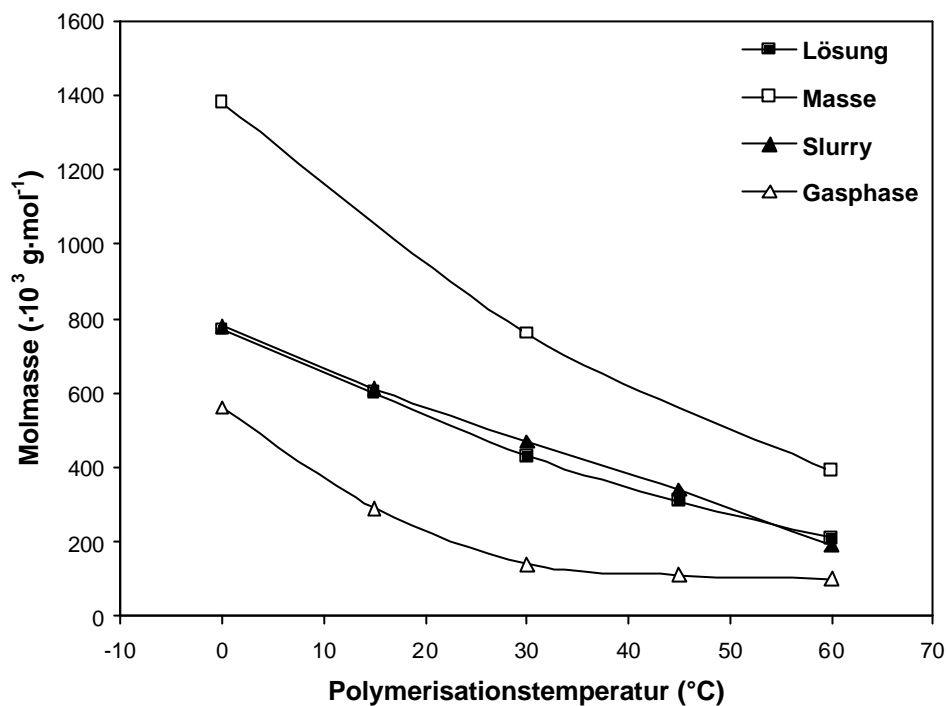


## 2 ZUSAMMENFASSUNG

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  $[(RPh)_2C(Cp)(2,7\text{-}^{tert}\text{Bu}_2\text{Flu})]ZrCl_2$  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  $11\,000 \text{ kg}_{PP}/(\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Propen}}/\text{l})$  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.

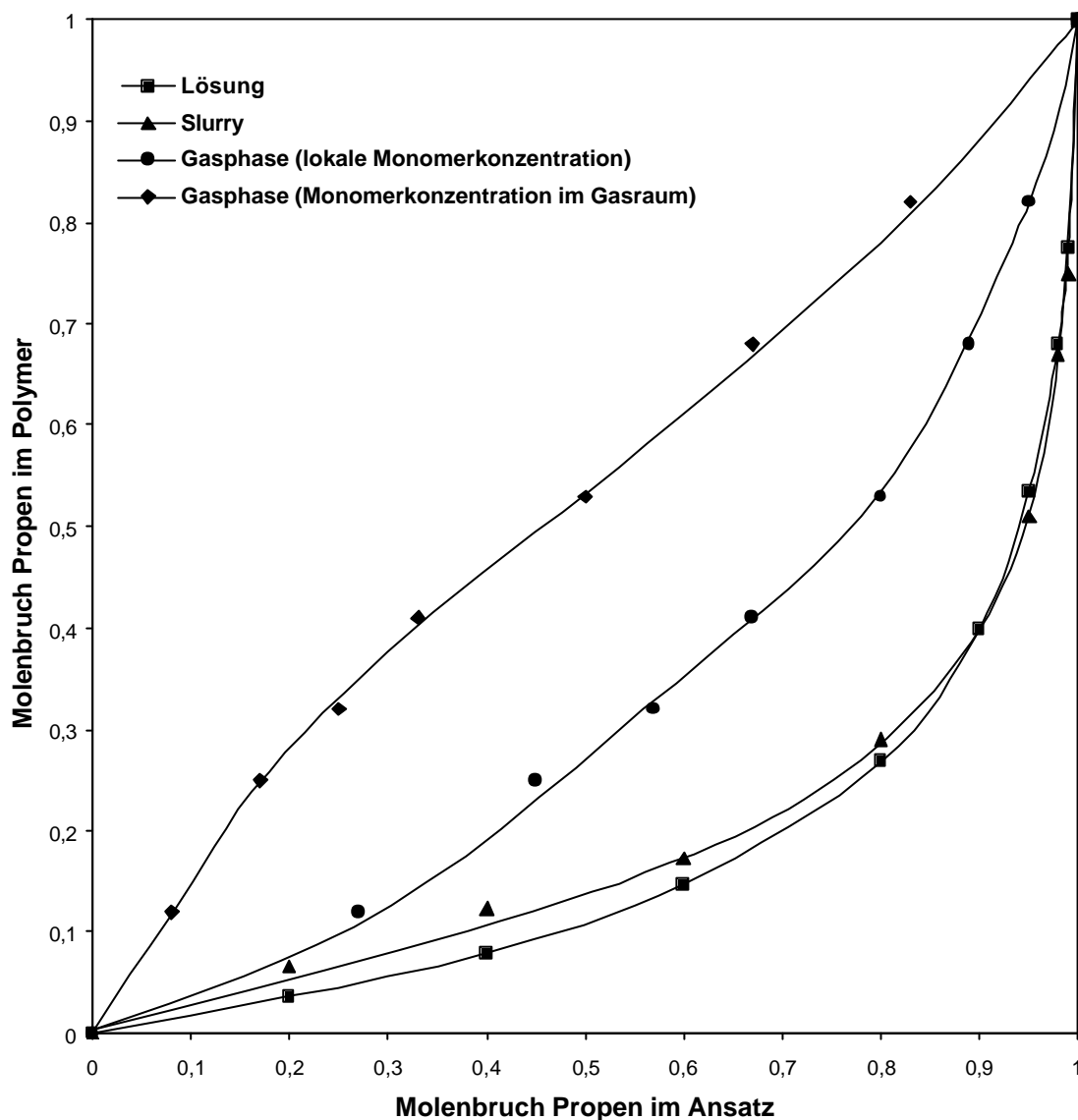
Des Weiteren wird die Morphologie der erhaltenen Polypropene untersucht. Während sich die in Masse hergestellten Polymere durch eine hohe Schüttdichte auszeichnen, wird durch den Einsatz der geträgerten Katalysatoren in der Gasphase eine gute Replikation, d.h. Nachbildung der ursprünglichen Katalysatormorphologie 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  $30\text{ }^\circ\text{C}$  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  $\chi$ -Parameter weist auf eine statistischere Verteilung der Monomere hin.

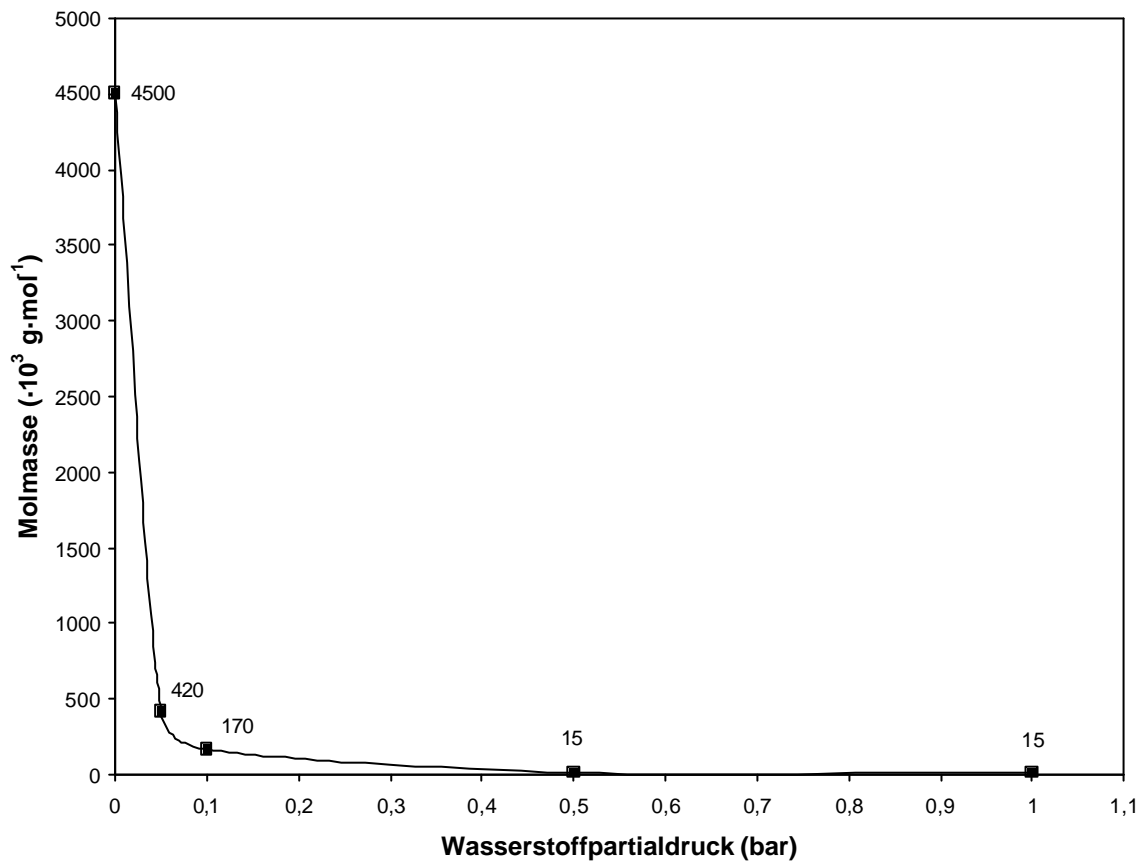
Des Weiteren wird in dieser Arbeit das Polymerisationsverhalten des pentalenstrukturierten *ansa*-Metallocens  $[\text{Me}_3\text{Pen}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$  bezüglich der Gasphasenpolymerisation von Ethen untersucht. Die Doppelhenkel-Struktur der Brücke verleiht der Verbindung eine ausgesprochene 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/SiO<sub>2</sub>/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<sup>-1</sup> bei 125 mmol·l<sup>-1</sup> 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-Me<sub>3</sub>CpTiCl<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup> und die des Kettentransfers zu 5·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> bestimmt.

Durch eine externe Vorreaktion der Verbindung 1,2,4-Me<sub>3</sub>CpTiF<sub>3</sub> mit MAO können mehr aktive Zentren gebildet werden, so dass die Aktivitäten bis auf 12 000 kg<sub>BR</sub>/(mol<sub>Ti</sub>·h) gesteigert werden können. Durch eine Verlängerung der Vorreaktionszeit von 5 auf 180 min ist eine weitere Steigerung der Polymerisationsaktivität möglich.