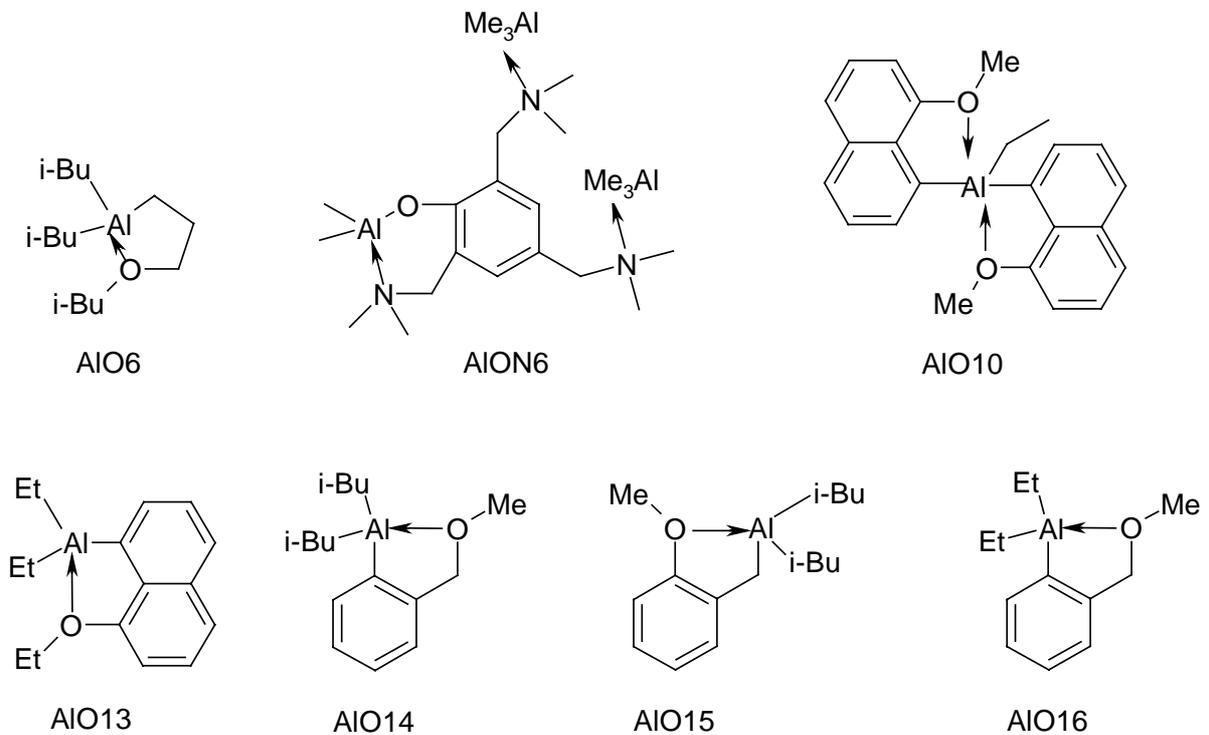


Abbildung 13.1-2: Verwendete Organo-Aluminiumverbindungen mit Sauerstoffkoordination am Aluminium

## 13.2 Einfluß der Trägerung

Zu Beginn der Arbeiten mit den donatoratom-stabilisierten Aluminium-Alkylen als Cokatalysatoren in Kombination mit Titan-tetrachlorid wurde der Einfluß einer Trägerung der Komponenten untersucht. Dabei wurde geprüft, ob sich die Trägerung nur einer bzw. beider Komponenten aktivitätssteigernd auswirkt, oder ob es von Vorteil ist, sowohl das Alkyl als auch das Titan-tetrachlorid in ungeträgerter Form einzusetzen. Als Trägermaterial wurde Magnesiumdichlorid verwendet.

Erste Versuche ergaben, daß in den Fällen, in denen entweder beide Komponenten geträgert oder beide ungeträgert vorlagen, lediglich sehr geringe Aktivitäten in der Ethen-Polymerisation erzielt werden konnten.

Eine deutliche Aktivitätssteigerung konnte jedoch erreicht werden, indem lediglich eine der beiden Komponenten auf Magnesiumdichlorid geträgert wurde. Die Polymerisationen zeigten, daß sich dabei die deutlich besten Ergebnisse erzielen lassen, wenn das Aluminium-Alkyl in gelöster Form und das Titan-tetrachlorid geträgert auf Magnesiumdichlorid in der Reaktion eingesetzt wurden. Die nachfolgende Abbildung 13.2-1 stellt die Ergebnisse für ein ausgewähltes Aluminium-Alkyl graphisch dar.

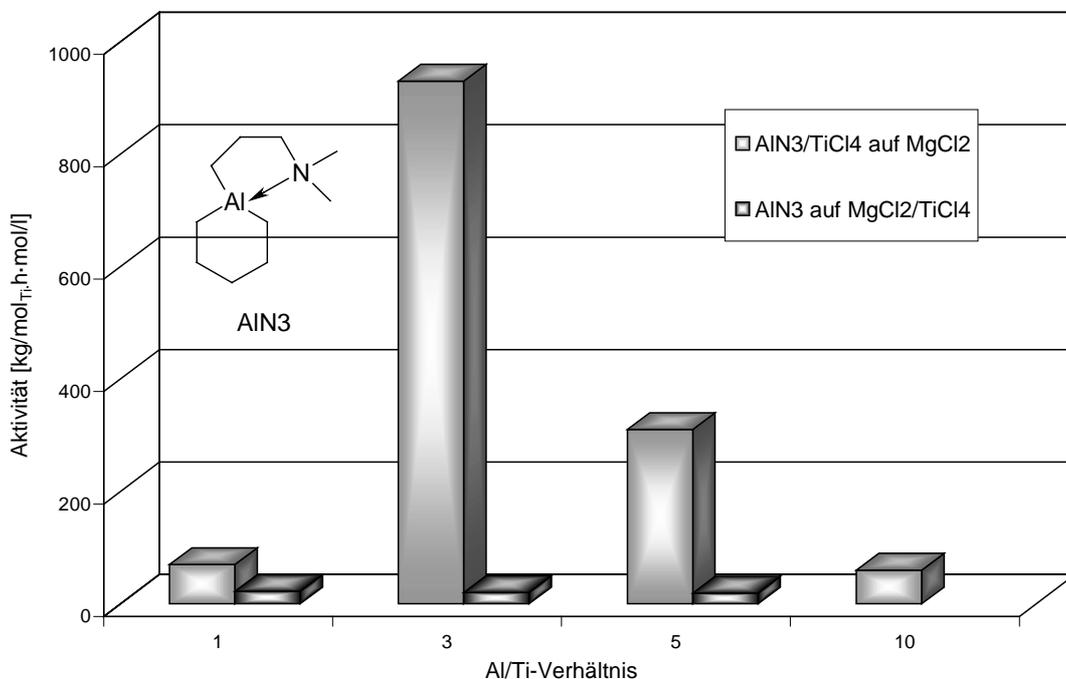


Abbildung 13.2-1: Vergleich der Ethen-Polymerisationsaktivitäten für das Katalysatorsystem bestehend aus AlN<sub>3</sub> und Titan-tetrachlorid, bei dem jeweils eine Komponente auf Magnesiumdichlorid geträgert ist, T<sub>p</sub>: 30 °C

Die Abbildung 13.2-1 zeigt, daß die Aktivitäten, die sich bei Trägerung von Titantetrachlorid auf Magnesiumdichlorid in Kombination mit dem gelösten Aluminium-Alkyl erreichen lassen, um ein Vielfaches höher liegen als bei einer Trägerung ausschließlich der Aluminium-Komponente. Da dieser Effekt bei allen Alkylen zu beobachten ist, wurden alle nachfolgenden Polymerisationen mit Katalysatorsystemen durchgeführt, die aus heterogenisiertem Titantetrachlorid und dem jeweiligen gelösten, donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkyl aufgebaut sind.

### 13.3 Polymerisationsbedingungen

Typische Bedingungen für die Ethen-Homopolymerisationen waren:

Polymerisationsvolumen:	200 ml Toluol bzw. Hexan
Polymerisationstemperatur:	30 bzw. 60 °C (im Fall von T-Reihen auch $T_P = 45, 75, 90$ °C)
Aluminiumkonzentration:	$c_{Al} = 5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Titankonzentration:	$c_{Ti} = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
Monomerdruck:	2 bar
Polymerisationsdauer:	1 h

Zu Beginn der Untersuchungen wurden alle Ethen-Homopolymerisationen in Toluol als Lösungsmittel und bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 30$  °C durchgeführt. Da die Polymerisationsbedingungen jedoch in Hinblick auf eine eventuelle technische Anwendung der Alkyle gewählt werden sollten, wurde im Verlauf der Versuche auf Hexan als Lösungsmittel umgestellt, da Toluol in der Technik als Lösungsmittel aus Kostengründen keine Rolle spielt. Vergleichsversuche zeigten, daß sich die Polymerisationsaktivitäten, die in Hexan erreicht werden, kaum von denen in Toluol unterscheiden. In den Abbildungen miteinander verglichene Versuche sind immer in gleichen Lösungsmitteln durchgeführt worden.

### **13.4 Ethen-Homopolymerisationen unter Verwendung verschiedener nicht-aromatischer Aluminium-Alkyle**

Bei der technischen Anwendung eines Katalysatorsystems spielt neben der Temperatur- und Langzeitstabilität auch das Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator eine große Rolle. Um möglichst kostengünstig zu arbeiten, strebt man minimale Mengen an Cokatalysator an. Daher wurden mit den aktivsten der getesteten Aluminium-Alkyle Polymerisationen bei verschiedenen Al/Ti-Verhältnissen durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich auch bei sehr niedrigen Al/Ti-Verhältnissen gute Aktivitäten mit den donoratomstabilisierten Aluminium-Verbindungen erzielen lassen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Ethen-Polymerisationen unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses mit den zuvor ermittelten aktivsten, ungetragerten Aluminium-Alkylen und auf  $\text{MgCl}_2$  geträgertem  $\text{TiCl}_4$  bei einer Polymerisationstemperatur von  $30\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In den Vorversuchen hatte sich das Alkyl  $\text{AlN1}$  als recht aktiv erwiesen, so daß mit dieser Verbindung Untersuchungen zum Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses durchgeführt wurden. Es wurden dabei jeweils zwei Referenzversuche unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Abbildung 13.4-1 zeigt die Aktivitäten des Systems  $\text{AlN1/TiCl}_4$  für die Ethen-Polymerisation.

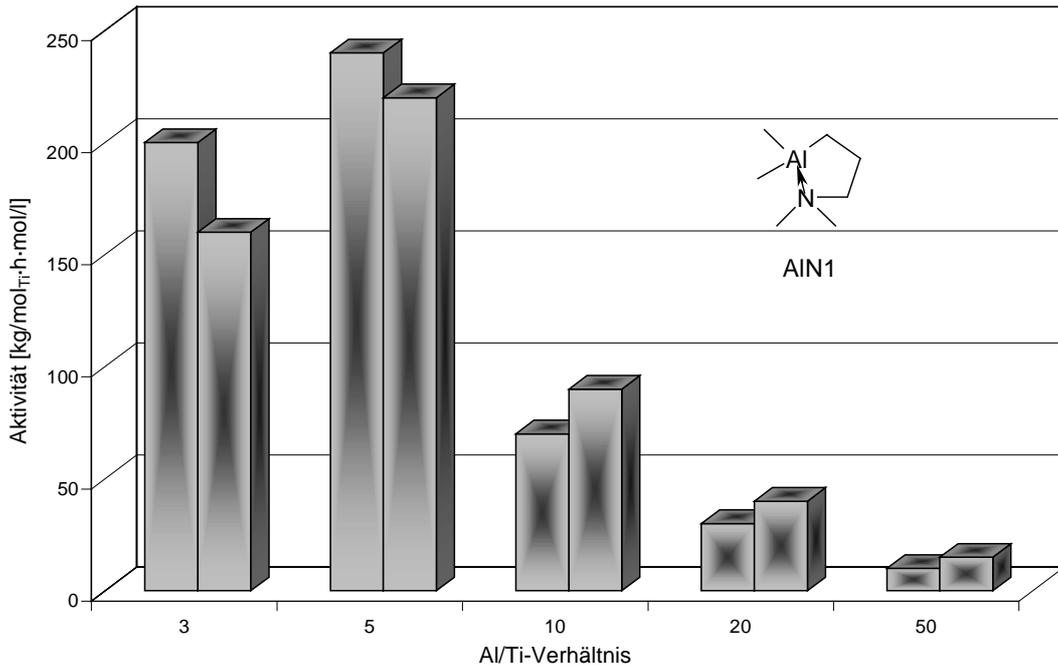


Abbildung 13.4-1: Jeweils zwei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität bei  $T_p = 30\text{ °C}$  mit  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  und AlN1 als Cokatalysator

Abbildung 13.4-1 ist zu entnehmen, daß das Al/Ti-Verhältnis einen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität des verwendeten Katalysatorsystems hat. Bei kleinen Verhältnissen von drei und fünf werden deutlich höhere Aktivitäten erreicht als bei den größeren Verhältnissen. Während die Aktivität bei einem Al/Ti-Verhältnis von 5 mit  $220\text{ [kg/mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$  einen Maximalwert erreicht, nimmt sie mit steigendem Verhältnis dann deutlich ab.

Dieser Aktivitätsverlauf ist erfreulich, da die benötigten Mengen an Katalysatorkomponenten bei technischen Anwendungen maßgeblich für die Rentabilität eines Prozesses sind.

Da großtechnische Verfahren zur Polymerherstellung aufgrund der entwickelten Prozeßführung bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, wurde neben dem Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auch der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Aktivitäten bestimmt. Katalysatorsysteme sind in Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung nur dann von Interesse, wenn sie auch bei höheren Temperaturen gute Aktivitäten liefern. Daher wurden mit dem Aluminium-Alkyl AlN1 als Cokatalysator Ethen-Homopolymerisationen bei dem günstigsten Al/Ti-Verhältnis von 5 (s. Abb. 13.4-1) und Abbildung 13.4-2 gezeigt.

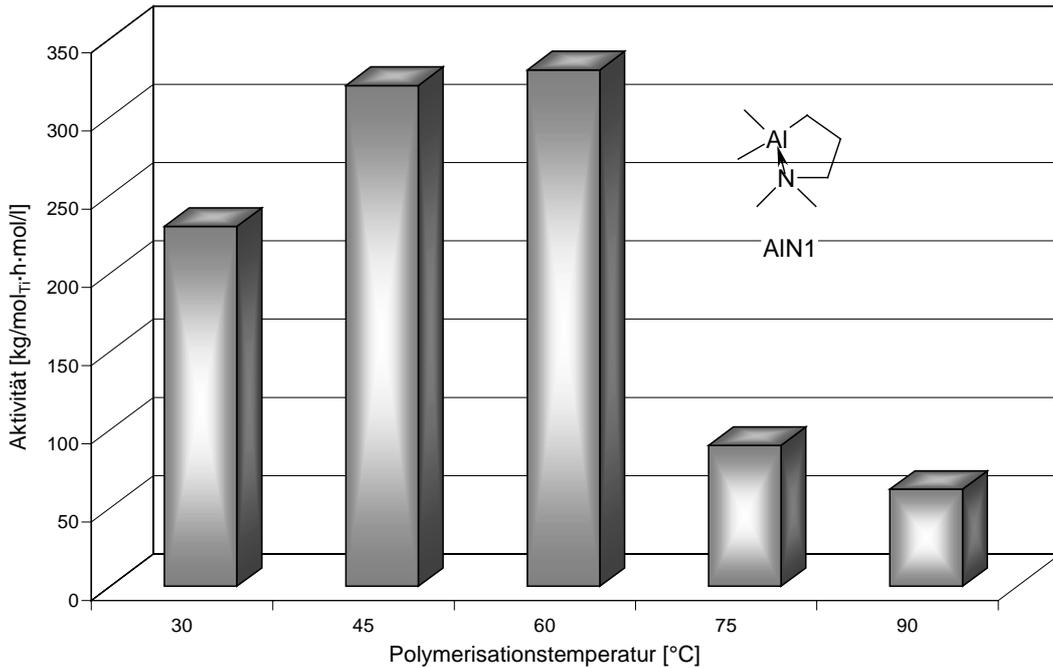


Abbildung 13.4-2: Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Ethen-Polymerisationsaktivität, Cokatalysator: AlN1, Katalysator:  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}/\text{Ti}=5$

Die Abbildung 13.4-2 zeigt, daß die Polymerisationstemperatur ebenfalls einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität des verwendeten Katalysatorsystems hat. So nimmt die Aktivität zunächst mit steigender Polymerisationstemperatur zu und erreicht bei  $T_p=60\text{ °C}$  mit  $340\text{ [kg/mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$  ein Maximum. Eine weitere Temperaturerhöhung führt dann zu einem starken Einbruch der Aktivität, so daß bei einer Polymerisationstemperatur von  $90\text{ °C}$  nur noch eine Aktivität von ca.  $60\text{ [kg/mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$  erreicht wird.

Neben  $\text{Al}/\text{Ti}$ -Verhältnis und Polymerisationstemperatur ist auch die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems von großem Interesse.

Auf das kinetische Verhalten eines Katalysatorsystems haben dabei viele Parameter Einfluß. So können beispielsweise Katalysatorkonzentrationen und Polymerisationstemperaturen den kinetischen Verlauf einer Polymerisation erheblich beeinflussen. Die Kenntnis dieses Profils ist von großer Bedeutung, da sich aus ihm nicht nur die Aktivität und somit die Wirtschaftlichkeit des Katalysatorsystems ergibt, sondern man auch Informationen über Deaktivierungsverhalten und damit Langzeit- und Temperaturstabilität erhält.

Es wurden daher für alle durchgeführten Polymerisationen die Ethen-Verbrauchskurven während der Polymerisation aufgenommen und die Ergebnisse in die weiteren Untersuchungen mit einbezogen.

Betrachtet man nun die nachfolgend in Abbildung 13.4-3 dargestellten Verbrauchskurven für das Katalysatorsystem bestehend aus AlN1 und auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur, so erklären sich die ermittelten Aktivitätswerte (vergleiche Abbildung 13.4-2).

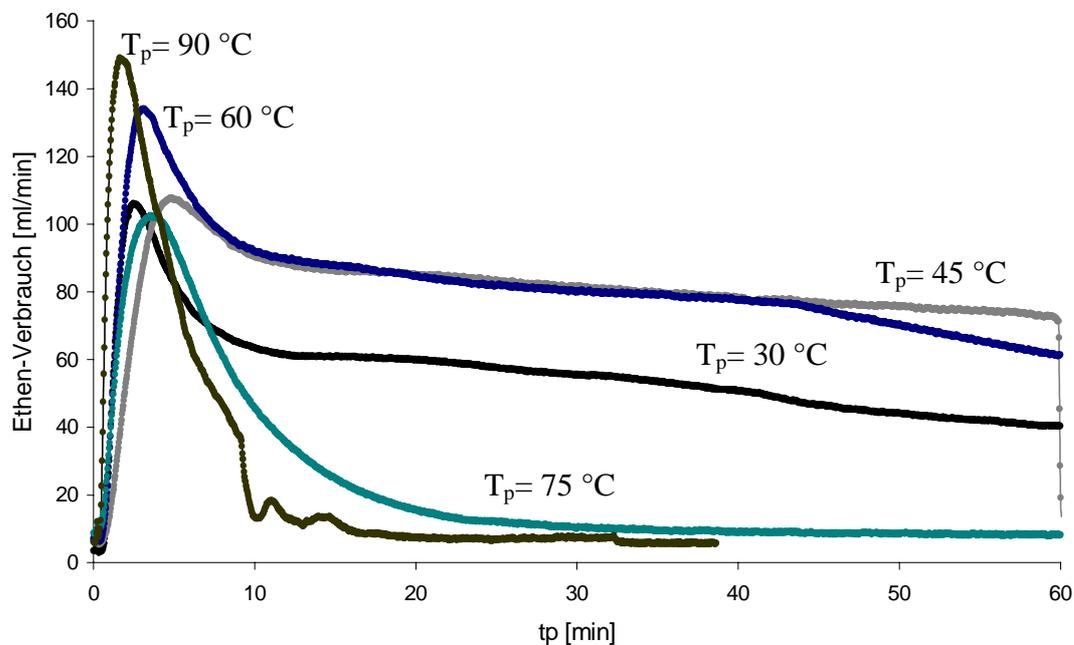


Abbildung 13.4-3: Ethen-Verbrauchskurven für die Ethen-Polymerisation mit AlN1 als Cokatalysator in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid unter Variation der Polymerisationstemperatur, Al/Ti= 5

Die Abbildung 13.4-3 zeigt, daß alle fünf Ethen-Verbrauchskurven kurz nach Beginn der Polymerisation ein Maximum erreichen, bevor dann unterschiedlich ausgeprägt und schnell eine Deaktivierung des Katalysators erfolgt. Ein deutlicher Einfluß der Polymerisationstemperatur auf das kinetische Profil des verwendeten Katalysatorsystems ist erkennbar. Während die Verbrauchskurven für die Versuche bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30, 45$  und  $60\text{ °C}$  nach Durchlaufen des Maximums lange auf einem gleichbleibend hohen, im Vergleich zum Maximum etwas ermäßigten Niveau, bleiben, zeigt sich für die Polymerisationen, die bei  $T_p = 75$  und  $90\text{ °C}$  durchgeführt wurden, ein anderer Verlauf. In beiden Fällen erfolgt nach Durchlaufen des teilweise ausgeprägteren Maximums eine schnelle und deutlich stärkere Deaktivierung, so daß nach einer Polymerisationszeit von ca. 10 Minuten nur noch ein sehr geringer Verbrauch angezeigt wird. Dieser Effekt ist für  $T_p = 90\text{ °C}$  noch ausgeprägter als für  $T_p = 75\text{ °C}$ , da bei der hohen Temperatur nach wenigen Minuten fast kein Ethen mehr verbraucht wird. Aufgrund dieses kinetischen Verhaltens erklären sich die für die Polymerisationstemperaturen von  $T_p = 45$  und  $60\text{ °C}$  in Abbildung 13.4-2 gezeigten höheren Polymerisationsaktivitäten.

Um zu untersuchen, ob sich die sehr geringen Aktivitätswerte für eine Polymerisationstemperatur von  $T_p = 90\text{ °C}$  verbessern lassen, wurden einige Polymerisationen unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses bei dieser Polymerisationstemperatur durchgeführt. Es zeigt sich dabei, daß das Aktivitätsmaximum ebenso wie bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ °C}$  bei einem Al/Ti-Verhältnis von 5 erreicht wird. Auffällig ist jedoch, daß bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 90\text{ °C}$  der Aktivitätssprung von Al/Ti= 3 auf Al/Ti= 5 deutlich ausgeprägter ist, während die Werte bei höheren Al/Ti-Verhältnissen nicht so stark vom Maximalwert abfallen wie bei  $T_p = 30\text{ °C}$ .

Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung 13.4-4.

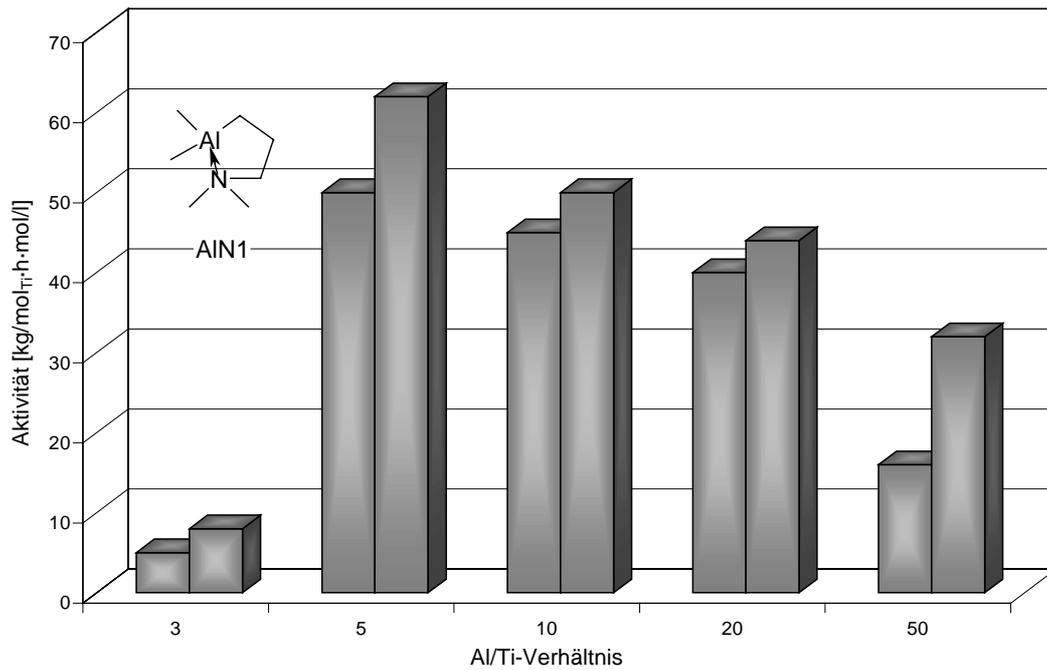


Abbildung 13.4-4: Jeweils zwei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität bei  $T_p = 90\text{ °C}$ , AlN1 als Cokatalysator, Katalysator  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$

Die Entwicklung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator für die Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation stellt einen wichtigen Meilenstein in der Geschichte der Ziegler-Natta-Katalyse dar und ist seitdem in der Olefinpolymerisation von großer Bedeutung. Um einen Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Aluminium-Alkyle als Cokatalysatoren mit MAO zu ermöglichen, wurden zusätzlich Ethen-Homopolymerisationen mit auf Magnesiumdichlorid geträgtem Titantetrachlorid und MAO als Cokatalysator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13.4-5 gezeigt.

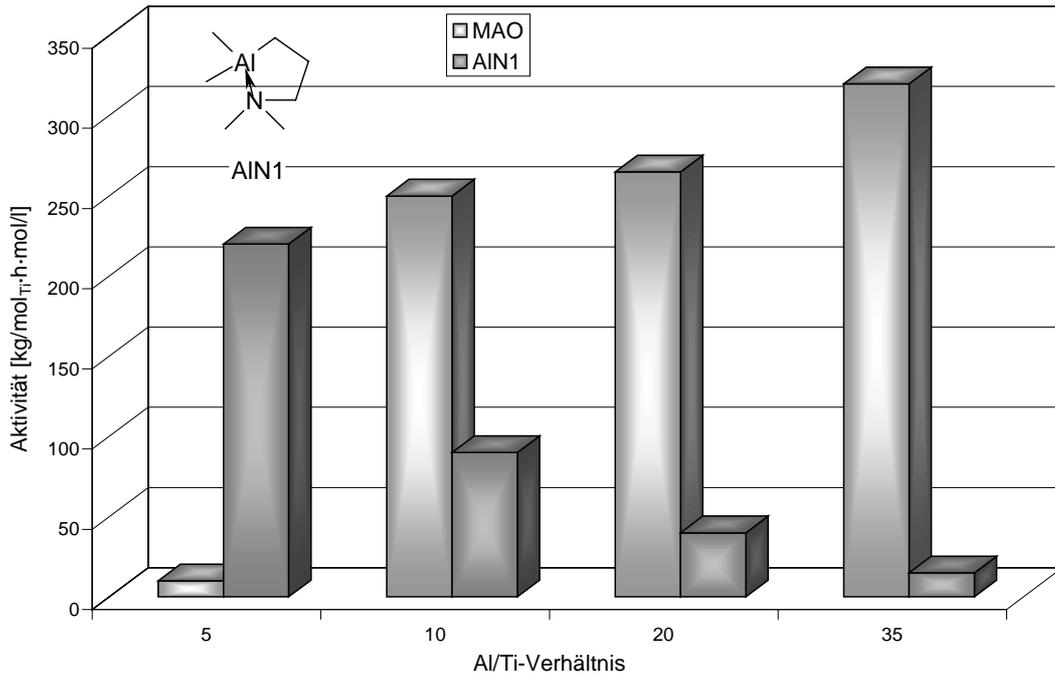


Abbildung 13.4-5: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten für die Alkyle MAO und AlN1 in der Ethen-Homopolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p=30\text{ °C}$  unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses

Der Abbildung 13.4-5 ist zu entnehmen, daß sich bei Verwendung von MAO und geträgertem Titan-tetrachlorid Aktivitäten von über  $300\text{ [kg/mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$  bei einem verhältnismäßig hohen Al/Ti-Verhältnis von 35 erreichen lassen. Auch hier hat das Al/Ti-Verhältnis einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität. Im Vergleich zu den Polymerisationen mit AlN1 als Cokatalysator steigt im Falle von MAO die Aktivität mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis an und weist dagegen bei einem Al/Ti-Verhältnis von 5 nur sehr geringe Aktivitäten auf ( $< 30\text{ [kg/mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$ ), die deutlich unter denen der mit den Aluminium-Alkylen bei diesem Al/Ti-Verhältnis erzielten Aktivitäten ( $200\text{ [kg/mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l}]$ ) liegen. Die maximalen Aktivitäten, die mit Aluminium-Alkylen bzw. mit MAO erreicht werden, befinden sich in ähnlichen Größenordnungen, wobei das geringere Al/Ti-Verhältnis im Falle des Aluminium-Alkyls kostengünstiger ist.

Neben den Versuchen nur mit MAO als Cokatalysator wurden auch Mischungen aus MAO und AlN1 eingesetzt. Die Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität sind der Abbildung 13.4-6 zu entnehmen. Die Mischungen wurden so gewählt, daß das gewünschte MAO/Ti-Verhältnis bestehen blieb, das AlN1 dem MAO also in ergänzenden Mengen zugesetzt wurde.

Die Polymerisationen ergeben, daß bei gleichem MAO/Ti-Verhältnis der Zusatz von AlN1 die Aktivität verringert, dies wird umso ausgeprägter, je größer die Menge an zugesetztem AlN1 ist.

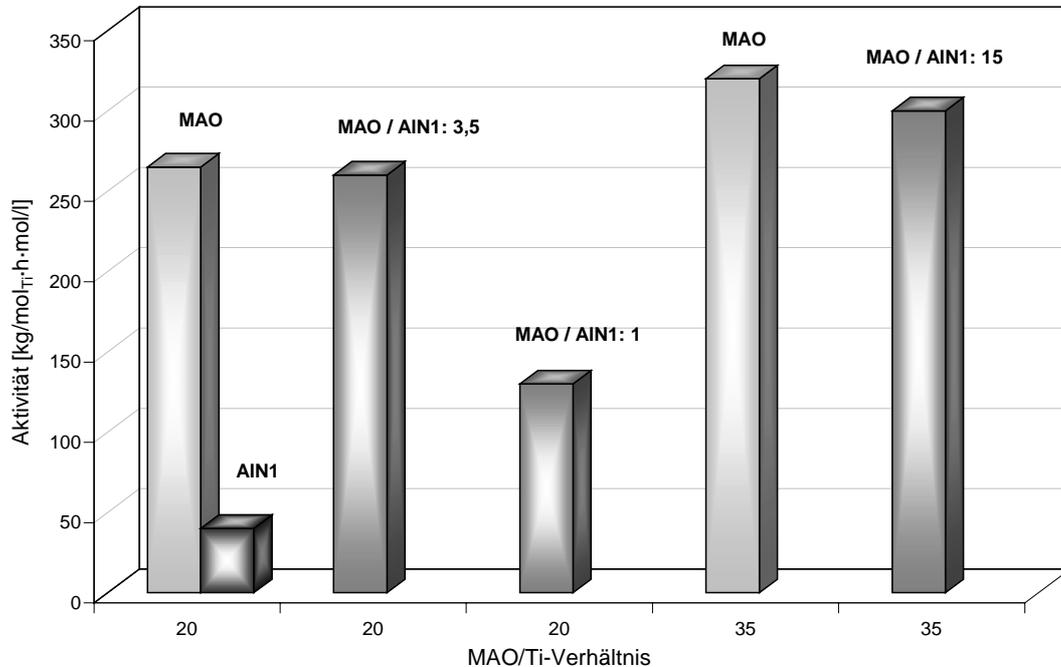


Abbildung 13.4-6: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten für die Alkyle MAO, AlN1 und Mischungen aus MAO und AlN1 in der Ethen-Homopolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30\text{ °C}$  bei ausgewählten Al/Ti-Verhältnissen

Neben AlN3 und AlN1 wurden Ethen-Homopolymerisationen unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses auch mit AlN13 und der sauerstoffhaltigen Verbindung AlO6 als Coaktivator durchgeführt. Die Ergebnisse verglichen mit TEA hinsichtlich der Polymerisationsaktivitäten sind in der nachstehenden Abbildung 13.4-7 dargestellt.

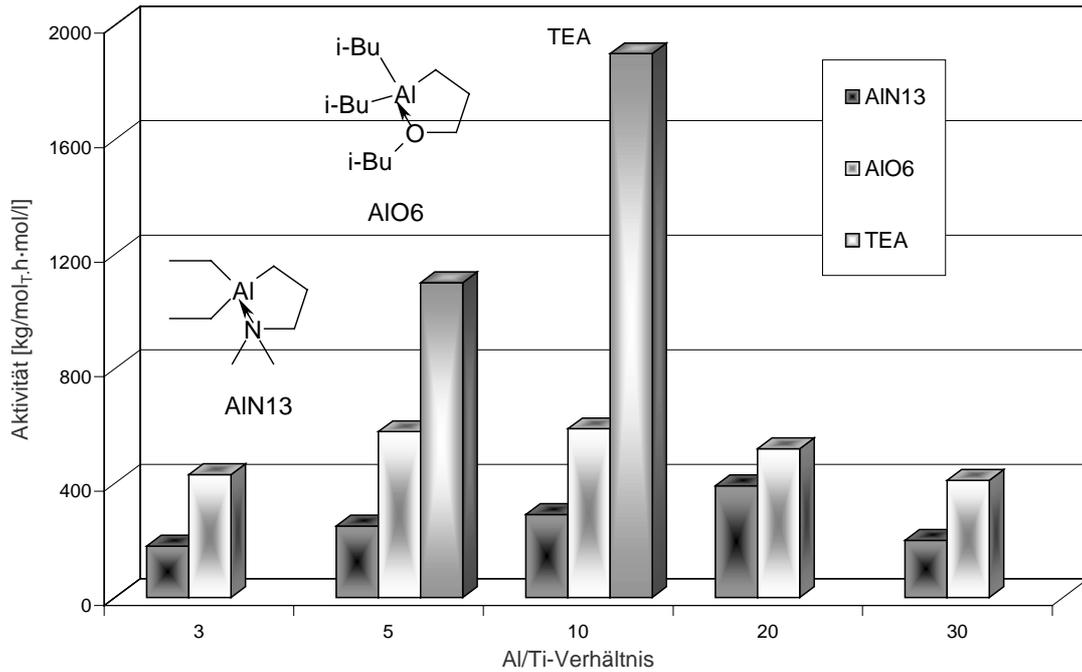


Abbildung 13.4-7: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten für die Alkyle AlN13, AIO6 und TEA in der Ethen-Homopolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 30 \text{ °C}$  unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses

Wie Abbildung 13.4-7 zu entnehmen ist, lassen sich mit der Verbindung AIO6 als Cokatalysator mit Werten von ca. 600  $[\text{kg/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l}]$  deutlich höhere Aktivitäten erreichen als mit dem stickstoffhaltigen Alkyl AlN13. Die maximale Aktivität wird auch hier bei relativ kleinen Al/Ti-Verhältnissen von 5-10 erzielt. Das verwendete Aluminium-Alkyl AIO6 zeigt keine besonders große Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen im Al/Ti-Verhältnis. Bei Verhältnissen von 3 und 30 beträgt die Aktivität für die Ethen-Homopolymerisation mit der Verbindung AIO6 jeweils ca. 400  $[\text{kg/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l}]$ . Ein Vergleich der Ergebnisse, die mit AIO6 und TEA als Cokatalysatoren erzielt wurden, zeigt, daß die Aktivität für die Ethen-Homopolymerisation bei Verwendung des donatoratom-stabilisierten Aluminium-Alkyls bei einem Al/Ti-Verhältnis von 10 ca. 60 % des Wertes von TEA erreicht. Damit ist diese Verbindung deutlich aktiver als die bisher verwendeten stickstoffhaltigen Alkyle.

Da sich im Falle der Alkyle mit Stickstoffkoordination am Aluminium gezeigt hatte, daß die Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ °C}$  zu den höchsten Polymerisationsaktivitäten führt, wurden auch mit dem Alkyl AIO6 Ethen-Homopolymerisationen bei höheren Temperaturen und einem Al/Ti-Verhältnis von 5 durchgeführt. Den Einfluß der Polymerisationstemperatur auf Polymerisationen, in denen AIO6 als Cokatalysator eingesetzt wurde, zeigt die Abbildung 13.4-8.

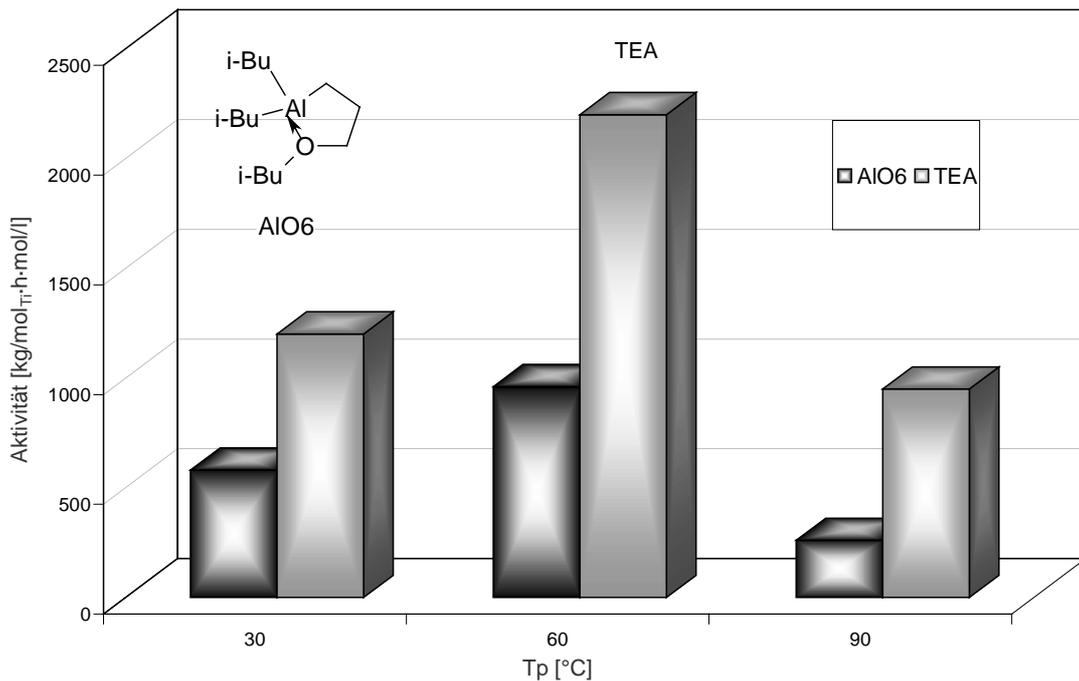


Abbildung 13.4-8: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten für die Alkyle AIO6 und TEA in der Ethen-Polymerisation bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und einem Al/Ti-Verhältnis von 5

Wie Abbildung 13.4-8 zu entnehmen ist, läßt sich durch eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 60 °C eine deutliche Aktivitätssteigerung erzielen. Im Falle von AIO6 als Cokatalysator werden Aktivitäten von über 900 [kg/mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l] erreicht, die Aktivitäten für analoge Polymerisationen mit TEA und geträgertem Titantetrachlord liegen bei ca. 2000 [kg/mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l]. Eine weitere Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 90 °C führt bei dem gewählten Al/Ti-Verhältnis von 5 zu einer erheblich geringeren Polymerisationsaktivität. Analog den Versuchen, die mit den stickstoffhaltigen Alkylen

durchgeführt wurden, zeigt sich, daß bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C verstärkt Deaktivierungsreaktionen auftreten.

Da bei jeder Polymerisationstemperatur das Aktivitätsmaximum bei einem anderen Al/Ti-Verhältnis liegen kann, wurden Ethen-Homopolymerisationen bei der Polymerisationstemperatur von 60 °C unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses durchgeführt.

Die nachfolgende Abbildung 13.4-9 zeigt, daß ebenso wie im Falle der Polymerisationen bei  $T_P = 30$  °C das Aktivitätsmaximum bei einem Al/Ti-Verhältnis von 5 erreicht wird. Zu größeren und kleineren Verhältnissen hin nimmt die Aktivität jedoch nur gering ab.

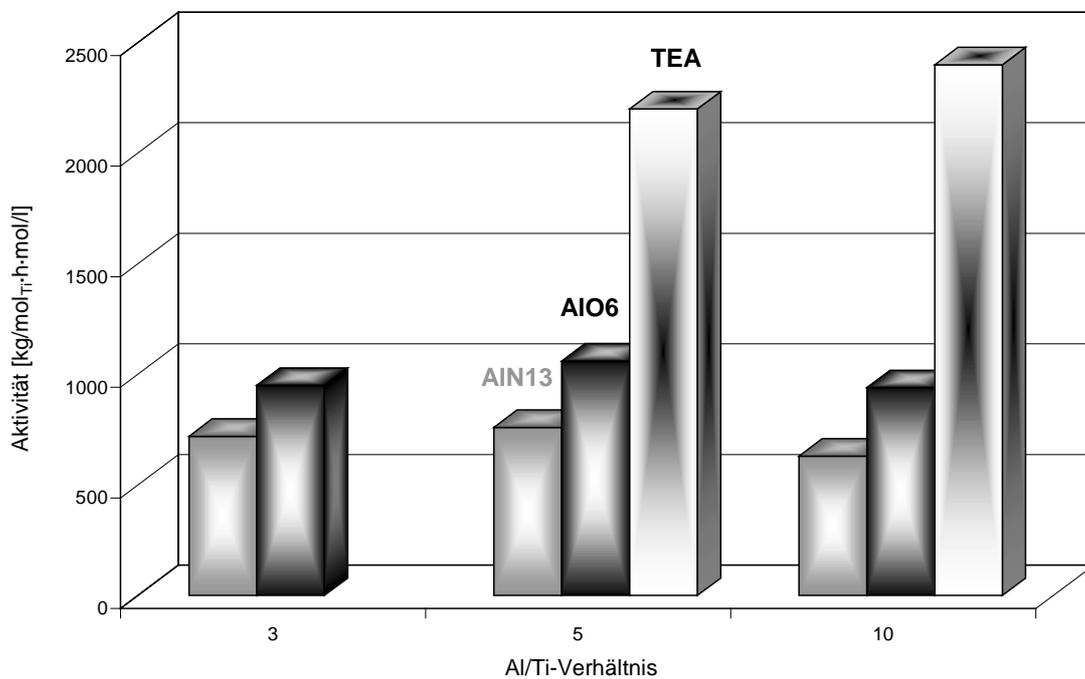


Abbildung 13.4-9: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten für die Alkyle AIN13, AIO6 und TEA in der Ethen-Polymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses

Neben den beschriebenen Alkylen AIN1, AIN13 und AIO6 wurde auch die Verbindung AION6 als Cokatalysator in der Ethen-Polymerisation getestet. Das Alkyl mit interner Stickstoffkoordination zeichnet sich zum einen dadurch aus, daß es in Form eines Sauerstoffatoms ein zweites Heteroatom besitzt und zum anderen, daß es zwei Trimethylaluminiumeinheiten aufweist, die an zwei weiteren Stickstoffatomen des Moleküls koordiniert sind.

Die Ethen-Polymerisationen zeigten, daß die Verbindung AION6 in Kombination mit geträgertem Titantetrachlorid zu guten Polymerisationsaktivitäten führt (300 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] bei T<sub>p</sub>= 30 °C), die bei einem Al/Ti-Verhältnis von 5 erreicht und, abgesehen von TEA, nur noch von AIO6 übertroffen werden (s. Abbildung 13.4-10). Zu untersuchen war jedoch, ob die gute Polymerisationsaktivität nicht auf der leichten Ablösbarkeit der beiden Trimethylaluminium-Einheiten basierte. Daher wurden entsprechende Versuche durchgeführt mit einer analogen Verbindung, die jedoch keine TMA-Einheiten aufwies. Die TMA-freie Verbindung zeigte in ihrer Funktion als Cokatalysator nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität, so daß davon auszugehen ist, daß die hohen Aktivitäten im Falle des AION6 durch Ablösen der TMA-Gruppen entstehen. Die Verbindung wurde daher nicht weiter untersucht.

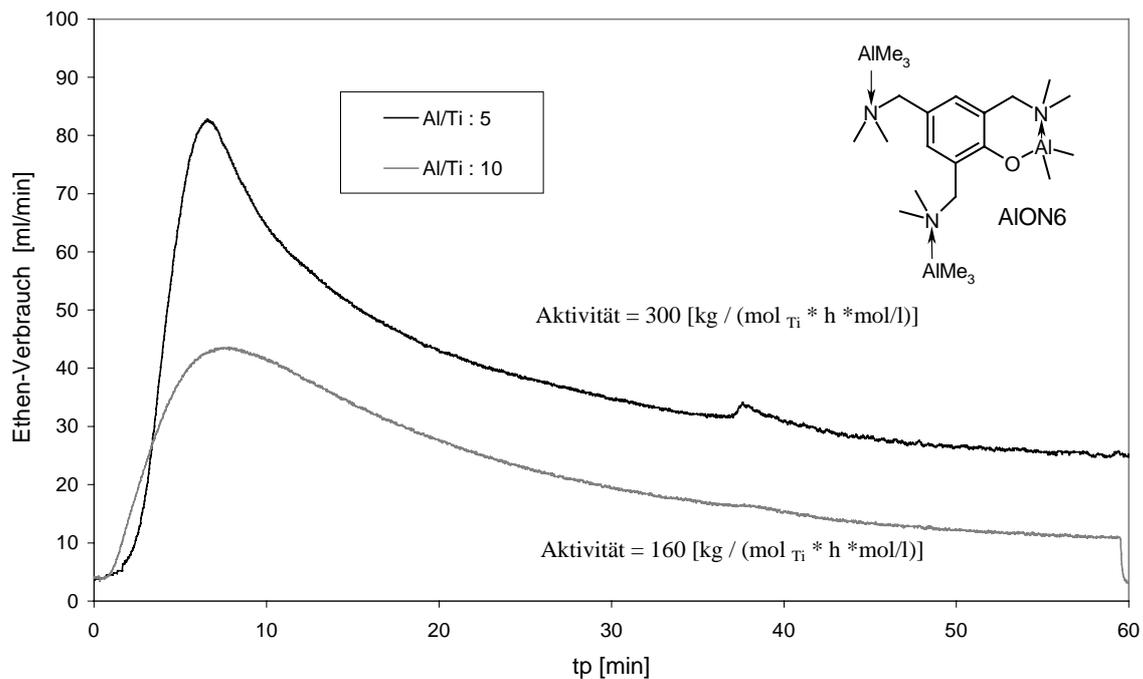


Abbildung 13.4-10: Ethen-Verbrauchskurven für Polymerisationen mit AION6 als Cokatalysator bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und verschiedenen Al/Ti-Verhältnissen

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es mit keinem der bisher verwendeten donatoratomstabilisierten Aluminium-Alkyle gelungen ist, Aktivitäten zu erreichen, die im Bereich des Referenzsystems bestehend aus Triethylaluminium und auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titantetrachlorid liegen. Die Polymerisationen haben gezeigt, daß die besten Ergebnisse mit Sauerstoff als Heteroatom erreicht werden. Die Aktivität, die mit dem Alkyl AlO6 als Cokatalysator erzielt wird, beträgt ca. 60 % des Vergleichswertes mit Triethylaluminium. Bezüglich der Alkyle mit Stickstoffkoordination scheint eine Substitution mit Ethyl-Gruppen am Aluminium gegenüber Methyl-Gruppen von Vorteil zu sein (Vergleich AlN1 und AlN13).

### 13.5 Polymerisationen unter Verwendung aromatischer, stickstoffhaltiger Aluminium-Alkyle

Parallel zu den im Labor durchgeführten Polymerisationen wurde das Katalysatorsystem aus dem Aluminium-Alkyl AlN10 und auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid auch in einem Industrie-Labor hinsichtlich seiner Polymerisationseigenschaften getestet. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß sich unter dortigen Polymerisationsbedingungen mit dem Aluminium-Alkyl als Cokatalysator genauso hohe Aktivitäten wie mit dem bislang technisch verwendeten Triethylaluminium erzielen lassen. Darüberhinaus weist das System bestehend aus AlN10 und auf  $MgCl_2$  geträgertem  $TiCl_4$  eine ähnliche Unempfindlichkeit gegenüber Schwankungen im Al/Ti-Verhältnis in Bezug auf die Polymerisationsaktivität auf wie das kommerzielle Triethylaluminium. Sowohl bei Verwendung von TEA als auch bei Verwendung von AlN10 als Cokatalysator blieb die Polymerisationsaktivität über weite Bereiche des Al/Ti-Verhältnisses (3-70) konstant. Aufgabe war es daher zunächst, diese Ergebnisse auch unter Laborbedingungen zu reproduzieren. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

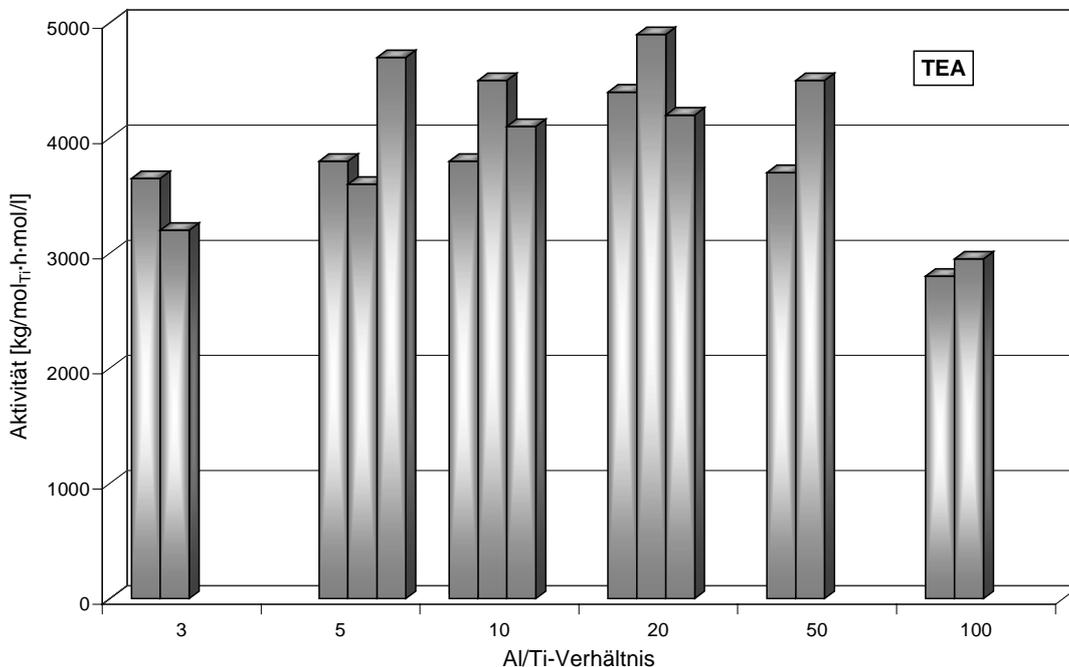


Abbildung 13.5-1: Jeweils zwei bis drei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Cokatalysator: TEA

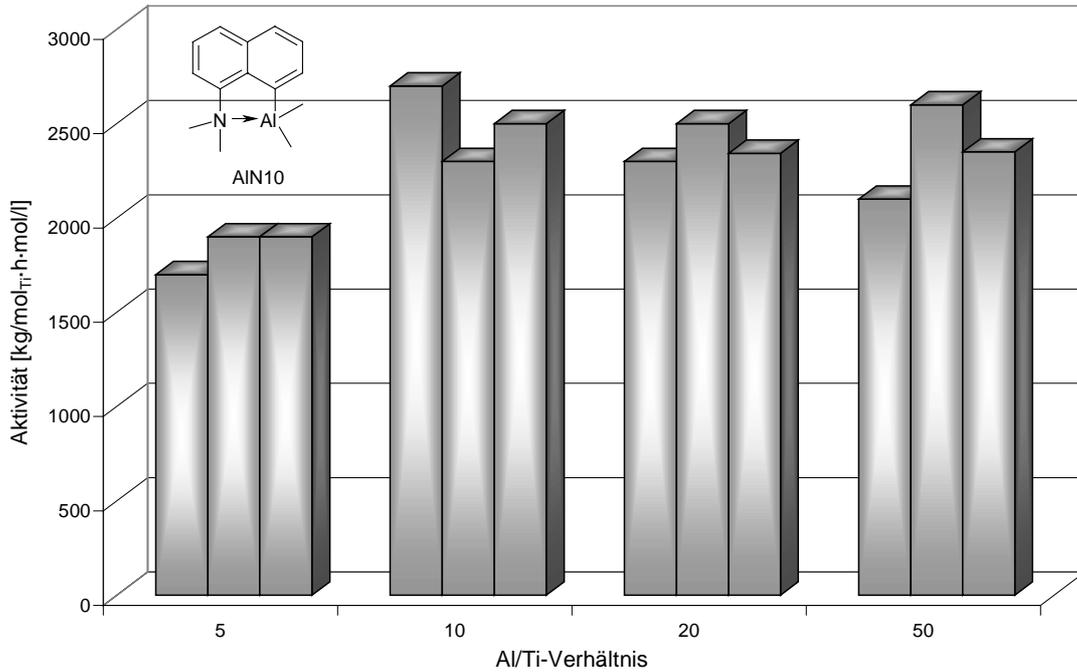


Abbildung 13.5-2: Jeweils drei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ °C}$ , Cokatalysator: AIN10

Die Abbildungen 13.5-1 und 13.5-2 zeigen den Einfluß einer Variation des Al/Ti-Verhältnisses auf die Polymerisationsaktivität der beiden verwendeten Katalysatorsysteme. Insgesamt lassen sich mit TEA Aktivitäten von ca. 4000 und mit AIN10 als Cokatalysator von ca. 2600 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)], somit knapp 70 % der Vergleichsaktivität, erreichen. Damit wird bei Verwendung von AIN10 als Cokatalysator die bisher höchste Polymerisationsaktivität erzielt.

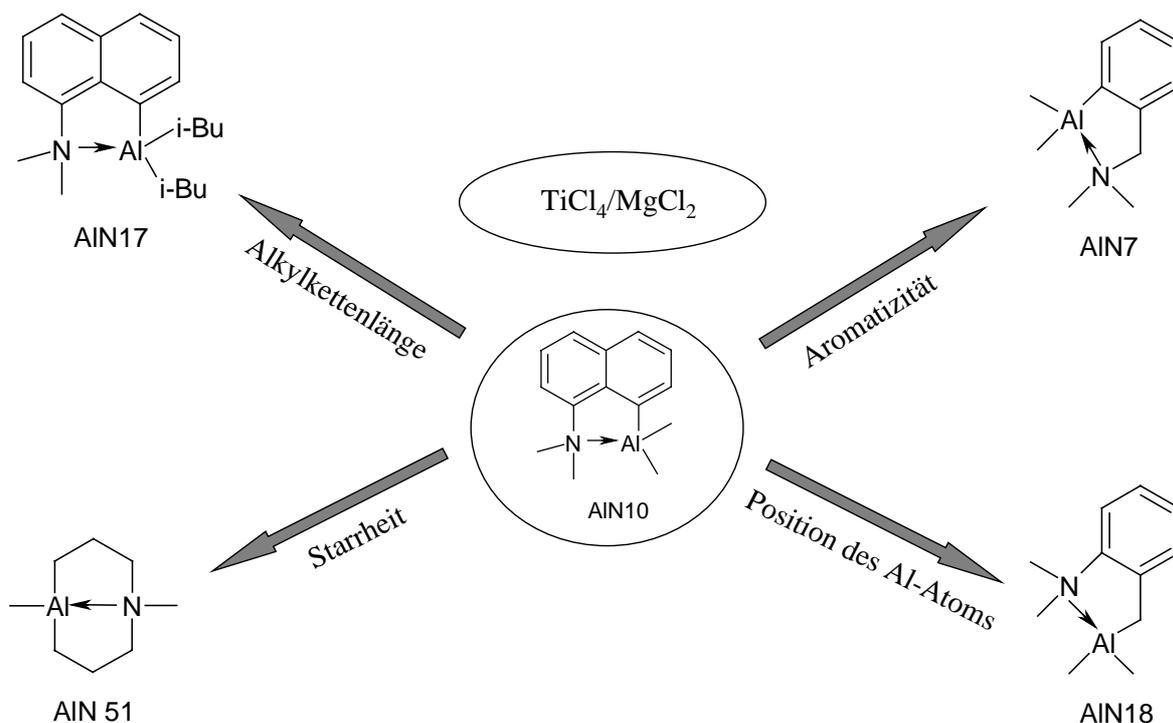
Im Falle des Triethylaluminiums wird übereinstimmend gefunden, daß das Al/Ti-Verhältnis keinen starken Einfluß auf die Polymerisationsaktivität hat, nur bei recht kleinen oder recht hohen Verhältnissen nimmt die Aktivität ab. Diesen Trend kann man auch im Fall von AIN10 erkennen. Hier tritt eine Aktivitätsverminderung jedoch verstärkt bei kleinen Al/Ti-Verhältnissen auf. Dies liegt vermutlich an einer besseren Scavenger-Funktion des TEA gegenüber dem AIN10.

Da es sich bei dem Alkyl AlN10 um ein  $\alpha$ -Naphthylamin-Derivat handelt, das aufgrund seiner hohen Toxizität eine technische Anwendung desselben unmöglich macht, war zu untersuchen, welches oder welche Strukturmerkmal(e) für die guten Polymerisationseigenschaften dieser Verbindung verantwortlich ist bzw. sind, um dann Alkyle mit ähnlichem Polymerisationsverhalten aber in weniger toxischer Form synthetisieren zu können.

Neben der Toxizität besteht ein weiteres Problem der Verbindung AlN10 darin, daß es sich um einen Feststoff handelt. In der Technik wird Propen überwiegend in Masse, also in flüssigem Propen polymerisiert, so daß Feststoffe als Katalysatorkomponenten ungeeignet sind. Auch dieses Problem sollte bei den weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

Aus diesem Grunde wurden verschiedene Alkyle synthetisiert, die jeweils nur eines der Merkmale der Verbindung AlN10 aufwiesen, um zu untersuchen, wie sich die Polymerisationsaktivität durch diese Strukturveränderungen beeinflussen läßt.

Dabei wurde unter anderem ein Alkyl hergestellt, das nur den aromatischen Charakter aufweist, eines, das durch längere Alkylketten am Aluminium flüssig ist, eines, bei dem das Aluminium nicht mehr direkt am Aromaten sitzt, und ein Alkyl, das sich durch ein nicht-aromatisches, starres Gerüst auszeichnet. Die hergestellten Alkyle zeigt die folgende Graphik.



Für diese Alkyle wurden Ethen-Homopolymerisationen unter den gleichen Bedingungen wie im Falle des AlN10 und des TEA durchgeführt. Die Ergebnisse für AlN7 und AlN17 sind in den Abbildungen 13.5-3 und 13.5-4 dargestellt.

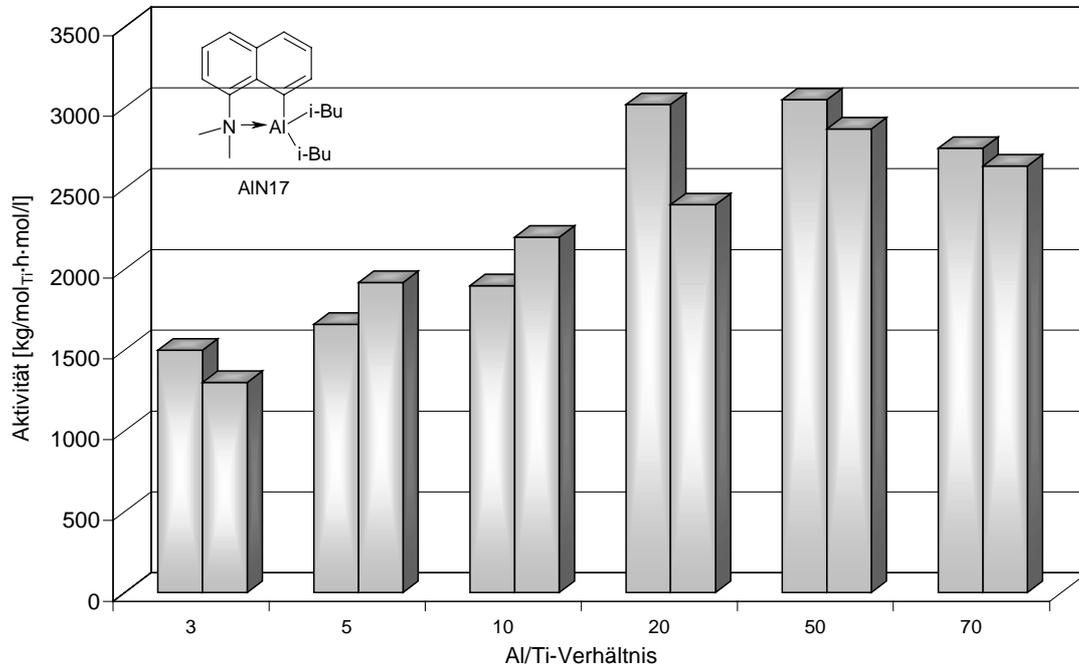


Abbildung 13.5-3: Jeweils zwei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Cokatalysator: AlN17

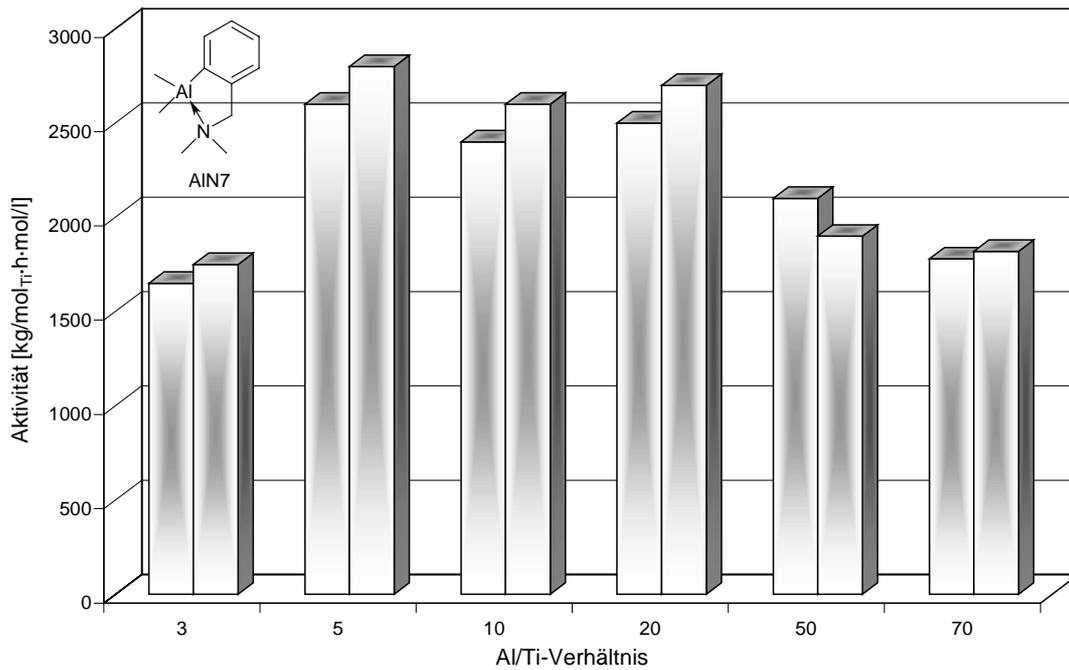


Abbildung 13.5-4: Jeweils zwei Referenzversuche zur Bestimmung des Einflusses des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ °C}$ , Cokatalysator: AIN7

Bei der Verwendung von AIN7 und AIN17 als Cokatalysatoren erreicht man ähnliche Aktivitäten wie mit AIN10. Auch bei AIN7 und AIN17 zeigt sich, daß die Polymerisationsaktivität über einen weiten Bereich des Al/Ti-Verhältnisses relativ konstant bleibt und daß recht kleine und hohe Verhältnisse zu einer verminderten Aktivität führen.

Die nachfolgende Abbildung 13.5-5 zeigt exemplarisch die Ethen-Verbrauchskurven während der Polymerisationen mit AlN7 als Cokatalysator unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses. Die Abbildung 13.5-4 verdeutlicht, daß das Katalysatorsystem bezüglich der Polymerisationsaktivität nur sehr unwesentlich von Veränderungen im Al/Ti-Verhältnis beeinflusst wird. Die Verbrauchskurven für die dargestellten Al/Ti-Verhältnisse von 5, 10, 20 und 50 sind in ihrem Verlauf nahezu identisch, unterscheiden sich nur geringfügig in der Höhe des erreichten Plateaus.

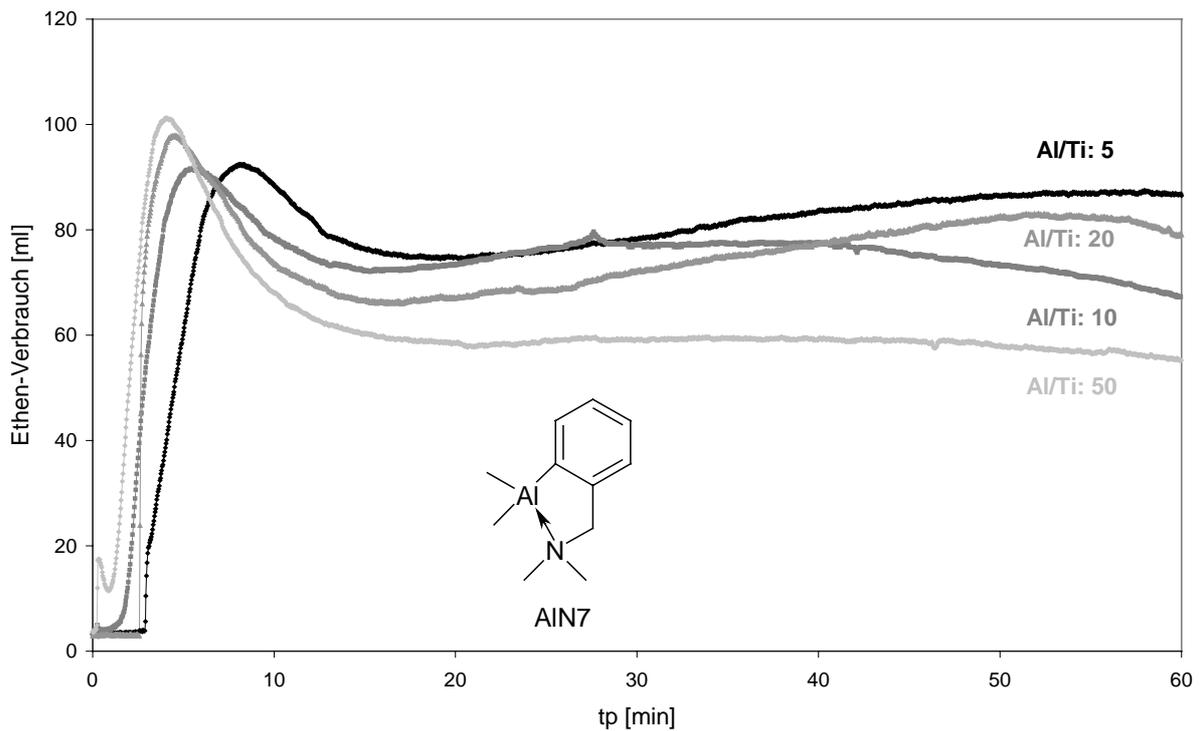


Abbildung 13.5-5: Ethen-Verbrauchskurven bei Polymerisationen mit AlN7 als Aluminium-Alkyl bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C unter Variation des Al/Ti-Verhältnisses

Das Aluminium-Alkyl AIN51 wies in Kombination mit geträgertem Titantetrachlorid nur sehr geringe Aktivitäten auf, so daß hier nur wenige Versuche durchgeführt wurden.

Die Verbindung AIN18 wurde im Arbeitskreis von Dr. Arnold, Universität Halle, untersucht. Die dortigen Polymerisationen ergaben, daß auch das Aluminium-Alkyl AIN18 recht unempfindlich gegen Schwankungen im Al/Ti-Verhältnis ist. Die ermittelten Aktivitäten liegen im Bereich der Werte für das AIN10.

In der nachfolgenden Abbildung 13.5-6 sind die in dieser Arbeit erzielten Polymerisationsergebnisse mit den verschiedenen stickstoffhaltigen Alkylen zusammengefaßt. Die dargestellten Aktivitätswerte ergeben sich dabei aus den Mittelwerten der mehrfach durchgeführten Versuche.

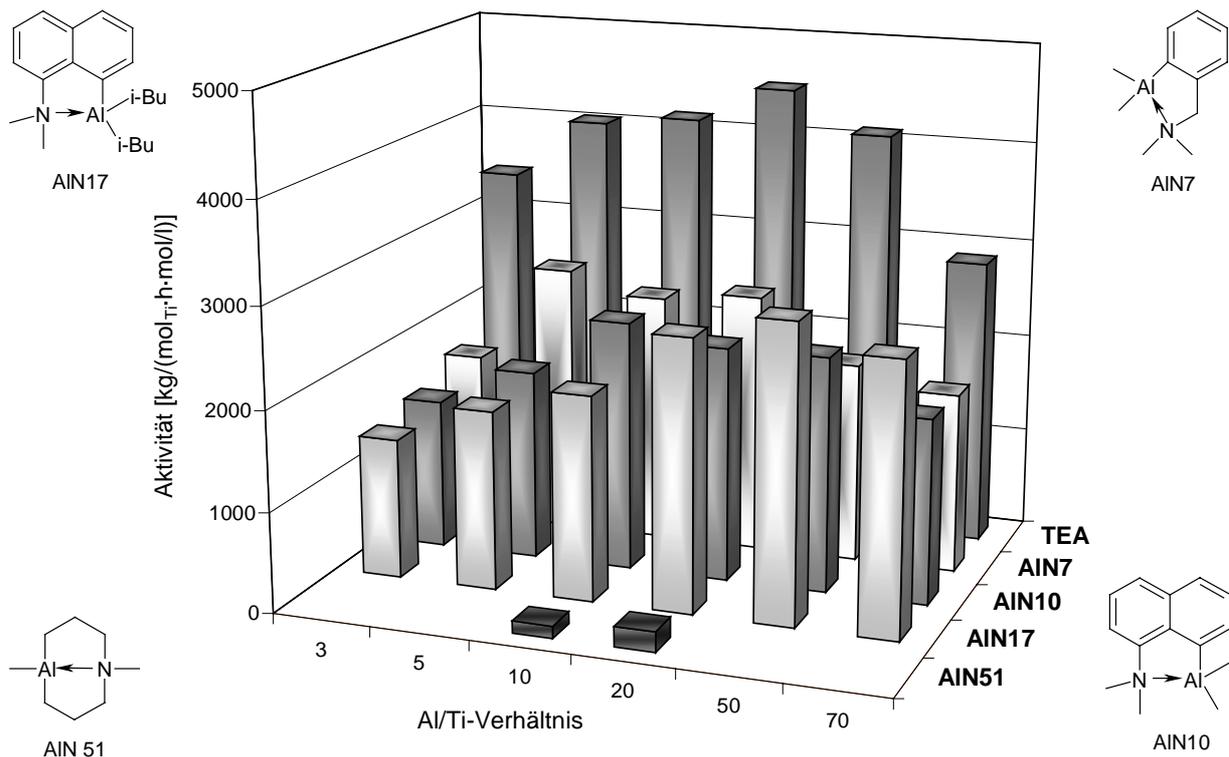


Abbildung 13.5-6: Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit des verwendeten Cokatalysators

Die Abbildung 13.5-6 zeigt, daß sich mit den Aluminium-Alkylen AlN10, AlN17 und AlN7 als Cokatalysatoren untereinander vergleichbare Aktivitäten erzielen lassen. Die höchsten Aktivitäten erreichen dabei ca. 75 % der Werte, die sich aus Polymerisationen bei Verwendung von Triethylaluminium ergeben. Die Kombination aus geträgertem Titantetrachlorid und der Aluminium-Komponente AlN51 führt hingegen nur zu sehr geringen Aktivitäten. Daraus ist zu schließen, daß in jedem Fall der aromatische Charakter entscheidend für die guten Polymerisationseigenschaften ist und nicht die Starrheit der Verbindung.

Die Tatsache, daß die Aktivitäten für AlN7 und AlN10 bzw. AlN17 in einem sehr ähnlichen Bereich liegen, deutet auch darauf hin, daß das Aluminium-Alkyl nicht zwangsläufig eine Naphthyl-Verbindung sein muß, sondern daß ein einziger aromatischer Ring ausreicht, um günstige elektronische Verhältnisse herzustellen.

Auf eine Variation des Al/Ti-Verhältnisses reagieren alle hier verwendeten Katalysatorsysteme relativ ähnlich. Wie schon gezeigt wurde, findet man auch in diesen Fällen die Maximalaktivitäten bei Al/Ti-Verhältnissen zwischen 5 und 20. Das Katalysatorsystem bestehend aus AlN17 und geträgertem Titantetrachlorid scheint jedoch, verglichen mit den anderen beiden, etwas weniger empfindlich gegen hohe Überschüsse an Aluminium zu sein, so daß sich die Aktivität bei einem Verhältnis von 70 gegenüber dem bei 50 kaum verringert. Anders sieht es bei einem Al/Ti-Verhältnis von 3 aus. Hier weist das System mit AlN17 als Co-Katalysator, verglichen mit den anderen, die geringste Aktivität auf. Demnach beeinflussen die Butyl-Gruppen am Aluminium die Sensibilität des Katalysatorsystems in den Randbereichen des Al/Ti-Verhältnisses .

Da in der Technik Polymerisationsprozesse häufig ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, beispielsweise die Propen-Polymerisation in flüssigem Propen, ist es sehr wichtig, daß es sich bei den eingesetzten Alkylen nicht um schlecht lösliche Feststoffe handelt. Da es sich bei der Verbindung AlN7 um einen Feststoff handelt, wurde eine analoge Verbindung synthetisiert, die am Aluminium statt der Methyl- Ethylgruppen aufweist. Die Einführung der längeren Alkylketten führte dazu, daß es sich bei der neuen Verbindung AlN19 um eine Flüssigkeit handelt. Diese wurde daraufhin ebenfalls zunächst auf ihre Eignung als Cokatalysator in der Ethen-Polymerisation getestet. Bei einem Al/Ti-Verhältnis von 10 erreicht man mit dem Katalysatorsystem aus AlN19 und geträgertem Titantetrachlorid Aktivitäten von ca. 2200 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)]. Damit ist dieses Alkyl in seiner Funktion als Cokatalysator etwas weniger aktiv als die Verbindungen AlN7, AlN10 und AlN17. Betrachtet man die Ethen-Verbrauchskurven (s.Abbildung 13.5-7) im Falle der Polymerisation mit AlN19 als

Aluminiumkomponente, zeigt sich, daß bei einem Al/Ti-Verhältnis von 10 eine etwa 15-minütige Induktionsperiode der eigentlichen Polymerisation vorausgeht. Eine derart lange Induktionsphase ist bei den anderen Aluminiumalkylen nicht aufgetreten, dort startet die Polymerisation direkt nach Zugabe des Aluminiumalkyls. Da in der großtechnischen Herstellung von Polyolefinen die Polymerisationszeiten häufig nur 15-20 Minuten betragen, wären Katalysatorsysteme mit einem solchen kinetischen Verhalten ungeeignet. Wird die Menge an Alkyl verdoppelt und somit das Al/Ti-Verhältnis auf 20 erhöht, verkürzt sich diese Induktionsphase, das Aktivitätsplateau erniedrigt sich jedoch dadurch.

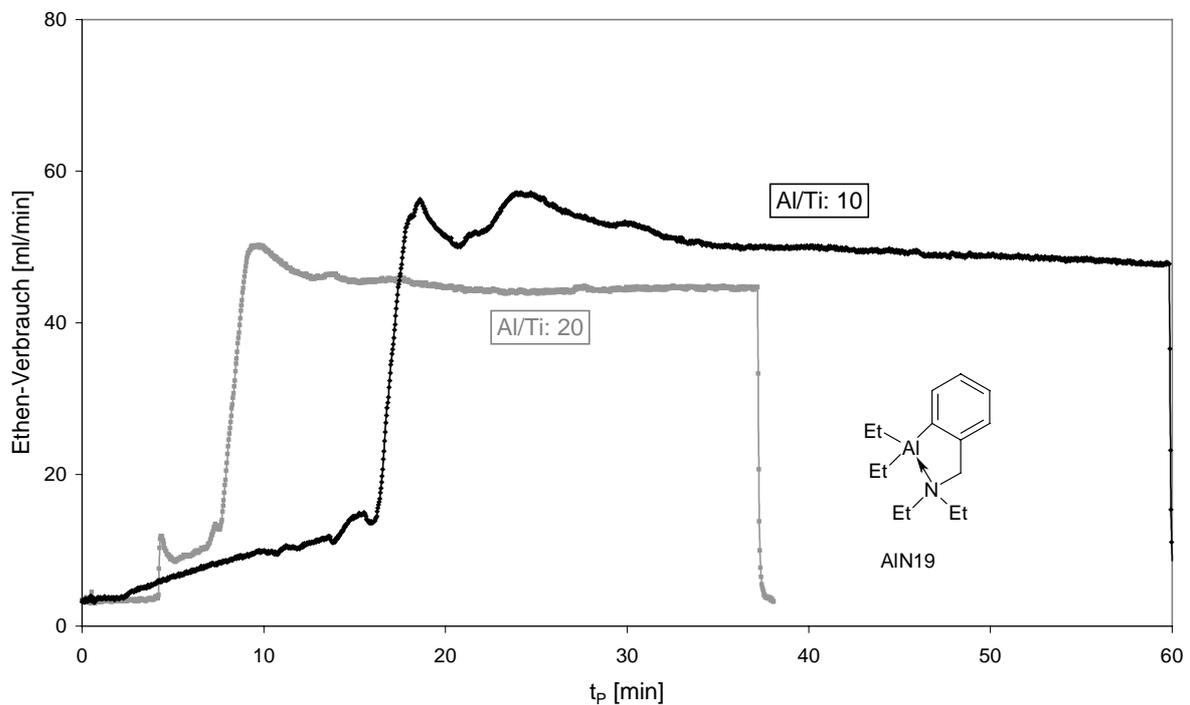


Abbildung 13.5-7: Ethen-Verbrauchskurven bei Polymerisationen mit AlN19 als Aluminium-Alkyl bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C und verschiedenen Al/Ti-Verhältnissen

Da solche Induktionsperioden in der Ethen-Polymerisation ungewöhnlich sind, häufig aber bei der Propen-Polymerisation beobachtet werden, kam die Idee auf, das Verhalten der Verbindung AlN19 in ihrer Funktion als Cokatalysator in der Propen-Polymerisation zu untersuchen.

Hierzu wurde eine Polymerisation ebenfalls bei einem Al/Ti-Verhältnis von 10 durchgeführt, dessen Verbrauchskurve in Abbildung 13.5-8 gezeigt ist.

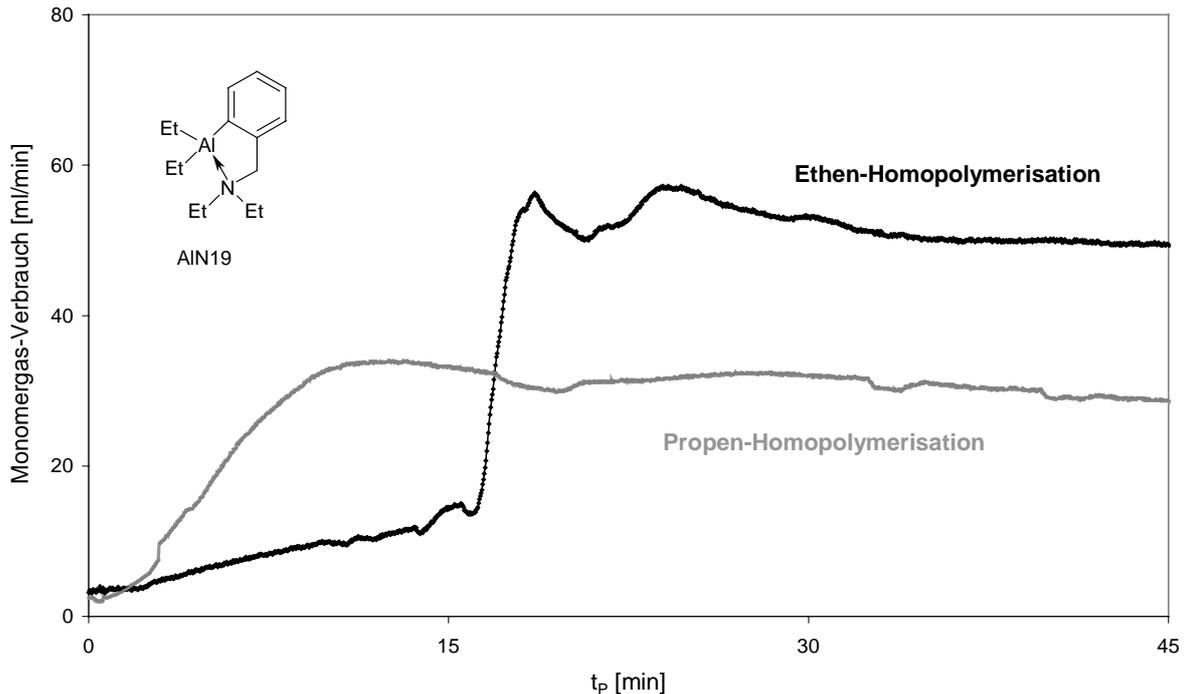


Abbildung 13.5-8: Monomergas-Verbrauchskurven für Ethen und Propen bei Polymerisationen mit AlN19 als Aluminium-Alkyl bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ °C}$  und einem Al/Ti-Verhältnis von 10

Überraschenderweise zeigt sich, daß die Reaktion im Falle der Propen-Polymerisation ohne längere Induktionsphase startet und die Aktivität nach Erreichen eines Maximums über lange Zeit auf einem nahezu konstantem Niveau bleibt. Die Bestimmung der Polymerisationsaktivität für das Katalysatorsystem in der Propen-Polymerisation ergab eine Aktivität von  $800\text{ [kg/(mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$ . Damit erreicht das Katalysatorsystem unter Verwendung von AlN19 als Cokatalysator eine Aktivität, die deutlich höher ist als die, die bei Verwendung von Triethylaluminium ( $450\text{ [kg/(mol}_{Ti}\cdot\text{h}\cdot\text{mol/l)]}$ ) erzielt werden kann. Die Aluminium-Komponente AlN19 scheint daher ausgezeichnet für die Propen-Polymerisation geeignet zu sein, zumal die Aktivität durch Optimierung des Al/Ti-Verhältnisses noch verbessert werden könnte.

### 13.6 Polymerisationen unter Verwendung aromatischer, sauerstoffhaltiger Aluminium-Alkyle

Wie bereits oben erwähnt, haben Untersuchungen an nicht-aromatischen Alkylen im Falle der Ethen-Polymerisation gezeigt, daß die Verwendung von sauerstoffhaltigen Alkylen tendenziell zu höheren Polymerisationsaktivitäten führt als von stickstoffhaltigen Analoga. Mit dieser Erkenntnis als Basis wurde erstmalig in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, aromatische Aluminium-Alkyle mit Sauerstoff als Heteroatom als Cokatalysatoren in der Olefinpolymerisation einzusetzen, um zu hochreaktiven Cokatalysatoren zu gelangen. Der Wechsel des Donoratoms von Stickstoff zu Sauerstoff könnte darüberhinaus auch die Problematik der Toxizität der Naphthyl-Verbindungen lösen, die sich wie oben beschrieben, als sehr aktiv gezeigt haben.

Im Arbeitskreis von Prof. Schumann konnten einige dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen hergestellt werden. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

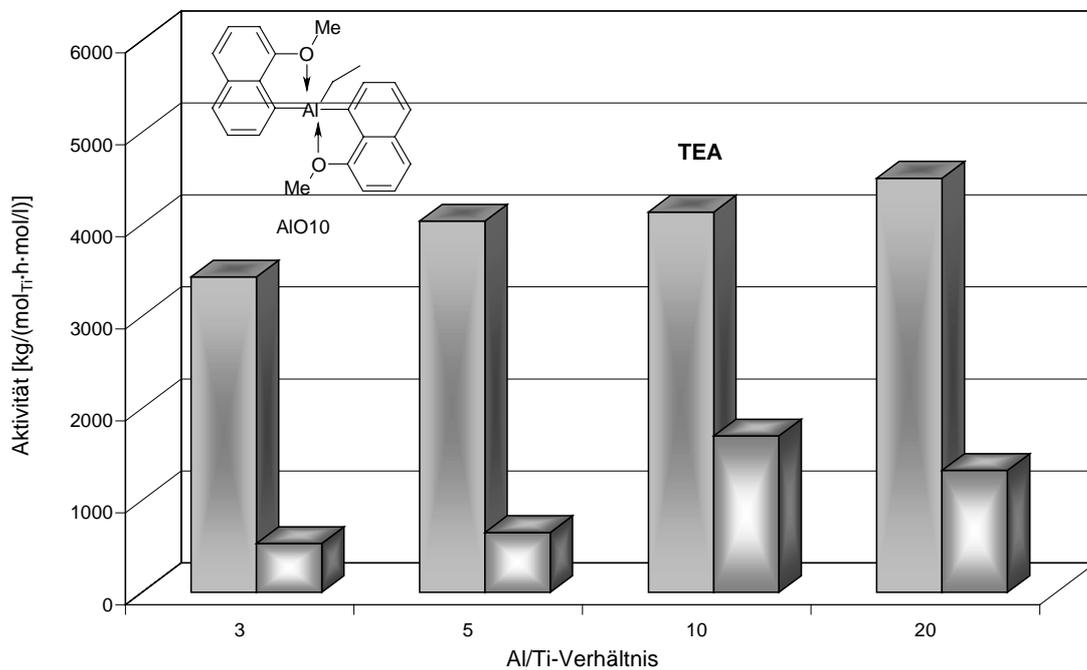


Abbildung 13.6-1: Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Cokatalysator: AIO10

Für die Ethen-Polymerisation wurde zunächst die Verbindung AIO10 als Cokatalysator eingesetzt. Die Abbildung 13.6-1 zeigt die erhaltenen Polymerisationsaktivitäten im Vergleich zu Triethylaluminium bei Variation des Al/Ti-Verhältnisses. Es wird deutlich, daß sich mit dem sauerstoffhaltigen Alkyl nur geringere Aktivitäten erzielen lassen als mit Triethylaluminium. Die Aktivitätswerte sind bei gleichem Al/Ti-Verhältnis auch merklich kleiner als die entsprechenden Werte für die stickstoffhaltigen Alkyle AlN10, AlN17 und AlN7 (Abbildung 13.5-6).

Da die Polymerisationsversuche mit den stickstoffhaltigen Verbindungen gezeigt haben, daß sich mit dem Alkyl AlN17 in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid die höchsten Polymerisationsaktivitäten erzielen lassen, wurde ferner versucht, eine analoge Sauerstoffverbindung zu synthetisieren. Neben einer erwarteten Aktivitätssteigerung durch den Sauerstoff sollte diese Verbindung gegenüber dem Stickstoffanalogon den Vorteil aufweisen, daß es sich nicht um ein toxisches Naphthyl handelt.

Die resultierende Verbindung AIO15 wurde für die Ethen-Polymerisation getestet. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

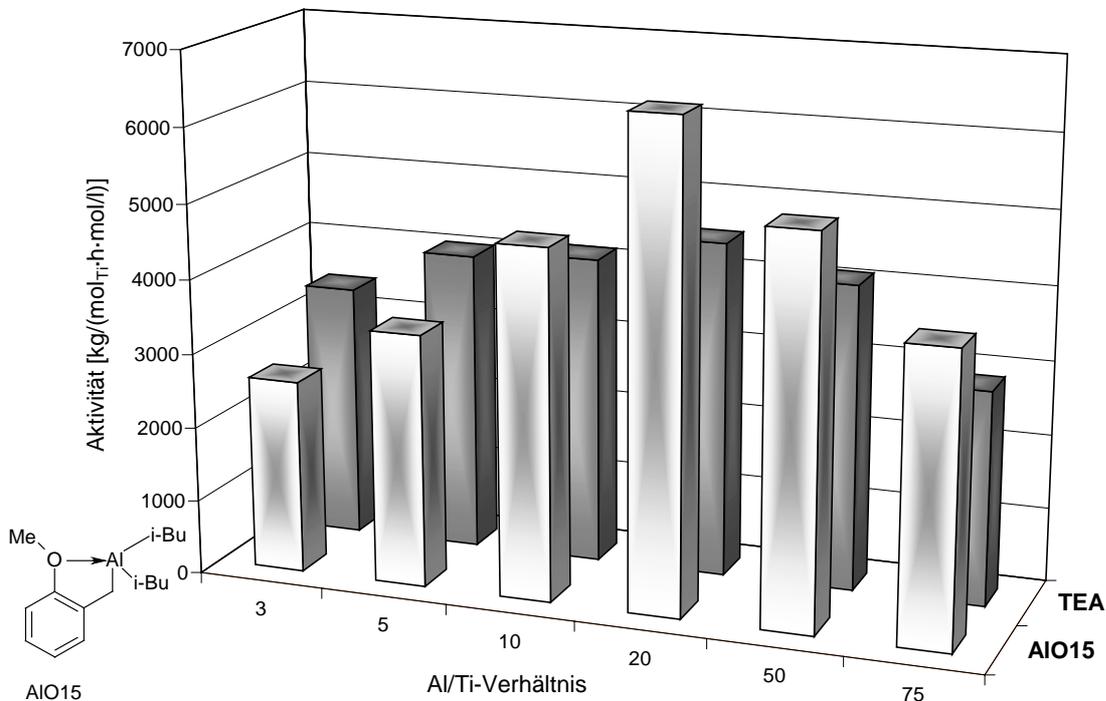


Abbildung 13.6-2: Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Vergleich der Cokatalysatoren TEA und AIO15

Die Abbildung 13.6-2 zeigt einen Vergleich der Polymerisationsaktivitäten bei Verwendung von Triethylaluminium und AlO15. Erfreulicherweise wurden die Erwartungen, die an diese Verbindung gestellt wurden, deutlich übertroffen. Das AlO15 erzielt als Cokatalysator ab Al/Ti-Verhältnissen von 10 höhere Polymerisationsaktivitäten als das technisch bislang verwendete Triethylaluminium. Bei einem Al/Ti-Verhältnis von 20 liegt der Wert für die Aktivität, die mit AlO15 erzielt wurde, bei ca. 140 % derjenigen von Triethylaluminium. Nur bei kleineren Verhältnissen liegen die Aktivitäten unter den Werten für das Triethylaluminium, was mit der besseren Scavenger-Wirkung von Triethylaluminium gegenüber dem neuen Aluminium-Alkyl zu erklären ist.

Die herausragenden Ergebnisse, die bei Verwendung des sauerstoff-haltigen Alkyls AlO15 erzielt wurden, führten dazu, daß diese Verbindung ebenfalls in einem Industrielabor auf seine Eignung als Cokatalysator getestet wurde.

Neben den besonders guten Aktivitäten zeigte sich dort, daß sich das Katalysatorsystem bestehend aus geträgertem Titan-tetrachlorid und dem Alkyl AlO15 durch ein außergewöhnlich breites Aktivitätsplateau hinsichtlich einer Variation des Al/Ti-Verhältnisses auszeichnet. Dies ist von Vorteil, da es sich für eine kontinuierliche Reaktionsführung unter industriellen Bedingungen prozeßerleichternd auswirkt.

Zudem gewährleistet das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aluminium-Alkyl AlO15 gegenüber den "klassischen Alkylen" wie Triethyl- oder Trimethylaluminium eine einfachere Handhabung, da es nicht pyrophor ist. Dies ist unter technischen Aspekten ein großer Vorteil, da solche nicht-pyrophoren Aluminium-Alkyle gegenüber den pyrophoren ein viel geringeres Sicherheitsrisiko darstellen.

Insgesamt zeigt die Verbindung AlO15 unter industriellen Bedingungen als Cokatalysator in der Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation somit eine deutlich verbesserte Gesamtperformance.

Es wurde im Folgenden untersucht, ob die bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C mit dem Alkyl AlO15 erzielte Polymerisationsaktivität durch eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur weiter gesteigert werden kann. hierzu wurden zusätzlich Versuche bei  $T_p = 75$  °C und  $T_p = 90$  °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13.6-3 gezeigt.

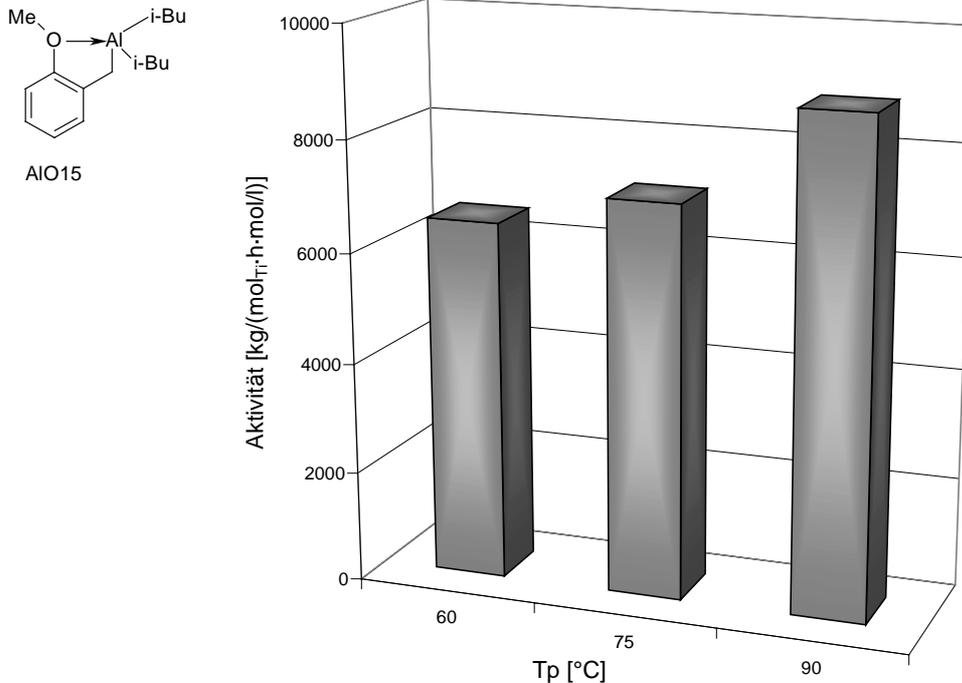


Abbildung 13.6-3: Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Ethen-Polymerisationsaktivität, Cokatalysator: AlO15

Die Abbildung 13.6-3 zeigt, daß sich mit steigender Polymerisationstemperatur die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 60 auf 90 °C führt zu einem erneuten Anstieg der Aktivität von 6500 auf fast 9000 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)]. Damit lassen sich mit dem Alkyl AlO15 nicht nur erstmalig höhere Ethen-Polymerisationsaktivitäten erzielen als mit Triethylaluminium, das donoratomstabilisierte Aluminium-Alkyl zeigt darüberhinaus auch eine besonders gute Temperaturstabilität, die für eine technische Anwendung von großer Bedeutung ist.

Zur vollständigen Optimierung des Katalysatorsystems wurde schließlich das ideale Al/Ti-Verhältnis bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13.6-4 gezeigt.

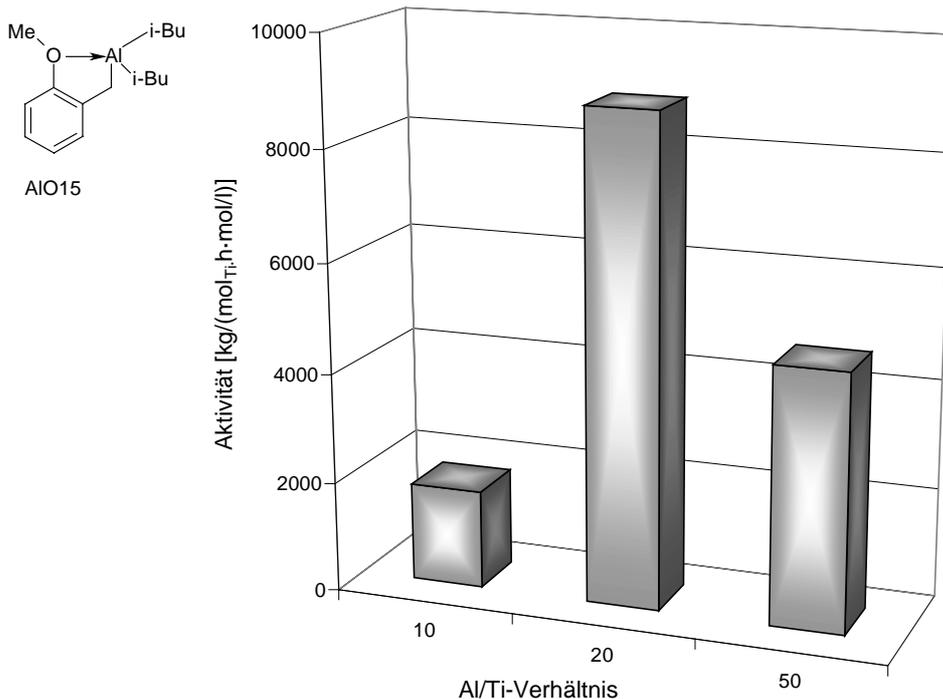


Abbildung 13.6-4: Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_p = 90\text{ °C}$ , Cokatalysator AIO15

Die Abbildung 13.6-4 zeigt den Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Polymerisationsaktivität bei einer Polymerisationstemperatur von  $90\text{ °C}$ . Während die Versuche mit AIO15 und geträgertem Titanatetrachlorid bei einer Polymerisationstemperatur von  $60\text{ °C}$  gezeigt haben, daß das Katalysatorsystem relativ unempfindlich gegen Veränderungen des Al/Ti-Verhältnisses ist, ist bei  $90\text{ °C}$  eine größere Schwankung zu erkennen. Das Aktivitätsmaximum liegt bei Al/Ti= 20. Bei einem Verhältnis von 50 erreicht die Aktivität nur noch die Hälfte des Wertese bei Al/Ti von 20 und bei einem Verhältnis von 10 weniger als ein Viertel.

Da vorangegangene Untersuchungen gezeigt haben, daß in den meisten Fällen Ethylsubstituierte Verbindungen höhere Polymerisationsaktivitäten aufwiesen als die Butyl-Analoga, wurde schließlich eine Sauerstoffverbindung AIO16 entwickelt und getestet, die im Vergleich zum AIO15 statt der Butyl-Gruppen am Aluminium Ethylgruppen besitzt. Die daraus resultierenden Polymerisationsergebnisse sind nachfolgend in Abbildung 13.6-5 dargestellt.

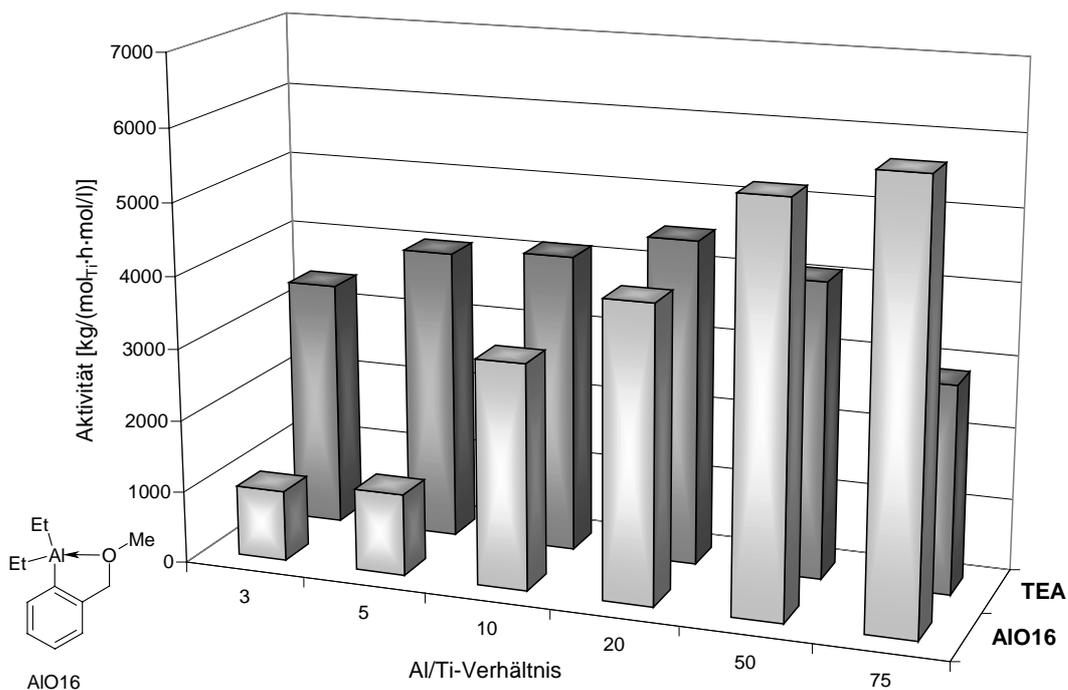


Abbildung 13.6-5: Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses auf die Ethen-Polymerisationsaktivität,  $T_P = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , Vergleich der Cokatalysatoren TEA und AIO16

Erfreulicherweise weist auch diese Verbindung höhere Polymerisationsaktivitäten auf als das Triethylaluminium. Im Vergleich zum AIO15 tritt die Aktivitätssteigerung gegenüber dem TEA hier jedoch erst bei größeren Al/Ti-Verhältnissen ein. Bei Al/Ti= 20 sind die Aktivitäten für TEA und AIO16 noch nahezu gleich, bei größeren Verhältnissen führt dann das heteroatom-substituierte Aluminium-Alkyl zu besseren Polymerisationsergebnissen. Da die Aktivität im Falle des AIO16 mit steigendem Al/Ti-Verhältnis stetig zunimmt, wird die Verbesserung gegenüber dem Triethylaluminium immer größer, da TEA bei Al/Ti= 20 ein Maximum durchläuft.

Neben den hier dargestellten Sauerstoffverbindungen AIO15 und AIO16 wurden noch zwei weitere Verbindungen synthetisiert, AIO13 und AIO14 (s. Abbildung 13.1-2). Auch sie wurden als Cokatalysatoren für die Olefinpolymerisation getestet. Die Verbindung AIO13 lieferte bei einem Al/Ti-Verhältnis von 20 ebenfalls bessere Aktivitäten als das Triethylaluminium. Die Verbindung wurde aufgrund ihrer äußerst aufwendigen Synthese in Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung jedoch nicht ausführlicher untersucht.

Die Verbindung AIO14 dagegen zeigte in den durchgeführten Ethen-Polymerisationen ein ungünstiges kinetisches Profil. Zu Beginn der Polymerisation wurden sehr gute Aktivitätswerte erzielt, aber nach wenigen Minuten traten starke Deaktivierungsreaktionen

auf, so daß nach etwa 10-15 Minuten nur noch ein geringer Ethen-Verbrauch zu erkennen war. Diese Verbindung wurde daher auch nicht ausführlicher untersucht.

Vergleicht man alle im Rahmen dieser Arbeit für die Ethen-Homopolymerisation getesteten sauerstoffhaltigen Aluminium-Alkyle, so ergibt sich eine in Abbildung 13.6-6 gezeigte Übersicht.

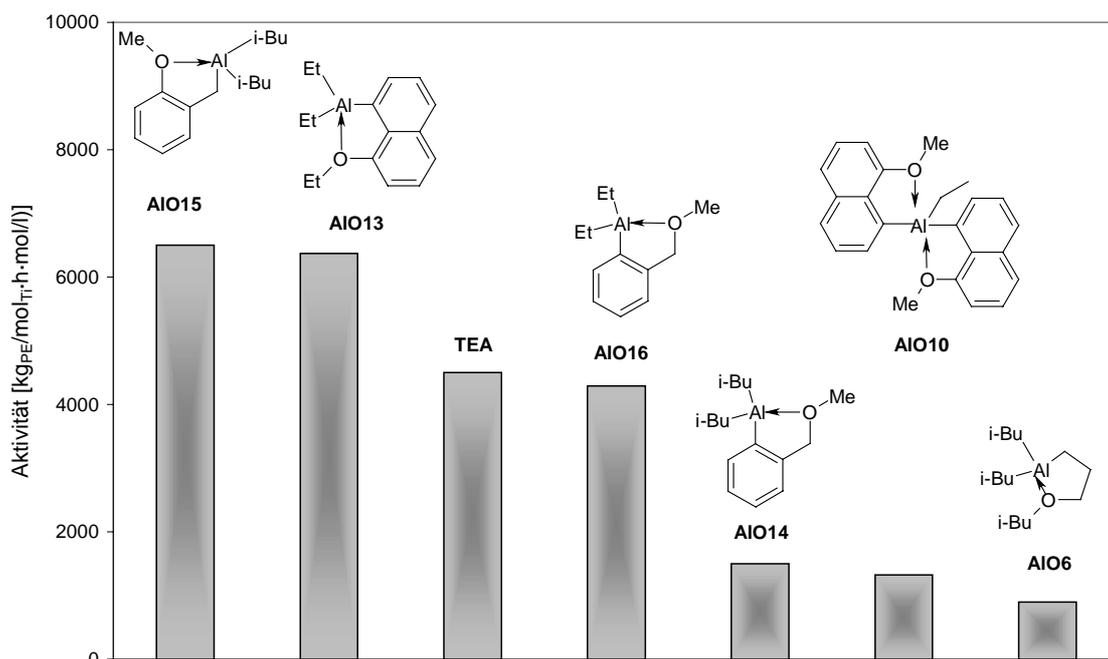


Abbildung 13.6-6: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der verschiedenen sauerstoffhaltigen Aluminium-Alkyle als Cokatalysatoren bei einem Al/Ti= 20, Tp= 60 °C

Versucht man, anhand der in dieser Arbeit untersuchten sauerstoffhaltigen Aluminium-Alkyle, hinsichtlich der Polymerisationsaktivität Struktur-Wirkungsbeziehungen aufzustellen, so läßt sich folgendes zusammenfassend feststellen. Sauerstoff eignet sich als Heteroatom besser als Stickstoff. Entscheidend für eine gute Polymerisationsaktivität des Aluminium-Alkyls ist sein aromatischer Charakter; das nicht-aromatische Alkyl AIO6 weist die deutlich kleinste Polymerisationsaktivität auf. Dabei ist nicht entscheidend, ob es sich bei dem aromatischen System um einen Naphthyl- oder einen Phenyl-Substituenten handelt. Anhand der Ergebnisse der Verbindungen AIO14 und AIO15 zeigt sich darüberhinaus, daß die Position des Aluminium-Atoms eine wesentliche Rolle spielt. Bei Verwendung von AIO14

als Cokatalysator, bei dem das Aluminium direkt am Aromaten und das Sauerstoffatom durch eine Methylene-Gruppe entfernt vom Aromaten angeordnet ist, werden nur ca. 30 % der Aktivität des Alkyls AIO15 erreicht, bei dem die Positionen des Aluminiums und des Sauerstoffs genau umgekehrt sind. Dies wird jedoch zusätzlich von der Art des Aromaten beeinflusst. Im Fall des Aluminium-Alkyls AIO13, bei dem sich sowohl das Aluminium als auch das Sauerstoff-Atom direkt am Naphthylring befinden, werden sehr hohe Aktivitäten erreicht.

Weiter läßt sich durch einen Vergleich von AIO14 und AIO16 zeigen, daß sperrige Substituenten am Aluminium bei ansonsten gleicher Struktur ebenfalls zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität führen.

Die nachfolgende Abbildung 13.6-7 zeigt bei einem ausgewählten Al/Ti-Verhältnis von 20 zusammenfassend die wichtigsten Aluminium-Alkyle bezüglich ihrer Polymerisationsaktivität. Die Abbildung verdeutlicht in eindrucksvoller Weise, daß es im Rahmen dieses Projektes gelungen ist, systematisch neue Aluminium-Alkyle zu entwickeln, die als Cokatalysatoren für die Ethen-Polymerisation eingesetzt werden können und schließlich mit diesen neuen Cokatalysatoren Aktivitäten erreicht werden, die deutlich über denjenigen liegen, die mit dem bislang industriell eingesetzten Triethylaluminium erzielbar sind.

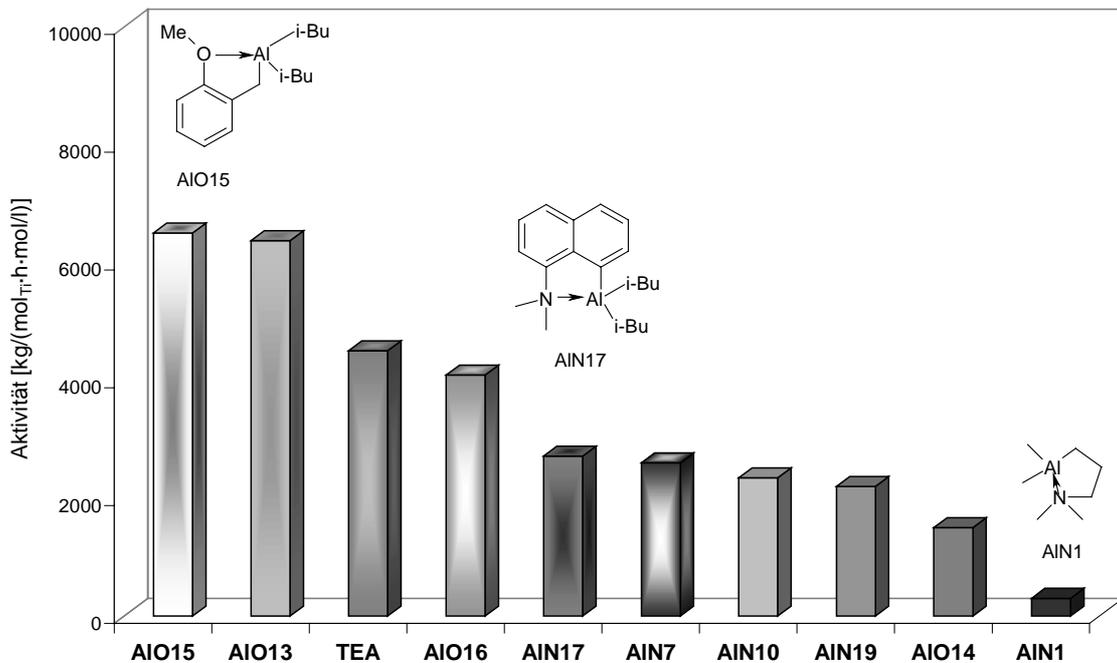


Abbildung 13.6-7: Vergleich der verschiedenen Aluminium-Alkyle bei einem Al/Ti-Verhältnis von 20 und einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$

## 13.7 Polymeranalytik

Die im Rahmen des Projektes hergestellten Polyethene wurden auch hinsichtlich ihrer Polymereigenschaften untersucht. Dazu wurden NMR-spektroskopische, differential-kalorimetrische und viskosimetrische Messungen durchgeführt, um die Mikrostruktur, die thermischen Eigenschaften und die Molmassen der Polymere zu bestimmen.

### 13.7.1 Mikrostruktur

Ein Vermessen der Proben mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zeigte anhand des Auftretens nur eines einzigen Signals, daß es sich bei allen Polyethenen um lineares, unverzweigtes Polymer handelt (s. Abbildung 13.7.1-1).

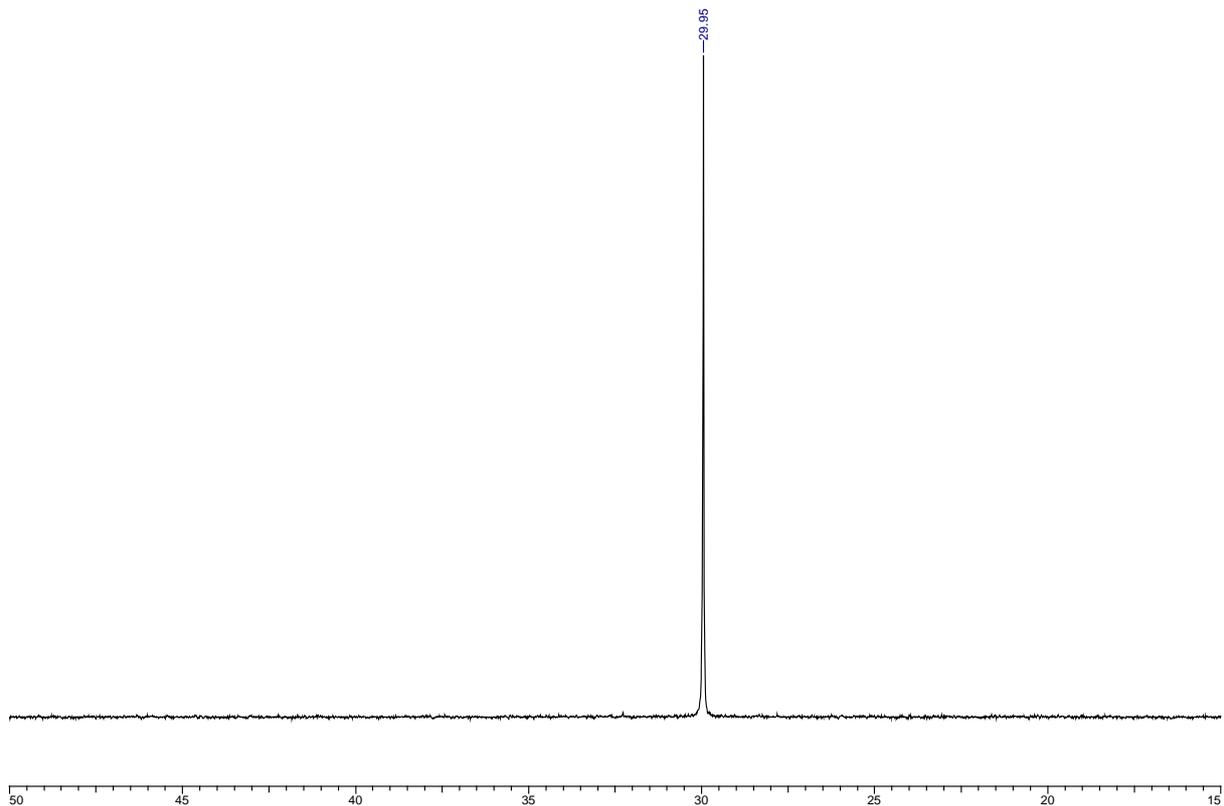


Abbildung 13.7.1-1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polyethens hergestellt mit AlN7 und auf  $\text{MgCl}_2$  geträgertem  $\text{TiCl}_4$

Die nachstehenden Abbildungen geben einen zusammenfassenden Überblick über den Einfluß des verwendeten Aluminium-Alkyls auf die untersuchten Polymereigenschaften. Hierbei werden die Ergebnisse aus den Versuchen mit den aktivsten sauerstoffhaltigen Alkylen (AIO13-16), der Gruppe der stickstoffhaltigen Aromaten (AIN7-19) und einer der anfänglich verwendeten Verbindungen (AIN1) miteinander verglichen. Ferner wurden als Vergleich die mit TEA als Cokatalysator hergestellten Polymere aufgenommen

### 13.7.2 Molmassen

Abbildung 13.7.2-1 gibt zunächst einen Überblick über die viskosimetrisch ermittelten Molmassen. Mit allen verwendeten Aluminium-Alkylen als Cokatalysatoren erhält man recht hochmolekulares Polyethen mit Massen um ca. 1,5 Millionen g/mol. Mit den Verbindungen AIO13, AIN19 und AIN1 lassen sich sogar Massen von über zwei Millionen g/mol erreichen. Da diese drei donoratomstabilisierten Alkyle keine sehr einheitlichen Strukturmerkmale aufweisen, kann man keine Aussage darüber treffen, inwieweit sich Substitutionsmuster, Art des Heteroatoms oder der aromatische Charakter auf die Molmassen auswirken. Bei allen verwendeten Aluminium-Alkylen sinken die Molmassen mit steigender Polymerisationstemperatur erwartungsgemäß deutlich ab.

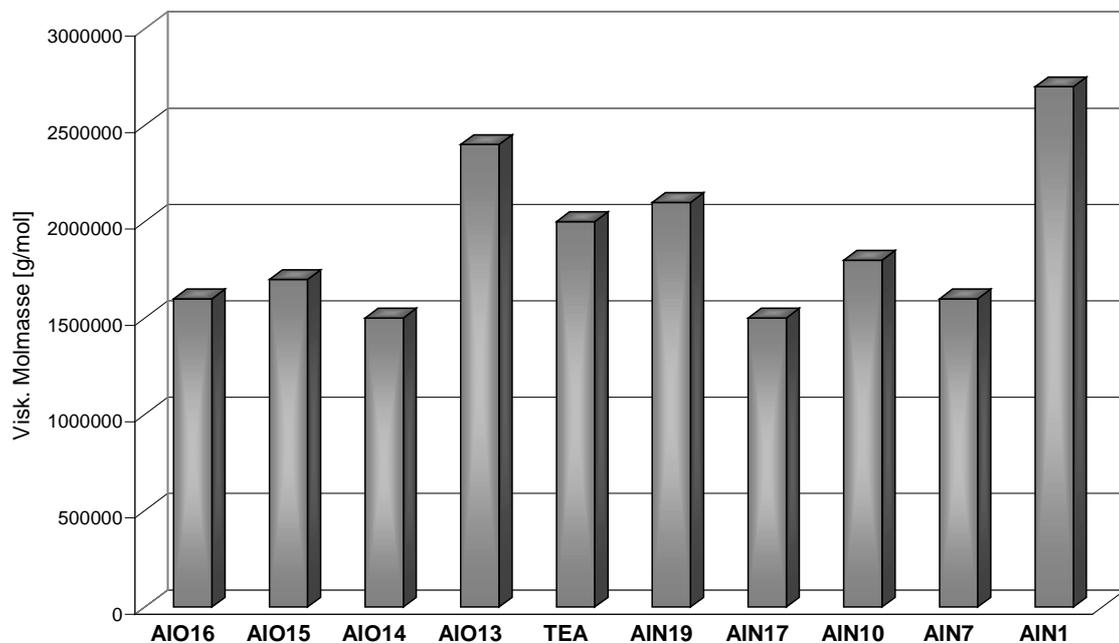


Abbildung 13.7.2-1 Viskosimetrische Molmassen der Polyethene in Abhängigkeit des Cokatalysators,  $T_P = 60^\circ\text{C}$

Während die Polymerisationstemperatur einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Molmassen der erhaltenen Polymere hat, zeigt sich, daß eine Variation des Al/Ti-Verhältnisses zu keiner signifikanten Änderung dieser Polymergröße führt. Abbildung 13.7.2-2 zeigt anhand des Aluminium-Alkyls AlO16, daß die Molmassen über einen weiten Al/Ti-Bereich von 3 bis 75 Werte von 1,5 bis 1,8 Millionen aufweisen.

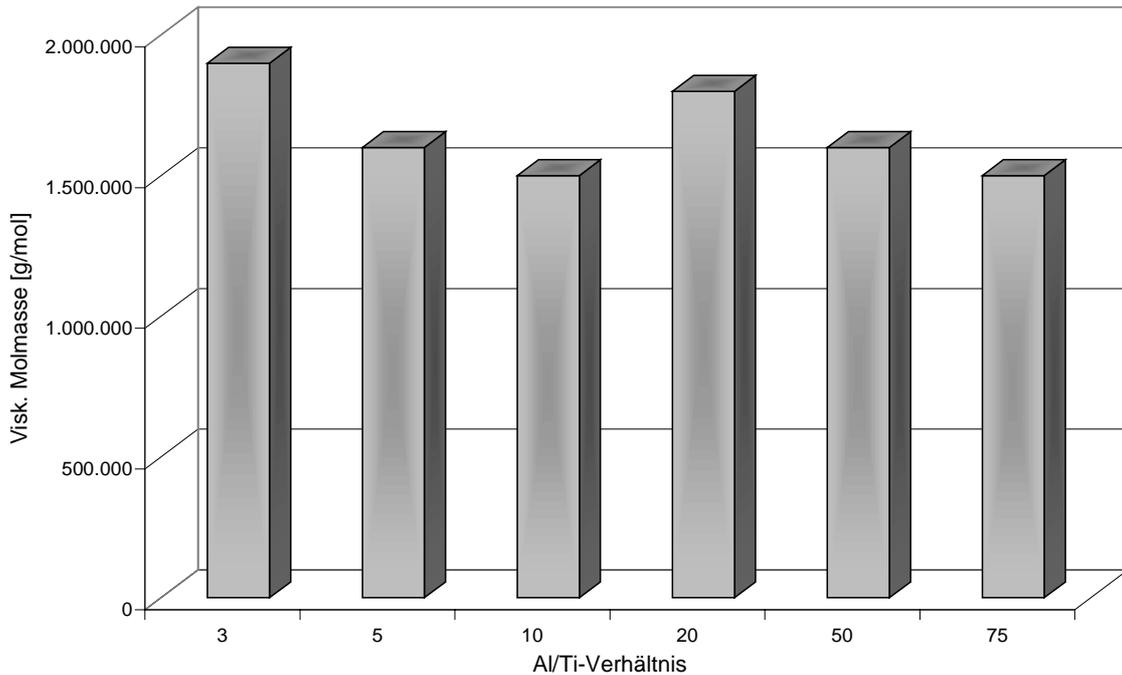


Abbildung 13.7.2-2: Viskosimetrische Molmassen der Polyethene in Abhängigkeit des Al/Ti-Verhältnisses,  $T_p = 60^\circ\text{C}$ , Cokatalysator: AlO16

In der nachfolgenden Abbildung 13.7.2-3 sind am Beispiel ausgewählter Aluminium-Alkyle die Molmassenverteilungen der damit hergestellten Polyethene dargestellt. Gezeigt werden die Polydispersitäten von Polymeren, die bei gleichem Al/Ti-Verhältnis (20) mit den aktivsten stickstoffhaltigen Alkylen, mit den hochaktiven sauerstoffhaltigen Alkylen und mit TEA als Cokatalysator bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60^\circ\text{C}$  hergestellt wurden.

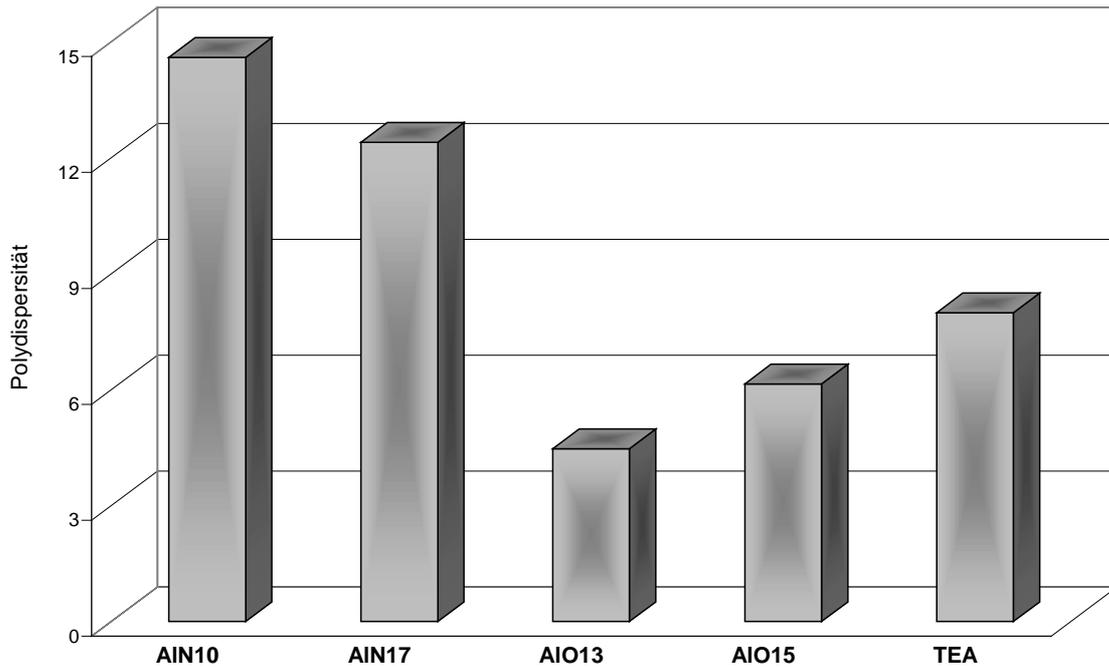


Abbildung 13.7.2-3: Molmassenverteilungen der Polyethene in Abhängigkeit des verwendeten Aluminium-Alkyls,  $T_p = 60\text{ °C}$ , Al/Ti-Verhältnis: 20

Die Abbildung 13.7.2-3 zeigt, daß die unterschiedlichen Aluminium-Alkyle in ihrer Funktion als Cokatalysatoren zu Polyethenen recht unterschiedlicher Molmassenverteilungen führen, auch wenn die in der Abbildung dargestellten Polymere alle eine Molmasse von ca. 1 Mio g/mol haben. Im Vergleich zu der Referenzverbindung TEA, die unter den gewählten Polymerisationsbedingungen eine Molmassenverteilung von ca. 8 aufweist, führen die Alkyle mit Stickstoff als Donoratom mit Werten von 14,6 und 12,5 zu deutlich größeren Verteilungen, während die Substitution des Aromaten mit Sauerstoff zu einheitlicheren Polymeren mit Polydispersitäten von 4,5 und 6,2 führt.

### 13.7.3 Thermische Eigenschaften

Betrachtet man die mittels Differentialkalorimetrie bestimmten thermischen Eigenschaften der Polyethene, so zeigt sich, daß die Schmelzpunkte zwischen 135 und 140 °C und die Kristallinitäten zwischen 50 und 60 % liegen (s. Abbildung 13.7.3-1 und Abbildung 13.7.3-2). Tendenziell weisen die sauerstoffhaltigen Alkyle etwas höhere Schmelztemperaturen und Kristallinitäten auf als die stickstoffhaltigen Verbindungen.

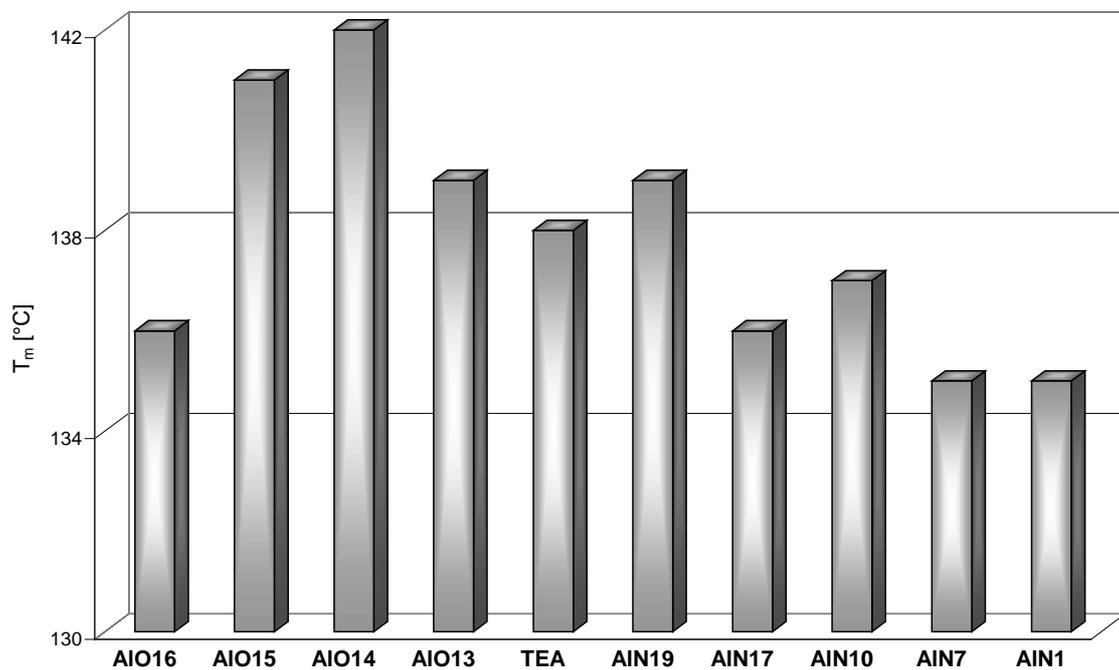


Abbildung 13.7.3-1: Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) der Polyethene in Abhängigkeit des Cokatalysators,  $T_P = 60$  °C

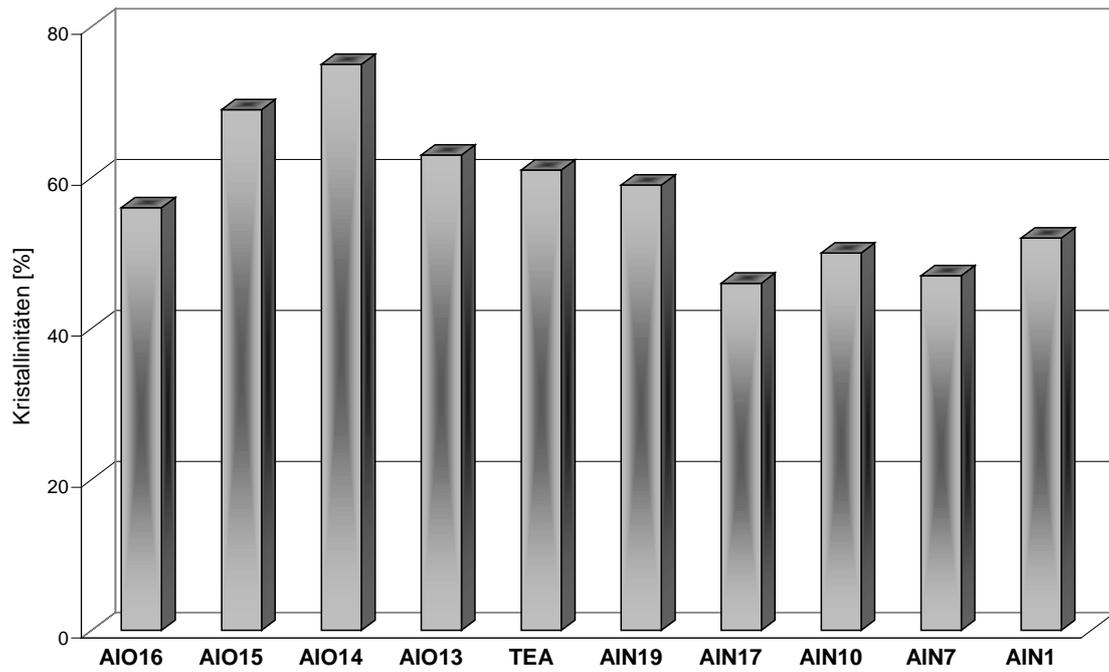


Abbildung 13.7.3-2: Kristallinitäten der Polyethene in Abhängigkeit des Cokatalysators,  $T_p = 60\text{ °C}$

Auch in Bezug auf die Schmelzpunkte der Polyethene wurde untersucht, inwieweit sich eine Variation des Al/Ti-Verhältnisses auswirkt. Wie schon bei der Betrachtung der Molmassen zeigt sich auch hier kein signifikanter Einfluß des Al/Ti-Verhältnisses (s. Abbildung 13.7.3-3). Hinsichtlich der Polymerisationstemperatur läßt sich feststellen, daß sich die thermischen Eigenschaften uneinheitlich verändern, so daß auch hier kein eindeutiger Einfluß erkennbar ist.

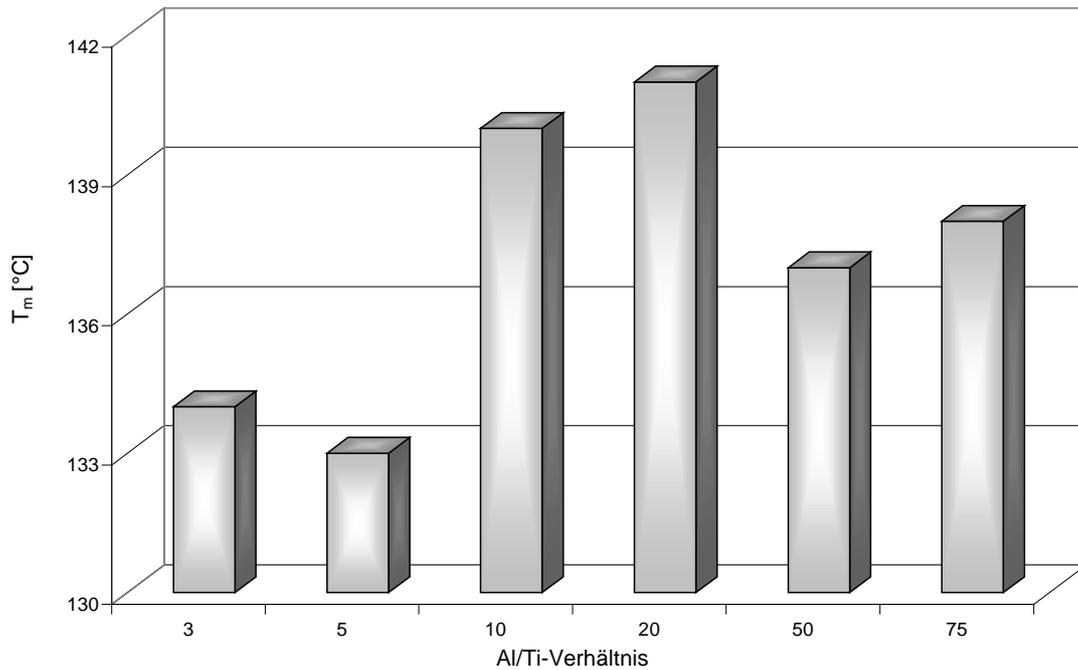


Abbildung 13.7.3-3: Schmelztemperaturen der Polyethene in Abhängigkeit des Al/Ti-Verhältnisses, Cokatalysators: AlO15,  $T_p = 60$  °C

## 13.8 Ethen/Propen- Co- und Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation

Wie einleitend bereits beschrieben, spielen neben den Polyethen- und Polypropen-Homopolymeren auch Co- und Terpolymere dieser beiden Monomere als Elastomere in der Technik eine bedeutende Rolle. Hergestellt werden sie überwiegend mit Katalysatorsystemen auf Vanadium-Basis, wie  $VCl_4$  oder  $VOCl_3$ , in Kombination mit Diethylaluminiumchlorid.

Es war daher von Interesse, herauszufinden, ob die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Aluminium-Alkyle in Kombination mit auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid auch in der Lage sind, Co- und Terpolymere zu erzeugen.

Daher wurden einerseits Aluminium-Alkyle, die sich als gut geeignet für die Propen-Polymerisation erwiesen haben, und andererseits Aluminium-Alkyle mit besonders unterschiedlichen Strukturen in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid für die Co- und Terpolymerisation getestet.

### 13.8.1 Ethen/Propen-Copolymerisationen

Der Einsatz verschiedener donatoratom-stabilsierter Aluminium-Alkyle als Cokatalysator in der Ethen-Propen-Copolymerisation führte zu dem Ergebnis, daß die meisten der heteroatom-substituierten Aluminium-Verbindungen (z.B.  $AlN1$ ,  $AlO6$ ,  $AlO10$ ) nicht zufriedenstellend für die Copolymerisation sind. Die Aktivitäten sind gegenüber den jeweiligen Ethen-Homopolymerisationen deutlich erniedrigt und NMR-spektroskopische Methoden haben ergeben, daß bei Verwendung der meisten Cokatalysatoren Polymere erhalten werden, bei denen nur verhältnismäßig wenig Propen in das Polymer eingebaut worden ist. Aus diesem Grunde sollen die Ergebnisse hier nicht eingehender diskutiert werden.

Bei Copolymerisationsversuchen unter Verwendung von  $AlN13$  und  $AlN19$  als Cokatalysator zeigte sich, daß sich Polymere mit guten Aktivitäten herstellen lassen, die aufgrund der erzielten Ausbeute einer genaueren Charakterisierung zugänglich sind. Darüberhinaus war festzustellen, daß unter den Polymerisationsbedingungen häufig zwei verschiedene Polymerfraktionen erhalten wurden. Eine der Fraktionen blieb während der Polymerisation in Lösung, die zweite Polymerfraktion fiel im Laufe der Reaktion aus.

Das Vorhandensein verschiedener Polymeranteile ist im Vergleich zur Metallocen-Katalyse nicht ungewöhnlich. Während sich Metallocene durch ihren single-site-Charakter auszeichnen, geht man im Falle der Ziegler-Natta-Katalyse von dem Vorhandensein verschiedener aktiver Zentren aus.

Mittels der stopped-flow-Technik haben Terano *et al.*<sup>224</sup> durch Untersuchungen von Propen-Polymerisationen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren gezeigt, daß es mindestens drei verschiedene aktive Zentren geben muß. Eins dieser Zentren polymerisiert Propen isospezifisch, ein anderes aspezifisch und bei dem dritten handelt es sich um ein sterisch gehindertes aspezifisches Zentrum. In der Technik werden den Katalysatorsystemen daher externe Donoren zugesetzt, um die aspezifischen Katalysatorzentren zu blockieren oder in isospezifische umzuwandeln.

Kissin<sup>225</sup> geht in dem von ihm entwickelten "Multi-Center Reaction Mechanism" sogar davon aus, daß es deutlich mehr als drei verschiedene aktive Zentren in der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse gibt. Jedes dieser Zentren produziert Polymere mit sehr unterschiedlichen Molmassen und reagiert unterschiedlich auf Katalysatorgifte. Darüberhinaus haben die einzelnen Zentren auch sehr unterschiedliche Lebenszeiten, so daß sich die Polymerzusammensetzung und die Polymereigenschaften mit der Polymerisationsdauer ändern, je nachdem, welches der Zentren zuerst zerfällt.

Im Falle der Copolymerisation unterscheidet Kissin zusätzlich zwischen Zentren, die das jeweilige  $\alpha$ -Olefin gut in die Ethen-Kette einbauen und solchen, die dies nur sehr schlecht können.

Die im Rahmen dieser Arbeit mit den Cokatalystoren AlN13 und AlN19 hergestellten Copolymere wurden NMR-spektroskopisch untersucht und mit den Ergebnissen aus Copolymerisationen mit TEA als Cokatalysator verglichen.

Im Falle der Ethen-Homopolymerisation hatte das Aluminium-Alkyl AlO15 eine herausragende Position eingenommen, da es in seiner Funktion als Cokatalysator erstmals zu höheren Polymerisationsaktivitäten führt als das kommerziell bislang verwendete Triethylaluminium. Obwohl sich aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen Organoaluminiumverbindungen mit Stickstoffkoordination am Aluminium bisher als besonders geeignet für die Ethen/Propen-Copolymerisation erwiesen haben, wurde die sauerstoffhaltige Verbindung AlO15 aufgrund ihrer hervorragenden Ethen-

Polymerisationsergebnisse trotzdem in der Copolymerisation getestet. Die Ergebnisse aus den Polymerisationen mit den vier verschiedenen Cokatalysatoren sind nachfolgend in der Abbildung 13.8.1-1 dargestellt.

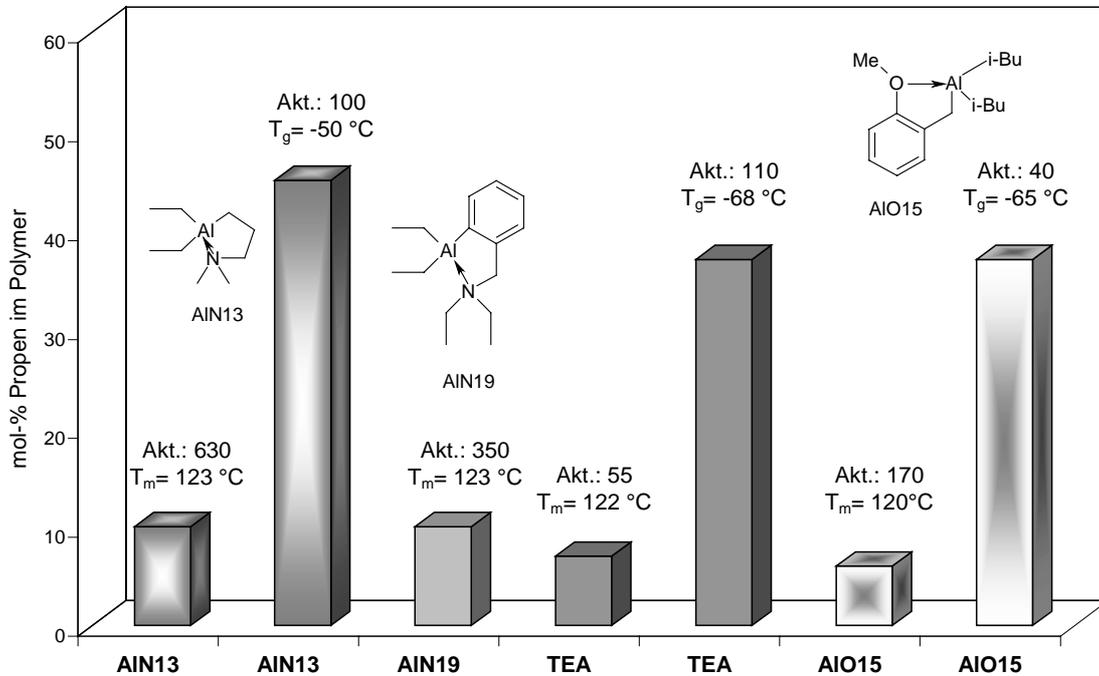


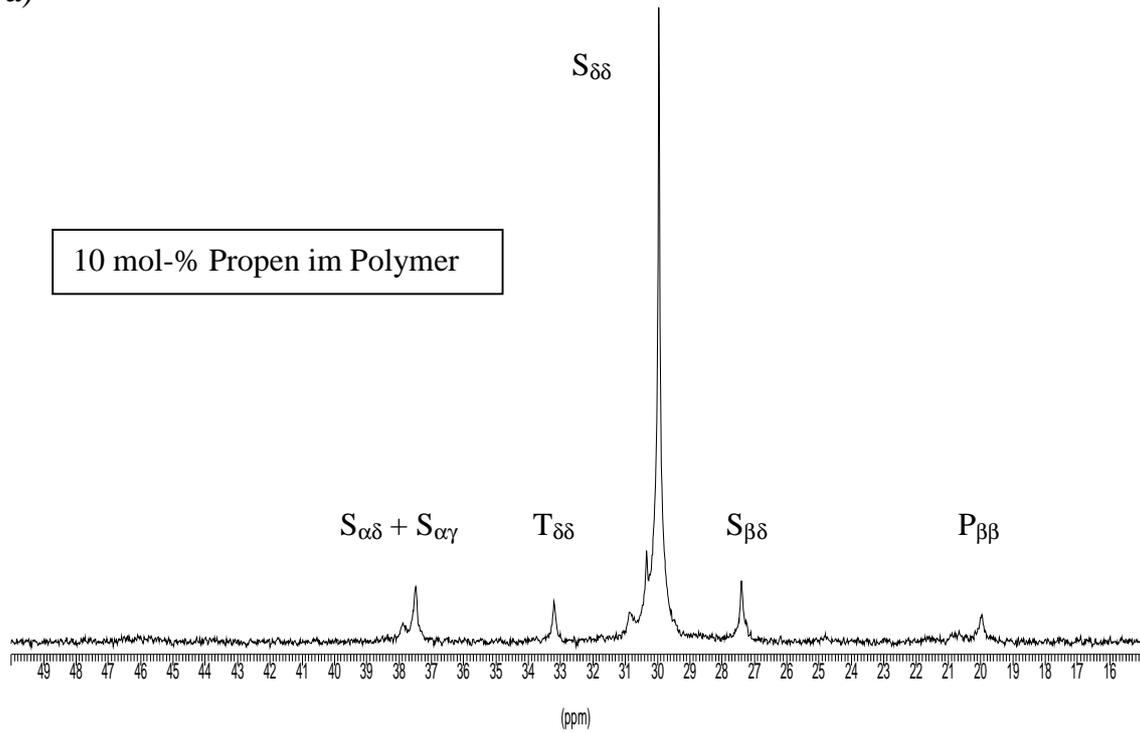
Abbildung 13.8.1-1: Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und einem Propen-Gehalt im Ansatz von 60 %, Vergleich AIN13, AIN19, AIO15 und TEA (Aktivität in [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)], T<sub>m</sub>: Schmelzpunkt in °C)

Die Abbildung 13.8.1-1 zeigt den Vergleich der Alkyle AIN13, AIN19, AIO15 und Triethylaluminium in Bezug auf die Ethen/Propen-Copolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C. Wie bereits erwähnt, erhält man bei einem Propen-Gehalt im Ansatz von 60 % in der Regel zwei verschiedene Polymere. In der Abbildung 13.8.1-1 stellt der jeweils erste Balken das kristalline und der zweite das lösliche Polymer dar. Vergleicht man die jeweiligen kristallinen Polymere, so stellt man fest, daß sie trotz des verschiedenen Cokatalysators einen recht ähnlichen Schmelzpunkt aufweisen, der bereits darauf hindeutet, daß nur wenig Propen in die Ethen-Kette eingebaut worden ist. Die Aktivität, die mit dem Katalysatorsystem AIN13 und geträgertem Titan-tetrachlorid erreicht wird, beträgt jedoch nahezu das sechsfache von der, die mit TEA und Titan-tetrachlorid möglich ist. Zusätzlich baut das Katalysatorsystem AIN13 Propen mit 10 mol-% im Polymer besser ein als das Triethylaluminium mit nur 7 mol-% Propen im Polymer.

Wird die zweite Polymerfraktion betrachtet, so findet sich für AlN13 und TEA ein recht ähnlicher Wert für die Aktivität mit ca. 100 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)]. Auch hier unterscheiden sich die beiden Systeme aber wieder in ihrem Einbauverhalten gegenüber Propen. Während man mit Hilfe von Triethylaluminium als Cokatalysator einen Propengehalt von 37 mol-% im Polymer erreicht, führt die Verwendung von AlN13 bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zu einem Ethen/Propen-Copolymer mit 45 mol-% Propen im Copolymer.

Abbildung 13.8.1-2 zeigt die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Polymerfraktionen, die bei der Ethen-Propen-Copolymerisation unter Verwendung von AlN13 als Cokatalysator erhalten wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß im oberen Spektrum nur wenige Signale auf Propensequenzen im Polymer hindeuten. Im unteren Spektrum erkennt man dann deutlich mehr Signale, die auf den höheren Propen-Einbau im Polymer zurückzuführen sind.

a)



b)

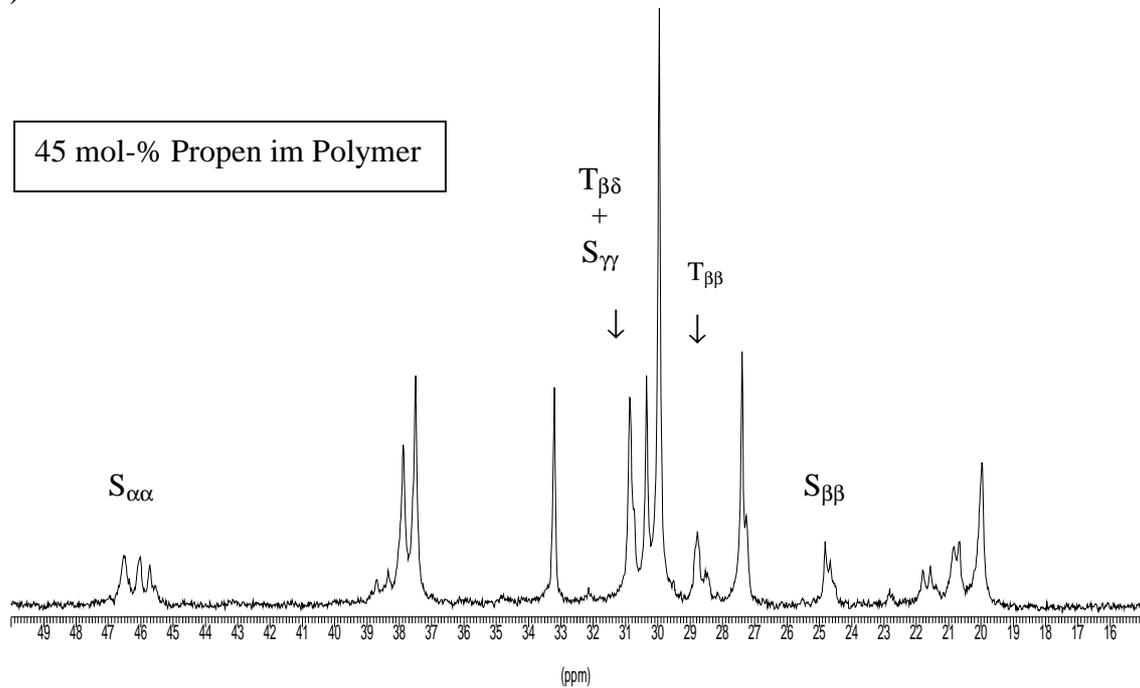


Abbildung 13.8.1-2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der beiden Ethen-Propen-Copolymere mit unterschiedlichem Einbau an Propen (a) 10 mol-%, (b) 45 mol-%, Katalysatorsystem:  $\text{AlN13}$  und  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ,  $T_p = 30$  °C

Ebenfalls erfreuliche Ergebnisse lieferten Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche, die mit dem Alkyl AlN19 bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60\text{ °C}$  durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 13.8.1-3 dargestellt. Diese zeigt, daß bei einem Propengehalt im Ansatz von 60 mol-% bei Verwendung von TEA als Cokatalystor zwei kristalline Polymerfraktionen erhalten werden mit Schmelzpunkten von 108 bzw. 65 °C, was einem Propen-Einbau von 3 bzw. 23 mol-% Propen im Polymer entspricht. Vergleicht man diese Ergebnisse nun mit denen, die man mit AlN19 als Cokatalysator erhält, so stellt sich heraus, daß ein kristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt von 102 °C und ein amorphes Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -51 °C erzeugt wird, was wiederum einem Propen-Einbau von 13 bzw 36 mol-% Propen bedeutet. Während das Katalysatorsystem aus Titantetrachlorid und AlN19 für beide Polymerfraktionen eine Aktivität von ca. 300 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] aufweist, liegen die Aktivitäten für das TEA-Vergleichssystem mit Werten von 75 bzw. 20 zudem deutlich darunter. Auch weist das amorphe Copolymer, das mit Hilfe von AlN19 hergestellt wird, mit 160.000 g/mol eine Molmasse auf, die in einem für Ethen/Propen-Copolymere technisch interessanten Bereich liegt.

Zusätzliche Versuche, die mit AlN19 bei verschiedenen Propen-Gehalten im Ansatz durchgeführt wurden, zeigen, daß ein hoher Ethen- und überraschenderweise auch ein hoher Propen-Gehalt im Ansatz mit Aktivitäten von ca. 1000 [kg/(mol<sub>Ti</sub>·h·mol/l)] zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung führen. Bei 90 mol-% Propen im Ansatz werden bei genannter guter Aktivität fast 50 mol-% Propen in die Ethen-Kette eingebaut und das Copolymer weist mit ca. 110.000 g/mol eine immer noch im industriell wichtigen Bereich liegende Molmasse auf.

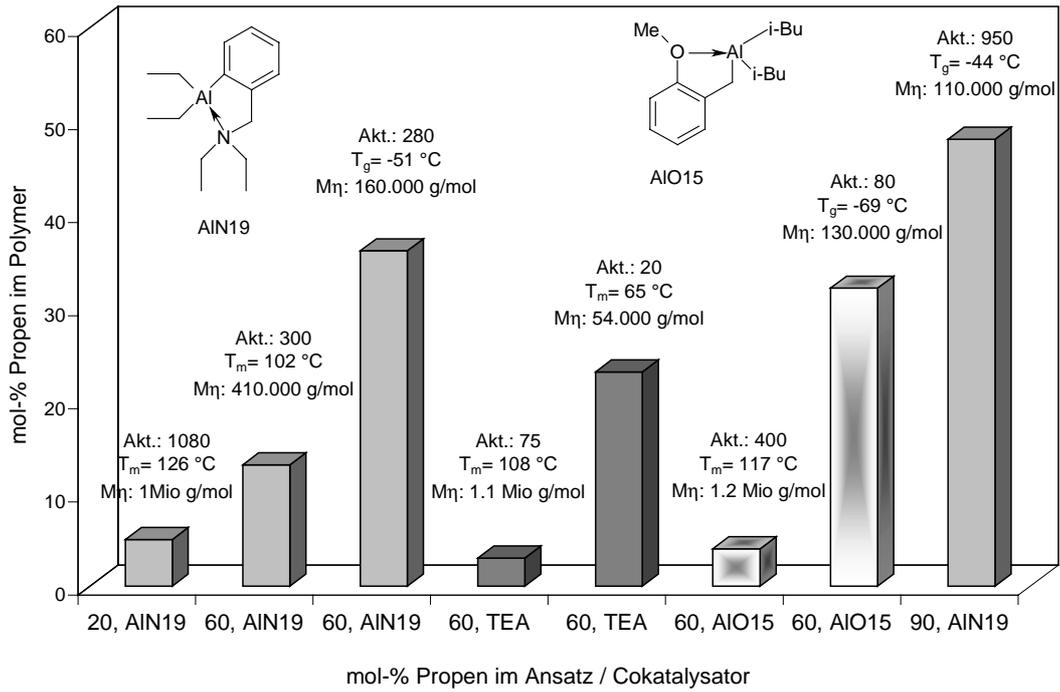


Abbildung 13.8.1-3: Ethen/Propen-Copolymerisationsversuche bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_P = 60\text{ °C}$ , Vergleich von AIN19, AIO15 und TEA (Aktivität in  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l})]$ ),  $T_m$ : Schmelzpunkt in  $[\text{°C}]$ ,  $M_n$ : Viskosimetrische Molmasse in  $[\text{g}/\text{mol}]$

### 13.8.2 Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisationen

Die Verwendung der verschiedenen neuen Aluminium-Alkyle als Cokatalysatoren für die Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation zeigte, daß die meisten Katalysatorsysteme durch den Zusatz des dritten Monomers einen so starken Aktivitätseinbruch erleiden, daß in den meisten Fällen fast kein Polymer erhalten wird.

In den Fällen, in denen die Alkyle AlN13 und AlN19 als Cokatalysatoren verwendet wurden, sinken die Aktivitäten gegenüber der Ethen/Propen-Copolymerisation zwar auch deutlich ab, die erhaltene Menge an Polymer ist jedoch groß genug, um dieses mit analytischen Methoden zu untersuchen.

Wie schon bei der Ethen/Propen-Copolymerisation beobachtet, erreicht man mit dem Alkyl AlN13 auch bei der Terpolymerisation höhere Aktivitäten als mit TEA. Die Analytik der erhaltenen Polymere zeigte jedoch, daß mit AlN13 kaum (<1mol-%) Ethylidennorbornen in das Polymer eingebaut wird, während mit TEA bis zu 7 mol-% erzielt werden können.

Verwendet man hingegen die Aluminium-Komponente AlN19 als Coaktivator, so hat man nicht nur ein Katalysatorsystem, das gegenüber dem aus auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium eine höhere Polymerisationsaktivität aufweist, sondern welches bezüglich des Monomereinbaus auch gute Ergebnisse liefert. Die NMR-spektroskopische Untersuchung hat ergeben, daß bei einem Ansatz von E/P/ENB von 0,3/0,6/0,1 ein Terpolymer mit einer technisch interessanten Zusammensetzung ( $x_E$ : 75,  $x_P$ : 20,  $x_{ENB}$ : 5 mol-%) erhalten wird, das zudem mit ca. 100.000 g/mol eine Molmasse und mit  $T_g = -53$  °C einen Glasübergangspunkt aufweist, die industriellen Anforderungen entsprechen. In der nachstehenden Abbildung 13.8.2-1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

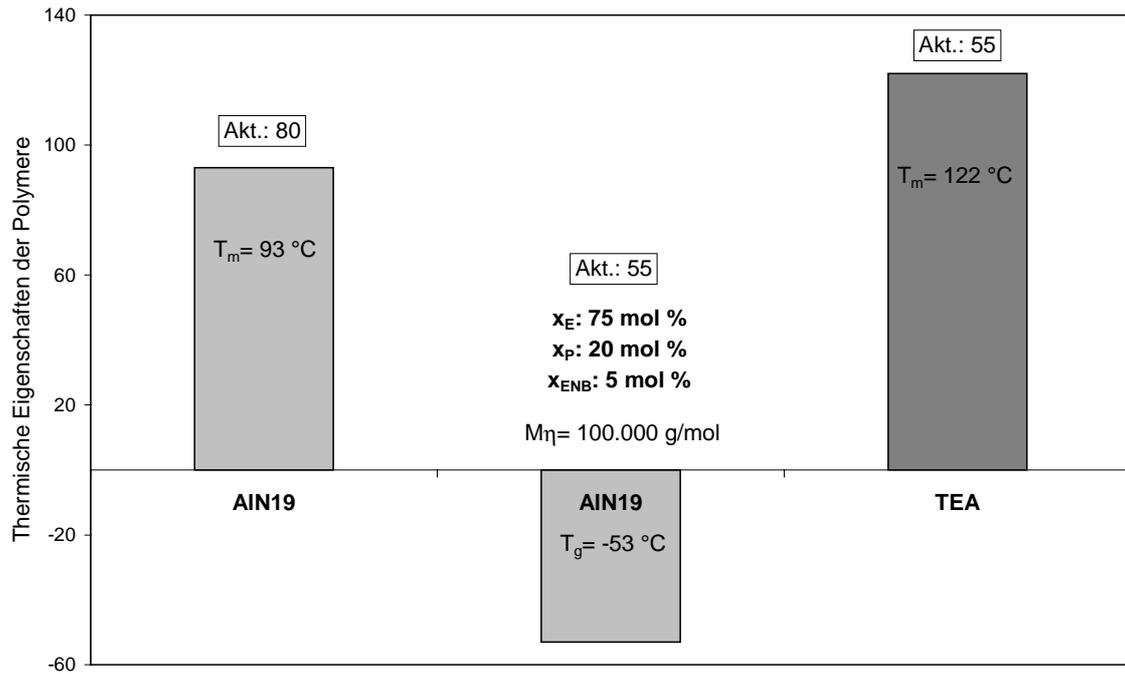


Abbildung 13.8.2-1: Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisationen bei einer Polymerisationstemperatur von  $T_p = 60$  °C, Vergleich von TEA und AIN19, (Aktivität in  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$ ),  $T_m$ : Schmelzpunkt,  $T_g$ : Glasübergangspunkt in °C,  $M_n$ : Viskosimetrische Molmasse in g/mol)

Auch für die Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation wurde das sauerstoffhaltige Alkyl AlO15 sowohl bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C als auch bei 60 °C als Cokatalysator getestet. Die Aktivitäten liegen mit Werten von 50 ( $T_p = 30$  °C) und 65  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$  ( $T_p = 60$  °C) im Bereich der Alkyle AlN13 und TEA. Die Tatsache, daß beide Polymere, die man aus Polymerisationen mit AlO15 als Cokatalysator erhält, Schmelzpunkte von 120 °C ( $T_p = 30$  °C) und 116 °C ( $T_p = 60$  °C) aufweisen, deutet daraufhin, daß sich dieses Alkyl nicht als Cokatalysator für die Terpolymerisation eignet. Es zeigt auch im Falle der Terpolymerisation ein ähnliches Verhalten wie das Triethylaluminium.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß es mit Hilfe der verwendeten donatoratom-stabilisierten neuen Aluminium-Alkyle erstmalig möglich ist, sowohl Ethen/Propen-Co- als auch Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymere herzustellen, die unter Verwendung des in der Technik eingesetzten Katalysatorsystems mit Triethylaluminium als Cokatalysator nicht zugänglich sind. Darüberhinaus liegen sowohl die Zusammensetzungen der Polymere als auch die Polymereigenschaften wie Glasübergangstemperaturen und Molmassen in technisch relevanten Bereichen. Die Tatsache, daß die Polymerisationsaktivitäten für Versuche mit den donatoratom-stabilisierten Aluminium-Alkylen häufig ein Vielfaches dessen betragen, was mit Triethylaluminium zu erreichen ist, macht in Kombination mit den eben erwähnten Polymereigenschaften diese Alkyle als Cokatalysatoren für die Herstellung solcher speziellen Kunststoffe interessant.

### **13.9 Diskussion und Ausblick**

Die Ergebnisse zum Polymerisationsverhalten einer Vielzahl von donatoratom-stabilsierter Aluminium-Alkyle hat grundlegende Erkenntnisse über deren Einsatzmöglichkeiten als Cokatalysatoren in der Ziegler-Natta-Katalyse gebracht.

Die Untersuchungen verschiedenartiger heteroatom-substituierter Aluminium-Alkyle in der Olefin-Polymerisation und die daraus resultierenden Informationen über kinetische Profile und das generelle Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen ermöglichen es, Struktur-Wirkungsbeziehungen aufzustellen und anhand dieser Beziehungen weitgehend optimierte Alkyle als Cokatalysatoren zu entwickeln.

Aufgrund dieser Vorgehensweise ist es erstmals seit den Anfängen der Ziegler-Natta-Katalyse gelungen, Cokatalysatoren zu entwickeln, die höhere Polymerisationsaktivitäten als das seit Jahrzehnten industriell verwendete Triethylaluminium aufweisen. Darüberhinaus zeichnen sich diese neuartigen, hochreaktiven Alkyle dadurch aus, daß sie sehr viel beständiger gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind und daher eine wesentlich leichtere Handhabung gewährleisten, als es bei Verwendung der herkömmlichen Alkyle wie TEA oder TMA der Fall ist. Bei letzteren reichen häufig schon Spuren an Sauerstoff oder Feuchtigkeit aus, um zu einer Selbstentzündung der Aluminium-Alkyle zu führen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß verschiedene Faktoren einen Einfluß auf die Fähigkeit der donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkyle ausüben, als Cokatalysator zu fungieren. Hierbei stellte sich der aromatische Charakter der Alkyle als eine wesentliche Voraussetzung für eine vergleichsweise gute Aktivität dar. Hinzu kam die Erkenntnis, daß die Lewis-Azidität in Bezug auf die Reaktivität des Aluminium-Alkyls eine sehr große Rolle spielt. Beim Einsatz von Aluminium-Alkylen in Form von Naphthylaminen zeigte sich, daß die Aktivitäten im Vergleich zu den nicht-aromatischen Alkylen zwar um ein Vielfaches besser sind, jedoch nicht an diejenigen heranreichen können, die unter Verwendung des technisch eingesetzten Triethylaluminiums zu erzielen sind. Im Fall der Naphthylamine scheint eine verhältnismäßig starke Stabilisierung des lewis-aziden Aluminiums durch den Stickstoff vorzuliegen.

Wird jedoch die Lewis-Basizität des Donoratoms erhöht, indem sauerstoffhaltige Alkyle eingesetzt werden, ist ein enormer Aktivitätsanstieg zu verbuchen. So konnten mit den Verbindungen 2-Methoxybenzyl-diisobutylaluminium (AlO15) und 8-Ethoxynaphthyl-diethylaluminium (AlO13) erstmals Aluminium-Alkyle als Cokatalysatoren eingesetzt werden, die eine höhere Polymerisationsaktivität als TEA aufweisen.

Der Zusammenhang zwischen der Lewis-Azidität des Aluminiums und der Polymerisationsaktivität spiegelt sich auch in der Tatsache wider, daß eine weitere Stabilisierung durch Koordination eines zweiten Sauerstoffatoms, wie im Fall der Verbindung AlO10, zu einer stark verringerten Polymerisationsaktivität führt.

Vergleicht man die kinetischen Profile der Polymerisationen der hochreaktiven sauerstoff-stabilisierten Aluminium-Alkyle mit denen von Triethylaluminium, so zeigt sich, daß unter gleichen Polymerisationsbedingungen die Reaktion in beiden Fällen unmittelbar nach Einspritzen des Alkyls beginnt, somit keine Unterschiede in der Startreaktion zwischen Katalysator und Cokatalysator zu beobachten sind. Die verbesserte Polymerisationsaktivität bei Verwendung der donoratom-stabilisierten Alkyle müßte daher aus einer unterschiedlichen Anzahl aktiver Zentren oder einer besseren Stabilisierung des Katalysatorsystems über die Liganden-Struktur des Cokatalysators erfolgen, so daß im Vergleich zum TEA weniger Deaktivierungsreaktionen auftreten. In Anbetracht der Tatsache, daß bei heterogenen Katalysatoren im Vergleich zu single-site-Katalysatoren nicht nur ein einheitliches aktives Zentrum vorliegt und nur ein geringer Teil möglicher Zentren aktiviert wird, könnte man im Fall der heteroatom-substituierten Aluminium-Alkyle annehmen, daß sie im Vergleich zum TEA in der Lage sind, zusätzliche Zentren zu aktivieren. Die Tatsache, daß man bei

Verwendung der hochaktiven sauerstoffhaltigen-Alkyle ähnliche Molmassen aber schmalere Polydispersitäten erhält als bei Verwendung von TEA, spricht dafür, daß die Aluminium-Alkyle ähnliche, aber eine höhere Anzahl an Zentren aktivieren.

In Anlehnung an die „stopped flow“-Messungen von Terano<sup>219</sup>, die im Fall der Propen-Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren gezeigt haben, daß mindestens drei verschiedene aktive Zentren vorliegen, wäre es denkbar, daß die neuartigen Aluminium-Alkyle gegenüber dem TEA verstärkt die stabileren Zentren aktivieren und so eine höhere Polymerisationsaktivität entsteht.

Darüberhinaus zeichnen sich gerade auch die hochreaktiven sauerstoffhaltigen-Alkyle durch eine sehr gute Temperatur- und Langzeitstabilität aus.

Die gute Temperaturstabilität ist neben der hohen Polymerisationsaktivität ein entscheidender Faktor für die technische Anwendung eines Katalysatorsystems, da industrielle Prozesse zur Polymerherstellung bei hohen Polymerisationstemperaturen durchgeführt werden.

Um genauere Aussagen über eventuelle Unterschiede im Reaktionsmechanismus machen zu können, müßten Untersuchungen durchgeführt werden, die Informationen über die aktiven Zentren und ihr Verhalten im Verlauf einer Polymerisation liefern. Hierzu wären NMR-Experimente von möglicherweise isolierten Zwischenstufen und auch die Beobachtung von Alterungsreaktionen von Interesse. Einen Beitrag dazu könnten auch die von Heuer<sup>226</sup> durchgeführten Untersuchungen zur Gasentwicklung leisten. Dabei wird die Gasentwicklung der Reaktion zwischen dem Katalysator  $\text{TiCl}_4$  und dem jeweiligen Aluminium-Alkyl untersucht, um aus der Art der auftretenden Gase Rückschlüsse über die ablaufenden Reaktionen ziehen zu können.

Da bis heute nicht genau geklärt ist, in welchem Oxidationszustand das aktive Zentrum bei Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren vorliegt, müßten Verfahren entwickelt werden, die dahingehende Untersuchungen ermöglichen.

Die Erprobung der Aluminium-Alkyle in der Propen-Polymerisation führte zu dem Ergebnis, daß die Reaktivität der Cokatalysatoren auch stark vom eingesetzten Monomer abhängt.

Am Beispiel der Verbindung 2-Diethylaminobenzyl-diisobutylaluminium (AlN19) zeigte sich, daß dieses stickstoff-substituierte Alkyl in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid in der Ethen-Homopolymerisation zu Aktivitäten führt, die etwa 40-50 % von derjenigen beträgt, die mit TEA als Cokatalysator zu erreichen ist. In der Propen-Homopolymerisation hingegen erweist sich die donoratom-stabilisierte Verbindung als sehr geeignet. Mit Aktivitätswerten von 800  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$  ist das Alkyl unter den gewählten

Polymerisationsbedingungen nahezu doppelt so aktiv wie TEA. Folglich bedarf es bei der Polymerisation des elektronenreicheren Monomers Propen einer geringeren Stabilisierung des Aluminiums durch das Heteroatom. Während die Untersuchungen der Aluminium-Alkyle in der Ethen-Homopolymerisation gezeigt haben, daß diejenigen Alkyle am aktivsten sind, bei denen das Sauerstoffatom direkt am Aromaten sitzt und daß selbst sperrige Substituenten wie *tert*-Butyl-Gruppen am Aluminium zu hohen Aktivitäten führen, verhält es sich in der Propen-Polymerisation etwas anders. Im Fall des größeren Monomers Propen scheinen große Substituenten am Aluminium einen deutlich aktivitätsmindernden Einfluß zu haben. Darüberhinaus bleibt zu klären, welche Position des Heteroatoms für die Propen-Homopolymerisation am günstigsten ist.

Die Versuche zur Ethen/Propen-Co- und Ethen/Propen/Ethylidennorboren-Terpolymerisation haben ergeben, daß die donoatomstabilisierten Aluminium-Alkyle, die schon gute Aktivitäten in der Propen-Homopolymerisation aufwiesen, auch sehr gute Ergebnisse in der Co- und Terpolymerisation liefern.

So ist es mit der Verbindung 2-Diethylaminobenzyl-diisobutylaluminum möglich, Co- und Terpolymere herzustellen, die unter Verwendung von Triethylaluminium nicht zugänglich sind. Mit diesem stickstoff-stabilisierten Aluminium-Alkyl können mit höheren Aktivitäten und besserem Comonomer-Einbau Ethen/Propen-Copolymere hergestellt werden, deren Eigenschaften den technischen Anforderungen entsprechen. In Bezug auf eine kostenrelevante Betrachtung bedeutet es, daß das Katalysatorsystem eine höhere Produktivität aufweist und darüberhinaus das teure Comonomer in kleinerem Überschuß zugesetzt werden muß. Unter geeigneten Bedingungen führen aber auch die Verbindungen AlN13 und AlO15 zu einem gegenüber dem TEA verbesserten Einbau an Propen. Da sich jedoch viele der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aluminium-Alkyle als ungeeignet für die Copolymerisation erweisen, bleibt zu klären, welche Strukturmerkmale der Cokatalysatoren sie für die Copolymerisation geeignet erscheinen lassen.

Ein ähnliches Bild wie für die Copolymerisation ergibt sich ebenfalls für die Ethen/Propen/Dien-Terpolymerisation. Auch hier lassen sich bei Einsatz von 2-Diethylaminobenzyl-diisobutylaluminum mit höheren Aktivitäten Polymere erzeugen, die unter Verwendung von TEA nicht zugänglich sind. Diese Terpolymere erfüllen die in der Technik an Elastomere gestellten Anforderung in Bezug auf Polymerzusammensetzung, thermische Eigenschaften und auch Molmassen.

In Anlehnung an das von Kissin postulierte „Multi-Center-Model“ der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse läßt sich das unterschiedliche Polymerisationsverhalten von TEA und den donoratom-stabilisierten Alkylen bei der Anwesenheit mehrerer Monomere erklären.

Kissin nimmt an, daß die verschiedenen Zentren eine ungleiche Lebensdauer haben, unterschiedlich sensibel auf Katalysatorgifte reagieren und es Zentren gibt, die die Comonomere besser in die Polymerkette einbauen als andere. In Bezug auf die donoratom-stabilisierten Alkyle ließe sich daraus schließen, daß diese in der Lage sind, andere katalytisch aktive Zentren, speziell solche, die besser copolymerisieren können, zu aktivieren.

Im Fall der Terpolymerisation hieße das, daß diese Zentren auch stabiler gegenüber Katalysatorgiften sind. Der Zusatz einer Dienkomponente setzt die Reaktionsgeschwindigkeit eines Katalysators in den meisten Fällen, wie auch hier, stark herab. Doch im Vergleich zum TEA weist das Alkyl 2-Diethylaminbenzyl-diisobutylaluminium scheinbar eine höhere Toleranz demgegenüber auf, so daß sogar ein Einbau des ENB erfolgt. Allein die Anwesenheit des Diens führt hingegen bei Verwendung von TEA nicht nur dazu, daß die Aktivität einbricht und kein ENB eingebaut wird, sondern daß auch nahezu kein Propen eingebaut wird, obwohl der Einbau in einem reinen Copolymerisationsansatz durchaus stattfindet.

Diesbezüglich bedarf es weiterer Versuche zur Klärung des Co- und Terpolymerisationsverhaltens, um auch hier nach Möglichkeit eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufstellen zu können und so Alkyle maßzuschneidern, die die jetzigen in ihrer Fähigkeit,  $\alpha$ -Olefine und Diene zu polymerisieren, übertreffen und idealerweise noch bessere Polymerisationsaktivitäten liefern.

Somit stellt generell die Synthese weiterer heteroatom-substituierter Aluminium-Alkyle einen wesentlichen Bestandteil für künftige Arbeiten auf dem Gebiet der Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Katalyse dar.

Im Fall der Homopolymerisationen bleiben in Anlehnung an schon bestehende Strukturen Fragen bezüglich der weiteren Optimierung der Alkyle zu klären. So hat die Untersuchung der stickstoffhaltigen-Alkyle in der Ethen-Homopolymerisation gezeigt, daß die Verbindungen besonders gute Aktivitäten aufweisen, die nur kleine Alkyl-Gruppen am Aluminium bzw. am Stickstoff (s. Verbindungen AlN7, AlN17), haben.

Es wäre also interessant, ob sich die Aktivität der bisher besten Verbindung 2-Methoxybenzyl-diisobutylaluminium noch durch Substitution mit kleineren Alkyl-Ketten verbessern läßt.

Im Fall der Propen-Homopolymerisationen müßte zunächst geklärt werden, welches Strukturelement für die gute Polymerisationsaktivität verantwortlich ist, um daraufhin ein möglichst optimiertes Alkyl zu entwickeln. Gerade bei der Propen-Polymerisation haben sich sterisch anspruchsvolle Alkyl-Reste wie Butylgruppen als aktivitätssenkend ausgewirkt. Es sollten also nach Möglichkeit Untersuchungen mit aromatischen Alkylen durchgeführt werden, bei denen der Koordinationsraum am Katalysator nicht so stark verkleinert wird. Diese Alkyle könnte sich dann auch als noch geeigneter in der Co- und Terpolymerisation erweisen, da sie mehr Platz am aktiven Zentrum haben, um größere Monomere zu insertieren. Auch könnte überlegt werden, Halogene wie etwa Chlor oder Fluor in diese Alkyle einzubauen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aluminium-Alkyle sind zwar in der Lage, in Kombination mit geträgertem Titan-tetrachlorid als Cokatalysatoren zu fungieren, jedoch ist die Aktivierung von Metallocenen mit diesen Alkylen nicht möglich. Ziel könnte es daher auch sein, eine Verbindung zu finden, die als universeller Cokatalysator dient, indem er sowohl die klassischen Ziegler-Systeme als auch Katalysatoren auf Metallocen-Basis aktivieren könnte.

Darüberhinaus sollten mechanische und rheologische Untersuchungen an den hergestellten Polymeren durchgeführt werden, um diese diesbezüglich mit den herkömmlich produzierten Polymeren zu vergleichen.

## 14 Experimenteller Teil

### 14.1 Allgemeines

Da die Katalysator- bzw. die Cokatalysatorlösungen eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Lewis-Basen, wie Luft und Sauerstoff, aufweisen, wurden sämtliche Arbeiten unter Standard-Schlenktechnik in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Für die Lösungen der Katalysatorsysteme und die Polymerisationen wurden ausschließlich getrocknete Lösungsmittel verwendet.

### 14.2 Verwendete Chemikalien

#### 14.2.1 Inertgas

Als Schutzgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einer Reinheit von über 99.996 % verwendet. Eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim diente der Nachreinigung des Argons.

#### 14.2.2 Lösungsmittel

Das für die Stamm-, MAO- und Katalysatorlösungen sowie für die Polymerisationen eingesetzte Toluol wurde mit einer Reinheit von 99,5 % von der Firma Riedel–de-Haën und das Hexan mit einer Reinheit von mindestens 95 % von der Firma Merck bezogen. Zunächst wurden die Lösungsmittel mehrere Tage über Kaliumhydroxid gelagert. Um Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Lösungsmittel mehrfach entgast, mit Argon gespült, und anschließend zuerst über Molsieb der Größe 4Å und dann über den BASF-Katalysator R3-11 geleitet.

Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurde 1,2,4-Trichlorbenzol der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad  $>98\%$  und 1,1,2,2-Tetrachlordideuteroethan mit einem Deuterierungsgrad von über  $99\%$  der Firma Deutero als Lockmittel verwendet.

Für viskosimetrische Messungen diente Decahydronaphthalin (cis+trans) (Fluka, Reinheitsgrad  $>99.5\%$ ) als Lösungsmittel, welches durch Zugabe von 2,6-Di- $^{tert}$ butyl-4-methylphenol (Merck, Reinheitsgrad  $>99\%$ ) stabilisiert wurde.

Einige Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol der Firma Merck (Reinheitsgrad  $>98\%$ ) vermessen, welches ebenfalls durch Zusatz von 2,6-Di- $^{tert}$ butyl-4-methylphenol stabilisiert wurde.

Die Untersuchungen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie wurden mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Solvens durchgeführt.

### 14.2.3 Katalysatoren

Der verwendete Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{tert}\text{Bu})(\text{Me}_4\text{Cp})]\text{TiCl}_2$  wurde freundlicherweise von der Firma Witco GmbH zur Verfügung gestellt.

Die analoge Vanadium-Verbindung  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{tert}\text{Bu})(\text{Me}_4\text{Cp})]\text{VCl}_2$  wurde in einer Zusammenarbeit von Frau M. Farahbaksh (Arbeitskreis Prof. D. Rehder, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hamburg), Frank Freidanck und Ulrich Weingarten (beide Arbeitskreis Professor Kaminsky) her- und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Die Katalysatoren  $\text{Bis}^{iso}\text{-BuCpZrCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{ZrCl}_2$  wurden von der Firma Boulder Scientific Company erworben.

Die Verbindungen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{PhCp})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}^{tert}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$  wurden von Frank Freidanck synthetisiert und dankenswerterweise bereit gestellt.

Der Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{tert}\text{Bu})(^{tert}\text{BuCp})]\text{TiCl}_2$  wurde von Phu Tran hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Der Katalysator  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{tert}\text{Bu})(\text{Me}_4\text{Cp})]\text{Ti}(\text{pentadien})$  wurde dankenswerterweise von Japan Polyolefins Co. Ltd. zur Verfügung gestellt.

Die verwendeten metallorganischen Verbindungen wurden als  $1\text{-}7\cdot 10^{-3}$  molare toluolische Lösungen eingesetzt.

Das freundlicherweise zur Verfügung gestellte, auf Magnesiumdichlorid geträgerte, Titan-tetrachlorid wurde von Sebastian Dechert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Schumann, TU Berlin, hergestellt. Das geträgerte Titan-tetrachlorid wurde mit Toluol bzw. mit Hexan in einer 0,05-0,1 molaren Suspension angesetzt und als solche in der Polymerisation verwendet.

#### 14.2.4 Cokatalysator

Das verwendete Methylaluminoxan (MAO) wurde als 10 %-ige toluolische Lösung von der Firma Witco GmbH erhalten. Da Methylaluminoxan in Lösung Alterungsprozessen unterliegt, wurde die Lösung über eine D<sub>4</sub>-Stickstoffritze filtriert und das Toluol vollständig abkondensiert. Die angesetzten toluolischen Lösungen enthielten eine Methylaluminoxan-Konzentration von 100 mg/ml und wurden unter Argonatmosphäre gelagert und in kurzer Zeit aufgebraucht.

Die im Rahmen des von der Merck KGaA geförderten BMBF-Projektes "Heterogene und Homogene Cokatalysatoren und Katalysatoren zur Olefinpolymerisation" verwendeten Aluminium-Alkyle wurden im Arbeitskreis von Prof. Schumann synthetisiert und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Triethylaluminium (TEA) und Triisobutylaluminium (TIBA) wurden von der Firma Witco GmbH bezogen.

Sowohl die im Rahmen der Arbeit verwendeten donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkyle als auch TEA und TIBA wurden als Lösungen in Toluol bzw. in Hexan eingesetzt.

## 14.2.5 Monomere

### 14.2.5.1 Gasförmige Monomere

Die für die Polymerisationen eingesetzten Gase Ethen (Firma Linde) und Propen (Firma Gerling, Holz & Co.) wurden mit Reinheitsgehalten von über 99.8 % bezogen. Um das Gas von Sauerstoff- und Schwefelspuren zu befreien, wurde es vor dem Einbringen in den Reaktor über zwei Reinigungskolonnen geleitet. Die zwei Säulen haben jeweils 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 jeweils erste Säule ist mit Cu-Katalysator (BASF R3-11) und die jeweils zweite mit Molekularsieb (10 Å) gefüllt.

### 14.2.5.2 Flüssige Monomere

Das verwendete 5-Ethyliden-2-norbornen wurde als Gemisch der *endo*- und der *exo*-Form mit einer Reinheit  $\geq 99$  % von der Firma Aldrich bezogen, entgast, eine Woche mit n-Tributylaluminium (Witco GmbH, 20 ml auf 1 l ENB) gerührt und abkondensiert.

## 14.3 Polymerisationen

### 14.3.1 Apparatur

Sowohl die Homo- als auch die Copolymerisationen wurden bis zu einem Monomeresamtdruck von sechs bar halbkontinuierlich in einem 1-l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Für Polymerisationen, die bei Drücken über sechs bar durchgeführt wurden, wurde ein 1-l-Stahlautoklav verwendet.

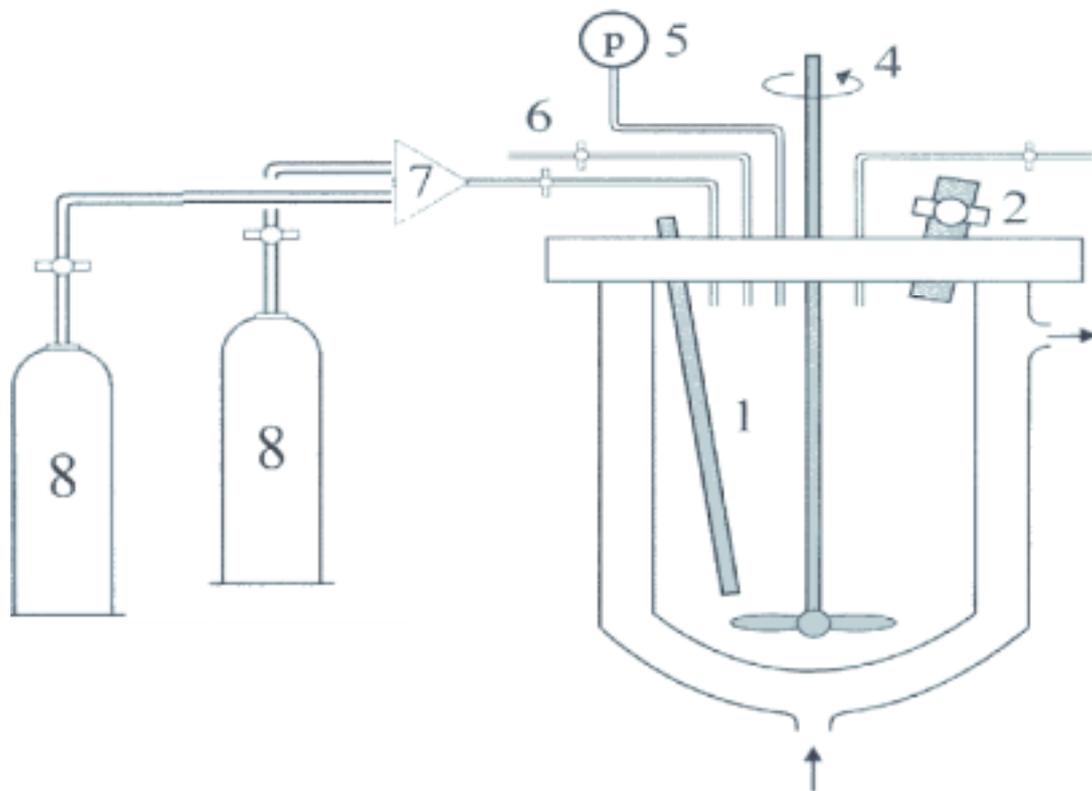


Abbildung 14.3.1-1: Schematischer Aufbau der Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse, (2) Kugelventil, (3) Argon/Vakuum-Anschluß, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Abblasseventil, (7) Druckminderer, (8) Gasversorgung über Druckgasflaschen (Ethen, Propen).

Unabhängig vom verwendeten Autoklaven wurde dieser mit einer Stahlhalterung druckdicht unter den Reaktordeckel geschraubt und das innere Reaktionsgefäß durch eine Teflondichtung abgedichtet. Der Reaktor wurde mit einem Thermostaten der Firma Lauda verbunden. Im Reaktordeckel befanden sich mehrere Ein- und Auslaßventile für Gase, Lösungsmittel und flüssige Monomere und ein mit einem Septum abgedichtetes Kugelventil, durch das mit Hilfe von gasdichten Spritzen die Katalysatorlösungen injiziert wurden. Weiterhin befand sich ein Manometer und eine Thermometerhülse auf der Deckelplatte, welche mit dem Reaktorinneren in Verbindung standen. Das innere Reaktionsgefäß wurde durch eine Teflondichtung abgedichtet. Die Rührung erfolgte durch einen über eine Magnetkupplung angetriebenen Rührer mit 200 Umdrehungen/Minute.

### **14.3.2 Durchführungen**

#### 14.3.2.1 Polymerisationen in Lösung

Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei ein aufgegebener Argondruck von 4 bar mehrere Minuten konstant bleiben mußte. Dann wurde eine Stunde unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Dabei wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 95 °C gebracht. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt und dann beschickt. Die Temperatur wurde während der Reaktion mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  °C eingehalten.

Für eine typische Polymerisation in Lösung wurde im Argongegenstrom zunächst die gewählte Menge an Toluol (200 ml im Falle der Homopolymerisationen, 400 ml im Falle der Co- und Terpolymerisationen) und MAO-Lösung vorgelegt und dann gegebenenfalls die jeweils benötigte Menge des flüssigen Monomers (ENB) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung erst mit Propen und dann mit Ethen gesättigt.

Nach beendeter Sättigung wurde die Polymerisation durch Einspritzen der Metallocenlösung mittels einer Hamilton-Spritze gestartet. Während der Reaktion wurde Ethen nachdosiert, so daß der Gesamtdruck konstant blieb. Da sich die Monomerzusammensetzung des Ansatzes im Falle der Co- und Terpolymerisationen laufend ändert, wurden die Reaktionen so früh abgebrochen, daß der Umsatz der nichtnachdosierten Komponenten jeweils 5-10 % nicht überstieg.

Im Fall der Co- und Terpolymerisationen konnten aufgrund apparativer Begrenzungen die Versuche nicht alle bei der gleichen Monomerkonzentration durchgeführt werden. Im Vorfeld durchgeführte Versuche haben jedoch gezeigt, daß die Variation der Monomerkonzentration keinen erkennbaren Einfluß auf das Co- bzw. Terpolymerisationsverhalten der untersuchten Katalysatoren hat.

Im Falle der Ethen/Propen-Homo- und Copolymerisationen wurden die Reaktionen durch Zugabe von Ethanol beendet. Die gasförmigen Monomere wurden vorsichtig in den Abzug entlassen.

Bei den Terpolymerisationen wurde die Reaktion beendet, indem der Katalysator durch das Einspritzen von 5 ml Ethanol, welches zur Stabilisierung der Doppelbindungen im Polymer mit 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-*p*-kresol gesättigt war, zerstört wurde.

Für die Polymerisationen, bei denen das kinetische Profil der Reaktion erfaßt werden sollte, wurde der Verlauf der Ethen-Nachdosierung mit Hilfe eines 4-Kanal Flowcomputers RS232 der Firma Westphal Mess- und Regeltechnik und eines mass-flow-contollers 5850 TR der Firma Brooks erfaßt.

#### 14.3.2.2 Versuche zur Herstellung, bzw. Weiterverwendung von Oligomeren

Zur Herstellung der Oligomere wurden die Versuche analog der Lösungs-Polymerisationen durchgeführt. Im Fall der direkten Weiterverwendung der Oligomere wurde die Reaktionslösung abgekühlt, entgast und mehrfach evakuiert. Die Lösung wurde dann auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt und das gewählte Monomergas erneut aufgepreßt. Für die Versuche, in denen die Oligomere als Katalysatoren eingesetzt wurden, erfolgte die Aufarbeitung der toluollöslichen Oligomere entsprechend 13.3.3. Nach der Trocknung im Vakuumtrockenschrank wurden die Oligomere ohne Schutzgasatmosphäre bis zur weiteren Verwendung bei Raumtemperatur gelagert und dann direkt mittels einer Hamilton-Spritze in den Reaktor eingebracht.

### 14.3.2.3 Polymerisationen mit donoratom-stabilisierten Aluminium-Alkylen

Für die Polymerisationen mit den heteroatom-substituierten Aluminium-Alkylen und Titantrichlorid wurde der Reaktor zunächst wie oben beschrieben auf Dichtigkeit geprüft, ausgeheizt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach Einbringen des Lösungsmittels und gegebenenfalls des flüssigen Monomers (Ethylidennorbornen) wurde das Titantrichlorid als toluolische Lösung oder als Suspension in Hexan vor der Sättigung mit Monomergas in den Reaktor gebracht. Nach Beendigung des Sättigungsprozesses wurde die Reaktion durch Einspritzen des Aluminium-Alkyls, das ebenfalls als toluolische Lösung vorlag, gestartet. Die Beendigung erfolgte analog zu den anderen Polymerisationen.

### 14.3.3 Polymeraufarbeitung

#### *Toluol/Hexan unlösliche Polymere*

Die toluolunlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in ca. 300 ml einer Waschlösung aus demineralisiertem Wasser, Ethanol und konzentrierter Salzsäure (7:2:1) gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Polymere erst mit einer halbgesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mehrfach mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wurde dann bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

#### *Toluol/Hexan lösliche Polymere*

Die toluollöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und ebenfalls mit der oben erwähnten Waschlösung über Nacht gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Toluol und eventuelle Rückstände flüssigen Monomers wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Abschließend erfolgte auch hier die Trocknung bei 40-60 °C im Ölpumpenvakuum.

## 14.4 Polymeranalytik

### 14.4.1 Viskosimetrie

Die Molmassenbestimmung der Polymere erfolgte viskosimetrisch an einem Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a,  $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ).

Jeweils 50 bis 60 mg der Probe wurden in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  gelöst. Als Stabilisator diente 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol, von dem ein Gramm zu einem Liter Lösungsmittel zugesetzt wurde. Die Lösungen wurden heiß filtriert und in die Kapillare des thermostatisierbaren Ubbelohde-Viskosimeters gefüllt.

Es wurden mehrfach die jeweiligen Durchlaufzeiten der Polymerlösungen sowie die des reinen Lösungsmittels mit Hilfe eines Viskoboy der Firma Lauda bestimmt. Nach Vermessen einer Probe wurde die Kapillare stets mit dem reinen Lösungsmittel gespült.

Für die Auswertung wurden die aus jeweils fünf Einzelmessungen pro Polymerlösung bestimmten Mittelwerte verwendet.

Unter der Annahme, daß die Dichten des reinen Lösungsmittels und die der Polymerlösungen nahezu gleich sind, ergibt sich für die spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$ :

$$\eta_{\text{spez}} = (t-t_0)/t_0$$

mit  $t_0$  : Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels

$t$  : Durchlaufzeit der Polymerlösungen

Da sich laminare Kapillarströmung erst ausbilden muß, wurde die Hagenbach-Korrektur eingeführt, die berücksichtigt, daß wandnahe Schichten während einer bestimmten Einlaufänge verzögert und achsennahe Schichten beschleunigt werden.

Daraus ergibt sich die reduzierte Viskosität zu :

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

mit  $c$  : Konzentration [g/mol]

Da die Viskosität makromolekularer Lösungen besonders bei hochmolekularen Verbindungen stark von der Schergeschwindigkeit  $\gamma$  abhängen kann, müßten die Messungen bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten durchgeführt und die  $\eta_{\text{spez}} / c$ -Werte auf null extrapoliert werden. Der so erhaltene Wert  $[\eta]$  wird als Viskositätszahl oder Staudinger-Index bezeichnet :

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \eta_{\text{red}} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \eta_{\text{spez}} / c = [\eta]$$

Im Bereich kleiner Konzentrationen besteht ein Zusammenhang zwischen  $\eta_{\text{spez}} / c$  und  $c$ . Die Steigung läßt sich durch eine von Schulz-Blaschke theoretisch abgeleitete Potenzreihe, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird, beschreiben:

$$\eta_{\text{spez}} / c = [\eta] + K_{\text{SB}} [\eta] \eta_{\text{spez}}$$

mit  $K_{\text{SB}}$  : Schulz-Blaschke-Konstante, mit  $K_{\text{SB}} = 0,267$

Daraus folgt:

$$[\eta] = \eta_{\text{red}} / ((1.029) + \eta_{\text{red}})$$

Zwischen dem Staudinger-Index und den Molmassen des gelösten Polymers besteht ein quantitativer Zusammenhang, der durch die Mark-Houwink-Beziehung dargestellt werden kann:

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^a$$

Der Faktor  $a$  liefert Aussagen über die Form des Polymers in der Lösung, während die Konstante  $K_{\eta}$  von der Molekulargewichtsverteilung abhängig ist.

Für die Berechnung der Molekulargewichte der Polymere wurden folgende Mark-Houwink-Konstanten verwendet:

$$K = 4,06 \cdot 10^{-2}, a = 0,725 \text{ für Polyethen}$$

$$K = 2,38 \cdot 10^{-2}, a = 0,725 \text{ für Polypropen}$$

Die Berechnung der Molekulargewichte der Copolymere erfolgte mit Hilfe der Näherung von Scholte *et. al* für einfache Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymere<sup>227</sup>. Unter Verwendung dieser Methode wird bei bekannter Einbaurrate in die erhaltenen Molmassen ein Korrektur-Faktor eingerechnet, der den Gewichtsanteil des  $\alpha$ -Olefins berücksichtigt.

$$M^* = M / (1-S)$$

$$\text{mit } 1-S = 1-(1-2/n)W$$

$M^*$  : korrigiertes Molekulargewicht

$M$  : Molekulargewicht

$n$  : Anzahl der C-Atome im  $\alpha$ -Olefin

$W$  : Gewichtsprozent des  $\alpha$ -Olefins im Polymer

#### 14.4.2 Differential-Scanning-Calorimety (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ), der Schmelzenthalpien ( $\Delta H_m$ ), der Schmelzpunkte ( $T_m$ ) und der Kristallinitäten wurden die Polymere an einer DSC 821<sup>°</sup> der Firma Mettler Toledo vermessen. Als Kalibriersubstanz diente Indium mit einem Schmelzpunkt von 156,61 °C. Es wurde mit Prüfsubstanzen für einen Tieftemperaturbereich geeicht.

Jeweils 5-20 mg der Probe wurden in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 °C/min im Temperaturbereich von -100 °C bis +200 °C vermessen.

Für die Auswertung wurden die Daten einer zweiten Aufheizkurve des Polymers verwendet.

Schmelzpunkte treten im DSC-Diagramm als Extrema und Glasübergänge als Stufen auf.

Aus der Fläche unterhalb der Schmelzpeaks und der Einwaage an Polymer läßt sich die Schmelzenthalpie bestimmen.

#### 14.4.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Gewichtsmittel  $M_w$ , der Zahlenmittel  $M_n$  und der Polydispersitäten  $D$  ( $D = M_w / M_n$ ) wurden die Polymerproben an einem Hochtemperatur Alliance GPC 2000-Gerät der Firma Waters vermessen. Das Chromatographiegerät enthielt vier Ultra-Styragsäulen mit Porendurchmessern von 100  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und 100 nm. 1,2,4-Trichlorbenzol, das mit 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-4-methylphenol als Thermostabilisator versetzt war, diente für die Messungen als mobile Phase. Die Messungen erfolgten bei 135 °C und die Durchflußgeschwindigkeit betrug 1 ml/min. Es wurden jeweils 0,1–0,15 ml der Probenlösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% injiziert. Mit Hilfe engverteilter Polystyrolstandards (PS) der Firma Waters wurde der Säulensatz kalibriert. Die Retentionszeiten wurden den Polystyrolmolmassen über Polynome dritten Grades unter Verwendung der universellen Kalibrierung zugeordnet.

Sind die Zusammenhänge zwischen hydrodynamischem Volumen und Molmasse sowohl für den Polystyrol-Standard (PS) als auch für die zu untersuchenden Polymere (P) bekannt, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\lg M_p = (1 / a_{PS}) \cdot \lg(K_{PS} / K_P) + (a_{PS} + 1) / (a_P + 1) \cdot \lg M_{PS} .$$

Da die Mark-Houwink-Konstanten für die unterschiedlich zusammengesetzten Copolymere nicht bekannt waren, wurden die Werte für Polyethen verwendet. ( $K = 4,06 \cdot 10^{-2}$ ,  $a = 0,725$ ):

$$\lg M_{PE} = -0,308 + 0,990 \cdot \lg M_{PS}.$$

Die Werte der so ermittelten Molmassen und Polydispersitäten stellen daher keine Absolutwerte dar, sondern geben an, welche Werte für Polyethene gleichen hydrodynamischen Volumens zu erwarten wären.

Die Konzentration der jeweiligen Polymerlösung wurde mit Hilfe eines an das GPC-Gerät angeschlossenen differentiellen Refraktometers bestimmt.

#### 14.4.4 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aller Polymere wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt mit einem Bruker Ultrashield-400-Spektrometer bei  $100^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die Meßparameter sind im Folgenden dargestellt:

Entkopplung:	$^1\text{H}$ -Breitband
Meßfrequenz:	100,62 MHz
Anzahl der Scans:	1024
Pulswinkel:	$60^\circ$
Relaxationszeit:	5 s
Sweep-Weite:	25126 Hz

Zur Bereitung der Proben wurden 250-300 mg Polymer in ein 10 mm NMR-Röhrchen (Wilmad 513-5-PP-8) eingewogen und in 2,5 ml Hexachlor-1,3-butadien gelöst und jeweils mit 0,5 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $\text{d}_2$  versetzt. Das deuterierte Tetrachlorethan diene als Lockmittel und innerer Standard; die Referenzierung erfolgte gegen das Signal bei 74,24 ppm.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen Win-NMR der Firma Bruker und SpecView der Firma ACD.

## 14.5 Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Stoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, d.h. nach Chemikaliengesetz und Gefahrstoffverordnung<sup>228</sup>.

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

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

Methylaluminoxan und dessen Lösungen sowie Lösungen der verschiedenen Aluminium-Alkyle wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und vorsichtig mit *iso*Propanol versetzt. Nach vollständiger Reaktion wurde mit deionisiertem Wasser hydrolysiert und mit wässriger Salzsäure angesäuert. Organische und wässrige Phase wurden getrennt und in der beschriebenen Weise entsorgt.

## 14.6 Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in der nachstehenden Tabelle 13.6-1 aufgeführt.

Tabelle 13.6-1: Verwendete Chemikalien und die zugehörigen Sicherheits- und Gefahrenhinweise

Chemikalie	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Decahydronaphthalin	-	-	-
Ethanol	F	11	(2)-7-16
Ethen	F+	12	(2)-9-16-33
5-Ethyliden-2-norbornen	-	-	-
Kaliumhydroxid	C	35	2-26-37/39-45
Hexachlor-1,3-butadien	T	23/24/25	44
Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Isopropanol	F	11	7-16
Magnesiumdichlorid	-	-	-
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Tris(pentafluorophenyl)boran	Xi	11-36/37/38	16-26-36
1-Propen	F+	12	9-16-33
Salzsäure,>25 %	C	34-37	2-26
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d <sub>2</sub>	T	26/27	2-38-45
Titantetrachlorid	C	14-34-36/37	7/8-26-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	22	24/25
Triethylaluminium	F, C, Xn	14-17-34	16-43-45
Triisobutylaluminium	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43

- <sup>1</sup> DE 10128299
- <sup>2</sup> DE 10149785
- <sup>3</sup> DE Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen, eingereicht
- <sup>4</sup> J. Richardson, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **1988**, 11, 262
- <sup>5</sup> S. Barghoorn, U. Stebani, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 221
- <sup>6</sup> G. Beer, C. Justus, R. Mantel, W. F. Müller, H. Vogt, M. Vogt, *Kunststoffe* **2002**, 92, 10 30
- <sup>7</sup> K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323
- <sup>8</sup> D. Oeder, *Ch. I. u. Z.15* **1981**, 3, 98
- <sup>9</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541
- <sup>10</sup> K. Ziegler, *Belg. Pat. 53362* **1954**
- <sup>11</sup> J. Boor "Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York **1979**
- <sup>12</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 541
- <sup>13</sup> G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393
- <sup>14</sup> G. Natta, *Makrom. Chem.* **1960**, 67, 213
- <sup>15</sup> J. P. Hogan, R. L. Banks, *US Pat. 2,825721* to Phillips Petroleum **1958**; CA 52 **1958** 8621
- <sup>16</sup> A. Zletz, *US Pat. 2,692,275* to Standard Oil **1954**; CA 49 **1955**, 2777
- <sup>17</sup> L. L. Böhm, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56, 674
- <sup>18</sup> M. Farina, *Trends in Polym. Sci.* **1994**, 2, 80
- <sup>19</sup> J. J. A. Dusseault, C. C. Hsu, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. Phys.* **1993**, C33, 103
- <sup>20</sup> W. Kaminsky, *Handbook of Polymer Synthesis Part A*, H. R. Kricheldorf (Hrsg.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong **1992**
- <sup>21</sup> M. Arndt, *Dissertation Universität Hamburg* **1993**
- <sup>22</sup> A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689
- <sup>23</sup> H. H. Brintziger, G. Huttner, F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233
- <sup>24</sup> J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6355
- <sup>25</sup> J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255
- <sup>26</sup> M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, 14, 499
- <sup>27</sup> G. W. Coates, *Chem Rev.* **2000**, 100, 1223
- <sup>28</sup> G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467
- <sup>29</sup> K. B. Sinclair, R. B. Wilson, *Metallocene Catalysts: A Revolution in Olefin Polymerization* **1994**, Chem. Ind., 11, 857

- <sup>30</sup> H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, B. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255
- <sup>31</sup> W. Kaminsky, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 6, 1229
- <sup>32</sup> J. A. M. Canich (Exxon) *U.S. Pat.* 5,026,798 **1991**
- <sup>33</sup> J. A. M. Canich, G. F. Licciardi (Exxon) *U.S. Pat.* 5,057,475 **1991**
- <sup>34</sup> J. A. M. Canich (Exxon) *Eur. Pat. Appl.* 0 420436 A1 **1991**
- <sup>35</sup> J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, *Pat. Appl.* 0 416 815 A2 **1991**
- <sup>36</sup> J. C. Stevens D. R. Neidhamer (Dow), *Eur. Pat. Appl.* 0 418 044 A2 **1991**
- <sup>37</sup> P. J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867
- <sup>38</sup> .
- a) J. A. M. Canich (Exxon) *Eur. Pat. Appl.* 0 420436 A1 **1991**
- b) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow), *Eur. Pat. Appl.* 0 416 815 A2 **1991**
- c) R. B. Pannell, J. A. M. Canich, G. G. Hlatky (Exxon). *PCT Int. Appl. WO 94/00500* **1994**
- d) J. A. M. Canich (Exxon), *U.S. Pat.* 5,096,867 **1992**
- e) P. Brandt, J. A. M. Canich (Exxon) *PCT Int. Appl. WO 93/12151* **1993**
- f) P. Brandt, J. A. M. Canich, N. A. Merrill (Exxon) *PCT Int. Appl. WO 93/21242* **1993**
- g) P. Brandt, J. A. M. Canich, A. J. Dias, R. L. Bamberger, G. F. Licciardi, P. M. Henrichs (Exxon) *PCT Int. Appl. WO 94/07930* **1994**
- h) J. A. M. Canich (Exxon) *PCT Int. Appl. WO 96/00244* **1996**
- i) R. E. Lapointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, M. H. Mc Adon (Dow) *Eur. Pat. Appl.* 0 495 375 A2 **1992**
- j) R. E. Lapointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, M. H. Mc Adon (Dow) *Eur. Pat. Appl.* 0 520 732 A1 **1992**
- k) S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens (Dow) *PCT Int. Appl. WO 93/08221* **1993**
- l) R. K. Rosen, P. N. Nickias, D. D. Devore, J. C. Stevens, F. J. Timmers (Dow) *U.S. Pat.* 5,374,696 **1994**
- m) D. D. Devore, L. H. Crawford, J. C. Stevens F. J. Timmers, R. D. Mussel, D. R. Wilson, R. K. Rosen (Dow) *PCT Int. Appl. WO 95/00526* **1995**
- n) P. N. Nickias, M. H. Mc Adon, J. T. Patton (Dow) *PCT Int. Appl. WO 97/15583* **1997**
- <sup>39</sup> B. A. Harrington (Exxon) *PCT Int. Appl. WO 96/40806* **1996**
- <sup>40</sup> B. A. Harrington, G. G. Hlatkey, J. A. M. Canich, N. A. Merrill (Exxon), *U.S. Pat.* **5,635,573** (1997)
- <sup>41</sup> A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, 32, 2816
- <sup>42</sup> D. D. Devore (Dow), *Eur. Pat. Appl.* 0 514 828 A1 **1992**
- <sup>43</sup> F. G. Sernetz, R. Muelhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1071
- <sup>44</sup> G. Xu, *Macromol.* **1998**, 31, 2395

- <sup>45</sup> A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, **98**, 2587
- <sup>46</sup> J. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Comm.* **2002**, 708
- <sup>47</sup> J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 11
- <sup>48</sup> L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414
- <sup>49</sup> L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267
- <sup>50</sup> S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 28, 6847
- <sup>51</sup> S. Matsui, M. Mitani, H. Makio, Y. Takagi, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Organometallics* **2001**, 20, 4793
- <sup>52</sup> H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344, 5, 477
- <sup>53</sup> T. Fujita, M. Mitani, R. Furuyama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, N. Kashiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 27, 7888
- <sup>54</sup> A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689
- <sup>55</sup> H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.) *Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerization* **1988**, Springer Verlag, Berlin, 257
- <sup>56</sup> Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1983**, 2, 3856
- <sup>57</sup> M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Stovng, *J. Polym. Sci. A* **2000**, 38, 3106
- <sup>58</sup> J. L. Eilertsen, *Dissertation Technische Universität Trondheim*, **2000**
- <sup>59</sup> H. W. Turner, G. G. Hladky, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728
- <sup>60</sup> W. M. Tsai, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Makrom. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, 66, 141
- <sup>61</sup> F. S. Dyachkowskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1967**, 16, 2333
- <sup>62</sup> P. G. Gasmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875
- <sup>63</sup> P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51
- <sup>64</sup> C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112
- <sup>65</sup> R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410
- <sup>66</sup> F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496
- <sup>67</sup> P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 17, 12
- <sup>68</sup> P. Cossee, E., J. Arlmann, *J. Cat.* **1964**, 3, 80
- <sup>69</sup> G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728
- <sup>70</sup> F. Buda, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, R. J. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 116, 7274
- <sup>71</sup> H.-H. Brintzinger, C. Janiak, M. H. Prosenc, *Organometallics* **1992**, 11, 4036
- <sup>72</sup> R. Aldrichs, M. Ehrig, H. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4919

- <sup>73</sup> H.-H. Brintzinger, C. Janiak, M. H. Prosenc, *Organometallics* **1992**, 11, 4036
- <sup>74</sup> L. Fan, J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 91
- <sup>75</sup> J. L. Atwood, K. De. Dauw, L. Nafpliotis, L. Peters, A. Razavi, U. Thewald, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 345
- <sup>76</sup> J. C. W. Chien, Z. Saljka, S. Dong, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1991**, 29, 1253
- <sup>77</sup> G. Lanza, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 5594
- <sup>78</sup> V. Vittorio, R. Russo, F. DeCandia, *J. Macromol. Sci. Phys.* **1989**, B28, 4377
- <sup>79</sup> W. Kaminsky in H. R. Kricheldorf " *Handbook of Polymer Sciences Part A* " **1992**, Marcel Dekker Inc.
- <sup>80</sup> J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355
- <sup>81</sup> V. Venditto, G. Guerra, P. Corradini, R. Fusco, *Polymer* **1990**, 31, 530
- <sup>82</sup> M. Aguilara, J.F. Vegaa, E. Sanzb, J. Martinez-Salazar, *Polymer* **2001**, 42, 24, 9713
- <sup>83</sup> W. J. Wang, D. Yan, P. A. Charpentier, S. Zhu, A. E. Hamielec, B. G. Sayer, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 11, 2409
- <sup>84</sup> D. Yan, W. J. Wang, S. Zhu, *Polymer* **1999**, 40, 1737
- <sup>85</sup> A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587
- <sup>86</sup> W. Liu, D. G. Ray, P. L. Rinaldi, *Macromolecules* **1999**, 32, 3817
- <sup>87</sup> W.-J. Wang, D. Yan, S. Zhu, A. Hamielec, *Macromolecules* **1998**, 31, 8677
- <sup>88</sup> E. Kokko, A. Malmberg, J. V. Seppala, *Jour. of Polymer Sci. Part A* **2000**, 38, 2, 376
- <sup>89</sup> R. Kleinschmidt, Y. Griebenow, G. Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 157, 83
- <sup>90</sup> T. Hasan, A. Ioko, K. Nishii, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, 34, 3142
- <sup>91</sup> W. Kaminsky in H. R. Kricheldorf " *Handbook of Polymer Sciences Part A* " **1992**, Marcel Dekker Inc.
- <sup>92</sup> A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587
- <sup>93</sup> G. Schupfner, *Dissertation Universität Hamburg* **1995**
- <sup>94</sup> L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4, 1253
- <sup>95</sup> F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kolle, D. Lilge, P. Muller, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 155
- <sup>96</sup> W. M. Saltman, *The Stereo Rubbers* **1977**, 365, John Wiley & Sons, New York
- <sup>97</sup> C. Lehtinen, B. Löfgren, *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 115
- <sup>98</sup> R. Dupfors, P. Starck, B. Löfgren, *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 7, 941
- <sup>99</sup> M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 6, 1135
- <sup>100</sup> M. Galimberti, M. Destro, O. Fusco, F. Piemontesi, I. Camurati, *Macromolecules* **1999**, 32, 258
- <sup>101</sup> M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **1998**, 31, 11, 3409

- <sup>102</sup> J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), “*Metallocene-Based Polyolefins*” **1999**, Wiley Series in polymer Science, Wiley
- <sup>103</sup> W. Kaminsky (Ed.) “*Metallorganic catalysts for synthesis and Polymerization*” **1999**, Springer Verlag Berlin Heidelberg
- <sup>104</sup> M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 6, 1135
- <sup>105</sup> W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 144
- <sup>106</sup> A.-M. Schauwienold, *Dissertation Universität Hamburg*, **1998**
- <sup>107</sup> U. Weingarten, *Dissertation Universität Hamburg*, **2000**
- <sup>108</sup> J. V. Seppälä, J. Koivumäki, *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 10, 1111
- <sup>109</sup> M. Galimberti, N. Mascellani, F. Piemontesi, Camurati, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20,214
- <sup>110</sup> J. Chirinos, T. Rajmankina, A. Parada, F. Ciardelli, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 17, 2581
- <sup>111</sup> S.-J. Park, W.-J. Wang, S. Zhu, *Macromolecules* **2000**, 33, 16, 5770
- <sup>112</sup> F. Freidank, *Dissertation Universität Hamburg*, **1998**
- <sup>113</sup> G. Ham (Ed.) “*Copolymerization*” **1964**, Interscience Publishers, New York
- <sup>114</sup> F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, **66**, 1594
- <sup>115</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1. Grundlagen* **1990**, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel
- <sup>116</sup> M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, 5, 269
- <sup>117</sup> T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.Chem.* **1975**, A9, 1
- <sup>118</sup> F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, **66**, 1594
- <sup>119</sup> M. Arndt, *Dissertation Universität Hamburg*, **1993**
- <sup>120</sup> P. D. Tran, *Dissertation Universität Hamburg*, in Vorbereitung
- <sup>121</sup> W.-J. Wang, E. Kolodka, S. Zhu, A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.Ed.* **1999**, 37, 2949
- <sup>122</sup> S.-J. Park, W.-J. Wang, S. Zhu, in Vorbereitung
- <sup>123</sup> J. C. Randall, *Macromol. Chem. Phys.* **1989**, C29, 201
- <sup>124</sup> J. C. Randall, *J. Polym. Sci. Part B* **1973**, 11, 275
- <sup>125</sup> J. C. Randall, E. T. Hsieh, *Macromolecules* **1982**, 15, 1402
- <sup>126</sup> G. J. Ray, J. Spanswick, J. R. Knox, C. Serres, *Macromolecules* **1981**, 13, 1323
- <sup>127</sup> H. N. Cheng, *Polym. Bull.* **1990**, 23, 589
- <sup>128</sup> H. N. Cheng, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 325
- <sup>129</sup> J. C. Randall, E. T. Hsieh, *Macromolecules* **1982**, 15, 1584
- <sup>130</sup> I. Tritto, Z.-Q.Fan, P. Locatelli, M. C. Sacchi, I. Camurati, M. Galimberti, *Macromolecules* **1995**, 28, 3342
- <sup>131</sup> C. J. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, *Macromolecules* **1977**, 10, 536
- <sup>132</sup> H. N. Cheng, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1828
- <sup>133</sup> H. N. Cheng, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1828

- <sup>134</sup> G. J. Ray, P. E. Johnson, J. R. Knox, *Macromolecules* **1977**, 10, 773
- <sup>135</sup> M. Arndt, *Habilitationsschrift Universität Hamburg*, **2001**
- <sup>136</sup> T. D. Shaffler, J. A. M. Cannich, K. R. Squire, *Macromolecules* **1998**, 31, 5145
- <sup>137</sup> J. C. Randall, *Macromolecules* **1978**, 11, 33
- <sup>138</sup> V. B. Mathot, F. Fabrie, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1990**, 28, 2487
- <sup>139</sup> J. C. Randall, *Macromolecules* **1978**, 11, 33
- <sup>140</sup> W.-J. Wang, S. Zhu, *Macromolecules* **2000**, 33, 1157
- <sup>141</sup> A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W. O. Crain, J. Roberts, *Macromolecules* **1971**, 4, 475
- <sup>142</sup> H. Drögemüller, *Dissertation Universität Hamburg*, **1989**
- <sup>143</sup> J. C. Chien, R. Nozaki, *J. Polym. Sci Part A* **1993**, 31, 227
- <sup>144</sup> J. Koivumäki, G. Fink, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **1994**, 27, 2654
- <sup>145</sup> T. K. Han, Y. S. Ko, J. W. Park, S. I. Woo, *Macromolecules* **1996**, 29, 7305
- <sup>146</sup> V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 97
- <sup>147</sup> T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763
- <sup>148</sup> C. Janiak, K. C. Lange, P. Marquardt, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 643
- <sup>149</sup> K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, H. J. Müller, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, 227, 159
- <sup>150</sup> C. Janiak, K. Lange, P. Marquardt, *Jour. of Molec. Catal.* **2002**, 180, 43
- <sup>151</sup> A. Ahlers, *Dissertation Universität Hamburg*, **1991**
- <sup>152</sup> V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, 14, 97
- <sup>153</sup> L. K. Looveren, D. F. M. Geysen, K. A. L. Vercruyssen, B. H. J. Wouters, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 4
- <sup>154</sup> B. Grimm, *Diplomarbeit Universität Hamburg*, **1993**
- <sup>155</sup> K. Soga, T. Uozumi, S. Nakamura, T. Toneri, T. Teranishi, T. Sano, T. Arai, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 4237
- <sup>156</sup> T. Shiono, S. M. Azad, T. Ikeda, *Macromolecules* **1999**, 32, 5723
- <sup>157</sup> J. C. Randall, S. P. Rucker, *Macromolecules* **1994**, 27, 2120
- <sup>158</sup> J. C. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1603
- <sup>159</sup> Z. Yu, M. Marques, M. D. Rausch, J. C. Chien, *J. Pol. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 979, 2787
- <sup>160</sup> M. Dolatkhani, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2481
- <sup>161</sup> A.-M. Schauwienold, *Dissertation Universität Hamburg*, **1998**
- <sup>162</sup> U. Weingarten, *Dissertation Universität Hamburg*, **2000**
- <sup>163</sup> J. Seppälä, P. Aaltonen, *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 1111
- <sup>164</sup> M. Reuter, G. Streit, *Gummi Fasern Kunstst.* **1997**, 3, 201

- <sup>165</sup> M. Reuter, G. Streit, *Int. Polym. Sci Technol.* **1997**, 24, 5
- <sup>166</sup> US Patent 5,703,187
- <sup>167</sup> R. T. Sylvest, G. Lancaster, S. R. Betso, *Kaut Gummi Kunstst* **1997**, 50, 186
- <sup>168</sup> US Patent 3,919,358
- <sup>169</sup> J. Karger-Kocsis, I. Csiku, *Polym. Eng. Sci* **1987**, 27, 241
- <sup>170</sup> A. N. Da Silva, M. B. Tavares, D. P. Politano, M. B. Coutinho, M. C. Rocha, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 2005
- <sup>171</sup> S. Thomas, A. George, *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 1451
- <sup>172</sup> M. A. López-Manchado, J. M. Kenny, *J. of Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 25
- <sup>173</sup> A.-M. Schauwienold, *Dissertation Universität Hamburg*, **1997**
- <sup>174</sup> C. J. Carmann, R. A. Harrington, C. E. Wilke, *Macromolecules* **1977**, 10, 536
- <sup>175</sup> J. C. Randall, *Macromolecules* **1978**, 11, 33
- <sup>176</sup> W. V. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 1573
- <sup>177</sup> W. V. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 1587
- <sup>178</sup> H. N. Cheng, *Macromolecules* **1984**, 17, 1950
- <sup>179</sup> S.-U. An, Y.-S. Choi, J. Kweon, K.-B. Lee, J.-S. Rhee, *Anal. Sci. Technol.* **1994**, 7, 1, 91
- <sup>180</sup> J. Kweong, H.-J. Lee, K.-B. Lee, H. Park, *Polym. J.* **1996**, 28, 8, 696
- <sup>181</sup> G. van der Velden, *Macromolecules* **1983**, 16, 85
- <sup>182</sup> E. W. Hansen, H. Oyæ, K. Redford, *Polymer* **1996**, 37 (1), 9
- <sup>183</sup> J. C. Randall, *J. Polym. Sci.: Polym. Eds.* **1973**, 11, 275
- <sup>184</sup> V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, A. L. Segre, L. Caporaso, *Macromolecules* **1998**, 31, 25, 8720
- <sup>185</sup> G. van der Velden, *Macromolecules* **1983**, 16, 85
- <sup>186</sup> J. B. Stothers, C. T. Tan, K. C. Teo, *J. Magn. Reson.* **1975**, 20, 570
- <sup>187</sup> J. B. Stothers, C. T. Tan, K. C. Teo, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2894
- <sup>188</sup> U. Weingarten, *Dissertation Universität Hamburg*, **2000**
- <sup>189</sup> A.-M. Schauwienold, *Dissertation Universität Hamburg*, **1998**
- <sup>190</sup> B. Löfgren, J. Seppälä, E. Kokko, A. Malmberg, P. Lehmus, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 376
- <sup>191</sup> M. Nele, J. B. P. Soares, *Macromol. Theory and Simulations* **2002**, 11, 9, 939
- <sup>192</sup> A. McKnight, A. Masood, R. Waymouth, D. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879-2885
- <sup>193</sup> R. Kleinschmidt, Y. Griebenow, G. Fink, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 157, 83
- <sup>194</sup> P. Sinnema, B. Hessen, J. H. Teuben, *Macromol. Rap. Comm.* **2000**, 21, 562
- <sup>195</sup> A. Ioku, T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 4, 748
- <sup>196</sup> H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1997**, 30, 4793
- <sup>197</sup> H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998**, 31, 3188
- <sup>198</sup> T. Hasan, A. Ioku, K. Nishi, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, 34, 3142

- <sup>199</sup> S. Lieber, H.-H. Brintzinger, *Macromolecules* **2000**, 33, 9192
- <sup>200</sup> H. L. Lu, S. Hong, T. C. Chung, *Macromolecules* **1998**, 31, 2028
- <sup>201</sup> K. H. Reichert, E. Schubert, *Makromol. Chem.* **1969**, 123, 58
- <sup>202</sup> R. Mynott, G. Fink, W. Fenzl, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, 154, 1
- <sup>203</sup> J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219
- <sup>204</sup> A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Comm.* **2000**, 301
- <sup>205</sup> B. Manders, L. Sciandrone, G. Hauck, M. O. Kirsten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 21
- <sup>206</sup> S. Gibanel, V. Heroguez, J. Forcada, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2002**, 35, 2467
- <sup>207</sup> E. J. Markel, W. Weng, A. J. Peacock, A. H. Dekmezian, *Macromolecules* **2000**, 33, 8541
- <sup>208</sup> E. Kolodka, W.-J. Wang, S. Zhu, A. E. Hamielec, <http://dx.doi.org/10.1021/ma021171m>
- <sup>209</sup> K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, 21, 1031
- <sup>210</sup> H. Wang, Y. Wang, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2001**, 20, 5110
- <sup>211</sup> J. Klosin, W. J. Kruper, P. N. Nickias, J. T. Patton, D. R. Wilson, PCT WO 98-06727 A1, **1998**
- <sup>212</sup> J. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Comm.* **2002**, 708
- <sup>213</sup> M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, T., J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 4159
- <sup>214</sup> K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1, 115
- <sup>215</sup> M. Galan-Fereres, T. Koch, E. Hey-Hawkins, M. S. Eisen, *J. Organom. Chem.* **1999**, 580, 145
- <sup>216</sup> Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649
- <sup>217</sup> G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Transs* **2002**, 467
- <sup>218</sup> J. Scheirs, W. Kaminsky, (eds), *Metallocene Based Polyolefins* **2000**, New York, Wiley Series.
- <sup>219</sup> W. Kaminsky, *Pure and applied chemistry* **1998**, 70, 6, 1229
- <sup>220</sup> L. L. Böhm, *Macromolecular Symposia* **2001**, 173, 1, 53
- <sup>221</sup> G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, (eds.), *Ziegler Catalysis: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* **1995**, Springer, Berlin,
- <sup>222</sup> E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391
- <sup>223</sup> G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347
- <sup>224</sup> H. Kono, M. Tomisaka, H. Matsuoka, B. Liu, M. Terano, *Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium* **2001**, (Blohm, Follestad, Rytter, Tilset, Ystenes eds.), Springer Berlin, Heidelberg, 196
- <sup>225</sup> Y. V. Kissin, *Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium* **2001**, (Blohm, Follestad, Rytter, Tilset, Ystenes eds.), Springer Berlin, Heidelberg, 217
- <sup>226</sup> B. Heuer, *Dissertation Universität Hamburg*, in Vorbereitung
- <sup>227</sup> T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763
- <sup>228</sup> Gefahrstoff-Verordnung und Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste etc..., Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH, **1991**

## **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, im Januar 2003

## Patentanmeldungen

DE 101 28 299, Sauerstoff-haltige Aluminiumorganyl-Komplexe als Cokatalysatoren

DE 101 49 785, Katalysatorsysteme für die Ziegler-Natta-Propen-Polymerisation

DE XXX, Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen, eingereicht

## Poster

A. Eisenhardt, W. Kaminsky, M. Vathauer

“Homopolymerisation und Copolymerisation von Ethen, Propen und höheren  $\alpha$ -Olefinen mit “single-site” Katalysatoren und unterschiedlichen Cokatalysatoren”, GDCh-Fachgruppentagung “Makromolekulare Chemie, Merseburg, 20.-21. März 2000

A. Eisenhardt, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten

“Eigenschaftsprofil eines neuen *ansa*-Cyclopentadienyl-Amido-Katalysators auf Vanadium-Basis für die  $\alpha$ -Olefin- und Dienpolymerisation“, XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 22.-24. März 2000

A. Eisenhardt, B. Heuer, W. Kaminsky, K. Köhler, H. Schumann

“Donor-atom stabilized aluminum-alkyls: New, highly active cocatalysts for the Ziegler-Natta-olefin-polymerization”, 1<sup>st</sup> Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, Sorrento, 17.-20. Juni 2002

## Publikationen

S. Dechert, J. Eichhorn, A. Eisenhardt, J.-Y. Hyeon, M. Hummert, W. Kaminsky, K. Köhler, S. Schutte, H. Schumann, B. C. Wassermann, "Organoaluminum Compounds with Oxygen-Containing Ligands as Highly Active Cocatalysts for Ziegler-Natta Olefin Polymerization", *Organometallics* **2003**, 22 (7), 1391

A. Eisenhardt, W. Kaminsky, "EP(D)M Synthesis using Constrained Geometry Catalysts", in Vorbereitung

A. Eisenhardt, W. Kaminsky, "A Protecting Coat of self-produced Oligomers leading to a water-stable Constrained Geometry Catalyst", in Vorbereitung