

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem Hauptteil mit der Synthese alternierender Ethen/Propen Copolymere mit Metallocen/MAO Katalysatoren. Das Hauptaugenmerk lag neben dem Erreichen hoher Alternanzen auch auf der Molmasse der Copolymere und der Temperaturstabilität der Katalysatoren, da bisherige bekannte Systeme hier die größten Nachteile aufweisen. Zu diesem Zweck wurden die in Abbildung 1 dargestellten Katalysatoren, zum größten Teil erstmalig, synthetisiert und in der Ethen/Propen Copolymerisation eingesetzt.

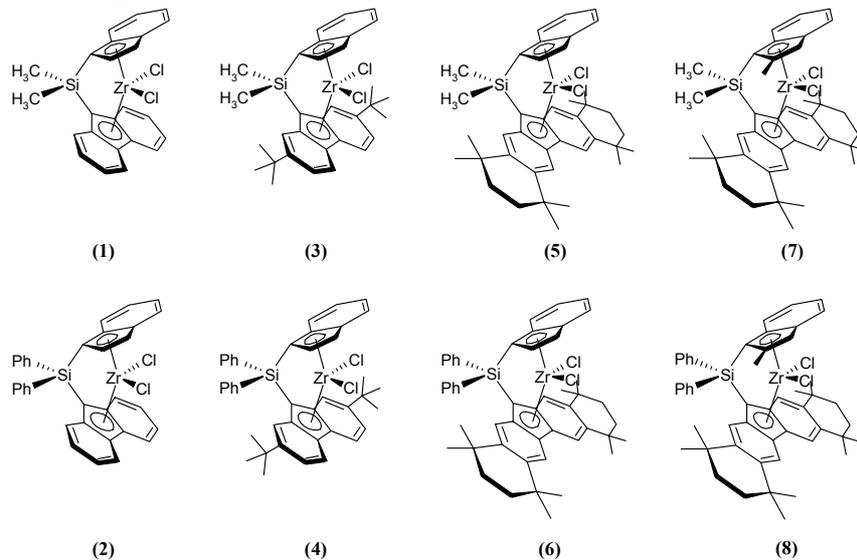


Abb. 1: In dieser Arbeit verwendete Metallocene.

Die Katalysatoren wurden zum einen auf ihre Copolymerisationseigenschaften bei einer Temperatur von 30 °C, zum anderen auf die Auswirkungen von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration auf die alternierenden Copolymere hin untersucht.

In ihrem Copolymerisationsverhalten unterscheiden sich die Katalysatoren nur recht wenig voneinander. Bis auf Katalysator (5) liefern die Metallocene ein ähnliches Copolymerisationsdiagramm, für alternierende, 50:50-Polymere werden 96 - 97 % Propen im Ansatz benötigt. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt mit zunehmender Substitution am Ligandensystem ab, die cyclisch substituierten Katalysatoren (5), (6), (7) und (8) liefern die geringsten Aktivitäten bei 30 °C. Allerdings verschiebt sich dieses Verhältnis zu höheren Polymerisationstemperaturen, da hier die hochsubstituierten Verbindungen eine deutlich erhöhte Stabilität aufweisen. Bei 60 °C ist das Referenzsystem (1) das am wenigsten aktive. Allgemein wirkt sich die Diphenylsilylbrücke sehr positiv auf die Aktivität aus, in der Regel werden mit diesen Metallocenen deutlich höhere Werte erzielt als mit den analogen dimethylsilyl-verbrückten Katalysatoren.

Die höchsten Alternanzen werden bei 30 °C mit dem Metallocen (3) erhalten, der Anteil alternierender Triaden liegt hier bei etwa 78 % und damit 3 % über dem Referenzsystem (1). Mit zunehmender Polymerisationstemperatur verringert sich die Selektivität der Katalysatoren und damit die Alternanz der Polymere. Mit den Verbindungen (7) und (8) können allerdings auch bei 60 °C noch sehr hohe Anteile alternierender Triaden erzielt werden, mit etwa 70 % liegen diese Metallocene deutlich über dem Referenzkatalysator (1), der hier nur auf 63 % kommt.

Bei tiefen Temperaturen nimmt für die Verbindungen (1), (2), (3) und (4) erwartungsgemäß die Selektivität zu, es werden also höhere Alternanzen erreicht. Mit den cyclisch substituierten Katalysatoren ist allerdings ein abweichendes, sehr ungewöhnliches Verhalten zu beobachten, da hier die Werte für die alternierenden Anteile teilweise drastisch reduziert

sind. Erklärbar ist dieses Verhalten nur mit der extrem geringen Aktivität dieser Metallocene bei niedrigen Temperaturen und den damit verstärkt auftretenden Seiten-Epimerisierungen am Katalysatorzentrum („Backskips“), die die Ausbildung alternierender Strukturen stören. Der Einfluss dieser Seiten-Epimerisierungen wurde bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C über eine Variation der Monomerkonzentration genauer untersucht. Je geringer die Monomerkonzentration bei den Polymerisationen gewählt wurde, desto geringer fiel die Alternanz der erhaltenen Polymere aus.

Die Molmassen konnten im Vergleich zum Referenzsystem (1) durch die Verwendung hochsubstituierter Katalysatoren deutlich gesteigert werden, mit dem Metallocen (8) um etwa eine Größenordnung auf über 150.000 g/mol für die alternierenden Copolymere. Allgemein liefern alle Katalysatoren einen mehr oder weniger stark ausgeprägten U-förmigen Verlauf der Molmassen in Abhängigkeit von der Monomer-Zusammensetzung.

Die Glasübergangstemperaturen der alternierenden Copolymere liegen deutlich unter denen, die mit statistischen Copolymeren erreichbar sind, und hängen mit dem alternierenden Anteil im Polymer zusammen. So ist mit dem Katalysator (3) bei 0 °C ein Wert von -65 °C erzielt worden.

Mit den verwendeten Katalysatoren ergeben sich sowohl für die Ethen/Propen Copolymere als auch für die Propen-Homopolymere teilweise außergewöhnliche Mikrostrukturen. So werden mit den Metallocenen (5), (6), (7) und (8) tendenziell isotaktische Copolymere und tendenziell syndiotaktische Propen-Homopolymere erhalten, wohingegen die anderen Katalysatoren die erwarteten, und in der Literatur beschriebenen, ataktischen Co- und tendenziell isotaktischen Homopolymere darstellen. Die unerwartete Stereoselektivität der cyclisch substituierten Metallocene ist vermutlich das Resultat eben dieser Substitution, die die Insertion von Propen auf beiden Katalysatorseiten stereoselektiv macht.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Propen-Polymerisation mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysator Systemen. Hierbei wurden donoratom-stabilisierte Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren verwendet und mit dem Standard-Cokatalysator TEA verglichen.

Mit einer Reihe der stabilisierten Verbindungen ließ sich Propen zwar mit hohen Aktivitäten polymerisieren, allerdings wurden maximal nur etwa 85 % der Aktivität von TEA erreicht. Besonders herauszuheben sind hier zwei Verbindungen, die bei sehr geringen Verhältnissen von Cokatalysator zu Katalysator schon diese hohen Aktivitäten erzielen, hier werden bereits bei Verhältnissen, bei denen TEA nahezu komplett inaktiv ist, große Mengen Polymer erhalten.

Die Mikrostruktur der Polymere wird durch die Cokatalysatoren nicht beeinflusst, die Isotaxie und damit die Schmelzeigenschaften, ist lediglich von der Menge des zugesetzten Aluminiumalkyls abhängig. Die Molmasse ist für alle verwendeten Cokatalysatoren teils deutlich höher als für TEA, so wird maximal ein Wert von über 700.000 g/mol erhalten, während TEA unter 250.000 g/mol liefert.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, mit Metallocen-Katalysatoren gezielt mikrokristalline Wachse durch Cooligomerisation von Ethen mit Propen und 1-Buten herzustellen. Die Eigenschaften der Produkte waren mit einer Molmasse von unter 1.500 g/mol, einem Schmelzbereich von 60 - 90 °C und einer Kristallinität von 50 % genau vorgegeben. Erreicht wurden diese Vorgaben mit den Metallocenen  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$  und  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$  bei einer Polymerisationstemperatur von 75 °C unter Anwesenheit von 1 bar Wasserstoff und einem Comonomer-Anteil von etwa 20 % im Ansatz, wodurch Produkte mit einem Comonomergehalt von 8 % erhalten wurden.