

**Polymerisationen von Ethen, Propen und 1,3-Butadien
mit Metallocen/MAO-Trägerkatalysatoren**

Dissertation

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

vorgelegt von

Fabian Müller

aus Hamburg

Hamburg 2003

Tag der Disputation: **05.12.2003**

Gutachter: **Prof. Dr. W. Kaminsky**
Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

**Für Céline,
Léonie und Louisa**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky von Januar 2001 bis Dezember 2003 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, für die Überlassung dieses vielseitigen Themas, die fördernde Unterstützung sowie für die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises und zahlreichen Institutsmitgliedern für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Jan für seine engagierte Mitarbeit im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums,
- Marco für die grundlegenden Diskussionen und die einmalige Zusammenarbeit,
- André, Andreas, Björn, Isabel, Jens, Katharina und Olivera für den NMR-Service,
- Phu und Matthias für den DSC-Messdienst,
- Ulrich, Phu und Matthias für die Instandhaltung der Glovebox,
- Stefan für die Viskosimetriemessungen,
- Andrea, Christian, Tanja und Oliver für den GPC-Messdienst,
- Ben für den Rechner-Service,
- Herrn Horbaschk für seine stete Kooperationsbereitschaft und seinen nicht nur technischen Beitrag zu dieser Arbeit,
- Peter Harry, Holger Stockhusen und dem Werkstattteam für die technischen Arbeiten,
- Klaus Röhr, Kathleen Pruntsch und Klaus Fischer für die problemlose Handhabung des Bestellwesens,
- Christian, Jens und Tanja für das Lesen dieser Arbeit und den zahlreichen Anregungen,
- Joachim Loos, Peter Thüne und Edgar Karssenberg aus Eindhoven sowie Michael Arndt-Rosenau und Herrn Dr. Nentwig von der Bayer AG für die gute Zusammenarbeit in den Kooperationen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau und meiner Familie, ohne deren Unterstützung diese Arbeit unmöglich gewesen wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Abkürzungsverzeichnis.....	3
2	Zusammenfassung/Summary	5/10
3	Einleitung	15
3.1	Ziegler-Natta-Katalysatoren.....	15
3.1.1	Heterogene Ziegler-Natta-Katalyse.....	17
3.1.2	Homogene Ziegler-Natta-Katalyse	18
3.2	Metallocen/MAO-Trägerkatalysatoren.....	21
4	Aufgabenstellung	24
5	Syndiospezifische Polymerisation von Propen.....	26
5.1	Polymerisationsbedingungen.....	28
5.2	Ergebnisse der Propen-Polymerisation und Diskussion.....	30
5.2.1	Aktivität.....	32
5.2.2	Mikrostruktur	37
5.2.3	Thermisches Verhalten.....	40
5.2.4	Molmasse und Molmassenverteilung.....	41
5.2.5	Morphologie.....	45
6	Ethen/Propen-Copolymerisation.....	49
6.1	Polymerisationsbedingungen.....	50
6.2	Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation und Diskussion.....	52
6.2.1	Aktivität.....	53
6.2.2	Copolymerisationsverhalten.....	55
6.2.3	Mikrostruktur	58
6.2.4	Molmasse	76
6.2.5	Thermisches Verhalten.....	78
7	Gasphasenpolymerisation von Ethen mit Pentalen-verbrückten Metallocenen.....	80
7.1	Polymerisationsbedingungen.....	80
7.2	Ergebnisse der Ethen-Polymerisation und Diskussion.....	81
8	Definierte Oberflächen für Gasphasenpolymerisationen von Ethen und Propen.....	84
9	Polymerisation von 1,3-Butadien.....	90

9.1	Geträgerte Halbsandwich-Katalysatoren.....	91
9.1.1	Polymerisationsbedingungen.....	92
9.1.2	Einfluss der Scavenger-Konzentration in der Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien.....	93
9.1.3	Kinetik der Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien.....	96
9.1.4	Potentialeinschätzung geträgerter Halbsandwich-Katalysatoren.....	98
9.1.5	Polymerisationen in Hexan.....	101
9.2	Molmassenregulierung in der homogenen Polymerisation von 1,3-Butadien.....	103
9.2.1	Polymerisationsbedingungen.....	103
9.2.2	Molmassenregulierung mit Wasserstoff.....	104
9.2.3	Molmassenregulierung mit 1,5-Cyclooctadien.....	116
9.3	Steigerung der Aktivität in der Polymerisation von 1,3-Butadien.....	119
10	Ausblick.....	127
11	Experimenteller Teil.....	129
11.1	Allgemeines	129
11.1.1	Inertgas.....	129
11.1.2	Lösungsmittel.....	129
11.1.3	Monomere	129
11.1.4	Katalysatorkomponenten.....	130
11.2	Trägerung der Katalysatoren.....	131
11.3	Polymerisationen.....	131
11.3.1	Durchführung und Apparatur der Polymerisationen in Gasphase	132
11.3.2	Durchführung und Apparatur der Polymerisationen in Lösung und Slurry.....	133
11.3.3	Polymerisation auf Si-Wafern.....	135
11.3.4	Aufarbeitung der Polymere	136
11.4	Polymeranalytik.....	137
11.5	Entsorgung.....	140
11.6	Sicherheitsdaten.....	141
9	Literaturverzeichnis	142

1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	Mark-Houwink-Konstante, Exponent
Abb.	Abbildung
AFM	atomic force microscopy (Atomstärke Mikroskopie)
BASF	Badische Anilin- und Sodafabrik
C*	Konzentration der aktiven Zentren
Cp	Cyclopentadienyl
COD	1,5-Cyclooctadien
D	Polydispersität
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry (Differentialkalorimetrie)
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EPM	Ethen/Propen-Kautschuk
EPR	Electron Pair Resonance (Elektronenspinresonanz)
Gef.Symbol	Gefahrensymbol
f_p	<i>Turnover</i> Frequenz der Monomerinsertion
f_t	<i>Turnover</i> Frequenz des Kettentransfers
fl.	flüssig
Flu	Fluorenyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	High Density Polyethene
K	Mark-Houwink-Konstante, Faktor
k^*	Gaslöslichkeitskoeffizient (Henrysche Konstante)
k_p	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums
LDPE	Low Density Polyethene
log	dekadischer Logarithmus
M_0	Molmasse des Monomers
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_η	viskosimetrische Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
MSC	multi site catalyst (Mehrzentren-Katalysator)
n.b.	nicht bestimmbar

n.d.	nicht detektiert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
P	Polymerisationsgrad
PE	Polyethen
Pen	Pentalen
PKW	Personenkraftwagen
PP	Polypropen
R	relativer Korrekturfaktor für Gasphasenpolymerisationen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SSC	single site catalyst (Einzentren-Katalysator)
T_c	kritische Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_p	Polymerisationstemperatur
Tab.	Tabelle
TIBA	Triisobutylaluminium
THF	Tetrahydrofuran
X_i	Stoffmengenanteil des Monomers i im Ansatz
x_i	Stoffmengenanteil des Monomers i im Polymer
χ -Parameter	$(EP)/[2 \cdot (E) \cdot (P)]$

2 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Polymerisationsverhalten heterogenisierter Metallocene. Diese werden in Kombination mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) als Katalysatorsysteme zur syndiospezifischen Polymerisation von Propen und zur Homo- und Copolymerisation der Monomere Ethen und Propen sowie zur Polymerisation von 1,3-Butadien eingesetzt. Schwerpunkt dieser Untersuchung bildet dabei die Einschätzung, ob und in welchem Maße die Fixierung des Katalysators auf einem anorganischen Trägermaterial das Polymerisationsverhalten sowie die Polymereigenschaften beeinflusst.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden C_S -symmetrische Katalysatoren des Typs $[(RPh)_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2$ zur syndiospezifischen Polymerisation von Propen in den Polymerisationsverfahren Lösung, Masse, Slurry und Gasphase untersucht. Generell werden hoch syndiotaktische Polypropene ($rrrr > 99\%$) mit hohen Molmassen ($M_n > 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und hohen Schmelztemperaturen (T_m bis zu $153\text{ }^\circ\text{C}$) hergestellt. Die höchsten Polymerisationsaktivitäten werden mit Werten bis $11\,000\text{ kg}_{PP}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{Propen}/\text{l})$ im Lösungsverfahren erhalten, während bei den Verfahren mit Trägerfixierung des Metallocens (Slurry, Gasphase) physikalische und kinetische Limitierungen wie Diffusion und Sorption auftreten. Dies wird auch durch eine Bestimmung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess verdeutlicht. Durch einen Vergleich von relevanten Polymereigenschaften kann der Einfluss des Trägermaterials als gering eingeschätzt werden. Dies wird in Abbildung 2.1 beispielhaft anhand der Abhängigkeit der Molmasse der hergestellten Polymere vom Polymerisationsverfahren dargestellt. In den Verfahren Lösung und Slurry werden Polymere mit einer ähnlichen Molmasse erhalten. Ebenso wie die Mikrostruktur und die Schmelztemperatur wird die Molmasse der Polymere hauptsächlich von der im Verfahren bestehenden Monomerkonzentration beeinflusst.

Des Weiteren wird die Morphologie der erhaltenen Polypropene untersucht. Während sich die in Masse hergestellten Polymere durch eine hohe Schüttdichte auszeichnen, wird durch den Einsatz der geträgerten Katalysatoren in der Gasphase eine gute Replikation, d.h. Nachbildung der ursprünglichen Katalysatormorphologie erreicht.

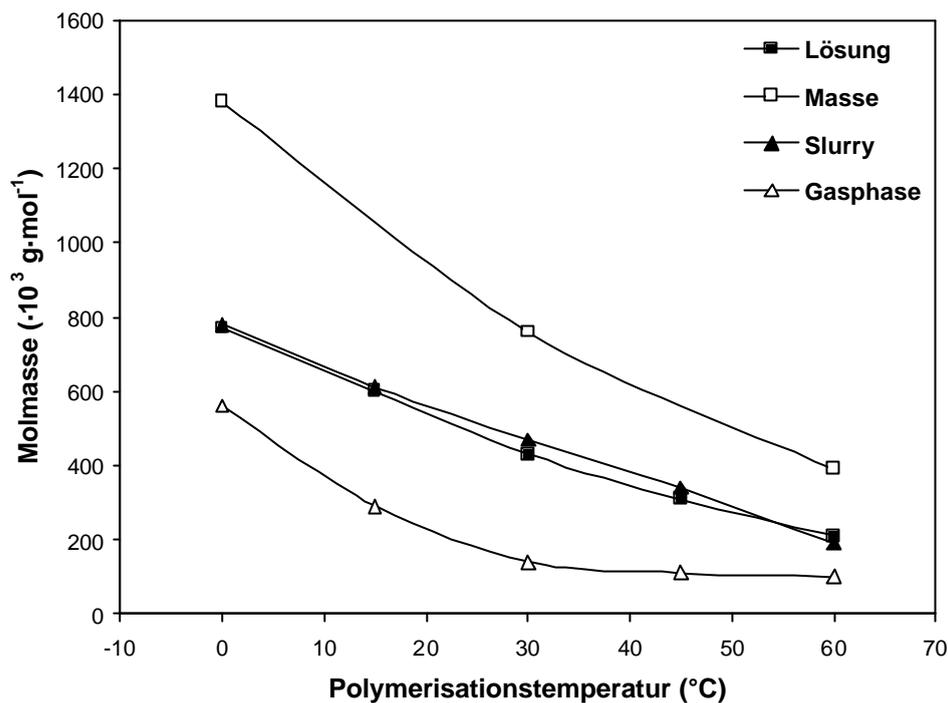


Abb. 2.1: Viskositätsmittel der Molmasse in der Propen-Polymerisation mit $[(4\text{-MePh})_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss des Polymerisationsverfahrens in der Ethen/Propen-Copolymerisation untersucht. Ebenfalls werden mit dem homogenen Katalysatorsystem die höchsten Aktivitäten erzielt ($94\ 700\ \text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ bei 8 Mol% Propen im Polymer). Die maximalen Aktivitäten in der Slurry-Polymerisation liegen um den Faktor 2, in Gasphasenpolymerisation um den Faktor 20 niedriger. In allen Polymerisationsverfahren ist ein Comonomereffekt zu beobachten. Die Molmassen der Produkte werden erneut hauptsächlich von der Monomerkonzentration und nicht von der Trägerung beeinflusst. Mit allen Polymerisationsprozessen lassen sich technisch relevante EPMS mit Molmassen über $100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ herstellen.

Das Einbauverhalten des Katalysatorsystems in der Gasphase wird nach einer Korrektur der Ansatzzusammensetzung, die das lokale Monomerkonzentrationsverhältnis an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt, mit dem Einbauverhalten der homogenen Lösungsmittelpolymerisation und der heterogenen Slurry-Polymerisation verglichen, s. Abbildung 2.2. In der Gasphase ist ein besserer Einbau von Propen in die Polymerkette zu beobachten. Wiederum wird der Einfluss des Trägermaterials durch einen Vergleich zwischen der Lösungs- und Slurry-Polymerisation ausgeschlossen.

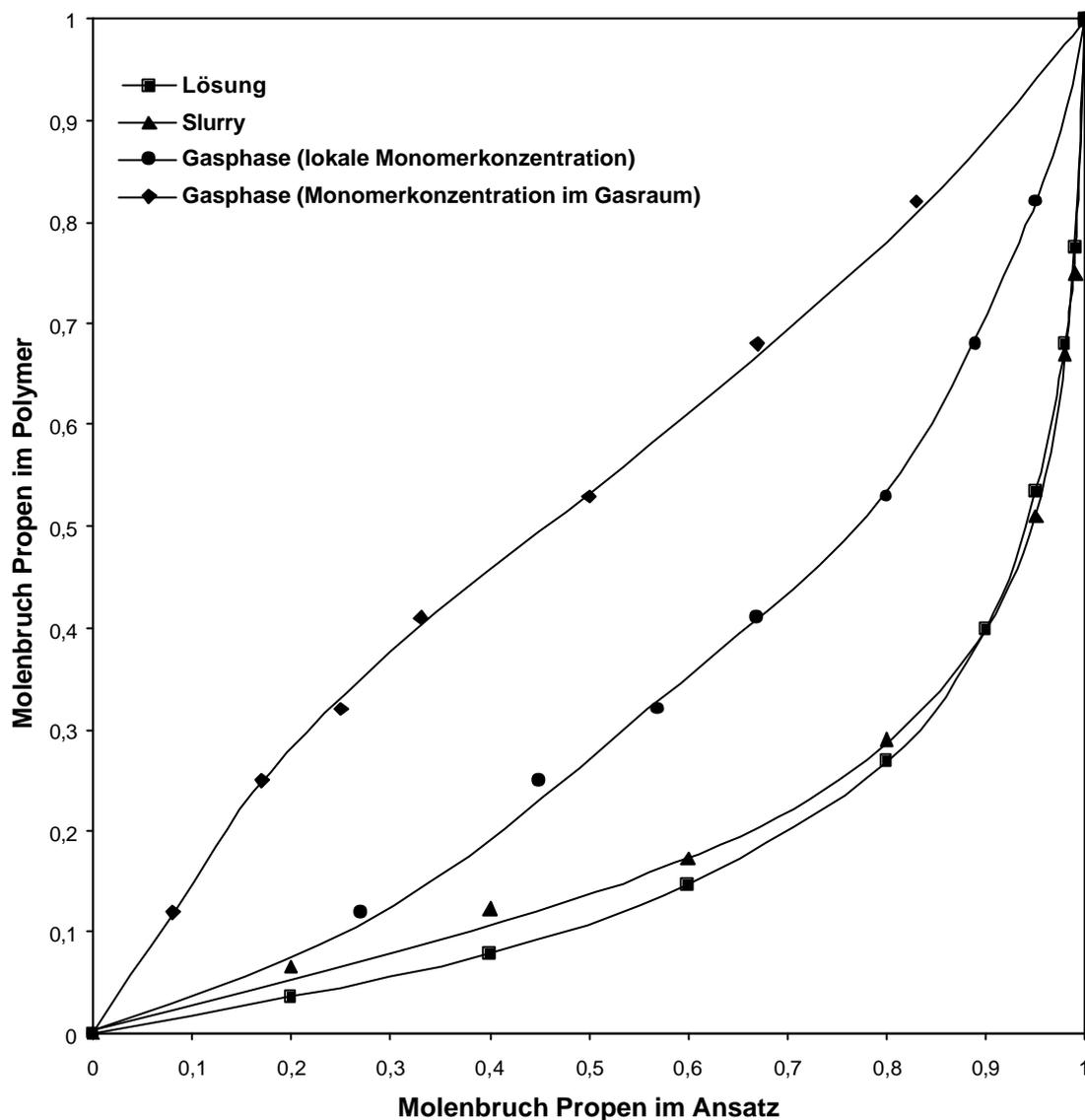


Abb. 2.2: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei $30\text{ }^\circ C$ in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

Die Triadenverteilung der Monomere im Copolymer kann für die Polymerisation in Lösung und Slurry mit dem Markov-Modell 2. Ordnung zutreffend beschrieben werden. In beiden Verfahren werden Copolymerisationsparameter der gleichen Größenordnung bestimmt. Dagegen ist die Triadenverteilung der Polymere, die in der Gasphase hergestellt wurden, nicht eindeutig durch ein Copolymerisationsmodell besser zu beschreiben. Durch Stofftransportphänomene in der Gasphasenpolymerisation ist die Alternanz der Polymere um 9 % geringer und ein kleinerer χ -Parameter weist auf eine statistischere Verteilung der Monomere hin.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit das Polymerisationsverhalten des pentalenstrukturierten *ansa*-Metallocens $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bezüglich der Gasphasenpolymerisation von Ethen untersucht. Die Doppelhenkel-Struktur der Brücke verleiht der Verbindung eine ausgesprochene thermische Stabilität. Bis zu einer Polymerisationstemperatur von 90 °C wird keine Deaktivierung des Katalysatorsystems beobachtet. Die in der Gasphase erreichten Aktivitäten liegen deutlich niedriger als in der homogenen Lösungspolymerisation (Faktor 80 bei 90 °C Polymerisationstemperatur). Dagegen ist bei den Produkten, die in der Gasphase hergestellt wurden, kaum ein Abfall der Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur zu verzeichnen. Die Schmelzpunkte der Polymere liegen wegen einer Verzweigungsdichte von $20 - 30 (1000 \text{ C})^{-1}$ bei etwa 125 °C und somit niedriger als die vom linearen PE.

Durch das Aufbringen von Metallocen/MAO-Systemen auf planare Oberflächen von Silicium-Wafern werden Metallocen/MAO/SiO₂/Si(110)-Modellkatalysatoren erhalten, mit denen in der Gasphase Ethen- und Propen-Homopolymerisationen durchgeführt wurden. Mit Hilfe mikroskopischer und spektroskopischer Methoden kann der Imprägnierungsprozess nachvollzogen und die Morphologie dieser nativen Polyolefine betrachtet werden. Durch ein Vergleich mit anderen Polymerisations-Modellkatalysatoren kann angenommen werden, dass das Metallocen auf dem Träger weder vollständig chemisch verankert noch schwach physisorbiert ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Halbsandwich-Verbindungen des Typs $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ als Katalysatoren für die Polymerisation von 1,3-Butadien verwendet. Zunächst wurde der Effekt der Heterogenisierung des Katalysators in der Slurry-Polymerisation evaluiert, in der sich eine Triisobutylaluminium-Konzentration von $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ als optimal erweist. Während die Mikrostruktur und die Glasübergangstemperatur der Polymere unabhängig vom Polymerisationsverfahren sind, wurden in dem heterogenen Prozess Produkte erhalten, deren Molmassen um den Faktor 1.5 – 4 kleiner als die aus dem homogenen Verfahren liegen. Eine Abschätzung des Einflusses der Trägerung auf die Aktivität der Polymerisation wird durch die unterschiedlichen kinetischen Verläufe der Verfahren erschwert. Die Aktivitäten liegen aber in einer ähnlichen Größenordnung. In Hexan als Lösungsmittel anstelle von Toluol werden üblicherweise geringere Aktivitäten erzielt.

Weiterhin wurden mit dem homogenen Katalysatorsystem $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ Versuche zur Regulierung der Molmasse der Polybutadiene durchgeführt. Während sich die Molmasse der Polymere durch den Zusatz von 1,5-Cyclooctadien nur mäßig und unter starken

Aktivitätsverlust senken lässt (von 4 000 auf 1 900 kg·mol⁻¹ bei 125 mmol·l⁻¹ Cyclooctadien), eignet sich elementarer Wasserstoff hervorragend zur Regulierung der Molmasse, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Schon geringe Partialdrücke von 0.05 bar Wasserstoff reichen aus, um die Molmasse auf 10 % des ursprünglichen Wertes zu senken.

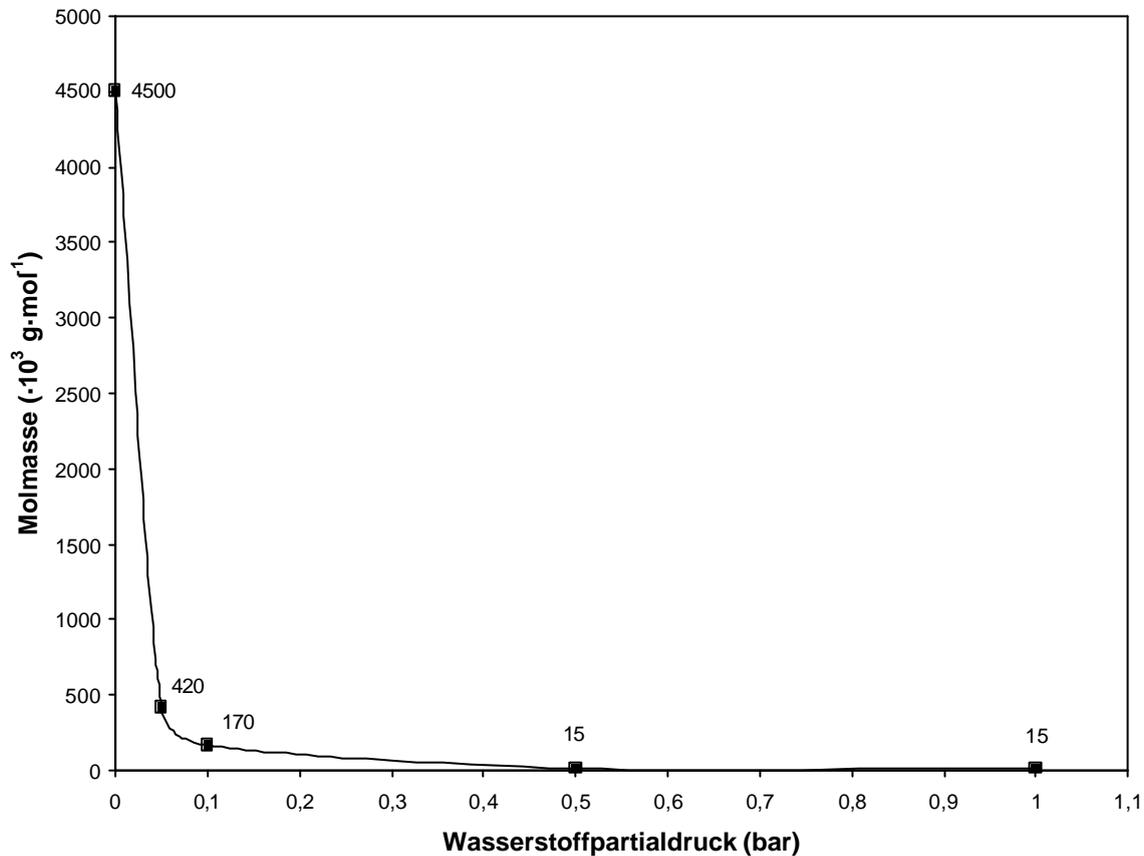


Abb. 2.3: Viskositätsmittel der Molmasse der mit 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ bei 30 °C hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck.

Vermutlich durch eine Generierung einer größeren Anzahl an aktiven Zentren, werden bei geringen Wasserstoffmengen auch höhere Aktivitäten beobachtet. In der Polymerisation ohne Wasserstoffzusatz liegt in der langlebigen „quasi-living“ Initiierungsperiode die Konzentration der aktiven Zentren bei 2 % bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge. Ferner wird die Turnover Frequenz der Monomerinsertion zu 83 s⁻¹ und die des Kettentransfers zu 5·10⁻⁴ s⁻¹ bestimmt.

Durch eine externe Vorreaktion der Verbindung 1,2,4-Me₃CpTiF₃ mit MAO können mehr aktive Zentren gebildet werden, so dass die Aktivitäten bis auf 12 000 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h) gesteigert werden können. Durch eine Verlängerung der Vorreaktionszeit von 5 auf 180 min ist eine weitere Steigerung der Polymerisationsaktivität möglich.

Summary

The performance of supported metallocene/MAO-catalysts in the syndiospecific polymerization of propene, in the homo- and copolymerization of ethene and propene, and in the polymerization of 1,3-butadiene is the object of this thesis. Emphasis of this investigation is to determine on which scale the polymer properties are influenced by the immobilization of the catalyst on an inorganic solid.

In the first part of this thesis C_2 -symmetric catalysts of the type $[(RPh)_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}Bu_2Flu)]ZrCl_2$ are investigated in the syndiospecific polymerization of propene under four sets of conditions: in toluene solution, bulk, toluene slurry, and gas phase. Generally, highly syndiotactic polypropene ($rrrr > 99\%$) with high molar masses ($M_n > 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and high melting temperatures (T_m up to $153\text{ }^\circ\text{C}$) are produced. The highest activities are obtained in the solution process ($11\,000 \text{ kg}_{PP}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{propene}/l)$), since physical and kinetic limitations such as diffusion and sorption occur, when the heterogeneous systems are applied. The determination of the activation energy in dependence on the polymerization process illustrates this. Comparisons between relevant polymer properties show that the polymerization performance is only slightly influenced by the support. The dependence of the molar mass of the produced polymers on the polymerization process is depicted in figure 2.1. In the homogeneous solution and in the heterogeneous slurry process polymers with similar molar masses are obtained. The microstructure and melting temperatures are affected in the same way by the monomer concentration as the molar mass of the polymers.

Furthermore, the morphology of the obtained polypropenes is investigated. Polymerization in liquid propene results in a high bulk density, whereas applying the supported metallocene in a gas phase process a good replication of the original catalyst morphology is observed.

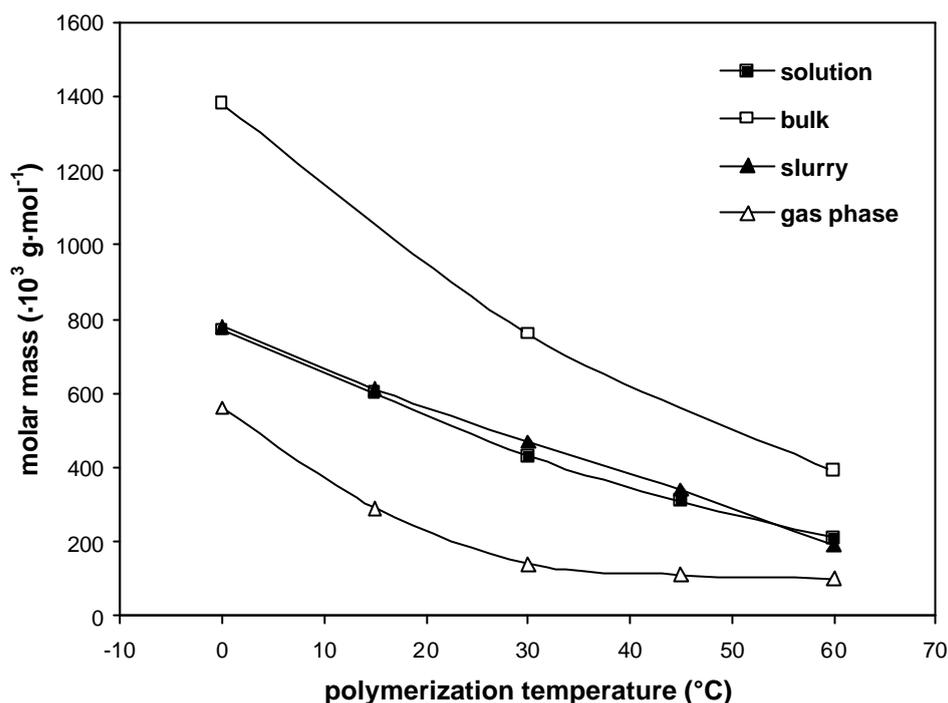


Fig. 2.1: Polymerization of propene with $[(4\text{-MePh})_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Dependence of molar masses (M_h) on polymerization temperature and process.

The second part of this thesis encloses the copolymerization of ethene and propene under different processes. Again the highest activities are obtained with the homogeneous catalyst ($94\,700 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ at 8 mol% propene in the polymer), whereas the activity decreases by a factor of 2 when the metallocene is supported (slurry polymerization). In gas phase polymerizations the observed activities are about 20 times lower than in solution. In all polymerization processes a comonomer effect is observed. The molar masses of the produced polymers are mainly influenced by the monomer concentration and not by the support. Technical relevant EPM elastomers with molar masses higher than $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ can be produced in all processes.

Considering the local monomer concentration at the active sites, the corrected incorporation behavior of the supported catalyst in gas phase polymerizations is compared to those of the solution and slurry processes (fig. 2.2). In gas phase polymerizations the incorporation of propene is enhanced. Any influence of the support can be excluded by comparing the solution and slurry process.

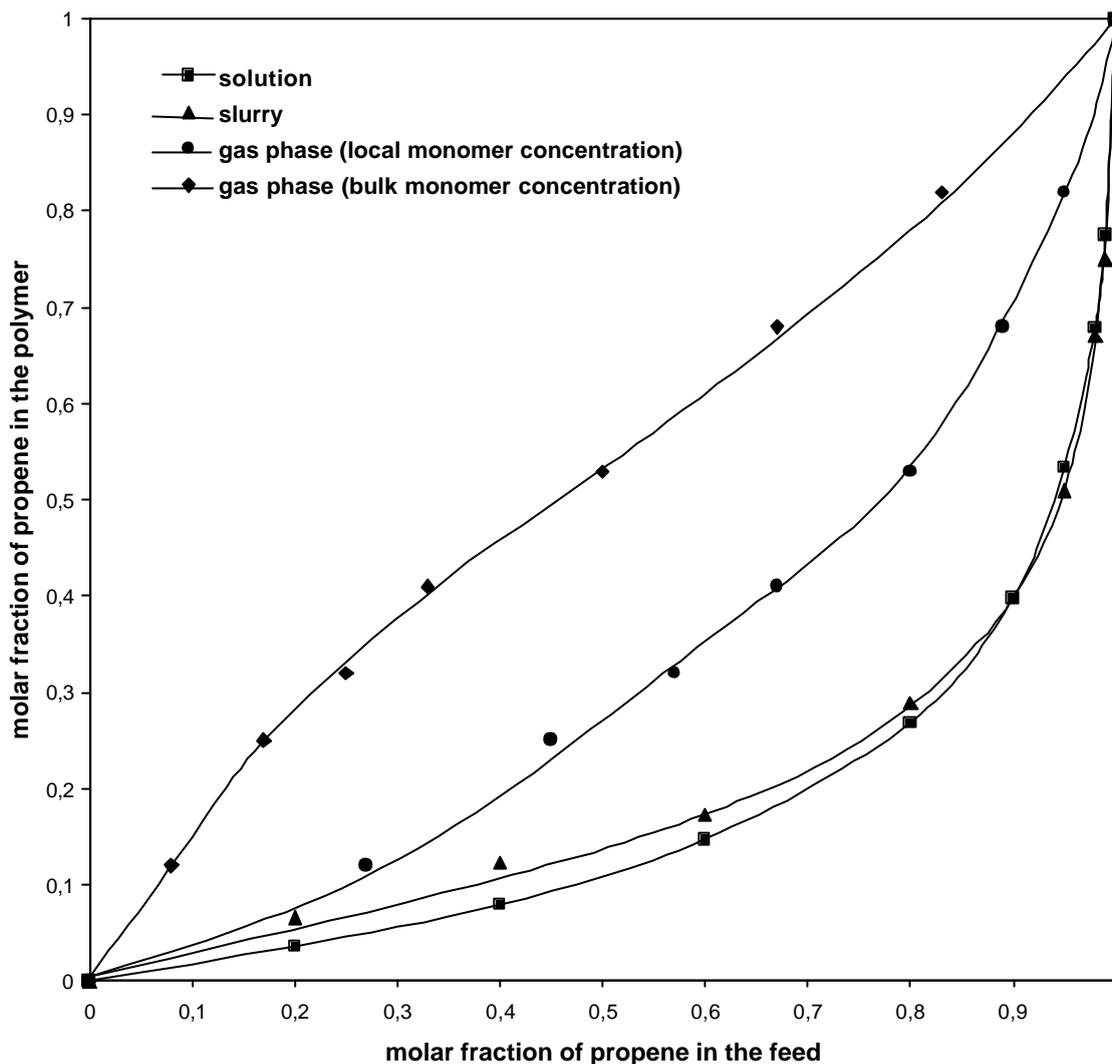


Fig. 2.2: *Dependence of the incorporation rate of propene on the polymerization process in the copolymerisation of ethene and propene at 30 °C.*

The intramolecular distribution of the comonomers can be modelled by a second order Markovian statistic in case of solution and slurry polymerizations. The reactivity ratios are in the same range under both conditions. In contrast to this, the triad distribution of the polymers produced in gas phase polymerizations can not be described by a first order Markovian model nor a second order Markovian model. Due to mass transport limitations the comonomers are distributed less alternately but rather statistically in gas phase process.

Moreover, gas phase polymerizations of ethene with the pentalenyl bridged *ansa*-metallocene $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ are investigated in this thesis. Because of the bridge the catalyst system is remarkable thermostable and a deactivation of the metallocene on the support can be suppressed even at a polymerization temperature of 90 °C. Compared to the non-supported

catalyst, the application of the heterogeneized system in a gas phase process leads to a decrease of the activities by factor 80. Furthermore, the molar masses of the polyethenes produced in gas phase only slightly decrease with increasing polymerization temperature. Due to a degree of branching of 20 – 30 per 1 000 C the obtained melting temperatures are 10 °C lower than those of linear polyethene.

In order to obtain more detailed information about supported metallocene/MAO catalysts, two catalysts are supported onto flat silicon wafers by spincoating impregnation. These model catalysts are characterized by SEM and EDX showing a film of the metallocene catalyst dispersed inside the methylaluminoxane matrix as well as regions of a localized increased concentration of the catalyst. Applying these model catalysts in a gas phase polymerization reactor results in rather homogeneous films of polyethene and polypropene, respectively. In addition crater-like and spherical polymer structures can be observed probably formed by inhomogeneous catalyst distribution. In comparison with other olefin polymerization catalysts metallocenes are supposed to be neither truly anchored on the surface nor weakly physisorbed on the support.

The last part of the thesis examines the polymerization of 1,3-butadiene with halfsandwich-titanium compounds such as $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$. The effect of immobilization of the catalyst in slurry polymerizations is evaluated. A triisobutylaluminum concentration of $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ has turned out to be optimal. The microstructure and glass transition temperatures of the obtained polymers are not affected by the polymerization process, whereas the molar masses are 1.5 – 4 times lower when the supported catalyst is applied. The influence of the process on the activity can hardly be estimated since the activation conditions and therefore the kinetics are different in solution and slurry processes. Basically the activities are in the same order of magnitude. Polymerizing in hexane as solvent usually leads to lower activities.

Furthermore, the control of the molar mass in the homogeneous polymerization with $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ is investigated. Using 1,5-cyclooctadiene as chain transfer agent results in a decrease of the obtained molar masses from 4 000 to 1 900 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($125 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ cyclooctadiene). However, also the polymerization activity is decreased. Compared to 1,5-cyclooctadiene, hydrogen is an excellent suitable chain transfer agent in the polymerization of 1,3-butadiene as shown in figure 2.3. Even a small partial pressure of 0.05 bar hydrogen is sufficient for decreasing the molar mass of the polymers to 10 % of the initial value.

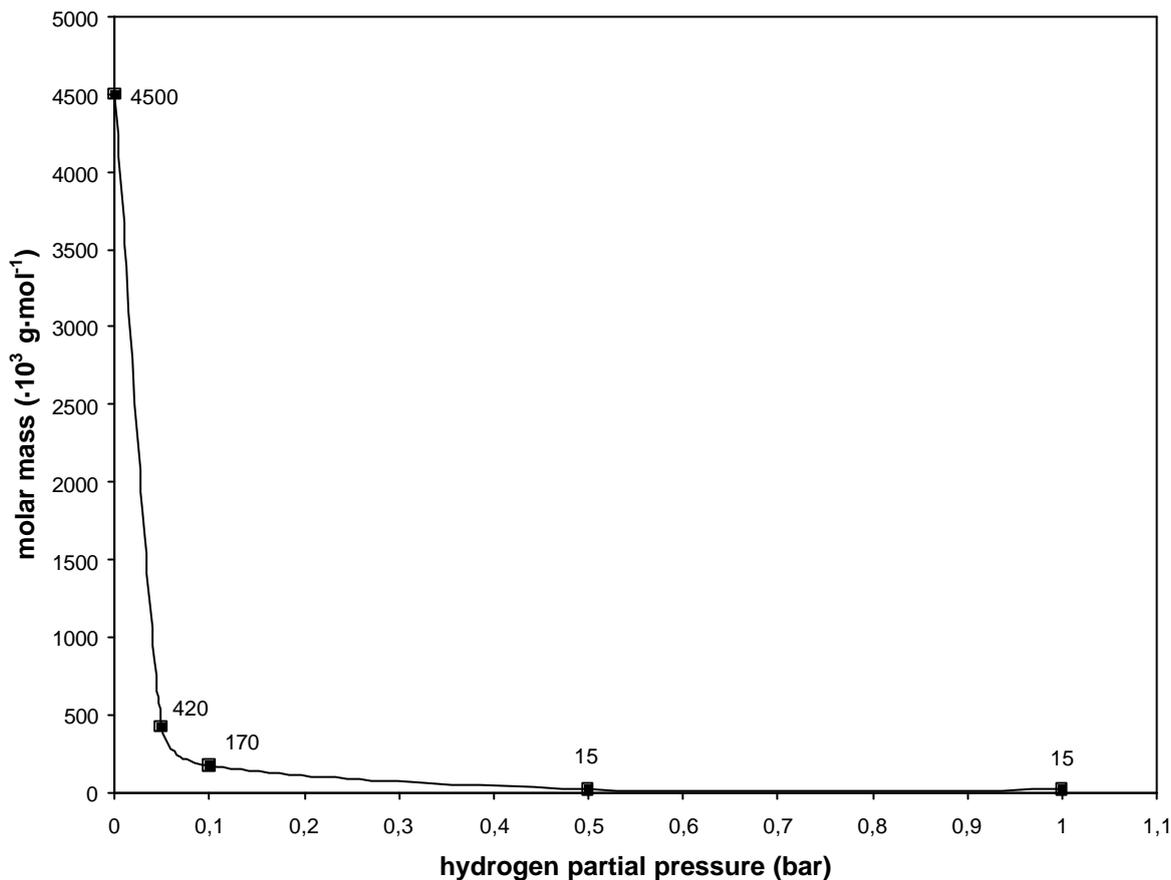


Fig. 2.3: Polymerization of 1,3-butadiene with 1,2,4- $\text{Me}_3\text{CpTiCl}_3$ at 30 °C. Dependence of molar masses (M_h) on hydrogen partial pressure.

Probably due to formation of a greater number of active sites, an increased activity is obtained at small hydrogen amounts. A long lasting “*quasi-living*” initial period is observed in polymerizations without hydrogen. The concentration of active sites is 2 % corresponding to the starting catalyst amount. In addition the turnover frequency of monomer insertion and chain transfer are estimated at 83 s^{-1} and $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively.

By an external preactivation of 1,2,4- $\text{Me}_3\text{CpTiF}_3$ with MAO a greater number of active sites is generated, whereby the activity increases up to $12\,000 \text{ kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{T}_i}\cdot\text{h})$. Further rises of polymerization activities are possible by extension of the preactivation time.

3 EINLEITUNG

Die Insertion von Olefinen in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung ist eine der wichtigsten Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung.^{1,2} Hierbei wird der ungesättigte Reaktionspartner nach vorhergehender π -Komplexierung in *cis*-Position zu einer Alkylgruppe über einen Metallacyclobutan-Übergangszustand in die bestehende Metall-Kohlenstoff-Bindung der katalytisch aktiven Spezies eingefügt. Die wiederholte Insertion eines ungesättigten Substrats in die Metall-Kohlenstoff-Bindung führt zum Kettenwachstum und damit zum Aufbau oligomerer oder polymerer Strukturen.

Ungefähr die Hälfte der 214 Millionen Tonnen industriell hergestellter Polymere im Jahr 2001 entfielen auf die Klasse der Polyolefine.³ Die halogenfreien Polyolefine wie Polyethen (PE) und Polypropen (PP) sind ökologisch und ökonomisch attraktiv, da sie energiesparend aus petrochemischen Ausgangsmaterialien hergestellt und verarbeitet werden können. Als Kohlenwasserstoffe erhalten sie den Energieinhalt des Erdöls und sind leicht zu recyceln.⁴ Thermischer Abbau führt zu synthetischen Ölen und Methangas ohne Feststoffrückstand.⁵ Polyolefine erfüllen somit die Anforderungen einer nachhaltigen Entwicklung. So beschäftigt sich die Forschung auch über 40 Jahre nach der ersten metallkatalysierten Polymerisation von Ethen und α -Olefinen mit Fragen bezüglich des Katalysatordesigns, des Reaktionsmechanismus sowie der Polymerreaktions- und Verarbeitungstechnologie, um neue Kunststoffe mit einem neuartigen Eigenschaftsprofil herzustellen.⁶

3.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren

Rund 30 Jahre nach Staudingers Einführung des Begriffes der Makromoleküle als durch kovalente Verknüpfung von Monomereinheiten entstehende hochmolekulare Strukturen, wurde die effektive organometallkatalysierte Polymerisationsreaktion erstmals angewandt. 1953 war es zuerst Karl Ziegler bei Untersuchungen zu Aufbaureaktionen⁷ am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim mit dem System Titan-tetrachlorid/Triethylaluminium gelungen, bei Normaldruck und Raumtemperatur Ethen zu einem linearen unverzweigten Polymer zu verknüpfen.^{8,9} Im Unterschied zu dem bis dahin bekannten, verzweigten, radikalisch synthetisierten Hochdruckpolyethen^{10,11} (Low Density Polyethene = LDPE) weist das von Ziegler hergestellte Polyethen kaum Kurz- noch Langkettenverzweigungen auf. Es besitzt eine höhere Kristallinität, einen höheren

Schmelzpunkt und eine höhere Dichte. Aus diesem Grunde wird es auch als High Density Polyethene (HDPE) bezeichnet.

Zur gleichen Zeit und unabhängig davon wurden weitere Katalysatoren zur Niederdruckpolymerisation von Ethen entwickelt. Größere technische Bedeutung erlangte das von Banks und Hogan bei der Phillips Petroleum Company entwickelte System CrO_3 auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹² Heutzutage wird weltweit rund ein Drittel der Produktion an HDPE mit diesem System erreicht. Die Produkte weisen eine noch geringere Verzweigungsdichte auf als das mit Ziegler-Katalysatoren hergestellte HDPE und sind gut zu verarbeiten. Dagegen hat das von Standard Oil verwendete, auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerte Mo_2O_3 ¹³ kaum noch eine wirtschaftliche Bedeutung.

Wenige Monate nach Ziegler gelang Giulio Natta am Polytechnischen Institut in Mailand die Homopolymerisation von Propen und höheren α -Olefinen wie z.B. Styrol mit Hilfe des Ziegler Katalysators,^{14,15,16,17} wobei im Falle des Polypropens ein kristallines und ein wachsartiges Produkt gebildet wurde. Natta erkannte, dass es sich dabei um Diastereoisomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften handelte.¹⁸ Prinzipiell lassen sich bei Poly- α -olefinen vier Arten von Kettenstrukturen (Taktizitäten) beschreiben,¹⁹ die in Abbildung 3.1 dargestellt sind und sich durch die absolute Konfiguration jedes zweiten Kohlenstoffatoms der Kette unterscheiden. Die unterschiedlichen Primärstrukturen (d.h. räumliche Anordnungen der Alkylgruppe entlang der Kette) bestimmen Sekundär- (räumliche Molekülstruktur durch innere Wechselwirkungen) und Tertiärstruktur (übergeordnete räumliche Anordnung mehrerer Ketten), die wiederum für die makroskopischen Eigenschaften des Polymers maßgebend sind.¹⁹

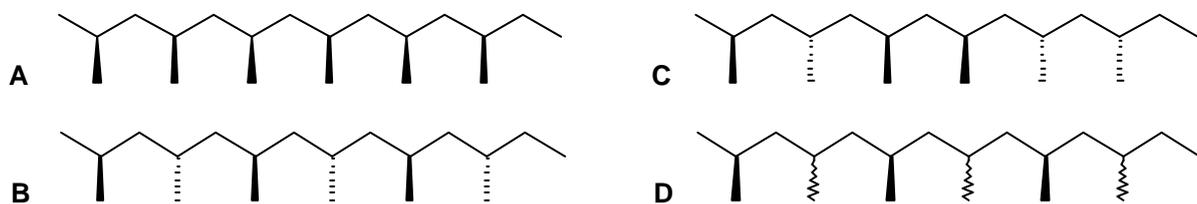


Abb. 3.1: Mikrostrukturen von Poly- α -olefinen: isotaktisch (A), syndiotaktisch (B), ataktisch (C), hemiisotaktisch (D).

3.1.1 Heterogene Ziegler-Natta-Katalyse

Die Verfahren zur Herstellung von HDPE und PP wurden bald nach den Entdeckungen von Ziegler und Natta zur Prozessreife entwickelt.²⁰ Im Mittelpunkt der Entwicklung stand die Erhöhung der Aktivität und der Isotaxie des PP, da es zunächst für die Produkteigenschaften nötig war, die ataktischen Anteile abzutrennen. Eine beachtliche Verbesserung stellte die Verwendung des Systems $\delta\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ dar, welches durch Reduktion von TiCl_4 mit Wasserstoff^{21,22,23} oder Aluminiumpulver²⁴ entstand.

Die heute in der Technik verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen meistens aus auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid. Aktiviert wird der Katalysator mit einer Organoaluminiumkomponente wie Triethylaluminium.²⁵ Die Oberflächenstruktur des als Trägermaterial dienenden Festkörpers übt einen bedeutenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Systems aus. Aufgrund der heterogenen Oberfläche besitzt der Katalysator strukturell verschiedene katalytische Zentren und erzeugt Polymere sehr unterschiedlicher Kettenlänge, welches durch eine breite Molmassenverteilung belegt wird.¹⁹ Der Zusatz von externen Lewis-Basen wie Estern, Aminen und Ketonen konnte die Isotaxie nochmals steigern, da ataktisch arbeitende Zentren blockiert bzw. in isospezifisch arbeitende umgewandelt werden.^{19,26} Des Weiteren wird die Deagglomeration der Katalysatorkörner begünstigt und damit die Aktivität verbessert. Auf eine Extraktion der ataktischen Anteile aus dem Polymer konnte somit verzichtet werden.

Die sog. 5. Generation der Ziegler-Natta-Katalysatoren ermöglicht durch Zusatz von 1,3-Diethern, die so stark an das Titan koordinieren, dass die Donoren nicht mehr von der Oberfläche diffundieren und somit weitere externe Donoren überflüssig machen, die Produktion von hochisotaktischen PP (99,5 % Isotaxie) mit sehr hohen Aktivitäten ($160 \text{ kg}_{\text{PP}}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$), relativ enger Molmassenverteilung, hoher Kristallinität und hoher Steifigkeit.²⁷ Dagegen stehen durch den Zusatz von Succinaten Systeme zur Verfügung, die eine äußerst breite Molmassenverteilung bewirken, die mit den herkömmlichen Katalysatoren in einem einstufigen Prozess nicht erreicht wird. Diese Polymere eignen sich somit hervorragend für Film- und Spritzgussanwendungen.²⁷

3.1.2 Homogene Ziegler-Natta-Katalyse

Um die Funktionsweise der Heterogenkatalysatoren besser zu verstehen, wurden schon früh in organischen Lösungsmitteln lösliche Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenen mit Zentralatomen der vierten Gruppe beschrieben. Natta und Breslow setzten bereits 1957 das gewinkelte Metallocen Dichlorobis(cyclopentadienyl)titan mit Et_2AlCl als Cokatalysator zur Polymerisation von Ethen ein.^{28,29} Diese Verbindungen boten als homogene Katalysatoren den Vorteil, Polymerisationen an einheitlichen Katalysatorzentren (*single-site* Katalysatoren) untersuchen zu können. Allerdings waren sie den heterogenen Katalysatorsystemen bezüglich der Aktivität unterlegen und katalysierten ausschließlich die Polymerisation von Ethen.

Das industrielle Interesse an homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren stieg durch eine Entdeckung von Sinn und Kaminsky an der Universität Hamburg.³⁰ Durch die Verwendung des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO), einem Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium an gekühlten Eisflächen³¹ oder mit kristallwasserhaltigen Salzen³², konnte die Aktivität der Metallocensysteme derart gesteigert werden, dass sie die heterogenen Systeme um ein Mehrfaches übertrafen, und somit in den folgenden Jahren zum festen Bestandteil industrieller Polyolefinforschung wurden. Die komplexe Struktur des Methylaluminoxans ist immer noch nicht vollständig geklärt. Es liegt in toluolischer Lösung wahrscheinlich in Ring-, Ketten- und Käfigstruktur mit $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]_n$ -Einheiten ($n = 8-20$) vor (s. Abbildung 3.2).³³

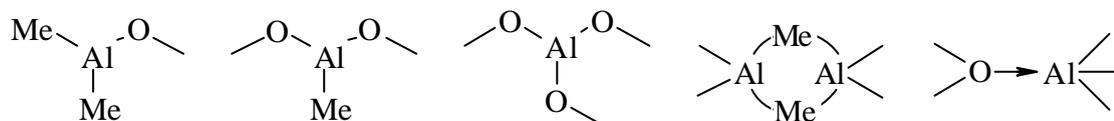


Abb. 3.2: Mögliche Strukturelemente des Methylaluminoxans

Anfang der achtziger Jahre gelang es Brintzinger stereorigide, chirale *ansa*-Metallocene zu synthetisieren, bei denen die beiden η^5 -Liganden durch eine Kohlenstoffbrücke verbunden sind.³⁴ Brintzinger und Kaminsky³⁵ konnten erstmals unter Verwendung C_2 -symmetrischer Metallocene in Kombination mit MAO isotaktisches Polypropen herstellen, nachdem Ewen³⁶ vorher mit dem asymmetrischen Metallocen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})_2$ bei tiefen Temperaturen iPP darstellte. Das 1988 von Ewen und Razavi hergestellte C_S -symmetrische Metallocen

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ polymerisiert Propen syndiotaktisch.³⁷ Dagegen produzieren achirale Metallocene bei Raumtemperatur ataktisches Polypropen.

Es zeigte sich, dass der stereoreguläre Aufbau der Polymerkette bei Verwendung prochiraler Monomere durch die Symmetrie des Katalysators bestimmt wird (*enatiomorphic site control*).^{38,39} Ist die aktive Spezies chiral, so können zwei diastereomere Metallocen-Olefin-Komplexe im Übergangszustand durchlaufen werden. Da eine Orientierung aus sterischen Gründen bevorzugt sein sollte, haben diese Diastereomere einen unterschiedlichen Energieinhalt. Gingen Ewen und Razavi bei der syndiospezifischen Polymerisation von Propen mit C_S -symmetrischen Katalysatoren noch von einer direkten Wechselwirkung zwischen Monomer und Ligand aus, konnten Corradini *et al.* auf Basis von Kraftfeldrechnungen zeigen, dass die indirekte Stereokontrolle durch starke nichtbindende Wechselwirkungen der wachsenden Polymerkette mit der Fluorenyl-Gruppe des Liganden maßgeblich für das Auftreten der Stereoselektivität ist.⁴⁰ Eine zusammenfassende Darstellung der Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der Polymerisation prochiraler Monomere mit chiralen Katalysatoren findet sich in einer Übersicht von Brintzinger *et al.*⁴¹

Bei der Polymerisation von α -Olefinen mit achiralen Katalysatoren werden bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur ataktische Polymere erhalten, während bei tiefen Temperaturen durch Kontrolle der zuletzt insertierten Monomereinheit iso- oder syndiospezifische Polymerisationen ablaufen können (*chain end control*).

Der Reaktionsmechanismus der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse und die Struktur der aktiven Spezies sind trotz vielfältiger Untersuchungen bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die polymerisationsaktive Spezies von Metallocenkatalysatoren ein Lewis-saures 14-Elektronen-Alkylkation des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).^{42,43} Der Cokatalysator muss also zunächst das Metallocendichlorid zweifach methylieren ($[\text{Cp}_2\text{MCl}_2] \rightarrow [\text{Cp}_2\text{MMe}_2]$) und anschließend eine anionische Methylgruppe als starke Lewis-Säure abstrahieren ($[\text{Cp}_2\text{MMe}_2] \rightarrow [\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$).⁴⁴ Der entstehende kationische Metallocenkomplex ist elektronisch ungesättigt und somit hochreaktiv. Er wird durch das sterisch anspruchsvolle MAO-Anion stabilisiert, wobei zwischen beiden nur schwache Koordinationskräfte wirken.⁴⁵ Wahrscheinlich liegt ein Gleichgewicht aus Kontaktionenpaar und getrenntem Ionenpaar vor.⁴⁶ MAO dient als Lewis-Säure ebenfalls zum Abfangen von Katalysatorgiften (*scavenger effect*).⁴⁷ Die Untersuchung der Polymerisationseigenschaften von MAO-freien kationischen Alkylkomplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+[\text{BPh}_4]^-$ untermauern diese

Vorstellungen.⁴⁸ Eine Übersicht über den aktuellen Stand der für die Olefinpolymerisation einsetzbaren Cokatalysatoren wird von Chen und Marks gegeben.⁴⁹

Der Kettenaufbau erfolgt in Analogie zu den heterogenen Ziegler-Natta-Systemen wahrscheinlich nach dem von Cossée und Arlman vorgeschlagenen Mechanismus.⁵⁰ Patat und Sinn dagegen diskutierten bimetallische aktive Zentren.⁵¹ Es ist aber allgemein akzeptiert, dass an dem Metallzentrum, das das π -koordinierte Olefin und die wachsende Polymerkette als *cis*-ständige Liganden trägt, das π -koordinierte Olefin über einen viergliedrigen cyclischen Übergangszustand in die Metall-Kohlenstoff-Bindung inseriert wird (s. Abbildung 3.3). Diese 1,2-Insertion verläuft bei α -Olefinen überwiegend regioselektiv, d.h. die wachsende Polymerkette addiert an C2 und das Metall an C1.

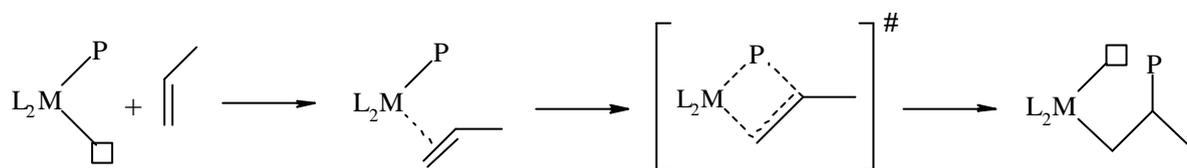


Abb. 3.3: Mechanismus der Olefinpolymerisation nach Cossée und Arlman

Für die Olefininsertion sind bezüglich der Position der Polymerkette drei unterschiedliche Möglichkeiten denkbar: die Polymerkette wandert bei jeder Insertion (*alternating mechanism*), es kommt zwischen zwei Insertionen zu einer Isomerisierung (*site isomerisation*) oder die Polymerkette befindet sich nach jeder Insertion auf der selben Seite, d.h. die absolute Konfiguration am Katalysatorzentrum bleibt nach jeder Insertion erhalten (*retention mechanism*). Ausgehend von der gebildeten Mikrostruktur der Polymere wird für die verschiedenen Metallocenkatalysatoren jeweils einer dieser drei Mechanismen postuliert.

Eine Übersicht über die möglichen Übertragungs- und Kettenabbruchreaktionen gibt Abbildung 3.4.⁵² Der Kettenabbruch kann durch Übertragung eines β -ständigen Wasserstoffatoms (β -Hydrid-Eliminierung) auf das Metallzentrum unter Ausbildung einer weiterhin aktiven Metallhydridspezies und eines endständigen Olefins (**A**), β -Methyl-Eliminierung (**B**), Alkyltransfer auf das Aluminium (**C**) oder auf das Monomer (**D**) erfolgen. Weiterhin kann die externe Zugabe von Wasserstoff zu einem Kettentransfer führen (**E**).

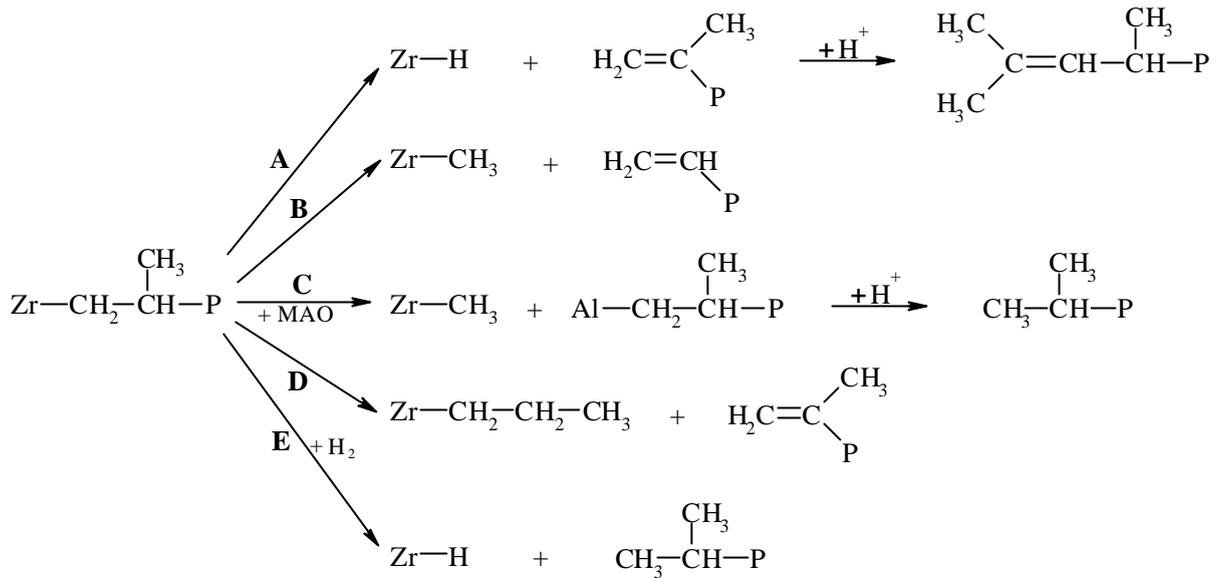


Abb. 3.4: Übertragungsmechanismen bei der Olefinpolymerisation

3.2 Metallocen/MAO-Trägerkatalysatoren

Um die oben genannten Vorteile der homogenen Metallocen/MAO-Katalysatoren (maßgeschneiderte Polymere mit hohen Aktivitäten an einheitlichen Zentren) auch für breite industrielle Anwendungen bequem nutzen zu können, besteht die Möglichkeit, die Metallocene auf inerten Trägern wie Metallen^{53,54}, MgCl_2 ⁵⁵, Al_2O_3 ⁵⁶, SiO_2 ^{57,58,59,60} oder sogar Polymeren^{61,62,63,64,65} zu fixieren. Somit wird eine lange Lebensdauer⁶⁶ und eine Kontrolle der Produktmorphologie (Replikation) erreicht.⁶⁷ Des Weiteren wird durch die Heterogenisierung die Polymerisation in bereits bestehenden Anlagen möglich (*drop-in technology*).^{68,69} *Reactor-fouling* (die Anlagerung von Polymer an der Reaktorwand) kann vermieden werden.^{70,71} Außerdem bietet sich der Vorteil, dass durch die Heterogenisierung ein im Vergleich zu homogenen Systemen um zwei Größenordnungen niedrigeres Al:Zr-Verhältnis benötigt wird, um maximale Aktivitäten zu erreichen.⁷²

Amorphes Silicagel stellt ein hervorragend geeignetes Trägermaterial für Metallocen/MAO-Katalysatoren dar, weil es eine große, bekannte Oberfläche und definierte Morphologie besitzt, gute mechanische Eigenschaften hat und unter Reaktions- und Produktionsbedingungen stabil und inert ist.⁷³

Neben dem Träger an sich spielt auch die Trägerungsmethode für die Polymerisation eine große Rolle. Für die Trägerung des Katalysatorsystems bestehen mehrere Möglichkeiten.^{74,75,76} Grundsätzlich wird zwischen der Trägerung des Metallocens und anschließender Aktivierung mit einem löslichen Cokatalysator oder der Trägerung des Cokatalysators gefolgt von der Zugabe des gelösten Metallocens unterschieden.

Bei der kovalenten Anbindung des Metallocens an den Träger spricht man auch von der direkten Immobilisierung des Metallocens auf dem Träger.⁷⁷ Die Fixierung des Metallocens kann entweder durch *in situ* Synthese des Metallocens auf dem Träger^{78,79,80} bzw. durch eine Anbindung über eine funktionelle Gruppe am Liganden^{81,82,83} (meist über Alkoxy- oder Chlorsilan-Funktionalitäten in der Brücke) oder Absorption des gelösten Metallocens auf Silica bei erhöhter Temperatur^{84,85} erfolgen. Während bei der letzten Variante das Metallocen durch Hydroxylgruppen der Silica-Oberfläche teilweise zerstört wird,^{86,87} ist der synthetische Aufwand für die ersten beiden Varianten nicht unerheblich. Zudem unterscheiden sich die durch direkt geträgerte Metallocene hergestellten Polymere deutlich in ihren Eigenschaften von den in der homogenen Katalyse dargestellten.⁸⁸

Die zweite Methode zur Immobilisierung stellt die indirekte Heterogenisierung dar, die erstmals von Kaminsky publiziert^{89,90} wurde und zur Zeit die populärste Methode ist. Hierbei wird der Träger in einem ersten Schritt mit dem Cokatalysator imprägniert. Es folgt die Umsetzung mit dem Metallocendichlorid.^{56,59,66,67,68,91,92,93,94} Die Imprägnierung des Cokatalysators findet meist in Suspension statt. Als Alternative zu Suspensionsprozessen entwickelte Witco eine Technik, mit der die Imprägnierung in einem Wirbelschichtreaktor in der Gasphase möglich ist. Durch die kontrollierte Zugabe von Trimethylaluminium und Wasser in den verschiedenen Reaktorzonen wird eine kontrolliert inhomogene Verteilung des MAO auf dem Träger möglich (MAO bedeckt als dünne Schicht die äußere Oberfläche und verstopft die Poren, so dass innere Hohlräume unbedeckt bleiben).^{95,96}

Abbildung 3.5 gibt die Bildung der indirekt geträgerten Metallocen-Katalysatoren wieder. Nach der Ausbildung von stabilen Si-O-Al- Bindungen im ersten Schritt, wird durch Reaktion mit MAO an der Oberfläche die kationische Zirkonocen-Methyl-Spezies gebildet.⁷⁶ Zwischen dem Träger und der aktiven Spezies herrschen vermutlich ionische Wechselwirkungen. Das Metallkation wird wie in der homogenen Katalyse durch einen multi-koordinierenden Kronen-Alumoxan-Komplex stabilisiert. Die mit Hilfe der indirekten Fixierung entstehenden

Polymere weisen ähnliche Eigenschaften wie die homogen dargestellten auf.^{52,68} In einer Variante wird der imprägnierte Träger mit einem bereits alkylierten Metallocen umgesetzt.⁹⁷

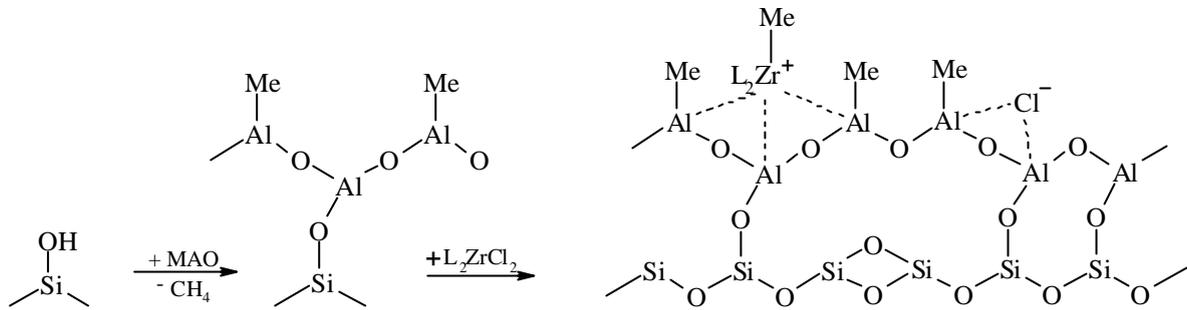


Abb. 3.5: Bildung des immobilisierten Metallocenkatalysators (indirekte Trägerung)

Ein weiteres Heterogenisierungskonzept entwickelte Alt, bei dem ω -Alkenylsubstituenten im Ligandengerüst des Metallocens die Copolymerisation des Katalysators mit dem Monomeren ermöglichen, wobei durch Selbstimmobilisierung heterogene Katalysatoren entstehen.^{98,99,100}

4 AUFGABENSTELLUNG

Um die Vorteile der aktiven, stereospezifischen Metallocene mit denen der heterogenen Katalysatoren wie die einfache Prozessführung und Kontrolle der Produktmorphologie zu vereinigen, ist in dieser Arbeit das Verhalten von geträgerten Metallocenkatalysatoren bezüglich der syndiospezifischen Polymerisation von Propen und der Ethen/Propen-Copolymerisation zu untersuchen. Dabei soll der Schwerpunkt auf dem Vergleich der Polymereigenschaften liegen, die aus den homogenen und heterogenen Polymerisationsprozessen resultieren, um so den Einfluss der Trägerung abzuschätzen. Die auf einen mit dem Cokatalysator MAO imprägnierten SiO_2 -Träger fixierten Metallocene sollen sowohl in Gasphasen- als auch in Slurry-Polymerisationen eingesetzt werden.

Ferner ist dabei die Darstellung von Polymeren mit technisch relevanten Eigenschaften wünschenswert. Dies bedeutet im Falle des sPP besonders, dass neben einer Kontrolle der Polymorphologie möglichst hohe Syndiotaxien erreicht werden sollen. Bei der Ethen/Propen-Copolymerisation sollen Polymere hergestellt werden, die bei einer Einbaurrate an Propen von $x_P = 0.15 - 0.30$ Molmassen über $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Glasübergangstemperaturen um $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen.

In einem weiteren Teil der Arbeit sind Informationen über die Gasphasenpolymerisation von Ethen mit heterogenisierten, pentalenstrukturierten *ansa*-Metallocenen zu gewinnen, wobei die thermische Stabilität des Katalysatorsystems im Vordergrund stehen soll.

Weiterhin sollen im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Dutch Polymer Institute Metallocen/MAO/ SiO_2 / $\text{Si}(100)$ -Modellkatalysatoren präpariert werden, die zur Gasphasenpolymerisation von Ethen und Propen eingesetzt werden sollen. Die auf der definierten Trägeroberfläche entstehende Polymorphologie ist dabei zu untersuchen und in Zusammenhang zur Katalysatordispersion zu stellen.

Im letzten Teil der Arbeit sind im Rahmen eines Projektes mit der Bayer AG zunächst geeignete Bedingungen für die Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien mit geträgerten Halbsandwich/MAO-Katalysatoren zu finden. Ein Vergleich des Polymerisationsverhaltens mit dem homogenen System soll vorgenommen werden. Des weiteren ist der Einfluss des Lösungsmittels Hexan anstelle von Toluol auf die Polymerisation zu bestimmen.

Ferner soll in der homogenen Polymerisation von 1,3-Butadien die Regulierung der Molmasse untersucht werden. Für eine gute Verarbeitung des Elastomers sind Molmassen in einem Bereich von 200 bis 1 000 kg·mol⁻¹ erwünscht. Als Kettentransfermittel sind Wasserstoff sowie 1,5-Cyclooctadien einzusetzen. Wünschenswert ist weiterhin auch eine Erhöhung der Umsätze in den Polymerisationen, um so auch im Labormaßstab für mechanische Untersuchungen an den Produkten genügend hohe Polymermengen zu erhalten.

5 SYNDIOSPEZIFISCHE POLYMERISATION VON PROPEN

Syndiotaktisches Polypropen wurde erstmals von Natta *et al.* durch Extraktion aus Mischungen mit anderen Polypropen-Stereoisomeren gewonnen.¹⁰¹ Später, 1962, führten Zambelli und Natta einen heterogenen, auf Vanadium basierenden Katalysator ein, der in geringen Ausbeuten bei -78 °C partiell syndiotaktisches Polypropen produzierte.^{102,103} Mit diesem System wird Propen regioselektiv 2,1-insertiert und ein *chain end* Mechanismus bestimmt die Syndiospezifität der Monomerinsertion. Der Durchbruch gelang jedoch erst 1988 durch Ewen und Razavi mit der Entwicklung C_5 -symmetrischer Metallocen-Katalysatoren des Typs $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, die hoch aktiv bezüglich der syndiospezifischen Polymerisation von Propen sind und bei denen die Stereokontrolle durch einen *enantiomorphic site control* Mechanismus gewährleistet wird.¹⁰⁴ Zahlreiche Modifikationen des ursprünglichen Ligandengerüsts sind in der Literatur bisher erschienen.¹⁰⁵ Durch Variation der Brücke (z.B. Ph_2C) können höhermolekulare Polymere gewonnen werden.¹⁰⁶ Dagegen kann die Syndiotaktizität durch Expansion des Fluorenyl-Liganden vergrößert werden.¹⁰⁷ Theoretische Studien von Corradini und Cavallo¹⁰⁸ sowie von Arndt-Rosenau¹⁰⁹ sagen dabei einen positiven Effekt einer Substitution des Fluorenyl-Liganden in 2 und 7 Position bezüglich der Stereoselektivität hervor. Die Verbindung $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurde erstmals von Shiomura¹¹⁰, später auch von Alt¹¹¹ synthetisiert, bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens aber nur in der Masse-Polymerisation von Propen untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Darstellung syndiotaktischen Polypropens durch Einsatz der in Abbildung 5.1 aufgeführten C_5 -symmetrischen Metallocen-Katalysatoren **1** – **4**. Die Variation der Ph_2C -Brücke in diesen Verbindungen erlaubt eine Abschätzung des Einflusses der Brückenstruktur auf das Polymerisationsverhalten dieses Katalysatortyps.

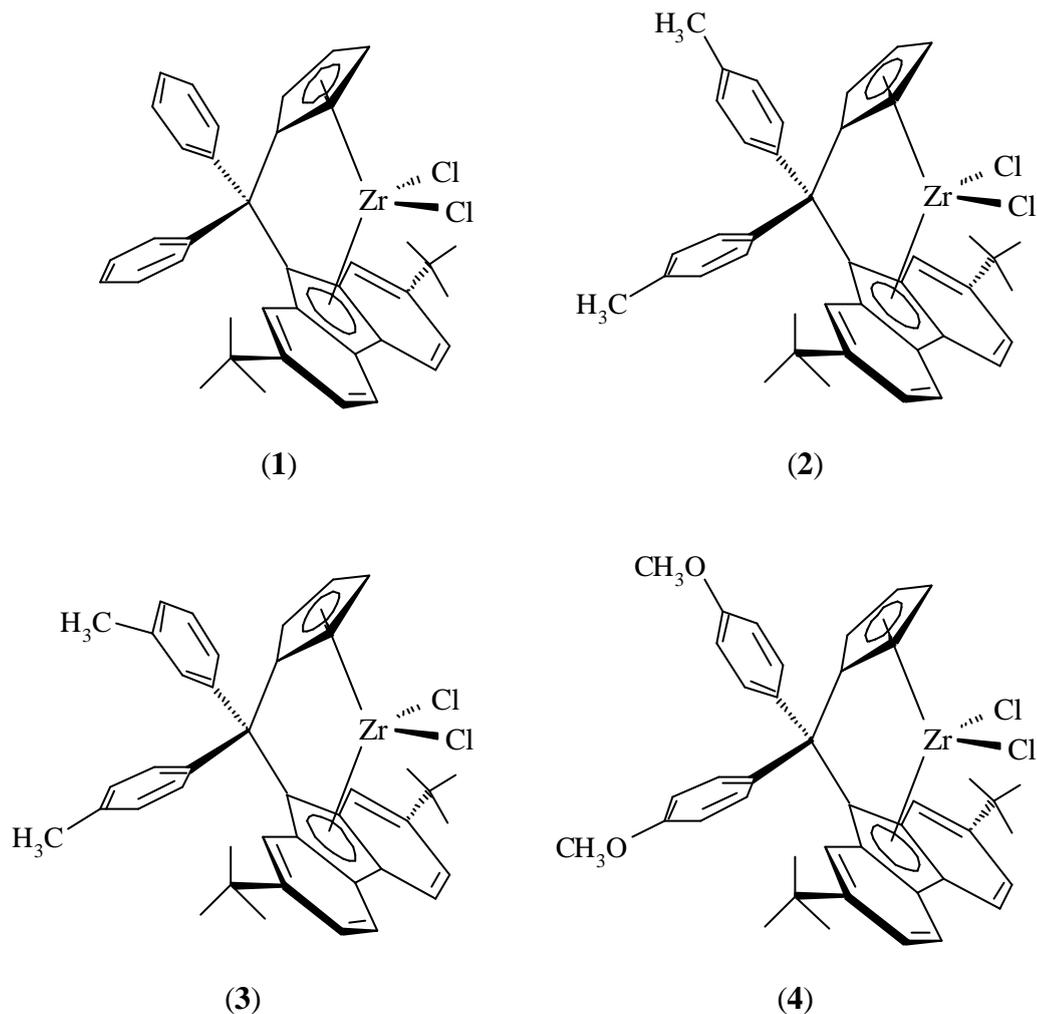


Abb. 5.1: Übersicht über die in der Propen-Polymerisation eingesetzten Metallocene.

Neben der Untersuchung von Struktur-Wirkungsbeziehungen am Katalysatorzentrum liegt der Schwerpunkt im Vergleich von verschiedenen Polymerisationsprozessen. Wie in Abschnitt 3 bereits erwähnt, ist es für die technische Anwendung von *single-site* Katalysatoren in bestehenden Anlagen unerlässlich, diese zu tragen und in sogenannten Suspensions- bzw. Gasphasenanlagen einzusetzen. Als derzeitiger Stand der Technik in der heterogenen Olefinpolymerisation gilt die Reactor Granule Technology,¹¹² die als kontrollierte, reproduzierbare Polymerisation von olefinischen Monomeren an einem aktiven, geträgerten Katalysator beschrieben werden kann und zu wachsenden, sphärischen Polymer-Körnern führt, die ein poröses Reaktionsmedium darstellen, in das andere Monomere eingeführt werden können, um so ein Polyolefin-*alloy* zu erhalten.^{113,114} Der dazugehörige Prozess wird auch Sheripol-Prozess genannt. In ihm wird ein Trägerkatalysator nach einer Prepolymerisation in Slurry in einem Schlaufen-Reaktor zur Polymerisation in flüssigem Propen eingesetzt. Durch die beschriebene Kontrolle der Produktmorphologie der neuen Mehrzonen-Kreislaufreaktor-Technologie (innerhalb des Schlaufen-Reaktors bestehen

verschiedene Zonen mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen bzgl. Wasserstoff-Konzentration und Temperatur) können Aufarbeitungsschritte wie die Granulierungsextrusion gegenüber älteren Technologien entfallen. Dieser Prozess kann für die Herstellung von mono- und bimodalen Homopolymeren sowie statistischen Co- und Terpolymeren eingesetzt werden. Durch einen nachgeschalteten konventionellen Gasphasenreaktor ist es auch möglich, mehrphasige Copolymere wie beispielsweise schlagzähe oder flexible Polymere herzustellen. Dabei dienen die sphärischen Polymerpartikel aufgrund ihrer definierten Porosität als Bettmaterial für eine Copolymerisation mit z.B. Ethen.¹¹²

Die Gasphasenpolymerisation von Olefinen kann grundsätzlich in zwei verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden: zum einen im gerührten Wirbelbettreaktor (Novolen-Prozess)¹¹⁵ sowie in einer Wirbelschicht, wobei das Monomer als Wirbelgas dient (Unipolprozess).¹¹⁶ Der Novolen Prozeß ist inzwischen auch für den Einsatz von Metallocenkatalysatoren zur Polypropenproduktion ausgelegt.¹¹⁷

sPP hat im Vergleich zum isotaktischen Polypropen eine geringere Dichte, geringere Kristallinität und weist eine langsamere Kristallisationsgeschwindigkeit sowie mehr Verhakungen im Polymerknäuel auf. Durch seine hohe Beständigkeit gegen γ -Strahlung und aufgrund der hohen Transparenz und Weichheit findet syndiotaktisches Polypropen zur Zeit hauptsächlich in Nischenanwendungen wie Medizin und Kosmetik Beachtung.¹¹⁸ Des weiteren wird über eine höhere Schlagzähigkeit sowie eine deutlich geringere Heißsiegel-Temperatur des sPP im Vergleich zum iPP berichtet.¹¹² Syndiotaktisches Polypropen auf Basis von Metallocen-Katalysatoren wird bereits von Atofina vermarktet.³

5.1 Polymerisationsbedingungen

Propen wird mit den in Abbildung 5.1 vorgestellten Verbindungen bei Temperaturen zwischen 0 und 60 °C (im Fall der Masse-Polymerisation zwischen -20 und 60 °C) unter vier verschiedenen Bedingungen polymerisiert (siehe Tabelle 5.1): zum einen in Lösung (**A**) mit dem gelösten Katalysatorsystem¹¹⁹, in Masse¹¹⁹ (**B**), d.h. in flüssigem Propen als Reaktionsmedium, in Slurry (**C**), d.h. mit dem geträgerten Katalysatorsystem in Toluol-Suspension und in Gasphase (**D**), wobei im Rahmen dieser Arbeit die Gasphasenpolymerisationen in einem gerührten Wirbelbettreaktor durchgeführt werden. Als

Bettmaterial dient Natriumchlorid, das durch wässrige Aufarbeitung leicht vom Polymer abzutrennen ist.¹²⁰

Tab. 5.1: Polymerisationsbedingungen für die Untersuchungen zur Darstellung von sPP unter verschiedenen Prozessen.

Prozess	Reaktions- medium	Katalysator	Cokatalysator	Scavenger	Polymerisations- temperatur	Monomer- konzentration
Lösung A	Toluol 200 ml	1, 2, 3, 4 $5 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ mol	MAO 200 – 650 mg	-	0 – 60 °C	$1.38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Masse B	fl. Propen 375 ml	1, 2, 3 $1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6}$ mol	MAO 600 – 1000 mg	-	-20 – 60 °C	10.78–12.94 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Slurry C	Toluol 200 ml	1, 2, 4 $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$ mol	SiO ₂ /MAO 225 – 450 mg	TIBA $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol	0 – 60 °C	$1.38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Gasphase D	NaCl 200 ml	1, 2, 4 $2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-6}$ mol	SiO ₂ /MAO 450 – 900 mg	TIBA $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol	0 – 60 °C	0.20 – 0,25 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Methylaluminoxan (MAO) bzw. Methylaluminoxan geträgert auf Silicagel (SiO₂/MAO) werden als Cokatalysator eingesetzt. Im Falle der Polymerisation in Lösung und in Masse dient das MAO ebenfalls als Scavenger, d.h. zur Beseitigung von restlicher Feuchtigkeit und oxidierender Verunreinigungen. Bei den Verfahren in Slurry und in Gasphase diente zur Inertisierung des Reaktors Triisobutylaluminium (TIBA), das als preiswertes Aluminiumalkyl in heterogenen Prozessen häufig verwendet wird.¹²¹ Ein weiterer Vorteil des TIBA gegenüber anderen Aluminiumalkylen besteht darin, dass es im Fall der Ablösung des Metallocens vom Träger die abgelösten Metallocene nicht aktiviert. Es werden weiterhin die für *single-site* katalysierte Olefinpolymerisationen typischen Molmassenverteilungen von $M_w/M_n \approx 2$ erhalten.¹²² Aus den gewählten Bedingungen resultiert ein Al:Zr-Verhältnis von 2000 für die heterogenen Prozesse, während in den Verfahren **A** und **B** Werte bis zu 15000 erreicht werden. Als Heterogenisierungsmethode für **C** und **D** wird die indirekte Methode gewählt (s. Abschnitt 3.2). Allerdings kommt die *in-situ* Variante dieses Verfahrens zum Einsatz, d.h. der heterogenisierte Katalysator wird nicht isoliert, sondern die Heterogenisierungssuspension wird direkt zur Polymerisation verwendet. Die Aktivität kann somit gegenüber der konventionellen Methode erheblich gesteigert werden.¹²² Die Polymerisationszeit beträgt mindestens 60 min.

Die genauen Durchführungen der Polymerisationen und ein schematischer Aufbau der Apparaturen werden in Abschnitt 11.3 gegeben.

5.2 Ergebnisse der Propen-Polymerisation und Diskussion

Im folgenden sind die Ergebnisse der Propen-Polymerisation tabellarisch dargestellt. Eine Diskussion der Messgrößen findet in den jeweiligen Kapiteln statt. Zur besseren Übersicht werden dort allerdings meist nur die Daten eines Katalysators angegeben.

Tab. 5.2: Übersicht der Ergebnisse in der Propen-Polymerisation

Kat.	T _P ^{a)}	Aktivität [kg _{PP} /(mol _{Zr} ·h·mol _{Propen} ^{1/2})]				Molmasse [10 ³ g·mol ⁻¹]				T _m [°C]				rrrr [%]				
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
1	-20		90			1090				150					99			
	-10		180			1780				150					95			
	0	1400	240	150	400	800	800	720	470	148	149	145	139	96	95	95	92	92
	15	2200		390	760	500	500	500	350	149		143	143	96		93	94	94
	30	2800	990	1800	1100	500	620	420	170	141	143	137	117	94	92	93	93	78
	45	5900		2400	840	300	290	290	90	137		132	103	88		94	56	56
60	7200	1500	3200	640	240	280	190	60	127	132	126	b)	84	92	83	38	38	
2	-20		370			1210				144					93			
	-10		430			1150				148					93			
	0	1800	640	170	260	770	780	780	560	146	145	142	140	95	98	93	88	88
	15	3200		550	700	600	610	290	290	145		143	139	94		92	88	88
	30	5200	1100	3100	940	430	760	470	140	137	140	139	121	93	94	92	82	82
	45	11000		6400	550	310	340	340	110	131		131	b)	87		89	48	48
60	9600	3100	6200	470	210	390	190	100	122	124	120	b)	81	92	84	34	34	
3	0	600		90	580	680	350	340	340	153	148	144	144	95	88	88	95	95
	15	1400		420	600	540	470	360	360	151	142	143	143	94	86	94	94	94
	30	7000		2100	830	390	400	130	144	144	137	118	92	92	90	82	82	82
	45	4800		3600	680	270	280	110	133	133	129	b)	88	88	87	62	62	62
	60	3200		5200	450	250	190	80	123	123	118	b)	84		84	42	42	42
	4	-20		30			610				129					80		
-10			40			1060				133					84			
0		210	40			860	340		140	140	128		86	83	83			
15		1200				330	330		142	142			86					
30		6900	270			430	280		141	141	123		84	76	76			
45		12400				220	220		136	136			85					
60	7300	880			130	190		129	129	120		78	67	67				

a) Polymerisationstemperatur [°C], b) vollständig amorph

A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase

5.2.1 Aktivität

Die Aktivität eines Katalysatorsystems gibt an, wie viel Kilogramm Polymer mit einem Mol Katalysator in einer Stunde bei einer bestimmten Monomerkonzentration produziert werden kann und gibt damit entscheidende Auskunft über die wirtschaftliche Einsetzbarkeit eines Systems. Wegen einer verbesserten Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Polymerisationsprozessen wird sie in Bezug zur Monomerkonzentration angegeben.

Wie in Tabelle 5.2 zu erkennen ist, sind die Aktivitäten aller Katalysatoren sowohl vom Polymerisationsprozess als auch von der Polymerisationstemperatur abhängig. Generell sind die erzielten Aktivitäten erfreulich hoch und zählen zu den höchsten Werten, die in der Literatur je für die Produktion syndiotaktischen Polypropens aufgeführt werden.^{106,123} Besonders der Einsatz der Katalysatoren im Slurry-Verfahren ruft im Vergleich zu anderen Studien exzellente Polymerisationsaktivitäten hervor.^{122,124,125} Katalysator **2** produziert bei 60 °C sPP mit einer Aktivität von 6220 kg_{PP}/(mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l). Der normalerweise bei der Trägerung von Metallocenen beobachtete starke Abfall der Aktivität gegenüber den homogenen Systemen ist hier nur gering ausgeprägt.

Abbildung 5.2 zeigt für Katalysator **1** die Abhängigkeit der Aktivität vom Polymerisationsverfahren und der Polymerisationstemperatur. Mit Verfahren **A** werden eindeutig die höchsten Aktivitäten erzielt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C beträgt sie 7200 kg_{PP}/(mol_{Zr}·h·mol_{Propen}/l). Methode **C** liefert höhere Werte als die Polymerisationen in Masse bzw. in Gasphase, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Polymerauswaage in einer Masse-Polymerisation bedeutend größer ist und der geringere Aktivitätswert nur durch Einbeziehung der Monomerkonzentration in die Einheit zustande kommt.

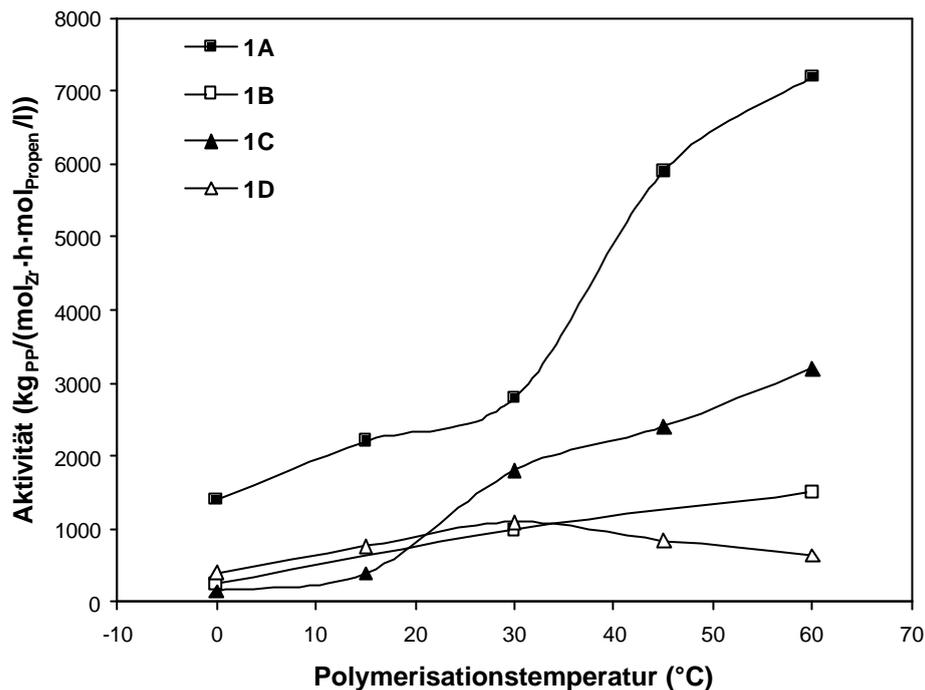


Abb. 5.2: Aktivitäten in der Propen-Polymerisation mit Katalysator 1 in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens (A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase).

Im Falle der Gasphasenpolymerisation wird die höchste Aktivität bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C beobachtet. Bei Anwendung der anderen Prozessen steigt die Aktivität hingegen kontinuierlich bis 60 °C an, ohne dass eine Deaktivierung des katalytischen Zentrums zu erkennen ist. Wegen der Vermeidung von bimolekularen Abbruchreaktionen ist eigentlich eine höhere thermische Stabilität für geträgerte Katalysatorsysteme zu erwarten.¹²⁶ Insofern scheint der Aktivitätsverlauf der Gasphasenpolymerisation in Abbildung 5.2 zunächst überraschend zu sein. Er kann aber durch Sorptionseffekte des Monomers erklärt werden. Die Polymerisation von Olefinen über festen Katalysatoren ist eine komplexe Reaktion, die durch physikalische und kinetische Effekte beeinflusst wird.^{127,128} Die Adsorption des Monomers an den Feststoff spielt eine Schlüsselrolle in der Bestimmung der lokalen Monomerkonzentration am aktiven Zentrum. Das Ausmaß der Sorption sinkt mit steigender Polymerisationstemperatur.¹²⁹ Daher könnte der Abfall der Aktivität in der Gasphasenpolymerisation auf eine geringere lokale Monomerkonzentration und nicht unbedingt auf eine Deaktivierung des aktiven Zentrums zurückgeführt werden. Schließlich kann nur eine konstante Konzentration im Gasraum während des Versuchs gewährleistet werden. Neben der Löslichkeit des Monomers im

Polymer können auch Diffusionsbarrieren an den Phasengrenzflächen zu einer Verarmung des aktiven Zentrums an Monomer im Vergleich zur Gesamtmonomerkonzentration führen.¹³⁰ Im Falle des syndiotaktischen Polypropens sind diese physikalischen Effekte aber weniger stark ausgeprägt als beim isotaktischen Polymer, bei dem sich die Aktivitäten der Polymerisationsverfahren Lösung und Slurry um ein Vielfaches unterscheiden.¹³¹ Die bedeutend geringere Kristallinität des sPP im Vergleich zum iPP könnte eine Ursache dafür sein.

Durch Auftragung des Logarithmus der Aktivität gegen die reziproke Polymerisationstemperatur kann nach Arrhenius die Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmt werden. Für alle Katalysatoren **1 – 4** werden für die Verfahren **A, B** und **D** Werte um $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht, wohingegen die Berechnung für Prozess **C** sich als schwieriger erwies. In Abbildung 5.3 ist die Arrhenius-Auftragung beispielhaft für Katalysator **1** wiedergegeben.

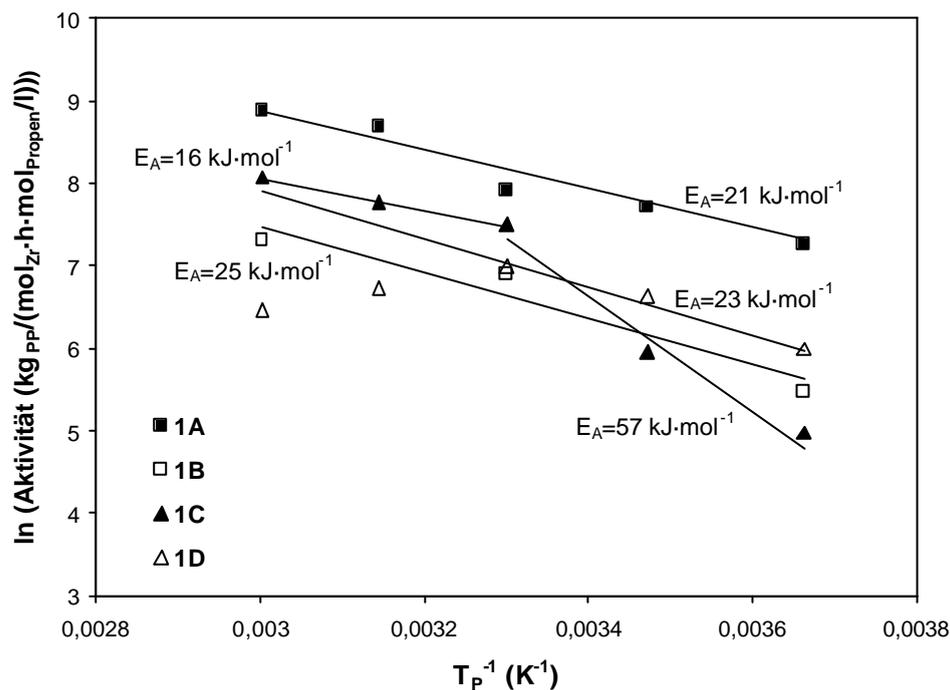


Abb. 5.3: Arrhenius-Auftragungen und Aktivierungsenergien (E_a) in der Propen-Polymerisation mit Katalysator **1** in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens (**A**: Lösung, **B**: Masse, **C**: Slurry, **D**: Gasphase).

Wie zu erkennen ist, weisen die Geraden für die Verfahren **A**, **B** und **D** eine ähnliche Steigung auf (für die Gasphase wird nur der Bereich zwischen 0 und 30 °C Polymerisationstemperatur betrachtet, da anschließend eine Deaktivierung zu beobachten ist). Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 21 und 25 kJ·mol⁻¹. Beim Slurry-Prozess **C** sind zwei lineare Bereiche unterschiedlicher Steigung zu erkennen. Zwischen 0 und 30 °C ist die Steigung bedeutend größer und die Aktivierungsenergie wird mit 57·kJ·mol⁻¹ mehr als doppelt so groß bestimmt, während sie zwischen 30 und 60 °C zu 16 kJ·mol⁻¹ bestimmt werden kann. Dieses Verhalten in der heterogenen Suspensionspolymerisation ist Gegenstand aktueller Diskussionen und kann ebenfalls auf Diffusionseffekte zurückgeführt werden. Fink *et al.* unterscheiden in der isospezifischen Polymerisation von Propen mit geträgerten Metallocen/MAO-Katalysatoren in Toluol grundsätzlich zwei zeitliche Phasen der Polymerisation: die Prepolymerisation, d.h. Polymerisation bis zur Füllung der Poren des Katalysatorkorns, sowie die Hauptpolymerisation, d.h. Polymerisation unter Fragmentierung des Katalysatorkorns nach Überwinden der Diffusionskontrolle.¹³² Die Aktivierungsenergie der Prepolymerisation wird im Bereich von 30 bis 50 °C mit 50 kJ·mol⁻¹, die der Hauptpolymerisation mit 70 kJ·mol⁻¹ angegeben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeichnen sich mit einer Polymerisationszeit von 60 min dadurch aus, dass sowohl Prepolymerisation als auch Hauptpolymerisation in diesen Zeitraum fallen und die beobachtete Aktivierungsenergie sich somit aus beiden Teilen zusammensetzt. Unterhalb von 30 °C gewinnt die Überlagerung durch die Induktionsperiode an Bedeutung, so dass für diesen Temperaturbereich eine andere Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Weickert *et al.* dagegen führen die Unterschiede zwischen den kinetischen Verhalten in Slurry- und Gasphasenpolymerisationen wiederum auf die unterschiedlichen lokalen Monomerkonzentrationen zurück.¹³³ Durch gravimetrische Sorptionsmessungen konnten diese bestimmt und mit Hilfe des Henry'schen Gesetz (bei Drücken unter 10 bar) bzw. der Flory-Huggins-Theorie (für Drücke größer als 10 bar) beschrieben werden.

Der Einfluß der Katalysatorstruktur **1** – **4** auf die Aktivität wurde schon von Hopf diskutiert.¹¹⁹ Offensichtlich führt die Substitution der Brücke zu leicht höheren Aktivitäten, was durch induktive bzw. mesomere Effekte, die die Elektronendichte der Brücke erhöhen, erklärt werden kann. In Abbildung 5.4 sind für die beiden Prozesse **A** und **C** der unsubstituierte **1** sowie der dimethylsubstituierte Katalysator **2** bezüglich der Aktivität verglichen.

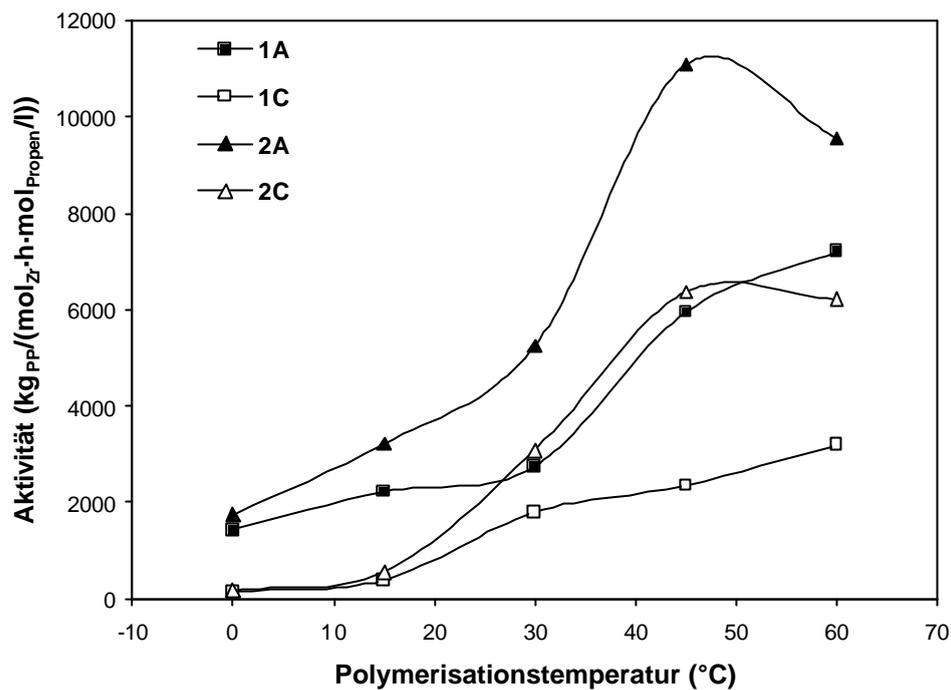


Abb. 5.4: Aktivitäten in der Propen-Polymerisation mit Katalysator **1** und **2** in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des –verfahrens (**A**: Lösung, **C**: Slurry).

Neben der erhöhten Aktivität der substituierten Verbindung in beiden Polymerisationsverfahren fällt die verringerte thermische Stabilität des Katalysators **2** auf, da das Aktivitätsmaximum in beiden Verfahren bei einer Polymerisationstemperatur von 45 °C zu beobachten ist. Zumindest im Slurry-Verfahren bleibt die Aktivität bei einer weiteren Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 60 °C annähernd konstant, was auf eine geringere Deaktivierung der geträgerten Spezies im Vergleich zum homogenen Analogon schließen lässt. Allgemein ist die Deaktivierung bei höheren Polymerisationstemperaturen nicht so stark ausgeprägt wie sie Laban für die Verbindung $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ gefunden hat,¹²⁴ bei der die maximale Aktivität unter gleichen Bedingungen bereits bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C erreicht wird und anschließend ein starker Abfall der Aktivität zu beobachten ist.

5.2.2 Mikrostruktur

Die Analyse der Mikrostruktur der Polymere, d.h. die Stereo- und Regiospezifität der Katalysatorsysteme lässt sich anhand von ^{13}C -NMR-Spektren der Polypropene ermitteln,¹³⁴ die somit einen Einblick in den Polymerisationsmechanismus geben. Grundsätzlich kann Propen 1,2-(primäre Insertion), 2,1-(sekundäre Insertion) oder 1,3-insertiert werden. Mit Koordinationskatalysatoren erfolgt der Kettenaufbau vorwiegend regioselektiv durch die primäre Insertion. Regiofehler wie die 2,1- oder 1,3-Insertion sind im Falle des sPP nicht zu detektieren und liegen unterhalb der Fehlergrenze der ^{13}C -NMR-Technik. Um die Stereochemie zu beschreiben, bedient man sich der relativen Konfiguration der Methylgruppen (tertiäres Kohlenstoffatom). Gleiche relative Konfiguration zweier benachbarter Stereozentren wird als *meso* (Abkürzung *m*, isotaktisches PP), gegensätzliche Konfiguration als *racemisch* (Abkürzung *r*, syndiotaktisches PP) verknüpfte Diade bezeichnet. Die Auswertung dieser Spektren erfolgt bezüglich der Stereoselektivität auf Pentaden-Niveau, d.h. es werden fünf benachbarte Stereozentren betrachtet, in einem Bereich chemischer Verschiebungen von 20 – 22 ppm, in dem die Methylgruppen des Polypropens zu detektieren sind.

Die Verteilung der Pentaden der Polymere, die mit Katalysator **2** bei 30 °C dargestellt wurden, sind beispielhaft in Tabelle 5.3 wiedergegeben.

Tab. 5.3: *Pentadenverteilung (in %) in der Propen-Polymerisation mit Katalysator 2 bei 30 °C in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens (A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase).*

Prozess	<i>mmmm</i>	<i>mmmr</i>	<i>rmmr</i>	<i>mmrr</i>	<i>mrmm</i> + <i>rmrr</i>	<i>mrnr</i>	<i>rrrr</i>	<i>rrrm</i>	<i>mrrm</i>
A	0	0	0,9	2,2	1,0	0	92,7	3,2	0
B	0	0	0,8	2,0	1,1	0	93,8	2,3	0
C	0	0	1,0	2,1	1,2	0,5	91,7	3,4	0
D	0	0	1,8	4,2	3,3	0,1	81,6	8,9	0

In allen Polymerisationsverfahren werden Polymere erhalten, dessen vorwiegende Ursache an Stereounregelmäßigkeiten im Vorhandensein von *mm* Stereofehlern liegen. Dies steht im Einklang mit einem *enantiomorphic site control* Mechanismus.¹³⁴ Allerdings treten auch

isolierte Fehler auf. Der Ursprung dieser weniger häufigen, isolierten *m* verknüpften Stereofehlern liegt in einem *chain end* Mechanismus oder sie werden durch eine zwischen zwei Insertionen stattfindende Isomerisierung (*back-skip*) hervorgerufen.¹⁰⁶ Hopf konnte mit Verbindung **1** zeigen, dass in der Lösungspolymerisation eine Erhöhung der Monomerkonzentration neben einer Erhöhung der Pentadensyndiotaxie zu einem Abfall der *rrrm* Pentade und somit zu einem Abfall der isolierten Fehler führt.¹¹⁹ Der Anteil an *mm* Stereofehlern hingegen wurde kaum beeinflusst. Dieses Verhalten lässt einen *chain end* Mechanismus ausschließen, da für diesen keine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration erwartet wird.

Abbildung 5.5 zeigt den *rrrr* Pentaden-Anteil für Katalysator **2** in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des Verfahrens. Es wird deutlich, dass die Mikrostruktur von beiden Parametern stark abhängig ist.

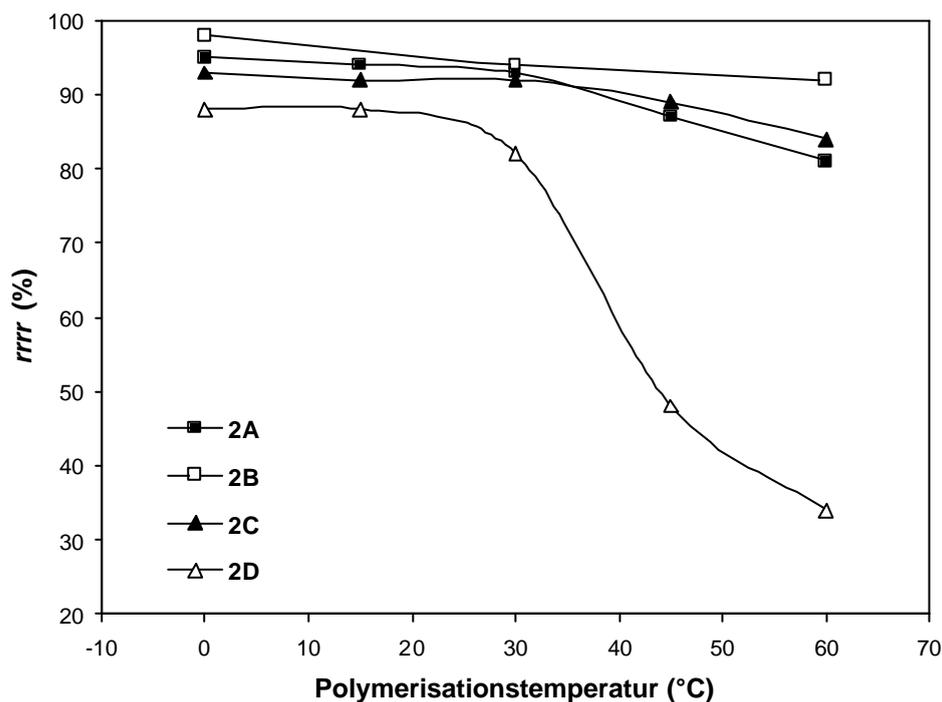


Abb. 5.5: Anteil der syndiotaktischen *rrrr* Pentade in der Propen-Polymerisation mit Katalysator **2** in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des -verfahrens (**A**: Lösung, **B**: Masse, **C**: Slurry, **D**: Gasphase).

Die höchste Stereoselektivität, d.h. den größten Wert für die *rrrr* Pentade, kann für die Polymerisation in Masse (**B**) beobachtet werden. Bei einer Polymerisationstemperatur von

0 °C wird eine Syndiotaxie von 98 % erreicht, die mit steigender Temperatur leicht sinkt. Wie aus Tabelle 5.2 hervorgeht, werden im gleichen Verfahren mit Verbindung **1** bei einer Polymerisationstemperatur von -20 °C sogar Werte von 99 % und mehr bestimmt. Werden Verfahren **A** oder **C** angewandt, sind die Polymere weniger stereoregulär. Bei 0 °C zeigen die Polymere eine Syndiotaxie von 95 % (**A**) bzw. 93 % (**C**). Wieder sinken die Anteile der *rrrr*-Pentaden mit steigender Polymerisationstemperatur. Dieser Abfall ist für die Polymere, die in der Gasphase (**D**) hergestellt wurden, viel deutlicher ausgeprägt. Für diesen Prozess fällt die Syndiotaxie von 88 % bei einer Polymerisationstemperatur von 0 °C bis auf 34 % bei 60 °C. Somit wird für jeden Prozess die höchste Stereoregularität für Polymere gefunden, die bei tiefen Polymerisationstemperaturen dargestellt wurden, was im Einklang mit einem *enantiomorphic site control* Mechanismus steht. Durch die geringen Unterschiede der Syndiotaxie zwischen dem homogenen Verfahren **A** und dem heterogenen Analogon **C** kann ein Einfluss der Trägerung auf die Syndiotaxie ausgeschlossen werden. Vielmehr kann die Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess durch die Monomerkonzentration erklärt werden. Bei Polymerisationen in flüssigem Propen (Verfahren **B**) ist die Monomerkonzentration rund neunmal höher als in den Verfahren **A** und **C**. In Gasphasenpolymerisationen (**D**) beträgt die Monomerkonzentration nur ein fünfzigstel dieses Wertes. Je höher die Monomerkonzentration ist, desto geringer die Anzahl der Fehlinsertionen bei einem *enantiomorphic site control* Mechanismus und desto höher die Syndiotaxie.

Grundsätzlich werden mit den in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren exzellente Pentadensyndiotaxien erhalten. Der positive Einfluß der *tert*-Butylgruppen am Fluorenylliganden ist im Vergleich zum unsubstituierten System $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erkennbar, mit dem im Lösungsverfahren bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C ein Pentadengehalt von *rrrr* = 93 % erhalten wird¹³⁵ (vgl. Verbindung **1** bei 15 °C: 96 % *rrrr*). Die in dieser Arbeit erzielten Syndiotaxien zählen zu den höchsten, über die je berichtet wurden. Allein Bercaw erreicht mit seinem System Diphenylmethylencyclopentadienyl(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)zirkoniumdichlorid, in dem das Fluorenyl in 2,3,6,7-Position substituiert ist, auch Selektivitäten von über 99 % bei 0 °C in flüssigen Propen.^{105,136,137}

Wie bereits erwähnt, werden mit Katalysator **1** bei tiefen Polymerisationstemperaturen leicht höhere Syndiotaxien erzielt. Allgemein beeinflusst die Struktur der Brücke die Stereoselektivität jedoch nur zu einem geringen Maße. Während mit Katalysator **1**, **2** und **3**

grundsätzlich ähnliche syndiospezifische Pentadengehalte erhalten werden, zeigt Verbindung **4** ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Selektivität. Die Stereoselektivität ist geringer verglichen mit den anderen Systemen und wird kaum von der Polymerisationstemperatur beeinflusst. Erst bei einer Temperatur von 60 °C ist ein Abfall der *rrrr* Pentade zu beobachten. Wahrscheinlich erlaubt die Methoxy-Substitution in der Brücke eine intermolekulare Komplexierung, die zu der geringeren Selektivität führt.¹¹⁹

5.2.3 Thermisches Verhalten

Als ein Ergebnis der geringen Anzahl der Stereofehler können bei den Produkten hohe Schmelzpunkte beobachtet werden. Das Schmelzverhalten syndiotaktischen Polypropens ist häufig durch zwei Schmelzbereiche gekennzeichnet. Als Erklärung dafür wird in der Literatur die Polymorphie angeführt. Zusammengefasst werden die unterschiedlichen Schmelzpeaks durch eine kinetisch bevorzugte, niedrig schmelzende Phase und eine thermodynamisch bevorzugte, hoch schmelzende Phase der selben oder unterschiedlicher Kristallstruktur hervorgerufen.^{138,139,140,141} Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte beziehen sich jeweils auf die zweiten Schmelzendothemen der Differentialkalorimetrie. Es werden Werte bis zu 153 °C erreicht. Neben dem bereits oben erwähnten System von Bercaw, das unter ähnlichen Bedingungen Schmelztemperaturen in der gleichen Größenordnung liefert, werden solch hochschmelzenden syndiotaktischen Polypropene nur von fluorierten Ti-FI-Katalysatoren erreicht. Bei den von Fujita vorgestellten Titan-Komplexen mit fluorierten Phenoxy-Imin Chelatliganden wird durch die anziehende Wechselwirkung zwischen einem Fluoratom des Liganden und einem β -Wasserstoffatom der wachsenden Polymerkette eine kontrollierte Propen-Polymerisation mit *living*-Charakter induziert, durch dessen *chain end* Kontrolle die Insertion hoch syndiospezifisch verläuft.¹⁴² Bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C werden mit solchen MAO-aktivierten Verbindungen noch Schmelztemperaturen von 150 °C erreicht, bei Polymerisationstemperaturen von 0 °C sogar Werte von 156 °C (zum Vergleich: bei 45 °C Polymerisationstemperatur mit Katalysator **1** in Lösung wird ein T_m von 137 °C erhalten).

Grundsätzlich korrelieren die Schmelztemperaturen mit der Syndiotaxie, d.h. je größer der Anteil der *rrrr* Pentade, desto höher ist der Schmelzpunkt, wie auch aus Abbildung 5.6 hervorgeht.

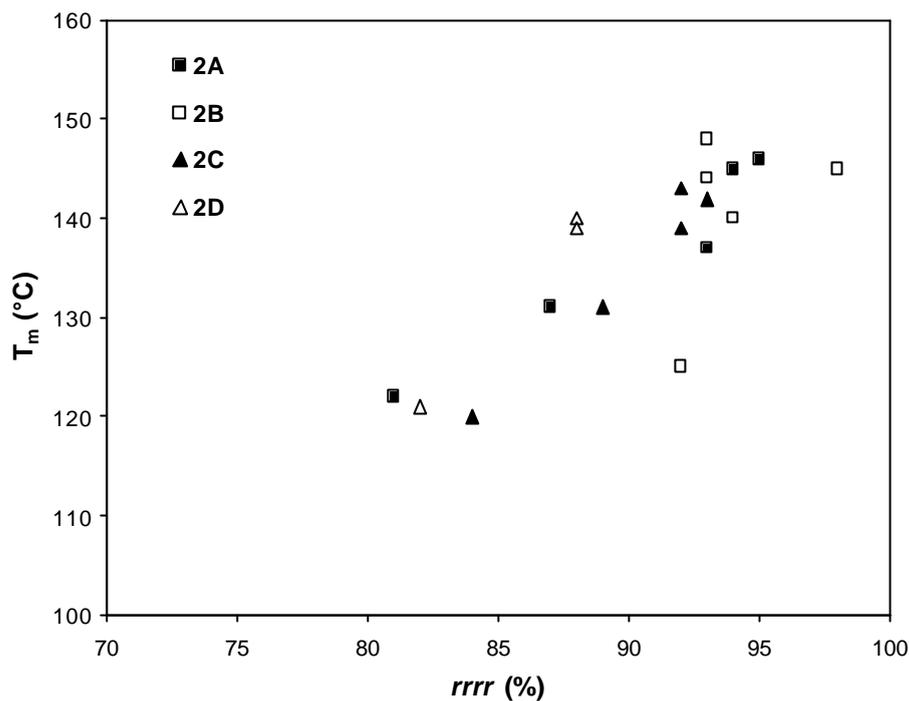


Abb. 5.6: *Abhängigkeit der Schmelztemperatur (T_m) von der Syndiotaxie in der Propen-Polymerisation mit Katalysator 2 (Polymerisation in A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase).*

Dennoch können kleine Abweichungen dieses Trends beobachtet werden. Beispielsweise wird in Prozess **B** mit Katalysator **1** der Schmelzpunkt der Polymere, die bei -20 °C und -10 °C hergestellt wurden, jeweils zu 150 °C bestimmt, obwohl sich die Polymere in ihrer Syndiotaxie unterscheiden (99 % bzw. 95 %). Dies könnte mit einer unterschiedlichen Verteilung der Stereofehler entlang der Kette erklärt werden, da mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Technik nur ein durchschnittlicher Wert für die Stereofehler angegeben werden kann, sich die kristallinen Bereiche aber in ihrer Größe unterscheiden können.

5.2.4 Molmasse und Molmassenverteilung

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren hängen stark von der Molmasse ab. So besitzen Polymere erst ab einer bestimmten Molmasse hinreichend gute mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und hohe Dehnungskoeffizienten, um technischen Ansprüchen zu genügen. Neben der Molmasse beeinflusst auch die

Molmassenverteilung die Polymereigenschaften. Diese wird durch die Art des Katalysators und die Abbruch- und Wachstumsreaktionen bestimmt. Eine Polydispersität D von $M_w/M_n \approx 2$ ist charakteristisch für Polymere, die mit *single-site* Katalysatoren (z.B. Metallocenen) hergestellt wurden.

Wie in Tabelle 5.2 zu erkennen ist, decken die Molmassen, bestimmt durch Viskosimetrie, einen weiten Bereich von 59 000 bis zu 1 780 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab. Die Struktur der untersuchten Brücken in den Verbindungen **1** – **4** hat scheinbar keinen Einfluss auf die Molmasse. Wiederum soll anhand von Katalysator **2** die Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationstemperatur und des Polymerisationsverfahrens in Abbildung 5.7 veranschaulicht werden.

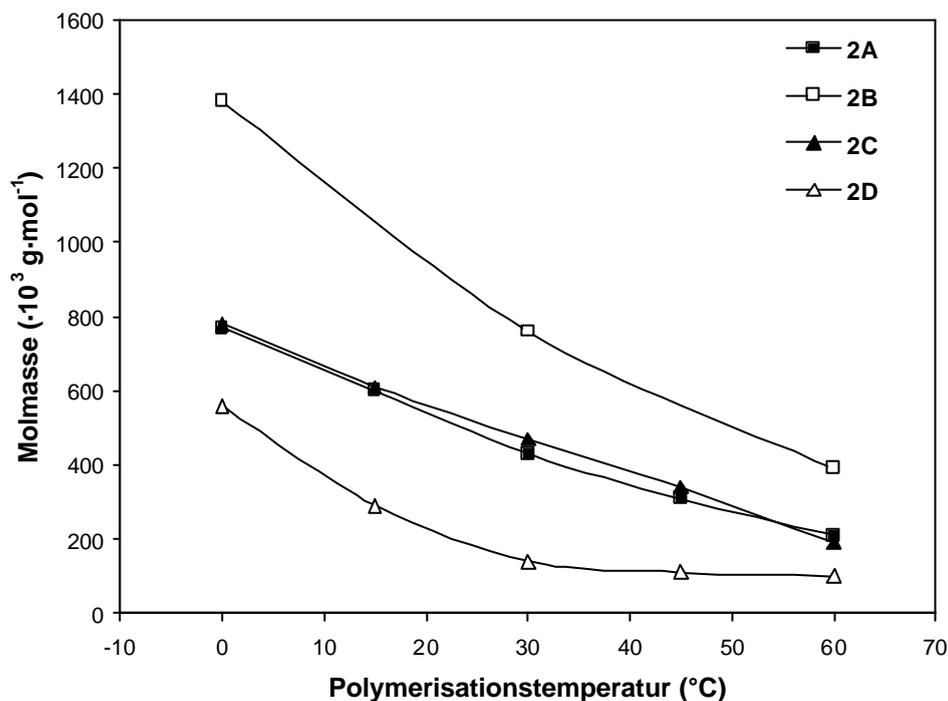


Abb. 5.7: Viskositätsmittel der Molmasse in der Propen-Polymerisation mit Katalysator **2** in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des –verfahrens (**A**: Lösung, **B**: Masse, **C**: Slurry, **D**: Gasphase).

Für jeden Polymerisationsprozess werden die höchsten Molmassen bei niedrigen Polymerisationstemperaturen erzielt. Durch Erhöhung der Temperatur führt eine Steigerung der Kettenabbruchsreaktionen zu niedrigeren Molmassen. Der Effekt des Polymerisationsverfahrens ist ebenfalls gut zu erkennen. Die Molmassen der Polymere, die im

Masse-Verfahren (**B**) hergestellt wurden, sind annähernd doppelt so hoch wie die der Produkte aus den Verfahren **A** und **C**, die sich gegenseitig sehr ähneln. Bei Anwendung des Gasphasenverfahrens (**D**) werden Polypropene erhalten, dessen Molmasse verglichen mit den Verfahren **A** und **C** ungefähr halb so groß sind. Wiederum kann dieses Verhalten mit einer Betrachtung der Monomerkonzentration erklärt werden. Wie schon oben erwähnt (s. Tabelle 5.1) ist die Monomerkonzentration bei Verwendung von Prozess **A** und **C** bedeutend kleiner als im Prozess **B**. In Gasphasenpolymerisationen (**D**) ist sie am geringsten. Der Mangel an Monomer am aktiven Zentrum erleichtert Kettenabbruchsreaktionen wie die β -Hydrid-Eliminierung. Daher spiegeln die Molmassen der Polymere die lokale Monomerkonzentration des jeweiligen Polymerisationsverfahrens wieder. Einen Einfluss des Trägermaterials auf die Molmasse kann ausgeschlossen werden, da die Molmasse der Produkte der heterogenen Katalyse (**C**) ähnliche Molmassen aufweisen wie die des homogenen Prozesses (**A**).

Neben einer Bestimmung der Molmassen durch Viskosimetrie sind einige Polymerproben auch mit Hilfe der Gelpermeationschromatografie untersucht worden. Die Werte für das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w und die Polydispersität D der mit Katalysator **2** bei 0, 30 und 60 °C hergestellten Polymere sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tab. 5.4: Molmassen und Polydispersitäten der mit Katalysator **2** hergestellten Polypropene in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur und des Prozesses.

Prozess	$T_P^{a)}$ [°C]	M_n [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	M_w [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	D
A	0	206	403	2.0
	30	156	294	1.9
	60	45	103	2.3
B	0	32	160	5.1
	30	86	322	3.7
	60	26	138	5.3
C	0	88	196	2.2
	30	94	183	1.9
	60	41	89	2.2
D	0	69	148	2.2
	30	61	123	2.0
	60	21	49	2.1

^{a)} Polymerisationstemperatur

Bei einem Vergleich mit den viskosimetrisch ermittelten Molmassen M_{η} aus Tabelle 5.2 fällt auf, dass diese Werte deutlich über denen aus der GPC liegen. Theoretisch werden für M_{η} Werte erwartet, die zwischen denen für M_n und M_w einzuordnen sind. Zum einen könnte dies damit erklärt werden, dass bei der GPC für die Kalibrierung engverteilte Polystyrolstandards und keine Polymere mit einer Dispersität von 2 verwendet werden. Die wahre Molmasse wird nur erhalten, wenn Probe und Standard sowohl chemisch als auch in ihrer Geometrie identisch sind. Durch eine universelle Kalibrierung, die die intrinsische Viskosität und somit das hydrodynamische Volumen einbezieht, sollte diese Problematik allerdings vermieden werden. Als mögliche Fehlerquellen bleiben somit der Einfluss des Detektors und der zur Auswertung verwendeten Konstanten. Die syndiotaktischen Polypropene könnten gegenüber anderen Detektoren als dem verwendeten RI-Detektor eine unterschiedliche Empfindlichkeit zeigen. Außerdem sind die verwendeten Konstanten für das isotaktische Polypropen bestimmt worden. Das Quellverhalten syndiotaktischen Polypropens unterscheidet sich von dem des iPP wahrscheinlich deutlich. Andererseits besteht das Problem der Verwendung von iPP-Konstanten auch in dem viskosimetrischen Verfahren zur Molmassenbestimmung. In dieser Methode kommen auch statistische Fehlerquellen, die aus der Probenzubereitung (z.B. Filtration) resultieren, in Betracht, so dass abschließend nicht sicher beurteilt werden kann, mit welcher Methode die Absolutwerte der Molmasse besser bestimmt werden können.

Weiterhin fällt bei der Betrachtung der Werte in Tabelle 5.4 auf, dass grundsätzlich mit den verwendeten Katalysatorsystemen Polymere mit Polydispersitäten um 2 erhalten werden. Allein die Produkte, die mit dem ungeträgerten System in flüssigem Propen hergestellt werden, weisen eine breitere Molmassenverteilung auf. Dieses Ergebnis ist eher unerwartet, da in diesem Prozess eigentlich auch nur eine aktive Spezies angenommen wird. Eine mögliche Erklärung ist die Unlöslichkeit des Katalysators im flüssigen Monomer und die daraus resultierende Phasengrenzfläche. Die Tatsache, dass in den beiden heterogenen Verfahren **C** und **D** Polymere mit einer Dispersität von 2 erhalten werden, lässt den Rückschluss zu, dass es in diesen Verfahren zu keiner Ablösung der aktiven Spezies von der Katalysatoroberfläche und somit zum Vorliegen von zwei Katalysatorspezies kommt. Man kann bei den durch die indirekte *in-situ* Trägerung entstehenden Katalysatorsystemen somit auch von *single-site* Katalysatoren sprechen.

5.2.5 Morphologie

Die Morphologie der hergestellten syndiotaktischen Polypropene wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Eine umfangreiche Diskussion der Morphologie von sPP stammt von Loos.^{143,144} Überwiegend werden drei verschiedene Modelle der orthorhombischen Packung in einer helicalen Konformation vorgeschlagen.¹⁴⁵ In diesem Abschnitt werden die bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C mit Katalysator **2** hergestellten Polymere sowohl bezüglich ihrer Gesamtpartikel-Morphologie als auch unter hochauflösenden Bedingungen vorgestellt. Im Fall der Polymerisationen mit dem ungeträgerten Katalysator kann die Produkterscheinung als flockig bezeichnet werden, unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Verfahren **A** und **B**). Als Beispiel zeigt Abbildung 5.8a den Teil einer Polymerflocke, die in Lösung hergestellt wurde und Abbildung 5.8b Polypropen, welches im Masseverfahren produziert wurde. Es wird deutlich, dass die Produkte nicht transparent, folienartig sind, wie Laban es für syndiotaktisches Polypropen beschreibt, das unter ähnlichen Bedingungen in Lösung mit dem System $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurde.

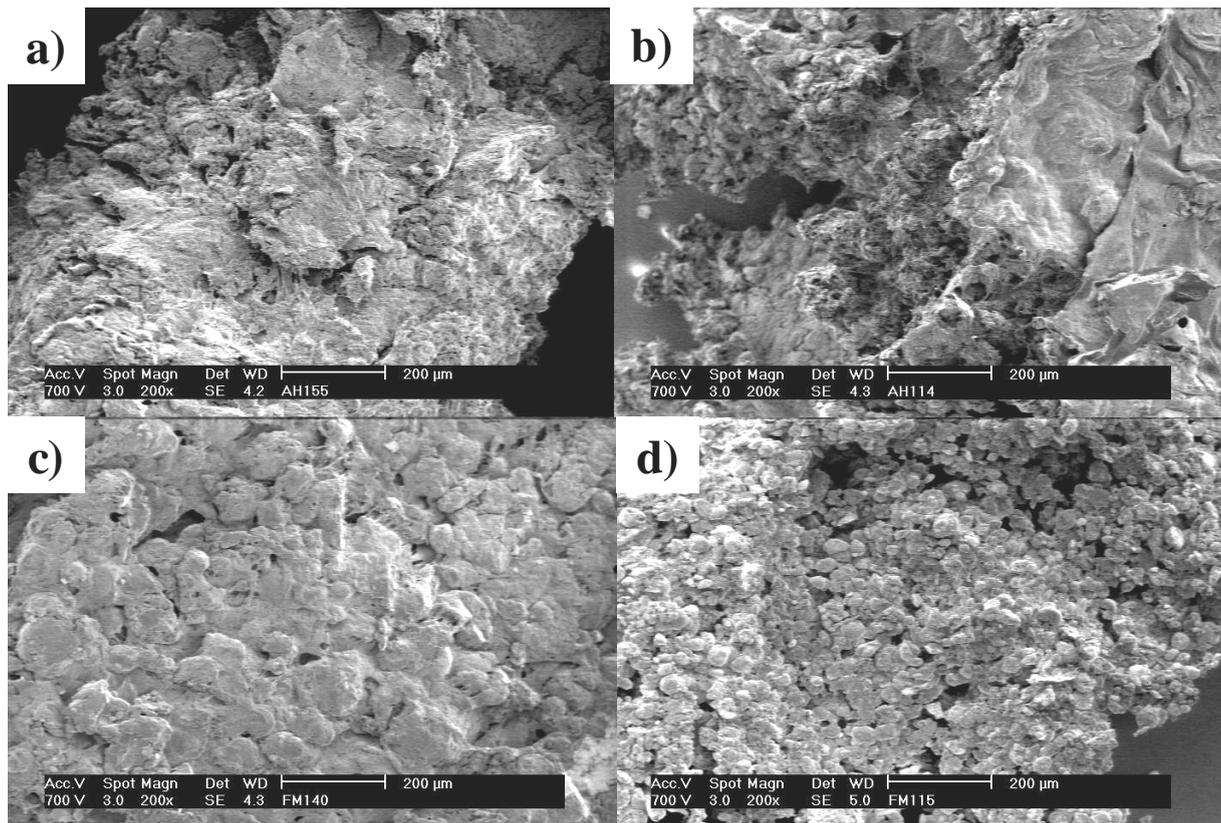


Abb. 5.8: SEM-Aufnahmen der mit Katalysator 2 bei 60 °C hergestellten Polypropene in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens (A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase).

Im Gegensatz dazu führen die Polymerisationen mit den geträgerten Katalysatoren (Verfahren C und D) zu einer Replikation des ursprünglichen Trägermaterials. Die Produkterscheinung kann vor allem in der Gasphase (D) als körniger beschrieben werden (Abbildung 5.8d). Die beobachtete Replikation ist im Falle der Polymerisationen in Slurry (C) bedeutend schwächer ausgeprägt, wie in Abbildung 5.8c zu erkennen ist. Die rundförmigen Bereiche lassen sich als ein ursprünglich vom Trägermaterial aus gewachsenes Polymer interpretieren. Als eine mögliche Ursache für die mäßige Replikation kann die partielle Ablösung der aktiven Zentren von der Katalysatoroberfläche, das sog. leaching, aber durch GPC-Untersuchungen ausgeschlossen werden (s. Abschnitt 5.2.4).

Hochauflösende SEM-Abbildungen zeigen ein detailliertes Bild der internen Morphologie der Polymerprodukte. Bei Produkten aus den Verfahren A und C sind dünne, filamentartige Polymerfibrillen zu erkennen, wie in Abbildung 5.9a und 5.9c dargestellt ist. Die Bildung dieser Fibrillen kann auf eine lokale Scherung während der Polymerisation zurückgeführt

werden, wie sie unter identischen Bedingungen auch bei der Produktion von isotaktischen Polypropenen auftritt.

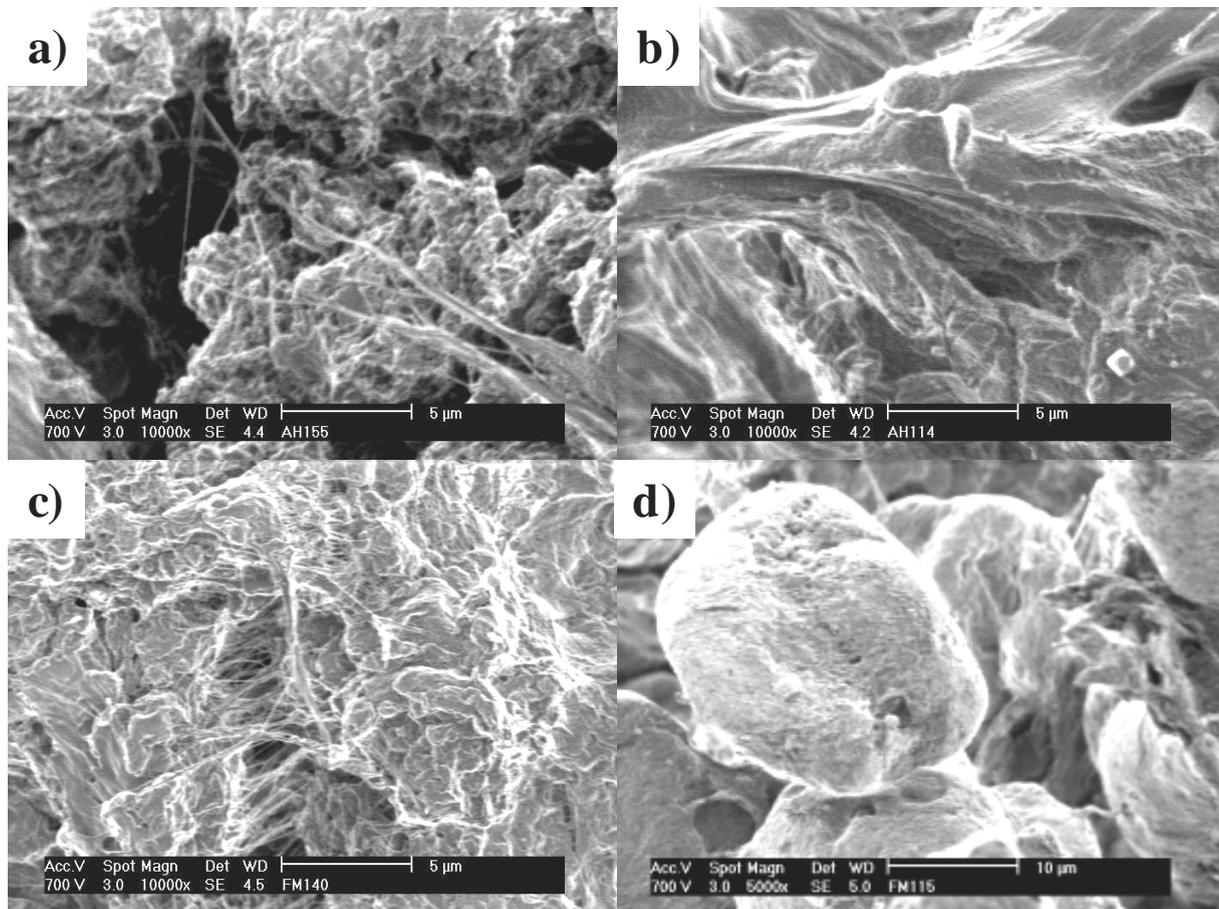


Abb. 5.9: SEM-Aufnahmen der mit Katalysator 2 bei 60 °C hergestellten Polypropene in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens (A: Lösung, B: Masse, C: Slurry, D: Gasphase).

Die Produkte, die in flüssigem Propen hergestellt sind (B), zeigen diese verestreckten Polymerfäden nicht, sondern zeichnen sich durch eine hohe Schüttdichte und geringere lokale Deformationen aus (siehe Abbildung 5.9b). In Abbildung 5.9d ist die ausgezeichnete Nachbildung (Replikation) der durch das SiO₂/MAO-Trägermaterial vorgegebenen, kugelförmigen Morphologie zu erkennen, die im Verfahren der Gasphase erzielt werden. Der im Vergleich zum Ausgangsmaterial geringere Teilchendurchmesser des Polymerpartikels von ungefähr 20 µm könnte durch Fragmentierungen während der Polymerisation erklärt werden. Die Replikation, die mit diesem Polymerisationsprozess erreicht wird, ist bedeutend ausgeprägter als die im Verfahren C.

Grundsätzlich ist die Produktmorphologie nur vom Polymerisationsprozess abhängig. Katalysatorstruktur und Polymerisationstemperatur haben unter den gegebenen Bedingungen keinen Einfluss auf die Morphologie.

6 ETHEN/PROPEN-COPOLYMERISATION

Neben den bereits oben genannten *impact*-Polymeren, bei denen ein Poly(ethen-*co*-propen) in den Poren eines Polypropen-Partikels eingebettet wird, hat hauptsächlich der Einsatz von Copolymeren aus Ethen und Propen als Kautschukmaterial Bedeutung. Kautschuke, die bei der Vulkanisation von Copolymeren aus Ethen und Propen anfallen, werden nach ISO 1043 auch als EPM bezeichnet.¹⁴⁶ Da die Hauptkette des Polymers vollständig gesättigt ist, werden sie auf Grund des ASTM Standards DIN/ISO 1629 mit einem „M“ für „Methylen“ bezeichnet.¹⁴⁷ Sie zählen zu den klassischen Elastomeren, d.h. es handelt sich nach der Vulkanisation um weitmaschig, kovalent vernetzte Polymere, die oberhalb der Glasübergangstemperatur bis zur Zersetzungstemperatur gummielastische Eigenschaften besitzen.¹⁴⁶ Die Vulkanisation erfolgt peroxidisch.

Zur Darstellung solcher EPMS werden industriell aspezifische Vanadiumkatalysatoren wie VCl_4 oder $VOCl_3/Et_2AlCl$ verwendet. Sie produzieren bei mittlerer bis geringer Aktivität EPMS mit einer statistischen Monomer- und einer engen Molmassenverteilung.^{148,149,150,151}

Auch die traditionellen heterogenen Ziegler-Natta-Systeme kommen zum Einsatz. Allerdings werden hiermit Polymere erhalten, die sich durch eine breite Molmassenverteilung und Blockstrukturen, die bevorzugt am Ende der Polymerisation gebildet werden, auszeichnen.^{150,151,152,153} Üblicherweise wird in Hexan oder in flüssigem Propen bei 10 – 50 °C polymerisiert.¹⁴⁷

Im Unterschied zu den herkömmlichen Katalysatoren (MSC – *multi site catalysts*) ist es mit Metallocenkatalysatoren (SSC – *single site catalysts*) möglich, durch die Ligandenstruktur und den Insertionsmechanismus die Polymerstruktur so zu beeinflussen, dass im neuen EPM-Kautschuk weniger Schwachstellen vorhanden sind.¹⁵⁴ Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit von Abbau- oder Spaltungsreaktionen geringer, woraus eine höhere Netzwerkdicke resultiert. Ethen-Blöcke in der Hauptkette, unerwünschte Seitenketten und Änderungen in der Stereochemie, die bei mit MSC hergestellten Polymeren oft unerwünschtes thermoplastisches Verhalten hervorrufen, werden somit ausgeschlossen. Im Rahmen eines Projektes mit dem Dutch Polymer Institute konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Metallocenkatalysatoren sowohl inter- als auch intramolekulare Inhomogenitäten bezüglich des Monomereinbaus ausgeschlossen werden können.¹¹⁹ Darüber hinaus sind die Metallocen/MAO-Systeme deutlich aktiver^{155,156,157,158,159} und toxikologisch unbedenklicher als die Vanadiumsysteme. Viele Studien konzentrieren sich auf die intramolekulare

Verteilung des Comonomers, da diese durch die Ligandenstruktur der Katalysatoren gezielt gesteuert werden kann und die mechanischen, thermischen und optischen Materialeigenschaften der Polymere beeinflusst.¹⁶⁰

Verwendung finden EPM-Kautschuke wie fast alle Elastomere hauptsächlich im *Automotive*-Sektor, insbesondere als Dichtungen, Heizschläuche und Abdeckungen.¹⁴⁶ Bei modernen Fahrzeugen liegt der Elastomeranteil je nach Typ bei 50 bis 70 kg. In einem PKW werden bis zu 600 verschiedene Elastomer-Einzelteile verarbeitet.¹⁶¹ Weitere Anwendungen finden EPMS als Konstruktionsmaterial, in der Reifentechnik oder als Öl-Viskositätsindex-Verbesserer.¹⁴⁷

6.1 Polymerisationsbedingungen

Die Darstellung der Ethen/Propen-Copolymeren wird mit dem C_5 -symmetrischen Katalysator $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ durchgeführt, dessen Struktur in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Dieses System stellte sich bei einer ausführlichen Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von Metallocen/MAO-Katalysatoren bezüglich der Ethen/Propen-Copolymerisation als besonders geeignet heraus, da neben hohen Aktivitäten auch noch Copolymere erhalten werden, deren Molmassen technischen Ansprüchen genügen.¹⁵⁸

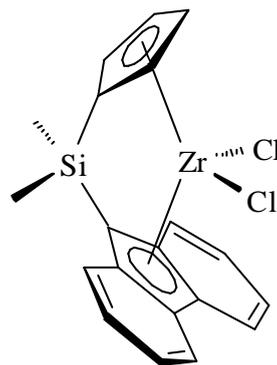


Abb. 6.1: Struktur des in der Ethen/Propen-Copolymerisation eingesetzten Metallocens $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$.

Ethen und Propen werden mit der in Abbildung 6.1 vorgestellten Verbindung im gesamten Ansatzzusammensetzungsbereich bei einer Temperatur von 30 °C unter drei verschiedenen Bedingungen polymerisiert (siehe Tabelle 6.1): zum einen in Lösung (A) mit dem gelösten

Katalysatorsystem,¹⁵⁸ in Slurry (**C**), d.h. mit dem geträgerten Katalysatorsystem in Toluol-Suspension und in Gasphase (**D**), d.h. in einem Wirbelbettreaktor mit Natriumchlorid als Bettmaterial.

Tab. 6.1: Polymerisationsbedingungen für die Untersuchungen der Darstellung von EP-Copolymeren unter verschiedenen Prozessen.

Prozess	Reaktions -medium	Katalysator	Cokatalysator	Scavenger	T _p ^{a)}	Monomer- konzentration ^{b)}
Lösung A	Toluol 500 ml	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ 1·10 ⁻⁷ - 1·10 ⁻⁶ mol	MAO 1000 mg	-	30 °C	0.71 – 2.00 mol·l ⁻¹
Slurry C	Toluol 500 ml	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ 1·10 ⁻⁶ - 2·10 ⁻⁶ mol	SiO ₂ /MAO 225 – 450 mg	TIBA 2.0·10 ⁻³ mol	30 °C	0.71 – 2.00 mol·l ⁻¹
Gasphase D	NaCl 200 ml	[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ 2·10 ⁻⁶ mol	SiO ₂ /MAO 450 mg	TIBA 1.2·10 ⁻³ mol	30 °C	0.20 – 0.25 mol·l ⁻¹

^{a)} Polymerisationstemperatur.

^{b)} Gesamtmonomerkonzentration. 0.71 mol·l⁻¹: Homopolymerisation von Ethen; 1.38 mol·l⁻¹: Homopolymerisation von Propen; 2.00 mol·l⁻¹: Copolymerisation bei X_{Propen} = 0.98 und 0.99; ansonsten 1.00 mol·l⁻¹.

Wiederum werden Methylaluminoxan (MAO) bzw. Methylaluminoxan geträgert auf Silicagel (MAO/SiO₂) als Cokatalysator und Triisobutylaluminium als Scavenger im Falle der heterogenen Prozesse eingesetzt. Aus den gewählten Bedingungen resultiert für die heterogenen Prozesse ein Al:Zr-Verhältnis von 2000, während im Verfahren **A** Werte bis zu 195000, also dem fast Hundertfachen, eingesetzt werden. Das hohe Al:Zr-Verhältnis in der Lösungspolymerisation wird durch die geringen Katalysatorkonzentrationen, bedingt durch die hohen Aktivitäten, hervorgerufen, während die MAO-Menge zwecks Erfüllung des Scavenger-Effekts konstant gehalten wird.¹⁵⁸ Erneut wird als Heterogenisierungsmethode für **C** und **D** die indirekte *in-situ* Methode gewählt (s. Abschnitt 3.3). Die Polymerisationszeit richtete sich für die Verfahren **A** und **C** nach dem Umsatz des Propens, dessen Konzentration nicht konstant gehalten werden konnte. Ein Umsatz von 10 % wurde nicht überschritten. Bei Polymerisationen in der Gasphase können sowohl Ethen als auch Propen nachgeregelt werden, so dass in diesem Verfahren auch größere Polymermengen hergestellt werden können.

Die genauen Durchführungen der Polymerisationen und ein schematischer Aufbau der Apparaturen werden in Abschnitt 11.3 gegeben.

6.2 Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation und Diskussion

In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisationen wiedergegeben. In den jeweiligen Verfahren wird die Ansatzzusammensetzung, d.h. das Verhältnis der Konzentrationen beider Monomere, über den gesamten Bereich variiert.

Tab. 6.2: Ergebnisse der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C durchgeführten Ethen/Propen-Copolymerisation in Abhängigkeit des Polymerisationsprozesses.

Prozess	$X_{Propen}^a)$	Aktivität ^{b)}	x_{Propen}	Molmasse [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	T_g [°C]	T_m [°C]
Lösung	0	27300	0.00	815	n.d.	146
	0.20	19800	0.04	590	n.d.	89
	0.40	94700	0.08	450	n.d.	69
	0.60	80600	0.15	330	n.d.	50
	0.80	82200	0.27	175	-50	n.d.
	0.90	34200	0.40	135	-56	n.d.
	0.95	9300	0.53	120	-47	n.d.
	0.98	6500	0.68	135	-33	n.d.
	0.99	5500	0.78	175	-22	n.d.
	1	2800	1.00	390	1	n.d.
Slurry	0	4000	0.00	810	n.d.	132
	0.20	4100	0.07	460	n.d.	94
	0.40	34500	0.12	330	n.d.	75
	0.60	42000	0.17	270	n.d.	58
	0.80	15400	0.29	205	-48	n.d.
	0.95	5800	0.51	185	-51	n.d.
	0.98	3500	0.68	210	-37	n.d.
	0.99	5000	0.75	260	-30	n.d.
	1	4100	1.00	505	-1	n.d.
Gasphase	0	1730	0.00	430	n.d.	132
	0.27	1650	0.12	110	n.d.	71
	0.45	1280	0.25	120	-44	n.d.
	0.57	1390	0.32	35	-50	n.d.
	0.67	4370	0.41	50	-52	n.d.
	0.80	2490	0.52	30	-46	n.d.
	0.89	2590	0.67	40	-34	n.d.
	0.95	3150	0.82	55	-20	n.d.
	1	510	1.00	50	0	n.d.

^{a)} Ansatzzusammensetzung Gasphase korrigiert, s. Abschnitt 6.2.2.

^{b)} in $[\text{kg}_{EP}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Monomer}}/\text{l})]$

6.2.1 Aktivität

In Abbildung 6.2 ist die Abhängigkeit der Aktivität von der Ansatzzusammensetzung und dem Polymerisationsprozess dargestellt. Für alle drei Polymerisationsverfahren liegen die Aktivitäten bei den Copolymerisationen z.T. deutlich höher als bei den Homopolymerisationen, was auf einen Comonomereffekt, d.h. einer Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit eines Comonomers, zurückzuführen ist. Seppälä *et al.* untersuchten diesen Effekt bei der Co- und Terpolymerisation von Ethen mit 1-Buten und 1-Deken und führten ihn auf eine Beteiligung des Comonomers an der Aktivierung des aktiven Zentrums zurück. Dies bewirkt eine Absenkung der Aktivierungsenergie für die Insertion eines Monomers in die aktive Metall-Kohlenstoffbindung und führt somit zu einer Erleichterung der Wachstums- aber auch der Kettentransferreaktionen.¹⁶² Dieser Comonomereffekt ist im Lösungs- und Slurryverfahren stärker ausgeprägt als in der Gasphase, in der er nur im Bereich der propenreichen Copolymeren zu beobachten ist. Nach Villar und Ferreira schwächen in der Copolymerisation von Ethen und Propen bereits in Lösung höhere Ethenkonzentrationen im Ansatz den Comonomereffekt ab.¹⁶³

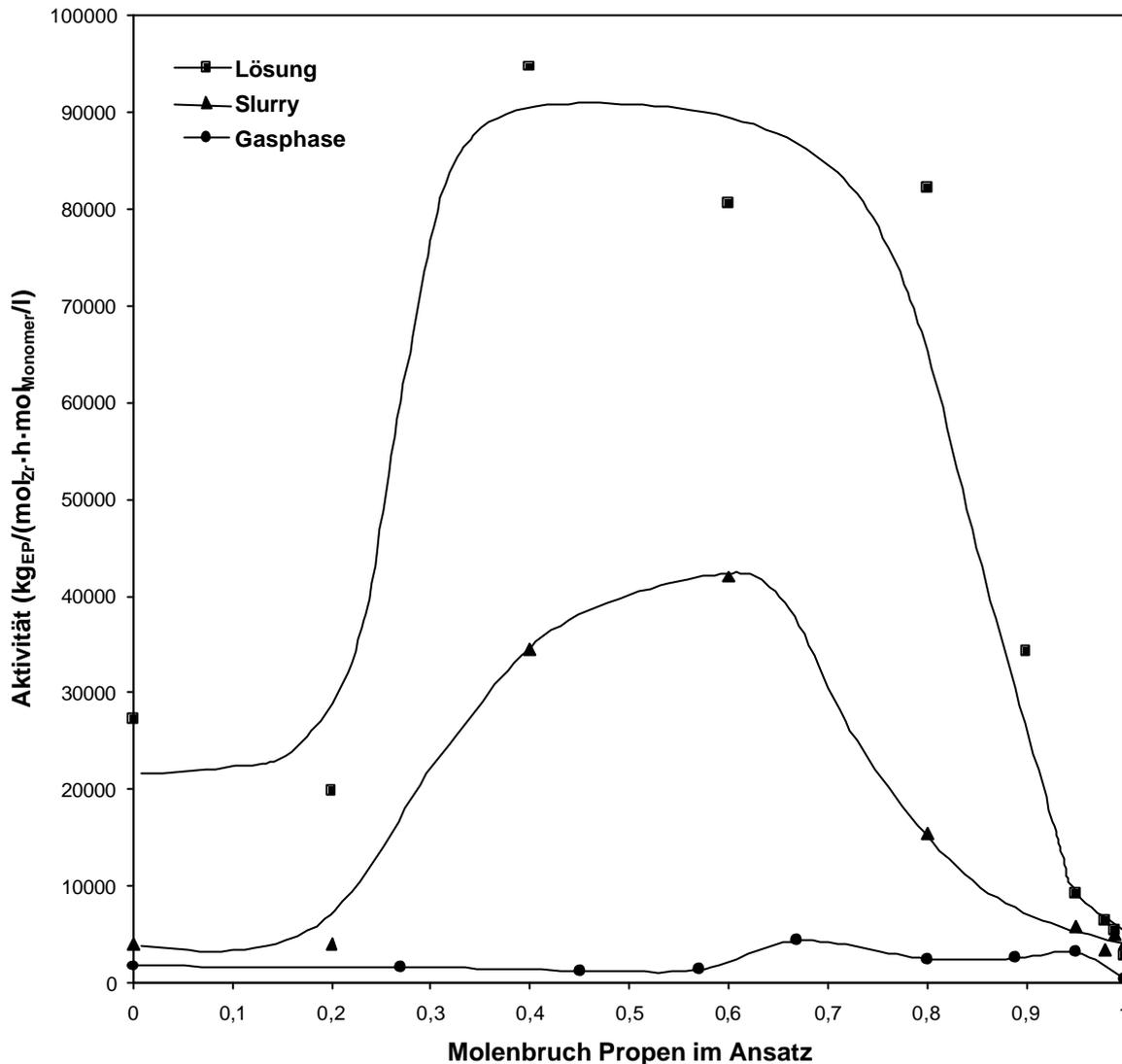


Abb. 6.2: Aktivitäten der Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des Molenbruchs Propen im Ansatz und des Polymerisationsverfahrens.

Wie zu erkennen ist, werden in der homogenen Lösungspolymerisationen mit Werten bis zu $94700\text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Mon}}/\text{l})$ die höchsten Aktivitäten erzielt. In den heterogenen Verfahren werden um den Faktor 2 – 3 (Slurry) bzw. um den Faktor 20 (Gasphase) geringere Werte erzielt. Wie auch in Abschnitt 5 erwähnt, werden hauptsächlich Diffusionseffekte als Ursache für diese Abnahme der Aktivität in der heterogenen Katalyse diskutiert.¹²⁹ Die geringen Aktivitäten, die im ethenreichen Ansatzzusammensetzungsbereich in der Gasphase erreicht werden, können neben eines abgeschwächten Comonomereffekts somit auch darauf zurückgeführt werden, dass die unter diesen Bedingungen entstehenden Polymere teilkristallin sind. Die Polymerhülle um das aktive Zentrum stellt somit eine größere

Diffusionsbarriere dar als bei den amorphen Copolymeren, die bei propenreicheren Ansätzen erhalten werden.

6.2.2 Copolymerisationsverhalten

Die Bestimmung der Polymerzusammensetzung und die Analyse der Mikrostruktur erfolgt durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie unter ^1H -Breitbandentkopplung. Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers zu den einzelnen Kohlenstoffatomen ist bekannt¹⁶⁴ und durch Verwendung von NMR-Spektrometern hoher Feldstärke in den letzten Jahren noch erheblich verfeinert worden.¹⁶⁵ Außer der Bestimmung des Propengehalts des Copolymers kann aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum auch eine Sequenzanalyse auf Triadenniveau durchgeführt werden (s. Abschnitt 6.2.3). Der Propengehalt der Copolymeren ergibt sich durch Addition der drei propenzentrierten Triaden.

In Abbildung 6.3 ist der Stoffmengenanteil Propen im Polymer x_p in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils Propen im Ansatz X_p für die verschiedenen Prozesse dargestellt. Für die Polymerisationen in der Gasphase sind dabei zwei Kurven dargestellt. Zum einen die Abhängigkeit der Einbaurrate von der Ansatzzusammensetzung des Gasraums, zum anderen die Abhängigkeit der Einbaurrate von der Ansatzzusammensetzung unter Berücksichtigung der lokalen Monomerkonzentration am aktiven Zentrum.

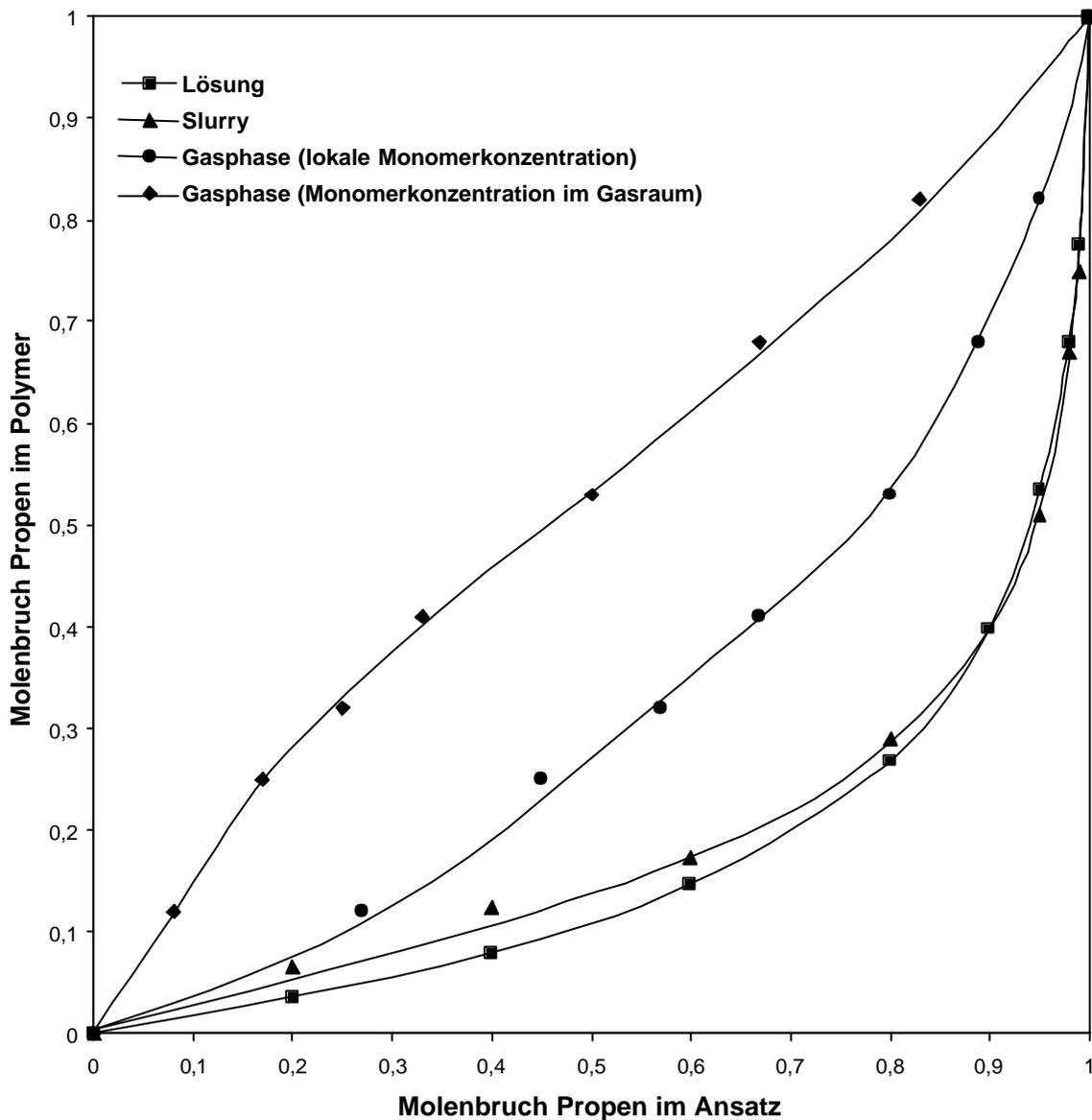


Abb. 6.3: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei $30\text{ }^\circ C$ in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

Es ist zu erkennen, dass das Katalysatorsystem in der Gasphase eindeutig besser Propen in die wachsende Polymerkette einbaut als in den anderen beiden Verfahren. Die Ursache für die erstaunlich hohen Einbauraten ist nicht in der Trägerung zu suchen, da sich die Polymerisationsprozesse Lösung und Slurry kaum unterscheiden. Statt unterschiedlichen chemischen Selektivitäten, spielen vielmehr physikalische Effekte eine Rolle. Bei Gasphasenpolymerisationen sind die aktiven Katalysatorzentren von Polymer umgeben, welches nicht wie bei den Verfahren A und C vom Lösungsmittel aufgequollen wird. Somit wird die lokale Monomerkonzentration am aktiven Zentrum nicht von der Löslichkeit des

Monomere im Lösungsmittel, sondern von der Löslichkeit des Monomer im Polymer bestimmt. Dieser Sorptionsprozeß spielt bei der Polymerisation in der Gasphase die entscheidende Rolle hinsichtlich der Monomerzugänglichkeit zur Katalysatoroberfläche und daher hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeit und im Falle der Copolymerisationen des Einbauverhaltens.

Basierend auf dem von Floyd beschriebenen *multigrain model* zum Polymerwachstum^{130,166,167} beschreiben Hutchinson und Ray die Thermodynamik dieser Sorption.

Führt die Sorption des Monomeren bei dem Polymer zu keiner Quellung oder einer anderen Neuordnung, so kann sie mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden. Dies ist für Ethen und Propen bei den üblichen Polymerisationsdrücken der Fall. Für 1-Buten und 1-Hexen treten aber schon beachtliche Abweichungen auf.

Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen mit dem Polymer werden Ethen und Propen im Falle der Copolymerisation unabhängig voneinander absorbiert. Weiterhin spielt bei amorphen Polymeren wie den Ethen/Propen-Copolymeren der Comonomergehalt kaum eine Rolle für die Sorption.^{168,169} Das Verhältnis der Konzentrationen im Polymer ($[]^*$) zum Verhältnis der Konzentrationen im Gasraum (bulk, $[]_b$) wird durch das Verhältnis der Gaslöslichkeitskoeffizienten k^* nach Formel 6.1 gegeben:

$$R = \frac{[P]^*/[E]^*}{[P]_b/[E]_b} = \frac{k_P^*}{k_E^*} \quad \text{Formel 6.1}$$

mit

$$\log(k^*) = a + b(T_c/T)^2 \quad \text{Formel 6.2}$$

An Formel 6.2 ist zu erkennen, dass die Sorption mit steigender Temperatur abnimmt. T_c steht für die kritische Temperatur des Gases, a und b sind gasspezifische Variable. Für die Ethen/ α -Olefin-Copolymerisation ergibt sich:

$$\log \frac{1}{R} = \frac{-1.08}{T^2} ((T_{c,a})^2 - (T_{c,E})^2) \quad \text{Formel 6.3}$$

Aus Formel 6.3 lässt sich der Korrekturfaktor für die Ethen/Propen-Copolymerisation bei 30 °C zu $R = 4.22$ bestimmen (eine Extrapolation experimenteller Daten ergibt einen Wert von 4.29).¹²⁹

Mit diesem Faktor kann die Ansatzzusammensetzung zu einer Monomierzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche korrigiert werden. Die so erhaltene neue Kurve ist ebenfalls in Abbildung 6.3 dargestellt. Das Copolymerisationsdiagramm ähnelt in seinem korrigierten Verlauf dem der Polymerisationen im Lösungsmittel. Allerdings baut das System weiterhin besser Propen ein. Das lokale Monomerkonzentrationsverhältnis kann für die Ethen/Propen-Copolymerisation unter diesen Bedingungen anscheinend nicht ausreichend mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird, wo es nötig ist (z.B. bei der Berechnung von Copolymerisationsparametern), die korrigierte Ansatzzusammensetzung verwendet. Die Diskussion der Mikrostruktur, der Molmasse und des thermischen Verhaltens erfolgt aber in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymers und wird somit nicht durch die Korrektur beeinflusst.

6.2.3 Mikrostruktur

Wird bei der Homopolymerisation von Propen unter dem Begriff Mikrostruktur hauptsächlich die sterische Anordnung der Monomereinheiten zueinander verstanden, steht bei der Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen zunächst die Verteilung der Monomere entlang der Kette im Vordergrund. Allgemein wird das Copolymerisationsverhalten außer durch das Verhältnis der Monomerkonzentrationen durch die Geschwindigkeitskonstanten der Insertion bestimmt. Diese hängen von der Art des zu insertierenden Monomers, den Koordinationsstellen des Metallocens, also der Ligandenstruktur, und der bisherigen Polymerstruktur ab. Mit *single-site* Katalysatoren ist die Mikrostruktur inzwischen in weiten Bereichen steuerbar und es werden keineswegs nur rein statistische Polymere wie anfangs durch den Einsatz von C_2 - und C_S -symmetrischen Metallocenen erhalten.

Verbrückte Metallocene mit heterotopen Koordinationsseiten, wie $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CpR})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$,¹⁷⁰ $[\text{Et}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ^{171,172} oder *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$,¹⁷³ führen zu alternierenden Copolymeren, was in Einklang mit dem Cossée-Arlmann-Mechanismus auf einen alternierenden Zwei-Seiten-Insertionsmechanismus zurückgeführt wird. Die Sequenzverteilung der Monomere kann durch ein kinetisches Modell simuliert werden, das unterschiedliche kinetische Selektivitäten an den zwei heterotopen Koordinationsseiten voraussetzt.¹⁶⁰ Durch *back-skips*, d.h. einer Isomerisierung zwischen zwei Insertionen, werden Abweichungen von einer 100%igen alternierenden Struktur erhalten. Sollen darüber hinausgehend stereoreguläre alternierende Copolymere erhalten werden, muss die

Koordinationsseite für das Propen stereospezifisch sein. In diesem Fall wird eine alternierende Insertion von Propen an der stereoselektiven und Ethen an der aspezifischen Koordinationsseite beobachtet.^{174,175} Somit liegt die gleiche Ligandenstruktur wie bei Metallocenen vor, die die Bildung hemiisotaktischer Polypropene katalysieren können.

Ein Konzept für die Herstellung blockartiger Copolymere beruht auf der Vorstellung eines Katalysators, der während des Aufbaus der Polymerkette seine Struktur und damit seine Chemo-selektivität verändern kann. Versuche, unverbrückte, sterisch anspruchsvoll substituierte Bisindenyle, die in der Propenpolymerisation zu elastomeren PP mit einer Stereoblock-Struktur führen, in der Copolymerisation von Ethen und Propen einzusetzen, führten bislang nur zu statistischen bis leicht blockartigen Copolymeren.^{176,177} Des weiteren liegt eine bimodale Molmassenverteilung der Produkte vor. Dagegen konnten Galimberti *et al.* zeigen, dass es mit *rac*-[Me₂C(3-^{tert}BuCp)₂]ZrCl₂ möglich ist, Ethen/Propen-Copolymere mit langen Sequenzen der Monomere herzustellen.¹⁷⁸ Der beachtliche sterische Anspruch der Liganden befähigt diese Verbindung die Ethen/Propen-Copolymerisation mit einem großen Produkt der Copolymerisationsparameter zu katalysieren. Wenn Ethen die zuletzt insertierte Einheit ist, ist die Aktivierungsenergie für eine weitere Ethen-Insertion wie üblich geringer. Bei Propen als zuletzt insertierte Monomereinheit ist die räumliche Beanspruchung des Komplexes so hoch, dass nicht länger ein signifikanter Unterschied der Aktivierungsenergien bezüglich folgender Ethen- oder Propen-Insertion besteht. Bei einer höheren Propenkonzentration im Ansatz steigt somit die Wahrscheinlichkeit der weiteren Propen-Insertion.^{179,180}

Allgemein ist es möglich, die übergangsmetallkatalysierte Copolymerisation auf Basis kinetischer Modelle, die ursprünglich für die radikalische Copolymerisation entwickelt wurden, zu beschreiben. Eine Einordnung der Copolymerisation kann mit Hilfe der Copolymerisationsparameter r_E und r_P erfolgen, die als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Homopolymerisationsschritt (k_{EE} bzw. k_{PP}) zur Geschwindigkeitskonstante für den jeweiligen Copolymerisationsschritt (k_{EP} bzw. k_{PE}) bezeichnet werden ($r_E = k_{EE}/k_{EP}$ und $r_P = k_{PP}/k_{PE}$). Die Parameter erhält man entweder durch verschiedene Linearisierungen der Copolymerisationsgleichung, wie von Fineman-Ross,¹⁸¹ Kelen-Tüdös¹⁸² oder Lewis-Mayo¹⁸³ vorgeschlagen, oder durch nicht lineare Regression mit Hilfe eines Simplex-Algorithmus. Das Produkt der Copolymerisationsparameter erlaubt es, eine Aussage über die Mikrostruktur zu treffen. Ist $r_E \cdot r_P = 1$, so liegt eine statistische

Copolymerisation vor. Ist das Produkt kleiner als 1, liegen tendenziell alternierende Strukturen vor, bei einem Produkt von größer als 1 gibt es einen Trend zu Blockstrukturen. Eine Übersicht über die verschiedenen Copolymerisationsmodelle ist in vielen vorigen Arbeiten gegeben worden.^{109,158,184,185} Die klassischen Modelle der Copolymerisation unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Einfluss der zuletzt insertierten Monomereinheiten voneinander. Beim Bernoulli-Modell wird angenommen,¹⁸⁶ dass die Insertion der Monomere unabhängig von der zuletzt insertierten Einheit ist. Die Sequenzverteilung ist in diesem Fall rein statistisch und nur von der Monomerzusammensetzung des Ansatzes abhängig. Nimmt man einen Einfluss der zuletzt insertierten Monomereinheit auf das Kettenwachstum an, so wird die Copolymerisation durch das Markov-Modell 1. Ordnung beschrieben.¹⁸³ Das Reaktionsschema der möglichen Einzelreaktionen wird somit von zwei auf vier erweitert. Hat auch die vorletzte insertierte Einheit einen Einfluss auf das Kettenwachstum, muss das Modell zum Markov-Modell 2. Ordnung erweitert werden.¹⁸⁷ Das Reaktionsschema wird auf acht Einzelreaktionen erweitert und es ergeben sich somit vier Copolymerisationsparameter der Art $r_{EE} = k_{EEE}/k_{EEP}$, $r_{PE} = k_{PEE}/k_{PEP}$, $r_{EP} = k_{EPP}/k_{EPE}$, $r_{PP} = k_{PPP}/k_{PPE}$. Das universelle Copolymerisationsmodell von Arndt-Rosenau umfasst neben den genannten Modellen als Grenzfälle die Möglichkeit eines Retentionmechanismus, einer Isomerisierung ohne Insertion und eines Alternanzmechanismus, wobei zwischen zwei diastereotopen Seiten eines Metallocens unterschieden werden kann.^{109,160}

Sollen wie in der vorliegenden Arbeit Aussagen über den Polymerisationsmechanismus z.B. der verschiedenen Polymerisationsverfahren getroffen werden, muss die Mikrostruktur der Ethen/Propen-Copolymere bekannt sein. Nach Randall¹⁸⁸ können solche Copolymere analysiert werden, indem den verschiedenen Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum Strukturelemente zugeordnet werden. Für die Ethen/Propen-Copolymerisation erfolgt diese Zuordnung auf Triaden-Niveau. Zwischen 19 und 48 ppm werden insgesamt acht Integrationsbereiche festgelegt, die zur Korrelation mit der Triadenverteilung herangezogen werden können. Die bei der Auswertung nach Randall im Fall kleiner Einbautraten auftretenden Fehler, die zu negativen Triadenhäufigkeiten führen können, versuchten Hansen *et al.*¹⁸⁹ durch eine simultane und nicht sukzessive Lösung mit Hilfe der Gauss'schen Normalgleichungen zu beheben. Sie berücksichtigten dabei aber nicht, dass nicht alle 6 Triaden unabhängig voneinander sind. Nach der Methode von Arndt-Rosenau¹⁰⁹ wird das Problem negativer Triadenhäufigkeiten, die auf statistische Fehler bei der Auswertung

zurückzuführen sind, gelöst, wenn zur Lösung des Gleichungssystems eine Regression durchgeführt wird, welche die Triadenverteilung optimal, d.h. mit der kleinsten Summe der Fehlerquadrate, an die Integralbereiche anpasst, dabei die Abhängigkeit der Triaden voneinander berücksichtigt und nur positive Werte für die Triadenwahrscheinlichkeit zulässt.

Ausgangspunkt für die Methode von Mathot und Karssenberg ist das Markov-Modell 2. Ordnung. Dabei werden die ^{13}C -NMR-Spektren von Copolymeren simuliert, mit den experimentellen Spektren verglichen und durch Variation von Parametern, u.a. den Copolymerisationsparameter, einander angeglichen. Es werden somit nicht die Triadenkorrelationen nach Randall benötigt und es tragen alle Signale des Spektrums zur Auswertung bei. Eine ausführliche Einleitung über das Modell ist bei Hopf zu finden.¹¹⁹

In Ermangelung des Lösungssimplex nach Arndt-Rosenau wird die Mikrostruktur der in dieser Arbeit hergestellten Copolymere nach der Methode von Randall bestimmt. In Tabelle 6.3 sind die Triadenverteilungen der Copolymere für alle drei Polymerisationsprozesse wiedergegeben. Die Einbaurrate des Propens im Copolymer wird dabei aus der Addition der Wahrscheinlichkeiten der drei propenzentrierten Triaden erhalten.

Tab. 6.3: Triadenwahrscheinlichkeiten der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Polymerisationsprozesses.

Prozess	$X_{Propen}^{a)}$	X_{Propen}	EEE	EEP + PEE	PEP	PPP	PPE + EPP	EPE
Lösung	0.20	0.04	0.895	0.070	0.000	^{b)}	0.034	0.034
	0.40	0.08	0.769	0.145	0.007	^{b)}	0.004	0.077
	0.60	0.15	0.613	0.215	0.032	^{b)}	0.034	0.122
	0.80	0.27	0.311	0.330	0.089	^{b)}	0.045	0.232
	0.90	0.40	0.124	0.295	0.182	0.012	0.114	0.272
	0.95	0.53	0.035	0.183	0.251	0.086	0.206	0.240
	0.98	0.68	0.014	0.072	0.231	0.297	0.237	0.149
	0.99	0.78	^{b)}	0.049	0.178	0.462	0.225	0.090
Slurry	0.20	0.07	0.802	0.132	0.000	0.001	^{b)}	0.67
	0.40	0.12	0.660	0.201	0.018	^{b)}	0.011	0.113
	0.60	0.17	0.549	0.247	0.039	^{b)}	0.034	0.145
	0.80	0.29	0.286	0.326	0.100	^{b)}	0.058	0.234
	0.95	0.51	0.049	0.202	0.239	0.082	0.177	0.251
	0.98	0.68	^{b)}	0.121	0.222	0.261	0.267	0.149
	0.99	0.75	^{b)}	0.087	0.191	0.377	0.266	0.102
Gasphase	0.27	0.12	0.658	0.200	0.018	^{b)}	0.019	0.108
	0.45	0.25	0.382	0.315	0.054	0.018	0.037	0.193
	0.57	0.32	0.284	0.307	0.095	0.009	0.114	0.191
	0.67	0.41	0.168	0.285	0.139	0.038	0.178	0.192
	0.80	0.52	0.062	0.236	0.184	0.091	0.251	0.176
	0.89	0.67	0.029	0.107	0.192	0.294	0.264	0.114
	0.95	0.82	0.000	0.039	0.140	0.547	0.230	0.045

^{a)} Ansatz Gasphase korrigiert, s. Abschnitt 6.2.2.

^{b)} negative Triadenwahrscheinlichkeit

Es kann nun versucht werden, die experimentell ermittelten Triadenwahrscheinlichkeiten mit Hilfe der auf den Copolymerisationsmodellen basierenden, theoretisch berechneten Kurven anzupassen. Zur besseren Übersicht wird dies in den folgenden Abbildungen 6.4 bis 6.9 für die verschiedenen Polymerisationsverfahren getrennt durchgeführt.

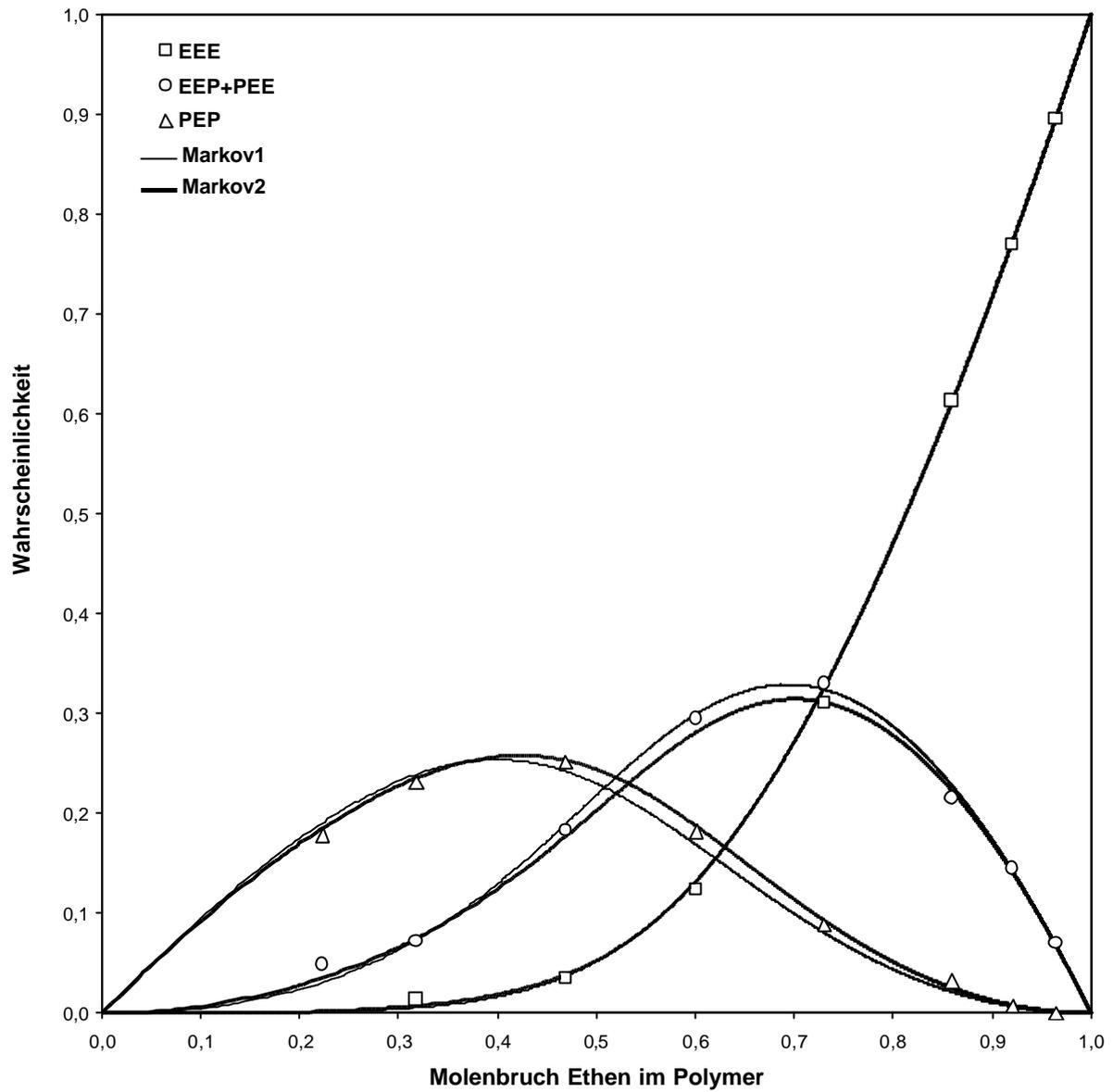


Abb. 6.4: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30 °C in Lösung hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

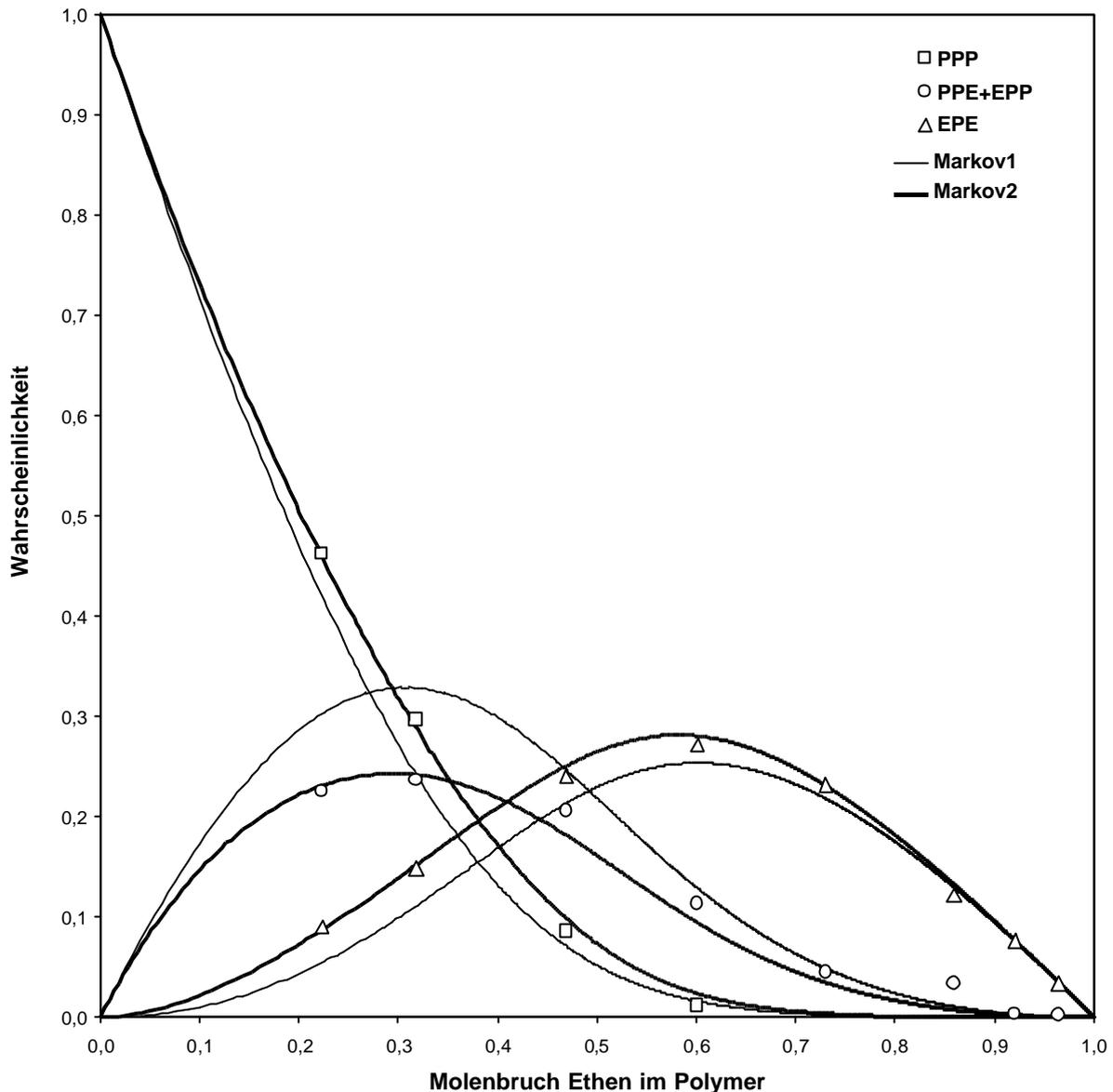


Abb. 6.5: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C in Lösung hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen für die Copolymerisation in Lösung die experimentelle und die theoretisch nach den Modellen Markov 1. Ordnung und Markov 2. Ordnung bestimmten Triadenwahrscheinlichkeiten. Besonders durch den Vergleich der beiden theoretischen Kurven mit den Messwerten für die propenzentrierten Triaden PPE + EPP und EPE wird deutlich, dass das Markov Modell 2. Ordnung die Copolymerisation mit diesem System besser beschreibt als das Modell 1. Ordnung. Dies wird durch ein Vergleich der korrigierten Fehlerquadratsumme bestätigt, die neben den Copolymerisationsparametern in Tabelle 6.4

angegeben und für Markov 2. Ordnung geringer ist. Der penultimate Effekt, der durch das Markov Modell 2. Ordnung impliziert wird, ist aber für den Fall, dass die zuletzt insertierte Einheit Ethen ist, kaum ausgeprägt. r_{EE} und r_{PE} unterscheiden sich mit Werten von 8.82 bzw. 7.04 nur wenig.

Tab. 6.4: Copolymerisationsparameter nach Markov Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ bei 30 °C in Toluol (A).

Modell	Parameter				FQSR ^{c)}
Markov 1 ^{a)}	$r_E = 7.92$	$r_P = 0.029$			$9.3 \cdot 10^{-4}$
Markov 2 ^{b)}	$r_{EE} = 8.82$	$r_{PE} = 7.04$	$r_{EP} = 0.018$	$r_{PP} = 0.054$	$7.5 \cdot 10^{-4}$

^{a)} über Simplex-Algorithmus "Copoly" bestimmt.¹⁰⁹

^{b)} von Karssenberg bestimmt.

^{c)} korrigierte Fehlerquadratsumme:
$$FQSR = \frac{\sum [(Triade)_{theoretisch} - (Triade)_{experimentell}]^2}{Zahl(unabhängigTriaden) \cdot Zahl(Experimente) - Zahl(Parameter)}$$

Ein ähnliches Copolymerisationsverhalten wird für das geträgerte System in den Slurry-Polymerisationen erhalten.

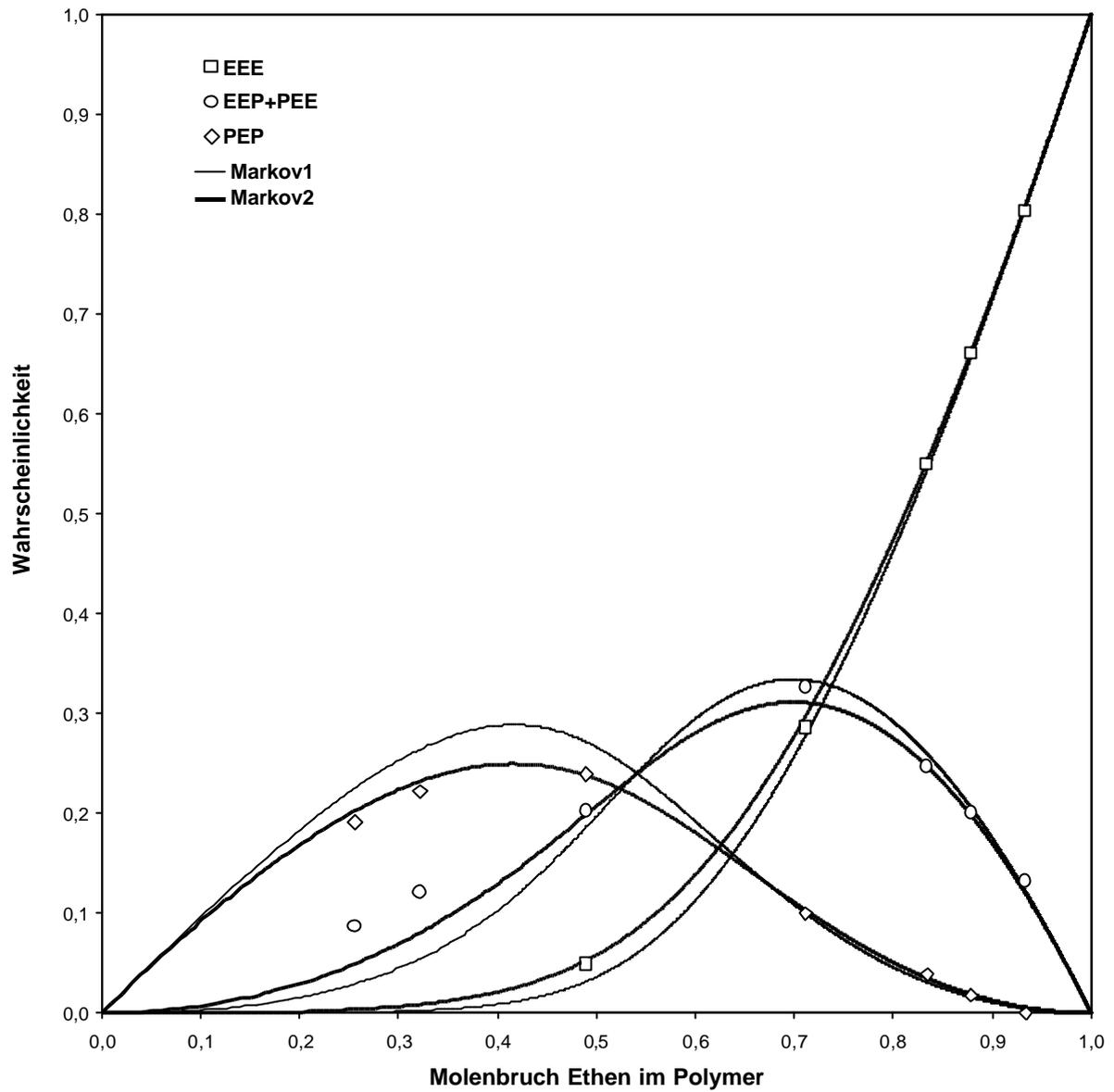


Abb. 6.6: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30 °C in Slurry hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

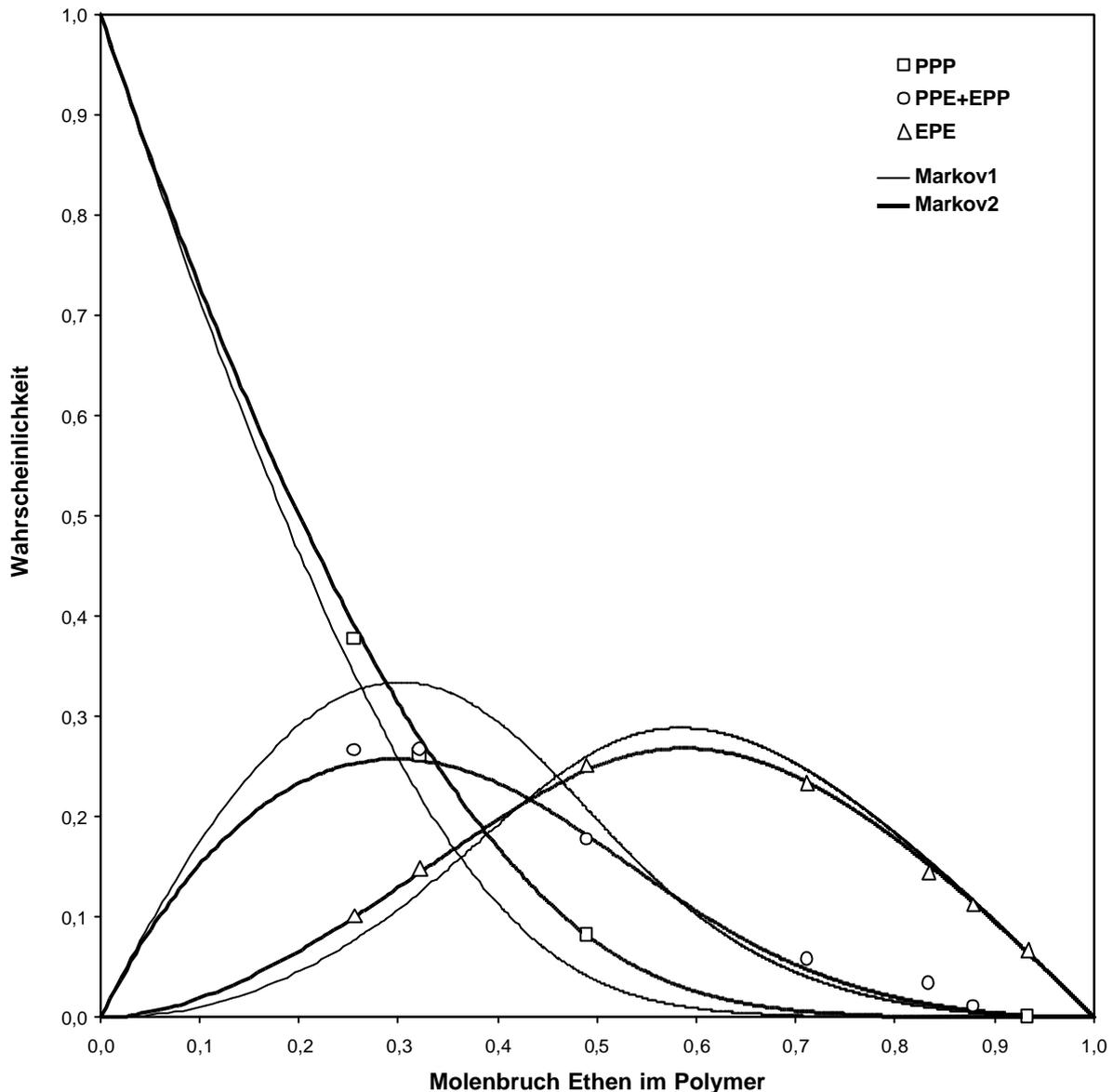


Abb. 6.7: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C in Slurry hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

Auch hier ist bei den propenzentrierten Triaden in Abbildung 6.7 deutlich zu erkennen, dass die experimentellen Werte besser mit dem Modell 2. Ordnung angepasst werden können, d.h. auch hier hat die vorletzte insertierte Monomereinheit noch einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Insertion. Ebenfalls ist dieser penultimate Effekt größer, wenn Propen die zu zuletzt insertierte Einheit ist, wie aus Tabelle 6.5 zu entnehmen ist. Allgemein liegen die Copolymerisationsparameter in der gleichen Größenordnung wie die für

die Polymerisationen in Lösung. Die Trägerung des Katalysators scheint also keinen Einfluss auf den Polymerisationsmechanismus zu haben.

Die im Slurry-Verfahren leicht höhere korrigierte Fehlerquadratsumme für Markov 2. Ordnung im Vergleich zu 1. Ordnung lässt sich durch die Tatsache erklären, dass in dem Modell von Karssenberg, mit dem die Copolymerisationsparameter 2. Ordnung ermittelt wurden, die Ansatzzusammensetzung auch zu den unbekanntem Parametern zählt. Die theoretischen Ansatzzusammensetzungen dieser Versuchsreihe weichen jedoch in größeren Maße von den experimentell eingestellten Ansatzzusammensetzungen ab, als dies in den Lösungspolymerisationen der Fall ist. Den für die Bestimmung der Fehlerquadratsumme erforderlichen Differenzen zwischen den experimentellen und theoretischen Triadenwahrscheinlichkeiten liegen aber nur die tatsächlich eingestellten Ansatzzusammensetzungen zu Grunde. Abhilfe würde durch einen Vergleich der experimentellen und theoretischen Triadenwahrscheinlichkeiten bei einer bestimmten Polymerzusammensetzung und nicht einer bestimmten Ansatzzusammensetzung erreicht werden, so wie in den Abbildungen 6.4 bis 6.9 jeweils die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von der Polymerzusammensetzung und nicht der Ansatzzusammensetzung dargestellt ist.

Tab. 6.5: Copolymerisationsparameter nach Markov Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ bei 30 °C in Toluol (C).

Modell	Parameter				FQSR ^{c)}
Markov 1^{a)}	$r_E = 5.97$	$r_P = 0.023$			$2.1 \cdot 10^{-3}$
Markov 2^{b)}	$r_{EE} = 9.81$	$r_{PE} = 7.71$	$r_{EP} = 0.020$	$r_{PP} = 0.049$	$5.4 \cdot 10^{-3}$

^{a)} über Simplex-Algorithmus "Copoly" bestimmt.¹⁰⁹

^{b)} von Karssenberg bestimmt.

^{c)} korrigierte Fehlerquadratsumme:
$$FQSR = \frac{\sum [(Triade)_{theoretisch} - (Triade)_{experimentell}]^2}{Zahl(unabhängigTriaden) \cdot Zahl(Experimente) - Zahl(Parameter)}$$
.

In den Abbildungen 6.8 und 6.9 sind die experimentellen und theoretischen Triadenwahrscheinlichkeiten für die Copolymerisationen in der Gasphase wiedergegeben. Es fällt ein geringerer Unterschied zwischen den theoretischen Werten nach Markov 1. Ordnung und Markov 2. Ordnung auf. Die Messwerte lassen sich nicht eindeutig mit einem Modell besser anpassen.

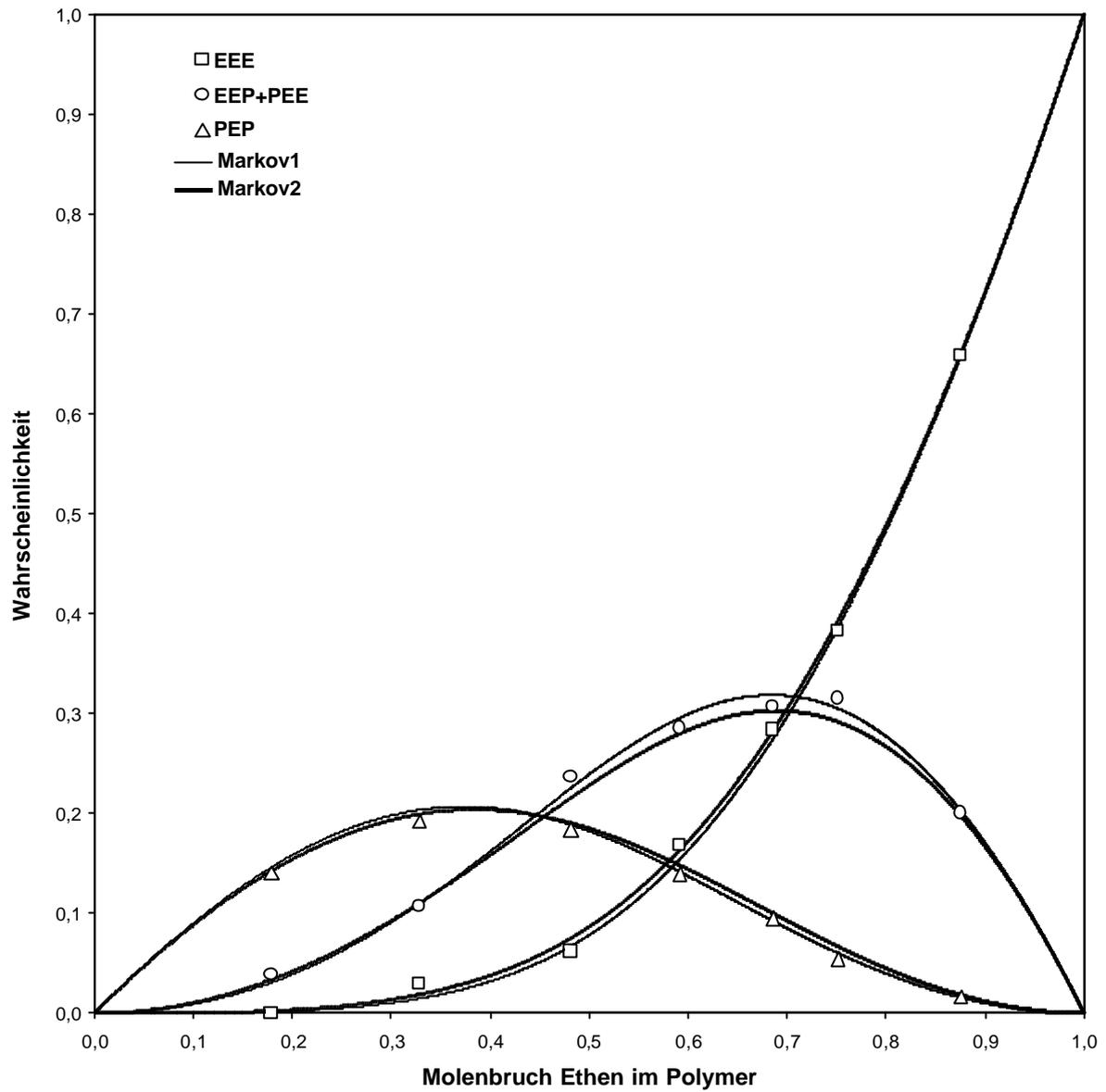


Abb. 6.8: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30 °C in Gasphase hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

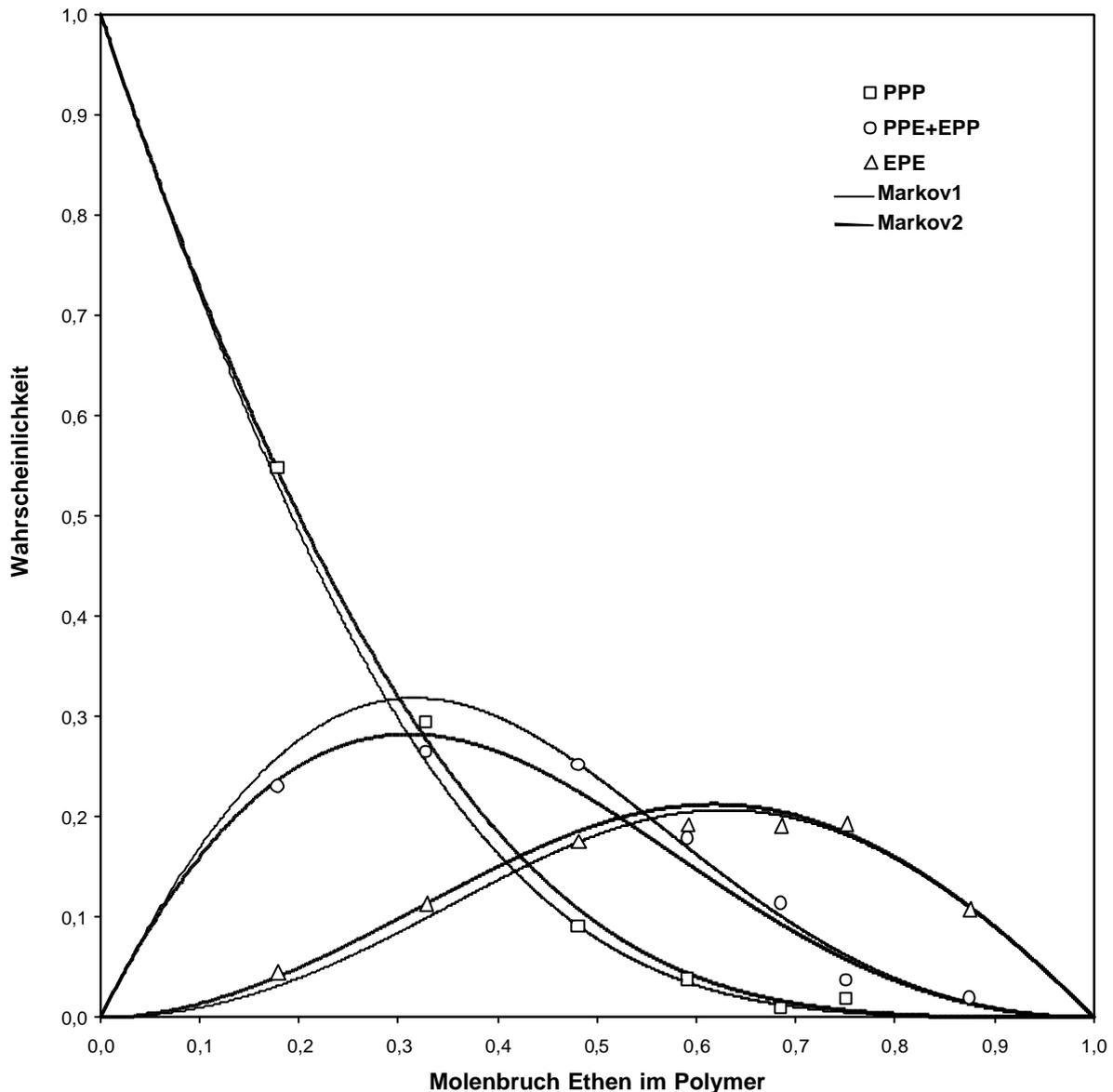


Abb. 6.9: Nach den Modellen Markov 1. Ordnung und 2. Ordnung berechnete sowie experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C in Gasphase hergestellten Ethen/Propen-Copolymere.

Dies fällt auch durch einen Vergleich der korrigierten Fehlersummen FQSR auf, die für beide Modelle annähernd gleich groß ist. Allgemein sind die Copolymerisationsparameter r_{EE} und r_{PE} mit Werten von 2.58 bzw. 2.09 bedeutend geringer und r_{PP} und r_{EP} mit Werten von 0.260 bzw. 0.164 bedeutend größer als in den anderen beiden Verfahren. Das bedeutet, dass die Insertion von Ethen nicht mehr so stark bevorzugt wird wie bei den Polymerisationen in Lösung und Slurry. Ebenfalls sind hier die Parameter r_{EE} und r_{PE} annähernd gleich groß, so

dass es keinen Einfluss hat, ob die vorletzte Einheit Ethen oder Propen ist, wenn das zuletzt insertierte Monomer Ethen ist.

Tab. 6.6: Copolymerisationsparameter nach Markov Modell 1. und 2. Ordnung für die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ bei 30 °C in der Gasphase (**D**).

Modell	Parameter				FQSR ^{c)}
Markov 1 ^{a)}	$r_E = 2.20$	$r_P = 0.196$			$5.6 \cdot 10^{-4}$
Markov 2 ^{b)}	$r_{EE} = 2.58$	$r_{PE} = 2.09$	$r_{EP} = 0.164$	$r_{PP} = 0.260$	$3.9 \cdot 10^{-4}$

^{a)} über Simplex-Algorithmus "Copoly" bestimmt.¹⁰⁹

^{b)} von Karssenberg bestimmt.

^{c)} korrigierte Fehlerquadratsumme:
$$FQSR = \frac{\sum [(Triade)_{theoretisch} - (Triade)_{experimentell}]^2}{Zahl(unabhängTriaden) \cdot Zahl(Experimente) - Zahl(Parameter)}$$

Neben der Anpassung eines Copolymerisationsmodells an die experimentellen Daten kann ein direkter Vergleich der Triadenwahrscheinlichkeiten Aussagen über den Einfluss des Polymerisationsverfahrens zulassen. Dieser ist für die ethenzentrierten Triaden in Abbildung 6.10 und für die propenzentrierten Triaden in Abbildung 6.11 gegeben.

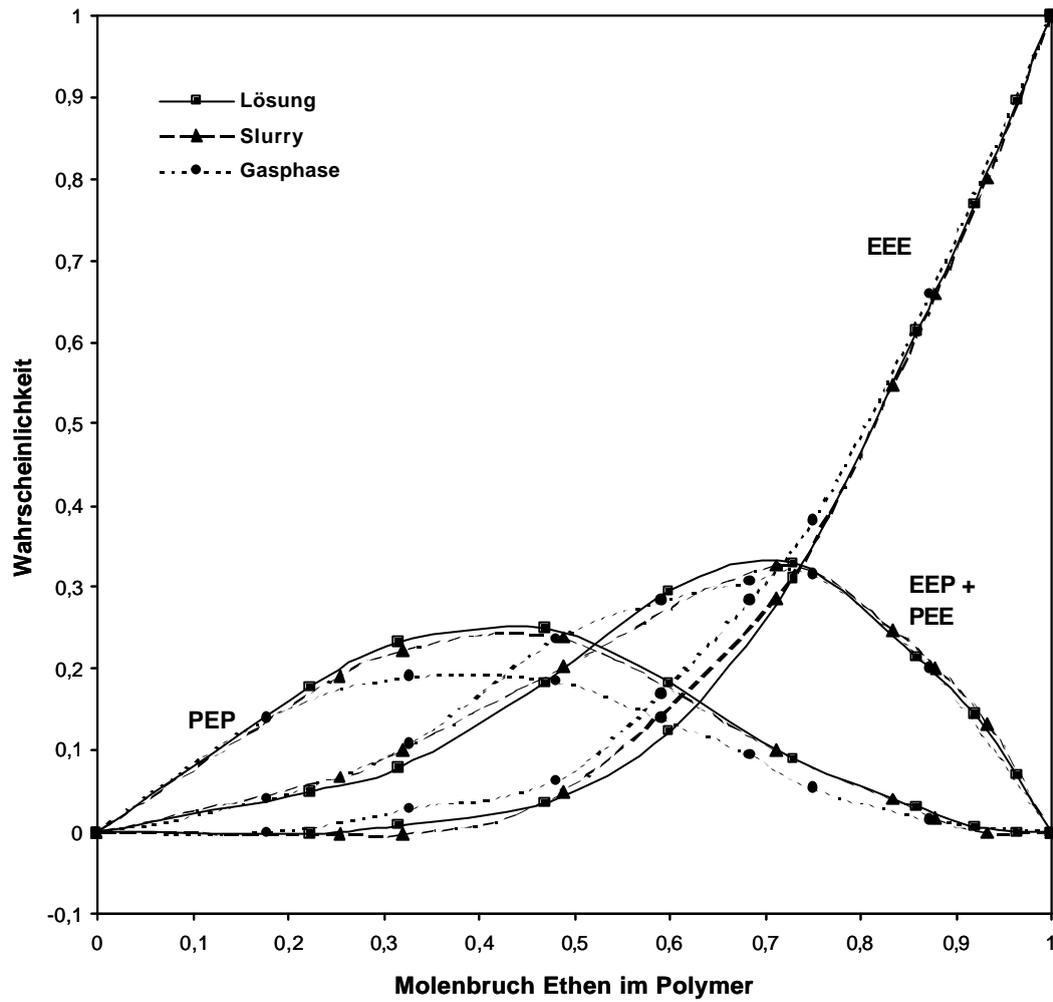


Abb. 6.10: Experimentell ermittelte ethenzentrierte Triaden der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

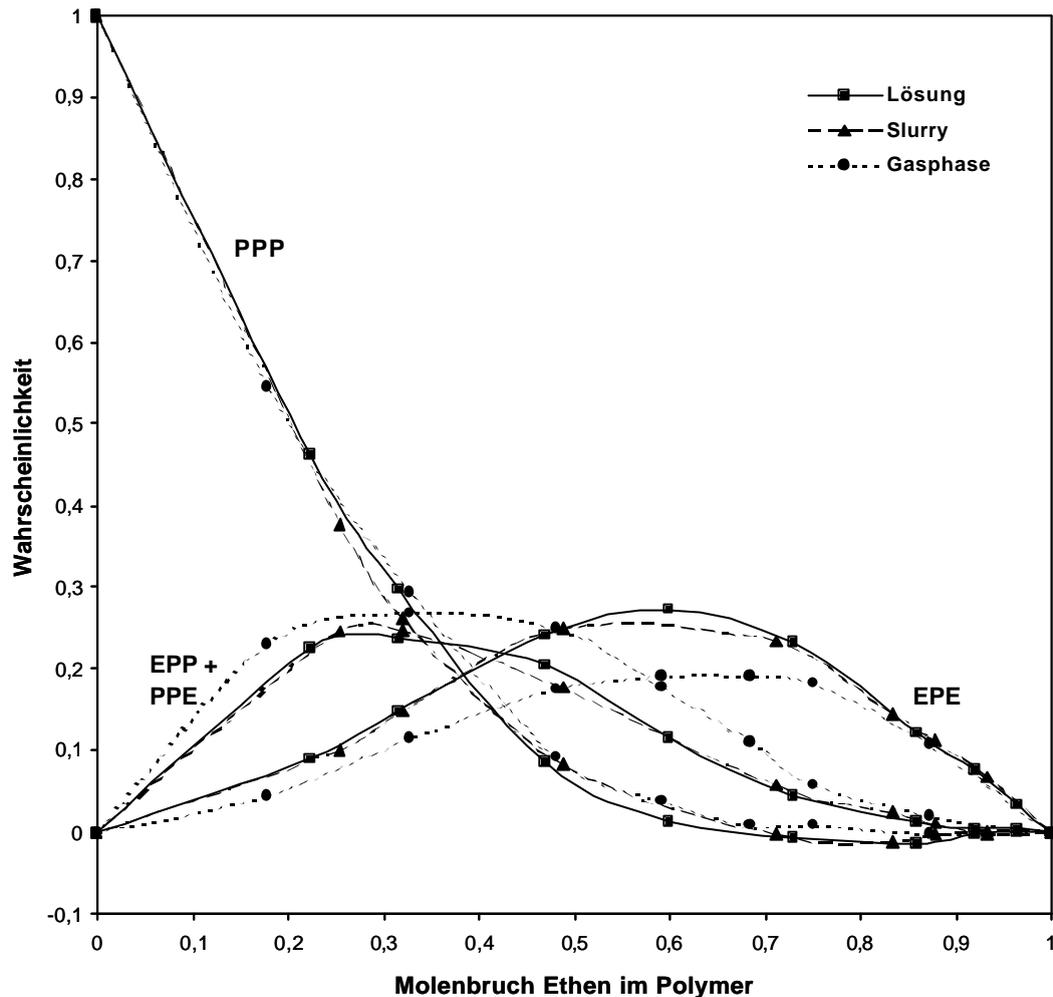


Abb. 6.11: Experimentell ermittelte propenzentrierte Triaden der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

Zwischen den Polymerisationsverfahren A und C, d.h. den Polymerisationen in Lösung und Slurry sind kaum Unterschiede bezüglich der Mikrostruktur zu erkennen. Deutlich wird dagegen, dass bei den Polymerisationen in der Gasphase Polymere erhalten werden, deren Anteil an alternierenden Sequenzen bedeutend geringer ist. Dies ist sowohl bei der ethenzentrierten PEP- als auch bei der propenzentrierten EPE-Triade zu beobachten. Während bei den Polymerisationsverfahren im Lösungsmittel A und C für die EPE-Triade im Bereich der Polymerzusammensetzung von 60 mol% Ethen eine maximale Wahrscheinlichkeit von 27 % zu beobachten ist, liegt dieser Wert für die Polymere, die aus der Gasphase stammen (D), nur bei 19 %. Für die PEP-Triade werden mit den Verfahren A und C Wahrscheinlichkeiten von ca. 25 % erreicht, mit Polymerisationsprozess D dagegen nur 18 %. Die Alternanz der hergestellten Ethen/Propen-Copolymere ist durch Herstellung in der Gasphase geringer als in

den Verfahren mit Lösungsmittel. Vergleicht man Copolymere einer ähnlichen Einbaurrate von ca. 50 mol%, so wird in Lösung ($x_{\text{Propen}} = 0.53$) eine Alternanz von 69 %, in Slurry ($x_{\text{Propen}} = 0.51$) eine Alternanz von 68 % dagegen in Gasphase eine Alternanz von nur 60 % bestimmt. Dadurch, dass mit den Verfahren in Lösung und Slurry ähnliche Alternanzen und Mikrostrukturen erhalten werden, kann ein Effekt der Trägerung an sich ausgeschlossen werden. Vielmehr müssen für eine Erklärung wiederum Stofftransportphänomene herangezogen werden. Wie schon im vorangegangenen Kapitel angesprochen, wird das Copolymerisationsverhalten des Katalysators maßgeblich durch die lokale Konzentration der Monomere am aktiven Zentrum bestimmt. In den Polymerisationsverfahren in Lösung und in Slurry weicht diese nicht von der *bulk*-Monomerkonzentration ab, da die Polymerhülle, die das aktive Zentrum umhüllt, durch das Lösungsmittel aufgequollen ist. Bei Gasphasenpolymerisationen fehlt dieses Lösungsmittel und die lokale Monomerkonzentration am Katalysator wird durch die Sorption und Diffusion der Monomere bestimmt. Ist eine Polymerisation vollständig diffusionskontrolliert, so ist eine 100 %ige statistische Verteilung der Monomere zu erwarten.¹⁰⁹

Ein weiteres Maß für die Alternanz stellt auf Diadenniveau der sogenannte χ -Parameter dar. Er ist als Verhältnis der EP-Diade zu den Monaden definiert¹⁰⁹ und ist für alle drei Polymerisationsprozesse in Abbildung 6.12 dargestellt.

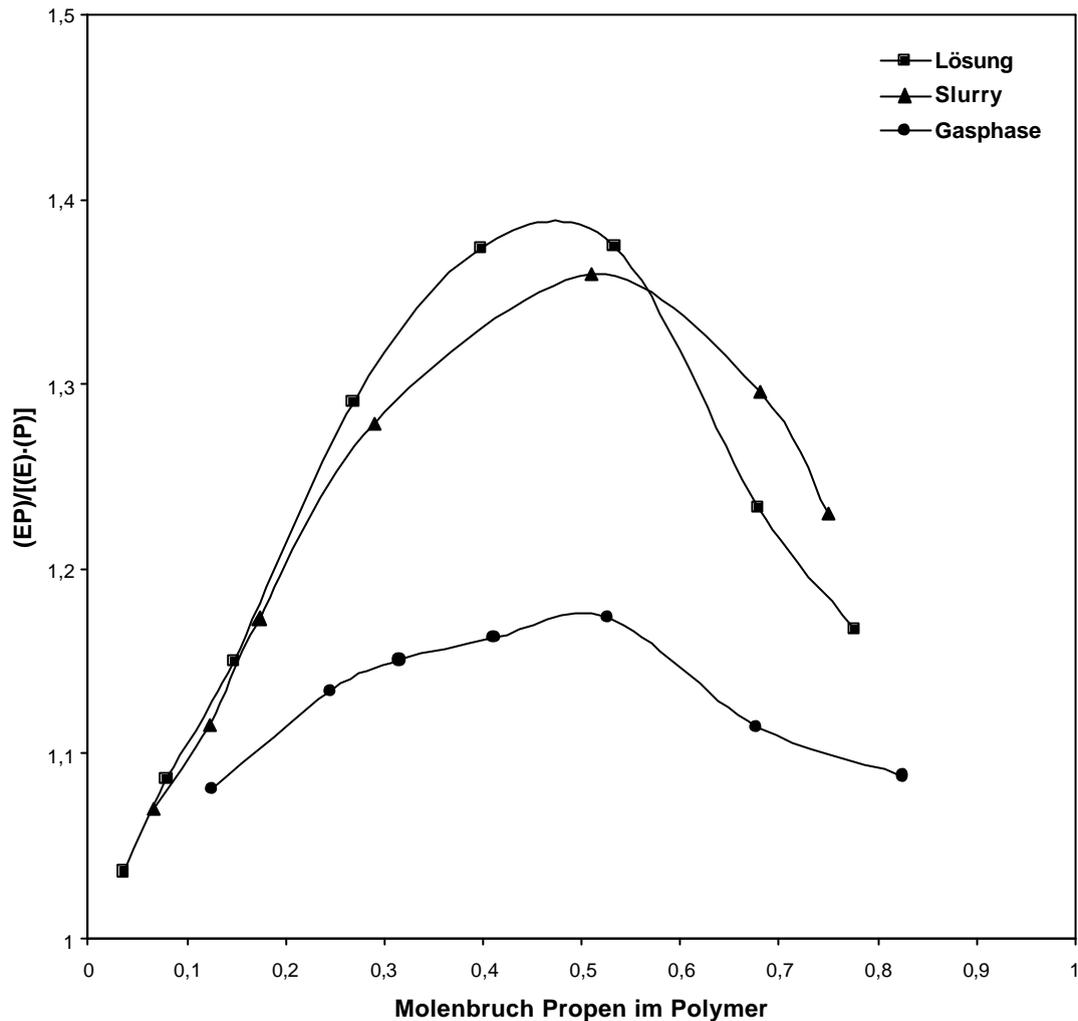


Abb. 6.12: c -Parameter $(EP)/[(E) \cdot (P)]$ der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei $30\text{ }^\circ C$ hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs Propen im Polymer und des Polymerisationsverfahrens.

Wie zu erkennen ist, liegen die χ -Parameter der Copolymere aller drei Polymerisationsverfahren oberhalb von 1, d.h. es handelt sich um tendenziell alternierende Copolymere. Bei einer statistischen Verteilung der Monomere in einem Copolymer wird für den χ -Parameter der Wert 1 erhalten, bei ideal alternierenden Copolymeren beträgt der χ -Parameter 2. Während für die Ethen/Propen-Copolymere, die in der Gasphase hergestellt wurden, die Werte für den gesamten Zusammensetzungsbereich deutlich unter 1.2 liegen, werden in den Polymerisationsprozessen **A** und **C** Copolymere erhalten, deren χ -Parameter Werte bis zu 1.4 aufweisen. Die Produkte aus der Gasphase zeichnen sich somit durch eine statistischere Verteilung der Monomere aus. Unterschiede zwischen dem homogenen Prozess **A** und dem heterogenen Verfahren **C** treten kaum auf.

6.2.4 Molmasse

Zwar ermöglichen Metallocen/MAO-Katalysatoren die gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur, häufig weisen die hergestellten Produkte aber niedrige Molmassen auf, so dass Öle und Wachse erhalten werden, die nur erschwert weiterverarbeitet werden können. Es ist somit wünschenswert, Copolymere zu erhalten, die auch im technisch interessanten Zusammensetzungsbereich Molmassen über $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen.

In Abbildung 6.13 ist die viskosimetrische Molmasse in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und des Polymerisationsprozesses dargestellt. Für die Auswertung werden für die Homopolymere die jeweiligen in der Literatur bekannten Mark-Houwink-Konstanten benutzt. Für die Ethen/Propen-Copolymere erfolgt die Auswertung mit den Konstanten für Polyethen und anschließender Korrektur in Abhängigkeit der Propen-Einbaurrate, so dass auch hier Absolutwerte angegeben werden können.¹⁹⁰

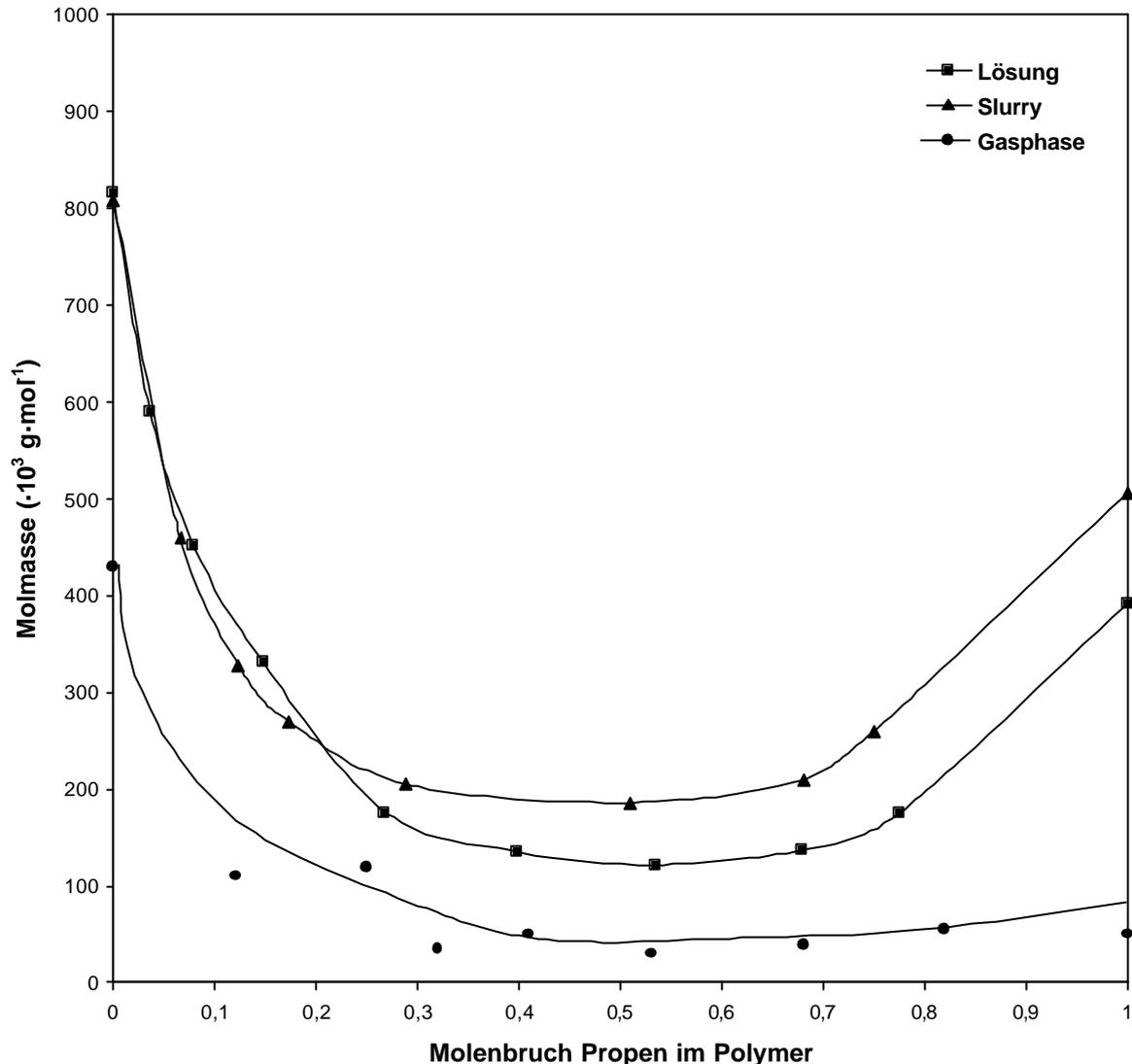


Abb. 6.13: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs Propen im Polymer und des Polymerisationsverfahrens.

Wie zu erkennen ist, liegen die Molmassen der Copolymere, die in den Verfahren Lösung A und Slurry C hergestellt wurden, in einer ähnlichen Größenordnung. In weiten Teilen des Einbaubereichs werden Molmassen zwischen $100\ 000$ und $200\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Somit werden bezüglich der Verarbeitung hinreichend hohe Molmassen erzielt. Die Polymere, die in der Gasphase hergestellt wurden, besitzen um den Faktor zwei bis vier geringere Molmassen. Bei ethenreichen Copolymeren, die durchaus im technisch interessanten Einbaubereich liegen, werden Werte bis zu $140\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und somit genügend hohe Molmassen erreicht. Allen Verfahren ist die Tatsache gemein, dass die Molmassen der resultierenden Polymere im Copolymerisationsbereich geringer als in den angrenzenden Homopolymerisationsbereichen

sind. Dieses Verhalten kann ebenfalls mit dem Comonomereffekt erklärt werden, da durch Anwesenheit des Comonomers auch die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktionen wächst.

Weiterhin ist die Molmasse selbstverständlich auch durch die Polymerisationstemperatur sowie die Monomerkonzentration bzw. durch die Konzentration der am Alky austausch beteiligten Metallspezies wie Aluminium zu beeinflussen.

6.2.5 Thermisches Verhalten

Ein weiteres Maß für die mechanische Verarbeitbarkeit stellt das thermische Verhalten der Polymere dar. Besonders der Einsatz als Elastomermaterial hängt entscheidend von der Glasübergangstemperatur ab. Ist der Propeneinbau im Copolymer gering, so können die Ethen-Einheiten kristalline Strukturen ausbilden. Bei höheren Propeneinbauanteilen wird diese Kristallinität gestört, die Polymere sind vollständig amorph und weisen nur noch eine Glasübergangstemperatur auf, wie in Abbildung 6.14 zu erkennen ist. Bei hohen Propengehalten bzw. als Extremfall beim Polypropen werden keine Schmelzpunkte beobachtet, die Proben sind ebenfalls vollständig amorph. Dies rührt im Vergleich zu den in Abschnitt 5 verwendeten Systemen von dem geringen Grad der Syndiotaxie her.

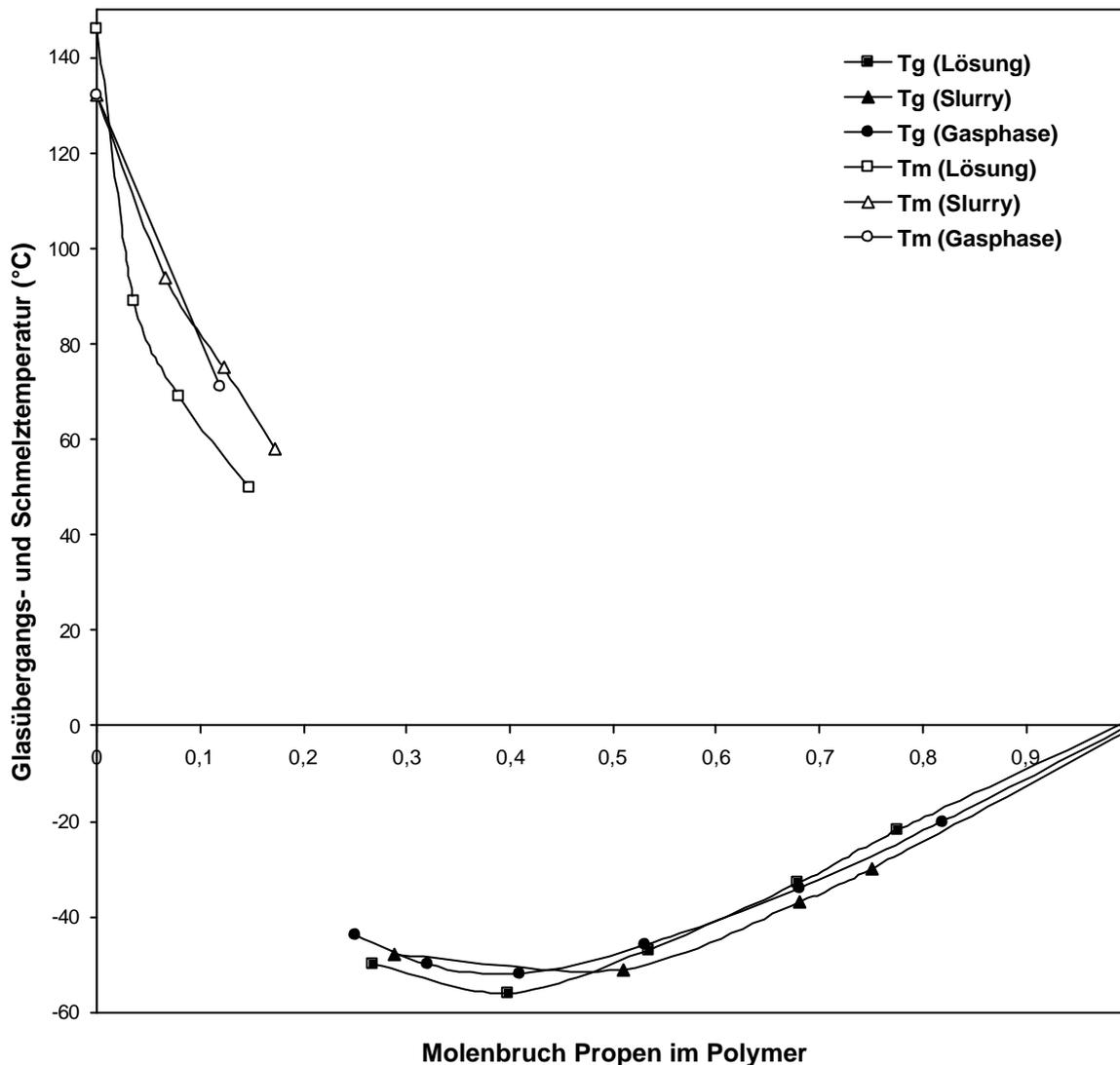


Abb. 6.14: Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der mit $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30 °C hergestellten Ethen/Propen-Copolymere in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

Die beobachtete Schmelztemperatur sinkt in allen drei Verfahren etwa ähnlich ab, wenn x_p zunimmt. Werden beim Polyethen noch Werte um 140 °C erreicht, sind dies bei 15% Propeneinbau im Polymer noch 50 bis 60 °C . Die Schmelztemperaturen der Polymere, die in Lösung und Slurry hergestellt wurden, unterscheiden sich zwar geringfügig, aber ein Effekt der Trägerung ist wohl auszuschließen, da sich die Polymere in der Mikrostruktur ähneln. Die Glasübergangstemperaturen hängen indessen nicht vom Polymerisationsprozess ab. Bei einer Propeneinbaurrate von 40% liegt ein Minimum vor (-56 °C mit Verfahren A). Zu höheren Propeneinbauraten steigen diese bis zu 0 °C an (Glasübergangstemperatur des Polypropens).

7 GASPHASENPOLYMERISATION VON ETHEN MIT PENTALEN-VERBRÜCKTEN METALLOCENEN

1999 wurde von Werner erstmals von der Synthese eines pentalenstrukturierten Doppelhenkel-*ansa*-Zirconocens berichtet.¹⁹¹ Die mit der Verbindung $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ in der Propen-Polymerisation erhaltenen Polymere zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Molmassen aus. Des weiteren wird bei höheren Polymerisationstemperaturen mit den pentalenartigen Metallocenen keine Deaktivierung, sondern eine deutliche Aktivitätszunahme beobachtet, was diese Verbindungen für einen möglichen kommerziellen Einsatz interessant machen. Sperber synthetisierte zuletzt eine Reihe trimethylpentalenylsubstituierter und 1-Phenyl-3-methylpentalenylsubstituierter Indenyl/Cyclopentadienyl-Zirconocene, wobei er für die Ethen-Polymerisation den Einfluss sterisch anspruchsvoller Gruppen an der 3-Position des Indenyl-Liganden untersuchte.¹⁹² Aus dieser Reihe wurde die Verbindung $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ ausgewählt, um das Polymerisationsverhalten bezüglich der Gasphasenpolymerisation von Ethen zu untersuchen.

Technisch findet das Verfahren der Gasphasenpolymerisation zur Darstellung von HDPE mit Ziegler-Natta-Katalysatoren weltweit Verwendung. Zu den bedeutendsten Prozessen zählt der Unipol-Prozess, bei dem das Monomer als Wirbelgas dient. Neben dem Aufbau der Wirbelschicht sorgt der Gasstrom zeitgleich für die notwendige Kühlung des Reaktors.^{193,194} Bei Reaktionstemperaturen von 80 bis 100 °C und Drücken von 7 bis 20 bar, liegt der Monomerumsatz bei ca. 2 % pro Umlauf. Da in der Nähe des Schmelzpunktes gearbeitet wird, ist auf eine Vermeidung einer lokalen Überhitzung zu achten. Weiterhin ist das Wachstum der Katalysatorpartikel auf das 15 bis 20-fache ihrer ursprünglichen Größe zu beachten, da nicht nur die Fluidisierungscharakteristik, sondern auch die Polymerisationsrate und der Wärmetransport beeinflusst werden. Üblicherweise wird das Polymer sequenziell über Pulver-Zyklonen abgetrennt.¹⁴⁷

7.1 Polymerisationsbedingungen

Die Darstellung des Polyethens wird mit dem C_1 -symmetrischen Katalysator $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ durchgeführt, dessen Struktur in Abbildung 7.1 wiedergegeben ist. Diese Verbindung stellte sich bei einer Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von neuen

Pentalen-verbrückten Metallocen/MAO-Katalysatoren bezüglich der Polymerisation von Ethen als geeignet heraus, da mit diesem System mit die höchsten Aktivitäten der ansonsten recht gering aktiven Pentalene erhalten werden.¹⁹²

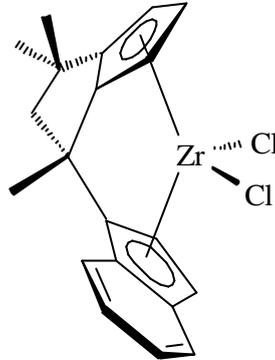


Abb. 7.1: Struktur des in der Polymerisation von Ethen eingesetzten Metallocens $[Me_3Pen(Ind)]ZrCl_2$.

Ethen wird mit der in Abbildung 7.1 vorgestellten Verbindung in der Gasphase (**D**) unter Bedingungen, die denen der Propen-Polymerisation in Abschnitt 5.1 identisch sind, polymerisiert. Der Katalysator wird erneut indirekt *in-situ* auf einen SiO_2/MAO -Träger aufgebracht. Die Katalysatormenge beträgt $4 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Polymerisationstemperatur wird von 30 bis 90 °C variiert, um das Deaktivierungsverhalten bei höheren Polymerisationstemperaturen zu studieren. Ebenso wird der Vergleich mit den Polymerisationsergebnissen aus der homogenen Lösungspolymerisation (**A**)¹⁹² vorgenommen, um den Effekt der Trägerung bzw. des Polymerisationsverfahrens abzuschätzen. In der Lösungspolymerisation beträgt die Katalysatormenge $5 \cdot 10^{-6}$ mol und die Monomerkonzentration $0.235 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die genauen Durchführungen der Polymerisationen und ein schematischer Aufbau der Apparaturen werden wiederum in Abschnitt 11.3 gegeben.

7.2 Ergebnisse der Ethen-Polymerisation und Diskussion

Die Ergebnisse der Gasphasenpolymerisationen sowie die des Lösungsprozesses sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben.

Tab. 7.1: Ergebnisse der mit $[Me_3Pen(Ind)]ZrCl_2$ durchgeführten Ethen-Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und des -prozesses.

Prozess	T_P ^{a)}	Aktivität ^{b)}	Molmasse [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	T_m [°C]	Kristallinität [%]	Verzweigungsgrad [$1\cdot(1000 \text{ C})^{-1}$]
Lösung	30	2400	153	135	56	8
	60	11500	85	133	37	13
	90	31400	11	131	33	17
Gasphase	30	90	118	123	24	32
	60	210	101	124	31	23
	90	410	91	125	35	21

^{a)} Polymerisationstemperatur

^{b)} in $[\text{kg}_{PE}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{Ethen}\cdot\text{l}^{-1})]$

Wie in Tabelle 7.1 zu erkennen ist, werden mit der geträgerten Verbindung in der Gasphasenpolymerisation von Ethen bedeutend geringere Aktivitäten erzielt als in der Lösungspolymerisation. Bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C sind die Aktivitäten mit $410 \text{ kg}_{PE}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{Ethen}\cdot\text{l}^{-1})$ in der Gasphase etwa um den Faktor 80 geringer als in Lösung. Allerdings ist in beiden Verfahren ein stetiger Anstieg der Polymerisationsaktivität mit steigender Polymerisationstemperatur zu beobachten. Für beide Verfahren wird bei einer Arrhenius-Auftragung eine Gerade erhalten, d.h. es wird in dem untersuchten Temperaturbereich keine Deaktivierung des katalytisch aktiven Zentrums beobachtet. Anscheinend verleiht die Doppelhenkel-Brücke dem System eine erhöhte thermische Stabilität gegenüber einfach verbrückten Metallocenen. Die Aktivierungsenergien werden zu 54 (Lösung) und 19 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Gasphase) bestimmt. Der Unterschied ist wie in Abschnitt 5 beschrieben auf Sorptions- und Diffusionseffekte zurückzuführen. Die Molmassen der erhaltenen Polyethene liegen für beide Polymerisationsprozesse in einer ähnlichen Größenordnung, da auch die Monomerkonzentration in einer gleichen Größenordnung liegt. Der Abfall der Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur fällt allerdings für Polymere, die in der Gasphase hergestellt wurden, bedeutend geringer aus. Hier werden bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C noch viskosimetrische Molmassen von 91 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht, während der Wert für das Produkt aus der Lösungspolymerisation auf 11 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sinkt. Wahrscheinlich werden im heterogenen Prozess die Kettenabbruchreaktionen durch die Trägerung minimiert. Kaum Einfluss hat die Polymerisationstemperatur auf die Schmelztemperaturen der erhaltenen Polymere. Steigen bei Produkten aus der Gasphase die Schmelztemperaturen von 123 auf 125 °C und die Kristallinitäten von 24 auf 35 % an, so sinken sie für die Produkte, die in Lösung hergestellt wurden. Die Kristallinität der Polymere

sinkt analog zu den Schmelztemperaturen von 56 auf 33 %. Allgemein ist zu erkennen, dass die Polymere aus der Gasphase einen um etwa 10 °C geringeren Schmelzpunkt aufweisen. Dies ist mit dem höheren Verzweigungsgrad zu begründen, der in diesem Verfahren hervorgerufen wird. Wird bei Polyethen, das in Lösung hergestellt wird, ein Verzweigungsgrad von 8 bis 17 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome bestimmt, sind dies bei den Produkten aus der Gasphase 21 bis 32 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome. Während bei den Produkten aus dem Lösungsprozess hauptsächlich Ethyl-Verzweigungen zu beobachten sind, kommen bei den Polymeren, die in der Gasphase hergestellt wurden, auch Methyl- und Hexyl-Verzweigungen vor.

Unter den angegebenen Polymerisationsbedingungen ist weiterhin versucht worden, Propen bei 60 und 90 °C zu polymerisieren. Allerdings waren die erzielten Aktivitäten so gering, dass nur Spuren an Polymer erhalten wurden, die keiner vollständigen Analytik unterzogen werden konnten. In der Ethen/Propen-Copolymerisation dagegen werden bei einer Ansatzzusammensetzung von $X_P = 0.80$ und einer Polymerisationstemperatur von 60 °C Aktivitäten von $270 \text{ kg}_{EP}/(\text{mol}_{Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$ erhalten, so dass auch mit diesem System ein leichter Comonomereffekt zu beobachten ist. Die Einbaurrate beträgt $x_P = 0.43$. Die Mikrostruktur des Polymers zeichnet sich durch eine fast vollständig statistische Verteilung der Monomere aus. Die viskosimetrische Molmasse für dieses Copolymer ist mit $10\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ allerdings sehr gering. Die Glasübergangstemperatur liegt bei -59 °C .

8 DEFINIERTE OBERFLÄCHEN FÜR GASPHESENPOLYMERISATIONEN VON ETHEN UND PROPEN

1997 stellten Thüne und Niemantsverdriet erstmals ein planares Oberflächenmodell für die Ethenpolymerisation mit dem Phillips-Katalysator vor.^{195,196,197,198} Der Modellkatalysator ist eine idealisierte Version des realen katalytischen Systems, der entwickelt wurde, um durch spektroskopische und mikroskopische Techniken Informationen zu gewinnen, die nicht mit dem realen porösen System erlangt werden können. Durch Steuerung der Belegung der Oberfläche mit den Katalysatorzentren ist es möglich, die von einzelnen aktiven Zentren hergestellten Polymere zu betrachten. Da die Polymerisationstemperatur des Phillips-Systems aber nahe des Schmelzpunktes des Polyethens liegt, kann nichts über die naszierende Morphologie des Polymers ausgesagt werden.

Da Metallocensysteme schon bei niedrigen Temperaturen polymerisationsaktiv sind und auch andere Monomere als Ethen polymerisieren, wird in Zusammenarbeit mit J. Loos und P. Thüne das metallocenkatalysierte Polymerwachstum auf definierten, zweidimensionalen Trägeroberflächen untersucht.

Als Modellträger dienen Si-Wafer (ein Si(100)-Einkristall, bedeckt mit einem glatten, dünnen SiO₂-Film), die zuerst durch *spin-coating* einer MAO-Lösung imprägniert werden. Beim *spin-coating* handelt es sich um eine Beschichtungsmethode, bei der eine Lösung auf den rotierenden Träger aufgebracht wird. Anschließend wird das voraktivierte Metallocen ebenfalls durch *spin-coating* aufgetragen. Grundsätzlich werden also ähnliche nass-chemische Methoden wie für die Präparation der kommerziellen porösen Katalysatoren angewandt. Die Präparation dieser Metallocen/MAO/SiO₂/Si(100)-Modellkatalysatoren und die Befüllung des Reaktors finden in einer Glovebox statt. Genaue Angaben zu Imprägnierung und Polymerisationsbedingungen sind in weiterführenden Arbeiten zu finden.^{199,200}

Die Modellkatalysatoren werden durch elektronenmikroskopische (SEM) sowie energiedispersive-röntgenspektroskopische Aufnahmen (EDX) jeweils vor und nach der Polymerisation charakterisiert. Die Bildung von Polymer auf diesen Modellkatalysatoren wird weiterhin durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen.¹⁹⁹ Abbildung 8.1a zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Systems [Me₂C(3-*tert*BuCp)(Flu)] ZrCl₂/MAO/SiO₂/Si(100) nach der *spin-coating* Imprägnierung. Die Katalysator/MAO-

Mischung formt weitestgehend einen homogenen, dünnen Film (ungefähr 50 nm) auf der Silica-Oberfläche. Aber auch kleine Unregelmäßigkeiten wie Körner sind zu erkennen, die wahrscheinlich durch eine Agglomeration verursacht werden. Diese Irregularitäten entwickeln sich während der Polymerisation von Ethen in größere Strukturen, wie aus Abbildung 8.1b hervorgeht, in der ein Überblick der Oberfläche nach der Polymerisation wiedergegeben wird.

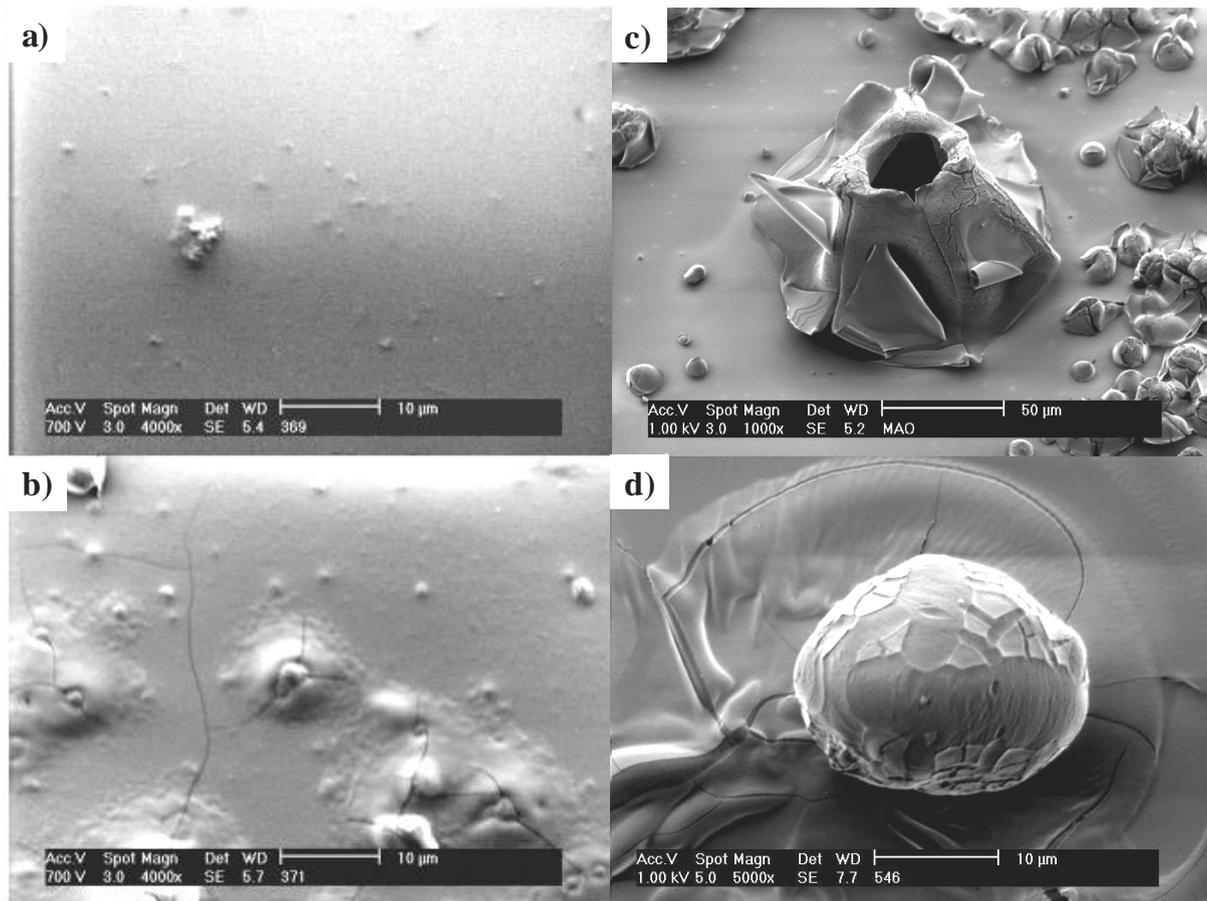


Abb. 8.1: Oberflächen-Überblick von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tertBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ nach der spin-coating-Imprägnierung (a) und nach der Polymerisation von Ethen (60 °C, 1.6 bar Ethen, 12 h) (b) sowie von $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4}(1\text{-Naph})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ nach der Polymerisation von Propen (60 °C, 1.6 bar Propen, 12 h) (c und d).

Tröpfchenförmige und kraterartige Strukturen werden auch mit dem System $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4}(1\text{-Naph})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ in der Gasphasenpolymerisation von Propen erhalten, wie in Abbildung 8.1c und 8.1d dargestellt ist. Anscheinend repräsentieren diese Unregelmäßigkeiten Bereiche einer lokalen hohen Aktivität (*hotspot*), die durch eine Agglomeration der aktiven Spezies hervorgerufen wird.

Dagegen ist in den homogenen Bereichen der Oberflächen die Bildung von Polymerfilmen zu beobachten wie aus Abbildung 8.2a hervorgeht, in der ein vom Träger abgelöster, etwa $7\mu\text{m}$ dicker Polypropenfilm zu erkennen ist. Ersichtlicherweise verhindert das bereits auf dem Träger befindliche MAO die Agglomeration zu einem gewissen Ausmaß, erhöht somit die Dispersion der aktiven Spezies und induziert einen kontrollierten eindimensionalen Filmwachstum.

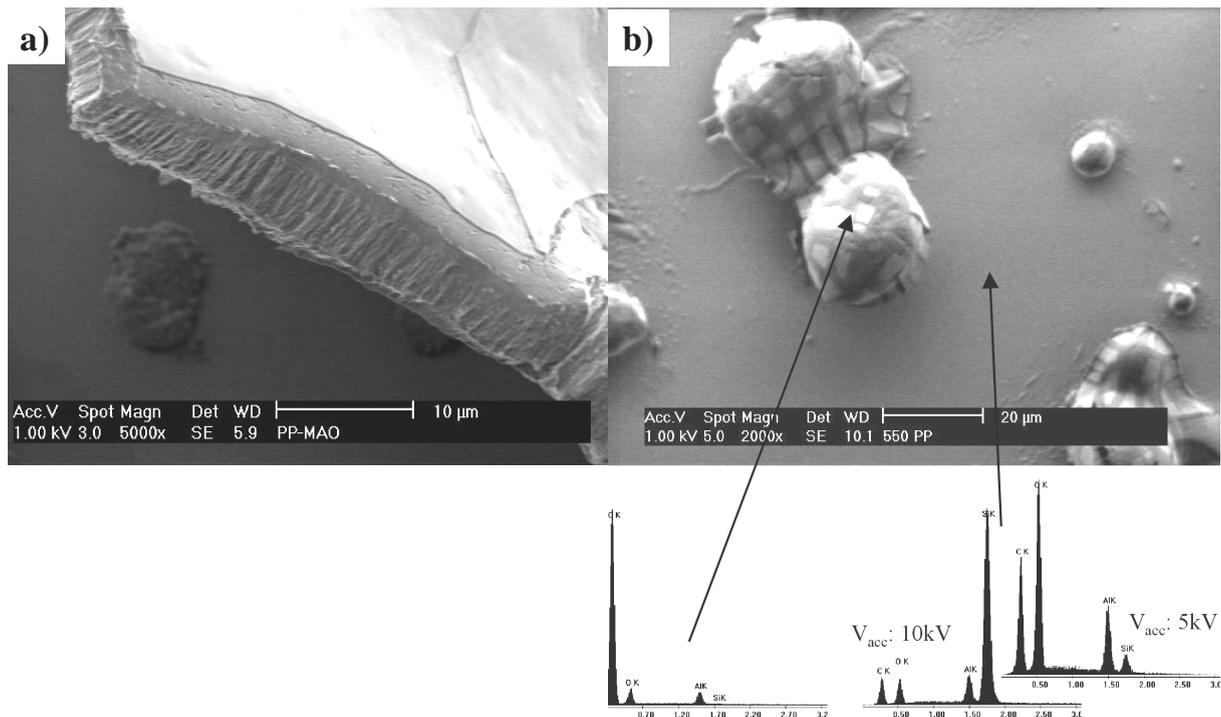


Abb. 8.2: Polypropen-Film (a) sowie EDX-Spektren eines Polymertröpfchen (links) und der homogenen Region (rechts) (b) hergestellt mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2\text{/Si(100)}$ ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 1.6 bar Propen, 12 h).

Weiterhin ist in Abbildung 8.2a eine fast 50 nm dicke Schicht klar sichtbar, die den Polymerfilm bedeckt. Dabei könnte es sich um einen Rückstand des MAO handeln, was durch EDX-Spektren der homogenen Region bestätigt wird. In Abbildung 8.2b ist die elektronenmikroskopische Aufnahme des Systems $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2\text{/Si(100)}$ nach der Propen-Polymerisation zu sehen. Erneut sind sowohl homogene Bereiche als auch Polymerkügelchen zu erkennen. Die helle Oberschicht, die die homogenen Bereiche in Abbildung 8.2a und 8.2b bedeckt, wird von den Polymertropfen aufgebrochen. EDX-Aufnahmen des Polymerpartikels zeigen Kohlenstoff als das mit Abstand am häufigsten detektierbare Element. In der Region des eindimensionalen homogenen Films können bei niedrigen Beschleunigungsspannungen (5 kV), d.h. bei einer

geringen Eindringtiefe in das Material, neben dem Signal von Kohlenstoff (hervorgerufen durch das Polymer), auch Signale von Sauerstoff und Aluminium erkannt werden, was auf eine primäre MAO-Schicht schließen lässt. Bei größeren Eindringtiefen (10 kV) wird hauptsächlich Silicium detektiert. Anscheinend deaktiviert ein Teil der Metallocen/MAO-Mischung während der Imprägnierung oder des Transfers in den Reaktor durch Spuren von Wasser oder Sauerstoff, die auch in der Glovebox-Atmosphäre nicht vollständig zu vermeiden sind. Diese Oberschicht aus partiell deaktiviertem Katalysator scheint nicht zu verhindern, dass Monomer an die unterliegenden aktiven Zentren gelangt. Weiterhin scheint sie das Polymerwachstum oder die Polymorphologie nicht zu beeinflussen.

Wegen des Vorliegens von sowohl Polymerfilm als auch Cluster-artigen Polymorphologien, wird angenommen, dass das Metallocen auf dem Träger weder vollständig chemisch verankert, noch schwach physisorbiert ist. Das wird auch durch einen Vergleich der Polymorphologien mit denen, die mit dem Phillips-System und einem Boran-aktivierten Iminoimidazolidinatotitan-Komplex erhalten wurden und in Abbildung 8.3 dargestellt sind, verdeutlicht.²⁰¹ Bei dem Phillips-System $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ werden die aktiven Zentren durch *spin-coating* Imprägnierung einer verdünnten, wässrigen Chrom(VI)-Lösung homogen verteilt auf die Oberfläche aufgetragen und bleiben während der Polymerisation fest mit dem Träger verankert. Daraus resultieren homogene, eindimensionale Polymerfilme relativ hoher Dichte (Abbildung 8.3a). Im Gegensatz dazu produziert $[\text{Cp}(1,3\text{-}(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{C}=\text{N})]\text{TiBz}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Polymere mit einer vollständig unterschiedlichen Morphologie. Der Komplex wird auf dem Substrat nur physisorbiert und bildet deshalb bei der Imprägnierung flache, inselförmige Agglomerate, die nach der Polymerisation zu ballförmigen, hoch porösen Polymertropfen führen (Abbildung 8.3b). Das Fehlen einer chemischen Katalysator-Substrat-Wechselwirkung verhindert eine homogene Verteilung und die extensive Ausbildung von Stress-Fibrillen deuten auf ein dreidimensionales Wachstum hin.

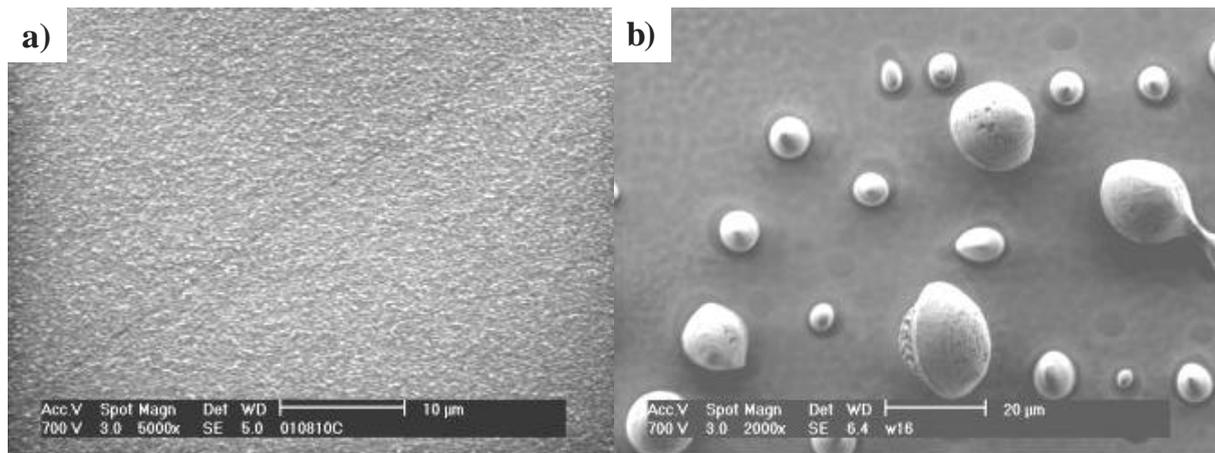


Abb. 8.3: Oberflächen-Überblick von $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ nach der Polymerisation von Ethen ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 1.6 bar Ethen, 12 h) (a) sowie von $[\text{Cp}(1,3\text{-}(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{C}=\text{N})]\text{TiBz}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ nach der Polymerisation von Ethen ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 1.6 bar Ethen, 12 h) (b).

Der Zusammenhang zwischen der Verteilung des Katalysators auf der Oberfläche und der resultierenden Polymormorphologie ist für die drei vorgestellten Systeme schematisch in Abbildung 8.4 vergleichend dargestellt.

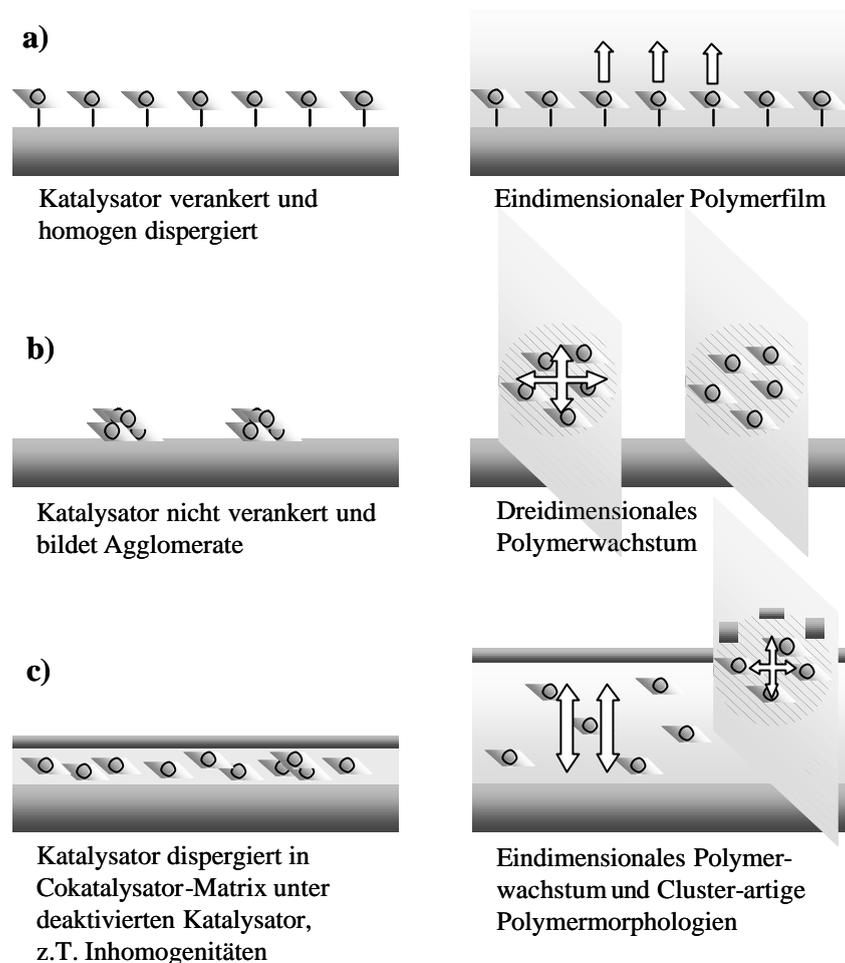


Abb. 8.4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Katalysatorverteilung (links) und Polymormorphologie (rechts) für $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (a), $[\text{Cp}(1,3-(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{C}=\text{N})]\text{TiBz}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (b) und $\text{Metallocen}/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (c).

Die Polymormorphologie im Mikrometermaßstab wird demnach durch die Dispersion der aktiven Phase sowie die Katalysator-Substrat-Wechselwirkung bestimmt. Starke, chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche führt zu homogenen Polymerfilmen mit Wachstum in Richtung der Oberflächennormalen ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$). Gänzlichliches Fehlen dieser Wechselwirkung dagegen bewirkt eine Agglomeration der aktiven Phase und somit ein dreidimensionales Wachstum dieser Cluster ($[\text{Cp}(1,3-(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{C}=\text{N})]\text{TiBz}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$). Eine homogene Dispersion der aktiven Zentren in einer Kokatalysator-Matrix führt ebenfalls zu einem Filmwachstum des Polymers, lokale *hotspots* werden durch Inhomogenitäten dieser Matrix verursacht ($\text{Metallocen}/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$).

9 POLYMERISATION VON 1,3-BUTADIEN

Neben der anionischen Polymerisation wird 1,3-Butadien hauptsächlich mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert. 1956 begann bei Phillips Petroleum die großtechnische Produktion von Polybutadien mit Katalysatoren auf Titan-Basis.²⁰² Wenig später sind noch Cobalt-, Neodym- und Nickelkatalysatoren entwickelt worden.^{147,203,204} Charakteristisch für die mit diesen Katalysatoren hergestellten Polymere ist der hohe Anteil an *cis*-1,4-verknüpften Einheiten, der je nach Reaktionsbedingungen zwischen 92 und 98 % liegt.¹⁴⁷ Diese Mikrostruktur führt zu niedrigen Glasübergangstemperaturen (ca. -100°C), guten Tieftemperatureigenschaften, guter Stoßelastizität und einer geringen Wärmeentwicklung bei wiederholter Deformation. Die Anwendungen dieses Elastomers liegen somit in der Reifenindustrie, in der es in Mischungen mit anderen Elastomeren die Balance zwischen Produkteigenschaften wie Traktion, Abrieb und Rollwiderstand verbessert. Geringe Mengen werden auch schlagfestem Polystyrol zugesetzt.

Die Darstellung erfolgt industriell hauptsächlich in Lösungsverfahren,²⁰⁵ wobei sowohl Aromaten (Ti- und Co-BR) als auch Aliphaten (Ni- und Nd-BR) als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 5 und 100 °C. Der maximale Umsatz von 90 - 100 % wird nach 2 bis 4 Stunden erreicht. Im Jahr 1999 wurden weltweit insgesamt 1.95 Mio. Tonnen Polybutadien produziert.²⁰⁶

Für die Polymerisation von 1,3-Butadien können ebenfalls Halbsandwich-Verbindungen des Typs CpTiX_3 mit MAO als Cokatalysator verwendet werden.^{207,208,209,210} Die fluorierten Systeme führen im allgemeinen zu höheren Aktivitäten als die chlorierten Analoga.²¹¹ Der Mechanismus der Dienpolymerisation mit diesen Verbindungen weist Ähnlichkeiten zu dem in Abschnitt 3.1.2 erwähnten Insertionsmechanismus auf. Ebenso wird die aktive Spezies durch Abstraktion der Halogenidliganden und Methylierung gebildet.²¹² Freies Trimethylaluminium kann zu einer Reduktion des Titans führen. Allerdings besteht keine Übereinstimmung über die Oxidationszahl der aktiven Spezies mit Titan-Halbsandwich-Verbindungen. Während Chien²¹³ Ti(IV) als die hauptsächlich polymerisationsaktive Spezies ansieht, liegt nach Ricci,²⁰⁹ Zambelli²¹⁴ und Newman²¹⁵ Titan in der Oxidationsstufe +III vor. Zambelli konnte dies auch theoretisch bestätigen.²¹⁶ Ein wesentlicher Unterschied zur Olefinpolymerisation besteht in der Koordination der Polymerkette und des Monomeren an das Metall. Butadien kann sowohl η^2 als auch η^4 an das Metall koordinieren, wobei jeweils

die *cis* und *trans* Koordination möglich ist.²¹⁷ Die Polymerkette ist η^3 an das Metall gebunden, wobei das *syn* und *anti* Isomere nebeneinander vorliegen.²¹⁸ Während die Chemoselektivität der Butadienpolymerisation, d.h. die Bildung von 1,4- oder 1,2-verknüpften Einheiten, von dem Angriff des Monomers auf die C1- (1,4-Einheit) oder auf die C3-Position (1,2-Einheit) der Butenylgruppe (wachsende Polymerkette) abhängt, wird die Stereoselektivität, d.h. die Bildung von *cis*- oder *trans*-1,4-Strukturen, von der Ausrichtung der frisch insertierten Einheit bestimmt.²¹⁹ η^3 -*syn* Ausrichtung führt zu *anti*-1,4-Einheiten, η^3 -*anti* Ausrichtung dagegen zu *cis*-1,4-Einheiten.

Die Polymere, die mit Katalysatoren des Typs CpTiX₃/MAO hergestellt werden, weisen eine im Vergleich zu herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren neuartige Mikrostruktur auf. In der Regel werden ca. 80 % 1,4-*cis*- und 19 % 1,2-verknüpfte Einheiten beobachtet, wohingegen der Anteil an 1,4-*trans*-Strukturen nur ungefähr 1 % beträgt. Während die Regioselektivität durch den geometrischen Bau des Komplexes beeinflusst werden kann, spielt für die Chemoselektivität nur der Reaktivität und Isomerisierungsgeschwindigkeit der *syn* und *anti* Struktur der wachsenden Polymerkette, die in einem Gleichgewicht stehen, eine Rolle. Der Einfluss des Cyclopentadienyl-Liganden ist nur gering.²²⁰

9.1 Geträgerte Halbsandwich-Katalysatoren

Das Polymerisationsverhalten der auf Silica geträgerten Halbsandwich-Katalysatoren wurde bereits von Strübel für die Gasphasenpolymerisation von 1,3-Butadien⁶⁶ bzw. von Arrowsmith für die Slurry-Polymerisation von Styrol untersucht.²²¹ In beiden Fällen wurde die Übergangsmetallverbindung des Typs CpTiCl₃ indirekt auf einem kommerziellen, mit MAO imprägnierten Silica-Träger immobilisiert. Insbesondere die in der Gasphasenpolymerisation von Butadien zum Vergleich mit der Lösungspolymerisation auffallende, deutlich höhere Aktivität erscheint überraschend. Das Polymerisationsverhalten von geträgerten Halbsandwich-Katalysatoren kann wie im folgenden durch eine Einordnung des Potentials dieser Systeme in der Slurry-Polymerisation erweitert werden. Dazu werden die in Abbildung 9.1 dargestellten Verbindungen CpTiCl₃, 1,3-Me₂CpTiCl₃, 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ und (PhCMe₂)CpTiCl₃ auf Silica heterogenisiert.

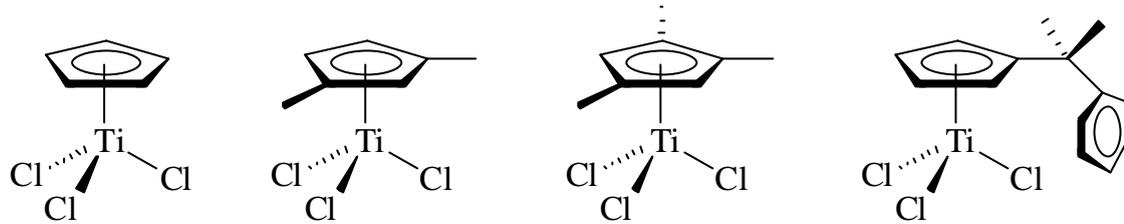


Abb. 9.1: Strukturen der in der Polymerisation von 1,3-Butadien eingesetzten Halbsandwich-Verbindungen.

9.1.1 Polymerisationsbedingungen

1,3-Butadien wird mit den in Abbildung 9.1 vorgestellten Verbindungen bei einer Temperatur von 30 °C sowohl in Lösung (A) mit dem gelösten Katalysatorsystem als auch in Slurry (C), d.h. mit dem geträgerten Katalysatorsystem in Toluol-Suspension, polymerisiert (siehe Tabelle 9.1).

Tab. 9.1: Polymerisationsbedingungen zur Darstellung von BR in Lösung und in Slurry.

Prozess	Reaktionsmedium	Katalysator	Cokatalysator	Scavenger	Al/Ti-Verhältnis	Polymerisationsdauer.
Lösung	Toluol	s. Abb. 9.1	MAO	-	1000	5 – 60 min
A	100 ml	$5 \cdot 10^{-5}$ mol	295 mg			
Slurry	Toluol	s. Abb. 9.1	SiO ₂ /MAO	TIBA	600	5 – 60 min
C	100 ml	$6.5 \cdot 10^{-5}$ mol	450 mg	0 – 10 mmol		

Methylaluminoxan (MAO) bzw. Methylaluminoxan geträgert auf Silicagel (SiO₂/MAO) werden als Cokatalysator und Triisobutylaluminium (TIBA) bei dem Verfahren in Slurry als Scavenger eingesetzt. Das Al:Ti-Verhältnis ist für das heterogene Verfahren C als Al:Ti-Verhältnis auf dem Träger dargestellt. Falls nicht explizit erwähnt, wurde ein Al:Ti-Verhältnis auf dem Träger von 600 gewählt, da es sich beim Einsatz geträgerter Halbsandwich-Katalysatoren in der Gasphase als optimal erwies.⁶⁶ Die Heterogenisierungsmethode für C ist wiederum die indirekte *in-situ* Trägerung. Das gewählte Verfahren erwies sich als geeignete Immobilisierungsmethode, wie Versuche mit CpTiCl₃ zeigen, da nach Filtration der Katalysatorsuspension sowohl das Filtrat als auch die Waschlösung farblos und nicht aktiv für die Butadienpolymerisation ist (auch nicht nach erneuter MAO-Zugabe). Somit kann die

Trägerung der Halbsandwich-Katalysatoren als vollständig bezeichnet werden. Die Polymerisation werden diskontinuierlich durchgeführt. Die Monomerkonzentration beträgt in beiden Verfahren $1.85 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, was einer vor der Polymerisation einkondensierten Butadienmenge von 10 g entspricht.

Die genaue Durchführungen der Polymerisationen und ein schematischer Aufbau der Apparatur werden in Abschnitt 11.3 gegeben.

9.1.2 Einfluss der Scavenger-Konzentration in der Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien

Mit der unsubstituierten Verbindung CpTiCl_3 wird der Einfluss der Scavenger-Konzentration auf das Polymerisationsverhalten des geträgerten Systems in der Slurry-Polymerisation untersucht. Wie in Tabelle 9.1 zu erkennen ist, wird Triisobutylaluminium als Scavenger verwendet. Aus vorigen Untersuchungen mit geträgerten Metallocenen⁶⁶ bzw. Borat-aktivierten Metallocenen²²² ist bekannt, dass die Scavenger-Konzentration einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität und die Molmassen der Polymere hat.

In Abbildung 9.2 ist die Abhängigkeit der Aktivität von der Scavenger-Konzentration dargestellt, die in einem Bereich von 0 bis $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ variiert wird.

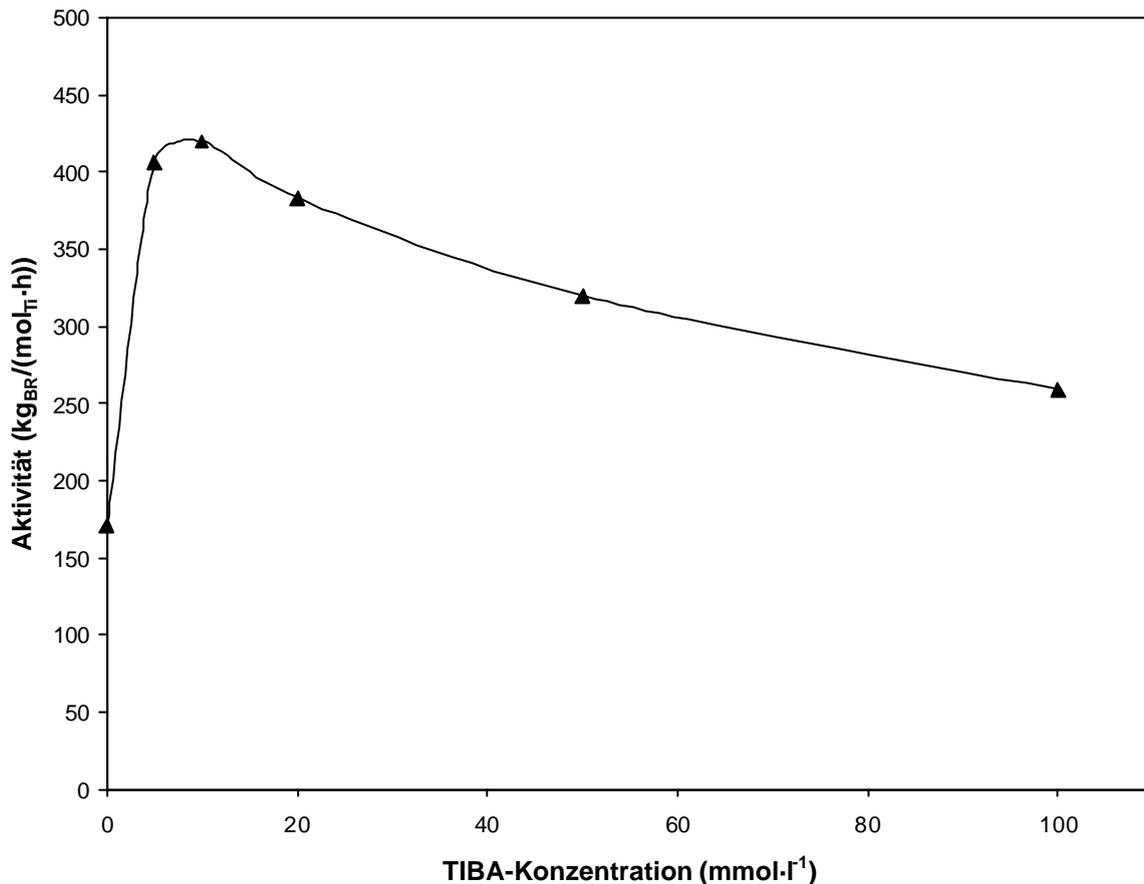


Abb. 9.2: Aktivität in der Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien mit CpTiCl_3 bei 30 °C in Abhängigkeit von der TIBA-Konzentration.

Es ist ein ausgeprägtes Aktivitätsmaximum von 420 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$ bei einer TIBA-Konzentration von 10 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu erkennen. Zu niedrigeren und höheren TIBA-Konzentrationen fällt die Polymerisationsaktivität auf die Hälfte (0 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) bzw. auf zwei Drittel (100 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) dieses Wertes ab. Eine Mindestmenge TIBA scheint zum Inertisieren des Reaktors nötig zu sein, wohingegen ein Überschuss die Aktivität durch Komplexbildung des Katalysators mit dem Aluminiumalkyl beeinträchtigt. Somit wird deutlich, wie wichtig eine optimale Scavenger-Menge für heterogene Polymerisationsprozesse ist.

Erwartungsgemäß wird aber nicht nur die Polymerisationsaktivität von der TIBA-Konzentration beeinflusst, sondern auch die Molmassen der hergestellten Polymere, wie in Abbildung 9.3 zu erkennen ist.

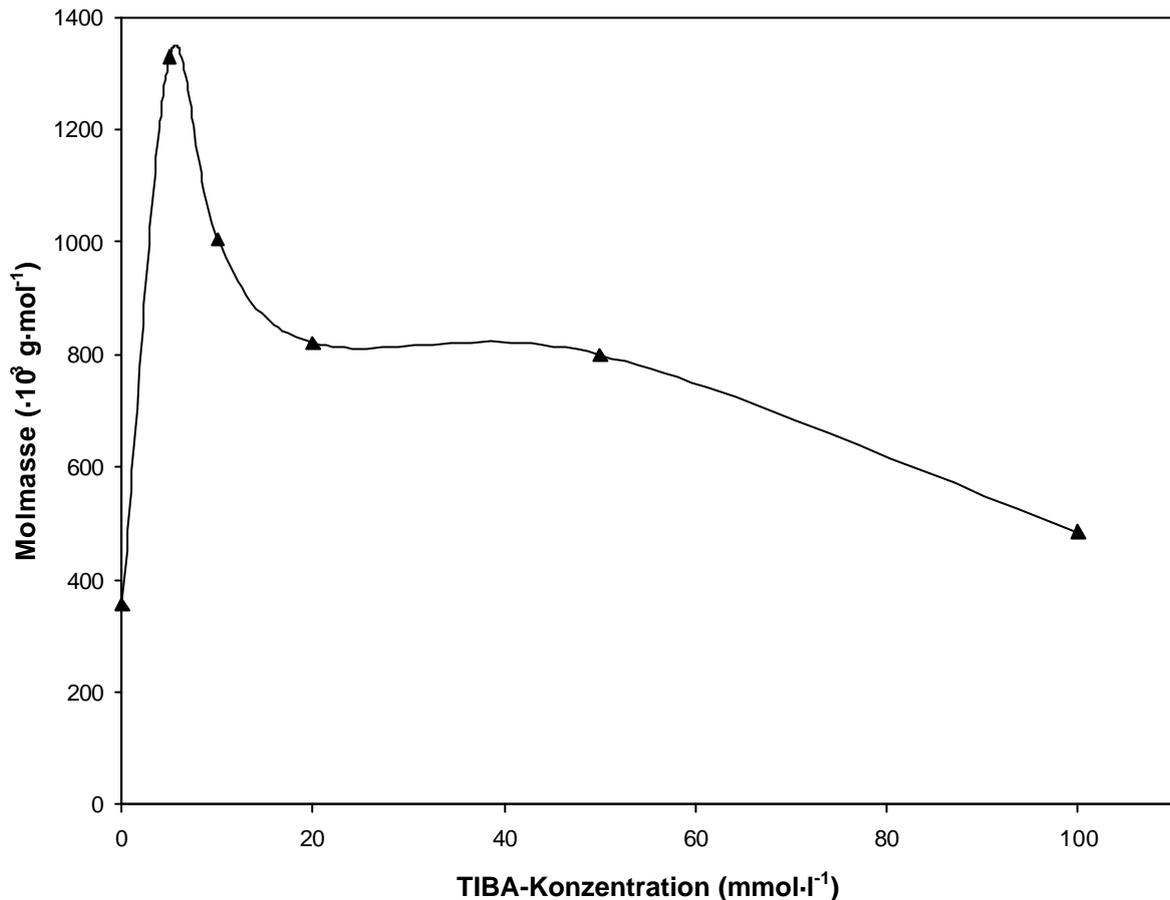


Abb. 9.3: Viskositätsmittel der Molmasse der mit CpTiCl_3 bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit der TIBA-Konzentration.

Es wird eine ähnliche Abhängigkeit wie für die Polymerisationsaktivität vorgefunden. Die viskosimetrischen Molmassen der im Aktivitätsmaximum von $10\text{ mmol}_{\text{TIBA}}\cdot\text{l}^{-1}$ produzierten Polymere liegen bei $1\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zu höheren TIBA-Gehalten im Reaktionsansatz sinken die Werte bis auf $500\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab ($100\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Dies ist mit der zunehmenden Wahrscheinlichkeit von Kettenabbruchreaktionen durch Alkylgruppenübertragung auf das Aluminium zu erklären. Bei niedrigen Aluminium-Konzentrationen sinkt diese Abbruchwahrscheinlichkeit und es werden Molmassen bis zu $1\,350\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht ($5\text{ mmol}_{\text{TIBA}}\cdot\text{l}^{-1}$). Der relativ starke Abfall der Molmassen der Polymere, die in Abwesenheit von TIBA hergestellt werden, kann auf eine fehlende Scavenger-Wirkung und somit Kettenabbrüche durch Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur, der Mikrostruktur und der Polydispersität ist in Tabelle 9.2 wiedergegeben.

Tab. 9.2: Ergebnisse der mit CpTiCl_3 bei 30 °C durchgeführten Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der TIBA-Konzentration.

TIBA-Konzentration [mmol·l ⁻¹]	T _g [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	1,2 [%]	D
0	-93.9	83.1	1.6	15.3	2.6
5	-92.7	83.3	1.2	15.5	2.5
10	-92.9	83.4	1.4	15.1	2.7
20	-92.5	83.2	1.7	15.1	2.7
50	-93.5	83.1	1.6	15.3	2.7
100	-92.4	83.1	1.7	15.2	2.4

Die Glasübergangstemperatur der Polymere ist in dem untersuchten Bereich nicht von der TIBA-Konzentration abhängig. Es werden Werte zwischen -92 und -94 °C erreicht. Ebenso wenig scheint die Scavenger-Menge die Mikrostruktur zu beeinflussen, die durch ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt wird.²²³ Durchschnittlich setzen sich die Polymere aus 83 % 1,4-*cis*, 2 % 1,4-*trans* und 15 % 1,2-Einheiten zusammen. Die Polydispersität der Proben liegt bei Werten um 2.5 und ist ebenfalls unabhängig von der TIBA-Konzentration.

9.1.3 Kinetik der Slurry-Polymerisation von 1,3-Butadien

Im folgenden wird die Kinetik, d.h. die Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationszeit, untersucht. Da keine Nachdosierung des Monomers während der Polymerisation möglich ist, wird der kinetische Verlauf durch die differentiellen Aktivitäten mehrerer Einzelpolymerisationen mit unterschiedlicher Polymerisationszeit bestimmt. In die differentielle Aktivität gehen somit die Differenzen der Polymerisationszeiten und die Differenzen der Polymerausbeuten zweier aufeinanderfolgender Polymerisationen ein. Abbildung 9.4 zeigt die aus den differentiellen Aktivitäten ermittelten Kinetiken der Slurry-Polymerisation im Vergleich zur homogenen Lösungspolymerisation.

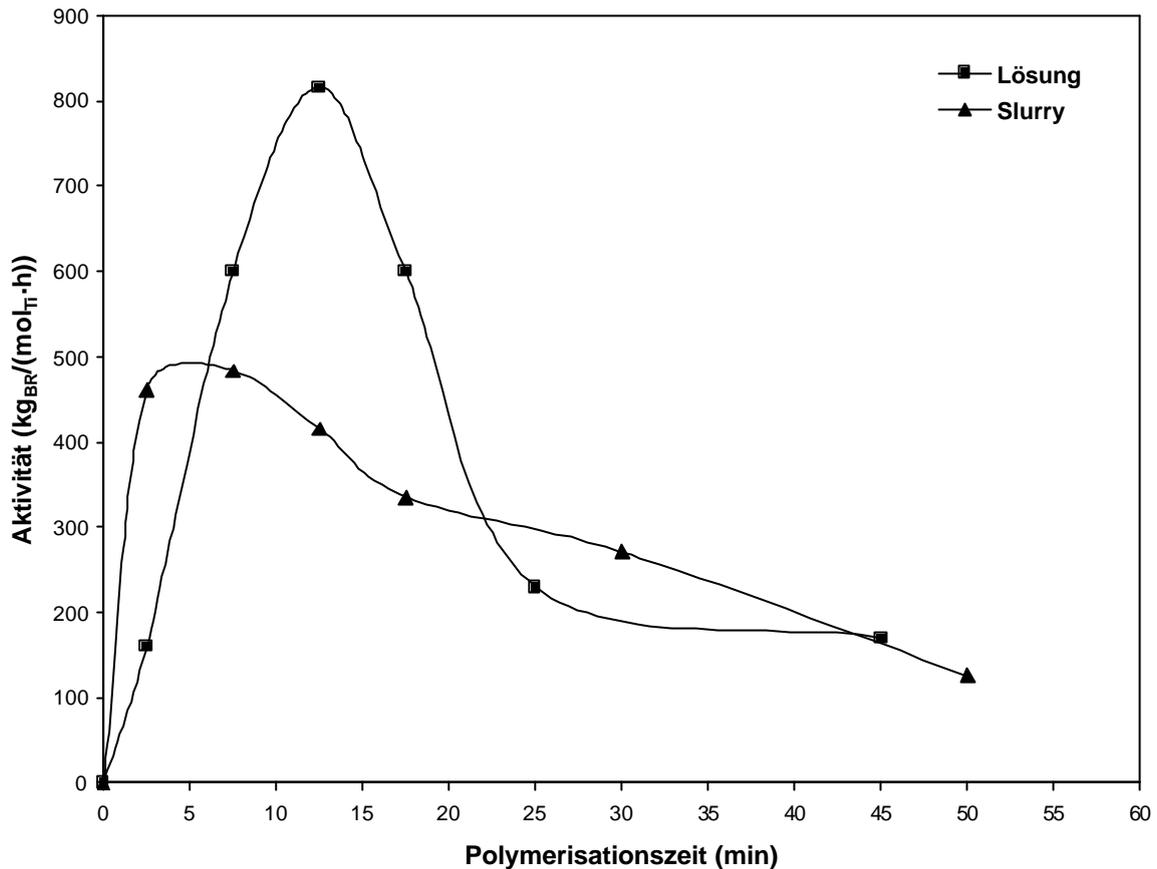


Abb. 9.4: Kinetik der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $CpTiCl_3$ bei 30 °C in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, unterscheiden sich die kinetischen Verläufe der beiden Polymerisationsverfahren wesentlich voneinander. Während im Slurry-Verfahren, bedingt durch die vor der Polymerisation stattfindende Trägerung, das Katalysatorsystem von Beginn an aktiv ist, wird in der Lösungspolymerisation erst nach einer Anlaufphase von etwa 15 min, in der aus der Reaktion von Katalysator und Cokatalysator die aktive Spezies gebildet wird, ein Aktivitätsmaximum erreicht. Das Aktivitätsmaximum ist mit rund 800 $kg_{BR}/(mol_{Ti}\cdot h)$ fast doppelt so hoch wie in der Slurry-Polymerisation und deutlich ausgeprägter. In beiden Verfahren nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit kontinuierlich ab und kann mit dem von Mühlhaupt und Fischer beschriebenen stationären Zustand aus reversiblen und irreversiblen Prozessen erklärt werden.²²⁴

9.1.4 Potentialeinschätzung geträgerter Halbsandwich-Katalysatoren

Die mit den geträgerten Halbsandwich-Verbindungen in der Slurry-Polymerisation erzielten Aktivitäten und Polymereigenschaften werden in Tabelle 9.3 mit denen der homogenen Lösungspolymerisation und der Gasphasenpolymerisation bei vergleichbaren Bedingungen gegenübergestellt, wobei die Monomerkonzentration ebenfalls berücksichtigt wird.

Tab. 9.3: Übersicht über die mit $CpTiCl_3$ bei 30 °C durchgeführten Polymerisationen von 1,3-Butadien in Abhängigkeit des Polymerisationsprozesses.

Prozess	Aktivität ^{a)}	$c_{\text{Monomer}}^{\text{b)}$ [mol·l ⁻¹]	Aktivität ^{c)}	Molmasse ^{d)} [kg·mol ⁻¹]	T _g [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	1,2 [%]	D
Lösung	580	1.85	310	2 100	-95.4	83.8	1.3	14.9	2.0
Slurry	420	1.85	230	1 000	-92.9	83.4	1.4	15.1	2.7
Gasphase^{e)}	1 070	0.074	14 500	1 900	-94.6	80.4	0.9	18.6	2.1

^{a)} in [kg_{BR}/(mol_{Ti}·h)]

^{b)} Monomerkonzentration

^{c)} in [kg_{BR}/(mol_{Ti}·h·c_{Monomer})]

^{d)} für Lösung und Slurry M_η, für Gasphase M_w

^{e)} Daten von Strübel⁶⁶ übernommen

Werden in der Lösungs- und Slurry-Polymerisation ähnliche Aktivitäten von 580 bzw. 420 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h) erreicht, sind es bei Polymerisationen im gerührten Wirbelschichtreaktor 1 070 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h). Wird die Monomerkonzentration, die im Gasphasenprozess bedeutend geringer als in den anderen beiden Verfahren ist, mit in die Berechnung der Aktivität einbezogen, vergrößert sich diese Differenz noch. In der Gasphase werden rund 50-fach höhere Aktivitäten erzielt. Strübel erklärte diese im Vergleich zur homogenen Katalyse erzielten deutlich höheren Aktivitäten mit einer besseren Aktivierung der Halbsandwich-Verbindung durch die Trägerung.⁶⁶ Diese Erklärung kann aber durch die vorliegende Studie ausgeschlossen werden, da in der Slurry-Polymerisation die gleiche Aktivierung wie in der Gasphase vorliegt. Zwar scheint die Stabilität der geträgerten Halbsandwich-Komplexe in der Gasphase deutlich erhöht zu sein (bei einem Al:Ti-Verhältnis auf dem Träger von 600 zeigen die Systeme auch noch nach 6 h eine deutliche Polymerisationsaktivität), bei einer Polymerisationszeit von 20 min ist dieser Effekt aber eher unerheblich. Vielmehr ist es nicht auszuschließen, dass prozesstechnische Besonderheiten wie die gute Sorption und Löslichkeit des Monomers im Polymer zu einer erhöhten lokalen Monomerkonzentration führen. Ebenfalls könnten systematische Fehler bei der Veraschung der Reaktionsrückstände, womit

die Ausbeute in den Gasphasenpolymerisationen bestimmt wurde, als Erklärung in Betracht kommen.

Zur weiteren Potentialeinschätzung der geträgerten Halbsandwich-Katalysatoren werden neben CpTiCl_3 die Verbindungen $1,3\text{-Me}_2\text{CpTiCl}_3$, $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ zu vergleichenden Standardpolymerisationen eingesetzt. Abbildung 9.5 zeigt für diese Verbindungen den Vergleich der Slurry-Polymerisation mit der Lösungspolymerisation bezüglich der Aktivität.

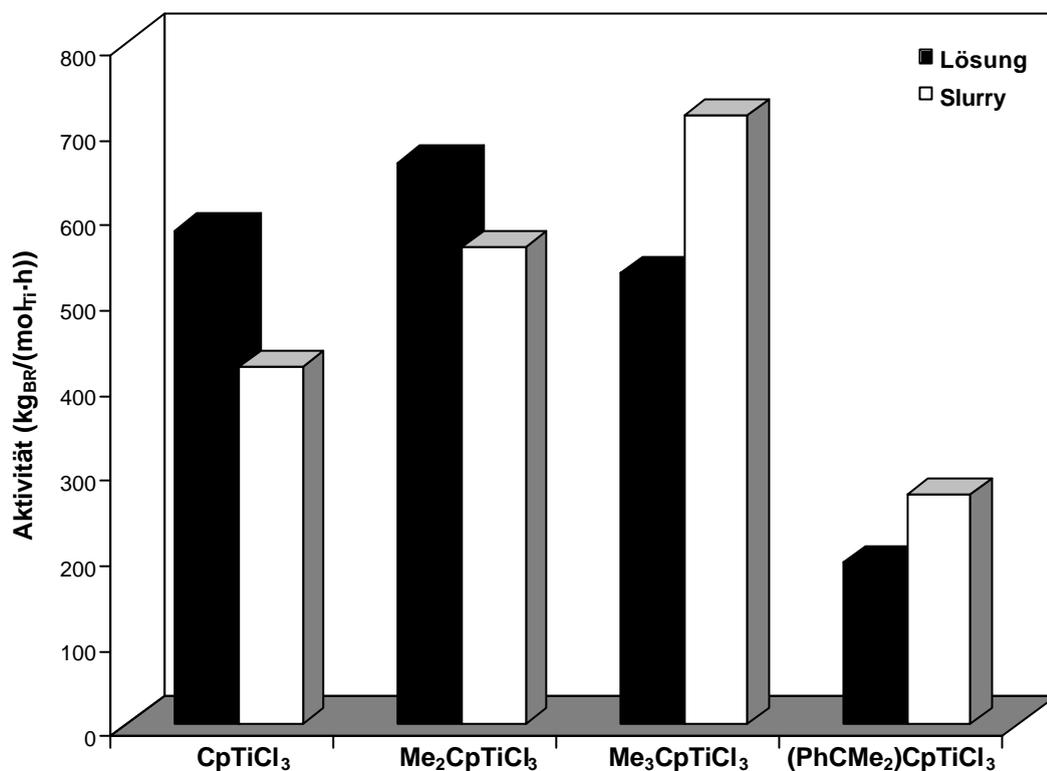


Abb. 9.5: Aktivität in der Polymerisation von 1,3-Butadien bei 30 °C in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur und des Polymerisationsverfahrens.

Wie bekannt,²¹¹ werden mit den methylsubstituierten Komplexen leicht höhere Aktivitäten erzielt als mit dem unsubstituierten System. Die sterisch am anspruchvollsten substituierte Verbindung $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ ist in beiden Verfahren am wenigsten aktiv. Grundsätzlich ist kein Effekt der Trägerung zu erkennen. Für CpTiCl_3 und $1,3\text{-Me}_2\text{CpTiCl}_3$ werden im homogenen Polymerisationsverfahren höhere Aktivitäten erreicht, während sich mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ und $(\text{PhCMe}_2)\text{CpTiCl}_3$ der Slurry-Prozess als der produktivere herausstellte.

Allerdings sind diese Vergleiche wenig aussagekräftig, da sich die Kinetiken beider Verfahren deutlich voneinander unterscheiden (s. Abschnitt 9.1.3) und die unterschiedliche Aktivierung bzw. die Induktionsperiode in der Lösungspolymerisation bei einer Polymerisationszeit von 20 min bei der Bestimmung der Produktivität stark ins Gewicht fallen.

In Abbildung 9.6 ist die Abhängigkeit der Molmasse der hergestellten Polybutadiene von der Katalysatorstruktur und dem Polymerisationsverfahren dargestellt.

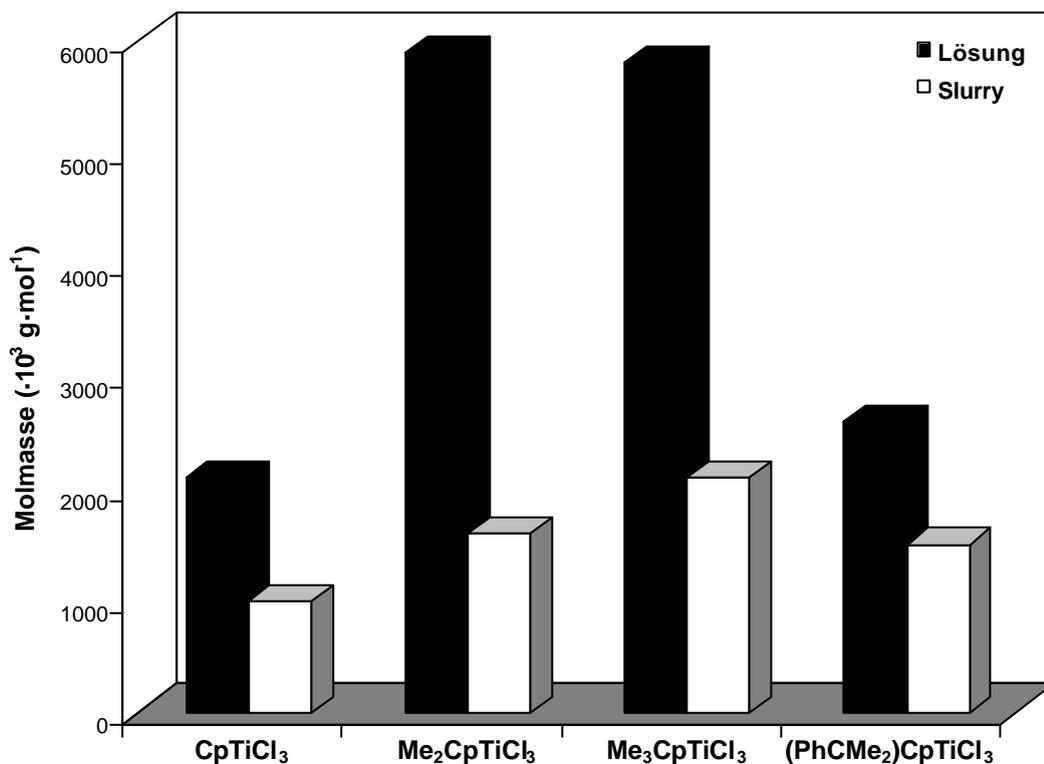


Abb. 9.6: Viskositätsmittel der Molmasse der bei 30 °C hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur und des Polymerisationsverfahrens.

Im Gegensatz zu der Polymerisationsaktivität ist hier ein deutlicher Effekt der Trägerung zu erkennen. Die viskosimetrischen Molmassen der Polymere, die in Lösung hergestellt sind, liegen um den Faktor 1.5 bis 4 höher als die aus dem heterogenen Prozess. Bei den beiden methylsubstituierten Verbindungen 1,3-Me₂CpTiCl₃ und 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ ist dieser Effekt am größten. Mit diesen Verbindungen werden auch absolut die höchsten Molmassen von etwa 6 000 kg·mol⁻¹ erreicht.

In Tabelle 9.4 ist die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur sowie der Mikrostruktur von der Katalysatorstruktur und dem Polymerisationsverfahren dargestellt.

Tab. 9.4: *Ergebnisse der bei 30 °C durchgeführten Polymerisation von 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur und des Polymerisationsverfahrens.*

Katalysator	Verfahren	T _g [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	1,2 [%]
CpTiCl ₃	Lösung	-94.4	83.8	1.3	14.9
	Slurry	-94.9	83.4	1.4	15.1
Me ₂ CpTiCl ₃	Lösung	-95.4	85.9	0.6	13.5
	Slurry	-95.2	85.2	1.4	13.3
Me ₃ CpTiCl ₃	Lösung	-97.2	85.5	0.9	13.6
	Slurry	-97.1	85.5	1.4	13.0
(PhCMe ₂)CpTiCl ₃	Lösung	-97.5	87.2	0.6	12.2
	Slurry	-98.0	88.1	0.1	11.8

Wie zu erkennen ist, werden die Glasübergangstemperaturen und die Mikrostruktur nicht von der Trägerung des Katalysators beeinflusst. Die Abweichungen der Werte für das Lösungs- und Slurry-Verfahren liegen jeweils in Rahmen der Messgenauigkeit der Analysemethode DSC (T_g) bzw. ¹³C-NMR (Mikrostruktur). Es werden ähnliche Produkte erhalten. Vielmehr werden die Produkteigenschaften von der Katalysatorstruktur beeinflusst. Mit steigender Substituierung des Cyclopentadienylrings werden Polymere mit niedrigerer Glasübergangstemperatur erhalten: von Werten um -94 °C für die Verbindung CpTiCl₃ zu einem T_g von etwa -98 °C für Polymere, die mit (PhCMe₂)CpTiCl₃ erhalten werden. Diese Erniedrigung der Glasübergangstemperatur geht einher mit einer Veränderung der Mikrostruktur und wird von ihr verursacht. Der Anteil der 1,2-verknüpften Monomereinheiten sinkt mit steigender Substitution des Katalysators von 15 % (CpTiCl₃) auf etwa 12 % ((PhCMe₂)CpTiCl₃). Der Gehalt an 1,4-*cis*-Strukturen steigt in gleichem Maße an, während der 1,4-*trans*-Anteil annähernd konstant bleibt.

9.1.5 Polymerisationen in Hexan

Allgemein werden heutzutage chemische Reaktionen im technischen Maßstab aus Kosten- und Umweltschutzgründen bevorzugt in aliphatischen und nicht in aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt.²²⁵ Um diesen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen, wurde

1,3-Butadien mit CpTiCl_3 in Hexan polymerisiert. Des weiteren ist in Hexan die Viskosität des gelösten Polymers geringer, so dass mehr Polymer im Reaktionsansatz gebildet werden kann, bevor die Reaktion Stofftransport-kontrolliert wird.²²⁵ In Tabelle 9.5 sind die Ergebnisse der sowohl Lösungs- als auch Slurry-Polymerisation in Toluol sowie in *n*-Hexan wiedergegeben.

Tab. 9.5: *Ergebnisse der mit CpTiCl_3 bei 30 °C durchgeführten Polymerisation von 1,3-Butadien in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und Polymerisationsverfahren (Polymerisationen in 200 ml Lösungsmittel, ansonsten Bedingungen wie in Tabelle 9.1).*

Verfahren	Lösungsmittel	Aktivität	M_w	D	Tg
		[$\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$]	[$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]		[°C]
Lösung	Toluol	470	880	1.9	-95.2
	Hexan	150	740	2.1	-94.4
Slurry	Toluol	340	510	2.3	-94.8
	Hexan	160	330	2.5	-94.2

Bei einem Vergleich der Lösungsmittel miteinander fällt auf, dass in Toluol höhere Aktivitäten erzielt werden können als in Hexan. Während im Slurry-Prozess in Toluol die erreichten Aktivitäten doppelt so hoch liegen wie in Hexan, ist dies bei den Lösungspolymerisationen der Faktor drei. Ebenso werden in Hexan Produkte mit einer niedrigeren Molmasse hergestellt als in Toluol. Dies ist für beide Polymerisationsverfahren zu beobachten. Die Unterschiede sind aber nicht so ausgeprägt wie bei der Polymerisationsaktivität. In beiden Lösungsmitteln werden mit dem auf einem Träger befindlichen System Polymere erhalten, deren Molmassen gegenüber denen der homogenen Katalysatoren geringer sind. Allerdings sind die aufgeführten Werte des Gewichtsmittels der Molmasse wegen fehlender Mark-Houwink-Konstanten unter den in der GPC gegebenen Bedingungen mit Vorsicht zu diskutieren. Einen Einfluss auf die Polydispersität der Polybutadiene scheint das Lösungsmittel nicht zu haben. Diese wird leicht durch den Einsatz eines heterogenen Katalysators angehoben (von 1.9 auf 2.3 bzw. von 2.1 auf 2.5). Die Glasübergangstemperatur der Polymere und somit die Mikrostruktur wird weder vom Polymerisationsverfahren noch vom Lösungsmittel beeinflusst. Sie liegt zwischen -94.2 und -95.2 °C.

9.2 Molmassenregelierung in der homogenen Polymerisation von 1,3-Butadien

Zur Evaluierung des technischen Anwendungspotentials von Polybutadien mit neuartiger Mikrostruktur, das nur durch Halbsandwich-Katalysatoren zugänglich ist, sind bisherige Untersuchungen meist durch die zu hohen Molmassen der Polymere erschwert worden, die z.T. deutlich oberhalb von $1\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen. Während für die Ziegler-Natta-katalysierte Polymerisation von Butadien Wasserstoff, 1,2-Butadien, 1,5-Cyclooctadien, α -Olefine wie Ethen und Propen sowie *para*-styrolisierte Diphenylamine als Molmassenregulierungsmittel bekannt sind,^{147,226,227} ist über die Steuerung der Molmasse für die Halbsandwich-katalysierten Polymerisation von Butadien wenig berichtet.

Im folgenden wird versucht, die Molmassen der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ hergestellten Polybutadiene zu senken. Dazu wird elementarer Wasserstoff und 1,5-Cyclooctadien während der Polymerisation als Kettentransfermittel eingesetzt.

9.2.1 Polymerisationsbedingungen

1,3-Butadien wird unter den in Tabelle 9.6 aufgeführten Bedingungen bei einer Temperatur von $30\text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert.

Tab. 9.6: *Polymerisationsbedingungen für die Untersuchung der Molmassenregelierung in der Lösungspolymerisation von Butadien.*

Kettentransfer- mittel	Reaktions- medium	Katalysator	Cokatalysator	1,3-Butadien	Polymerisations- dauer
Wasserstoff 0 – 1 bar	Toluol 200 ml	$1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ $5\cdot 10^{-6}\text{ mol}$	MAO 295 mg	10 g	5 – 60 min
1,5-Cyclooctadien 0 – 25 mmol	Toluol 200 ml	$1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ $5\cdot 10^{-6}\text{ mol}$	MAO 295 mg	10 g	20 min

Die Polymerisationen erfolgen diskontinuierlich. Es werden 10 g Monomer in 200 ml Lösungsmittel eingesetzt. Aus den Mengen des Katalysators und Cokatalysators resultiert ein Al:Ti-Verhältnis von je 1 000. Die Zugabe des Wasserstoffs erfolgt kurz vor Beginn der Polymerisation, wobei stets 20 min zur vollständigen Sättigung des Reaktionsansatzes

veranschlagt werden. Die Konzentration des Wasserstoffs in der flüssigen Phase liegt bei den eingestellten Drücken in einem Bereich von 0 – 3 mmol·l⁻¹.²²⁸ Bei den Polymerisationen in Anwesenheit von Wasserstoff wird außerdem der Einfluss der Polymerisationsdauer untersucht.

Die genaue Durchführungen der Polymerisationen und ein schematischer Aufbau der Apparatur werden in Abschnitt 11.3 gegeben.

9.2.2 Molmassenregulierung mit Wasserstoff

In Analogie zu der Ziegler-Natta- oder Metallocen-katalysierten Polymerisation von Olefinen, wird zunächst elementarer Wasserstoff zur Verringerung der Molmasse eingesetzt. Aus der Olefinpolymerisation ist bekannt, dass bereits geringe Wasserstoffpartialdrücke ausreichen, um die Molmasse des Produktes effektiv zu beeinflussen.^{229,230,231,232}

In Abbildung 9.7 ist die Abhängigkeit der viskosimetrischen Molmasse der Polybutadiene von der zugesetzten Wasserstoffmenge dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Wasserstoff hervorragend eignet, die Molmasse in der Halbsandwich-katalysierten Polymerisation von Butadien zu senken.

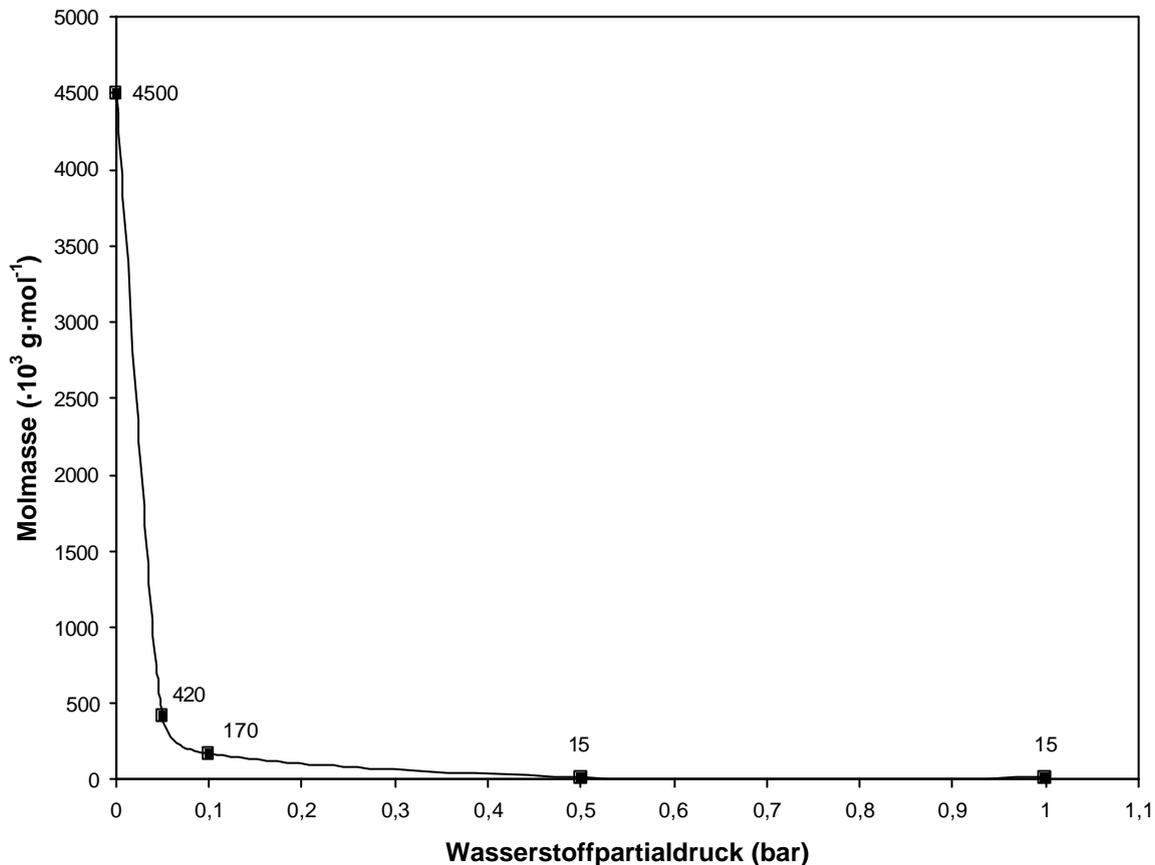


Abb. 9.7: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck.

Während die Polymerisation in Abwesenheit von Wasserstoff zu Produkten führt, deren Molmassen bei $4\,500 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen, werden bei Wasserstoffpartialdrücken von nur $0,05 \text{ bar}$ Polymere erhalten, deren Molmasse $420 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Dies entspricht einer Erniedrigung auf weniger als 10% des Ausgangswertes. Aus Untersuchungen der Olefin-Polymerisation mit klassischen Metallocenen ist bekannt, dass für eine Halbierung der Molmasse etwa 1 bar Wasserstoff notwendig sind.¹¹⁹ Die Polymerisation von Butadien ist somit höchst sensibel gegenüber Wasserstoff als Molmassenregulierungsmittel. Bei einer Erhöhung des Wasserstoff-Partialdrucks auf $0,5 \text{ bar}$ sinkt die Molmasse der Produkte auf $15 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und bleibt auch bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffdrucks konstant.

Die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Wasserstoffpartialdruck ist in Abbildung 9.8 wiedergegeben. Geringe Mengen an Wasserstoff wirken sich zunächst positiv auf die Aktivität aus. Bei $0,05 \text{ bar}$ Wasserstoff steigt die Aktivität um den Faktor $1,6$ auf etwa $500 \text{ kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{T}} \cdot \text{h})$. Bei höheren Wasserstoffmengen sinkt die Aktivität langsam ab. Als Ursache

für den aktivierenden Effekt des Wasserstoffs wird für die Propen-Polymerisation die Deaktivierung inerte Spezies wie Metallallyle,²³³ die unterbindende Bildung von ungesättigten Kettenendgruppen, die als Katalysatorgift wirken könnten,²³⁴ sowie die Umgehung von langsamen Kettenwachstumsschritten nach einer sekundären Monomerinsertion²³⁵ diskutiert. Diese Gründe können weitestgehend nicht auf die Polymerisation von 1,3-Butadien übertragen werden. Vielmehr kann das Verhalten mit anderen Ursachen, die später in diesem Abschnitt bei der Diskussion der kinetischen Verläufe erwähnt werden, besser erklärt werden.

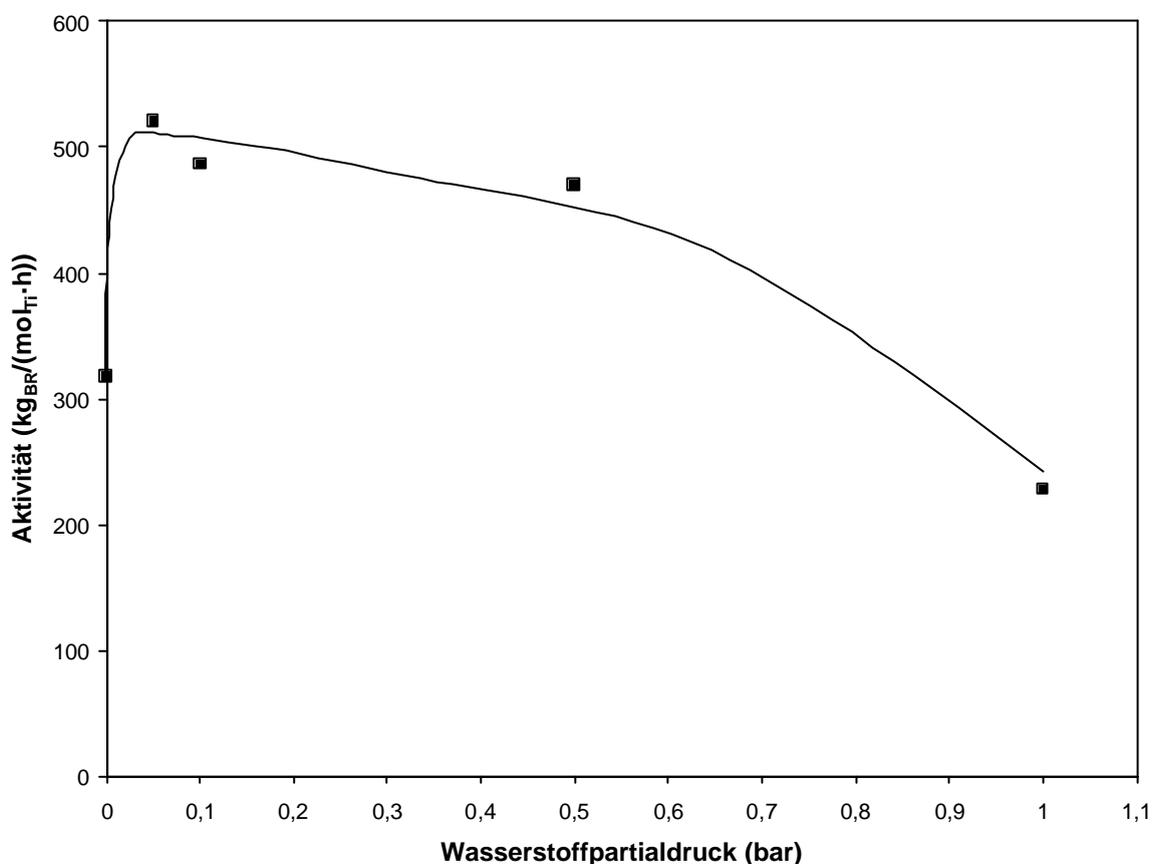


Abb. 9.8: Aktivität in der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck.

Der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Mikrostruktur sowie die Glasübergangstemperatur ist eher gering und in Tabelle 9.7 wiedergegeben.

Tab. 9.7: Glasübergangstemperaturen und Mikrostruktur der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei 30 °C hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks.

Wasserstoffpartialdruck [bar]	T _g [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	1,2 [%]
0	-97.7	85.3	1.3	13.3
0.05	-98.5	84.6	2.2	13.0
0.10	-97.1	86.0	1.6	12.2
0.50	-92.9	84.9	2.6	12.2
1.00	-99.1	89.4	1.6	8.9

Mit steigender Wasserstoffmenge sinkt der Anteil der Vinyl-verknüpften Einheiten von 13.3 % (0 bar H₂) auf 8.9 % (1 bar H₂), einhergehend mit einem Anstieg des 1,4-*cis*-Anteils von 85.3 auf 89.4 %. Des weiteren sinkt aufgrund dieser Veränderung der Mikrostruktur die Glasübergangstemperatur von -97.1 °C auf -99.1 °C . Eine Hydrierung der Polybutadiene durch Wasserstoff konnte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden, da keine Signale für ein durch Hydrierung entstehendes Ethen/Buten-Copolymer detektiert werden.

Eindeutiger als die Auswirkung auf die Mikrostruktur ist die Abhängigkeit der Kinetik der Butadien-Polymerisation vom anwesenden Wasserstoff. In Abbildung 9.9 ist die Abhängigkeit der differentiellen Aktivität von der Polymerisationszeit sowohl für die Polymerisation in Abwesenheit von Wasserstoff als auch für die Polymerisation bei 0.05 bar Wasserstoff wiedergegeben.

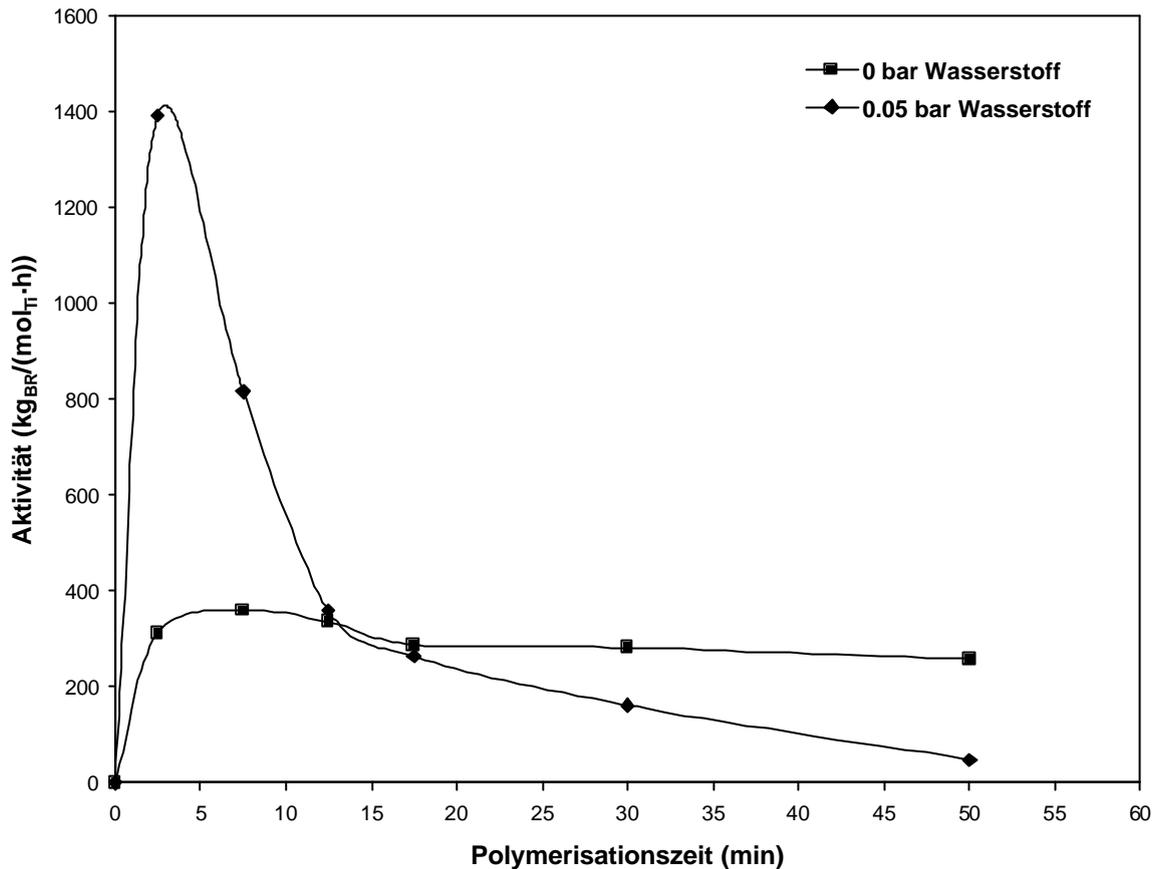


Abb. 9.9: Kinetik der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Wasserstoff und bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0.05 bar.

Bei Abwesenheit von Wasserstoff ist die Aktivität des Katalysatorsystems mit $300\text{ kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$ über den gesamten untersuchten Zeitbereich annähernd konstant. Einzig in den ersten 10 min ist ein leicht ausgeprägtes Aktivitätsmaximum zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist bei der Polymerisation in Gegenwart von 0.05 bar Wasserstoff ein deutlich ausgeprägtes Aktivitätsmaximum von $1\,400\text{ kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$ zu erkennen. Nach 3 min Polymerisationszeit sinkt die Aktivität aber stetig ab, so dass nach 50 min nur noch ein zwanzigstel der Maximalaktivität zu beobachten ist. Anscheinend begünstigt Wasserstoff die Bildung der aktiven Spezies, ebenso aber auch die Deaktivierung selbiger. Wie in Abschnitt 9 erwähnt, wird angenommen, dass Titan als polymerisationsaktive Spezies in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Diese Reduktion, die normalerweise durch freies, im MAO enthaltenes Trimethylaluminium bewerkstelligt wird, kann durch die Anwesenheit von Wasserstoff beschleunigt werden, so dass schneller mehr aktive Zentren gebildet werden können und somit die Aktivität anfänglich deutlich höher ist. Die ausgeprägtere

Deaktivierung in der Polymerisation mit Wasserstoff ist auf eine mögliche weitere Reduktion der Titan-Zentren durch Wasserstoff zurückzuführen.

Die Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationszeit ist in Abbildung 9.10 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Polymerisationen mit und ohne Wasserstoff zu erkennen. Während die Molmasse bei den Polymerisationen in Anwesenheit von 0.05 bar Wasserstoff nahezu nicht von der Polymerisationszeit beeinflusst wird und bei Werten um $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt, steigt die Molmasse der Polymere, die in Abwesenheit von Wasserstoff hergestellt werden, kontinuierlich mit längerer Polymerisationszeit. Wird nach 3 min Polymerisationszeit noch eine Molmasse von $1\,400 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht, so sind es nach 50 min $5\,500 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

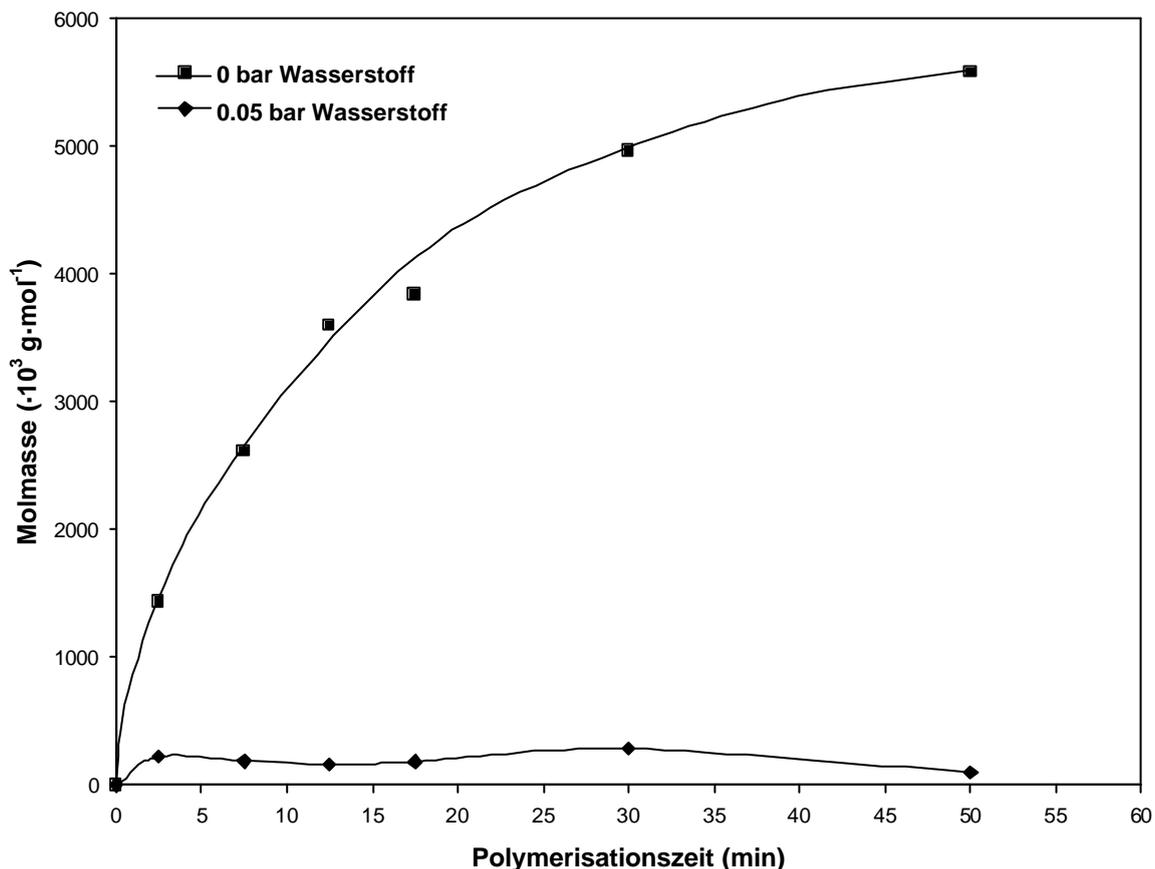


Abb. 9.10: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Wasserstoff und bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0.05 bar hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

Die stetige Zunahme der Molmasse mit steigender Polymerisationszeit lässt zunächst einen *living*-Charakter der Polymerisation vermuten. Soga *et al.* berichteten bereits 2000 über die *living*-Polymerisation von 1,3-Butadien mit alkylsubstituierten Cyclopentadienyltitantrichlorid/MAO Katalysatoren.^{236,237} Bei einer Polymerisationstemperatur von -25 °C werden monodisperse Polymere ($M_w/M_n = 1.05$) erhalten, deren Mikrostruktur durch 1,4-*cis* verknüpfte Einheiten dominiert wird. Um zu überprüfen, ob auch in dieser Untersuchung ein *living*-Charakter der Polymerisation vorliegt, wird zunächst die Molmasse in Abhängigkeit der Polymerauswaage aufgetragen (s. Abbildung 9.11).

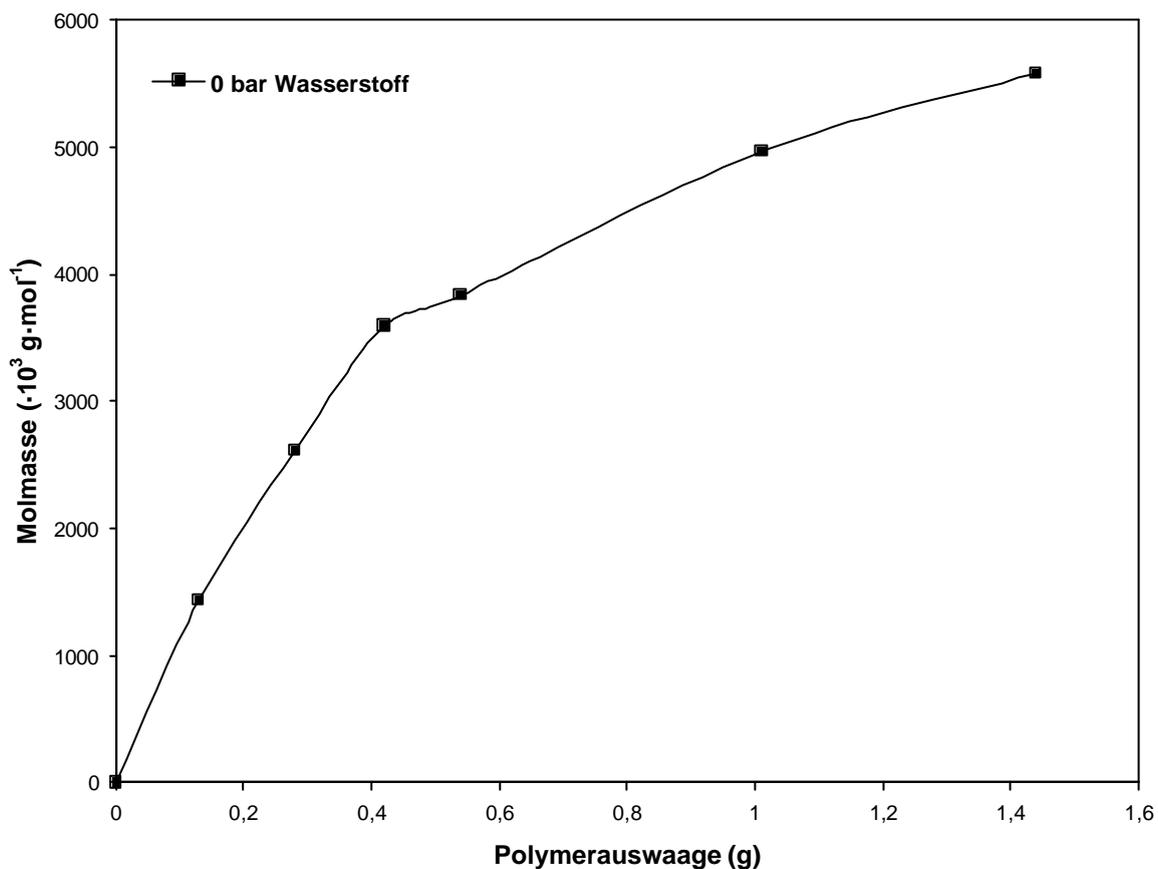


Abb. 9.11: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei 30 °C in Abwesenheit von Wasserstoff hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der Polymerauswaage.

Bei einer vollständigen Abwesenheit von Abbruch- oder Kettentransferreaktionen, sollte die Konzentration der lebenden Kettenenden während der Polymerisation konstant sein, und eine Auftragung wie in Abbildung 9.11 würde eine lineare Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerauswaage zur Folge haben. Dieses ist zumindest im Anfangsstadium der

Polymerisation annähernd gegeben. Nach einer Polymerisationszeit von 15 min (0.42 g Ausbeute) ist ein größeres Abweichen von dieser linearen Beziehung zu erkennen. Eine Verarmung des Reaktionsansatzes an Monomer oder eine beginnende Diffusionskontrolle durch die steigende Viskosität der Polymerisationslösung können u.a. als Ursache dafür nicht ausgeschlossen werden.

Die Polydispersitäten der erhaltenen Polybutadiene, die in Tabelle 9.8 dargestellt sind, liegen um 2. Polymere mit einer engen Molmassenverteilung, die typisch für *living*-Polymerisationen ist, werden also bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C nicht erhalten. Weiterhin fällt bei der Betrachtung des Zahlenmittels und des Gewichtsmittels der Molmasse, die mit Hilfe der GPC bestimmt wurden, auf, dass die Werte im Vergleich zu dem Viskositätsmittel in einer anderen Größenordnung liegen. Da für Polybutadien unter den in der GPC herrschenden Bedingungen (Trichlorbenzol, 140 °C) keine Mark-Houwink-Konstanten zur Verfügung stehen, erfolgte die Auswertung mit Hilfe der Konstanten für Polystyrol. Im folgenden, z.B. zur Ermittlung des Polymerisationsgrades, werden die durch Viskosimetrie ermittelten Daten benutzt, da für die Messung bei 30 °C in Toluol Mark-Houwink-Konstanten bekannt sind.

Tab. 9.8: Molmassen und Polydispersitäten der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei 30 °C in Abwesenheit von Wasserstoff hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit der Polymerisationszeit.

Polymerisationszeit [min]	M_n [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	M_w [$\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	D
5	450	810	1.8
10	420	760	1.8
15	590	1 200	1.9
20	370	770	2.1
40	650	1 160	1.8
60	490	870	1.9

Analog zu den Arbeiten von Busico *et al.*, die mit Hilfe von *stopped-flow*-Techniken die Kinetik der Ethen- und Propen-Polymerisation im Anfangsstadium untersuchten,²³⁸ können Aussagen über kinetische Parameter und die Anzahl der aktiven Zentren in der Polymerisation von 1,3-Butadien getroffen werden. Nach Natta besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad P und der Polymerisationszeit t der Form:²³⁹

$$\frac{1}{P_n} = \frac{M_0}{M_n} = \frac{C^*}{R_p t} + \frac{R_t t}{R_p t} = \frac{1}{f_p} \cdot \frac{1}{t} + \frac{f_t}{f_p} \quad \text{Formel 9.1}$$

Hierbei gibt f_p die durchschnittliche *Turnover*-Frequenz der Monomerinsertion und f_t die des Kettentransfers an. Sind sowohl die Geschwindigkeit für das Kettenwachstum R_p und den Kettentransfer R_t als auch die Konzentration der aktiven Zentren C^* zeitlich konstant, besteht eine lineare Beziehung zwischen $1/P$ und $1/t$. Durch Umstellen der Gleichung zu:

$$M_n = \frac{M_0 \cdot f_p \cdot t}{1 + f_t \cdot t} \quad \text{Formel 9.2}$$

wird die Zeitabhängigkeit der Molmasse angegeben, mit der die Werte in Abbildung 9.10 angepasst werden können.

Mit Hilfe der Gleichung:

$$f_p = k_p [M]^a \quad \text{Formel 9.3}$$

kann aus der *Turnover*-Frequenz der Monomerinsertion und der Monomerkonzentration $[M]$ auf die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums k_p geschlossen werden.

Des weiteren besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Polymerisationsausbeute Y (in $\text{mol}_{\text{Butadien}}/\text{mol}_{\text{Ii}}$) und der Polymerisationszeit:

$$Y = R_p t = f_p C^* t \quad \text{Formel 9.4}$$

Die Auftragungen gemäß Formel 9.1 und Formel 9.4 sind in den Abbildungen 9.12 und 9.13 wiedergegeben. Die daraus resultierenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 9.9 zusammengefasst.

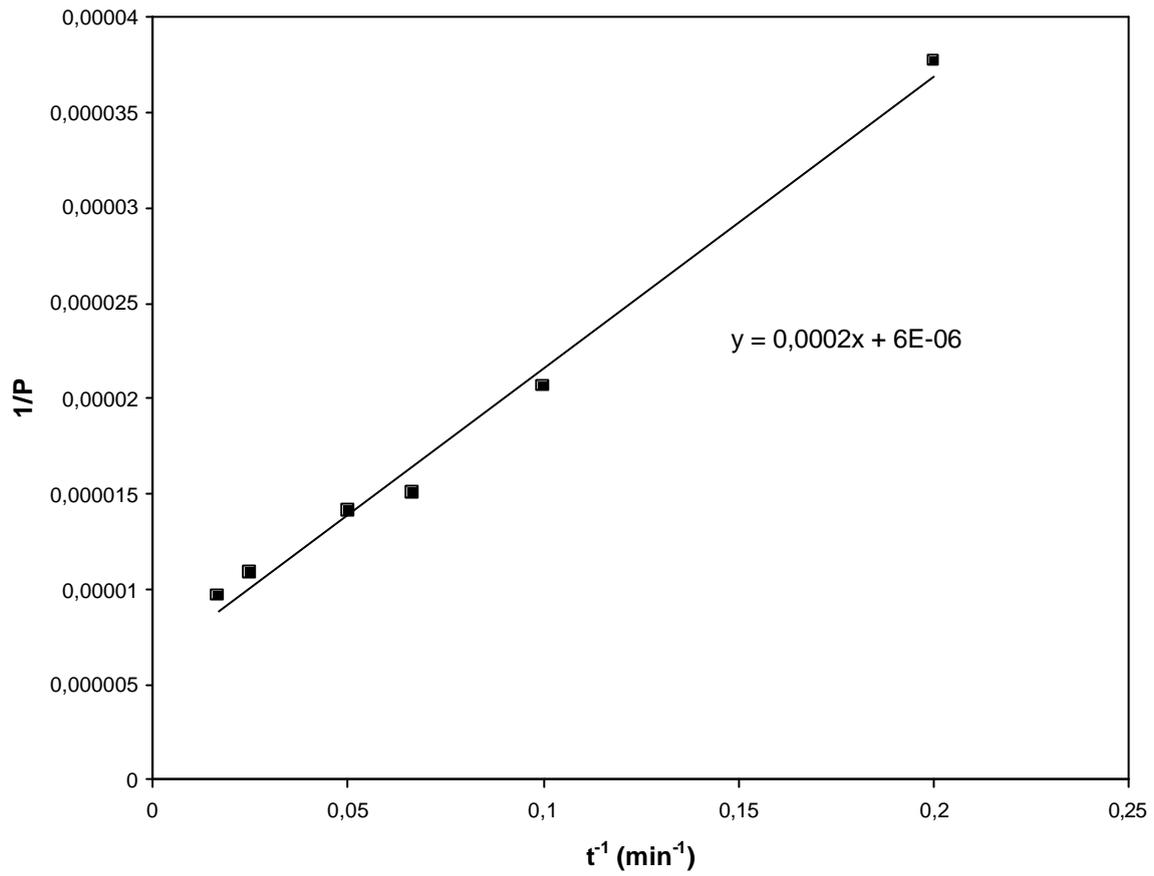


Abb. 9.12: Reziproker Polymerisationsgrad der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Wasserstoff hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der reziproken Polymerisationszeit.

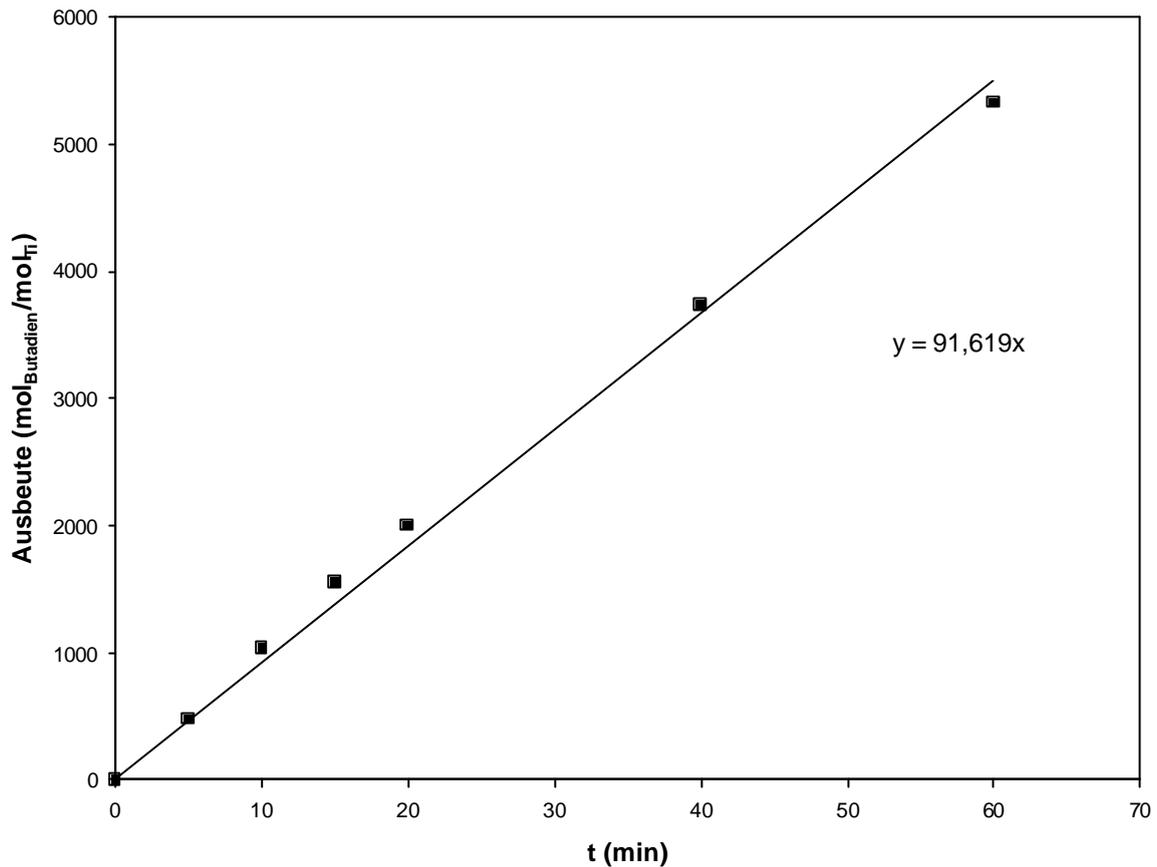


Abb. 9.13: Normierte Ausbeute in der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführten Polymerisation von 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

Eine Auftragung des reziproken Polymerisationsgrades, der aus oben genannten Gründen aus dem Viskositätsmittel bestimmt wurde, gegen die reziproke Polymerisationszeit ergibt zumindest für kleine Polymerisationszeiten einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung wird die *Turnover*-Frequenz der Monomerinsertion f_p zu 83 s^{-1} bestimmt. Daraus folgt nach Gleichung 9.2 bei einer Monomerkonzentration von $1.85\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und einer Reaktionsordnung von 1^{211} eine Geschwindigkeitskonstante von $k_p = 45\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Diese ist im Vergleich zu den Untersuchungen der Butadien-Polymerisation von Soga *et al.* rund 50mal höher. Allerdings ist die Polymerisationstemperatur in den Untersuchungen von Soga *et al.* auch bedeutend niedriger ($-25\text{ }^\circ\text{C}$). Die *Turnover*-Frequenz des Kettentransfers f_t wird nach Gleichung 9.1 aus Abbildung 9.12 zu $5\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ bestimmt. Im Vergleich zu der Polymerisation von Ethen werden um den Faktor 100 kleinere *Turnover*-Frequenzen für das Kettenwachstum erhalten. Bei den Kettentransferreaktionen ist der Unterschied in der *Turnover*-Frequenz noch größer (Faktor 30 000). Dies bedeutet, dass in der Polymerisation von Butadien das Verhältnis von $f_p:f_t$ rund 300mal größer ist als in der Ethen-Polymerisation.

Aus Abbildung 9.13 kann mit Hilfe von Gleichung 9.4 die Konzentration der aktiven Zentren zu $0.02 \text{ mol/mol}_{\text{Ti}}$ bestimmt werden. D.h. unter diesen Bedingungen sind nur rund 2 % der ursprünglich eingesetzten Katalysatormenge aktiv. Die Aktivierung der Titantrichlorid-Verbindung durch MAO im Reaktor scheint also keineswegs vollständig zu sein. Dies ist im Einklang mit dem in Abbildung 9.9 diskutierten Verhalten, dass bei den Polymerisationen in Anwesenheit von Wasserstoff die deutliche Aktivitätszunahme auf eine erhöhte Anzahl an aktiven Zentren zurückgeführt werden kann. Busico *et al.* bestimmten für die Metallocen/MAO-katalysierte Polymerisation von Ethen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Anteil an aktiven Zentren von 5 %, ²³⁸ während Soga *et al.* für die 1,3-Butadien-Polymerisation bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ Werte um 50 % erhielt. ²³⁷ Allerdings reagierten bei den dort beschriebenen Experimenten die Halbsandwich-Komponente mit dem Cokatalysator MAO außerhalb des Reaktors bei Raumtemperatur 5 min vor. Nach dieser externen Aktivierung, bei der anscheinend ein deutlich größerer Anteil an Titanzentren aktiviert wird, wurde die Polymerisation gestartet.

Tab. 9.9: *Kinetische Parameter und Konzentration der aktiven Zentren in der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Wasserstoff.*

Turnover-Frequenz Kettenwachstum	Turnover-Frequenz Kettentransfer	Geschwindigkeitskonstante Kettenwachstum	Konzentration der aktiven Zentren
f_p	f_t	k_p	C^*
83 s^{-1}	$5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$45 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$0.02 \text{ mol/mol}_{\text{Ti}}$

Abschließend bleibt festzustellen, dass es sich bei der Polymerisation von Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht um eine klassische *living*-Polymerisation handelt. Die Molmasse der entstehenden Polymere nimmt zwar kontinuierlich mit der Polymerisationszeit zu, aber Polydispersitäten, die nur wenig kleiner als 2 sind, und eine Anzahl von 14 gebildeten Polymerketten pro aktivem Zentrum schließen eine ideale *living*-Polymerisation aus. Vielmehr kann in Analogie zu den Arbeiten von Keii, Terano *et al.* ²⁴⁰ und Busico *et al.* ²³⁸ von einer „*quasi-living*“ Initiierungsperiode gesprochen werden, die nicht wie in der Polymerisation von Ethen oder Propen nur wenige Millisekunden dauert, sondern sich über Minuten erstreckt. Eine ähnliche langlebige „*quasi-living*“ Initiierungsperiode konnte auch in der Copolymerisation von Ethen mit Norbornen gefunden werden, wobei diese auf eine Koordination des Norbornens an das aktive Zentrum zurückgeführt wird. ²⁴¹

9.2.3 Molmassenregulierung mit 1,5-Cyclooctadien

Neben dem Einfluss des Wasserstoffs bei der Polymerisation von Butadien wird die Auswirkung von 1,5-Cyclooctadien (COD) als Kettentransfermittel untersucht. Bei der Cobalt-katalysierten Polymerisation von Butadien werden technisch üblicherweise Cyclooctadienmengen von 0.5 Gew.% (bezogen auf das Monomer) eingesetzt²²⁶ bzw. es wird ein molares Verhältnis COD:Co von 638 eingestellt.²⁴² Für die in dieser Arbeit durchgeführten Ansätze folgen somit Cyclooctadienmengen von $4.6 \cdot 10^{-4}$ bzw. $3.2 \cdot 10^{-3}$ mol. In der nachfolgenden Untersuchung wird die Cyclooctadienmenge von 0 bis 25 mmol variiert. Das entspricht einem Konzentrationsbereich von 0 bis $125 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

In Abbildung 9.14 ist die Abhängigkeit der viskosimetrischen Molmasse von der Cyclooctadienkonzentration wiedergegeben.

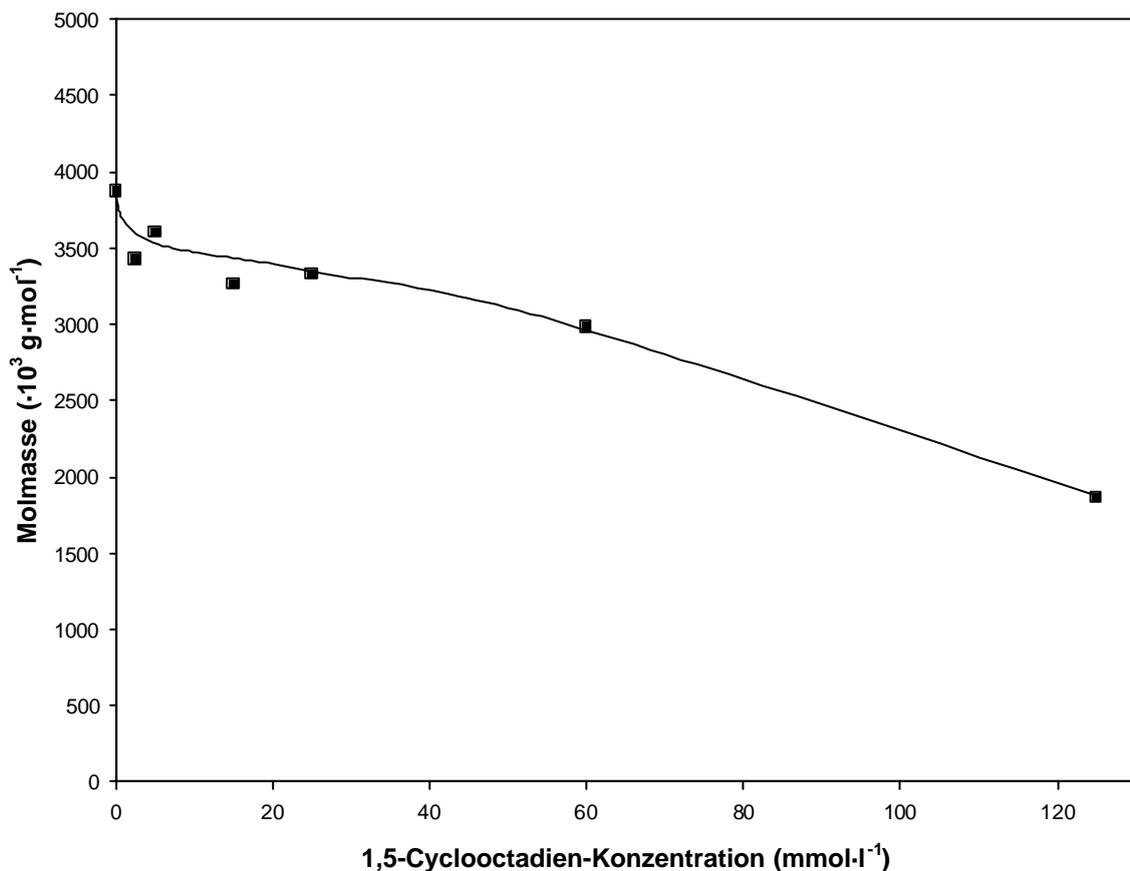


Abb. 9.14: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der 1,5-Cyclooctadien-Konzentration.

Die Molmasse sinkt kontinuierlich von etwa $4\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Cyclooctadienkonzentration von $0\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $1\,900\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $125\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. 1,5-Cyclooctadien fungiert also als Kettentransfermittel, allerdings kann es die Molmasse nicht so effektiv senken wie Wasserstoff. Mit Wasserstoff reichte schon eine Konzentration von $0.15\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (0.05 bar) aus, um die Molmasse auf ein Zehntel zu senken, während mit Cyclooctadien bei einer Konzentration von $125\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ gerade erst eine Halbierung der Molmasse zu beobachten ist. Die Molmasse kann in dem untersuchten Bereich mit Cyclooctadien nicht unter $1\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ gesenkt werden.

Die Abhängigkeit der Aktivität von der Cyclooctadienkonzentration ist in Abbildung 9.15 dargestellt. Es werden mit steigender Cyclooctadienmenge geringere Aktivitäten erzielt. Bei einer Cyclooctadienkonzentration von $125\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ betragen die Aktivitäten nur noch etwa 10 % des Ausgangswertes. Dies bedeutet, nicht nur die Molmasse der Polymere kann mit Cyclooctadien schlechter geregelt werden als mit Wasserstoff, auch führt diese Methode der Molmassenregelung zu bedeutend geringeren Aktivitäten.

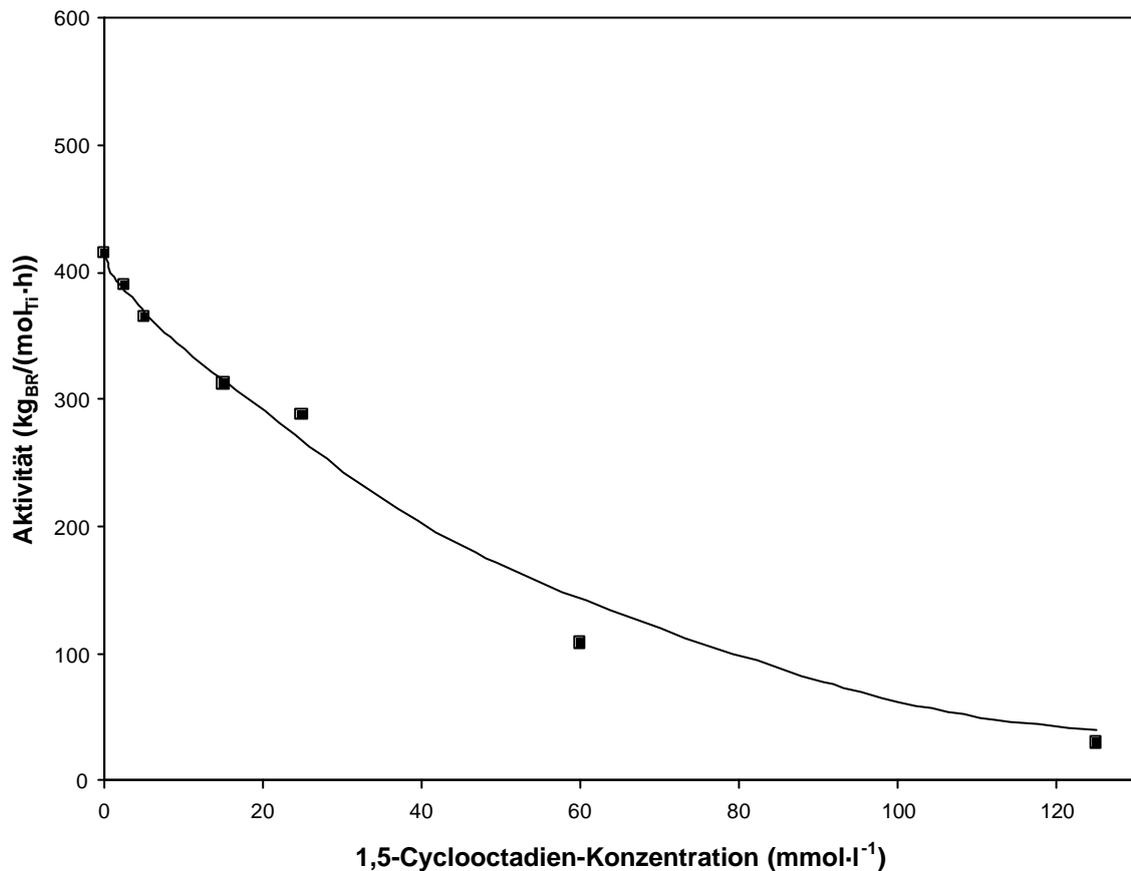


Abb. 9.15: Aktivität in der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiCl}_3$ bei 30 °C in Abhängigkeit von der 1,5-Cyclooctadien-Konzentration.

Die Glasübergangstemperatur und die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere wird dagegen kaum von der zugesetzten Cyclooctadienmenge beeinflusst, wie in Tabelle 9.10 zu sehen ist. Üblicherweise weisen die Polymere eine Glasübergangstemperatur von etwa -98 °C auf. Die Mikrostruktur der in Anwesenheit von 1,5-Cyclooctadien hergestellten Polybutadiene hängt nicht von der Konzentration des Kettentransfermittels ab und liegt in einem für Halbsandwich-Katalysatoren typischen Bereich.

Tab. 9.10: Glasübergangstemperaturen und Mikrostruktur der mit 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ bei 30 °C hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit der 1,5-Cyclooctadien-Konzentration.

c(1,5-Cyclooctadien) [mmol·l ⁻¹]	T _g [°C]	1,4- <i>cis</i> [%]	1,4- <i>trans</i> [%]	1,2 [%]
0	-97.9	86.4	0.9	12.7
2.5	-97.8	85.9	1.4	12.5
5	-97.6	n.b.	n.b.	n.b.
15	-98.0	86.6	0.8	12.7
25	-97.7	86.2	1.0	12.8
60	-97.4	n.b.	n.b.	n.b.
125	-97.7	86.1	1.0	12.9

9.3 Steigerung der Aktivität in der Polymerisation von 1,3-Butadien

Neben der gezielten Einstellung der Molmassen der Polybutadiene, ist eine Steigerung des Umsatzes, der bei den Polymerisationen in Abschnitt 9.1 und 9.2 normalerweise unter 10 % liegt, wünschenswert, um so größere Polymermengen für mechanische Untersuchungen zu erhalten. Wie aus Tabelle 9.11 ersichtlich wird, können die Umsätze in der Butadien-Polymerisation mit 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ nicht durch eine längere Polymerisationszeit gesteigert werden (# 1-2). Dagegen führt eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 70 °C zu einer merklichen Steigerung der Umsätze (# 3-4). Allerdings liegt der Umsatz immer noch unterhalb von 10 %. Die Molmasse der Polymere, die bei 70 °C hergestellt wurden, liegen deutlich oberhalb derer, die bei 30 °C produziert wurden, obwohl die Löslichkeit von Wasserstoff in Toluol mit steigender Temperatur größer wird.²²⁸

Tab. 9.11: Polymerisationsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von 1,3-Butadien mit 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ und 1,2,4-Me₃CpTiF₃.

#	Katalysator	Ansatz	p(H ₂) [bar]	T _P , t _P ^{a)}	Aktivität [kg _{BR} /(mol _{Ti} ·h)]	Umsatz [%]	M _n [kg·mol ⁻¹]
1	Me ₃ CpTiCl ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.1	30 °C 20 min	230	3.9	175
2	Me ₃ CpTiCl ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.1	30 °C 120 min	40	4.1	195
3	Me ₃ CpTiCl ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.05	30 °C 20 min	240	4.0	420
4	Me ₃ CpTiCl ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	580	9.6	1 500
5	Me ₃ CpTiF ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.05	30 °C 20 min	320	5.4	220
6	Me ₃ CpTiF ₃ 5·10 ⁻⁶ mol	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	1 120	18.6	1 500
7	Me ₃ CpTiF ₃ 1·10 ⁻⁵ mol	400 ml Toluol 20 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	1 320	22.0	2 300
8	Me ₃ CpTiF ₃ 1·10 ⁻⁵ mol	400 ml Toluol 20 g Butadien	0.05	70 °C 60 min	470	23.4	2 400
9	Me ₃ CpTiF ₃ 1·10 ⁻⁵ mol ^{b)}	400 ml Toluol 20 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	6 250	80.2	900
10	Me ₃ CpTiF ₃ 2.5·10 ⁻⁶ mol ^{c)}	400 ml Toluol 20 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	12 050	50.1	830
11	Me ₃ CpTiCl ₃ 5·10 ⁻⁶ mol ^{b)}	200 ml Toluol 10 g Butadien	0.05	70 °C 20 min	5 130	85.5	525

a) T_P: Polymerisationstemperatur, t_P: Polymerisationszeit

b) 5 min Vorreaktion des Katalysators mit MAO in 5 ml Toluol

c) 5 min Vorreaktion des Katalysators mit MAO in 5 ml Toluol, 1.5 mmol TIBA im Reaktionsansatz

Beim Einsatz der analogen, fluorierten Verbindung 1,2,4-Me₃CpTiF₃ ist zumindest eine deutliche Steigerung des Umsatzes auf 18.6 % durch eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 70 °C zu erkennen (# 5-6). Das entspricht einer Polymerisationsaktivität von 1120 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h). Eine Verdopplung des Reaktionsansatzes beeinflusst den Umsatz der Polymerisation wenig, d.h. es wird auch ungefähr die doppelte Polymermenge erhalten (# 7). Eine Erhöhung der Polymerisationszeit auf 60 min kann den Umsatz hingegen kaum steigern (# 8).

Wie aus Tabelle 9.11 ebenfalls hervorgeht (# 9), besteht in der externen, vor der Polymerisation stattfindenden Aktivierung des Katalysators eine gute Möglichkeit, die Umsätze erheblich zu steigern. Diese Aktivierung findet durch eine fünfminütige Reaktion

einer MAO-Lösung mit einer Lösung der Titan-Verbindung bei Raumtemperatur in 5 ml Toluol statt. Mit dieser Lösung wird dann die Polymerisation gestartet. Wie schon Untersuchungen im vorigen Abschnitt vermuten ließen, wird durch die Vorreaktion der Titanverbindung mit MAO ein größerer Anteil an aktiven Zentren gebildet. Die Umsätze steigen mit 1,2,4-Me₃CpTiF₃ auf über 80 %, was bei dieser Ansatzgröße rund 16 g Polymer und einer Aktivität von 6 300 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h) entsprechen. Da bei solch hohen Umsätzen die Verarmung des Reaktionsansatzes an Monomer nicht unerheblich ist, wird in # 10 die Titankonzentration verringert, damit die Aktivität nicht durch den Umsatz begrenzt ist. Weiterhin wird bei # 10 Triisobutylaluminium als scavenger zugesetzt, da durch das konstante Al:Ti-Verhältnis von 1 000 die MAO-Menge nur noch ein Achtel der bei Standardpolymerisationen üblichen Menge ist. Die Aktivität kann somit auch in der Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien mit Halbsandwich-Katalysatoren auf Werte von 12 000 kg_{BR}/(mol_{Ti}·h) gesteigert werden. Die Aktivitätssteigerung durch Vorreaktion des Katalysators mit MAO kann auch bei den chlorierten Halbsandwich-Verbindungen beobachtet werden, wie ein Vergleich von # 11 mit # 4 zeigt. Mit 1,2,4-Me₃CpTiCl₃ werden Umsätze von 86 % erreicht. Die Molmasse der Produkte sinkt aufgrund der bei diesen hohen Umsätzen auftretenden Verringerung der Monomerkonzentration von 1 550 auf 525 kg·mol⁻¹. Die Polydispersitäten der mit vorreagierten Katalysatorsystemen hergestellten Polymere liegen wegen der hohen Umsätze und dem damit einhergehenden Gradienten in der Monomerkonzentration üblicherweise zwischen 3 und 4.

Um den Einfluss der Vorreaktion genauer abzuschätzen, werden die Umsätze in der mit 1,2,4-Me₃CpTiF₃ katalysierten Polymerisation zum einen ohne Vorreaktion, zum anderen mit fünfminütiger Vorreaktion in Abhängigkeit der Polymerisationszeit miteinander verglichen. Da die Umsätze in einer unterschiedlichen Größenordnung liegen, sind diese in zwei getrennten Auftragungen in Abbildung 9.16 dargestellt.

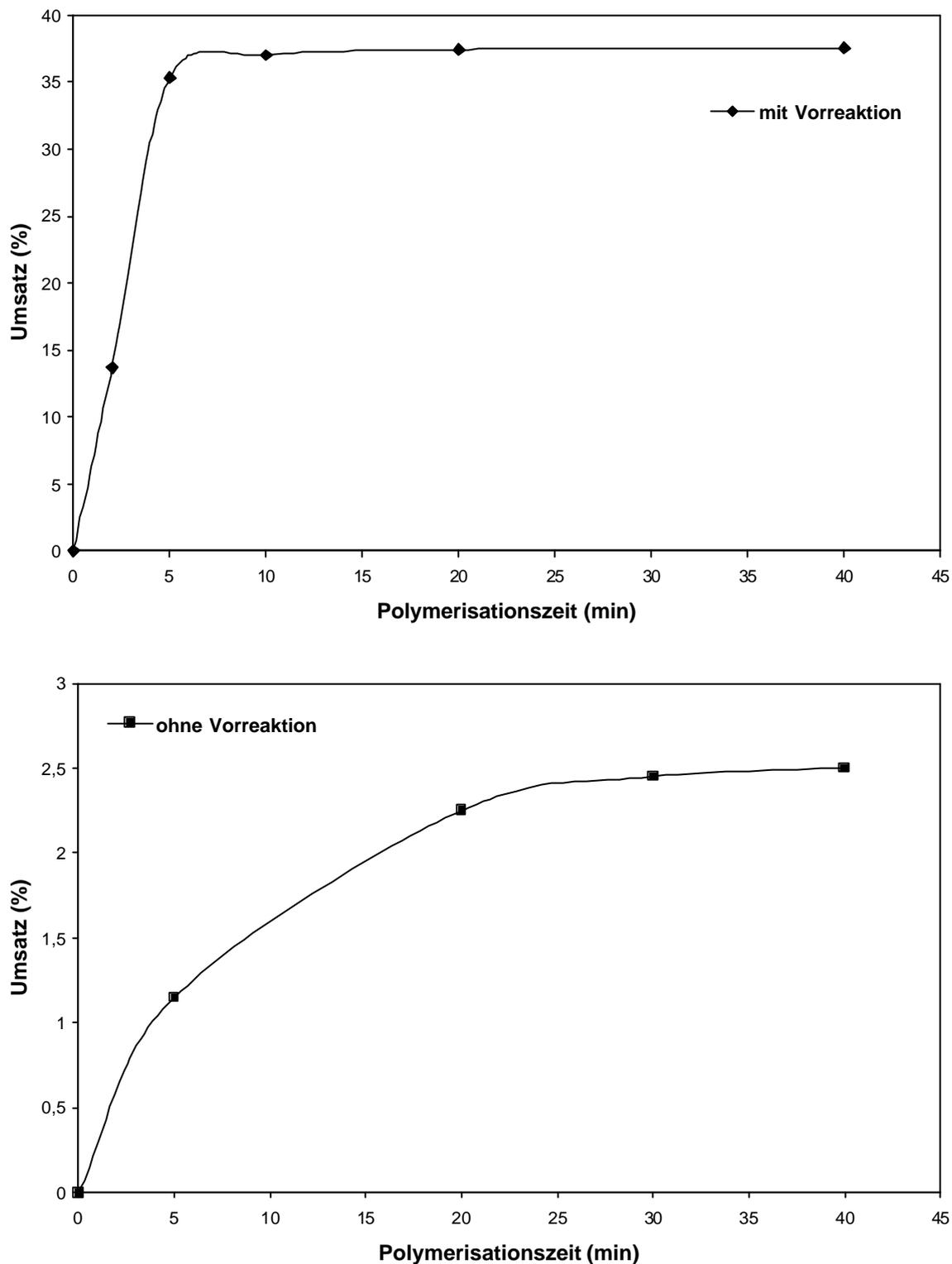


Abb. 9.16: Umsatz in der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiF}_3$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ mit (oben) und ohne Vorreaktion des Katalysatorsystems (unten) in Abhängigkeit der Polymerisationszeit (400 ml Toluol, 20 g Butadien, 1.5 mmol TIBA, 0.05 bar H_2 , $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol Ti, Al:Ti = 1 000).

Ohne externe Vorreaktion des Katalysators mit dem Cokatalysator werden maximal nur 2.5 % Umsatz erreicht. Nach einer Polymerisationszeit von 30 min scheint die Polymerisation weitestgehend deaktiviert zu sein, da die Umsätze kaum noch steigen. Dies ist bei den Polymerisationen mit dem vorreagierten Katalysatorsystem schon nach 5 min der Fall. Allerdings sind nach dieser kurzen Zeit schon etwa 35 % Umsatz des Monomers erreicht. Anscheinend haben sich durch die externe Vorreaktion mehr aktive Zentren gebildet, die von Beginn an zur Verfügung stehen und nicht erst während der Polymerisation generiert werden müssen.

Die Molmasse in Abhängigkeit der Polymerisationszeit ist in Abbildung 9.17 wiedergegeben.

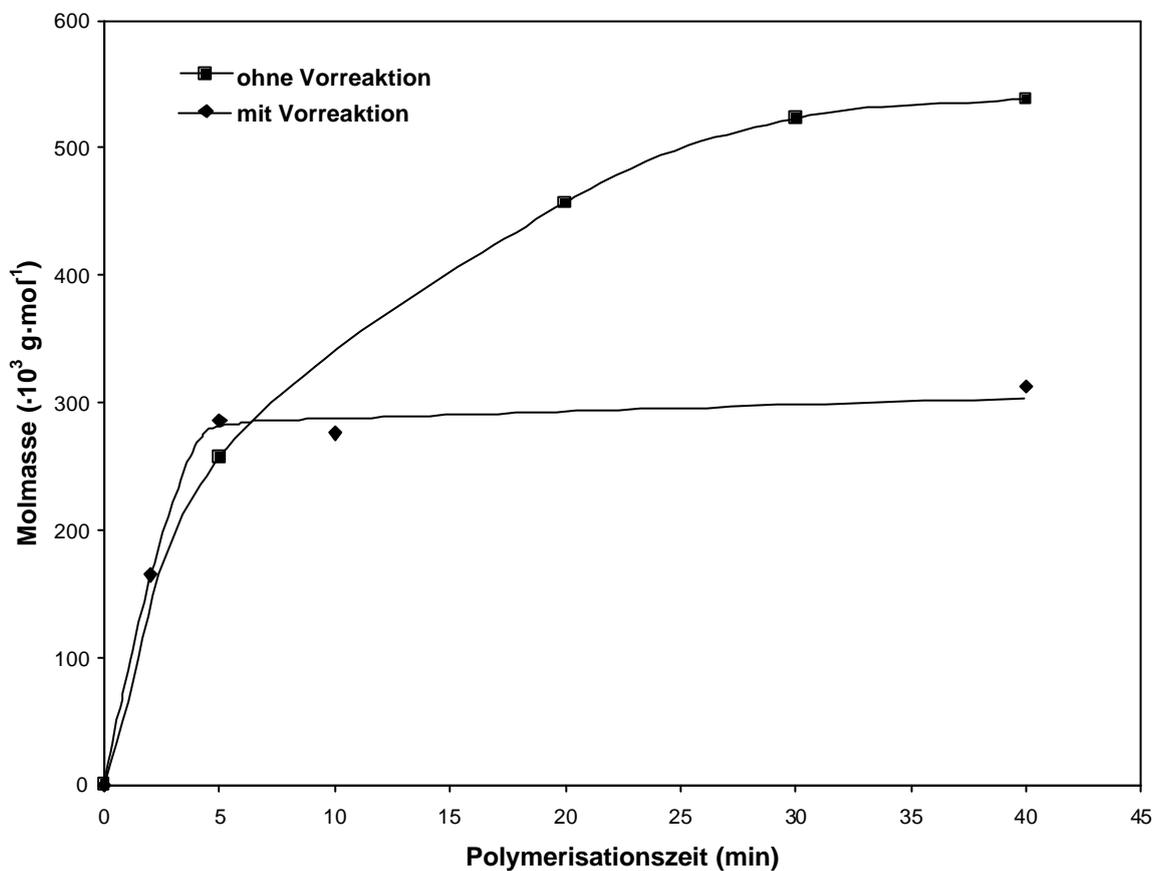


Abb. 9.17: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiF}_3$ bei 70°C mit und ohne Vorreaktion des Katalysatorsystems hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit der Polymerisationszeit (400 ml Toluol, 20 g Butadien, 1.5 mmol TIBA, 0.05 bar H_2 , $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ti}$, Al:Ti = 1 000).

Während durch die Vorreaktion der Katalysatorkomponenten die Molmasse nach 5 min bei $290 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ annähernd konstant ist, wird bei der Polymerisation ohne entsprechende Vorreaktion eine bedeutend längere Initiierungsperiode vorgefunden. Die Molmassen der Polymere nehmen in den ersten 30 min stetig auf einen Wert von etwa $500 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu.

Die Glasübergangstemperaturen der hergestellten Polybutadiene werden nicht von der Vorreaktion bzw. der Polymerisationszeit beeinflusst und liegen bei $-95 \text{ }^\circ\text{C}$. Es ist auch kein Einfluss auf die Mikrostruktur und somit die Glasübergangstemperatur zu erwarten, da durch die Vorreaktion nur die Anzahl, nicht aber die Art der aktiven Zentren verändert wird.

Im weiteren wird die Bedeutung der Vorreaktionszeit abgeschätzt. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Vorreaktionszeit ist in Abbildung 9.18 dargestellt. Die Polymerisationsdauer wurde in diesen Versuchen jeweils konstant bei 20 min gehalten.

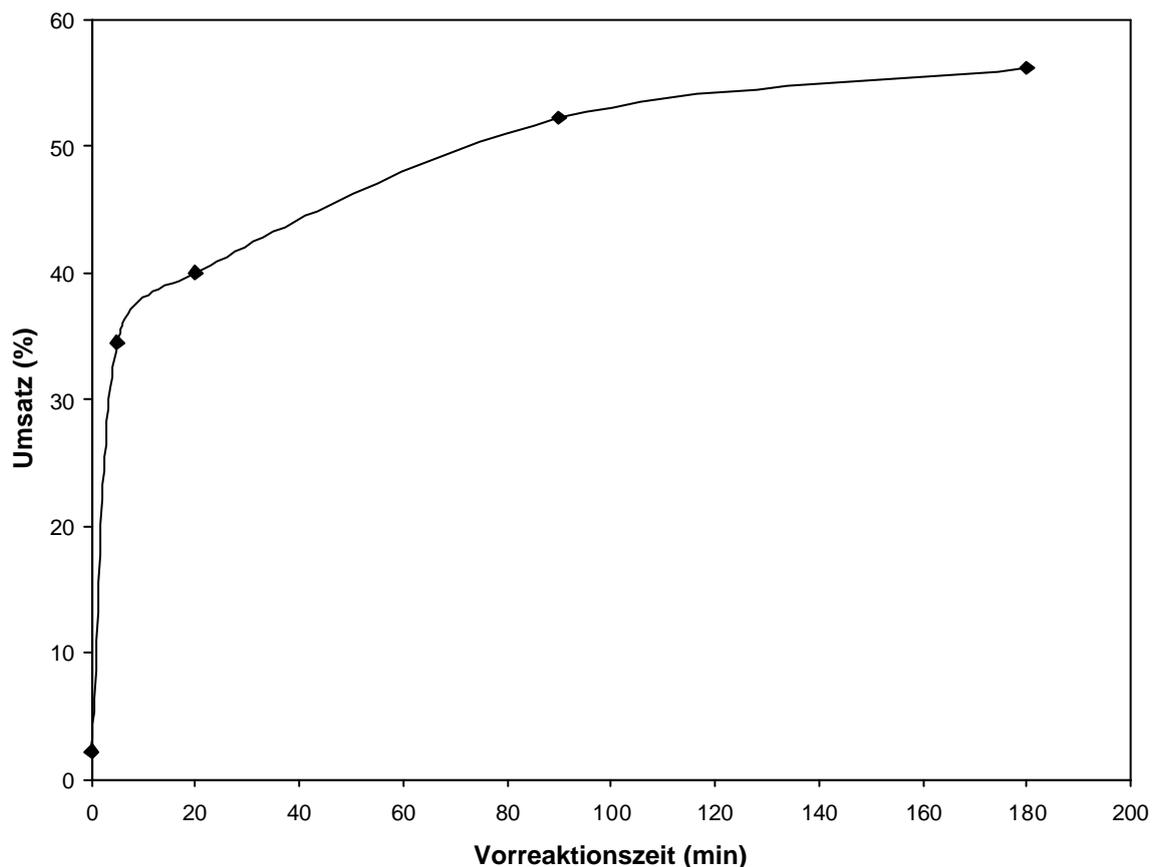


Abb. 9.18: Umsatz in der Polymerisation von 1,3-Butadien mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiF}_3$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Vorreaktionszeit (400 ml Toluol, 20 g Butadien, 1.5 mmol TIBA, 0.05 bar H_2 , $2.5\cdot 10^{-6} \text{ mol Ti}$, Al:Ti = 1 000).

Wie schon aus Abbildung 9.16 hervorging, hat die externe Vorreaktion der Halbsandwich-Verbindung mit MAO einen starken Einfluss auf die Produktivität des Systems. Der Umsatz lässt sich durch eine fünfminütige Vorreaktion von 2.5 % auf 34.5 % steigern. Dies weist darauf hin, dass die Aktivierung in 5 ml Toluol bedeutend besser erfolgt als im Reaktor in 400 ml Lösungsmittel, d.h. dass eine Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierung vorliegt. Auch könnte die Abwesenheit von 1,3-Butadien bei der Aktivierung einen positiven Effekt haben, da so partiell alkylierte Zentren nicht vom Monomer koordiniert werden, was eine vollständige Aktivierung behindern könnte. Bei weiterer Erhöhung der Vorreaktionszeit können die Umsätze noch weiter auf über 50 % gesteigert werden (3 h Vorreaktion). Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei Halbsandwich/MAO-Katalysatoren eigentlich um stabile Katalysatorsysteme handelt. Die häufig beobachtete Deaktivierung nach wenigen Minuten ist wohl ausschließlich auf Reaktionen mit dem Monomer zurückzuführen.

Allerdings scheint die externe Vorreaktion einen negativen Einfluss auf die Molmassen der hergestellten Polymere zu haben (s. Abbildung 9.17). In Abbildung 9.19 ist die Abhängigkeit der Molmasse von der Vorreaktionszeit dargestellt. Durch eine Vorreaktion werden zunächst Polymere mit einer kleineren Molmasse erhalten. Interessanterweise steigt die Molmasse mit steigender Vorreaktionszeit aber an. Die Molmassen der Polybutadiene, bei deren Herstellung die Katalysatorkomponenten 180 min miteinander vorreagiert haben, liegen rund 2-3 mal so hoch wie die mit einer 5 minütigen Vorreaktion. Die Glasübergangstemperatur wird durch die Länge der Vorreaktion nicht beeinflusst.

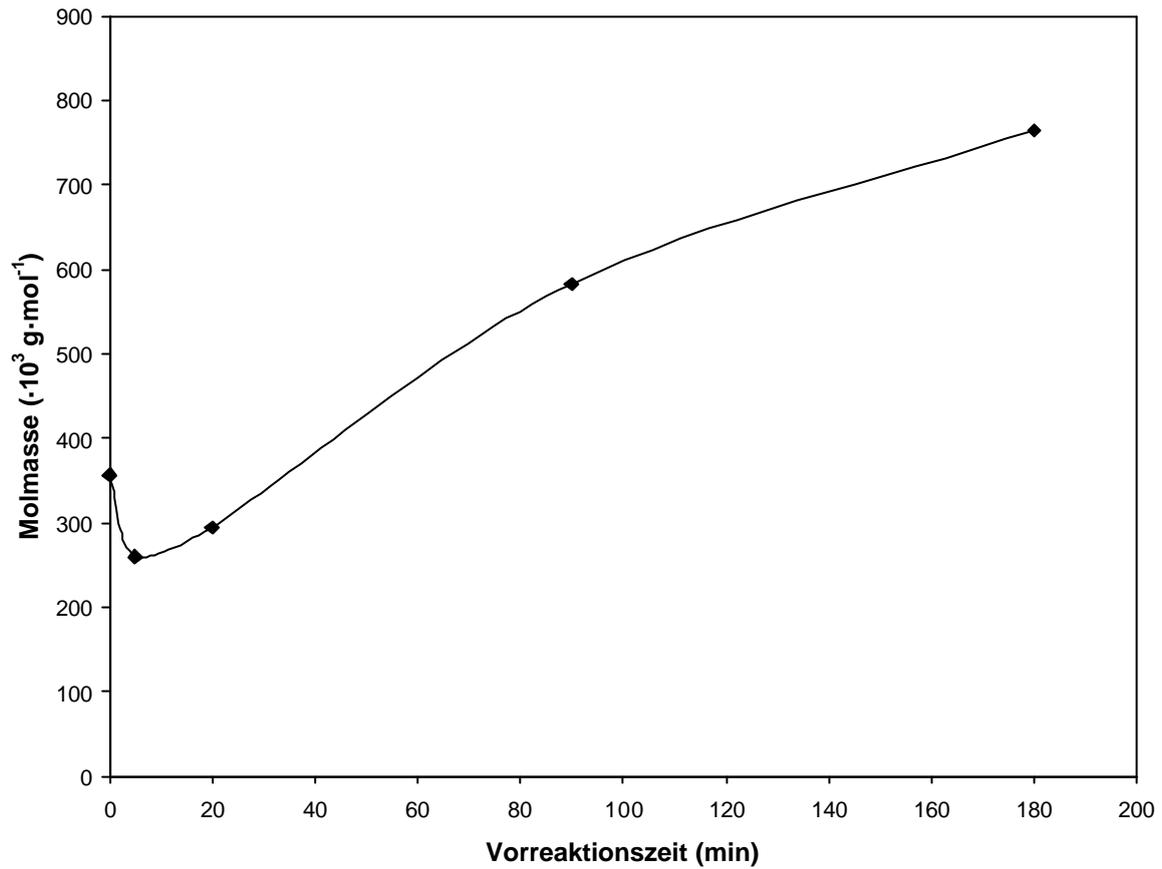


Abb. 9.18: Viskositätsmittel der Molmasse der mit $1,2,4\text{-Me}_3\text{CpTiF}_3$ bei 70°C hergestellten Polybutadiene in Abhängigkeit von der Vorreaktionszeit (400 ml Toluol, 20 g Butadien, 1.5 mmol TIBA, 0.05 bar H_2 , $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol Ti, Al:Ti = 1 000).

10 AUSBLICK

Die in den vorigen Abschnitten durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass mit geträgerten Metallocen/MAO-Katalysatoren grundsätzlich ähnliche Produkte wie mit den homogenen Systemen erhalten werden. Die Heterogenisierung führt allerdings dazu, dass niedrigere Aktivitäten als mit den löslichen Katalysatoren erreicht werden. Eine quantitative Bestimmung der lokalen Monomerkonzentration am aktiven Zentrum scheint zur Klärung dieses Aktivitätsunterschieds essentiell. Diese Bestimmung könnte experimentell, z. B. durch gravimetrische Sorptionsexperimente der Monomere im Polymer, sowie theoretisch, durch Berücksichtigung der Sorption und des Stofftransportes mittels Diffusion in den Katalysatorporen, erfolgen.¹²⁸ Im Fall der syndiospezifischen Polymerisation von Propen in der Gasphase könnte der starke Abfall der Syndiotaxie bei hohen Polymerisationstemperaturen durch die Kenntnis der lokalen Monomerkonzentration besser erklärt werden. Bei den Ethen/Propen-Copolymerisationen wäre mit der Kenntnis der lokalen Monomerkonzentration eine neue Korrekturbeziehung zu erhalten, nach der der Propeneinbau in Gasphasenpolymerisationen dem der Verfahren im Lösungsmittel entsprechen müsste.

Die Copolymerisation von Ethen und Propen in flüssigem Propen, d.h. in Masse, ist wegen der hohen Monomerkonzentration eine vielversprechende Möglichkeit, um Copolymere mit einer höheren Molmasse zu erhalten. Weiterhin sind größere Polymermengen herzustellen, da keine Verarmung des Reaktionsansatzes an Propen eintritt. Die Löslichkeit von Ethen in flüssigen Propen wurde bereits bestimmt.²⁴³

Des Weiteren sollten Ethen/Propen-Copolymerisationen in der Gasphase auch mit anderen Metallocenen wie dem hochspezifischen rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ durchgeführt werden, die Propen schon im homogenen Fall sehr gut einbauen. Inwieweit der Effekt des besseren Propeneinbaus in der Gasphase auch dort beobachtet werden kann, könnte überaus aufschlussreich sein.

Die Arbeiten von Hutchinson und Ray¹²⁹ zeigen noch eine weitere interessante Alternative für Polymerisationen in der Gasphase auf. Bei Anwesenheit eines schwereren Comonomers wie Buten wird das Polymer durch dieses aufgequollen, was auch zu einer vergrößerten Sorption des leichten Monomers führt. Setzt man bei einer Homopolymerisation ein inertes, plastifizierendes Gas wie Butan zu, steigt die Sorption des Ethens bzw. Propens im Polymer ebenso an. Bei gleichbleibendem Monomerdruck werden daher höhere Monomerkonzentrationen an der Katalysatoroberfläche erreicht, was einen positiven Effekt

auf die Aktivität und Polymereigenschaften hat. Die bisherige apparative Grenze bezüglich der Monomerkonzentration (maximal 6 bar Monomerdruck im gerührten Wirbelbettreaktor aus Borsilikatglas) könnte somit überschritten werden.

Im Bereich der Polymerisationen mit den Metallocen/MAO/SiO₂/Si(100)-Modellkatalysatoren sind weitere Optimierungen der Imprägnierungstechnik vonnöten. Ausgehend von den Untersuchungen Thünes²⁴⁴, der feststellte, dass bei diesem System die Atomic force microscopy aufgrund der hohen MAO-Mengen auf dem Träger weniger aufschlußreich ist, müsste die MAO-Menge verringert werden. Somit wären auch Auskünfte über frühe Stadien der Polymerisation möglich. Eine sequentielle Polymerisation von Ethen und Propen und anschließender Betrachtung des Schmelzverhaltens konnte dagegen keine Hinweise auf einen Filmwachstum geben.

Um das Deaktivierungsverhalten von Halbsandwich-Katalysatoren in der Polymerisation von 1,3-Butadien besser zu verstehen, sind weitere Auskünfte über die Anzahl der aktiven Zentren wünschenswert. Zakharov *et al.* konnten kürzlich bei der Untersuchung der Aktivierung von Cp*TiCl₃ durch EPR-Spektroskopie einen Ti(III)-Anteil von 10 % bei einem Al:Ti-Verhältnis von 700 bestimmen.²⁴⁵ Mit Hilfe dieser Methode könnte auch der Einfluss des Wasserstoffs auf die Polymerisationsaktivität näher bestimmt werden, d.h. ob die anfängliche Aktivitätszunahme und die nach wenigen Minuten einsetzende stärkere Deaktivierung auf verschiedene Oxidationszustände zurückgeführt werden kann.

Weiterhin könnten die Molmassen der dargestellten Polybutadiene exakt über eine mit Polybutadien Standards kalibrierten GPC, in der THF als Laufmittel eingesetzt wird, bestimmt werden,²³⁶ um so genaue kinetische Parameter der langlebigen „*quasi-living*“ Initiierungsperiode zu erhalten.

Da die in dieser Arbeit hergestellten Mengen an Polybutadien von ca. 18 g pro Polymerisation nicht ausreichen, um dynamisch mechanische Messungen durchzuführen und somit Aussagen über das Anwendungspotential der Materialien zu bekommen, sollten Polymerisationen in einer größeren Menge an Lösungsmittel durchgeführt werden.

11 EXPERIMENTELLER TEIL

11.1 Allgemeines

Alle Polymerisationen wurden aufgrund der hohen Empfindlichkeit der eingesetzten Katalysator/Cokatalysator-Systeme unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt, mehrfach mit Inertgas gespült und im Inertgasgegenstrom oder in einer Glovebox (Braun LabMaster 130) befüllt.

11.1.1 Inertgas

Als Schutzgas wurde Argon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99.996 % verwendet, das durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim nachgereinigt wurde.

11.1.2 Lösungsmittel

Das für Polymerisationen, Stammlösungen und die Heterogenisierung eingesetzte Toluol wurde von der Firma Merck in Analysenqualität bezogen, entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ über zwei Säulen geleitet ($7 \times 100 \text{ cm}$). Eine Säule enthielt Molsieb 4 \AA , die zweite war mit dem Cu-Katalysator R3-11 der Firma BASF gefüllt. Hexan wurde ebenfalls von Merck bezogen und in gleicher Weise gereinigt.

11.1.3 Monomere

Ethen und Propen

Als Monomergase dienten Ethen der Firma Gerling, Holz und Co. und Propen der Firma Messer Griesheim mit einem Reinheitsgrad von 99.8 bzw. 99.95 %. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wurde das Gas bei Raum-

temperatur mit einem maximalen Volumenstrom von $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ über zwei Säulen geleitet (10 x 200 cm): die eine enthielt Molsieb 4 \AA und die andere den Cu-Katalysator BASF R3-11.

1,3-Butadien

1,3-Butadien wurde von der Firma Gerling, Holz und Co. in einer Reinheit von 99.5 % bezogen. Zur Entfernung des Stabilisators Ionol und zur Beseitigung von hydrophilen Katalysatorgiften wurde das Gas bei Raumtemperatur mit einem maximalen Massenstrom von $1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ über zwei Säulen geleitet (4.5 x 50 cm), welche mit Molsieb 4 \AA bzw. basisch aktiven Al_2O_3 gefüllt waren. Das derart gereinigte Monomer wurde in einer lecture-bottle gelagert und innerhalb von maximal drei Wochen zur Polymerisation eingesetzt, um eine unkontrollierte radikalische Polymerisation zu vermeiden.

11.1.4 Katalysatorkomponenten

Metallocene

Das Metallocen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurde in diesem Arbeitskreis von Frau Dr. Inken Beulich synthetisiert²⁴⁶ und freundlicherweise zu Verfügung gestellt.

Die Verbindungen $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[(4\text{-MePh})_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[(3\text{-MePh})(4\text{-MePh})\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[(4\text{-OMePh})_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden von Herrn Dr. Andreas Hopf dargestellt¹¹⁹ und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Pentalen-verbrückte Struktur $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ wurde von Herrn Oliver Sperber isoliert¹⁹² und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Halbsandwich-Verbindungen

Die Verbindung CpTiCl_3 wurde von der Firma Strem in einer Reinheit von 99 % bezogen. $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})\text{TiCl}_3$, $(1,2,4\text{-Me}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$ und $(1,2,4\text{-Me}_3\text{Cp})\text{TiF}_3$ wurden von Herrn Dr. Volker Scholz synthetisiert,²¹¹ $(\text{PhCMe}_2\text{Cp})\text{TiCl}_3$ wurde von Herrn Dr. Constantin Schwecke dargestellt²⁴⁷ und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Methylaluminoxan

Als Cokatalysator für die Polymerisationen in Lösung und Masse wurde Methylaluminoxan (MAO) der Firma Crompton (EURECEN AL 5100/10T) verwendet. Die kommerziell erhältliche 10 %ige Lösung in Toluol wurde über eine D4-Fritte filtriert und das Toluol sowie

das überschüssige Trimethylaluminium abkondensiert. MAO wurde als Feststoff gelagert und als solcher für die Polymerisation von 1,3-Butadien eingesetzt. Für die Polymerisationen von Propen sowie die Copolymerisation von Ethen und Propen wurde MAO als toluolische Lösung ($100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) eingesetzt.

Methylaluminoxan auf Siliciumdioxid (SiO₂/MAO)

Für die Polymerisationen mit heterogenisierten Metallocenen wurde ein kommerzieller SiO₂/MAO-Träger der Firma Crompton (TA 02794/HL/04) ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die vom Hersteller angegebene Spezifikation lautet wie folgt:

Aluminiumgehalt:	23.0 %
Siliciumgehalt:	25 %
Hydrolysegas:	248 ml/g
Methyl/Al-Verhältnis:	1.30
Aktive Oberfläche:	$270 - 300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Durchschnittliche Teilchengröße:	30 – 90 μm .

11.2 Trägerung der Katalysatoren

Bei den heterogenen Polymerisationen wurde als Trägerungsmethode für die Katalysatorkomponente die indirekte *in-situ* Heterogenisierung auf einem SiO₂/MAO-Träger gewählt (s. Einleitung). Für eine typische Heterogenisierung wurde zu einer schnell gerührten Suspension von SiO₂/MAO in Toluol ($0.1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) eine $2\cdot 10^{-3}$ molare Lösung des Metallocens gegeben. Das resultierende Al/M-Verhältnis beträgt 2000. Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension mit Hilfe einer Kanüle (gauge 15) in den Reaktor überführt. Die Farbveränderungen während des Rührens sind für die Wechselwirkungen des Katalysators mit MAO charakteristisch.

11.3 Polymerisationen

In den Tabellen 5.1, 6.1, 9.1 und 9.6 sind die Polymerisationsbedingungen im vorigen schon zusammengefasst. Die Darstellung des Polypropens in Lösung und Masse sowie die Copolymerisationen von Ethen und Propen in Lösung wurden von Herrn Dr. Andreas Hopf¹⁹

bzw. Herrn Dr. Ulrich Weingarten¹⁵⁸ durchgeführt und zum Vergleich in diese Arbeit mit aufgenommen.

11.3.1 Durchführung und Apparatur der Polymerisationen in Gasphase

In Abbildung 8.1 ist der schematische Aufbau des gerührten Wirbelbettreaktors für die Gasphasenpolymerisation gegeben:

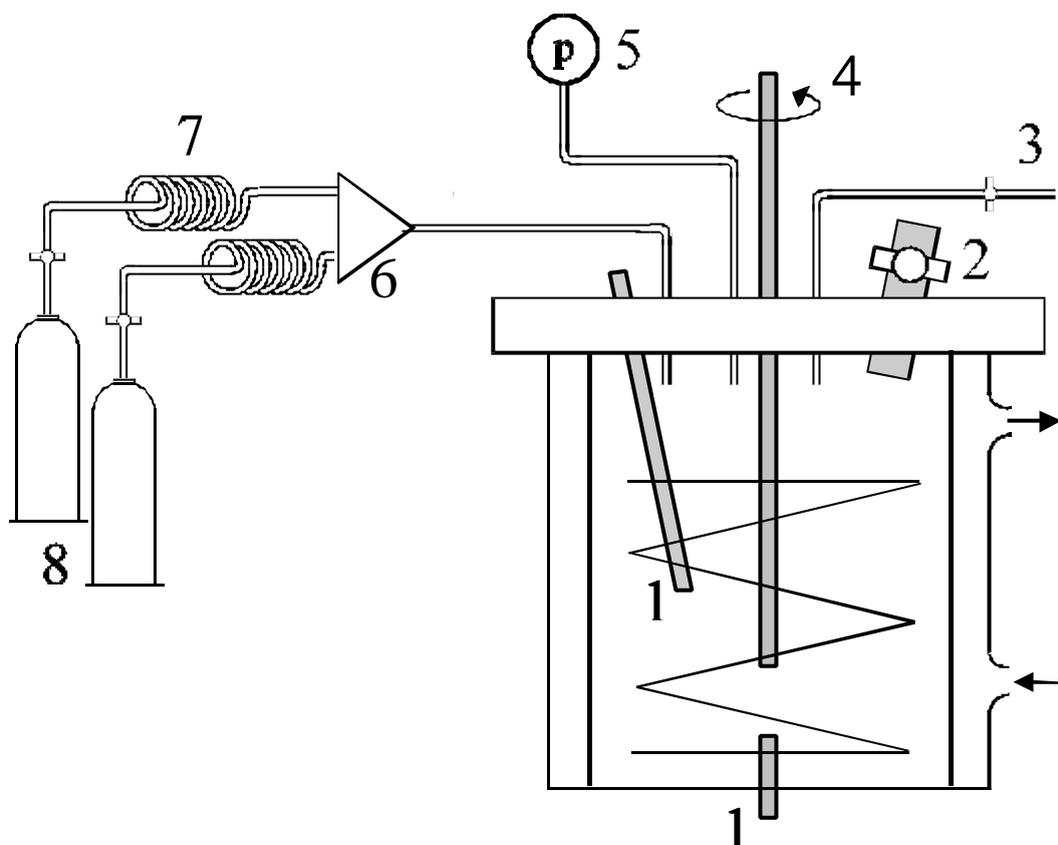


Abb. 8.1: *Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülsen in der Gasphase und im Rührmedium, (2) Einlass, wahlweise mit Septum, (3) Argon-/Vakuumananschluss und Ablassventil, (4) helikaler Rührer, (5) Manometer, (6) Massendurchflussregler, (7) Reinigungssäulen, (8) Ethen- und Propendruckgefäß.*

Der temperierbare Reaktor besteht aus Borsilikatglas und erlaubt Arbeiten bei Drücken bis zu 6 bar. Er wurde durch eine Stahlhalterung gasdicht an den Reaktordeckel angeschraubt. Gefäßmantel und -deckel wurden mit einem Thermostaten der Firma Haake bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Zur Durchmischung diente ein durch Magnetkupplung indirekt

angetriebener Wendelrührer mit 200 U/min. Mehrere Ein- und Auslassventile, ein wahlweise septumgedichtetes Kugelventil, ein Manometer, eine Thermometerhülse in der Gasphase und eine im Rührmedium vervollständigen die Apparatur. Die Datenerfassung (Monomerverbrauch, Temperatur, Druck, Rührergeschwindigkeit) und Regelung (Nachdosierung der Monomere, Temperatur, Druck) erfolgt über eine selbst programmierbare Steuerung (Simatic S5, Firma Siemens) und das Visualisierungsprogramm FIX MMI von Intellution.

Vor jeder Polymerisation wurde der mit bei 135 °C vorgetrocknetem Natriumchlorid gefüllte Autoklav mindestens 60 min bei 95 °C unter Rühren im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Nach dem Thermostatisieren des Reaktors auf die gewünschte Versuchstemperatur wird dieser im Argongegenstrom mit einer entsprechenden Menge einer toluolischen TIBA-Lösung inertisiert. Parallel zu dieser Inertisierung erfolgte die im vorigen beschriebene Trägerung des Katalysators. Nach Zugabe der Katalysatorsuspension über das Kugelventil wurde der Reaktorinhalt für 10 Minuten im Ölpumpenvakuum gerührt, damit das Rührbett trocknet, und eine feine Verteilung des Katalysators erreicht wird. Die Polymerisationen wurden mit der Zugabe der Monomere gestartet und durch Ablassen der Monomere und anschließender Ethanolzugabe beendet.

11.3.2 Durchführung und Apparatur der Polymerisationen in Lösung und Slurry

In Abbildung 8.2 ist der schematische Aufbau eines Reaktors für die Polymerisationen in Lösung und Slurry gegeben:

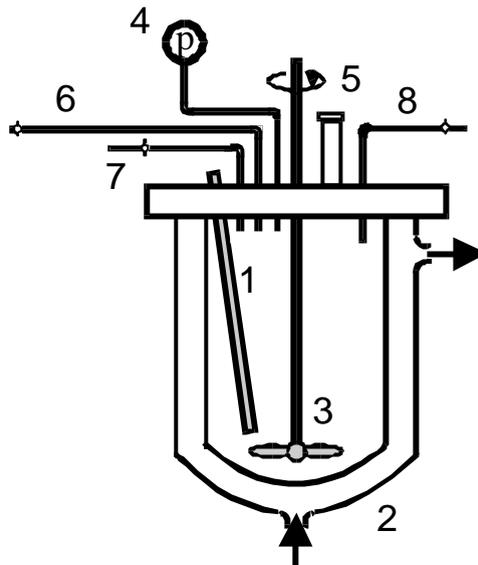


Abb. 8.1: Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse im Rührmedium, (2) Temperiermantel, (3) Rührer, (4) Manometer, (5) Einlass, wahlweise mit Septum oder Schleuse, (6) Monomerzufuhr, (7) Argon-/Vakuumananschluss, (8) Ablassventil.

Der temperierbare Reaktor besteht ebenfalls aus Borsilikatglas und kann im Labor ebenfalls bis zu 6 bar benutzt werden. Durch eine Dichtung des Typs PTFE mit Einlage wird er gasdicht an den Reaktordeckel angeschraubt. Gefäßmantel und -deckel wurden mit einem Thermostaten der Firma Lauda bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Zur Durchmischung diente ein durch Magnetkupplung indirekt angetriebener Propellerrührer mit 200 U/min. Mehrere Ein- und Auslassventile, ein wahlweise septumgedichtetes oder mit Schleuse erweitertes Kugelventil, ein Manometer und eine Thermometerhülse im Rührmedium vervollständigen die Apparatur. Die Monomerzufuhr erfolgt für die Polymerisationen von 1,3-Butadien über eine lecture-bottle, deren Gewichtsabnahme während der Monomerzugabe registriert wird. Im Falle der Homopolymerisation von Ethen und Propen sowie deren Copolymerisation erfolgt die Monomerzufuhr analog zu den oben beschriebenen Versuchen in der Gasphase (Reinigungssäulen, mass flow controller). Die Datenerfassung (Monomerverbrauch, Temperatur, Druck, Rührergeschwindigkeit) wurde von der Regeleinheit bds 488 (Büchi) realisiert.

Polymerisation von 1,3-Butadien:

In den bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizten und dreifach mit Argon gespülten Reaktor werden im Falle der Lösungspolymerisation bei 30 °C zuerst Methylaluminoxan als Feststoff, das Lösungsmittel und dann die gewünschte Menge an Monomer zugegeben. Nach

Temperieren auf die gewünschte Reaktionstemperatur und evtl. Zugabe und 10 minütige Sättigung mit Wasserstoff wird eine Katalysatorlösung mit Hilfe einer gasdichten Spritze über den Septum-Einlass zugegeben und somit die Polymerisation gestartet. Im Falle der Slurypolymerisation werden zuerst das Lösungsmittel und eine Lösung des als Scavenger-fungierenden Triisobutylaluminium zugegeben. Nach Einkondensation des Monomers und Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Polymerisation durch Zugabe der Katalysatorsuspension mit einer gasdichten Spritze über das Septum gestartet.

Die Reaktion wird in beiden Verfahren durch Zugabe von 10 ml Ethanol und Ablassen des Monomerdrucks beendet.

Polymerisation von Propen sowie Ethen-Propen-Copolymerisation:

Der Reaktor wird zur Entfernung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren bei 95 °C eine Stunde im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend dreimal mit Argon gespült. Die erforderliche Menge an Toluol wird mit Hilfe einer gasdichten, hinter den Reinigungssäulen befindlichen Bürette abgemessen und in den Reaktor eingebracht. Über das Einlassventil wird eine Lösung von Triisobutylaluminium zugegeben. Die Suspension des auf SiO₂/MAO *in-situ* geträgerten Zirkonocens wird über eine Druckschleuse in den vollständig beschickten, temperierten und an Monomer gesättigten Reaktorinnenraum eingebracht.

Die Polymerisation wird durch das Einspritzen von 10 ml Ethanol mit Hilfe der Druckschleuse abgebrochen.

11.3.3 Polymerisation auf Si-Wafern

Die Präparation der Modellkatalysatoren ist in Kapitel beschrieben.

Der in Abbildung 8.3 dargestellte Reaktor wird in der Glovebox mit den Silicium-Wafern beschickt. Anschließend wird er evakuiert und dann die Reaktion durch Aufgabe des gewünschten Monomers gestartet. Die Polymerisation wird abgebrochen, indem das Monomer abgezogen und der Katalysator der Luft ausgesetzt wird.

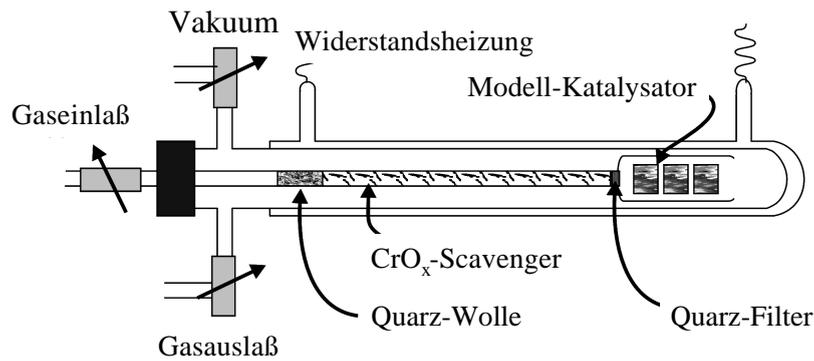


Abb. 8.3: Reaktor zur Polymerisation auf Silicium-Wafern.

11.3.4 Aufarbeitung der Polymere

Polymere aus der Gasphase:

Zur Aufarbeitung wurde das Rührbett samt Polymer in ca. 1.5 l Wasser mit ca. 20 ml einer verdünnten Salzsäurelösung über Nacht gerührt. Das im wässrigen unlösliche Polymer wurde abfiltriert, neutral gewaschen und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Toluolunlösliche Polymere:

Die toluolunlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in einer Mischung aus Wasser, Ethanol und verdünnter Salzsäure (3:1:1) gerührt. Nach Abfiltrieren des Polymers über einem Büchner-Trichter, wird es mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen und über Nacht im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

Toluollösliche Polymere (Polybutadien):

Die toluolischen Polymerlösungen wurden aus dem Reaktor entfernt (Atemwegsfilter wegen freigesetztem 1,3-Butadien zu benutzen) und über Nacht in einer Mischung aus Wasser, Ethanol und verdünnter Salzsäure (3:1:1) mit 100 mg 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt und mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wurde in 500 ml Ethanol, versetzt mit 100 mg 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, gefällt, abfiltriert und über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Toluollösliche Polymere (Polyethen-co-propen):

Die toluolischen Polymerlösungen wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in einer Mischung aus Wasser, Ethanol und verdünnter Salzsäure (3:1:1) gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat gewaschen und mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wurde in 500 ml Ethanol, versetzt mit 100 mg 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, gefällt, abfiltriert und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.

11.4 Polymeranalytik

¹³C-NMR-Spektroskopie

¹³C-NMR-Spektren der Polymere wurden mit Puls-Fourier-Transform-Technik an einem Bruker Avance 400 Ultrashield Spektrometer bei 100 °C aufgenommen. Die Entkopplung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Waltz 16 Pulsprogramms. Die Messungen erfolgten bei einem Pulswinkel von 60 ° und einer Relaxationszeit von 5 s. Die Anzahl der Scans betrug bei einer Sweep-Weite von 25126 Hz und einer Sweep-Frequenz von 100.62 MHz mindestens 1000. Dazu wurden 200 bis 400 mg Polymer in 3.5 g Hexachlorbutadien C₄Cl₆ und 0.5 g 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan C₂Cl₄D₂ in einem 10-mm-NMR-Röhrchen bei 100 °C gelöst. Die chemische Verschiebung wurde auf das Lockmittel Tetrachlordideuteroethan bei 74.24 ppm bezogen. Zur Auswertung der Spektren diente das WIN-NMR-Programm der Firma Bruker.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Glasübergangstemperaturen (T_g) und Schmelztemperaturen (T_m) wurden mit der DSC-821 der Firma Mettler Toledo bestimmt. Die Kalibrierung der Temperatur sowie der Schmelzenthalpie erfolgte mit n-Heptan (T_m = -90.6 °C, 138.6 J·g⁻¹), elementarem Quecksilber (T_m = -38.8 °C, 11.5 J·g⁻¹), Gallium (T_m = 29,8 °C, 80.2 J·g⁻¹), Indium (T_m = 156,6 °C, 28.5 J·g⁻¹) und Zink (T_m = 419.5 °C, 107.5 J·g⁻¹).

Zur Messung wurden in einem Aluminiumpfännchen 2-10 mg Substanz eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 K/min und einer Abkühlrate von 20 K/min zwischen -130 °C und -50 °C (Polybutadien) bzw. zwischen -100 °C und 200 °C vermessen. Glasübergangspunkte

stellten sich als Stufen im DSC-Thermogramm dar. Schmelzpunkte waren als endotherme Maxima im Thermogramm erkennbar. Es wurden immer die Werte der zweiten Aufheizkurven miteinander verglichen.

Viskosimetrie

Zur Bestimmung der mittleren viskosimetrischen Molmasse (M_η) der Polymerproben diente ein thermostatisierbares Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$). Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Viscoboy 2 der Firma Lauda gemessen.

Es wurden 20 - 70 mg des Polymers (Polypropen, Polyethen-co-propen) in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei 135 °C gelöst. Zur thermischen Stabilisierung wurde dem Decahydronaphthalin 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol ($1 \text{ g}\cdot\Gamma^1$) zugesetzt. Zur Messung der Durchlaufzeiten wurde die Probe heiß filtriert, um unlösliche Anteile zu entfernen, die die Kapillare verstopfen würden, und in die zweimal mit der heißen Probenlösung gespülten Kapillare gefüllt. Die Messungen der Durchlaufzeiten wurden bis zur Reproduzierbarkeit wiederholt. Polybutadienproben wurden in 50 ml Toluol gelöst und bei 30 °C vermessen. Wiederum wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol ($1 \text{ g}\cdot\Gamma^1$) als Stabilisator zugesetzt.

Unter Annahme gleicher Dichten von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel (Durchlaufzeit t_0) ergibt sich die spezifische Viskosität η_{sp} , die reduzierte Viskosität η_{red} , und die intrinsische Viskosität $[\eta]$, mit den nach Hagenbach korrigierten Durchlaufzeiten t wie folgt:

$$h_{sp} = \frac{(h - h_0)}{h_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

$$h_{red} = \frac{h_{sp}}{c} = \frac{(h_{sp} V)}{m}$$

$$[h] = \lim_{c \rightarrow 0} h_{red}$$

Die Konzentration der Polymerlösung wird in $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ angegeben. Schulz und Blaschke haben eine empirische Beziehung zwischen der reduzierten und der intrinsischen Viskosität angegeben. Damit wird vermieden, jede Polymerprobe $\eta_{red}(c)$ bei verschiedenen Konzentrationen c messen zu müssen und diese Werte auf $c = 0$ zu extrapolieren, um $[\eta]$ zu ermitteln:

$$[h] = h_{red} / (1 + 0,267 \cdot h_{sp})$$

Zwischen der intrinsischen Viskosität und der mittleren viskosimetrischen Molmasse in g/mol besteht die Mark-Houwink-Staudinger-Beziehung:

$$[\mathbf{h}] = K \cdot M_h^a,$$

die für einen weiten Konzentrationsbereich gültig ist, wobei K und a von Lösungsmittel, Temperatur und Polymer abhängige Konstanten sind. Unter den gegebenen Bedingungen betragen die Konstanten

$$K = 4.75 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.725 \text{ für Polyethen,}$$

$$K = 2.38 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.725 \text{ für Polypropen sowie}$$

$$K = 3.39 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.688 \text{ für Polybutadien.}$$

Bei Copolymeren kann diese Beziehung nur bis zu einem Comonomergehalt von 5 mol% mit Konstanten für das Homopolymer angewandt werden. Da die Mark-Houwink-Konstanten für die unterschiedlich zusammengesetzten Polymere aber nicht bekannt waren, erfolgte deshalb die Auswertung für die Ethen/Propen-Copolymere mit einer Korrektur in Abhängigkeit des Propengehaltes.¹⁹⁰

Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die Werte mit einem Fehler behaftet sein können, da vor der Messung der Proben die bei durch heterogene Katalyse dargestellten Polymeren auftretende Katalysatorasche abfiltriert werden muss. Durch Rückwiegen der Filter wurde versucht, diesen systematischen Fehler gering zu halten.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Messung des Gewichts- (M_w) und des Zahlenmittels der Molmasse (M_n) sowie der Polydispersität (M_w/M_n) der Proben diente ein Alliance GPCV2000 Gerät der Firma Waters, welches 3 Ultra-Styrigel-Säulen mit einem Porendurchmesser von 10^6 , 10^5 und 10^3 Å enthält. Als mobile Phase diente 1,2,4-Trichlorbenzol, das zur thermischen Stabilisierung der Polymere mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol versetzt ist ($1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). 0.1 ml der Probe (0.2 Gew%) wurden injiziert und bei 140 °C mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ vermessen. Die Signale wurden mit einem RI-Detektor detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteiltem Polystyrolstandards der Firma PSS, die Auswertung nach Universal-Methode mit der Software Millennium. Die verwendeten Mark-Houwink-Konstanten betragen unter diesen Bedingungen:

$$K = 4.06 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.725 \text{ für Polyethen,}$$

$$K = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.725 \text{ für Polypropen sowie}$$

$$K = 1.21 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ und } a = 0.0707 \text{ für Polybutadien.}$$

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Untersuchungen der Polymorphologie wurden am Dutch Polymer Institute in Eindhoven von Herrn Dr. Joachim Loos an einem XL30 ESEM-FEG Gerät der Firma Philips Fei durchgeführt. Dabei wurde Niederspannungstechnik und ein Sekundär-Elektronen-Detektor verwendet. Die Proben wurde ohne vorherige Behandlung (z.B. Beschichtung) betrachtet, wodurch Aufladungen vermieden und eine bessere topographische Abbildung der Probenoberfläche erreicht wurde.

Energie-dispersive Röntgenstrukturanalyse (EDX)

Qualitative Elementaranalysen der flachen Modellkatalysatoren wurden ebenfalls von Herrn Dr. Loos am Dutch Polymer Institute durchgeführt, indem das EDX-System des Rasterelektronenmikroskops benutzt wurde. Um Aufladungen der nicht leitenden Proben zu verhindern, wurden die Spektren unter Umgebungsbedingungen gemessen, d.h. die Probenkammer des Geräts wurde unter ca. 4 torr Stickstoffatmosphäre gesetzt. Die Energie des Elektronenstrahls wurde zwischen 5 kV und 10 kV variiert, was die Penetrationstiefe des Strahls beeinflusst und somit die Oberflächenempfindlichkeit der Elementaranalyse verbessert.

11.5 Entsorgung

Die Entsorgung und der Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, d.h. nach dem Chemikaliengesetz (ChemG)²⁴⁸ und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)²⁴⁹.

Lösungsmittel wurden in halogenfrei und halogenhaltig getrennt und in die dafür vorgesehenen Sicherheitsbehälter überführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in Kunststoffbehältern gesammelt. Lösungen von Aluminiumalkylen (TIBA, MAO, SiO₂/MAO) wurden unter Argon mit Toluol verdünnt und vorsichtig erst mit Isopropanol, dann mit Ethanol und schließlich mit Wasser hydrolysiert. Nach Ansäuerung mit wässriger Salzsäure wurden organische und wässrige Phase getrennt und entsprechend separat entsorgt.

11.6 Sicherheitsdaten

In Tabelle 11.1 sind die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tab. 11.1: Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Gef.symbol	R-Satz	S-Satz
Argon	A		
1,3-Butadien	F ⁺ , T	45-46-12	53-42
Decahydronaphtalin	F, Xi	10-20/21	16-23
2,6-Ditertbutyl-4-methyl-phenol	Xn	20/21/22-38	36/37
Ethanol	F	11	2-7-16
Ethen	F ⁺	12	2-9-16-33
Hexachlor-1,3-butadien	T	23/24/25	44
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Katalysator R3-11	A		
MAO	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
MAO auf Silica	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natriumchlorid	-	-	-
<i>iso</i> -Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Propen	F ⁺	12	2-9-16-33
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Tetrachlordideuteroethan	T	26/27	2-38-45
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn, N	22-38-50/53	2-23-37/39-60-61
Triisobutylaluminium	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
Wasserstoff	F ⁺	12	2-9-16-33

12 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 A. Yamamoto (Ed.), „*Organotransition Metal Chemistry*“, Wiley, New York, **1986**.
- 2 A. Mortreux, F. Petit (Eds.), „*Industrial Applications of homogenous catalysis*“,
Riedel, Dordrecht, **1988**.
- 3 H. Ritter, M. Tabatabai, W. Kaminsky, C. Staudt-Bickel, T. Dreier, *Nachrichten aus
der Chemie* **2003**, *51*, 340.
- 4 A. Razavi, *C. R. Acad. Sci., Ser IIC: Chim.* **2000**, *3(7)*, 615.
- 5 H. Sinn, W. Kaminsky, in G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner (Eds.), „*Recycling von
Kunststoffen*“, Hanser, München, **1992**, 243.
- 6 W. Kaminsky (Ed.), „*Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*“,
Springer, Berlin, **1999**.
- 7 K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323.
- 8 K. Ziegler, Belg. Pat 5333362, **1954**.
- 9 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- 10 E. Fawcett, R. Gibson, (ICI), GB 4,715,90; **1938**, *CA* *32*, 1362.
- 11 D. Oeder, *Chem. u. Zeit* **1981**, *3*, 98.
- 12 J. P. Hogan, R. L. Banks, (Phillips Petroleum Co.), US 2,825,72; **1958**, *CA* *52*,
8621.
- 13 A. Zletz, (Standard Oil), US-Pat. 2,692,275; **1955**, *CA* *49*, 2777.
- 14 G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio,
J. Am. Chem. Soc. **1955**, *77*, 1708.
- 15 G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 77.
- 16 G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *Polym. Sci.* **1961**, *51*, 387.
- 17 G. Natta, I. Pasquino, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- 18 G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- 19 M. Aulbach, F. Küber, *Chem u. Zeit* **1994**, *4*, 197.
- 20 J. P. Tait in G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Eds.), „*Comprehensive
Polymer Science Vol. 4: Chain Polymerization*“, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- 21 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 528.
- 22 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 549.
- 23 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 570.
- 24 G. Natta et al., *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 387.

- 25 E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconi, in E. P. Moore (Ed.),
"Polypropylene Handbook", Hanser, München, **1996**, 11.
- 26 P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869.
- 27 <http://www.basell.com/pdfs/355.pdf>
- 28 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.* **1957**, 39, 1032.
- 29 D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5073.
- 30 H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 39.
- 31 J. Bliemeister, D. Clausnitzer, H. Sinn, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke in
W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), „*Transition Metals and Organometallics as Catalysts in
Olefin Polymerisation*“, Springer, Berlin, **1988**.
- 32 H. Hähnsen, Dissertation, Universität Hamburg **1985**.
- 33 H. Sinn, W. Kaminsky, *Macromol. Symp.* **1995**, 97,1.
- 34 H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*
1982, 232, 233.
- 35 W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**,
97, 507.
- 36 J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- 37 J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 100, 6255.
- 38 H. N. Cheng, M. A. Bennet, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 135.
- 39 H. N. Cheng, G. N. Babu, R. A. Newmark, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1992**, 25,
6980.
- 40 L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1991**, 24, 1784.
- 41 H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*
1995, 107, 1255.
- 42 M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 225.
- 43 R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325.
- 44 R. Steiger, Dissertation, Universität Hamburg **1990**.
- 45 M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1993**, 41, 1220.
- 46 J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, 66,
109.
- 47 R. Hoffmann, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98,1729.
- 48 R. F. Jordan, C. S. Baigur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- 49 E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- 50 P. Cossée, E. J. Arlman, *Tetrahedron. Lett.* **1964**, 3, 99.

- 51 F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496.
- 52 M. Hackmann, B. Rieger, *Cattech* **1997**, 1, 79.
- 53 H. Hayashi, K. Matano, S. Asahi, M. Uoi, US 4,564,647.
- 54 H. Zielonka, Dissertation, Universität Hamburg **1991**.
- 55 S. Sensarma, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 323.
- 56 M. Kaminaka, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367.
- 57 H. C. Welborn, US 4,808,561.
- 58 T. J. Burkhardt, M. Matura, W. Brandley, US 5,240,894.
- 59 T. Kamfjord, T. S. Wester, E. Rytter, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 505.
- 60 C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 215, 47.
- 61 J. C. Hsu, L. Sun, T. Xie, D. W. Bacon, K. B. McAuley, *Proceedings of MetCon*,
Houston (TX), **1995**.
- 62 S.C. Hong, T. Teranishi, K. Soga, *Polymer* **1998**, 39, 7153.
- 63 D. C. Sherrington, *J. Polym. Sci. A* **2001**, 39, 2364.
- 64 J. S. Chung, J. C. Hsu, *Polymer* **2002**, 43, 1307.
- 65 H. Zhu, G.-X. Jin, N. Hu, *Organomet. Chem.* **2002**, 655, 167.
- 66 C. Strübel, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 67 H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1125.
- 68 F. J. Karol, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 563.
- 69 J. P. Hogan, D. D. Norwood, C. A. Ayres, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*
1981, 36,49.
- 70 W. D. Bonds, C. H. Brubaker Jr, E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs,
L.C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2128.
- 71 M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *J. Am. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1577.
- 72 J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 3089.
- 73 G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chemical Reviews*, **2000**,
100, 1377.
- 74 M. R. Ribeiro, A. Duffieux, M..F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224.
- 75 G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- 76 E. M. Carnahan, G. B. Jacobsen, *Cattech* **2000**, 4, 74-88.
- 77 J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 15.
- 78 K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 139.
- 79 K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3347.
- 80 J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 317.

- 81 M. Antberg, H. F. Hermann, J. Rohrmann, (Hoechst AG), EP 0496193, **1992**.
- 82 D.-H. Lee, K. B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 427.
- 83 N. Suzuki, H. Asami, T. Nakamura, T. Huhn, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Y. Wakatski, *Chem. Lett.* **1999**, 341.
- 84 W. Kaminsky, F. Renner, *Macromol. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 239.
- 85 F. Renner, Dissertation, Universität Hamburg **1992**.
- 86 S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1780.
- 87 M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli, T. Dall'Occa, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 581.
- 88 H. Winkelbach, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1994**.
- 89 W. Kaminsky, J. Dutschke, H. Maedler, M. Miri, M. Schlohbohm, DE 3240382.
- 90 W. Kaminsky, H. Maedler, EP 0307877.
- 91 J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. A* **1991**, *29*, 1603.
- 92 Y.-X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci. A* **1995**, *33*, 2093.
- 93 K. Soga, M. Kaminaka, T. Shiono, *Proceedings of MetCon*, Houston (TX), **1993**.
- 94 K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1745.
- 95 Witco GmbH, EP 0763545, **1995**.
- 96 Witco GmbH, EP 0763546, **1995**.
- 97 G. G. Hlatky, D. J. Upton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8019.
- 98 H. G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 229.
- 99 B. Pfeifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 205.
- 100 H. G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 1.
- 101 G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe SciFis Mat. Nat.* **1960**, *28*, 539.
- 102 G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488-1490.
- 103 A. Zambelli, G. Natta, I. Pasquon, *J. Polym. Sci.* **1964**, *4*, 411.
- 104 J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- 105 G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- 106 L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- 107 S. A. Miller, J. E. Bercaw, US 6,469,188, **2000**.
- 108 L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784.
- 109 M. Arndt-Rosenau, Habilitation, Universität Hamburg **2001**.
- 110 T. Shiomura, M. Kohno, N. Inoue, Y. Yokote, M. Akiyama, T. Asanuma, R. Sugimoto, S. Kimura, M. Abe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 327-338.

- 111 H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 39.
- 112 R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289.
- 113 P. Galli, J. C. Haylock, *Macromol. Symp.* **1992**, 63, 19.
- 114 G. Cecchin, G. Morini, A. Pellicani, *Macromol. Symp.* 2001, 173, 195.
- 115 J. F. Ross, W. A. Bowles, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 129.
- 116 I. J. Levine, F. J. Karol, (Union Carbide), US Pat. 4,011,382, **1977**.
- 117 R. Hingmann, *Metallocenes Asia* **1997**, 53.
- 118 A. Razavi, persönliche Mitteilung, **2002**.
- 119 A. Hopf, Dissertation, Universität Hamburg **2002**.
- 120 T. Tsatsui, N. Kashiwa, *Polymer* **1991**, 32, 2671.
- 121 S. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. A* **1998**, 33, 421.
- 122 H. Winkelbach, Dissertation, Universität Hamburg **1997**.
- 123 R. Leino, F. J. Gomez, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2001**, 34, 2072.
- 124 A. Laban, Dissertation, Universität Hamburg **2001**.
- 125 C. Cui, W. Chen, C. Sun, Z. Jing, X. Hong, *Acta Petrolei Sinica, Petroleum Processing Section* **1997**, 56.
- 126 W. Kaminsky, C. Strübel, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 128, 191.
- 127 J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 81, 1193.
- 128 J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, *Dechema Monographs* **2001**, 137, 383.
- 129 R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 51.
- 130 S. Floyd, K.-Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32, 2231.
- 131 D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2161.
- 132 J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 515.
- 133 G. B. Meier, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 1193.
- 134 V. Busico, R. Cipullo, *Progr. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.
- 135 N. Herfert, Dissertation, Universität Düsseldorf. **1992**.
- 136 S. Miller, J. E. Bercaw, US 6,469,188, **2002**.
- 137 S. Miller, J. E. Bercaw, *Abstr. Am. Chem. Soc.* **1999**, 217, 151-INOR.
- 138 J. Boor Jr., E. A. Youngman, *J. Polym. Sci. A* **1966**, 4, 1861.
- 139 B. Lotz, A. J. Lovinger, E. Cais, *Macromolecules* **1989**, 16, 702.
- 140 S. Haftka, K. Könnecke, *J. Macromol. Sci. Phys.* **1991**, 4, 319.
- 141 P. Supaphol, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1083.

- 142 T. Fujita, M. Mitani, T. Nakano, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396.
- 143 J. Loos, Dissertation, Universität Dortmund **1996**.
- 144 J. Loos, M. Buhk, J. Petermann, K. Zoumis, W. Kaminsky, *Polymer* **1996**, *37*, 387.
- 145 C. De Rosa, P. Corradini, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5711.
- 146 Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart, **1995**.
- 147 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A21, Verlag Chemie, **1992**.
- 148 D. Fumiani, G. Mazzanti, G. Natta, G. Sartori, A. Valvassori, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 411.
- 149 G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, *Makromol. Chem.* **1962**, *58*, 43.
- 150 L. Corbelli, F. Fabbri, F. Milani, *Kunststoffe* **1981**, *34*, 11.
- 151 G. Maglio, F. Milani, P. Musto, F. Riva, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 589.
- 152 G. D. Bukatov, L. G. Yechevskaya, V. A. Zakharov in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), „*Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerisation*“, Springer, **1988**, 832.
- 153 J. R. Park, K. Soga, T. Uozomi, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2853.
- 154 M. Reuter, G. Streit, *GAK* **1997**, *50*, 201.
- 155 W. Kaminsky, M. Miri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2151.
- 156 M. Miri, Dissertation, Universität Hamburg **1985**.
- 157 W. Kaminsky, M. Schlobohm, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1986**, *4*, 103.
- 158 U. Weingarten, Dissertation, Universität Hamburg **2000**.
- 159 R. Engehausen, W. Nentwig, P. Schertl, W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner, EP 1149120, **2001**.
- 160 M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1135.
- 161 W.P. Lauhus, E. Haberstroh, F. Ehrig, *Kunststoffe* **1997**, *87*, 6.
- 162 J. V. Seppälä, J. Koivumäki, X. Liu, *J. Polym. Sci. A* **1993**, *31*, 3447.
- 163 M. A. Villar, M. L. Ferreira, *J. Polym. Sci. A* **2001**, *39*, 1136.
- 164 H. N. Cheng, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1950.
- 165 I. Tritto, Z.-Q. Fan, P. Locatelli, M. C. Sacchi, I. Camurati, M. Galimberti, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3342.
- 166 S. Floyd, K.-Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 2935.
- 167 S. Floyd, T. Heiskanen, T. W. Taylor, G. E. Mann, W.H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1021.

- 168 H. K. Frensdorff, *J. Polym. Sci. A-2* **1964**, 2, 333.
- 169 K. Ito, J. E. Guillet, *Macromolecules* **1979**, 12, 1163.
- 170 M. K. Leclerc, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 922-925.
- 171 T. Uozumi, C. H. Ahn, M. Tomisaka, J. Jin, G. Tian, T. Sano, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1748.
- 172 J. Jin, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, K. Soga, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 337-339.
- 173 T. Uozumi, K. Miyazawa, T. Sano, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 883.
- 174 W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2001**, 34, 8619.
- 175 W. Fan, M. Leclerc, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9555.
- 176 R. Kravchenko, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1998**, 31, 1-6.
- 177 J. Voegelé, C. Troll, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1918-1925.
- 178 M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **1998**, 31, 3409.
- 179 M. Galimberti, F. Piemontesi, N. Mascellani, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **1999**, 32, 7968-7976.
- 180 M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco in J. Sheirs, W. Kaminsky (Eds.), "Metallocene-Based Polyolefins", Wiley, Weinheim, **2000**, 309.
- 181 M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, 5, 269.
- 182 T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.* **1975**, A9, 1.
- 183 F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594.
- 184 F. Freidank, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 185 P.-D. Tran, Dissertation, Universität Hamburg **2003**.
- 186 F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1862.
- 187 E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1946**, 1, 75.
- 188 J. C. Randall, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, C29, 201.
- 189 E. W. Hansen, K. Redford, H. Oeysaed, *Polymer* **1996**, 37, 19.
- 190 T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoddeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763.
- 191 R. Werner, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 192 O. Sperber, Dissertation, Universität Hamburg in Vorbereitung.
- 193 I. J. Levine, F. J. Karol, (Union Carbide), US 4,011,382, **1977**.

- 194 K. Y. Choi, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys.* **1985**, C25, 57.
- 195 P. C. Thüne, C. P. J. Verhagen, M. C. G. van den Boer, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8559.
- 196 P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, *Isr. J. Chem.* **1998**, 38, 385.
- 197 P. C. Thüne, J. Loos, P. J. Lemstra, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **1999**, 183, 1.
- 198 J. Loos, P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, P. J. Lemstra, *Macromolecules* **1999**, 32, 8910.
- 199 W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. Loos, F. Müller, J. W. Niemantsverdriet, P. C. Thüne, U. Weingarten, *Isr. J. Chem.* **2002**, 42, 367.
- 200 W. Kaminsky, F. Müller, *Interfaces* **2003**, 2002, 5.
- 201 P. C. Thüne, J. Loos, U. Weingarten, F. Müller, W. Kretschmer, W. Kaminsky, P. J. Lemstra, J. W. Niemantsverdriet, *Macromolecules* **2003**, 36, 1440.
- 202 Phillips Petroleum, GB 848 065, **1956**.
- 203 Goodrich Gulf, US 311 7743, **1963**.
- 204 Bridgestone, US 3170 907, **1965**.
- 205 W. Kaminsky, in H.R. Kricheldorf (Ed.), "*Handbook of Polymer Science Part A*", Dekker, New York, 1992, 385.
- 206 <http://www.iisrp.com/WebPolymers/01FinalPolybutadieneVer2.pdf>
- 207 W. Kaminsky, V. Scholz, in R. Blom et al. (Eds.), "*Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization, Catalysts for a new Millenium*", Springer, Berlin, **2001**, 346.
- 208 L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendora, C. Pellecchia, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11, 519.
- 209 G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 67.
- 210 G. Ricci, C. Bosisio, L. Oliva, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 789.
- 211 V. Scholz, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 212 R. Po, N. Cardi, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 47.
- 213 T. E. Ready, R. Gurge, J. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, 17, 5236.
- 214 P. Longo, A. Proto, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3015.
- 215 T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1997**, A 34, 1921.
- 216 A. Pelusco, R. Improta, A. Zambelli, *Macromolecules* **1997**, 30, 2219.
- 217 R. Taube, S. Wache, H. Kehlen, *J. Mol. Catal.* **1995**, A 97, 21.

- 218 P. V. R. Schleyer, J. Kaneti, Y.-D. Wu, J. Chanrasekhar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 143.
- 219 L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 405.
- 220 L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, in W. Kaminsky (Ed.), *“Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“*, Springer, Berlin, **1999**, 519.
- 221 D. Arrowsmith, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1997**.
- 222 M. Vathauer, Dissertation, Universität Hamburg **2000**.
- 223 K. Sato, K. Takebayashi, Y. Tanaka, *Macromolecules* **1987**, 20, 2418.
- 224 D. Fischer, R. Mühlhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C7.
- 225 W. Nentwig, M. Peter, Bayer AG, persönliche Mitteilung, **2000**.
- 226 E. Giachetti, W. Bortolini, DP 1 193 249, **1964**.
- 227 K. F. Castner, US 5,451,646, **1995**.
- 228 Landolt-Börnstein, Bd. IV, 4c1, Springer, Berlin, **1976**, 121.
- 229 W. Kaminsky, H. Lüker, *Macromol. Rapid Commun.* **1982**, 5, 696.
- 230 R. Blom, I. M. Dahl, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 442.
- 231 A. Carvill, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi, *Macromolecules* **1997**, 30, 7056.
- 232 J. D. Kim, J. B. P. Soares, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 197.
- 233 G. D. Bukatov, V. S. Gancharov, V. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1751.
- 234 K. Imaoka, S. Ikai, M. Tamura, M. Yoshikiyo, T. Yano, *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 37.
- 235 A. Carvill, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi, *Macromolecules* **1997**, 30, 7056.
- 236 A. Miyazawa, T. Kase, K. Soga, *J. Polym. Sci. A* **1999**, 37, 695.
- 237 A. Miyazawa, T. Kase, K. Soga, *Macromolecules* **2000**, 33, 2796.
- 238 V. Busico, R. Cipullo, V. Esposito, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 116.
- 239 G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.* **1959**, 11, 1.
- 240 T. Keii, M. Terano, K. Kimura, K. Ishii, in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), *„Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization“*, Springer, Berlin, **1988**, 3.
- 241 J. C. Jansen, R. Mendichi, M. C. Sacchi, I. Tritto, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 522.
- 242 W. Nentwig, Bayer AG, persönliche Mitteilung, **2001**.
- 243 R. Kravchenko, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1998**, 31, 1.
- 244 P. C. Thüne, Proefschrift Technische Universiteit Eindhoven, **2000**.

- 245 K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 23.
- 246 I. Beulich, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- 247 C. Schwecke, Dissertation, Universität Hamburg **2001**.
- 248 BGBI. I, 25.7.1994, S. 1703.
BGBI. I, 14.5.1997, S. 1060.
- 249 BGBI. I, 26.10.1993, S.1782, 2049.
BGBI. I, 15.4.1997, S. 782.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben.

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

Hamburg, im November 2003

Fabian Müller