Homo- und Copolymerisationen von Propen und höheren α-Olefinen mit verbrückten C_2-symmetrischen Bisindenylzirconocenen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereiches Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Marc Vathauer

aus Bad Honnef

Hamburg 2000

Gutachter : **Herr Prof. Dr. W. Kaminsky**

Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

Tag der letzten Prüfung : 28.08.2000

Meinen Eltern und
Maria

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Juni 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, die großzügig gewährte Freiheit bei ihrer Ausgestaltung und die Freistellung für ein Auslandspraktikum in der Industrie.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises „Homogene Ziegler-Natta-Katalyse“ und zahlreichen Mitgliedern des Institutes danke ich für das ausgesprochen anregende Arbeitsklima, die stete Diskussionsbereitschaft und die Freundschaft, die uns verbunden hat.
Ganz besonders möchte ich meiner Laborkollegin Isabel für die ausgesprochen nette Zusammenarbeit und intensive Diskussionen danken.
Ein besonderer Dank geht auch an Andrea und Olli für zahlreiche Diskussionen und Anregungen, die zum erfolgreichen Abschluß der Arbeit geführt haben.

Ein „Dankeschön“ auch an die folgenden Personen, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht ermöglicht worden wäre:

- André, Frank, Inken, Isabel und Mattis für die gute Zusammenarbeit beim NMR-Service und die vielen Messungen am Wochenende
- Andrea, Constantin und Stefan für Ihren unermüdlichen Einsatz an einem sehr undankbaren Meßgerät
- Dave, Mattis, Olli und Phu für die Messungen an der DSC
- Stefan für zahlreiche Viskosimetriemessungen
- Ralf und Ulrich für den Zustand der Glovebox
- Björn für seine Schwerpunktarbeit
- Frau M. Zeise und der gesamten Werkstatt für die Ausführung feinmechanischer Arbeiten und speziell Herrn K. Horbarschk für die Umgestaltung meines Reaktors.
- Peter für die Glasarbeiten
- Klaus für das unkomplizierte Bestellwesen

Nicht zuletzt danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie für ein zweijähriges Doktorrandenstipendium.

0 Inhaltsverzeichnis

0 Inhaltsverzeichnis .....

1 Summary 1

2 Zusammenfassung 5

3 Einleitung 9

3.1 Allgemeines 9
3.2 Polymerisation von Propen 10
3.2.1 Mechanismus der Polymerisation 10
3.2.2 Kettenabbruchmechamismen 15
3.2.3 Isospezifische Bisindenylkatalysatoren 16
3.3 Cokatalysatoren in der homogenen α–Olefinpolymerisation 17
3.4 Zirconocendialkylverbindungen 20

4 Problemstellung 22

5 Hauptteil : Kinetische Untersuchungen der 1-Buten- und 1-Pentenpolymerisation mit den zwei Konfigurationisomeren (*rac/meso)* der verbrückten Bisindenylzirconocen-komplexe 24

5.1 Einführung 24
5.2 Polymerisationen von 1-Buten 26
5.3 Polymerisationen von 1-Penten 28
5.4 Kinetische Untersuchungen 29
5.5 Diskussion 33

6 Hauptteil : Homopolymerisationen von Propen mit $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$ (NPICl), $[Me_2Si(Ind)_2]ZrBz_2$(INDBz), $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrBz_2$ (PHIBz) und dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Cokatalysator 34

6.1 Allgemeines 34
6.2 Unterschiedliche Verfahren zur Bildung der aktiven Spezies der Bisindenyl-zirkonocene 35
6.2.1 Vorversuche 35
6.2.2 Polymerisationsergebnisse für den unterschiedlich aktivierten Precursor $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$ 35
6.2.3 Polymerisation von Propen mit dem Katalysatorsystem NPICl/TMA/Borat 38
6.3 Propenpolymerisationen mit $[Me_2Si(Ind)_2]ZrBz_2$ (INDBz) und Triphenyl[tetrakis-(pentafluoro)borat] als Cokatalysator 44
6.3.1 Einfluß der TIBA-Menge 44
6.3.2 Untersuchungen zum Cokatalysator/Katalysator Verhältnis 47
6.4 Propenpolymerisationen mit $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrBz_2$ und Triphenyl-[tetrakis(pentafluoro)borat] als Cokatalysator 50
6.4.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie 50

6.4.2 Untersuchung der Propenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem PHIBz/Borat mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung 53
6.4.2.1 Einleitung 53
6.4.2.2 Aufbau des Versuchsdesigns 57
6.4.2.3 Ergebnisse 59
6.4.2.4 Aktivität/Katalysatorleistung 60
6.4.2.5 Schmelztemperatur 61
6.4.2.6 Molmasse 64
6.5 Diskussion 67
6.5.1 Aktivierungsverfahren 67
6.5.2 Homopolymerisationen von Propen mit dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat 68
7 Hauptteil : Copolymerisation von 1-Hexen und Propen 70
7.1 Einleitung 70
7.2 Theoretische Überlegungen zur Copolymerisation 72
7.3 ^{13}C-NMR Analytik der Propen / 1-Hexen Copolymere 74
7.4 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Katalysatorsystemen NPICl/MAO und NPICl/TMA/Borat 76
7.4.1 Einbaurate und Bestimmung der Copolymerisationsparameter 78
7.4.2 Aktivitäten der Copolymerisation 81
7.4.3 Molmassen 83
7.4.4 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen 84
7.5 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Katalysatorsystemen PHICl/MAO und PHIBz/Borat 87
7.5.1 Einbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter 88
7.5.2 Aktivitäten der Copolymerisation 90
7.5.3 Molmassen 91
7.5.4 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen 93
7.6 Kristallisationsverhalten : Röntgenweitwinkelstreuung 94
7.7 Diskussion 99
8 Experimenteller Teil 101
8.1 Allgemeines 101
8.1.1 Lösungsmittel 101
8.1.2 Monomere 101
8.1.3 Katalysatorkomponenten 102
8.1.3.1 Methylaluminoxan 102
8.1.3.2 Trimethylmethan[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] 103
8.1.3.3 Metallocene 103
8.1.4 Gefahrstoffe 103
8.1.5 Entsorgung 105
8.2 Synthesen 105
8.2.1 Synthese des Kaliumbenzylids 105

8.2.2 Synthese der benzylierten Katalysatorkomponenten 106
8.3 Polymerisationen 107
8.3.1 Reaktoren 107
8.3.2 Durchführung 108
8.3.3 Aufarbeitung der Polymere 110
8.4 Katalysatorcharakterisierung mittels ^{1}H-NMR Spektroskopie 111
8.5 Polymeranalytik 111
8.5.1 ^{13}C-NMR-Spektroskopie 111
8.5.2 Differential Scanning Calorimetry 113
8.5.3 Viskosimetrie 114
8.5.3.1 Molekulargewichte der Propen / 1-Hexen Copolymere 115
8.5.4 Temperaturaufgelöste Röntgenstreuung am Deutschen Elektronen-Synchroton .. 116
9 Anhang 118
10 Literaturverzeichnis 119

Abkürzungen

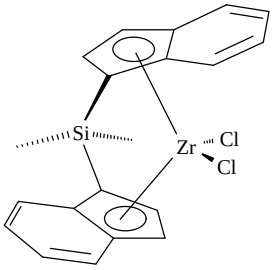
tBu	*tert*-Butyl-Rest
Cokat.	Cokatalysator
Cp	Cyclopentadienyl-Rest
Cp‘	substituierter Cyclopentadienylrest
δ	chemische Verschiebung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
e-	Elektron
Ea	Aktivierungsenergie
Et	Ethylrest
En	1,2-Ethandiyl-Gruppe, $-C_2H_4-$
ESR	Elektronenspektroskopie
Flu	9-Fluorenyl-Rest
CGC	„Constrained Geometry Catalyst“
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	1-Hexen
HDPE	Polyethylen mit hoher Dichte (high density polyethylene)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
ΔH_m	Schmelzenthalpie
[η]	intrinsische Viskosität
I	Intensität
Ind	1-Indenyl-Rest
k	Geschwindigkeitskonstante
Kat	Katalysator
L	Ligand
LLDPE	lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (linear low density polyethylene)
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
m	*meso*-Diade
M	Metall oder Molekül
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Rest

M_η	mittlere viskosimetrische Molmasse
NMR	magnetische Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
P	Propen oder Polymer-Rest
p	statistische Signifikanzniveau
PB	Poly-1-buten
PE	Polyethen
Ph	Phenyl-Gruppe
PP	Polypropen
PPe	Poly-1-penten
ppm	Millionstel (parts per million)
r	racemische Diade
r_i	Copolymerisationsparameter
R	Alkyl-Rest
Tert	tertiär
T_g	Glasübergangstemperatur
THI/ H_4Ind	4,5,6,4-Tetrahydro-1-indenyl-Rest
TIBA	Tetraisobutylaluminium
T_m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
t_P	Polymerisationszeit
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (Wide Angle X-Ray Scattering)
x_i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Ansatz
X_i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Polymer
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photo electron spectroscopy)

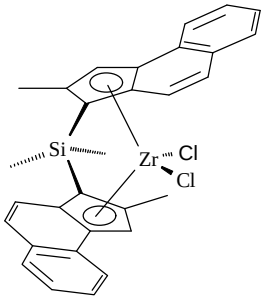
1 Summary

The first part of this thesis deals with the investigation of the polymerisation behaviour of geometrical isomeric bridged bisindenyl zirconocene catalysts with respect to α-olefins.

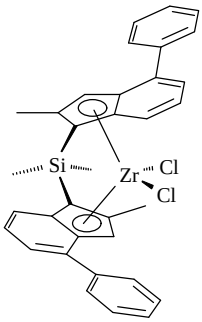
It becomes clear that the *meso*-forms of the two catalyst systems BZICl/MAO and PHICl/MAO (s. figure 1) show as well a higher activity as a stronger stability in the polymeriation of 1-butene and 1-pentene. Looking at the compound INDCl in combination with MAO the *racemic* enantiomer is more active with respect to these monomers.



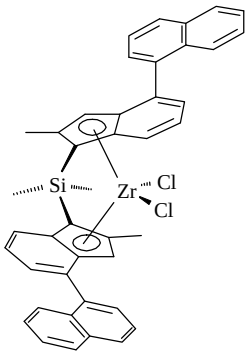
rac-
$[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$
INDCl (1)



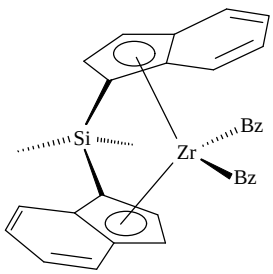
rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4,5\text{-}BzoInd)_2]ZrCl_2$
BZICl (2)



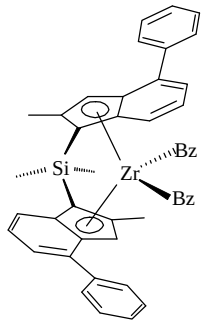
rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$
PHICl (3)



rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$
NPICl (4)



rac-
$[Me_2Si(Ind)_2]ZrBz_2$
INDBz (1a)



rac
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrBz_2$
PHIBz (3a)

Figure 1-1 Catalysts used in this thesis

Polymerisations are carried out for each of the two metallocenes BZICl and PHICl with the pure *rac*-form and a mixture between both geometric isomers. From the ^{1}H-NMR spectroscopic evaluation of the ratio between *rac* to *meso* isomer and the observed activities the activities of the pure meso-compounds can be calculated.

Table 1-1 Activities of the geometric isomers of BZICl and PHICl with MAO

catalyst	**isomer**	**Activity for 1-butene [kgPB/(mol$_{Zr}$·h)]**	**Activity for 1-pentene [kgPPe/(mol$_{Zr}$·h)]**
INDCl	*rac*	480	580
	meso	20	120
BZICl	*rac*	50	100
	meso	4200	2900
PHICl	*rac*	350	75
	meso	1850	720

The meassured melting temperatures for poly-1-butene and poly-1-pentene produced by the *rac*-isomers are 102-112 °C and between 66 °C and 83 °C respectively.

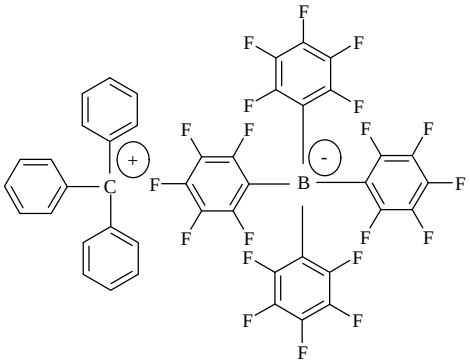


Figure 1-2 Trisphenyl(tetrakis(pentafluorophenyl)borate) "borate"

The main part of this thesis deals with the polymerisation of propene and the copolymerisation of propene and 1-hexene by the isospecific, C_2-symmetric catalysts from figure 1-1. A special interest is taken in the comparison of the two different cocatalysts MAO and triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borate].

A comparison of the polymerisation activities of differently activated species of the bisindenyl compounds makes clear that a dibenzylation of the catalyst PHICl beforehand is very advantageous. The alternative way, a prealkylation of the dichloride with trimethyl aluminium (TMA) before using it for the polymerisation shows clearly lower activities with respect to propene. The properties of the produced polymers do not differ very strongly, although higher melting temperatures by 4 °C and higher molecular masses are achieved with the benzylated systems.

By carrying out an optimisation of the polymerisation conditions for the system INDBz/borate it was observed that a ratio of cocatalyst to catalyst of 3 : 1, an amount of triisobutyl aluminium (TIBA) of 0,2 mmol in 200 ml of toluene and a polymerisation temperature of 30 °C give the highest activities.

For the catalyst PHIBz in combination with the borate an activation energy for the polymerisation of propene of 49 kJ/mol is observed. Additionally this system is investigated statistically for the influence of polymerisation temperature, concentration of the monomer and the concentration of the catalyst on the polymerisation activity of the catalyst, the melting temperatures and molar masses of the polymers.
The best agreement of the experimental data with the calculated values can be achieved for the molar masses of the polymer.
From the statistical evaluation a dependency of the melting temperature and the molar mass on the temperature of the polymerisation is observable.

Another part of this thesis deals with the copolymerisation of propene and 1-hexene by the zirconocenes NPICl and PHICl in combination with the two cocatalysts MAO and the borate. The copolymerisation parameters are calculated by using a statistical modell based on Markov-1.
The copolymerisation parameter r_H is distinctively lower for both copolymerisation series if MAO is used as a cocatalyst. The use of the borate seems to enable the sterically more

demanding 1-hexene to insert easier into the active center than into the system with MAO as cocatalyst.
Additionally the product of the two parameters for the polymerisation is also higher using the borate system than for the polymerisation with MAO as acocatalyst.

Table 1-2 Copolymerisation parameters for the copolymerisation of propene and 1-hexene

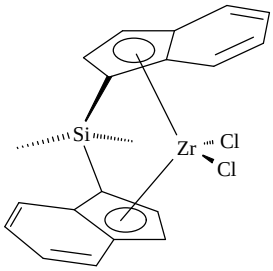
catalyst system	r_P	r_H	$r_P \cdot r_H$
NPICl/TMA/borate	2,74	1,11	3,04
NPICl/MAO	2,31	0,62	1,44
PHIBz/borate	1,97	0,98	1,93
PHICl/MAO	2,02	0,59	1,19

A comonomer effect is observed for the system NPICl with both cocatalysts, the maximum of the polymerisation activity is found at 5 mol % 1-hexene in the feed.
The melting point and the cristallinity decrease with an increasing percentage of 1-hexene in the polymer chain. Reaching an incorporation of 20 mol % of comonomer the polymer becomes completely amorphous, a melting temperature is not detectable any more.

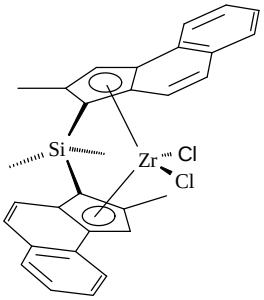
2 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird das Polymerisationsverhalten konfigurationsisomerer verbrückter Bisindenylzirconocenenkatalysatoren in bezug auf höhere α-Olefine untersucht.

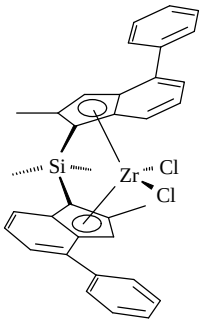
Hierbei zeigt sich, daß die *meso*-Formen der beiden Katalysatorsysteme BZICl/MAO und PHICl/MAO (s. Abbildung 2-1) sowohl die höhere Aktivität als auch eine größere Stabilität bei der Polymerisation von 1-Buten und 1-Penten aufweisen. Für dieVerbindung INDCl in Kombination mit MAO ist das *racemische* Enantiomer in Hinsicht auf diese Polymere polymerisationsaktiver.



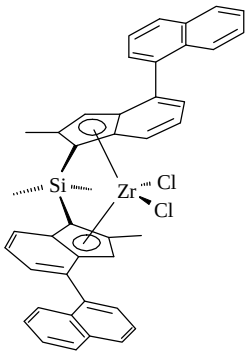
rac-
$[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$
INDCl (1)



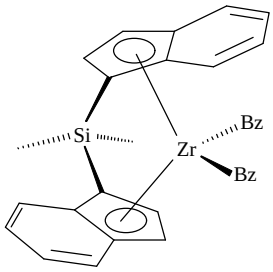
rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4,5\text{-}BzoInd)_2]ZrCl_2$
BZICl (2)



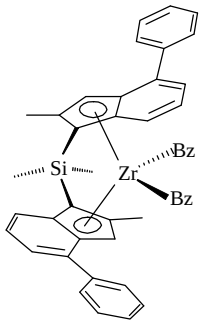
rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$
PHICl (3)



rac-
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$
NPICl (4)



rac-
$[Me_2Si(Ind)_2]ZrBz_2$
INDBz (1a)



rac
$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrBz_2$
PHIBz (3a)

Abbildung 2-1 In dieser Arbeit verwendete Katalysatoren

Polymerisationen werden für die beiden Metallocene BZICl und PHICl jeweils mit der reinen *rac*-Form sowie mit einem Gemisch aus beiden Konfigurationsisomeren durchgeführt. Aus der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Auswertung des Verhältnisses von *rac* zu *meso* Isomer und den ermittelten Aktivitäten erhält man die Aktivitäten der reinen *meso*-Verbindung.

Tabelle 2-1 Aktivitäten der Konfigurationsisomere von BZICl und PHICl mit MAO

Katalysator	**Konfigurationsisomer**	**Aktivität für 1-Buten [kgPB/(mol$_{Zr}$·h)]**	**Aktivität für 1-Penten [kgPPe/(mol$_{Zr}$·h)]**
INDCl	*rac*	480	580
	meso	20	120
BZICl	*rac*	50	100
	meso	4200	2900
PHICl	*rac*	350	75
	meso	1850	720

Die Schmelztemperaturen der mit den rac-Isomeren produzierten Polymere liegen für das Poly-1-buten bei 102-112 °C und für das Poly-1-penten zwischen 66 °C und 83 °C. Mit den *rac*-Formen der Metallocene werden für die Polymere die höheren Molmassen gefunden.

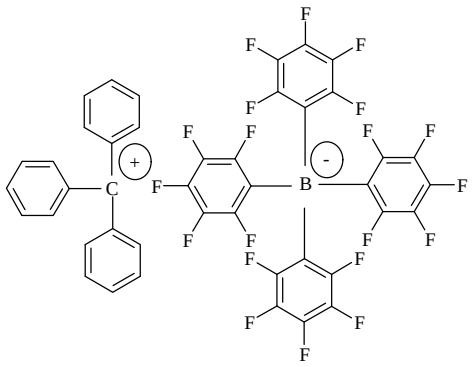


Abbildung 2-2 Triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] „Borat“ **(5)**

Der Hauptteil der Arbeit befaßt sich mit der Polymerisation von Propen sowie der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den isospezifischen, C_2-symmetrischen Katalysatoren aus Abbildung 2-1. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den Vergleich der beiden Cokatalysatoren MAO und Triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] gelegt.

Ein Vergleich der Polymerisationaktivitäten von unterschiedlich aktivierten Spezies der Bisindenylverbindung zeigt, daß eine vorherige Dibenzylierung des Katalysators PHICl sehr vorteilhaft ist. Die alternative Route, eine Voralkylierung des Dichlorides mit Trimethylaluminium (TMA) vor dem eigentlichen Einsatz in der Polymerisation, liefert deutlich niedrigere Aktivitäten in bezug auf Propen. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die erzeugten Polymere nicht sehr stark, allerdings erhält man mit dem benzylierten System um 4 °C höhere Schmelztemperaturen und höhere Molmassen.

Eine Optimierung der Polymerisationsbedingungen für das System INDBz/Borat ergibt, daß ein Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator von 3 : 1, eine Triisobutylaluminium (TIBA)-Menge von 0,2 mmol in 200 ml Toluol und eine Polymerisationstemperatur von 30 °C die besten Ergebnisse in Hinsicht auf die Aktivitäten liefern.

Für den Katalysator PHIBz in Kombination mit Cokatalysator (5) wird eine Aktivierungsenergie von 49 kJ/mol für die Propenpolymerisation gefunden. Zusätzlich wird dieses System statistisch auf den Einfluß der Polymerisationstemperatur, der Monomerkonzentration und der Katalysatorkonzentration auf die Polymerisationsaktivität des Katalysators, die Schmelztemperatur und die Molmasse der Polymere untersucht.
Die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten Werten erhält man für die Molmassen der Polymere.
Aus der statistischen Auswertung ergibt sich im gewählten Variablenbereich eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes und der Molmasse von der Polymerisationstemperatur.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Zirkonocenen NPICl und PHIBz sowie den beiden Cokatalysatoren MAO und dem Borat. Hierzu werden mit Hilfe der Einbauraten über eine Markov1-Statistik die Copolymerisationsparameter berechnet.

Es zeigt sich, daß der Copolymerisationsparameter r_H für beide Copolymerisationsreihen mit MAO deutlich niedriger als bei der Verwendung des Borats liegt. Bei der Verwendung des Borates als Cokatalysator wird also das sterisch anspruchsvollere Monomer 1-Hexen besser eingebaut als beim Einsatz von MAO.
Insgesamt ist auch das Produkt der beiden Parameter für das Boratsystem höher als bei der Copolymerisation mit MAO.

Tabelle 2-2 Copolymerisationparameter für die Propen / 1-Hexen Copolymerisation

Katalysatorsystem	r_P	r_H	$r_P \cdot r_H$
NPICl/TMA/Borat	2,74	1,11	3,04
NPICl/MAO	2,31	0,62	1,44
PHIBz/Borat	1,97	0,98	1,93
PHICl/MAO	2,02	0,59	1,19

Für das System NPICl wird sowohl mit MAO als auch mit dem Borat als Cokatalysator ein Comonomereffekt gefunden, dessen Maximum der Polymerisationsaktivität bei einem Molenbruchanteil von 0,05 1-Hexen im Anstatz beobachtet wird.
Die Copolymere zeigen mit zunehmendem Anteil an 1-Hexen in der Kette einen niedrigeren Schmelzpunkt sowie abnehmende Kristallinität. Das Polymer wird ab einem Anteil von ca. 20 mol % 1-Hexen vollständig amorph, ein Schmelzpunkt ist nicht mehr detektierbar.

3 Einleitung

3.1 Allgemeines

Die Substitution altbewährter natürlicher Materialien wie Holz, Stein, Metall oder Glas durch Kunststoffe vollzieht sich immer rasanter, längst haben sich diese durch ihre breite Anwendbarkeitspalette als unentbehrlich in unserem Alltag etabliert.
Den weitaus größten Anteil (80 %)[1] an der weltweiten Kunststoffproduktion haben Polyolefine und hier besonders Polyethylen (PE) und Polypropen (PP).
1999 betrug der globale Jahresverbrauch dieser Massenkunststoffe zusammen 72,5 Mio. t (46 Mio. t PE und 26,5 Mio t PP)[2] und es werden Wachstumsraten von 5-6 % jährlich für die nächsten 5 Jahre prognostiziert.
Der Großteil dieser beiden Kunststoffe wird durch Übergangsmetallkatalyse hergestellt und dieses Gebiet ist auch noch 45 Jahre nach den spektakulären Entdeckungen von Ziegler[3] und Natta[4] Gegenstand akademischer und industrieller Forschung.
Natta gelang 1954 die Polymerisation von α-Olefinen mit den von Ziegler entdeckten Systemen. Er erkannte, daß die Anordnung der Olefinmoleküle in der Kette einen großen Einfluß auf die Polymereigenschaften hat. Daraufhin führte er eine Nomenklatur ein, die die relative Anordnung der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Polymerkette zueinander beschreibt. Er unterschied zwischen iso-, syn- und ataktischem Polymer.(s. Abbildung 3-3)

Während die klassischen Ziegler-Natta Systeme sowie die auf diesen basierenden heutzutage in der Industrie eingesetzten Katalysatoren[5] heterogene Spezies sind, werden seit ca. 15 Jahren auch homogene Übergangsmetallkatalysatoren zur Olefinpolymerisation intensiv untersucht.
Seit einigen Jahren wird Polypropen auch mit homogenen Metallocenkatalysatoren (m-PP) industriell produziert . So hat die Tagor GmbH ein solches Polypropylen mit dem Namen Metocene® in den Markt eingeführt[6].
Was ist der Grund dafür, daß diese homogenen „single site“-Katalysatoren sich einer so großen Forschungsaufmerksamkeit erfreuen – obwohl bekannt ist, daß es mit noch keinem Metallocenkatalysator gelungen ist, die Effizienz und Aktivität moderner heterogener Systeme zu erreichen und diese wohl auch in nächster Zukunft nicht erreicht werden können?[7]
Die Beantwortung dieser Frage ist einfach – sie wird durch die vielfältigen Möglichkeiten geliefert, die die Metallocene dadurch bieten, daß man sie fast beliebig maßschneidern kann.

So ist es möglich, Polypropen in der gesamten Bandbreite von hochtaktischem – und damit kristallinem - zu völlig ataktischem, amorphen Polymer herzustellen und somit für viele unterschiedliche Applikationen das gewünschte Produkt zu liefern.
Die hierdurch gebotene Chance hat seit einigen Jahren im Kunststoffsektor eine Entwicklung angestoßen, die darauf abzielt, Kunstoffe für möglichst viele Anwendungen aus möglichst wenigen Massenmonomeren wie z.B. Ethen, Propen und anderen α-Olefinen herzustellen. Diese sollen dann sukzessive in der Lage sein, aufwendig herzustellende bzw. ökologisch bedenkliche Spezialkunststoffe zu substituieren.
Die Entwicklung der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation wird in zahlreichen Übersichtsartikeln umfassend beschrieben[8,9,10].

3.2 Polymerisation von Propen

3.2.1 *Mechanismus der Polymerisation*

Die industrielle Produktion von Poly–α–olefinen findet heutzutage zu überwiegendem Teil immer noch mit Katalysatoren statt, die direkt auf dem von Ziegler gefundenen Verfahren beruhen, d.h. mit heterogene Katalysatoren auf Titan- oder Chrombasis[11], die einem ständigen Optimierungsprozeß unterworfen sind.
1976 gelang es Sinn und Kaminsky mit ihrer Entdeckung des Methylaluminxans (MAO) als Cokatalysator für homogene Metallocenkatalysatoren[12,13] die bis dahin geringe Aktivität von homogenen frühen Übergangsmetallkatalysatoren[14,15] in bezug auf Ethen um mehrere Größenordnungen zu steigern und die Polymerisation von α–Olefinen zu ermöglichen[16,17].
Man geht heutzutage von einer kationischen Spezies als katalytisch aktivem Zentrum aus[18,19], die durch Reaktion der Übergangsmetallverbindung mit einem Cokatalysator entsteht (s. hierzu auch Abschnitt 3.3). Sowohl XPS-Messungen von Gassmann[20] als auch ^{13}C-Festkörper NMR-Spektroskopiemessungen von Marks[21] unterstützen die These des kationischen Katalysatorzentrums.
Diese katalytische Spezies ist mit ihren 14 Valenzelektronen extrem lewissauer und reagiert daher mit allen potentiellen Elektronendonoren. Dieses ermöglicht zwar einerseits die Koordination des Olefins, macht aber andererseits das Zentrum auch sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen in der Polymerisationslösung.
Nach Eisch[22] kommt es zur Bildung eines Ionenpaares, das in seiner getrennten Form für die Olefinpolymerisation aktiv ist (s.Abbildung 3-1).

Frühere Untersuchungen postulierten entweder einen monometallischen aktiven Komplex (Aarlmann und Cossee)[23] oder einen bimetallischen Mechanismus (Patat und Sinn).[24]

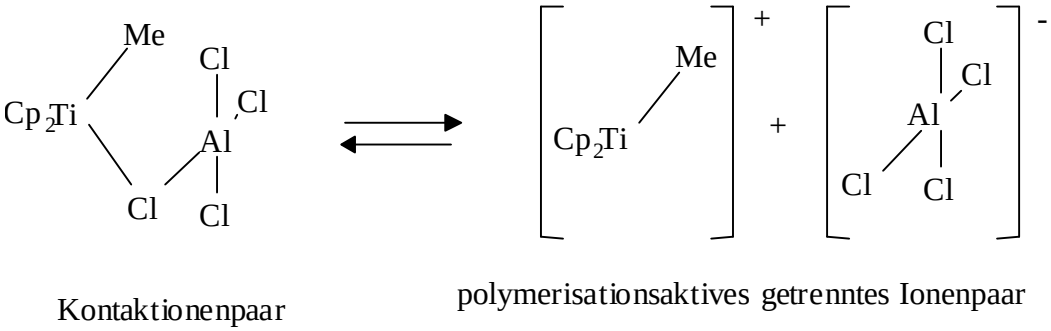


Abbildung 3-1 Gleichgewichtsreaktion der aktiven Spezies nach Eisch

Ein von den meisten Autoren anerkanntes Modell wurde von Cossee entwickelt[25]. Hierbei handelt es sich um einen zweistufigen Insertionsmechanimus, bei dem es nach der Koordination des Monomers an die elektrophile kationische $14e^-$- Spezies zu einer cis-Öffnung der Doppelbindung und einer Kettenwanderung kommt, so daß die neue freie Koordinationsstelle am Metall dort vorliegt, wo zuvor die Bindung von Metallzentrum zur wachsenden Polymerkette war.

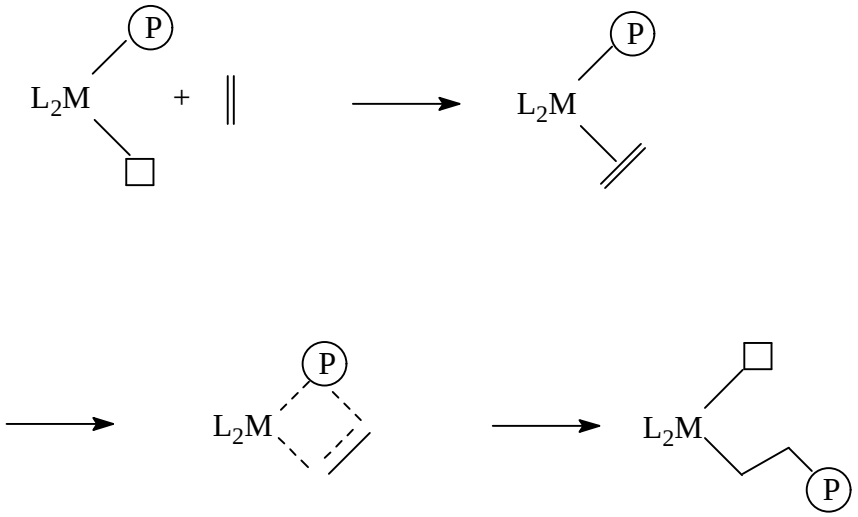


Abbildung 3-2: Insertionsmechanismus der Olefinpolymerisation

Denkbar sind zwei Alternativen zu diesem Mechanismus; der sogenannte Retentionsmechanismus, bei dem die Polymerkette an ihrem ursprünglichen Platz verbleibt und das Monomer

immer an der gleichen Stelle koordiniert, und der „back skip“ Mechanismus, bei dem die Kette zwar wandert, aber vor der nächsten Monomerinsertion an ihren vorherigen Platz zurückspringt.

Wenn anstatt des Ethens ein prochirales α-Olefin, wie z.B. Propen, polymerisiert wird, so hat dieses die Möglichkeit, mit seiner re- bzw. si-Seite zu koordinieren. Aus dieser Koordination folgt dann der Aufbau der Polymerkette, der wiederum die Insertion des nächsten Monomerbausteins beeinflußt. Im Falle eines chiralen Katalysators bilden sich dann diasteretope Übergangszustände, die sich energetisch unterscheiden – ein Monomer, das „richtig“ - d.h. mit niedrigerer Energie im Übergangszustand - koordiniert, wird bevorzugt eingebaut.
Ein isotaktisches Polymer wird gebildet, wenn das Monomer immer von der gleichen Seite insertiert, eine syndiotaktische Kette erhält man bei abwechselnder Koordinationsrichtung und bei statistischem Einbau ergibt sich ein ataktisches Polymer[26].(s.Abbildung 3-3)
Wenn nur jede zweite Koordination bevorzugt ist, während die dazwischenliegenden Einbauten statistisch verlaufen, so wird ein hemiisotaktisches Produkt erzeugt.[27]

Wird die Chiralität des Katalysators vom Ligandengerüst erzeugt, so spricht man von Zentrenkontrolle („enatiomorphic site control“), während man bei der Induktion der Chiralität durch das letzte asymmetrische Kohlenstoffatom in der Kette von Kettenendkontrolle („chain end control“) spricht.
Die Kettenendkontrolle wird in der Regel nur bei tiefen Polymerisationtemperaturen beobachtet und spielt eine nur untergeordnete Rolle.

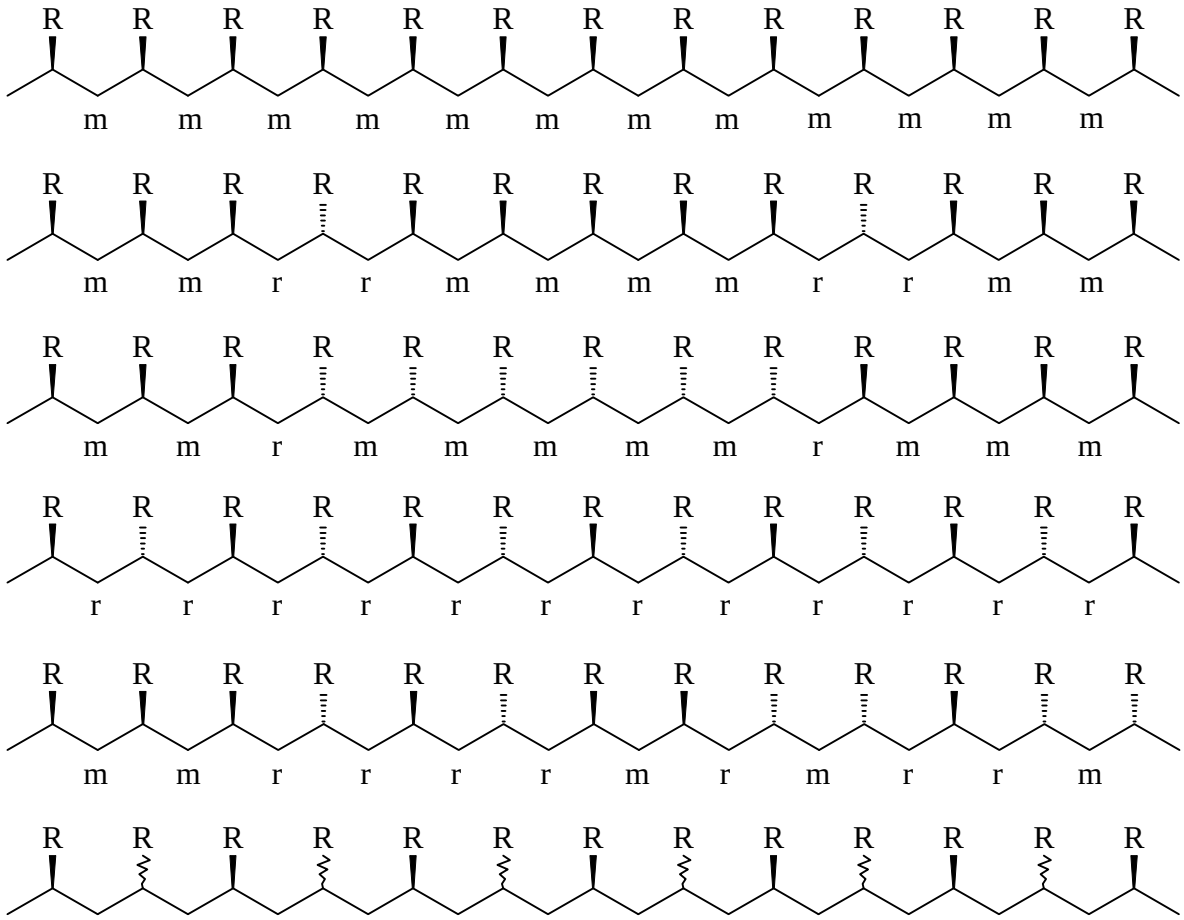


Abbildung 3-3 : von oben nach unten :

Poly-α-olefin : isotaktisch, isoblock, stereoblock, syndiotaktisch, ataktisch, hemiisotaktisch

Zwei aufeinanderfolgende asymmetrische Kohlenstoffatome werden als Diade bezeichnet, man unterscheidet zwischen einer *meso* (m)-Diade mit zwei tertiären Kohlenstoffatomen mit gleicher relativer Konfiguration sowie der *racemischen* (r)-Diade mit unterschiedlicher Konfiguration. Entsprechend werden Triaden (drei tertiäre aufeinanderfolgende Kohlenstoffatome), Tetraden ... n-aden definiert.

So besteht ein isotaktisches Polymer hauptsächlich aus m-Diaden, während ein syndiotaktisches Polyolefin zu großem Teil aus r-Diaden gebildet wird (vide supra).

Die so beschriebene Mikrostruktur gibt Aufschluß über den Mechanismus der Stereokontrolle. Während bei der Zentrenkontrolle bei z.B. einer isotaktischen Polymerisation nach einer Fehlinsertion wieder das Monomer mit der ursprünglichen Konfiguration eingebaut wird (isoblock-Struktur des Polymers), pflanzt sich der Fehler bei der Kettenendkontrolle weiter fort, so daß das nachfolgende Monomer mit der dem Fehleinbau äquivalenten Konfiguration eingebaut (stereoblock-Struktur des Polymers) wird.

Zusätzlich zu den oben besprochenen Stereofehlern können bei der Insertionspolymerisation auch Regiofehler auftreten. Die regioreguläre Insertion ist die primäre (1, 2 Insertion), die regioirreguläre Insertion die sekundäre (2, 1 Insertion). Zusätzlich spricht man noch von der 1, 3 Insertion des Propens, bei der aber keine eigentliche Insertion über die Kohlenstoffe eins und drei des Propenmoleküls vonstatten geht, sondern vielmehr eine auf eine 2, 1 Insertion folgende Isomerisierung in der Kette erfolgt.[28,29,30]

Weiterführende Überlegungen zum generellen Mechanismus der Propenpolymerisation, bei dem auch Vorschläge anderer Autoren[31,32] und der Einfluß von agostischen Wechselwirkungen bei der aktiven Spezies diskutiert werden[33], kann man in dem sehr ausführlichen Übersichtsartikel von Resconi nachlesen.[7]

3.2.2 *Kettenabbruchmechamismen*[34]

Die Hauptursache für einen Kettenabbruch sind die β-Hydrideliminierung/-übertragungen, der eine β-agostische Wechselwirkung von Wasserstoffatom und Zentralmetall vorausgeht. Dieser Abbruchmechamismus führt zu einer Vinylidenendgruppe im Polymer.
Zusätzlich können noch andere Abbruchmechanismen beobachtet werden, wie in Abbildung 3-4 beschrieben :

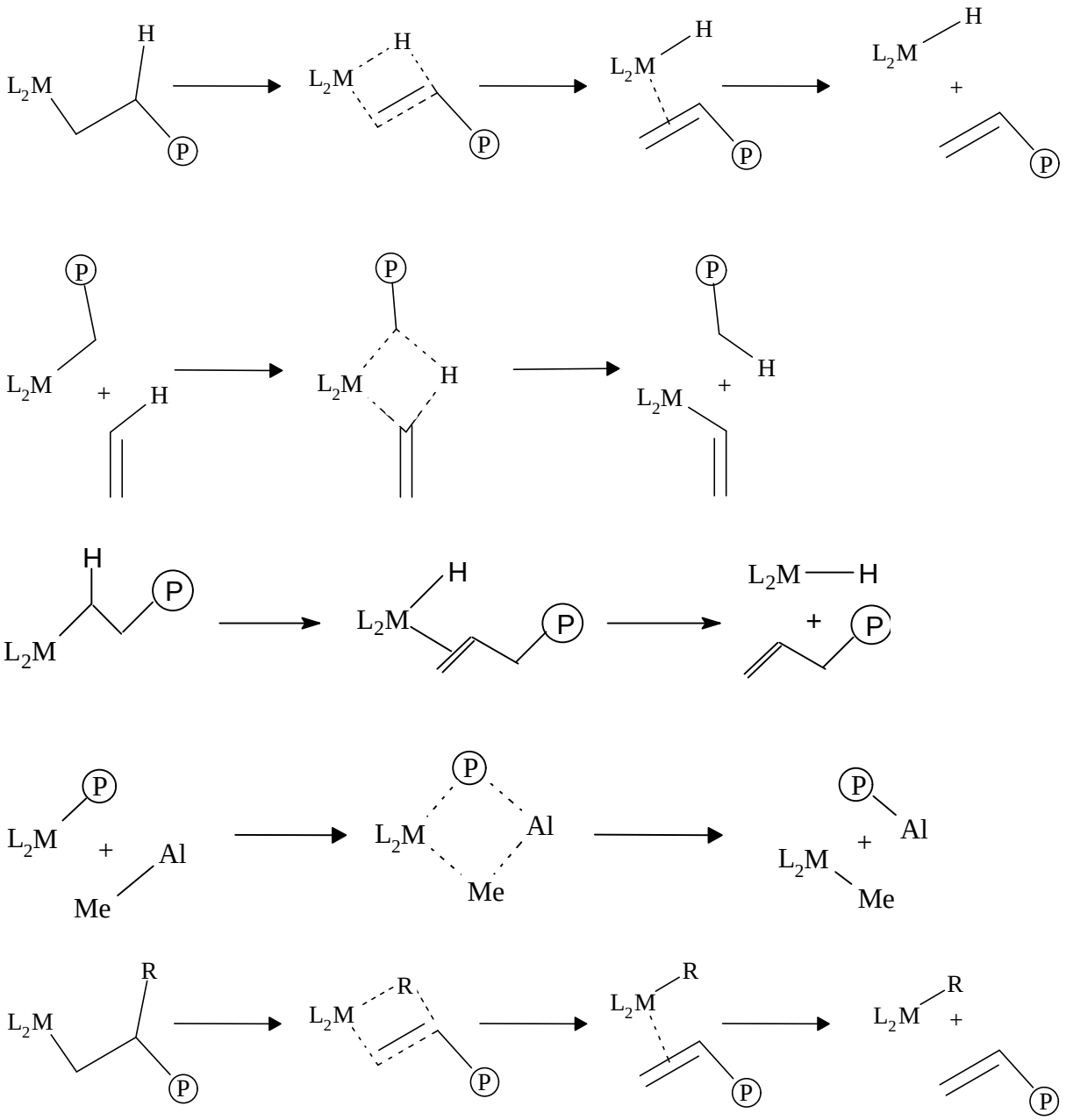


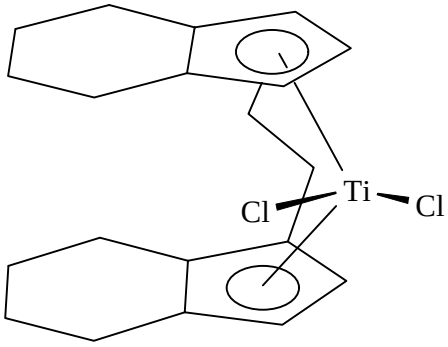
Abbildung 3-4 Kettenabbruchmechanismen (v.o.n.u) :
b-Hydrideliminierung, s-Bindungsmetathese, a-Hydrideliminierung, Alkylgruppenaustausch, b-Alkyleliminierung

3.2.3 *Isospezifische Bisindenylkatalysatoren*

Um das koordinierende Monomermolekül in eine bestimmte räumliche Anordnung zu zwingen und somit die relative Anordnung im Polymer bestimmen zu können, ist es notwendig Katalysatoren zu synthetisieren, die eine rigide Struktur aufweisen. Diese „Fixierung“ des Ligandengerüstes muß zumindestens während der Zeitskala der Olefinpolymerisation Bestand haben.

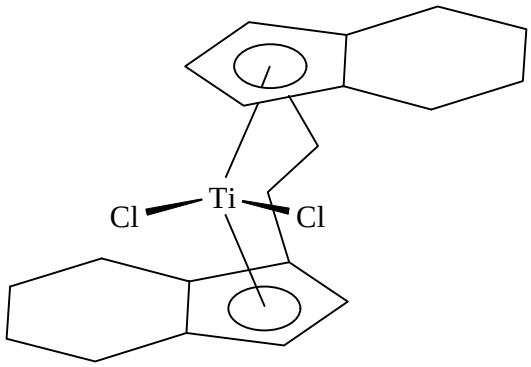
Dadurch ist man in der Lage, die Polymereigenschaften mit Hilfe des Ligandengerüstes gezielt zu variieren. Die Rigidität der Metallocene erreicht man häufig durch das Einführen einer „Brücke“, die die beiden π–Systeme im Metallocen miteinander verbindet. Die gängigsten Verbindungselemente sind hierbei -C_2H_4-, -Me_2C- und -Me_2Si-.

1982 gelang Brintzinger die Synthese der beiden verbrückten, diastereomeren Metallocene *rac*-En(4,5,6,7-H_4Ind)$_2$$TiCl_2$ und *meso*-En(4,5,6,7-H_4Ind)$_2$$TiCl_2$. Durch die Ethylenbrücke wird das Ligandensystem sterisch „fixiert"[35].



meso-En(4,5,6,7-H_4Ind)$_2$$TiCl_2$

meso-Ethylenbis(4,4',5,5',6,6',7,7'-tetrahydroinden-1-yl)titandichlorid



rac-En(4,5,6,7-H_4Ind)$_2$$TiCl_2$

rac-Ethylenbis(4,4',5,5',6,6',7,7'-tetrahydroinden-1-yl)titandichlorid

Abbildung 3-5 Konfigurationsisomere des ersten verbrückten Bisindenylsystems

Den isospezifischen Katalysator dieser beiden Verbindungen stellt die C_2-symmetrische *racemische*-Form dar, während mit der *meso*-Form nur ataktisches Polymer produziert werden kann[16].

Die C_2-symmetrische Bisindenylverbindung besitzt zwei homotope Koordinationsstellen, an denen die Olefininsertion mit der gleichen enatiofacialen Bevorzugung abläuft. Beim *meso*-

Metallocen sind die Koordinationsstellen hingegen diastereotop; es kommt es an keiner der beiden Seiten zu einem bevorzugten Einbau des Monomers.
Seit der Synthese dieser metallorganischen Verbindung sind große Anstrengungen unternommen worden, um die Aktivität und die Stereospezifität der Katalysatoren zu verbessern. Besonders erfolgreich in dieser Beziehung waren die Arbeiten von Spaleck, dem es gelang, mit substituierten dimethylsilyverbrückten Zirconocenbisindenylen extrem effiziente Katalysatoren herzustellen, mit denen ein Polypropen mit hoher Isotaxie, hohem Schmelzpunkt und hohem Molekulargewicht produziert werden kann. Hierbei erweist sich besonders eine kombinierte Alkylsubstitution in 2, 2‘ und 4, 4‘ Position des Indenylringes als besonders effektiv. Die Zirconocene BZICl, PHICl und NPICl gehören zu den aktivsten isospezifischen Katalysatoren.[36,37,38] An der Variation dieser Systeme wird weiter intensiv geforscht, es wird unter anderem versucht, weitere Heteroatome in die Brücke einzubauen, so soll z. B. eine Substitution von Silicium durch Germanium eine weitere Steigerung der Effektivität ermöglichen. Desweiteren können auch Heteroatome in das π-System des Ligandengerüstes eingebaut werden.[39]

Interessanterweise muß man bei den hochisospezifischen C_2-symmetrischen Katalysatoren für die hohe Stereoregularität eine gewisse Regioirregularität hinnehmen[7], diese beiden Effekte verlaufen also in gewissem Maße bei dieser Art der Katalysatoren entgegengesetzt.

3.3 Cokatalysatoren in der homogenen α–Olefinpolymerisation

Der Cokatalysator spielt bei der Polymerisationsreaktion eine mindestens eben so wichtige Rolle wie das Metallocen (der „Katalysatorprecursor“). Diese Tatsache belegt unter anderem ein sehr ausführlicher Übersichtsartikel von Chen und Marks[40].
So muß der potentielle Cokatalysator eine Verbindung sein, die mit dem Precursor zusammen einen aktiven Komplex generiert, der eine Koordination des Olefins zuläßt, anschließend ist der Cokatalysator dann der entscheidende Faktor bezüglich des Ionenpaargleichgewichtes zwischen aktivem Kation und korrespondierendem Anion.
Die Abstraktion von X^- von einem Metallocenkomplex L_2ZrX_2 zum Kation L_2ZrX^+ ergibt nach Lauher und Hoffmann[41] erst die Orbitalgeometrie, die zur Koordination und Insertion des α-Olefins notwendig ist.

Den Anstoß zu der beachtenswerten Entwicklung, die die homogene Insertionpolymerisation von α–Olefinen in den letzten Jahren genommen hat, gab zweifelslos die Entdeckung eines Cokatalysators, mit dessen Hilfe die Produktivität dieser Reaktionen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden konnte; dem von Sinn und Kaminsky[12] entdeckten Methylaluminoxan (MAO). Obwohl dieser Cokatalysator sowohl in der Industrie als auch der akademischen Forschung verstärkt eingesetzt wird, ist seine Struktur bis heute noch nicht völlig aufgeklärt.[42]

MAO ist ein partielles Hydrolyseprodukt von Trimethylaluminium; die vorgeschlagenen Strukturen umfassen sowohl lineare Ketten und ringförmige Gebilde[43] als auch dreidimensionale Käfiganordnungen[44].

Das Hexamere des verwandten *tert*-Butylaluminoxans konnte röntgenkristallographisch untersucht und charakterisiert werden[45].

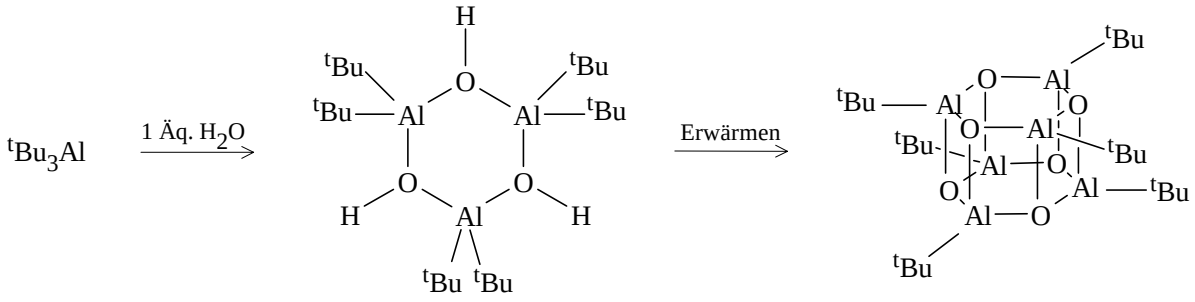


*Abbildung 3-6 Strukturen vom Trimeren und Hexameren des tertButylaluminox*an

Die Fähigkeit des MAO sowohl die Chloridionen am Metallocen zu abstrahieren als auch das Zentrum anschließend unter Bildung eines großen, nicht koordinierenden Gegenions zu dem katalytisch aktiven Kation zu alkylieren, erklärt die häufige Verwendung dieser Verbindungsklasse in der Olefinpolymerisation.

Allerdings hat das MAO auch einige Nachteile. Neben seiner ungeklärten Struktur braucht man einen hohen Überschuß von MAO gegenüber dem Katalysatorprecursor, da MAO gleichzeitig zur Beseitigung letzter eventuell vorhandener Verunreinigungen („Scavenger“) im Polymerisationslösungmittel verwendet wird. Die Herstellung von MAO ist jedoch relativ aufwendig und dementsprechend teuer.

Außerdem koordinieren an die lewissauren Aluminiumzentren noch aus der Synthese zurückgebliebene TMA-Moleküle, die das Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen MAO-Oligomeren und damit die Aktivität des gesamten Katalysatorsystems beeinflussen[46,47,48, 49].

Aus diesem Grund wird schon seit einigen Jahren versucht, Substitute für das MAO als Cokatalysator zu synthetisieren. Hierbei ist es ausgesprochen wichtig, daß der Cokatalysator nicht an das kationische Zentrum koordiniert und auch keine chemische Reaktion mit diesem eingehen kann. So reagieren z. B. die beiden Gegenionen $[BF_4]^-$ und $[PF_6]^-$ mit dem ligandenstabilisierten Komplex $[Cp_2ZrRL]^+$ zu dem fluorierten Metallocen Cp_2ZrF_2 und zerstören damit das katalytisch aktive Zentrum der Olefinpolymerisation.[50,51]

1991 entdeckten Marks[52] und Ewen[53] unabhängig voneinander, daß das schon 1964 zum ersten Mal synthetisierte $B(C_6F_5)_3$[54] durch seine lewissauren Charakter zusammen mit Metallocendimethylverbindungen einen leistungsfähigen Cokaktalysator darstellt.
Diese Entdeckung führte zur Synthese vieler weiterer aromatischer Borane sowie der noch wesentlich effektiveren Boratverbindung $[B(C_6F_5)_4]^-$.
Mit den beiden Kationen $[Ph_3C]^+$ [55,56,57,58] und $[HNRR'_2]^+$ [59,60] und diesem Anion ergibt sich in Kombination mit alkylierten Metallocenverbindungen ein sehr guter Katalysator für die Olefinpolymerisation. Da die genannten Boratsalze jedoch nicht die Alkylierungsfähigkeiten des MAO besitzen, können nicht die Dichloride, sondern nur schon voralkylierte Metallocenderivate verwendet werden.

Das $[Ph_3C]$ $[B(C_6F_5)_4]$ „Trityltetraktispentafluorophenylborat“ ist in aromatischen Lösungmitteln relativ gut löslich, allerdings sinkt diese Löslichkeit in aliphatischen Lösungmitteln stark ab.[7] Zuätzlich ist das Tetrakispentafluorophenylborat nicht so gut in der Lage, das kationische Zentrum zu stabilisieren[61], obwohl es zu einer leichten Donorfunktion des Fluorsubstituenten über eine μ-Verbrückung kommen soll.[62]

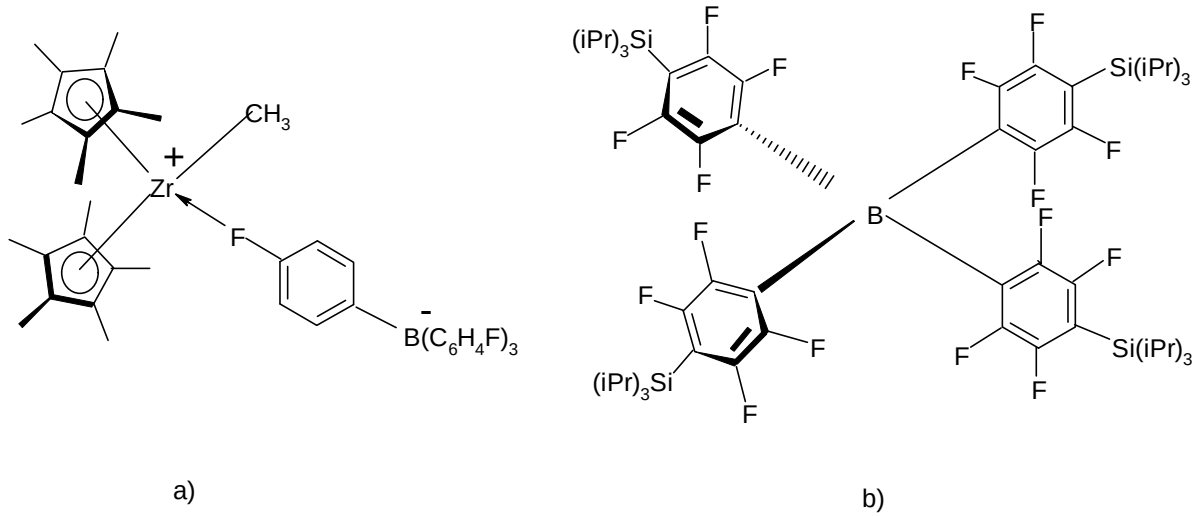


Abbildung 3-7 *a) m-F Stabilisierung des kationischen Zentrum*

b) stabileres substituiertes Tetraphenylborat nach Marks[63]

Die Substitution der p-Fluoratome durch SiR_3-Gruppen ergibt einen Cokatalysator, der bessere Stabilisierungseigenschaften in bezug auf das Metallocenkation zeigt und außerdem in aliphatischen Lösungmitteln deutlich besser löslich ist als die perfluorierte Verbindung[63]. Dieses Lösungsverhalten ist im Hinblick auf die in der Industrie verwendeten Lösungsmittel sicherlich für die technische Anwendung dieses Cokatalysators von großem Interesse.

3.4 Zirconocendialkylverbindungen

Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, ist die Aktivierung der Metallocenverbindungen mit den Boratsystemen nur mit den alkylierten Analoga der Dichloride möglich, da die alkylierende Wirkung des MAO nicht genutzt werden kann. Hierzu sind in der Literatur hauptsächlich die Dimethyl- und die Dibenzylverbindungen beschrieben. Dabei zeigt sich das Tritylsalz des Tetrapentafluorophenylborats dem Aminsalz überlegen, da es bei der Aminvariante zu einer leichten Koordination des Amins an das Zirconzentrum kommen kann[40].
Nach Chien[65] ist für die Ethenpolymerisation auch eine Aktivierung eines Metallocendichlorids durch $AlEt_3$ möglich. Eine Trialkylaluminiumverbindung muß der Polymerisationlösung zusätzlich zugesetzt werden, um die Scavenger-Wirkung des fehlenden MAO auszugleichen. Die beiden letztgenannten Möglichkeiten der Aktivierung sind in Abbildung 3-8 dargestellt.

a)[64]

b)[65]

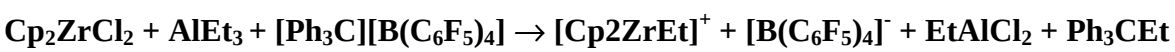
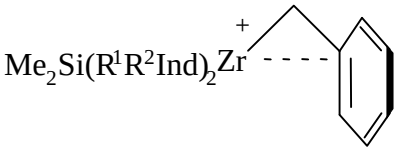


Abbildung 3-8 Methoden der Generierung von Zirconocenkationen in der Polymerisationslösung

Der Nachteil der Polymerisation mit den Metallocendimethylverbindungen liegt in der geringen Stabilität der katalytischen Zentren und der daraus resultierenden ungenügenden Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse.[66] Auch bei der Methode b) zeigen die Systeme hohe Anfangsaktivitäten, brechen aber schon nach wenigen Minuten sehr stark ein, da durch die Ethylgruppe sofort die Möglichkeit zur β-Wasserstoffeliminierung gegeben ist.
Eine bessere Stabilität erreicht man mit den Metallocendibenzylverbindungen, die laut Bochmann eine Stabilisierung des erzeugten Kations durch das ipso-Kohlenstoffatom der Benzylgruppe erfahren[67] und so mehr katalytische Zentren für den Kettenaufbau des Poly-α-olefins zur Verfügung stehen.[68]



R^1 , R^2 = Alkylsubstituenten

Abbildung 3-9 ipso-Stabilisierung des Zirkoniumzentrums

Es wird davon ausgegangen, daß zur Insertion des Olefinmoleküls ein Gleichgewicht zwischen Koordination des ipso-Kohlenstoffatoms und dem freiem Zirconocenzentzrum vorliegt. An diese freie und dadurch deutlich elektrophilere Spezies koordiniert dann das Olefinmolekül[69].

4 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Polymerisationscharakteristika unterschiedlicher aktiver Zentren in der Olefinpolymerisation zu untersuchen.
Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, daß die *meso*-Verbindungen von substituierten dimethylsilylverbrückten Zirkonocenen Propen zwar langsamer, dafür aber höhere α–Olefine wie 1-Buten, 1-Penten oder 1-Hexen schneller polymerisieren als ihre *rac*-Isomeren.
Deshalb soll hier die Polymerisation von 1-Buten und 1-Penten mit zwei Konfigurationsisomeren desselben Katalysatorsystems in bezug auf Aktivität und Stabilität der Katalysatorspezies analysiert werden.

Eine wichtige Rolle bei der Insertiontionspolymerisation von α-Olefinen mit Metallocenen spielt der Cokatalysator. Die sowohl in der Wissenschaft als auch in technischen Anwendungen favorisierte Verbindung zu diesem Zweck ist das MAO. Ein Nachteil dieser Verbindung ist jedoch, daß sie in relativ hohem Überschuß zum Metallocen verwendet werden muß und zusätzlich seine genaue Struktur noch ungeklärt ist. Diese Tatsache erschwert die Erforschung des aktiven Zentrums bzw. des Kontaktionenpaars.
Eine Alternative zum MAO bietet das Triphenylmethyl[tetraktis(pentafluorophenyl)borat], das in dieser Arbeit verwendet wird und dessen Resultate mit Polymerisationsergebnissen, die mit MAO unter gleichen Versuchsbedingungen erzielt werden, verglichen werden.

So soll im zweiten Teil der Arbeit die Propenpolymerisation sowie die Propen / 1-Hexen Copolymerisation mit den beiden Cokatalysatorsystemen Borat und MAO untersucht werden. Da das Metallocen bei Anwendung von Borat als Cokatalysator als Dialkylverbindung vorliegen muß, sollen unterschiedliche Methoden der Alkylierung und Aktivierung des Zirkoniumzentrums durchgeführt und die beste Methode bestimmt werden.

Hierzu soll unter anderem die Synthese der beiden Verbindungen INDBz und PHIBz erfolgen und diese Verbindungen in ihrer Polymerisationseigenschaft in Kombination mit dem Borat sowohl mit dem MAO-cokatalysierten System als auch mit „in situ“-aktiviertem Metallocen verglichen werden.

Für das neue Katalysatorsystem PHIBz/Borat soll mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ein Optimum an Informationsgehalt aus den Versuchen erzielt werden.

Zusätzlich sollen noch mit zwei Katalysatoren Propen / 1-Hexen Copolymerisationen sowohl mit Borat als auch mit MAO als Cokatalysator durchgeführt werden, da eventuell aus dem Einbauverhalten der beiden unterschiedlich aktivierten Metallocene Rückschlüsse auf das Zentrum möglich sind.
Hierzu wird einmal mit dem „in situ“-aktivierten System NPICl/TMA/Borat und zudem noch mit der vorher benzylierten Verbindung PHIBz über den gesamten Molenbruchbereich polymerisiert.
Die jeweiligen Ergebnisse sollen dann mit den analogen Versuchen mit MAO als Cokatalysator verglichen werden.

Alle Polymere sollen über ^{13}C-NMR Spektroskopie, DSC-Messungen und viskosimetrische Molmassenermittlung analysiert werden. Zusätzlich werden einige der Copolymerproben röntgenkristallographisch untersucht.

5 Hauptteil : Kinetische Untersuchungen der 1-Buten- und 1-Pentenpolymerisation mit den zwei Konfigurationisomeren (*rac/meso)* der verbrückten Bisindenyl-zirconocenkomplexe[70]

5.1 Einführung

Die beiden Konfigurationsisomere eines verbrückten Bisindenylzirconocendichlorids zeigen häufig sehr unterschiedliche Polymerisationsaktivitäten, dieses schließt sowohl die maximale Aktivität als auch die Stabilität der aktiven Zentren ein. Die C_2-symmetrischen racemischen *rac*-Diastereomere ((R,R)+(S,S)) produzieren isotaktische Polymere während der Einsatz der C_s-symmetrischen *meso*-Form (R,S) ein statistisch ataktisches Poly-α-olefin zur Folge hat. Schon 1974 fand Hammond[71], daß bei Titanocendichloriden unter Lichteinfluß ein Cp-Ring photochemisch abgespalten werden kann. Weitere Untersuchungen zeigten, daß diese Abspaltung bei Verbindungen des Typs $(Cp')_2TiHal_2$ aus einem LMCT aus dem überwiegend am Cp'-Ring angesiedelten, für die η^5-Cp'-Ti-Bindung wesentlichen, besetzten Orbital (HOMO) in ein leeres d-Orbital am Titan (LUMO) resultieren. Kreuzungsversuche[72,73,74], ESR-Messungen sowie Radikalabfangversuche[75] von Brubaker wiesen eine homolytische Spaltung der η^5-Bindung nach.
Dieses Verhalten wird auch bei den Bisindenylverbindungen beobachtet[76,77], hier kann sich der Ligand aber nicht vollständig vom Metallzentrum lösen, so daß es zu einer intramolekularen Rekombination kommt. Hierbei ist dann sowohl die Bildung der *rac*-Form als auch des *meso*-Diastereomers möglich.
Da das industrielle Hauptaugenmerk auf dem Kunststoff mit einstellbarer Taktizität liegt, sind die *meso*-Verbindungen entweder ein unerwünschtes Nebenprodukt der Synthese der hocheffizienten *rac*-Katalysatoren oder sie bilden sich unter Einfluß von Licht auf die Lösung der *rac*-Komponente. In beiden Fällen erhält man ein Gemisch der beiden aktiven Spezies und beim Einsatz in der katalytischen Polymerisation Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften.
Deshalb ist es Ziel vieler Arbeiten, die Bildung der *meso*-Komponente zu verhindern.[78,79]
Die photochemische Umlagerung der beiden Isomere ineinander erreicht nach einer von der beobachteten Verbindung abhängigen Zeit einen konstanten Wert, der für jedes verbrückte Metallocen unterschiedlich ist.

Freidanck[80,81] führte grundlegende Untersuchungen zu diesem Thema durch und bestimmte die jeweiligen photochemischen Gleichgewichtslagen von mehreren verbrückten Metallocendichloriden.
In diesem Abschnitt wird die Polymerisation von 1-Buten und 1-Penten mit den Katalysatorsystemen $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (INDCl), $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4,5\text{-}BzoInd)_2]ZrCl_2$ (BZICl), $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$ (PHICl) und MAO als Cokatalysator beschrieben.
Hierbei wurden die beiden α-Olefine jeweils mit der reinen *rac*-Form als auch mit einem Gemisch der beiden Konfigurationsisomere polymerisiert. Für das unsubstituierte Zirconocen lag die reine *meso*-Form vor, so daß damit direkt Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Die Mischungen wurden erhalten, indem man die toluolischen Lösungen der reinen *rac*-Diastereomere mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm 15 Stunden bestrahlte.
Die relativen Verhältnisse der beiden Isomere zueinander wurden aus den ^{1}H-NMR Spektren bestimmt, die direkt nach der Zugabe des Metallocens in den Polymerisationsansatz vom restlichen Katalysatorgemisch aufgenommen wurden. Aus chemischen Verschiebungen der Protonen der Si-C$\underline{H}_3$-Gruppe und den bestimmten Aktivitäten läßt sich die Aktivität der reinen *meso*-Verbindungen bestimmen nach :

Aktivität (*rac/meso*-Mischung*)* = X·(Aktivität der reinen *rac*-Form) + Y·**(Aktivität der reinen *meso*-Form)**

$\Rightarrow$ **(Aktivität der reinen *meso*-Form)** = (Aktivität (*rac/meso*-Mischung) - X·(Aktivität der reinen *rac*-Form))/Y
X, Y = prozentualer Anteil des Isomers im ^{1}H-NMR Spektrum

Während die Katalysatorlösungen gegen Lichteinstrahlung geschützt werden müssen, können die Polymerisationen ohne Lichtschutz durchgeführt werden, die Polymerisationsergebnisse sind für einen lichtgeschützten und einen ungeschützten Reaktor die gleichen.

Prinzipiell wird festgestellt, daß die beiden *meso*-Diastereomere der Katalysatoren BZICl und PHICl in der Polymerisation der untersuchten 1-Alkene höhere Aktivitäten zeigen als ihre Isomere[82].
Dieses Verhalten wurde schon vorher beobachtet [77]und trifft auch für die Polymerisation von 1-Penten und 1-Hexen mit den Konfigurationsisomeren des Katalysators [Dimethylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)]zirconiumdichlorid zu.[76]

Für Propen wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet, die *rac*-Formen der Zirconocene sind erheblich aktiver als ihre Diastereomere.[83]
Die Verhältnisse der Diastereomere zueinander in der Lösung betragen :

Für BZICl : *rac* : *meso* = 0,6

Für PHICl : *rac* : *meso* = 0,4

Die Polymereigenschaften wurden für die Polymere, die mit den Isomerengemischen hergestellt wurden, den *meso*-Katalysatoren zugeordnet, da diese durch die wesentlich höhere Aktivität den Großteil des Polymers produzierten. Die Abweichung vom ideal ataktischen Polymer, die aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum bestimmt werden kann, war minimal.
Eine Extraktion des ataktischen Polymers aus dem Polymergemisch gelingt mit den Lösungsmitteln Hexan, Heptan und kaltem Toluol nicht.

5.2 Polymerisationen von 1-Buten

Die Ergebnisse der Polymerisationen von 1-Buten mit den untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Aktivitäten der *meso*-Isomere von BZICl und PHICl sind deutlich höher als die der korrespondierenden *rac*-Verbindungen. Die Aktivität[84] des Katalysatorsystems *meso*-BZICl/MAO ist mehr als achtzig mal so hoch wie die der *rac*-Komponente. Allerdings hat das mit dem *meso*-Katalysator produzierte Polymer eine niedrigere Molmasse als das isotaktische Material. Während das ataktische Poly-1-buten eine Molmasse von 170 000 g/mol aufweist, erhält man mit dem Katalysator *rac*-BZICl/MAO eine Molmasse von 290 000 g/mol.
Beim Katalysatorsystem PHICl/MAO ist die Diskrepanz zwischen den Aktivitäten der *rac*- und *meso*-Spezies nicht so gravierend, aber die *meso*-Verbindung ist immerhin noch fünfmal so aktiv wie die *rac*-Form. Die Molmassen, die mit diesen beiden Isomeren erreicht werden, liegen in der gleichen Größenordung wie die der Polymere, die mit dem Katalysatorsystem BZICl/MAO hergestellt werden, auch hier hat das isotaktische Produkt den höheren Wert.
Interessanterweise kehrt sich das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeiten für die unsubstituierte Verbindung INDCl um, hier zeigt das *rac*-Isomer die höhere Aktivität in bezug auf 1-Buten. Allerdings ist diese Beobachtung dadurch zu erklären, daß die Aktivität des

meso-Katalysators verschwindend gering gegenüber den anderen beiden untersuchten Verbindungen ist, die Aktivität der *rac*-Verbindung liegt im gleichen Bereich wie die der Katalysatoren BZICl und PHICl.
Die Molmassen der mit beiden Konfigurationsisomeren hergestellten Polymere liegen erheblich unter denen der Kunststoffe, die mit den Katalysatoren BZICl und PHICl produziert wurden.
Dieses Verhalten ist auch bei der Polymerisation von Propen mit den drei untersuchten Katalysatoren zu beobachten.

Tabelle 5-1 Polymerisationsergebnisse für 1-Buten

Katalysator	**Isomer**	**Aktivität [kg PB/(mol_{Zr}·h)]**	**M_η [kg/mol]**	**T_m[77] [°C]**
INDCl	*rac*	480	130	102
	meso	20	40	-
BZICl	*rac*	50	290	102
	meso	4200	170	-
PHICl	*rac*	350	300	112
	meso	1850	200	-

Polymerisationsbedingungen :
Lösungsmittel : 200 ml Toluol, Monomerkonz.: 0,82 mol/l
Katalysatorkonz.: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Al/Zr Verhältnis : 6400, Temp.: 30°C
Polymerisationsdauer : 10–60 min, max. Umsatz : 10 %

5.3 Polymerisationen von 1-Penten

Tabelle 5-2 Polymerisationsergebnisse für 1-Penten

Katalysator	**Isomer**	**Aktivität [kg PPe/(mol$_{Zr}$·h)]**	**M_η [kg/mol]**	**T_m[77] [°C]**
INDCl	*rac*	580	50	83
	meso	120	10	-
BZICl	*rac*	100	160	66
	meso	2900	100	-
PHICl	*rac*	75	190	81
	meso	720	30	-

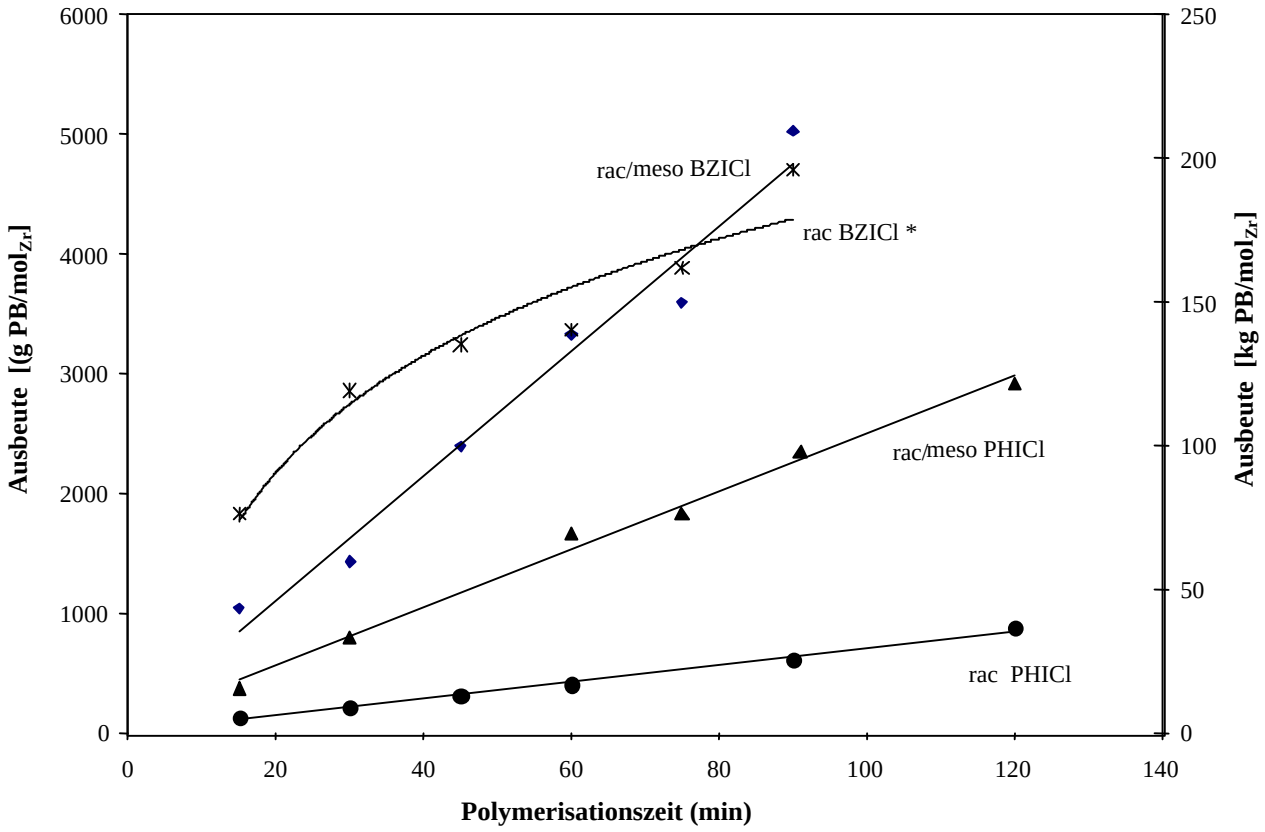
Polymerisationsbedingungen :
Lösungsmittel : 100 ml Toluol, Monomerkonz.: 1,0 mol/l
Katalysatorkonz.: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Al/Zr Verhältnis : 6400, Temp.: 30°C
Polymerisationsdauer : 10–60 min, max. Umsatz : 10 %

Der für die Polymeriation von 1-Buten beobachtet Trend wird durch die Untersuchungen der 1-Pentenpolymerisation bestätigt.
Die *meso*-Verbindungen der Zirconocene BZICl und PHICl zeigen in Verbindung mit MAO höhere Aktivitäten als ihre *rac*-Isomere. Das höchste Aktivitätsverhältnis *meso/rac* von 29 wird wieder für das System *meso*-BZICl/MAO beobachtet, verglichen hierzu liegt dieses bei ca. 10 für die Kombination PHICl/MAO. Für das unsubstituierte System INDCl liegt das Verhältnis wieder deutlich unter eins, d.h. hier ist die *rac*-Verbindung der effektivere Katalysator. Für das 1-Penten liegt die Aktivität von *rac*-INDCl deutlich höher als die Aktivitäten, die für die *rac*-Komponenten von BZICl und PHICl beobachtet werden.

Auch die Molmassen der isotaktischen 1-Pentene sind wieder höher als die der ataktischen Polymere. Überraschend ist in diesem Zusammenhang die niedrige Molmasse des Kunststoffs, der mit *meso*-PHICl/MAO hergestellt wurde. Während die Molmassen der isotakischen Polymere, die mit *rac*-BZICl und *rac*-PHICl produziert werden, sehr ähnlich sind, liegen die Molmassen der ataktischen Polymere weit auseinander.

5.4 Kinetische Untersuchungen

Bei der Polymerisation der beiden Monomere 1-Buten und 1-Penten mit den Katalysatorsystemen BZICl/MAO und PHICl/MAO wird für einige der aktiven Spezies eine Deaktivierung der *rac*-Isomere beobachtet. Deswegen wird das kinetische Verhalten der Polymerisationen in dieser Arbeit untersucht. Es werden Reaktionen mit den *rac*-Katalysatoren sowie mit Mischungen beider Isomere in der Reaktionslösung durchgeführt.



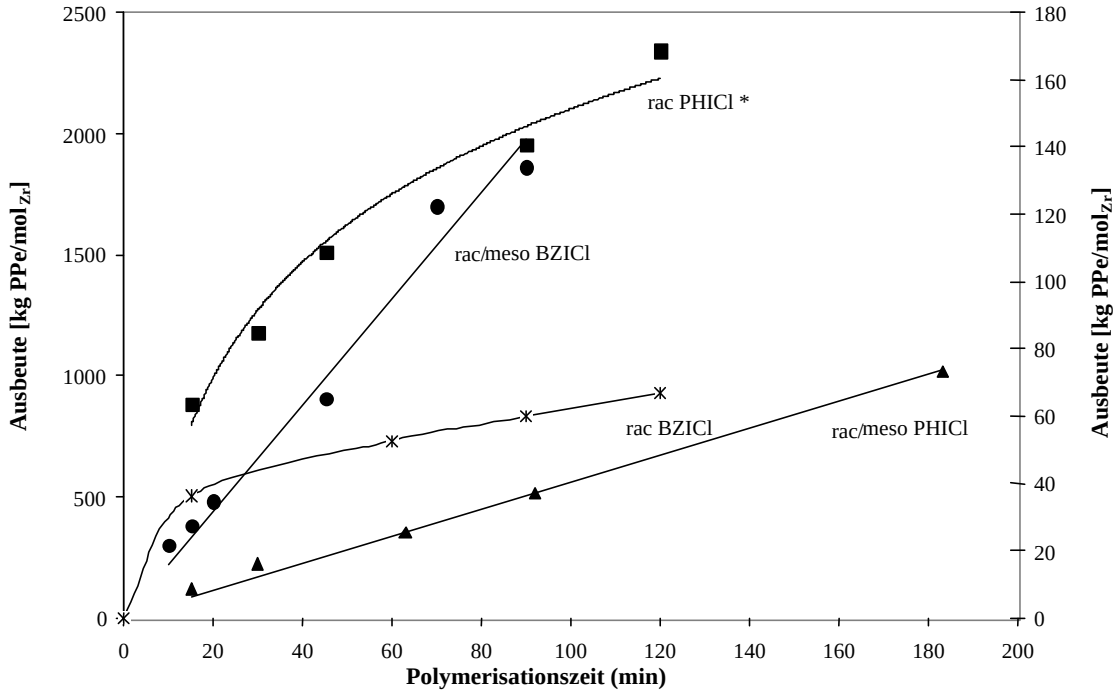
** : Die y-Werte dieser Punkte beziehen sich auf die rechte (sekundäre) Achse*

Polymerisationsbedingungen :
Lösungsmittel : 200 ml Toluol, Monomerkonz.: 0,82 mol/l
Katalysatorkonz.: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Al/Zr Verhältnis : 6400, Temp.: 30°C,
max. Umsatz : 10 %

Abbildung 5-1: Kinetisches Verhalten der Polymerisation von 1-Buten

Die Abbildung 5-1 zeigt das kinetische Polymerisationsverhalten beider Katalysatoren für 1-Buten. Man beobachtet eine negativen Abweichung von der im Idealfall als Gerade verlaufenden Funktion für die Reaktion mit dem *rac*-Isomer des Metallocens BZICl, die einen deutlichen Einbruch der Aktivität mit zunehmender Polymerisationsdauer anzeigt.
Für beide Polymerisationen mit dem Isomerengemisch ist keine Deaktivierung zu erkennen, es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute von der Zeit.

Auch der racemische Katalysator PHICl/MAO zeigt keine Deaktivierung, allerdings ist die beobachtete Aktivität deutlich geringer und deshalb auf der sekundären Ordinatenachse aufgetragen.



** : Die y-Werte dieser Punkte beziehen sich auf die rechte (sekundäre) Achse*

Polymerisationsbedingungen :
Lösungsmittel : 100 ml Toluol, Monomerkonz.: 1,0 mol/l
Katalysatorkonz.: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Al/Zr Verhältnis : 6400, Temp.: 30°C,
max. Umsatz : 10 %

Abbildung 5-2 Kinetisches Verhalten der Polymerisation von 1-Penten

In der Abbildung 5-2 ist das kinetische Polymerisationsverhalten von 1-Penten mit den Katalysatoren BZICl und PHICl aufgezeigt. Für dieses Monomer zeigen beide *rac*-Verbindungen im Verlauf der Polymerisation eine Deaktivierung. Verglichen mit dem starken Aktivitätseinbruch, der für Katalysator BZICl beobachtet wird, ist die Deaktivierung für das System PHICl relativ gering.

Für die Mischungen der beiden Diastereomere, die in der 1-Pentenpolymerisation eingesetzt werden, ergibt sich keine Deaktivierung, der zeitliche Verlauf der Ausbeute bleibt bis zu drei Stunden konstant.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die *meso*-Verbindungen der beiden hochsubstituierten verbrückten Bisindenylzirconocene BZICl und PHICl nicht nur deutlich höhere Aktivitäten bei der Polymerisation von 1-Buten und 1-Penten aufweisen, sondern daß diese Metallocene auch die stabileren aktiven Spezies während der Polymerisation bilden.
Diese größere Stabilität trägt sicherlich mit dazu bei, daß für die *meso*-Verbindungen eine höhere Aktivität festgestellt wird, allerdings kann sie nicht der Hauptgrund dafür sein, daß diese so viel größer als die der *rac*-Isomere ist (s. Kapitel 5.5).
Für den zeitlichen Verlauf der Polymerisation mit den racemischen Katalysatoren zeigt sich für beide Monomere, daß das BZICl wesentlich weniger stabil als das PHICl ist.
Dieses Verhalten ist bei der Propenpolymerisation nicht zu beobachten[83]. Hier ist der Aktivitätsabfall bei der Polymerisation mit dem Benzylsystem deutlich geringer als bei dem phenylsubstituierten Zirconocen.

5.5 Diskussion

Die *rac*-Isomere der beiden Zirkonocene BZICl und PHICl sind beides Katalysatoren, die zur hochisospezifischen Polymerisation von Propen entwickelt worden sind. Sie sind sterisch und in bezug auf die Elektronendichte am aktiven Zentrum optimiert worden, um Polymere in hoher Aktivität und mit optimalen Polymereigenschaften zu produzieren.
Diese Vorteile gehen verloren, wenn man andere, sterisch anspruchsvollere Monomere, wie 1-Buten und 1-Penten polymerisiert, da es bei diesen zu nicht gewünschten Interaktionen mit dem Ligandengerüst des Katalysators kommen kann.
Für die *rac*-Katalysatoren wird der übliche *alternierende Mechanismus*[85] postuliert. Bei diesem wechseln sich die Position am Metallzentrum, an der die Insertion des Monomers stattfindet, und die, die von der wachsenden Polymerkette besetzt wird, ab. Die Konfiguration des Metallocens alterniert also. Wenn dieser Mechanismus auch für die Polymerisation der höheren α-Olefine mit den *meso*-Isomeren zuträfe, wäre der beobachtete Trend nicht erklärbar. Aus diesem Grund muß ein Wechsel im Mechanismus postuliert werden. Es wäre möglich, daß die Polymerisation mit den *meso*-Verbindungen unter einem *Retentionsmechanismus* oder einem „Back-skip“ Mechanismus stattfindet. Hier koordiniert das Monomer immer von der gleichen Seite an das katalytisch aktive Zentrum, da die Polymerkette aufgrund der sterischen Wechselwirkung mit der überfrachteten Seite des Katalysators wieder zurück in seine vorherige Stellung wechselt, bevor es zu einer Insertion des Monomers kommen kann bzw. gar nicht auf die andere Seite wechselt (Retention).
Möglicherweise ist einer dieser Mechanismen für die Polymerisation der beiden höheren α-Olefine schneller, als der *alternierende Mechanismus* der *rac*-Form der beiden Katalysatoren BZICl und PHICl. Dieses wäre eine Erklärung für das beobachtete Verhältnis der Aktivitäten der beiden Konfigurationsisomere.

Da im Fall der *meso*-Strukturen eine Seite des Zirkonocens sterisch nicht vom Ligandengerüst beeinflußt wird, kann es sehr leicht zu β-Hydrid Eliminierungen bzw. -übertragungen kommen. Dieses könnte der Grund für die niedrigeren Molmassen der ataktischen Polymere sein, während eine Zirkon-Alkyl bzw -Hydrid Spezies trotzdem weiter als aktives Zentrum agieren kann und so diese Eliminierung keinen negativen Einfluß auf die Aktivität der *meso*-Verbindungen hat.

6 Hauptteil : Homopolymerisationen von Propen mit [$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2$]$ZrCl_2$ (NPICl), [$Me_2Si(Ind)_2$]$ZrBz_2$(INDBz), [$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2$]$ZrBz_2$ (PHIBz) und dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Cokatalysator

6.1 Allgemeines

Die katalytische Niederdruckpolymerisation von α-Olefinen mit Metallocenen wird hauptsächlich mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator durchgeführt (s. auch Kapitel 3.3.). Dieses fungiert gleichzeitig als Scavenger für eventuelle Verunreinigungen im Lösungsmittel und aktiviert das Metallocen, das häufig als Dichlorid eingesetzt wird, durch Alkylierung.
Der Vorteil dieser Ambivalenz wird durch den hohen Überschuß an MAO während der Polymerisation geschmälert, zudem es auch akademisch wünschenswert ist, mit einem klar definierten Cokatalysator zu polymerisieren.
Das in dieser Arbeit untersuchte Borat besitzt keine alkylierenden Eigenschaften, so daß die Dichloride der Metallocene allein nicht als geeignete Katalysatorprecursor eingesetzt werden können. Zur Lösung dieses Problems gibt es zwei Ansätze :

a) „in situ“ Aktivierung der Metallocendichloride mit einem geeigneten Alkylierungsmittel wie Triisobutylaluminium (TIBA) oder Trimethylaluminium (TMA)
b) Verwendung einer alkylierten Metallocenverbindungen der allgemeinen Struktur LL´ZrR_2, mit R = Methyl oder Benzyl

Jordan[86] fand, daß die Dibenzylspezies durch eine Koordination des ipso-Kohlenstoffatoms der Benzylgruppe an das Metallzentrum besonders stabil ist. Aus diesem Grund werden die hier verwendeten Zirconocene beide benzyliert.
Untersuchungen von Wegner[69] zeigten für die Polymerisation von Ethen und die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen mit dem Katalysator $Me_2C(Flu)(Cp)ZrX_2$, X = Cl, Bz keinen Unterschied in der Verwendung der dibenzylierten Spezies oder diesem mit TIBA „in situ“ aktivierten Dichlorid in bezug auf die Aktivität oder die Polymereigenschaften.
Um festzustellen, ob dieses Verhalten auch bei der Polymerisation von Propen zutrifft und zu einer eventuellen Evaluierung des besser geeigneten Verfahrens mit den dimethylsilylverbrückten Bisindenylzirkonocenen werden die beiden Methoden für den Katalysator PHICl miteinander verglichen.

Die Scavengerfunktion wird bei den MAO-freien Polymerisationen in der Regel von TIBA übernommen.

6.2 Unterschiedliche Verfahren zur Bildung der aktiven Spezies der Bisindenylzirkonocene

6.2.1 *Vorversuche*

Da zum Zeitpunkt dieser Arbeit die verwendeten Katalysatoren nur in der Form der Dichloride vorlagen, mußte ein Weg gefunden werden, um diese Verbindungen in Precursor umzuwandeln, die zusammen mit dem verwendeten Borat einen aktiven Katalysator bilden konnten.
Die „in situ“-Aktivierung der beiden Katalysatorsysteme $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$ und $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$ mit TIBA gelingt nicht, sowohl eine Vorreaktionszeit von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden als auch die direkte Mischung im Reaktor bildet zusammen mit dem Borat keine polymerisationsaktive Spezies.
Bei Zugabe von MAO in den Reaktor wird das System dann aktiviert und die Polymerisation gestartet.

Mit Trimethylaluminium (TMA) als 10%ige Lösung in Toluol gelingt es, die Zirkonocene zu alkylieren, allerdings nicht zu 100 %, wie die nachfolgenden experimentellen Werte zeigen.

6.2.2 *Polymerisationsergebnisse für den unterschiedlich aktivierten Precursor $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$*

In Tabelle 6-1 werden die Aktivitäten der Katalysatorsysteme PHICl/MAO, PHIBz/Borat und PHICl/TMA/Borat miteinander verglichen. Für die „in situ“ Alkylierung mit TMA wurde der Einfluß der Vorreaktionszeit untersucht.
Zusätzlich werden die Eigenschaften der mit diesen Katalysatoren erzeugten Polypropene aufgezeigt. Alle Polypropene zeigten eine Isotaxie von > 99% und lassen sich nur über ihre Schmelzpunkte unterscheiden.

Tabelle 6-1: Polymerisationen mit den unterschiedlich aktivierten Zirkonocenen PHIX, X = Cl, Bz

Katalysator	**Katalysator-konzentration^{+} $\cdot 10^6$ [mol/l]**	**Aktivität [kg PP/ ($mol_{Zr} \cdot (mol/l)_P \cdot h$)]**	**T_m [°C]**	**M_η [kg/mol]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
(3)$^{\#}$/MAO[83]	0,5	113 500	164	650 000	-
(3a)/Borat	0,5	310 000	164	1 000 000	87
(3)/TMA/Borat 2h*	2	5 800	159	840 000	79
(3)/TMA/Borat 25h*	4	14 500	160	780 000	78
(3)/TMA/Borat 50h*	4	10 000	160	600 000	77

Polymerisationsbedingungen :
200 ml Toluol, Propenkonz.: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15 min, für das Borat Cokat./Kat. = 3, für (3)/MAO : Menge an MAO = 200 mg, TIBA-Konz.: $1{,}75 \cdot 10^{-3}$, Voralkylierung Al/Zr : 350[88]
$^{+}$ *: für die voralkylierten Katalysatorsysteme wird die Gesamtmenge des eingesetzten Dichlorides zur Berechnung verwendet.*
** : Zeit der Voralkylierung*
 # : (3) = PHICl, (3a) = PHIBz

Wie aus der Tabelle sehr deutlich wird, liegen die Aktivitäten der Zentren, die mit TMA voralkyliert werden, um mindestens zwei Größenordnungen unter denen der chlorierten bzw. benzylierten Spezies. Es werden bei der Voralkylierung mit TMA also bei weitem nicht alle Zentren alkyliert, oder es kommt sehr schnell zu einer Zersetzung des aktiven Komplexes.

Zudem ist ein Optimum bei der Zeit der Voralkylierung zu beobachten, das bei ca. einem Tag liegt.
Die Aktivität der benzylierten Verbindung ist extrem hoch, sie übertrifft die Aktivität des chlorierten Metallocens um fast das dreifache. Die Eigenschaften der Polymere, die mit dem chlorierten Precursor und MAO oder dem benzylierten Metallocen und dem Borat hergestellt werden, sind nahezu identisch. Bei den Polypropylenen, die mit den voralkylierten Verbindungen in Kombination mit dem Borat produziert werden, wird jedoch eine Schmelzpunktabsenkung von 4 °C beobachtet, unabhängig von der Zeit der Voralkylierung.

Auch die Molmassen der Polymere, die mit den voralkylierten Spezies hergestellt werden, liegen unter denen der mit dem Borat und der Dibenzylspezies erzeugten Polymere.
Hier zeigt sich auch ein zeitlicher Trend, mit zunehmender Alkylierungszeit sinkt die Molmasse des resultierenden Polymers. So sinkt die Molmasse nach 50 Stunden Voralkylierungszeit auf 70 % des Wertes, den das Polypropen aufweist, das nach nur 2 Stunden Alkylierungszeit produziert wird. Allerdings liegt diese Molmasse mit 600 000 g/mol immer noch im gleichen Bereich wie die Molmasse des Polymers, das mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurde.

Die sinkende Molmasse mit zunehmender Voralkylierungszeit weist darauf hin, daß durch die Voralkylierung Spezies entstehen, die Kettenabbruchreaktionen erleichtern, ohne jedoch die katalytischen Zentren zu deaktivieren, wie man am Verlauf der Aktivitäten sehen kann.
So ist es eventuell möglich, daß sich aus dem TMA mit den Chloridionen der Metallocenverbindungen Komponenten bilden, auf die eine Übertragung der Polymerkette vom Übergangsmetall möglich ist; es fände also ein Alkylgruppenaustausch statt (s. Kapitel 3.2.2).

Allerdings scheint die sinkende Molmasse die Schmelzenthalpie nicht zu beeinflussen, die Ketten sind immer noch lang genug, um in der gleichen Art und Weise zu kristallisieren.

Die bei der Voralkylierung entstehenden katalytischen Zentren produzieren ein extrem hoch isotaktisches Polymer, in dem im Rahmen der experimentellen Bedingungen keine Stereo- oder Regiofehler erkennbar sind.[89]
Selbst das Polymer, das mit dem Katalysator, der 50 Stunden vorreagiert hat, hergestellt wird, zeigt ein perfekt isotaktisches NMR-Spektum (s. Abbildung 6-1).

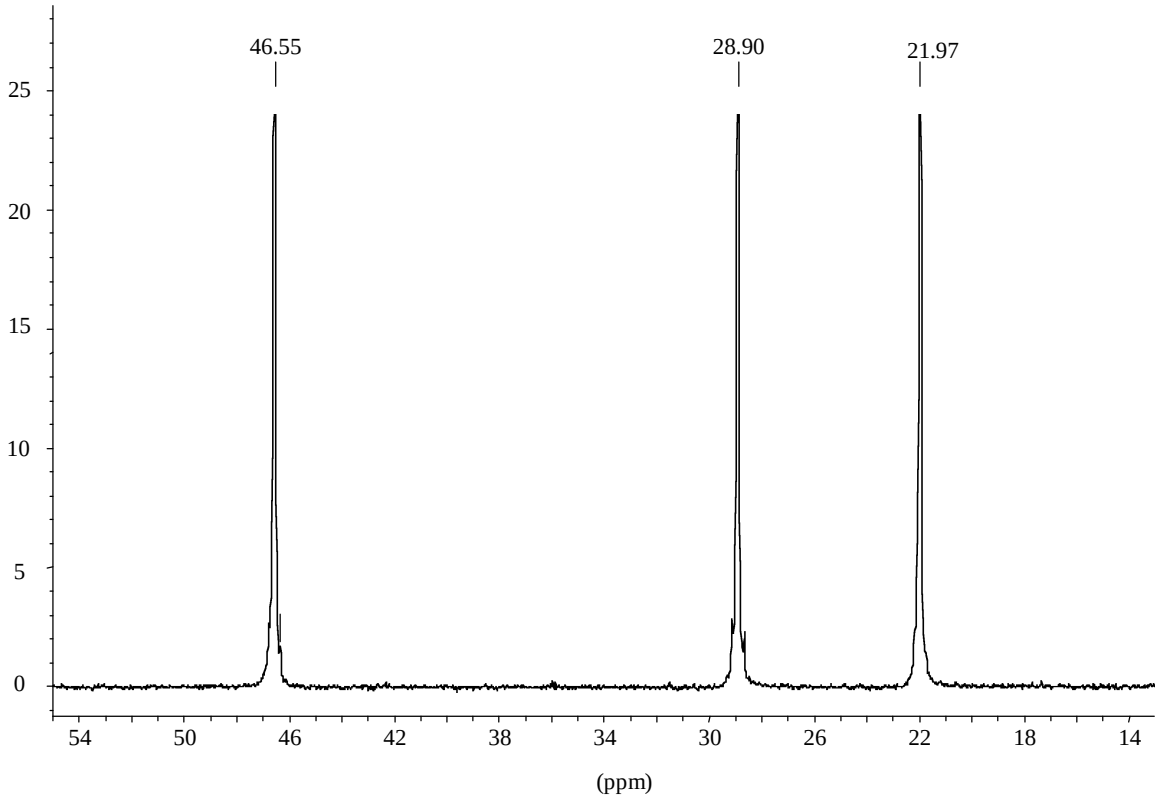


Abbildung 6-1 Methyl-, Methylen- und Methinbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von PP, das mit 50 Stunden voralkylierter Katalysatorlösung produziert wurde

6.2.3 *Polymerisation von Propen mit dem Katalysatorsystem NPICl/TMA/Borat*

Mehrere Versuche, das NPICl zu alkylieren, schlugen fehl, so daß die Polymerisation mit MAO-freien Systemen nur durch Voralkylierung des Dichlorids mit TMA möglich war. Auch hier wird die Abhängigkeit der Polymeriationsaktivität sowie der Polymereigenschaften von der Dauer der Voralkylierung untersucht.

Bei der Aktivität zeigt sich hier ein anderes Verhalten als bei dem Katalysatorsystem PHICl/TMA/Borat, die höchste Aktivität ist hier nach der kürzesten Voralkylierungsdauer zu beobachten. Die Aktivität fällt dann mit zunehmender Voralkylierungszeit stark ab, bis sich nach 5 Stunden bei 10% der anfänglichen Aktivität ein konstanter Wert einstellt, der auch nach 79 Stunden noch Bestand hat. Allerdings sind die Aktivitätswerte, die immer auf die

Gesamtmenge des eingesetzten Dichlorides berechnet werden, deutlich geringer, als die Werte, die für eine Polymerisation mit dem Dichlorid des Metallocens und MAO bei vergleichbaren Polymerisationsbedingungen ermittelt werden. Diese liegen für die homogene Polymerisation in Toluol mit MAO als Cokatalysator bei 327 000 kg PP/(mol_{Zr}·h·mol/l$_P$].[90] Auch hier wird wieder deutlich, daß nur ein Bruchteil der Zirkonzentren aktiviert sein kann. Wie auch schon in Kapitel 6.2.2 erreicht man nur 10 % der Aktivität, die erwartet wird, wenn man davon ausgeht, daß sich die Polymerisation mit MAO und dem Borat nicht wesentlich unterscheiden.

Tabelle 6-2 Untersuchung des Einflusses der Voralkylierungsdauer

Dauer der Voralkylierung [h]	**Katalysator-konzentration$^+$ ·10^6 [mol/l]**	**Aktivität [kgPP/ (mol_{Zr}·h·mol/l$_P$)]**	**T_m [°C]**	**Molmasse M_η [g/mol]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
0,25	2,5	32 300	166	1 657 000	81
3	1,5	19 230	166	1 040 000	94
5	1,5	3800	166	930 000	96
25	1,5	1200	165	1 284 000	75
79	2,5	3700	164	1 574 000	85

Polymerisationsbedingungen :
200 ml Toluol, Propenkonz.: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-25 min, Cokat./Kat. = 3, TIBA-Konz. : 1,75·10^{-3}, Voralkylierung Al/Zr : 350[88]
$^+$ *: für die voralkylierten Katalysatorsysteme wird die Gesamtmenge des eingesetzten Dichlorides zur Berechnung verwendet.*

Die Eigenschaften des Polymers scheinen von der Voralkylierungszeit relativ unabhängig zu sein, die Molmassen unterscheiden sich zwar voneinander, ein einheitlicher Trend ist jedoch nicht auszumachen. Bei den Schmelzpunkten zeigt der hohe Wert von 166 °C, daß die entstehenden Polymere sehr regelmäßig kristallisieren. Die katalytisch aktiven Zentren

entsprechen wohl denen in der Polymerisation mit MAO, bei denen ähnliche Schmelzpunkte (164 °C[90]) beobachtet werden. Interessanterweise sind die Molmassen deutlich höher als bei der homogenen Polymerisation mit MAO, hier werden bei 30 °C Massen von ungefähr 700 000 g/mol erreicht.

Die Isotaxien der Polymere, die mit dem vorreagierten Katalysator hergestellt werden, ergeben Werte von > 99 %. Auch diese Werte sprechen dafür, daß die aktiven Zentren im Verlauf einer Polymerisation denen, die bei der Verwendung von MAO entstehen, entsprechen, da auch für diese Polymere solch hohe Isotaxien gemessen werden.

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung des katalytischen Zentrums ist die Aktivierungsenergie, die man aus der Abhängigkeit der Aktivitäten von der Polymerisationstemperatur erhält.

Tabelle 6-3 Einfluß der Polymerisationstemperatur auf das Katalysatorsystem NPICl/TMA/Borat

Polymerisations-temperatur [°C]	**Katalysatorkonz. $\cdot 10^{-6}$ [mol/l]**	**Aktivität[+] [kg PP/ ($mol_{Zr}\cdot h\cdot mol/l_P$)]**	**Molmasse [g/mol]**	**Tm [°C]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
0	1,6	1 100	870 000	164	94
15	1,6	10 500	1 334 000	162	87
22,5	1,2	31 000	817 000	162	91
30	2,5	32 300	1 657 000	166	81
45	1,5	0	n.b.	n.b.	-

Polymerisationsbedingungen :
200 ml Toluol, Propenkonz.: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-25 min, Cokat./Kat. = 3, TIBA-Konz. : $1{,}75\cdot 10^{-3}$, Voralkylierung Al/Zr : 350[88], Voralkylierungsdauer : 15 min

[+] : für die voralkylierten Katalysatorsysteme wird die Gesamtmenge des eingesetzten Dichlorides zur Berechnung verwendet.

Die Werte für die Molmassen und die Schmelzpunkte folgen keinem einheitlichen Trend, aus anderen Arbeiten mit MAO als Cokatalysator ist bekannt, daß mit absinkender Polymerisationstemperatur sowohl der Schmelzpunkt als auch die Molmasse ansteigt.[91,104] Der Grund für das abweichende Verhalten in diesem Fall könnte in der Voralkylierung liegen. Durch den hohen Überschuß an Alkylierungsmittel (TMA) könnte das Gleichgewicht von Abbruch- zu Wachstumsgeschwindigkeit, das die Molmasse bedingt, bei den jeweiligen Polymerisationen unterschiedlich stark beeinflußt werden.

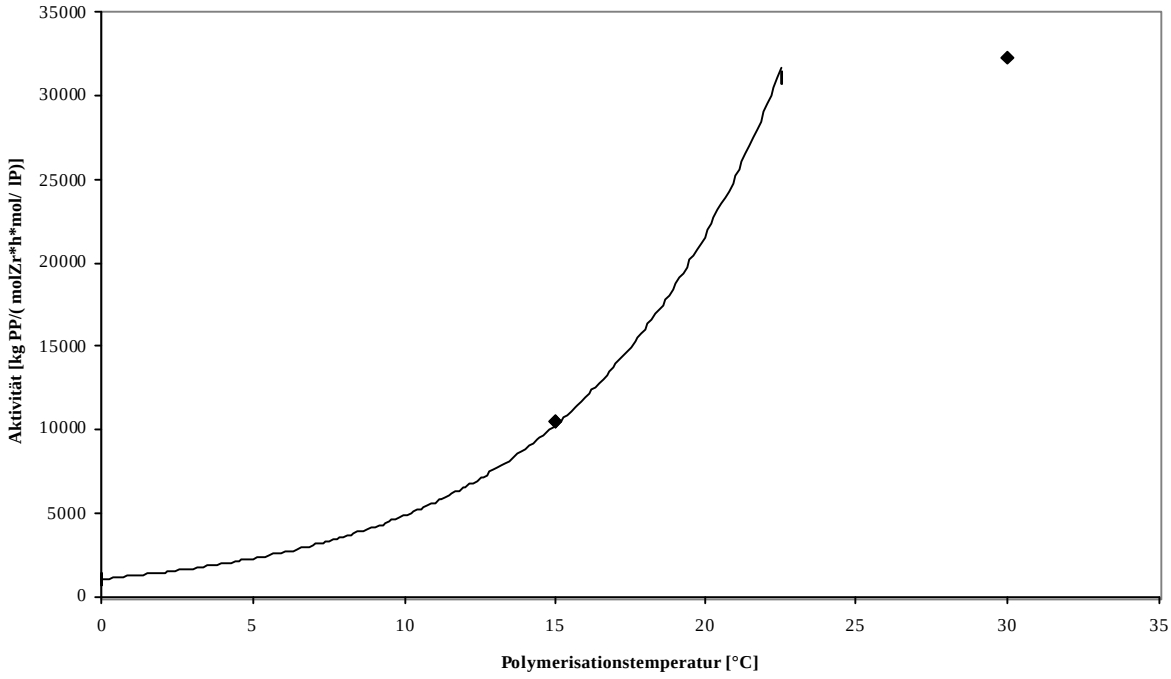


Abbildung 6-2 Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur für das Katalysatorsystem NPICl/TMA/Borat

Man kann der Abbildung 6-2 entnehmen, daß die Aktivität des untersuchten Katalysatorsystems bis zur Polymerisationstemperatur von 22, 5 °C exponentiell mit der Temperatur ansteigt und damit der Arrhenius-Beziehung folgt:

$$A = k \cdot e^{-Ea / RT}$$

mit A : Aktivität [kg PP/(mol_{Zr}·h·mol/Þ)]
k : Geschwindigkeitskonstante [kg PP/(mol_{Zr}·h·mol/Þ)]
Ea : Aktivierungsenergie [J]
R : Ideale Gaskonstante = 8,314 J / (molxK)
T : Temperatur [K]

Bei 30 °C ist schon ein Einbruch der Aktivität erkennbar, der darauf zurückzuführen ist, daß das Boratsystem generell eine höhere Temperaturempfindlichkeit als die dementsprechenden MAO-Systeme aufweist und daß diese Empfindlichkeit durch das anwesende TMA wohl noch gesteigert wird. So ist bei 45 °C Polymerisationstemperatur für das untersuchte System keine Aktivität mehr zu beobachten.
Durch die Auftragung des Logarithmus der Aktivität gegen die reziproke Polymerisations-temperatur im Bereich der exponentiellen Abhängigkeit (0 - 22,5 °C) ergibt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie.

$$\ln(A) = \ln(k) - Ea/Rx(1/T)$$

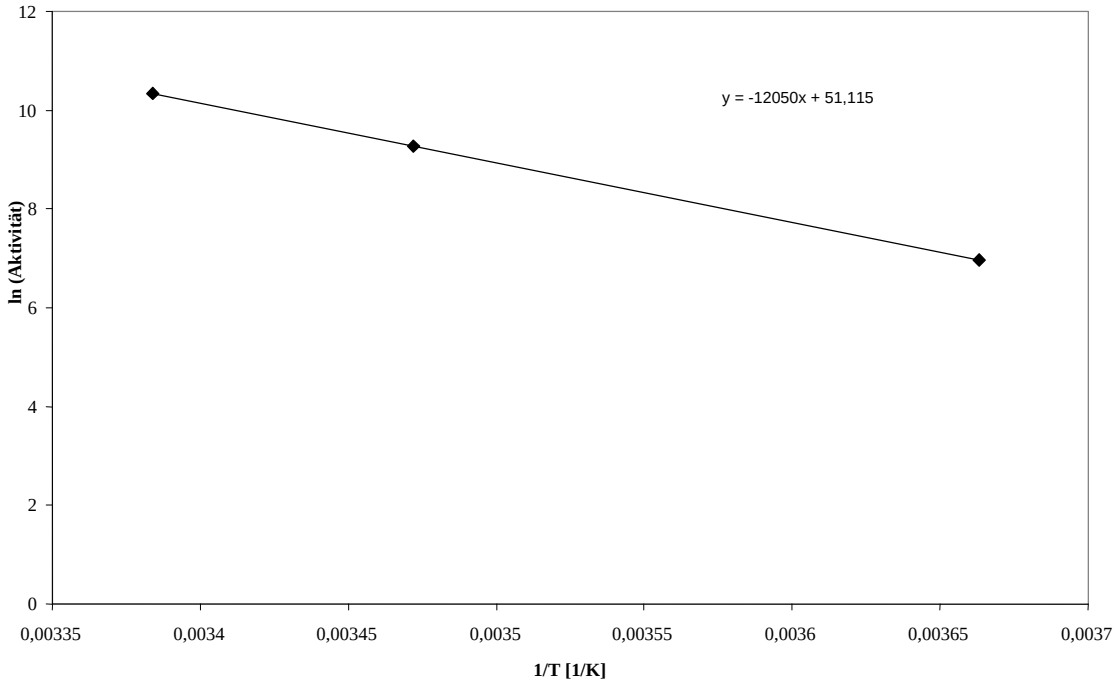


Abbildung 6-3 : Arrhenius Plot der Propenpolymerisation mit NPICl/TMA/Borat

Sicherlich gibt die Auftragung der Arrhenius Abhängigkeit mit nur drei Punkten nur eine ungefähre Vorstellung der Aktivierungsenergie, allerdings stimmt sie hier mit

Ea = **100 kJ / mol**

gut mit der für die homogene Polymerisation mit MAO als Cokatalysator mit 88 kJ /mol überein.[92] Für beide Fälle ist die Aktivierungsenergie sehr hoch (vergleiche Kapitel 6.4.1), eine Erkärung hierfür liegt sicherlich in dem großen sterischen Anspruch der Ligandensphäre.

6.3 Propenpolymerisationen mit $[Me_2Si(Ind)_2]ZrBz_2$ (INDBz) und Triphenyl[tetrakis-(pentafluorophenyl)borat] als Cokatalysator

6.3.1 *Einfluß der TIBA-Menge*

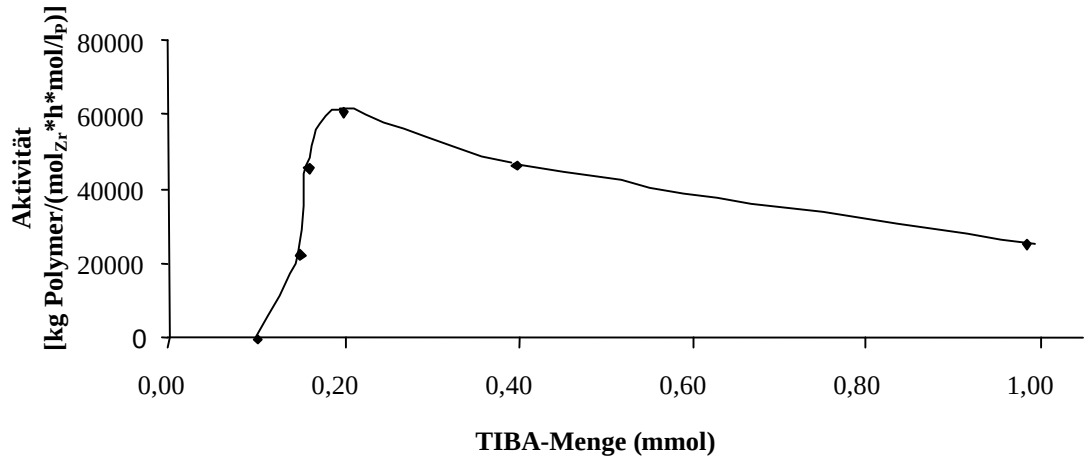
Es ist bekannt, daß die Menge des eingesetzten TIBA einen Einfluß auf die Polymerisationsaktivität und die Eigenschaften des hergestellten Polymers hat.[93,94,95]
Aus diesem Grund wurde eine Untersuchung einer möglichst vorteilhaften TIBA-Menge den folgenden Versuchen vorangestellt.

Tabelle 6-4 Einfluß der TIBA-Menge auf die Propenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem INDBz/Borat

TIBA-Menge [mmol]	**Aktivität [kg PP/(mol_{Zr}·($mol/l)_P$·h)]**	**T_m [°C]**	**Isotaktizität [% mmmm]**	**M_η [kg/mol]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
0,1	0				
0,15	22 600	145	93	90 000	87
0,16	46 500	145	95	80 000	90
0,2	61 000	145	94	96 000	87
0,4	46 600	146	94	89 000	81
1,0	25 100	146	94	109 000	89

Polymerisationsbedingungen :
200 ml Toluol, Katkonz.: $9{,}75 \cdot 10^{-7}$ mol/l, Cokat./Kat. Verhältnis : 1,54,
Propenkonz.: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 30 – 60 min

Die Aktivität ist deutlich abhängig von der Menge an TIBA im Reaktor. Zuerst steigt die Aktivität mit zunehmender TIBA-Menge an und durchläuft ein Maximum. Danach scheint eine zunehmende TIBA-Konzentration einen negativen Einfluß auf die Aktivität zu haben.
Dieses Ergebnis ist dadurch zu erklären, daß eine Mindestmenge an Scavenger nötig ist, um ein Maximum in der Aktivität zu erreichen. Danach nimmt das TIBA Einfluß auf die aktiven Zentren, so daß die Effektivität oder die Zahl der aktiven Katalysatorzentren abnimmt.
Bei den nachfolgenden Polymerisationen werden daher immer 0,2 mmol TIBA in 200 ml Toluol eingesetzt, was einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l TIBA im Reaktor entspricht.



Polymerisationsbedingungen :
200 ml Toluol, Katkonz.: $9{,}75 \cdot 10^{-7}$ mol/l, Cokat./Kat. Verhältnis : 1,54,
Propenkonz.: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 30 – 60 min

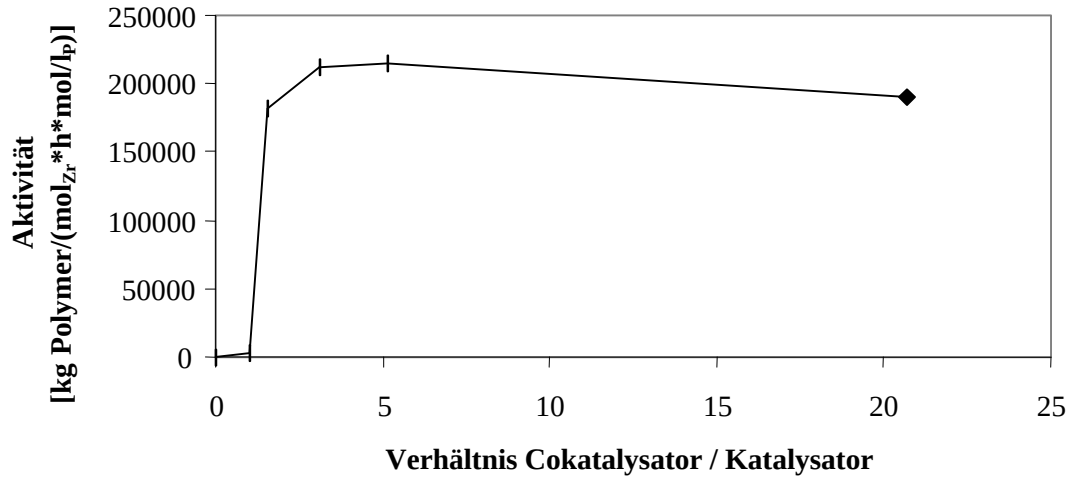
Abbildung 6-4 Aktivität des Katalysatorsystems INDBz/Borat als Funktion der TIBA-Menge

Im Gegensatz zu Ergebnissen, die aus der Literatur bekannt sind[94], hat die TIBA-Menge bei den hier gewählten Versuchsbedingungen keinen signifikanten Einfluß auf die Polymereigenschaften der Polypropene.
Dieses ist besonders für die Molmassen bemerkenswert, da diese unter ähnlichen Bedingungen von der Menge an eingesetztem Aluminiumalkyl abhängig sind.[96] Zwei Erklärungen hierfür sind denkbar. Erstens kann es zu Übertragungsreaktionen vom TIBA auf die Polymerkette kommen, so daß das Wachstum der Kette terminiert wird. Außerdem wäre es möglich, daß die Aluminiumverbindungen Einfluß auf das Gleichgewicht von aktiven und sich in einem „Ruhezustand“ befindlichen Metallocenspezies in der Polymerisation nehmen. Da die Insertion eines neuen Monomermoleküls nur bei den aktiven Zirkonocenverbindungen stattfinden kann, die Abbruchreaktion (häufig eine β-Hydrideliminierung) aber bei beiden Spezies, würde eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zu Zentren im „dormant state“ in einer Molmassenerniedrigung resultieren.
Da hier dieser Effekt nicht beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, daß es weder zu Übertragungsreaktionen noch zu einer Beeinflussung des Gleichgewichts kommt.

Die Werte für Schmelzpunkt, Isotaktizität und viskosimetrischem Molmassenmittel
entsprechen den Werten für diese Eigenschaften, die auch für Polymere gefunden werden, die mit dem Dichlorid dieses Katalysators und MAO als Cokatalysator hergestellt werden.

6.3.2 *Untersuchungen zum Cokatalysator/Katalysator Verhältnis*

Die Anzahl der aktiven Zentren ist bei dem untersuchten System Borat/INDBz von dem Cokatalysator / Katalysator Verhältnis abhängig.
Dieses wird in
Abbildung 6-5 deutlich, die Aktivität der Polymerisation steigt anfangs mit steigendem Verhältnis an und erreicht bei ungefähr drei einen konstanten Wert, der sich bei Erhöhung des Verhältnisses nur noch unwesentlich ändert und bei sehr hohen Werten sogar wieder ein wenig abfällt.
Das Maximum der Aktivität liegt hier bei einem Verhältnis von 5,2, allerdings liegen die Molmassen des erzeugten Polypropens bei einem Wert von 3,1 deutlich am höchsten.
(s. Tabelle 6-5)



Polymerisationsbedingungen :

200 ml Toluol , Katkonz.: 9,75·10^{-7} mol/l, TIBA-Konz.: 1·10^{-3} mol/l,
Propenkonz..: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 30 – 60 min

Abbildung 6-5 Aktivität als Funktion des Cokatalysator / Katalysator Verhältnises

Tabelle 6-5 Polymerisationsergebnisse der Untersuchung des Cokatalysator / Katalysator Verhätnisses

Cokat / Kat Verhältnis	**Aktivität [kg PP/(mol_{Zr}·mol/l_P·h)]**	**T_m [°C]**	**Isotaktizität [% mmmm]**	**M_η [kg/mol]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
0	0	-	-	-	-
1.0	2400	146	93	50 000	87
1.6	181 000	144	94.5	76 000	90
3.1	211 500	163	95	677 000	94
5.2	215 000	145	94	96 000	94
20.7	189 000	146	94	73 000	81

Polymerisationsbedingungen :

200 ml Toluol , Katkonz.: $9{,}75 \cdot 10^{-7}$ mol/l, TIBA-Konz.: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l,

Propenkonz..: 1,3 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 30 – 60 min

Im Vergleich zu dem in der Literatur häufig beschriebenen Verhältnis von eins zu eins für Borat zu Metallocen erscheint aus den hier durchgeführten Untersuchungen ein Verhältnis von drei zu eins vorteilhafter.

Da davon ausgegangen wird, daß für jedes Zirconocenmolekül nur ein Gegenanion benötigt wird, ist die Wahl eines nur äußerst geringen Überschusses an Borat verständlich.

Aber wie aus den obigen Ergebnissen deutlich wird, scheint das Borat auf die aktive Spezies einen noch nicht verstandenen Einfluß auszuüben, an dem durchaus mehrere Moleküle des Borats beteiligt sein können.

Für eine industrielle Anwendung sollte dieses Ergebnis keinen großen Einfluß haben, da auch ein Verhältnis von drei noch weit unter den notwendigen MAO-Überschüssen liegt.
Sehr interessant ist die hohe Aktivität, die für Verhältnisse von über 1,6 erreicht wird, im Vergleich zu der analogen Dichloridverbindung, die mit MAO als Cokatalysator eingesetzt wird. Die für den Katalysator $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ / MAO gefundene Aktivität bei diesen Bedingungen liegt bei 28 000 kg Polymer / (mol_{Zr}·mol/l_P·h) und damit um mindestens den Faktor 6 niedriger als die mit dem Borat als Cokatalysator ermittelten Aktivitäten.[83]

6.4 Propenpolymerisationen mit $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrBz_2$ und Triphenyl[tetrakis-(pentafluorophenyl)borat] als Cokatalysator

6.4.1 *Bestimmung der Aktivierungsenergie*

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden Polymerisationen von Propen mit dem zu untersuchenden Katalysatorsystem bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hier erweist sich die starke Temperaturabhängigkeit des Katalysatorsystems mit Borat als Cokatalysator als problematisch. Versuche, Propen bei 60 °C zu polymerisieren, ergaben keine meßbare Aktivität, obwohl ein Einbruch in der Anfangsaktivität bei 45 °C nicht zu erkennen ist.

Tabelle 6-6 Ergebnisse der Propenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem PHIBz/Borat bei unterschiedlichen Temperaturen

Katkonz. [mol/l] · 10^{-7}	**Temp. [°C]**	**Aktivität [kg Polymer/(mol_{Zr}·mol/l_P·h)]**	**Molmasse [g/mol]**	**T_m [°C]**	**$\Delta H^{87}{}_m$ [J/g]**
10	0	28 000	4 400 000	166	94
7.4	15	100 000	3 500 000	165	85
5	30	310 000	1 000 000	164	87
5	45	600 000	300 000	162	85

Polymerisationsbedingungen :

200 ml Toluol, Propenkonz. : 1,3 mol/l, Cokat. / Kat : 3, TIBA-Konz.: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l,

Polymerisationsdauer : 15 – 30 min

Diese Eigenschaft der mit dem Borat cokatalysierten Systeme macht eine industrielle Anwendung vergleichsweise schwierig, da nur bei niedrigen Temperaturen polymerisiert werden kann.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Aktivitäten und Molmassen sind die höchsten jemals für die dimethylsilyverbrückten Zirconocene veröffentlichten. Sowohl das viskosimetrische Mittel der Molmasse des bei 0 °C produzierten Polymers mit 4 400 000 g/mol als auch die Aktivität des Systems PHIBz/Borat bei der Temperatur von 45 °C mit 600 000 kg Polymer / (mol_{Zr}·h·mol/l$_P$) sind außergewöhnlich hoch.

Sowohl Molmassen als auch Schmelzpunkte nehmen mit abnehmender Polymerisationstemperatur zu.
Die ^{13}C-NMR Spektren der hergestellten Polymere zeigen alle eine Isotaxie > 99 %.

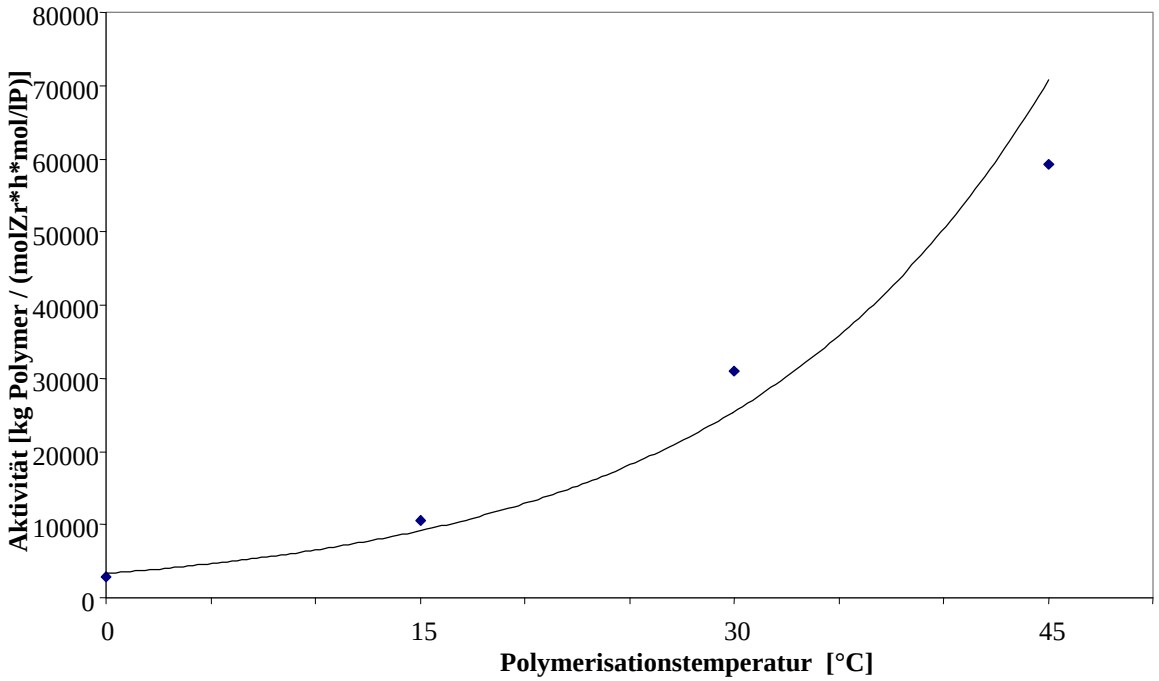


Abbildung 6-6 Aktivität als Funktion der Polymerisationstemperatur

Man kann der Abbildung 6-6 entnehmen, daß die Aktivität des untersuchten Katalysatorsystems exponentiell mit der Temperatur ansteigt und damit der Arrhenius-Beziehung :

$$A = k \cdot e^{-Ea / RT}$$

folgt.

Wie in Kapitel 6.2.3 erhält man durch die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Aktivität gegen die reziproke Polymerisationstemperatur die Aktivierungsenergie.

$$\ln(A) = \ln(k) - Ea/R \cdot (1/T)$$

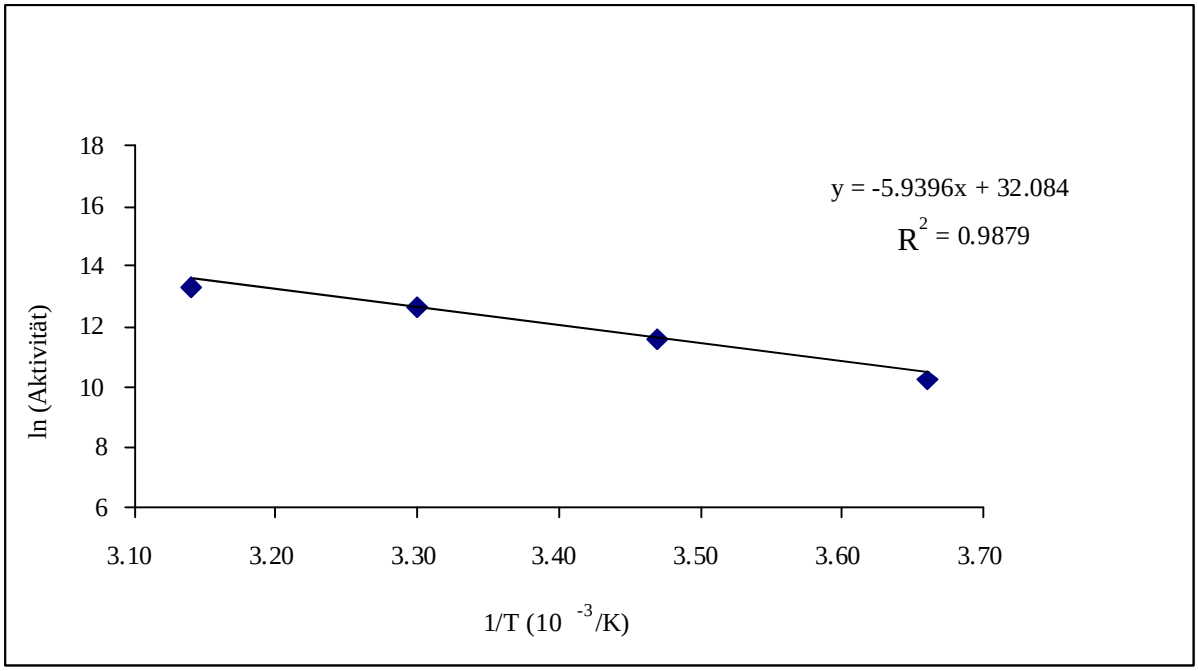


Abbildung 6-7 Arrhenius Plot der Propenpolymerisation mit PHIBz/Borat

Aus der Abbildung 6-7 Arrhenius Plot der Propenpolymerisation mit kann man die Aktivierungenergie berechnen, sie beträgt

Ea = **49,4 kJ / mol**

Dieser Wert ist etwas geringer als der, den man für die Aktivierungsenergien der mit MAO aktivierten dimethylsilylverbrückten Zirconocene findet.[97]

6.4.2 *Untersuchung der Propenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem PHIBz/Borat mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung*[98]

6.4.2.1 Einleitung

Um einen neuen Katalysator systematisch zu untersuchen, bietet sich das Mittel der statistischen Versuchsplanung an. Mit Hilfe von gezielt geplanten Versuchen ist es möglich, mit relativ wenig Experimenten viele Informationen über das zu untersuchende System zu erhalten.[99]
Zusätzlich beinhaltet ein solches Vorgehen auch noch den Vorteil, daß nicht nur lineare Effekte der Einflußgrößen wie z.B. Temperatur oder Konzentration von Katalysator und Monomer auf die Zielfunktion wie z.B. Polymerisationsaktivität sondern auch Interaktionen zwischen den Einflußgrößen bestimmt werden können.

Durch geschickte Auswahl der experimentellen Bedingungen und gleichzeitiger Variation mehrerer Parameter kann ein Modell an die beobachteten Daten angepaßt werden, das die linearen und quadratischen Abhängigkeiten der Zielfunktion von den Variablen sowie von deren Linearkombinationen mathematisch beschreibt. Dieses Modell hat die Gestalt einer Wirkungsfläche.
Für dieses Katalysatorsystem wurde die Signifikanz des Einflusses der drei Variablen (Einflußgrößen) Polymerisationstemperatur, Katalysatorkonzentration und Monomerkonzentration auf die Zielfunktionen Polymerisationsaktivität, Schmelzpunkt und Molmasse untersucht. Hierzu wurde der aufgestellte Versuchsplan mit der Software Statistica®[100] ausgewertet. Der verwendete Plan ist ein zentral zusammengesetzter, nichtfaktorieller Wirkungsflächenplan.
Die mathematische Modellierung einer Wirkungsflächenfunktion kann die Meßergebnisse nie exakt nachstellen, ein Restfehler bleibt vorhanden; das ist der Nachteil dieser Methode, der aus der Reduktion der Anzahl der Experimente resultiert.
Es gibt jedoch in der Statistik Tests, mit denen die Güte der angepaßten Funktion überprüft werden kann[101].
Zur Minimierung der erwähnten Fehler müssen beim Aufstellen des Versuchsplanes einige Bedingungen erfüllt werden.

So muß der Plan die Bedingung der Orthogonalität erfüllen, d.h. daß die einzelnen Stufen der Variablen voneinander unabhängig sein müssen, so daß die Effekte einzeln bestimmbar sind.

Die zweite Forderung, die erfüllt werden sollte, ist die der Drehbarkeit des Versuchplanes. Diese Forderung hängt mit der ersten insoweit zusammen, als es sich auch bei der Drehbarkeit um eine Forderung zur maximalen Ausschöpfung der Information bei minimalem Fehler handelt.
Es ist erstrebenswert, daß die berechnete Zielfunktion den gleichen Informationsgehalt an allen Stellen des betrachteten Variablenraums besitzt. Nur wenn der Fehler überall gleich groß ist, lassen sich verläßliche Aussagen über einen größeren Wertebereich treffen.
Bei einem dreistufigen Plan, d. h. daß die Variablen mindestens drei verschiedene Werte im Versuchsdesign aufweisen, der zur (getrennten) Untersuchung von Haupteffekten *und* Interaktionen notwendig ist, hat die Informationsfunktion eine komplizierte Gestalt, sie ist inhomogen, das Versuchsdesign nicht mehr symmetrisch.
Durch Hinzunahme von sog. *"Sternversuchspunkten"* läßt sich ein normaler Versuchsplan zu einem drehbaren ergänzen. Die Punkte liegen auf einer Kugel, die den durch die konventionell geplanten neun Versuche aufgespannten Würfel umschreibt.

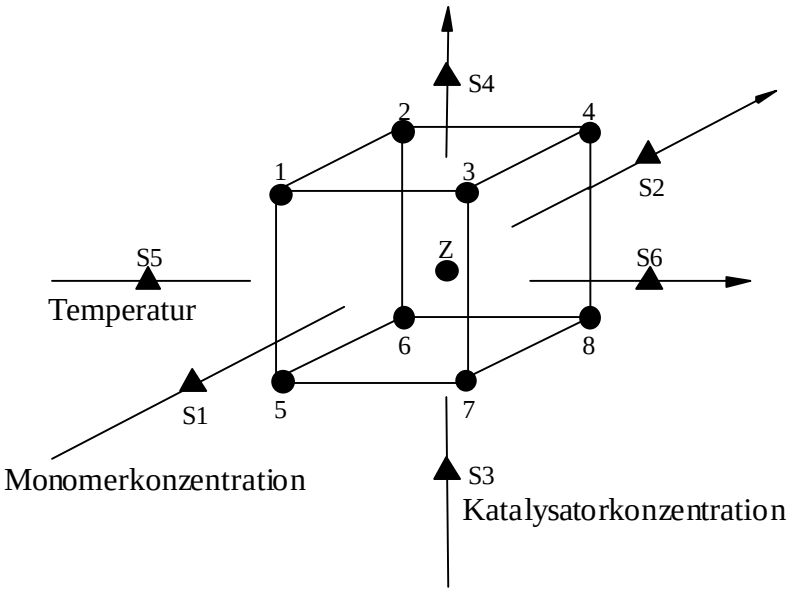


Abbildung 6-8 Versuchsdesign für einen Dreifaktorenplan inklusive Sternversuche (S1-S6)

Der Fehler wird minimal, wenn der Abstand der Sternpunkte vom Mittelpunkt gerade das α-fache des Abstands der Punkte auf dem Würfel vom Mittelpunkt ist, wobei
$\alpha = 2^{k/4}$ mit k: Anzahl der Faktoren

In Falle des Dreifaktorenplans ist $\alpha = 2^{3/4} = 1{,}68$

Ein solcher Plan besteht aus 16 Versuchen, da der Versuch im Mittelpunkt (*"Nullpunkt")* einmal wiederholt wird, um den statistischen Streufehler zu ermitteln. Durch die Drehbarkeit ist gewährleistet, daß die Information innerhalb des Würfels homogen verteilt ist: Der Fehler ist überall gleich groß.

Das oben beschriebene mathematische Model beschreibt die Zielfunktion Ψ als eine Reihenentwicklung in Abhängigkeit der Variablen T, c_{mon} und c_{kat}, die nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird :

$$\Psi = [k_1 \cdot T + k_2 \cdot c_{mon} + k_3 \cdot c_{kat}] + [k_4 \cdot T \cdot c_{mon} + k_5 \cdot T \cdot c_{kat} + k_6 \cdot c_{mon} \cdot c_{kat}] + [k_7 \cdot T^2 + k_8 \cdot c_{mon}^{\,2} + k_9 \cdot c_{kat}^{\,2}] + \text{konst.} \qquad \textbf{[Gl.1]}$$

mit:	Ψ:	Zielfunktion
	k_i:	Effektgröße-Koeffizienten
	T, c_{mon}, c_{cat}:	Faktoren (Einflußgrößen): Temperatur, Monomerkonzentration, Katalysatorkonzentration

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, daß insgesamt neun Koeffizienten diese Gleichung beeinflussen und es somit schwer wird, zu erkennen, welcher Effekt wirklich relevant für das System ist und welcher vermeintliche Einfluß nur durch statistische Schwankungen zustande kommt.
Eine Möglichkeit, die Größe des Einflusses der Faktoren und ihrer Wechselwirkungen quantitativ zu beurteilen, liegt in der Festlegung des sog. *statistischen Signifikanzniveaus p.*

Dieses Niveau gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß die gemessenen Effekte nur statistischer Natur sind und nicht aus wirklicher Einflußnahme der Faktoren resultiert.
So besagt ein p-Niveau von 0,05, daß diese Wahrscheinlichkeit für einen nur scheinbaren Zusammenhang bei 5 % liegt – diese Grenze wird im allgemeinen als Grenzwert für statistische Signifikanz angesehen.

Zur Kontrolle der Güte des angepaßten mathematischen Modells an die experimentellen Daten gibt es unterschiedliche mathematische Methoden.

So trägt man z.B. die berechneten gegen die gemessenen Versuchsergebnisse auf, um eventuelle einzelne Ausreißer bei den Experimenten und die daraus resultierenden Abweichungen von mathematischen und experimentellen Daten in bestimmten Bereichen des Versuchdesigns zu eruieren. Bei vollständiger Übereinstimmung ergäbe sich eine Diagonale im Diagramm. Die Abweichung von dieser Gerade ist die sogenannte Residuenvariabilität und gibt Auskunft darüber, in welchen Bereichen das Design stärker bzw. schwächer von den berechneten Werten abweicht.

6.4.2.2 Aufbau des Versuchsdesigns

Der Aufbau des Versuchsdesigns ist in Tabelle 6-7 zusammengefaßt.

Tabelle 6-7 Versuchsbedingungen des Designs

Versuch (Bezeichn. s. Abbildung 6-8)	**Polymerisations-temperatur [°C]**	**Katalysatorkon-zentration [mol/l]**	**Monomerkon-zentration [mol/l]**
Z	22,5	5,50E-07	2,1
Z	22,5	5,50E-07	2,1
S1	22,5	5,50E-07	1,4
S2	22,5	5,50E-07	2,8
S3	22,5	1,00E-07[102]	2,1
S4	22,5	1,20E-06	2,1
S5	-3,5	5,50E-07	2,1
S6	48,5	5,50E-07	2,1
1	7,0	9,25E-07	1,7
2	7,0	9,25E-07	2,5
3	38,0	9,25E-07	1,7
4	38,0	9,25E-07	2,5
5	7,0	1,75E-07	1,7
6	7,0	1,75E-07	2,5
7	38,0	1,75E-07	1,7
8	38,0	1,75E-07	2,5

Zusätzliche Polymerisationbedingungen : Polymerisationsdauer 5-60 min; Cokat / Kat : 3; TIBA-Konz. : 0,001 mol/l

Am Beispiel der Temperatur soll das Zustandekommen der gewählten Bedingungen erklärt werden. Der Zentralversuch wird bei 22,5 °C durchgeführt und der Maximalwert der Temperatur sollte 45 °C nicht zu stark überschreiten, da die Ergebnisse aus Kapitel 6.4.1 deutlich machen, daß eine höhere Polymerisationstemperatur wie z.B. 60 °C zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators führt.
Da der Höchstwert der Temperatur dem Sternversuch auf dieser Variablenachse entspricht, müssen die Versuche auf dem Würfel nach Kapitel 6.4.2.1 einen Abstand von
(26 / 1,68) °C = 15,5 °C vom Zentralversuch haben. Deswegen wurden die Versuche 5-8 bei 38 °C und die Versuche 1-4 bei 7 °C durchgeführt.

6.4.2.3 Ergebnisse

In der Tabelle 6-8 sind die Polymerisationsergebnisse des Versuchsdesigns aufgeführt.

Tabelle 6-8 Ergebnisse des Versuchsdesigns

Versuch	**Aktivität [kg PP/ (mol_{Zr}·h·$mol_{}$)]**	**M_η [kg/mol]**	**T_m [DSC]**	**ΔH_m [J/g]**
Z	77 000	2 512	166	96
Z	83 000	2 111	163	90
S1	106 000	2 230	165	78
S2	13 000	2 009	165	91
S3	400	2 167	164	88
S4	209 000	1 812	163	89
S5	8 000	3 429	165	90
S6	620 000	839	162	96
1	49 000	2 463	167	83
2	191 000	899	162	84
3	64 000	1 016	163	89
4	448 000	274	154	84
5	8 600	2 861	168	91
6	5 600	2 601	168	87
7	14 000	628	155	80
8	10 400	1 474	161	82

Polymerisationsbedingungen :

200 ml Toluol, Katalysatorkonzentration: $1 \cdot 10^{-7}$ – $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/l,

Monomerkonzentration : 1,4 – 2,8 mol/l, Cokat./Kat. : 3, TIBA-Konz. .: 0,001 mol/l,

Polymerisationstemperatur : -3,5 – 48,5 °C, Polymerisationsdauer: 5 – 60 min

Für die drei Zielfunktionen (Aktivität, Molmasse und Schmelzpunkt des Polymers) werden nichtfaktorielle Wirkungspläne aufgestellt und im Folgenden die Übereinstimmung von Experiment und Prognose sowie die statistische Relevanz der einzelnen Einflußgrößen untersucht.

6.4.2.4 Aktivität/Katalysatorleistung

Die schlechteste Übereinstimmung läßt sich für die Katalysatorleistung, die eng mit der Aktivität verknüpft ist[103], finden.
Der Residuenplot (Experimentelle/Prognostizierte Werte-Plot) zeigt starke Differenzen auf, so daß in dieser Arbeit nicht vertieft auf die statistische Auswertung dieser Zielfunktion eingegangen werden soll.
Das Paretodiagramm der Effekte (statistische Relevanz der Einflußgrößen) weist als einzige Einflußgröße mit einem höheren p-Niveau als 0,05 die Katalysatorkonzentration aus.
Dieses ist für metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation sehr ungewöhnlich, normalerweise haben sowohl Monomerkonzentration als auch Polymerisationstemperatur ebenfalls einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Polymerisation.[104]

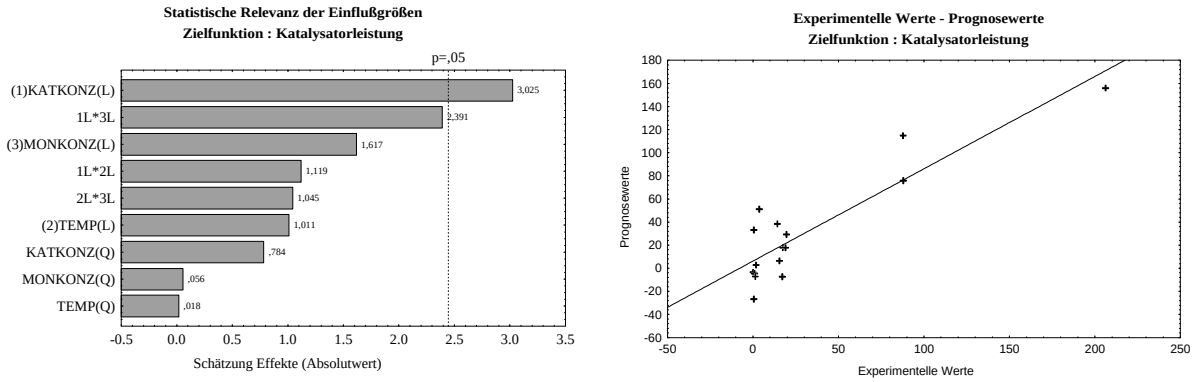


Abbildung 6-9 Einfluß der Effekte und Residuenvariabilität für die Zielfunktion :

<u>Aktivität</u>

Der Grund dafür, daß die Polymerisationstemperatur keinen signifikaten Einfluß zu haben scheint, könnte die hohe Temperaturempfindlichkeit der mit dem Borat cokatalysierten Systeme sein. Eine Aktivitätssteigerungerung bei höherer Temperatur könnte durch eine Verringerung der aktiven Zentren ausgeglichen werden, so daß im mathematischen Modell keine Signifikanz nachgewiesen werden kann.

Für die beiden Zielfunktionen Schmelztemperatur und Molmasse kommt es zu einer erheblich besseren Übereinstimmung von Prognose und Experiment.

6.4.2.5 Schmelztemperatur

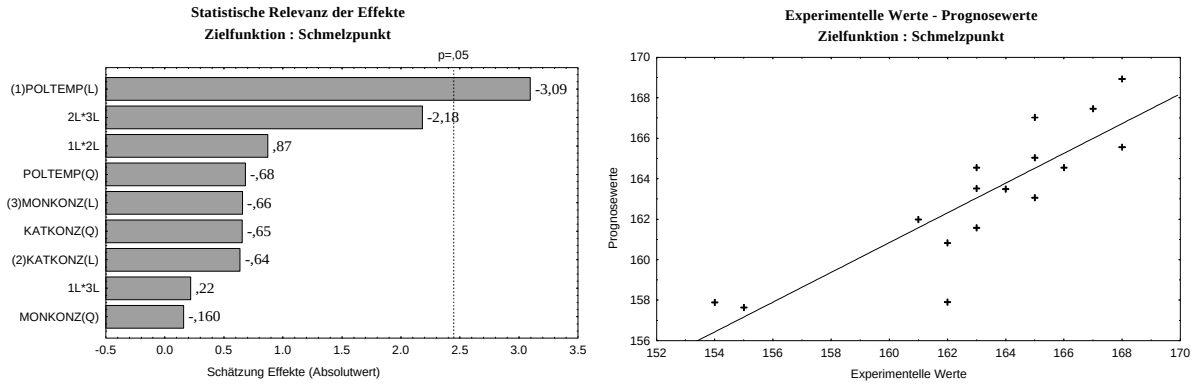


Abbildung 6-10 Einfluß der Effekte und Residuenvariabilität für die Zielfunktion :

<u>Schmelzpunkt</u>

Aus dem Plot der Effekte kann hier abgelesen werden, daß nur die Polymerisationstemperatur im Geltungsbereich des Versuchsplanes einen signifikanten Einfluß auf die Schmelztemperatur des resultierenden Polymers hat. Die Verteilung der experimentellen Werte schwankt auch für diese Zielfunktion, es lassen sich aber trotzdem einige Ergebnisse der Auswertung diskutieren.

Die Abbildung 6-11 zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes der Polypropene von der Katalysatorkonzentration und der Polymerisationstemperatur bei einer konstanten Monomerkonzentration von 2,1 mol/l (Z).

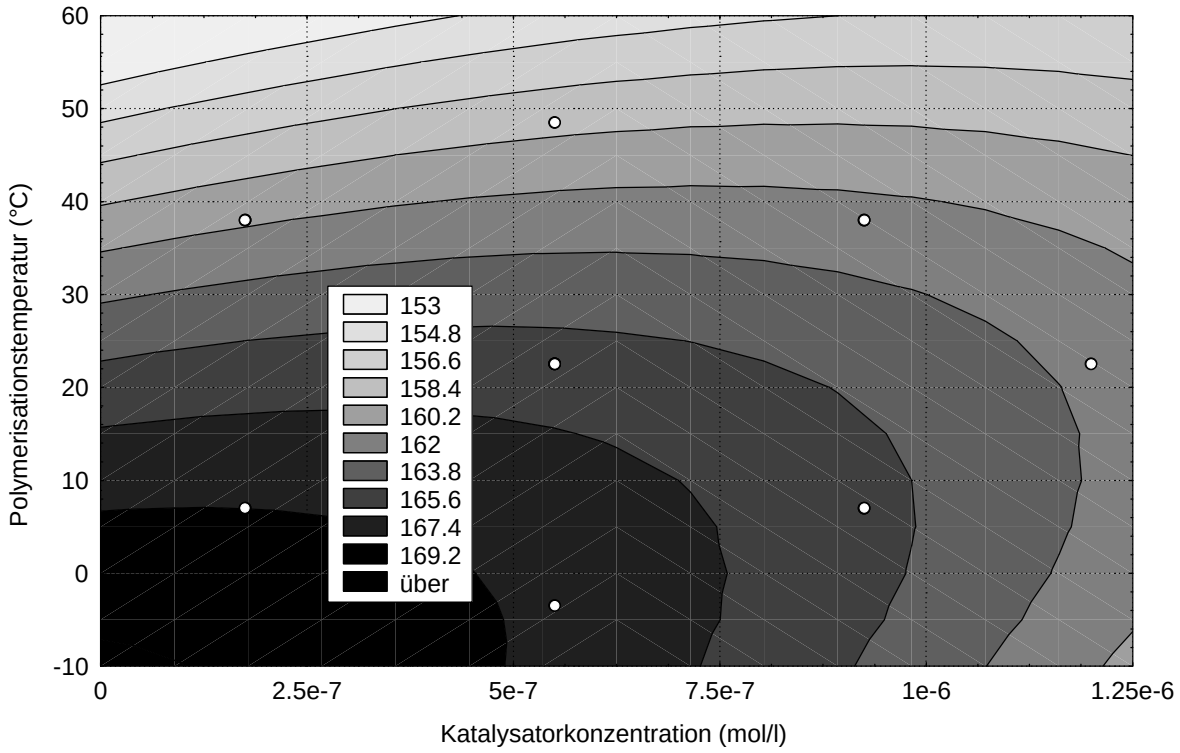


Abbildung 6-11 Konturlinienplot der Wirkungsfläche, Monomerkonz.: 2,1 mol/l

Zielfunktion : Schmelzpunkt

In diesem Diagramm sieht man, daß mit steigender Polymerisationstemperatur der Schmelzpunkt absinkt. Dieses Verhalten ist für die mit Metallocenen katalysierte α-Olefinpolymerisation zu erwarten, da es bei höherer Temperatur vermehrt zu Fehleinbauten kommt, die die Anordnung der einzelnen Polymerketten zueinander stören und damit den Schmelzpunkt absenken.
Erstaunlicherweise wird in diesem Konturlinienplot auch eine Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration vorhergesagt, was im ersten Augenblick der Aussage aus Abbildung 6-10, daß nur die Polymerisationstemperatur einen über das statistische Maß hinausgehenden Einfluß hat, widerspricht. Allerdings berechnet das Modell auch die statistischen Einflüße mit ein und zudem ist die Festlegung des p-Niveaus auf 0,05 ja willkürlich, wenn auch aus Erfahrungswerten resultierend.

Eine ähnliche Aussage läßt sich nach dem Konturlinienplot von Temperatur zu Monomerkonzentration bei einer konstanten Katalysatorkonzentration von $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/l treffen.

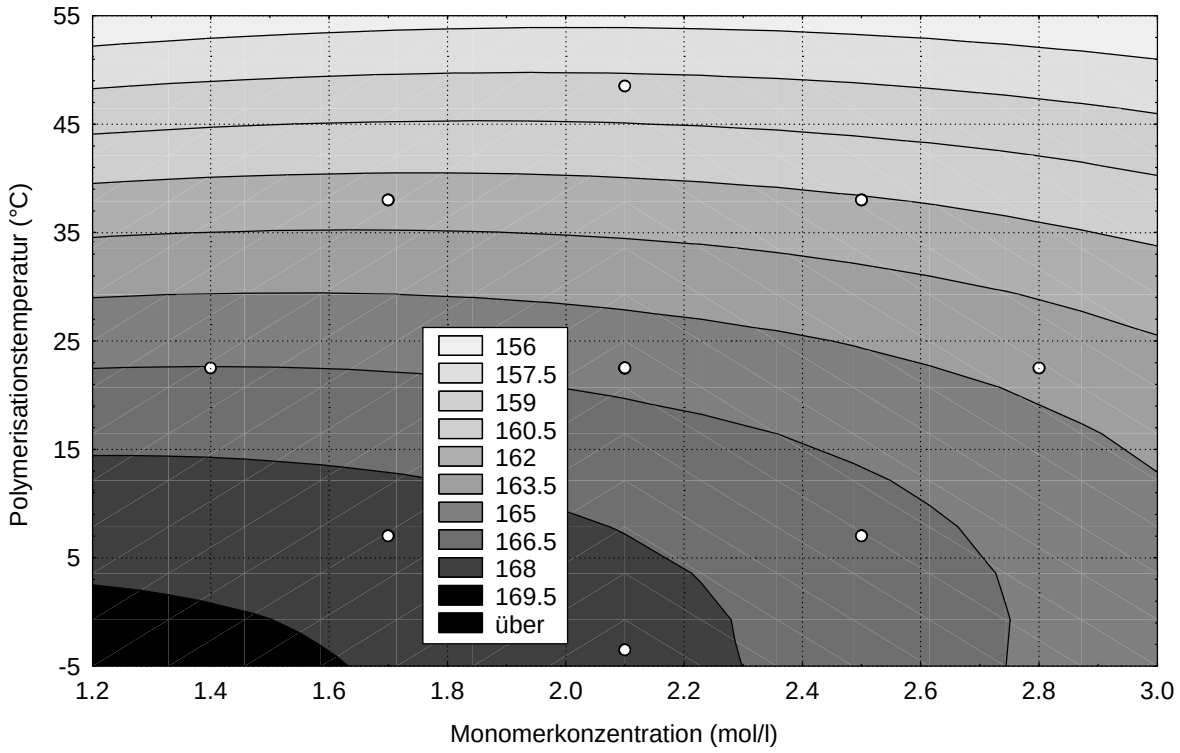


Abbildung 6-12 Konturlinienplot der Wirkungsfläche, Katalysatorkonz.: 5,5 · 10^{-7} mol/l, Zielfunktion : Schmelzpunkt

Deutlich wird die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Polymers von der Polymerisations-temperatur im gesamten Wertebereich des Designs, allerdings wirkt es auch hier, als hätte die Monomerkonzentration besonders bei niedrigen Polymerisationstempera-turen einen Einfluß.

Die Schmelzpunkte liegen zwischen 154 °C (bei hoher Polymerisationstemperatur) und 168 °C (bei niedriger Polymerisationstemperatur) und damit im gleichen Bereich, wie die von Polymeren, die mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurden.[36,105]

6.4.2.6 Molmasse

Die beste Übereinstimmung im Residuenplot erhält man für die Molmassen der Polymere, wie man in Abbildung 6-13 erkennen kann. Auch hier ist der einzige Effekt, der das p-Niveau von 0.05 überwindet, die Polymerisationstemperatur.

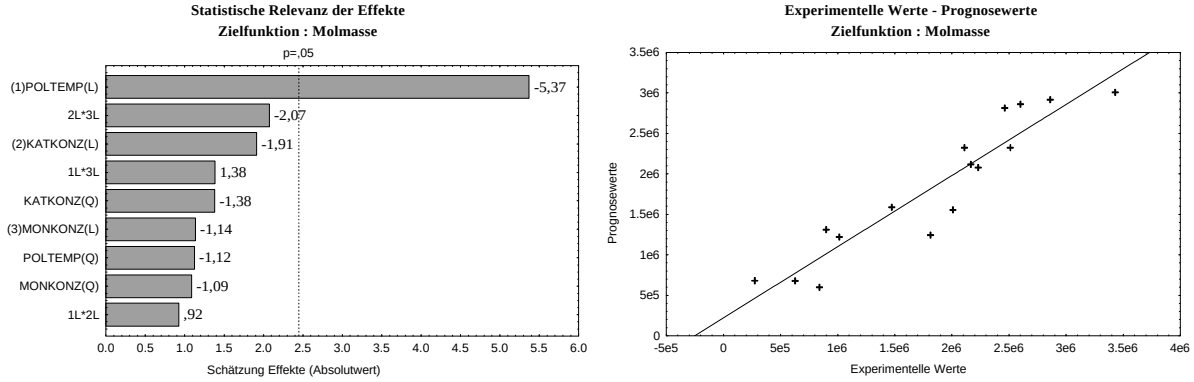


Abbildung 6-13 Einfluß der Effekte und Residuenvariabilität für die Zielfunktion :

Molmasse

Aus dem Residuenplot ist zu erkennen, daß die gemessenen Werte über den ganzen Bereich nahe an den prognostizierten Werten liegen, hier paßt das angewendete mathematische Modell sehr gut.
Generell liegen die viskosimetrischen Molmassen extrem hoch, es werden Werte von über vier Millionen g/mol gemessen.

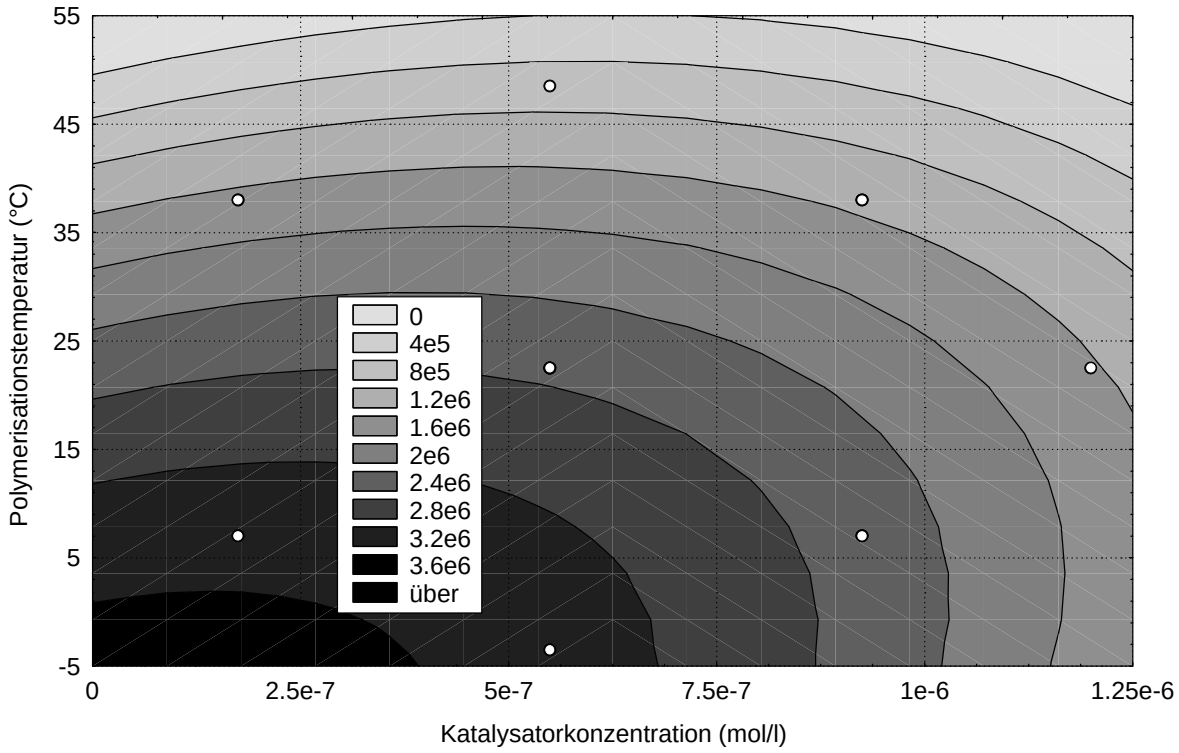


Abbildung 6-14 Konturlinienplot der Wirkungsfläche, Monomerkonz.: 2,1 mol/l
Zielfunktion : Molmasse

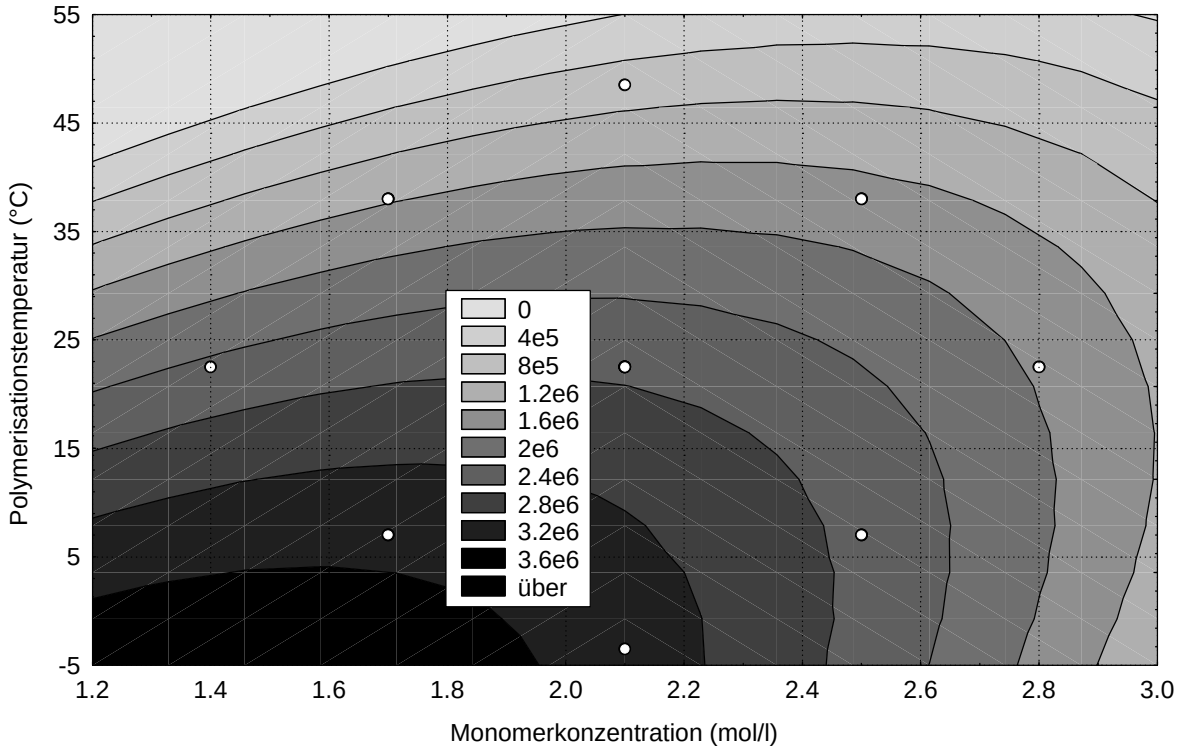


Abbildung 6-15 Konturlinienplot der Wirkungsfläche, Katalysatorkonz.: 5,5 · 10^{-7} mol/l,
Zielfunktion : Molmasse

Beide Konturlinienplots auf der vorherigen Seite belegen die Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationtemperatur. Diese Abhängigkeit ist auch schon für andere Systeme gefunden worden[97] und ist dadurch zu erklären, daß die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen relativ zur Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren Polymerisationstemperaturen erhöht und dadurch die mittlere Kettenlänge des Polymers vermindert wird. Abbruchreaktionen beinhalten hierbei sowohl Kettentransfer als auch wirkliche Kettenabbruchreaktionen.
Die Wachstumsschritte sind bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation generell mindestens 1.Ordnung hinsichtlich der Monomerkonzentration, während einige Abbruchreaktionen nicht von der Monomerkonzentration beeinflußt werden.
Daher sollte mit anwachsender Monomerkonzentration die Molmasse steigen. Aus Abbildung *6-14* läßt sich allerdings ein gegenteiliger Effekt ablesen.
Hier handelt es aber offenbar um statistische Schwankungen, wie auch bei der Schätzung der Effekte gefunden wird.
Es ist trotzdem bemerkenswert, daß die Monomerkonzentration im untersuchten Bereich keinen Einfluß zu haben scheint.

Das Gleiche gilt auch für die Katalysatorkonzentration, obwohl hier der vermeintliche Trend in die richtige Richtung weist, mit zunehmender Konzentration sinken die Molekulargewichte – eine allgemein anerkannte Beobachtung für die Metallocenkatalyse.[9]

6.5 Diskussion

6.5.1 *Aktivierungsverfahren*

Die Aufklärung der Struktur der katalytisch aktiven Spezies bei der α–Olefinpolymerisation mit Hilfe von Übergangsmetallen ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen.
Hierbei ist für die Katalyse mit Metallocenen allgemein anerkannt, daß es sich um eine kationische lewissaure $14e^-$- Spezies handelt, deren Effektivität bei der Polymerisation stark von der Beschaffenheit des Anions abhängt.
Aus den Ergebnissen des Kapitels 6.2 zeigt sich, daß unterschiedliche Aktivierungsmethoden der Precursorverbindungen zwar unterschiedliche Polymerisationsaktivitäten zur Folge haben, aber sowohl Schmelztemperatur als auch Isotaxie der resultierenden Polymere sehr ähnlich sind. Diese Beobachtung spricht dafür, daß bei allen Polymerisationen die gleichen Zentren katalytisch aktiv sind.

Die erheblich geringere Aktivität der mit TMA vorreagierten Verbindungen, die dann zusammen mit dem Borat eingesetzt werden, im Vergleich zu den MAO-cokatalysierten Polymerisationsreaktionen sind also ein Resultat der Quantität und nicht der Qualität der vorhandenen Katalysatorzentren. Bei der Vorreaktion mit TMA gelingt es trotz starkem Überschuß an Alkylierungsmittel nicht, alle Metallocenmoleküle in aktive Spezies umzuwandeln.
Dieses kann mehrere Gründe haben. So ist es beispielsweise möglich, daß sich Agglomerate aus mehreren Metallocenmolekülen bilden, die über das TMA miteinander verbunden sind und die keine Möglichkeit der Koordination bzw. der Insertion bieten.
Desweiteren wäre es möglich, daß die TMA-Moleküle miteinander reagieren und eine koordinierende Spezies bilden, die die freien Koordinationsstellen des Katalysators blockieren.

Interessanterweise haben die Polymere, die mit dem System NPICl/TMA/Borat als Cokatalysator hergestellt werden, eine höhere Molmasse als die entsprechenden, mit MAO produzierten, Kunststoffketten. Also ist das Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchsreaktionen bei der Katalyse mit Borat höher. Eine mögliche Begründung hierfür wäre, daß ein Alkylgruppenaustausch, der bei MAO möglich ist, bei der Boratverbindung nicht stattfindet. Zwar befindet sich sowohl TMA als auch TIBA zusammen mit dem Borat in der Polymerisationslösung, aber diese Verbindungen liegen im Vergleich zum MAO

höchstens als bimolekulare Spezies vor, so daß vielleicht auch hier eine Übertragung einer Alkylgruppe von Polymerkette auf Aluminiumalkylverbindung nur sehr beschränkt stattfinden kann.

Die sehr hohe Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol für die Polymerisation mit dem voralkylierten System NPICl/TMA/Borat zeigt, daß zusätzlich zu dem geschwindigkeits-bestimmenden Schritt bei der Polymerisation mit MAO (Aktivierungsernergie von 88 kJ/mol) noch weitere Arbeit entweder zur Koordination oder zur Insertion des Monomermoleküls aufgewendet werden muß. Diese könnte vielleicht zur Spaltung einiger der oben erwähnten Agglomerate mit MAO verwendet werden.

6.5.2 *Homopolymerisationen von Propen mit dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat*

Die Reduktion der bei der Polymerisation mit MAO erreichten Aktivität mit den vorreagierten Katalysatoren kann durch die Verwendung eines Metallocendialkyls, insbesondere der Dibenzylverbindung, vermieden werden.
Sowohl das System INDBz/Borat als auch PHIBz/Borat zeigen höhere Aktivitäten als bei der Verwendung der entsprechenden Metallocendichloride und MAO. Diese Erhöhung der Aktivität bei der Verwendung von Dibenzylverbindungen deckt sich mit den Ergebnissen von Wegner.[69]
Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß das MAO in der Lage ist, über die Sauerstoffatome an das Zirconocenzentrum – wenn sicherlich auch nur ganz schwach – zu koordinieren[43], während bei der Polymerisation mit Borat und TIBA diese Möglichkeit nicht gegeben ist. Dieses Zentrum ist so elektophil, daß sogar eine Fluorkoordination des Cokatalysators an das Zentrum über μ-F Brücken stattfindet.

Erwähnenswert ist sicher auch die Tatsache, daß für das System INDBz/Borat für das optimale Cokatalysator zu Katalysatorverhältnis ein Wert von 3-5 gefunden wird. Dieses auf den ersten Blick erstaunliche Ergebnis kann auch mehrere Erklärungsmöglichkeiten haben. So ist es möglich, daß die Abstraktionskraft des Tritylkations nicht ausreicht, um alle Metallocenzentren in die aktive Spezies zu überführen, daß für diese Reaktion also ein leichter Überschuß an Cokatalysator vonnöten ist.

Desweiteren könnte ein leichter Überschuß an perfluoriertem Borat eine Stabilisierung des aktiven Zentrums bewirken und eventuellen Deaktivierungsreaktionen entgegenwirken.

Weiterhin auffällig ist die hohe Temperaturempfindlichkeit der mit dem Borat aktivierten Zirconocene. Für die Polymerisation mit PHICl/MAO findet man für eine Polymerisationstemperatur von 60 °C zwar auch einen Einbruch in der Aktivität[90], allerdings ist für das entsprechende mit Borat cokatalysierte Metallocendibenzyl bei dieser Temperatur überhaupt keine Aktivität mehr erkennbar.
Für die voralkylierte Spezies ist ein Abweichen von der exponentiellen Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur schon bei 30 °C zu beobachten.
Diese Einbrüche sind sicherlich auch mit der extremen Lewisacidität der aktiven Spezies zu erklären, bei höheren Temperaturen kommt es also sehr schnell zu Deaktivierungsreaktionen, so z.B. auch zu bimetallischen Abbruchreaktionen.

Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, daß die Methode des Einsatzes eines dibenzylierten Zirconocens dem der Voralkylierung des entsprechenden Dichlorides mit TMA vorzuziehen ist, da das erstere System sowohl deutlich höhere Aktivitäten als auch eine höhere Temperaturstabilität aufweist.
Nichtsdestotrotz ist die Temperaturbeständigkeit auch der dibenzylierten Verbindungen bei weitem nicht ausreichend für eine industrielle Anwendung. Für diese müssen noch Mittel gefunden werden, trotz des fehlenden MAO das katalytisch aktive Zentrum zu stabilisieren.

7 Hauptteil : Copolymerisation von 1-Hexen und Propen

7.1 Einleitung

Ein weiterer beachtenswerter Vorteil der Metallocene als Katalysatoren in der Polymerisation von α-Olefinen ist ihr „single-site“- Charakter. Durch diese Einheitlichkeit der Katalysatorzentren werden Copolymerisationen mit einer Polydispersität von zwei ermöglicht.
Diese hervorragende Eigenschaft von Metallocenen machen sich einige Firmen zunutze. Die erste industrielle Anwendung dieser Katalysatoren beruhte auf der Produktion von LLDPE („linear low density polyethylene“)[106], das durch Copolymerisation von Ethen und geringen Mengen höherer α-Olefine hergestellt wird. Dieses kurzkettenverzweigte Material ist dem herkömlichen, über radikalische Hochdruckpolymerisation erhältlichen, langkettenverzweigten LDPE („low density polyethylene“) durch seine erheblich höhere Zugfestigkeit deutlich überlegen.[107]
Gegenüber heterogenen Katalysatorsystemen zeichnet das mit Metallocenen hergestellte Copolymer seine Einheitlichkeit aus, die vielen unterschiedlichen Katalysatorzentren bei der heterogenen Katalyse produzieren unterschiedlich lange Ketten mit variierendem Einbau von Comonomer.
Im von Union Carbide entwickelten UNIPOL-Prozeß kann in nur einem Reaktor durch Wahl der Reaktionsbedingungen ein breites Spektrum von Polymeren für unterschiedliche Applikationen hergestellt werden. So ist es möglich sowohl Polyethylen hoher Dichte (HDPE = high density polyethylene), Ethen / α-Olefin Copolymere, Propen / α-Olefin Copolymere als auch Polypropen zu produzieren.[108]
Eine weitere Entwicklung zur Herstellung von LLDPE ist der sogenannte „constrained geometry catalyst“ (CGC), ein dimethylsilylverbrückter Amidocyclopentadienylkomplex des Titans. Diese Art des Katalysators wurde als erstes von der DOW patentiert.[106,109]
Der große Vorteil der CGC liegt in ihrer im Vergleich zum Metallocen offenen Struktur und der damit verbundenen Möglichkeit des besseren Einbaus sterisch anspruchsvoller Olefine und der großen Temperaturbeständigkeit dieser Systeme. Durch die große chemische Homogenität der Produkte haben diese im Vergleich zu konventionellem LLDPE einen niedrigeren, schärferen Schmelzpunkt, höhere Transparenz und einen kleineren extrahierbaren Anteil.

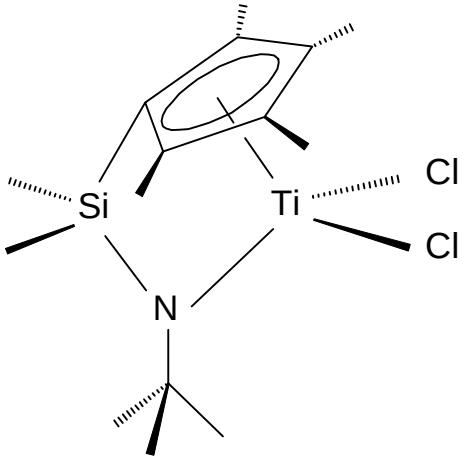


Abbildung 7-1 „Constrained Geometry Catalyst“

Die Copolymerisation von Propen mit höheren α-Olefinen ist auch möglich, allerdings wird bei diesen Reaktionen eine geringere Aktivität beobachtet.[110] Im Vergleich zum Ethen zeigen Copolymerisate von Propen und 1-Buten bei gleichem Schmelzpunkt eine höhere Steifigkeit sowie einen geringeren extrahierbaren Anteil, während die Produkte mit 1-Hexen einen hohen Schmelzpunkt bei hoher Transparenz aufweisen.[111]

Generell zeigen Copolymere von Propen mit 1-Hexen oder 1- Decen mit einem Comonomeranteil von 25-60 Gew.% im Polymer, die mit einem heterogenen Katalysator hergestellt werden, ein ähnliches Verhalten wie thermoplastische Elastomere und eine gute Verträglichkeit in Blends mit Polypropen.[112] Es werden Zugspannungs-Dehnungs-Kurven gemessen, die denen von chemisch vernetzten Elastomeren gleichen, allerdings sind die elastomeren Eigenschaften aufgrund des zu hohen kristallinen Anteils im Polymer nicht ausreichend.

Für die Polymerisation von Propen mit 1-Hexen untersuchte Soga Metallocenkatalysatoren unterschiedlicher Geometrie.[113] Er fand, daß der Einbau des Comonomers von der Stereospezifität des Katalysators abhängt, so bauen bei gleichem 1-Hexen Gehalt im Ansatz die Katalysatoren in der Reihe :

aspezifisch (unverbrückt) < isospezifisch {[En(THI)$_2$]ZrCl$_2$ / MAO} < syndiospezifisch {Me$_2$C(Cp)(Flu)ZrCl$_2$ / MAO}

1-Hexen in die Polymerkette ein.

Beim syndiospezifischen Zirconocen schirmt das Ligandensystem das katalytische Zentrum nicht so stark ab wie beim isospezifischen, daher ist der Einbau des sterisch anspruchsvolleren 1-Hexen erleichtert.
Sacchi[114] untersuchte den Einfluß des Al/Zr-Verhältnisses und des Lösungsmittels auf die Polymerisationseigenschaften bei der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen.

7.2 Theoretische Überlegungen zur Copolymerisation

Die mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften von Copolymeren werden nicht nur durch den absoluten Anteil des eingebauten Comonomers sondern auch sehr stark von seiner Verteilung in der Kette beeinflußt. Bei der Verwendung von nicht „single-site“ Katalysatoren spielt auch die Verteilung des Comonomers auf die unterschiedlichen Ketten eine Rolle. So produzieren heterogene Katalysatorsysteme z.B. LLDPE aus kürzeren Ketten mit höherem α-Olefingehalt und längeren Ketten mit geringem Anteil an Comonomer. Hieraus resultiert auch bei insgesamt relativ hohem Comonomeranteil im gesamten Polymer eine Restkristallinität, die durch die längeren Ketten erzeugt wird.[9,115]
Bei der Erzeugung chemisch einheitlicher Ketten mit Metallocenen erhält man bei einer statistischen Verteilung der beiden Monomere ein amorphes Produkt, während ein blockartiges Copolymer bei genügend langen Blocksequenzen noch Kristallinität aufweist.

Die Copolymerisation mit Metallocenkatalysatoren wird mit Hilfe von Modellen beschrieben, die für die radikalische Polymerisation entwickelt worden sind.[116]
Die Zusammensetzung des Copolymers hängt sowohl vom Molenbruch des Comonomers im Ansatz als auch von den relativen Geschwindigkeiten des Einbaus der beiden Monomere ab. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_0 geben ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Einbaus in der Homopolymerisation (k_{ii}) gegenüber derjenigen im Copolymerisationsschritt (k_{ij}) wieder. So ist r_i definiert als :

$$r_i = k_{ii} / k_{ij}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind von mehreren Faktoren abhängig, so wird der Einbau der beiden um die Insertion konkurierenden Monomere beeinflußt durch :

a) Struktur des Monomers (da die α–Olefinpolymerisation betrachtet wird, hauptsächlich sterische Einflüße)
b) Struktur des Ligandengerüstes des Metallocens

c) Der Art des Insertionsmechanismus‘ (s. Kapitel 3.2.1)
d) Von der letzten bzw. den letzten beiden (penultimativer Mechanismus) eingebauten Einheiten in der Polymerkette
e) Bei Metallocenen mit diastereotopen Koordinationsstellen von den unterschiedlichen Seiten A und B[117,118]

Aus der folgenden Tabelle kann man aus dem Produkt der Copolymerisationsparameter das Copolymerisationsverhalten abschätzen.

Tabelle 7-1 Unterschiedliche Copolymerisationen

Produkt der Copolymerisationsparameter $r_0 \cdot r_1$	**Bezeichnung der Copolymerisation**
0	Alternierend
< 1	Statistisch
1	Ideal
> 1	Blockbildend
∞	Blendbildend

Wenn man davon ausgeht, daß die Struktur der Polymerkette keinen Einfluß auf das Insertionsverhalten gegenüber den Monomeren 0 und 1 hat, erhält man eine Markov-Statistik 0. Ordnung.[119]
Für den Fall, daß die letzte eingebaute Monomereinheit einen Einfluß auf die Insertion ausübt, haben Mayo und Lewis ein Modell entwickelt, daß einer Markov-Statistik 1. Ordnung folgt.[120,116]
Das von diesen beiden Autoren entwickelte Schema sieht unter Vernachlässigung von Abbruch-, Übertragungs- und Startreaktionen wie folgt aus:

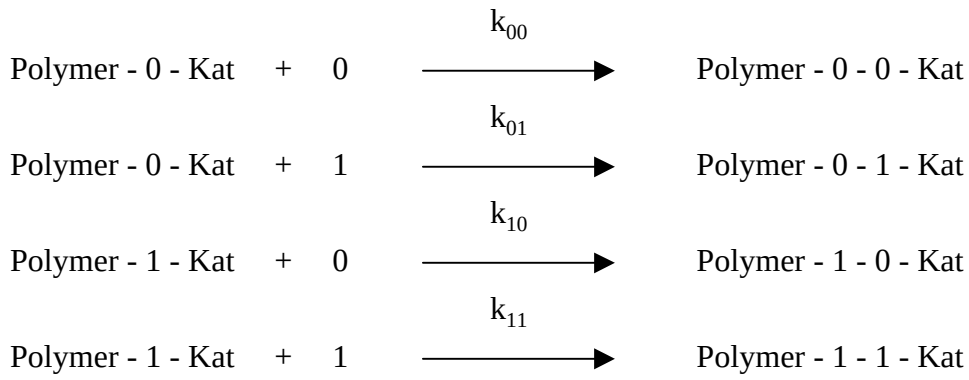


Abbildung 7-2 Modell zur Beschreibung des Einflusses der letzten eingebauten Einheit

Dieses Modell ist natürlich nur ein Spezialfall, so wurden weitere Modelle für Markov- Statistiken zweiter und höherer Ordnungen entwickelt. [121] Wünschenswert wäre es, ein universelles Copolymerisationsmodell für zwei diastereotope Katalysatorseiten zu entwickeln. Dieses ist Arndt-Rosenau trotz einer großen Anzahl zu berücksichtigender Parameter gelungen.[122] Aus diesem allgemeinen Modell lassen sich nun die einzelnen Spezialfälle berechnen, so gelingt es auch, Retentionsmechanismus, alternierenden Mechanismus und Isomerisierungsmechanismen für die Copolymerisation zu beschreiben.[122]

Für die mit den beiden Metallocenen PHICl und $[Me_2C(Cp)Flu)]ZrCl_2$ in Verbindung mit MAO hergestellten Ethen / α-Olefin Copolymere wurde die Mikrostruktur an Hand von Markov- Modellen analysiert. Es wurde gezeigt, daß die Mikrostruktur auch von der wachsenden Polymerkette beeinflußt wird, wobei die Autoren von zwei gleichartigen Koordinationsstellen ausgehen.[123,124,125]

7.3 ^{13}C-NMR Analytik der Propen / 1-Hexen Copolymere

Die Einbaurate des 1-Hexens wird durch Analyse der ^{13}C-NMR Spektren der Copolymere bestimmt. Die chemische Verschiebung der unterschiedlichen Kohlenstoffatome im isotaktischen Poly-1-hexens wurde von Asakura[126] zugeordnet.

Tabelle 7-2 Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome von isotaktischem Poly-1-hexen

Kohlenstoffatom	**Chemische Verschiebung δ [ppm]**
CH_2 (Hauptkette)	40,91
CH	33,09
α-CH_2	34,91
β-CH_2	28,86
γ-CH_2	23,20
CH_3	13,86

Im Copolymer erfahren die Kohlenstoffatome durch die veränderte chemische Umgebung eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld (0,3 – 0,8 ppm). Zusätzlich sieht man im Spektrum die beiden Peaks der Methyl- sowie der Methingruppe des isotaktischen Anteils an Polypropen.
Im Bereich von 40 –48 ppm kann man im Copolymer drei unterschiedliche Signalbereiche unterscheiden, diese kann man den vier Diaden PP, PH, HP, HH zuordnen mit P = Propeneinheit und H = 1-Hexeneinheit.
Die beiden gemischten Diaden lassen sich mittels ^{13}C-NMR Spektroskopie nicht unterscheiden, darum werden im Spekrum nur drei Signalbereiche beobachtet. (s.Abbildung 7-3) .
Soga[127] gelang die Zuordnung der Bereiche der chemischen Verschiebung zu den einzelnen Diaden :

PP = (45,76 - 47,50) ppm

PH/HP = (43,17 - 45,21) ppm

HH = (40,56 - 42,24) ppm

Mit Hilfe dieser Zuordnung läßt sich die Einbaurate des Comonomers mit den folgenden Formeln berechnen :

$[PP] = I_{PP} / (I_{PP} + I_{PH} + I_{HH})$, $[PH] = I_{PH} / (I_{PP} + I_{PH} + I_{HH})$, $[HH] = I_{HH} / (I_{PP} + I_{PH} + I_{HH})$,

$$[PP] + [PH] + [HH] = 1$$

Hierbei entspricht [XY] den relativen Diadenhäufigkeiten der entsprechenden Diade und I der Intensität des NMR-Signals der entsprechenden Diade im Spektrum.

Die Einbauraten X_P und X_H der beiden Monomere berechnen sich dann nach :

$$Xp = [PP] + 0{,}5 \cdot [PH] \quad \text{und} \quad X_H = [HH] + 0{,}5 \cdot [PH] \quad \text{mit} \quad X_P + X_H = 1.$$

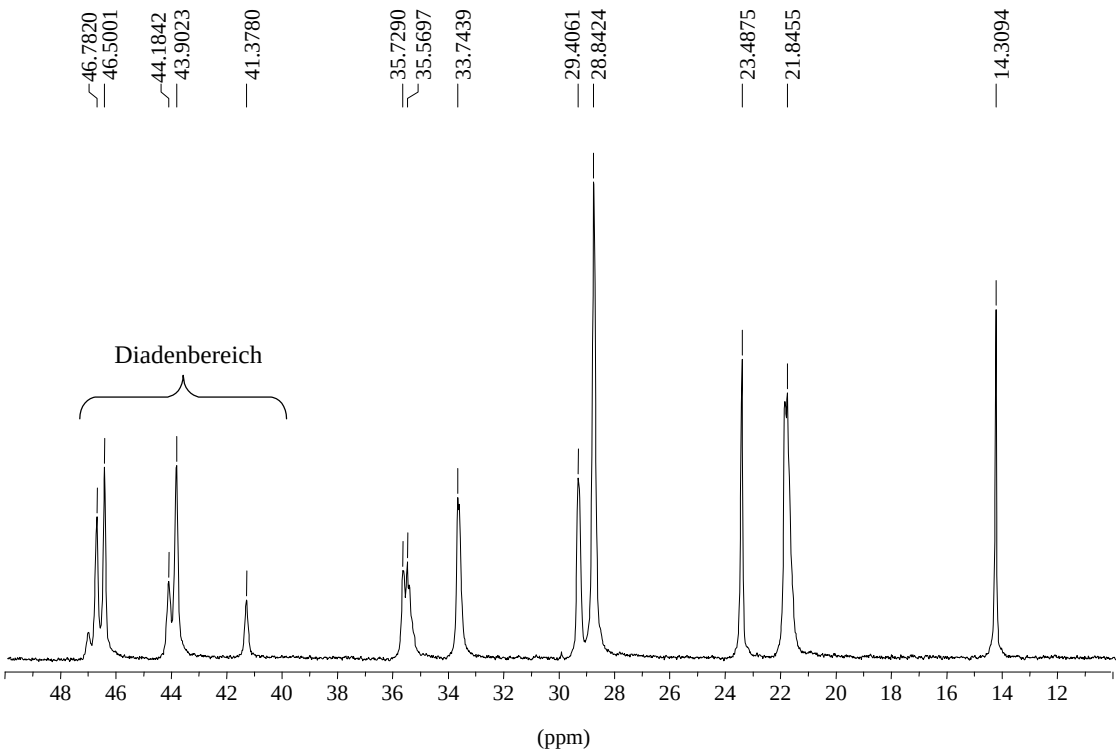


Abbildung 7-3 ^{13}C-NMR Spekrum eines Propen / 1-Hexen Copolymers mit X_H = 0,34

7.4 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Katalysatorsystemen NPICl/MAO und NPICl/TMA/Borat

Aus den schon im Kapitel 6.2.3 genannten Gründen werden die Copolymerisationen, die mit dem Borat als Cokatalysator durchgeführt werden, nach einer Voralkylierung des Metallocendichlorides mit 10 %iger toluolischer TMA-Lösung, gestartet. Die Voralkylierungsdauer beträgt hier zwischen 5 und 75 h, da in dieser Zeit die Polymerisationsaktivität einen relativ konstanten Wert aufweist (s. Tabelle 6-2).

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Copolymerisation mit diesem Katalysatorsystem und den beiden Cokatalysatoren aufgelistet.

Tabelle 7-3 Copolymerisationsergebnisse für

$[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$ /TMA/Borat

x_H	X_H	**Aktivität**[+] **[kg Polymer/(mol_{Zr}·h·mol/l_M)]**	**Mh [g / mol]**	**Tm [°C]**	**Tg [°C]**	**ΔH_m [J/g]**
0,00	0,00	3 800	1 302 000	166	-	96
0,05	0,03	57 500	400 000	124	-4	63
0,10	0,06	16 300	476 000	104	-6	35
0,30	0,16	11 475	133 000	48	-16	7
0,50	0,36	8 000	147 000	-	-20	-
0,70	0,62	1 381	93 000	-	-30	-
0,90	0,90	475	80 000	-	-38	-
1,00	1,00	383	71 000[128]	-	-45	-

Polymerisationsbedingungen : 200 ml Toluol, Gesamtmonomerkonz.: 1,0 mol/l,
Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-120 min,
Cokat./Kat. = 3, TIBA-Konz. : $1{,}75 \cdot 10^{-3}$, Voralkylierung Al/Zr : 350[88]
[+] *: für die voralkylierten Katalysatorsysteme wird die Gesamtmenge des eingesetzten Dichlorides zur Berechnung verwendet*

Tabelle 7-4 Copolymerisationsergebnisse für $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}NaphtylInd)_2]ZrCl_2$ /MAO

x_H	X_H	**Aktivität [kg Polymer/(mol_{Zr}·h·mol/l_M)]**	M_η **[g / mol]**	**Tm [°C]**	**Tg [°C]**	ΔH_m **[J/g]**
0,00	0,00	114 600	480 000	163	-	77
0,05	0,03	141 600	307 000	123	-2	50
0,10	0,05	6 000	601 000	109	-6	35
0,30	0,16	5 340	270 000	49	-13	3
0,50	0,34	1 344	168 000	-	-17	
0,70	0,54	740	97 000	-	-24	
0,90	0,85	471	64 000	-	-33	
1,00	1,00	275	50 000		-47	

Polymerisationsbedingungen : 200 ml Toluol, Gesamtmonomerkonz.: 1,0 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-120 min, 200 mg MAO

7.4.1 *Einbaurate und Bestimmung der Copolymerisationsparameter*

Der molare Anteil an Comonomer im Polymer (X_H) kann wie erwähnt aus den NMR-Spektren ermittelt werden, mit zunehmendem Anteil an 1-Hexen wachsen die beiden Diaden, die dieses Comonomer beinhalten.
Schon bei einem Einbau von 0,34 mol % Comonomer in das Polymer ist eine deutliche HH-Diade zu beobachten, der Einbau von zwei sterisch anspruchsvolleren Bausteinen hintereinander scheint also gegenüber dem Einbau des Propens nicht stark benachteiligt zu sein (s. Abbildung 7-4)

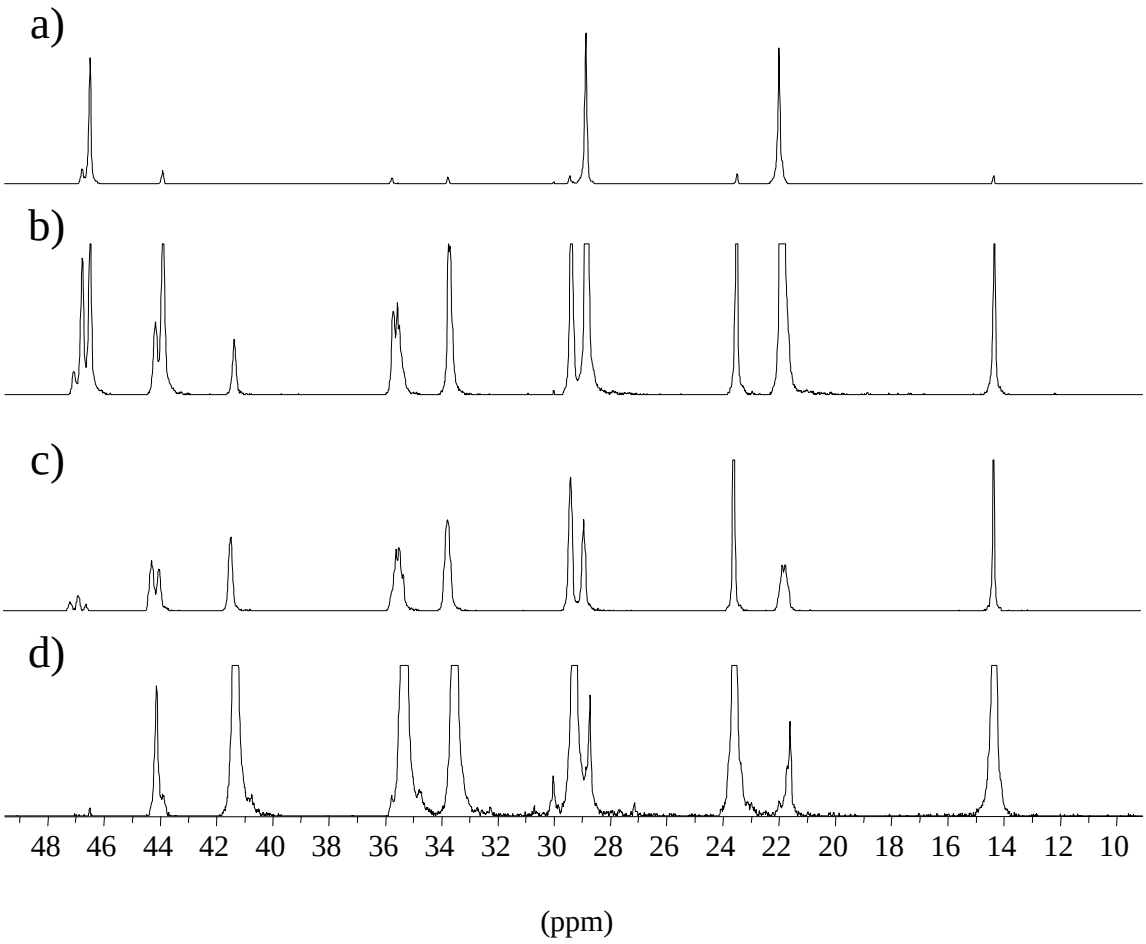


Abbildung 7-4 Gestaffelte Spektren mit unterschiedlicher Einbaurate von 1-Hexen im Polymer : a) $X_H = 0,03$ b) $X_H = 0,34$ c) $X_H = 0,62$ d) $X_H = 0,90$

Aus der Relation von Molenbruch des Comonomers im Ansatz zum Molenbruch des Comonomers im Polymer lassen sich mit Hilfe eines Computerprogrammes[122] die Copolymerisationsparamter auf Basis kleinster Fehlerquadrate für die beiden Polymerisationsreihen mit den unterschiedlichen Cokatalysatoren nach einer Markov 1-Statistik ermitteln. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 7-5 aufgeführt.

Tabelle 7-5 Copolymerisationparameter der Propen / 1-Hexen Copolymerisation für das NPICl/Cokatalysator

Cokatalysator	$\mathbf{r_P}$	$\mathbf{r_H}$	$\mathbf{r_P \cdot r_H}$
Borat	2,74	1,11	3,04
MAO	2,31	0,62	1,44

Die Werte für die Copolymerisation mit MAO als Cokatalysator zeigen, daß das aktive Zentrum das Propenmolekül bei der Insertion leicht bevorzugt. Sowohl nach einem 1-Hexenmolekül als auch nach einem Propenmolekül wird Propen vom Katalysator besser eingebaut. Das Produkt der beiden Copolymerisationsparameter liegt mit 1,44 im Grenzbereich einer idealen und einer blockbildenen Copolymerisation, allerdings werden die Polypropenblöcke nicht sonderlich ausgeprägt sein.
Für das Borat als Cokatalysator erhält man ein anderes Ergebnis, hier erzeugt die Copolymerisation mit einem Produkt der Copolymerisationsparameter von 3,04 wesentlich blockartigere Produkte als mit MAO als Cokatalysator. Bei diesem Katalysatorsystem ist auch r_H größer als 1, der Fall eines Einbaus eines Hexenmoleküls nach einer vorhergegangenen Insertion eines Hexenmoleküls also wahrscheinlicher.

Die Auftragung des molaren Anteils des Copolymers im Ansatz gegen den molaren Anteil im Polymer ergibt das Copolymerisationsdiagramm. Die darin enthaltenen Kurven folgen der Mayo-Lewis Gleichung und geben die jeweils beste Anpassung einer Markov 1-Statistik an die experimentellen Daten wieder.

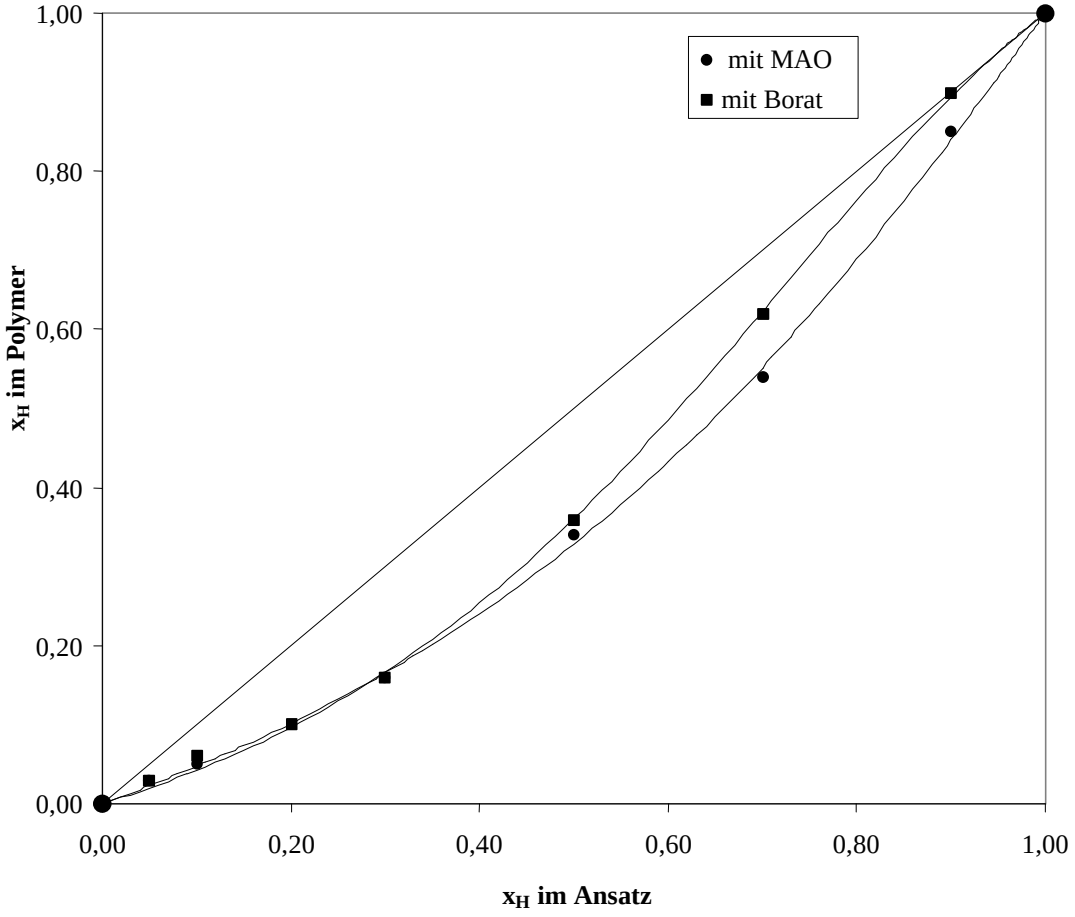


Abbildung 7-5 Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von 1-Hexen und Propen mit MAO und Borat als Cokatalysatoren

7.4.2 *Aktivitäten der Copolymerisation*

Zur Bestimmung der Polymerisationsaktivitäten bei der Copolymerisation gibt es mehrere Ansätze, da hier der Bestimmung der Aktivität über die Auswaage des Polymers einige Überlegungen vorangestellt werden müssen.

Die Bestimmung der Aktivitäten in der gleichen Art und Weise wie bei der Homopolymerisation, indem die Polymermenge auf die Metallocenkonzentration und Monomerkonzentration bezogen wird, ist insoweit schwierig, als daß die Polymere, die miteinander verglichen werden, alle eine unterschiedliche Struktur haben. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist der Vergleich der Aktivitätsgrößen aber dennoch sinnvoll, da dieser eine Aussage über die relati-

ven Reaktionsgeschwindigkeiten in bezug auf den Molenbruch des Comonomers im Ansatz gibt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Aktivität nur auf ein Monomer zu beziehen und gegen den Molenbruch dieses Monomers im Polymer zu referenzieren.[104]

In dieser Arbeit wird jedoch die erste Methode bevorzugt, da bei ihrer Anwendung die Tatsache, daß beide Monomere an der Reaktion teilnehmen, eher berücksichtigt wird.

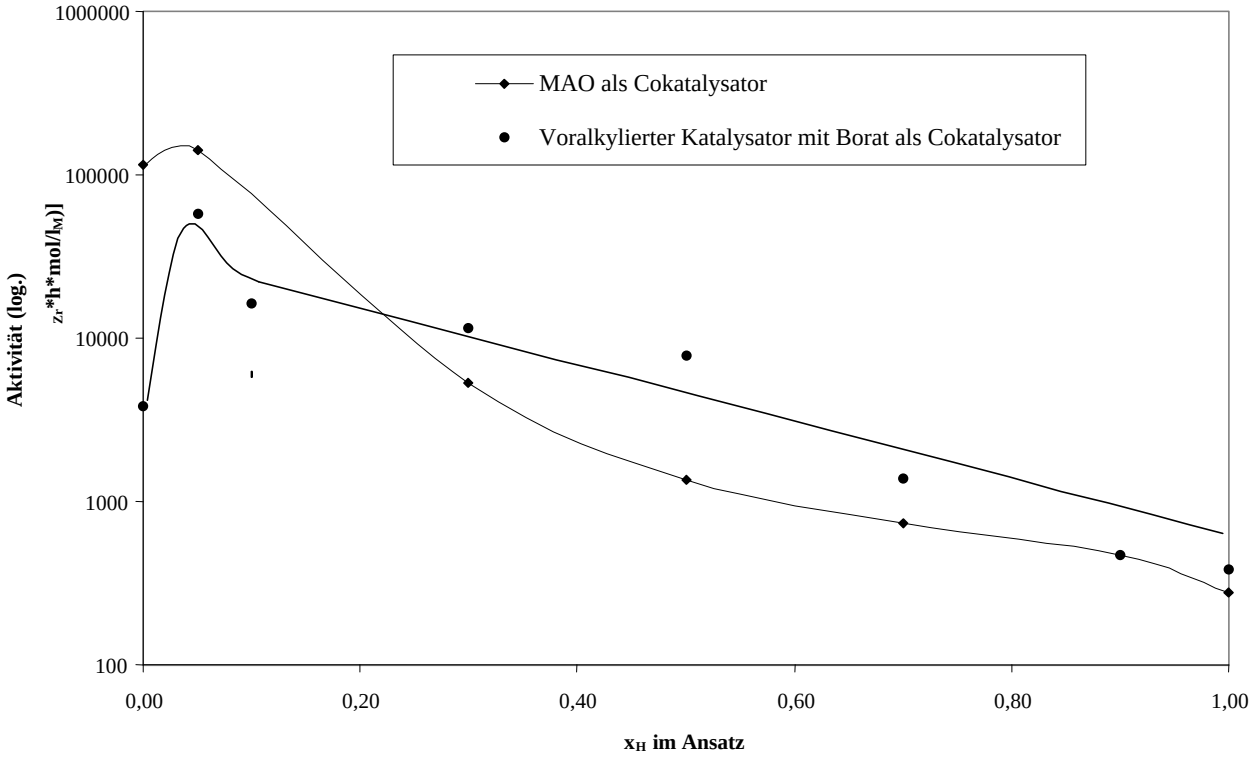


Abbildung 7-6 Polymerisationsaktivität von NPICl/Cokatalysator in Abhängigkeit vom Molenbruch 1-Hexen im Ansatz

Man kann bei beiden Cokatalysatoren einen Comonomereffekt sehen, der allerdings bei der Polymerisation mit der voralkylierten Spezies deutlich ausgeprägter ist (man beachte die logharitmische Auftragung der Aktivität). Dieser ist sicherlich damit zu erklären, daß die Kristallinität des Polymers durch die eingebauten „Fehlstellen“ verringert wird und es dadurch zu einer besseren Löslichkeit des Polymers kommt. Die Polymerisation wird hier also deutlich durch die Diffusion des Monomers durch das Polymer zum katalytischen Zentrums bestimmt; dieser Schritt ist für ein besser lösliches Polymer erheblich schneller, deshalb kommt es zu einer Aktivitätssteigerung bei geringen Molenbrüchen von 1-Hexen im Ansatz.

Allerdings fällt die Aktivität schon bei einem Wert von höchstens $x_H = 0,1$ für Polymerisationen mit beiden Cokatalysatoren wieder ab.
Für die Copolymerisation mit MAO fällt die Aktivtität bis zum Wert der Homopolymerisation des 1-Hexens um fast drei Größenordnungen.
Ausgehend vom Aktivitätswert, der für $x_H = 0,05$ für die Copolymerisation gemessen wird, fällt auch die Aktivität bei der Copolymerisation mit dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat um über zwei Größenordnungen auf den Wert der Aktivität der Homopolymerisation von 1-Hexen.

Diese Beobachtungen sind zu erwarten, da der Katalysatorpresursor NPICl für die Homopolymerisation von Propen in bezug auf die Aktivität optimiert worden ist, die größeren Hexenmoleküle erfahren eine sterische Wechselwirkung mit dem Ligandengerüst des Katalysators, was die Insertionsgeschwindigkeit vermindert.

7.4.3 *Molmassen*

Auch die Molmassen der Polymere werden durch den Einbau des Comonomers verringert, je mehr Comonomer im resultierenden Polymer eingebaut wird, desto geringer wird die Molmasse.
Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation mit zunehmender Menge an Comonomer abnimmt, wird damit auch das Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchsreaktionen, das die Größe der Molmasse bedingt, kleiner. Zusätzlich ist der untersuchte Katalysator auch für die Produktion von Polypropen mit einer hohen Molmasse maßgeschneidert worden, insofern wird der Einbau von 1-Hexenmolekülen sicher einen störenden und damit verringernden Einfluß auf die Molmasse haben.
Die sehr hohe Molmasse von über 1,3 Millionen g/mol für das Polypropen fällt für den Fall der Copolymerisation mit dem Borat als Cokatalysator kontinuierlich auf ein Zwanzigstel dieses Wertes für das Poly-1-hexen.
Bei der Copolymerisation mit MAO als Cokatalysator, bei dem das Propenhomopolymer eine bei weitem nicht so hohe Molmasse hat, ist dieser Einbruch nicht ganz so stark, allerdings fällt auch hier der Wert bis zum 1- Hexenhomopolymer auf ein Zehntel.
Für beide produzierte Poly-1-hexene werden ähnliche Molmassen gemessen.

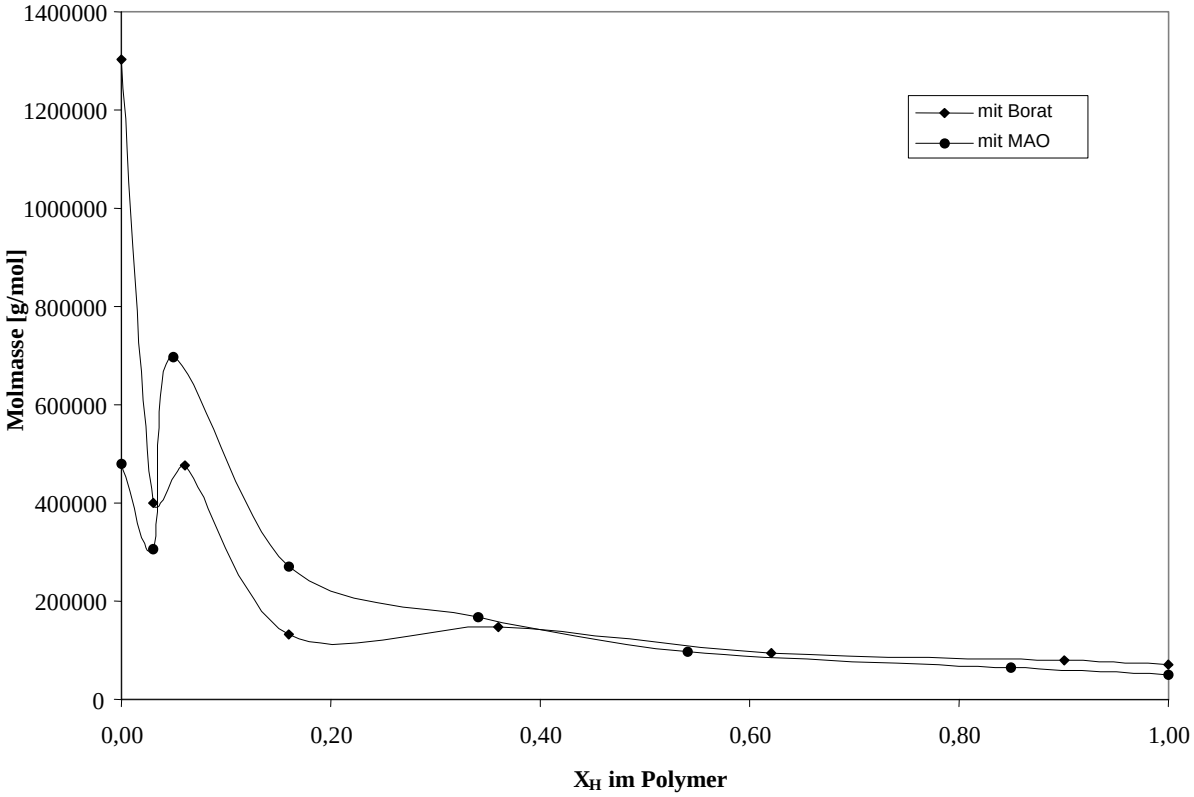


Abbildung 7-7 Molmassen der mit NPICl/Cokatalysator produzierten Polymere aufgetragen gegen den Molenbruch 1-Hexen im Polymer

Abbildung 7-7 zeigt die Molmasse der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit des 1-Hexengehaltes im Polymer.
Erstaunlich ist der Anstieg der Molmasse bei xH = 0,1, der für beide Cokatalysatoren zu beobachten ist.

7.4.4 *Schmelz- und Glasübergangstemperaturen*

Zwei sehr wichtige Eigenschaften eines Kunststoffes sind seine Schmelz- und seine Glasübergangstemperatur, da sie die technische Verarbeitbarkeit des Polymers definieren. Bei den hier untersuchten Polymeren mit hohen Molmassen hängt der Schmelzpunkt hauptsächlich von der Regelmäßigkeit des Einbaus der Monomereinheiten ab. Aus diesem Grunde ist der betrachtete Katalysator durch seine hohe Stereospezifität auch in der Lage, bei der Homopolymerisation von Propen Polymere mit sehr hohen Schmelzpunkten zu produzieren,

so daß eine „Störung“ durch 1-Hexenbausteine die Kristallbildung und damit den Schmelzpunkt absenken sollte.

Die Glasübergangstemperatur zeigt den Punkt an, bei dem die amorphen Kettensegmente eines Kunststoffes vom glasartigen, hartelastischen Zustand in einen gummielastischen Zustand übergehen. Zur Theorie der Glasübergangstemperatur gibt Zachmann einen guten Überblick.[129]

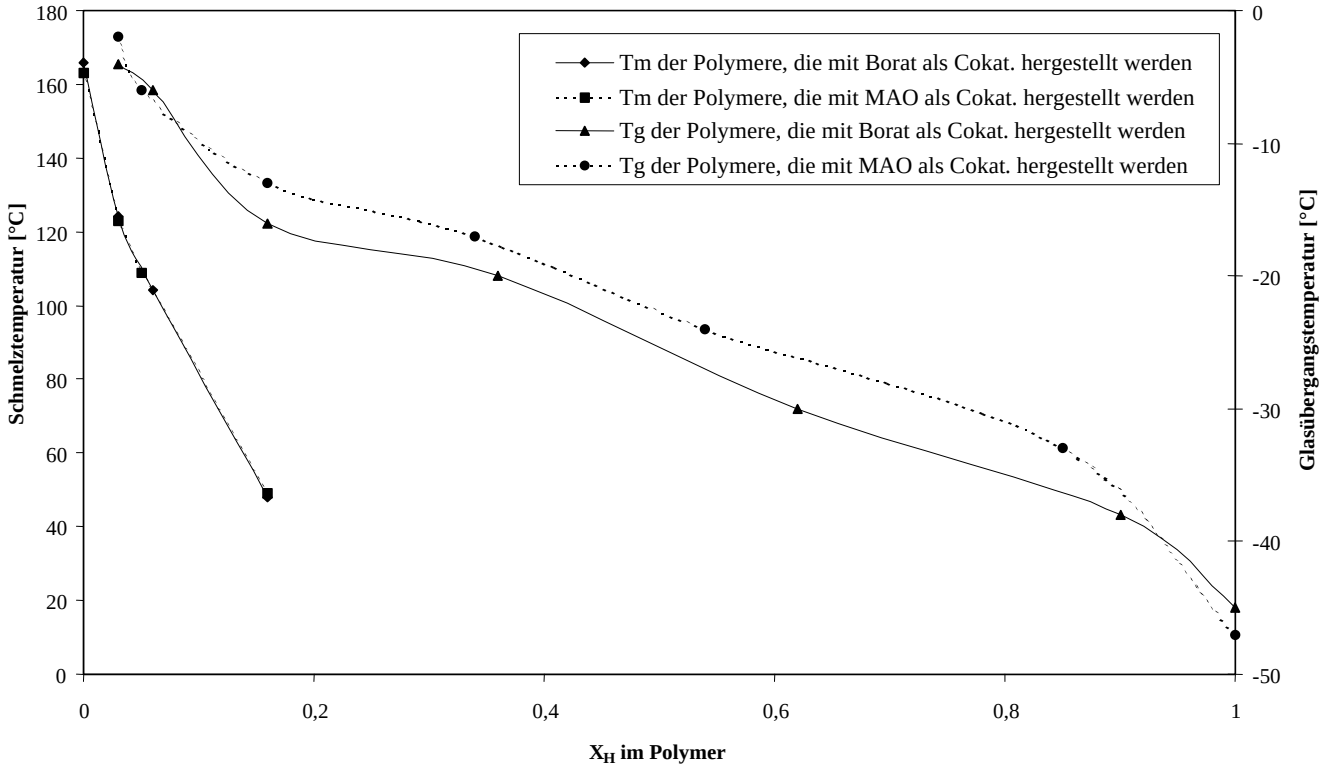


Abbildung 7-8 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen für mit NPICl/Cokatalysator hergestellte Polymere

Wie man in Abbildung 7-8 gut erkennen kann, hat die Art des Cokatalysators keinen Einfluß auf die thermischen Eigenschaften des Copolymers. Bis zu einem Einbau von $X_H = 0{,}16$ ist noch ein Schmelzpunkt detektierbar, allerdings erhält man durch diesen verhältnismäßig kleinen Einbau schon eine Absenkung des Schmelzpunktes um 115 °C. Sobald die Struktur des Propenhomopolymers gestört wird, ist ein Glasübergangspunkt detektierbar, er fällt sukzessive bis zum Wert des 1-Hexenhomopolymers ab. Dieses weist keinen Schmelzpunkt auf, obwohl es hochisotaktisch ist. Der Grund hierfür liegt in der Länge der Seitenkette,

die die Kristallisation der Hauptkette verhindert und für eine Seitenkettenkristallinisation zu kurz ist. Die hier gemessene Glasübergangstemperatur für das Poly-1-hexen von –47 °C stimmt mit den Literaturwerten (-36 °C – -50 °C) [130] gut überein.

7.5 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Katalysatorsystemen PHICl/MAO und PHIBz/Borat

In diesem Kapitel wird die Copolymerisation mit beiden Cokatalysatoren und den Metallocenen *rac*-[Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2$]ZrX_2, X = Cl, Bz untersucht und verglichen, wobei hier zur Polymerisation mit dem Borat die Dibenzylspezies PHIBz eingesetzt wird.
Neben den Untersuchungen hinsichtlich des Einbauverhaltens und der Polymerisationsaktivität der Katalysatorsysteme sowie der Molmassen und der thermischen Eigenschaften der Polymere, werden diese zusätzlich mit Hilfe von temperaturaufgelöster Röntgenstrahlung vermessen.

Tabelle 7-6 Copolymerisationsergebnisse für [Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2$]$ZrBz_2$/Borat

x_H	X_H	**Aktivität [kg Polymer/(mol_{Zr}·h·mol/l_M)]**	M_η **[g / mol]**	T_m **[°C]**	T_g **[°C]**	ΔH_m **[J/g]**
0,00	0,00	310 000	1 000 000	166	-	87
0,05	0,03	59 000	692 000	128	-	56
0,10	0,05	5 700	702 000	115	-	51
0,16	0,09	1 800	421 000	71	-18	6
0,30	0,20	1 300	252 000	-	-15	-
0,50	0,40	650	147 000	-	-23	-
0,64	0,59	300	145 000	-	-30	-
0,80	0,75	200	143 000	-	-35	-
1,00	1,00	254	101 000	-	-37	-

Polymerisationsbedingungen : 200 ml Toluol, Gesamtmonomerkonz.: 1,0 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-120 min, Cokat./Kat. = 3, TIBA-Konz. : $1{,}75 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7-7 Copolymerisationsergebnisse für $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]ZrCl_2$ /MAO

x_H	X_H	**Aktivität [kg Polymer/(mol_{Zr}·h·mol/l_M)]**	M_η **[g / mol]**	T_m **[°C]**	T_g **[°C]**	ΔH_m **[J/g]**
0,00	0,00	564 000	282 000	163	-	87
0,02	0,01	84 500	347 000	147	-	66
0,10	0,06	13 500	346 000	103	-6	31
0,20	0,12	4 900	235 000	71	-17	-
0,30	0,19	2 500	196 000	48	-18	-
0,50	0,34	900	391 000	-	-24	-
0,70	0,54	200	310 000	-	-29	-
0,90	0,86	120	385 000	-	-37	-
1,00	1,00	110	210 000	-	-40	-

Polymerisationsbedingungen : 200 ml Toluol, Gesamtmonomerkonz.: 1,0 mol/l, Temp. : 30 °C, Polymerisationsdauer : 15-120 min, 200 mg MAO

7.5.1 *Einbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter*

Auch für diese Katalysatorsysteme werden die Copolymerisationsparameter aus den Einbauraten nach einer Markov 1-Statistik berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-8 zusammengefaßt.

Tabelle 7-8 Copolymerisationparameter der Propen / 1-Hexen Copolymerisation für das $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2]X_2$/Cokatalysator

Cokatalysator	$\mathbf{r_P}$	$\mathbf{r_H}$	$\mathbf{r_P \cdot r_H}$
Borat	1,97	0,98	1,93
MAO	2,02	0,59	1,19

Beide Katalysatoren zeigen eine Bevorzugung des Einbaus von Propen gegenüber dem 1-Hexen, wobei diese bei der Verwendung von MAO als Cokatalysator deutlich ausgeprägter ist. Für diesen Cokatalysator ergibt sich aus dem Produkt der beiden Copolymerisationsparameter eine fast ideale Copolymerisation, während bei der Polymerisation mit dem Borat der Trend eher zu leichter Blockbildung im Polymer geht.

Der Vergleich der beiden Cokatalysatoren zeigt hier ein ähnliches Verhalten wie für den Katalysatorprecursor NPIBz, der in Kapitel 7.4 behandelt wird. Auch hier ist der Copolymerisationsparameter r_H für das MAO deutlich geringer als bei der Verwendung von Borat als Cokatalysator. Zudem zeigt auch hier die Copolymerisation mit dem Borat das höhere Produkt der beiden Copolymerisationsparameter und somit eher den Hang zur Blockbildung, wenn auch nicht so ausgeprägt wie das mit dem System NPICl/TMA/Borat der Fall ist.

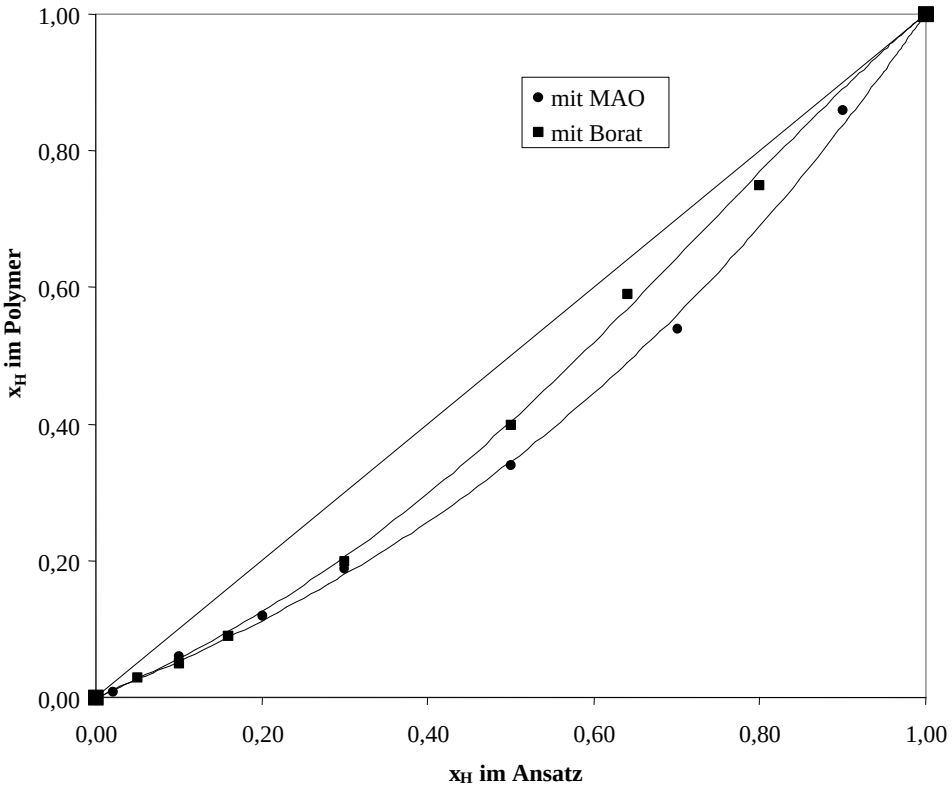


Abbildung 7-9 Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von 1-Hexen und Propen mit MAO und Borat als Cokatalysatoren

7.5.2 *Aktivitäten der Copolymerisation*

Für das phenylsubstituierte Bisindenylsystem ist für beide Cokatalysatoren kein Comonomereffekt zu erkennen. Beide katalytisch aktiven Systeme polymerisieren reines Propen am schnellsten, mit zunehmender 1-Hexenkonzentration im Ansatz fällt die Aktivität stetig ab. Generell liegen für die Bereiche mit sehr wenig Comonomer im Ansatz die Aktivitäten beim System PHICl/MAO höher, während im höheren mol % Bereich des 1-Hexens die Aktivitäten mit dem Borat als Cokatalysator leicht höher sind. Allerdings liegen die Aktivitäten über den ganzen Molenbruchbereich nicht weit auseinander.

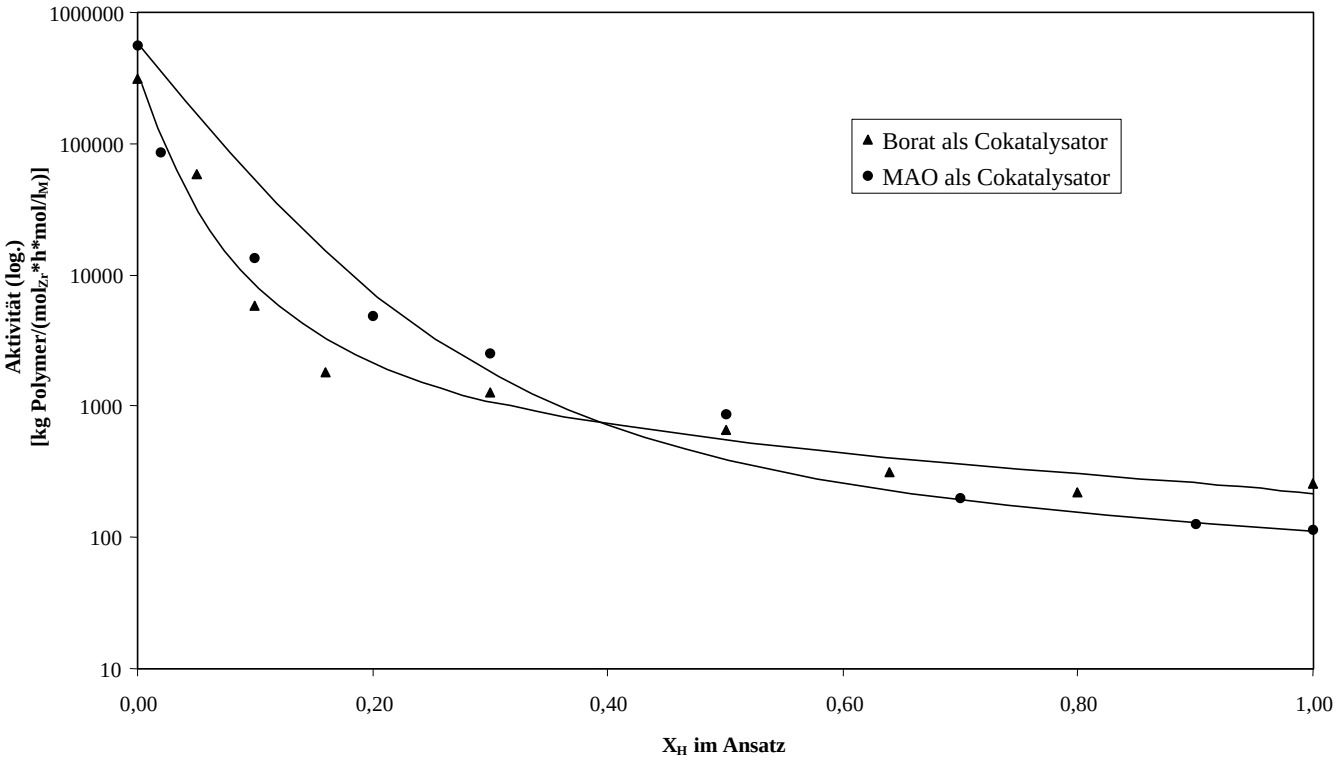


Abbildung 7-10 Polymerisationsaktivität von PHICl/MAO und PHIBz/Borat in Abhängigkeit vom Molenbruch 1-Hexen im Ansatz

Der Grund für den Rückgang der Polymerisationsaktivitäten ist der gleiche wie für das Katalysatorsystem NPICl/Cokatalysator (s. Kapitel 7.4.2), die Optimierung des Ligandengerüstes auf die Insertion von Propen.

7.5.3 *Molmassen*

Für diese Katalysatorsysteme findet man sehr unterschiedliche Ergebnisse für die Molmassen der resultierenden Polymere. Während für das System PHIBz/Borat ein ähnlicher Verlauf der Werte für die Molmasse zu beobachten ist, wie bei der in Kapitel 7.4.3 untersuchten naphtylsubstituierten Verbindung, wird für die Copolymerisate, die mit MAO produziert werden, ein ganz anderes Verhalten beobachtet.

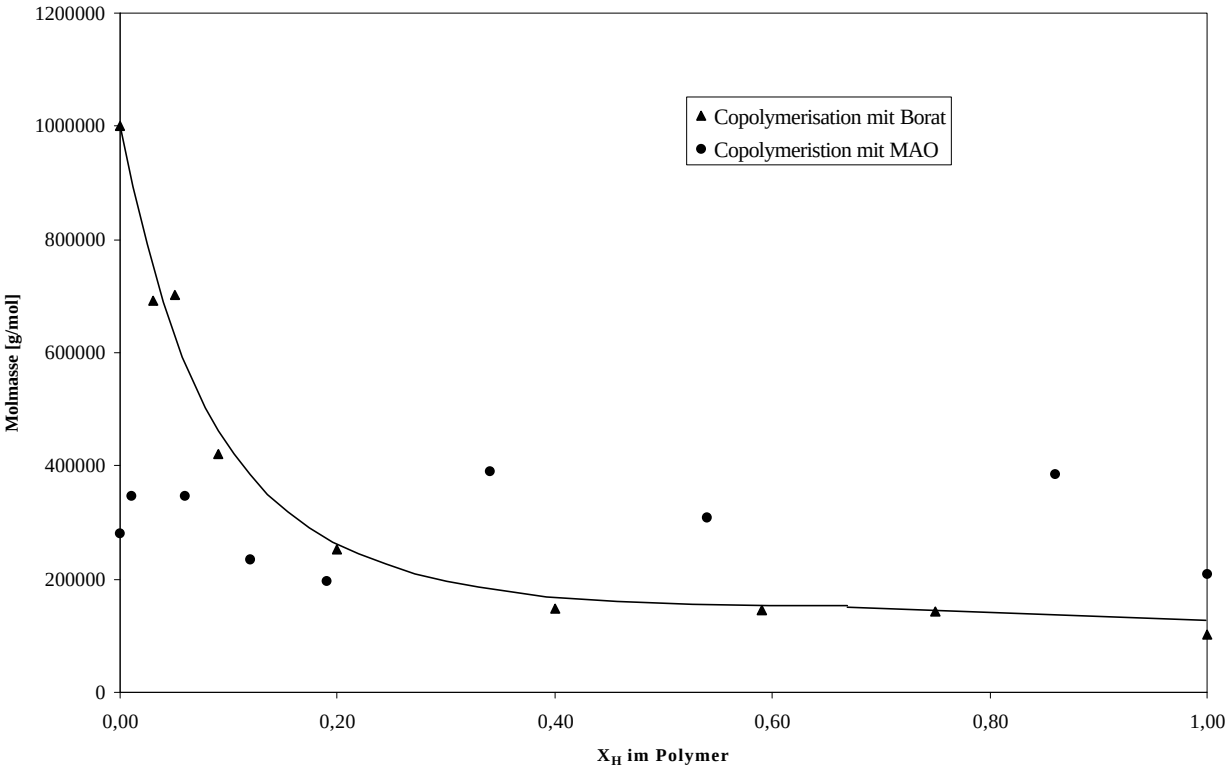


Abbildung 7-11 Molmassen der mit PHICl/MAO und PHIBz/Borat produzierten Polymere aufgetragen gegen den Molenbruch 1-Hexen im Polymer

Man sieht, daß die Molmassen der mit dem benzylierten Metallocen hergestellten Polymere kontinuierlich mit steigendem Molenbruch an 1-Hexen im Polymer abnehmen. Die Molmasse des Poly-1-hexens beträgt nur noch ein Zehntel des Wertes für das mit diesem System hergestellten Polypropens.

Bei der Copolymerisation mit MAO als Cokatalysator findet man keine Abhängigkeit der Molmasse von der Menge an Comonomer im Polymer. Die Molmasse des Propenhomopolymers ist deutlich geringer als die, des mit dem Borat produzierten Polypropens. Die Molmassen der Copolymere schwanken über den ganzen Molenbruchbereich zwischen 200 000 und 400 000 g/mol, ohne allerdings einen Trend erkennen zu lassen.

Dieses Verhalten kann nur dadurch erklärt werden, daß bei diesem System die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion ebenso wie die der Wachstumsreaktion, die ja wie in Kapitel 7.5.2 gezeigt, mit zunehmendem Comonomergehalt abnimmt, verlangsamt wird, so daß insgesamt die Molmasse davon nicht beeinflußt wird. Hier könnte ein Abbruchmechanismus vorliegen, der 1. Ordnung hinsichtlich der Monomerkonzentration verläuft.

7.5.4 *Schmelz- und Glasübergangstemperaturen*

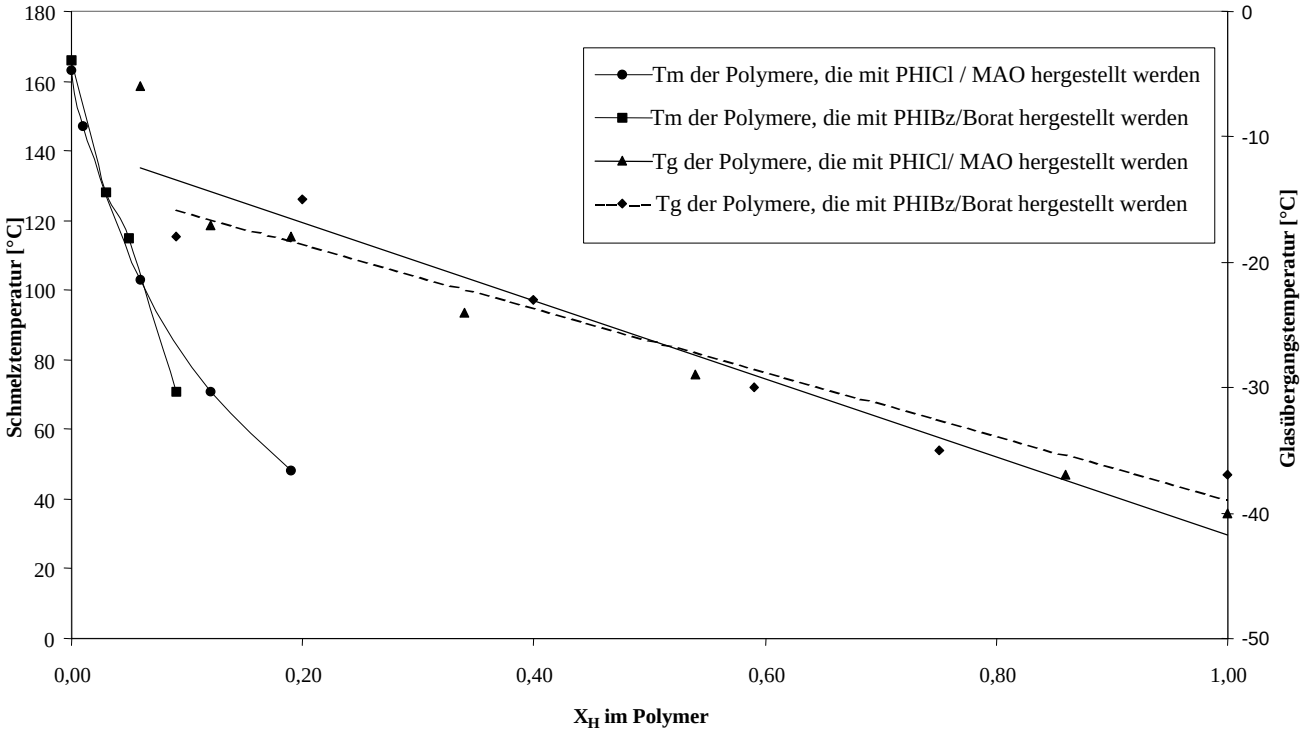


Abbildung 7-12 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen für mit PHICl/MAO und PHIBz/Borat hergestellte Polymere

Aus Abbildung 7-12 wird deutlich, daß auch für diesen Katalysatorprecuror die Art und Weise der Aktivierung keine große Rolle in bezug auf die thermischen Eigenschaften spielt. Es wird eine Absenkung des Schmelzpunktes mit zunehmendem Comonomeranteil im Polymer beobachtet, wobei dieses auch gleichzeitig mit einer Abnahme der Kristallinität einher geht. Ein Schmelzpunkt ist bis zu einem Einbau von ca. 0,2 mol % 1-Hexen im Polymer detektierbar und die Abnahme liegt für beide Cokatalysatoren im gleichen Bereich. Auch die Glasübergangstemperaturen nehmen bis zu der des Poly-1-hexens ab. Die Werte für die Polymerisate, die mit beiden Cokatalysatoren hergestellt werden, sind sehr ähnlich. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Copolymerisationen mit dem Katalysatorprecursor NPICl (s. Kapitel 7.4.4) sind die thermischen Eigenschaften vergleichbar, die Temperaturen liegen für die beiden in diesem Abschnitt untersuchten Copolymerisationsreihen etwas höher. Auch im Vergleich mit Propen/1-Hexen Copolymeren, die mit heterogenen Ziegler-Natta Katalysatorn hergestellt werden[131], sind die Werte der thermischen Eigenschaften vergleichbar.

Tabelle 7-9 Vergleich der Schmelzpunkte für unterschiedliche Katalysatorsysteme zur Propen / 1-Hexen Copolymerisation

X_H im Polymer	**Tm [°C] Borat**	**X_H im Polymer**	**Tm [°C] MAO**	**X_H im Polymer**[131]	**Tm [°C] Ziegler-Natta**[131]
0,01	144	0,01	147	0,01	149
0,04	128			0,03	123
0,05	115	0,06	103	0,05	114
0,09	71			0,01	88
		0,12	71		
		0,19	48		

7.6 Kristallisationsverhalten : Röntgenweitwinkelstreuung

Einige der Propen/1-Hexen Copolymere wurden im HASYLAB am DESY in Hamburg mit Hilfe zeit- und temperaturaufgelöster Röntgenweitwinkelstreuung untersucht.

Nach dem Erhitzen der Proben über den Schmelzpunkt der jeweiligen Polymere und schnellem Abkühlen auf unterschiedliche Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes kristallisieren die Copolymere und werden dabei durch Mesung der Röntgenweitwinkel-streuung verfolgt. Über die Fläche der kristallinen Reflexe im WAXS-Diagramm und die Zeit kann die Halbwertszeit der Kristallisation berechnet werden. Allerdings funktioniert dieses Verfahren nur, wenn diese Zeiten nicht kürzer als die Aquisitionszeiten der einzelnen Meßvorgänge sind. Bei den untersuchten Propen / 1-Hexen Copolymeren lagen die Halbwertszeiten deutlich unter 10 Sekunden, so daß eine genaue Bestimmung nicht möglich war.
Zusätzlich sollte die Auswirkung von geringen Mengen an 1-Hexen in der Polymerkette in Hinblick auf das Kristallisationsverhalten des Polymers studiert werden.

Es ist bekannt, daß hochisotaktisches Polypropen in der α-Modifikation kristallisiert, während Unregelmäßigkeiten im Polymer die Ausbildung der 3_1-Helix dieser Modifikation erschweren. Solche Störungen können z.B. Stereo- und Regiofehler[30] oder aber auch eine geringe Menge an Comonomer sein. Durch diese wird die Ausbildung der γ-Phase begünstigt. Diese γ-Modifikation des Polypropens liegt nicht mehr in der monoklinen Form der α-Form vor, sondern in einer triklinen Anordnung.[132]
Die gemessenen Spektren werden mit Referenzwerten aus der Literatur verglichen.[133,134] Tabelliert ist häufig der mittlere Schwerpunktabstand der Netzebenen d (Langperiode). Dieser hängt von den gemessenen Winkeln, die in 2Θ angegeben werden, nach dem Bragg'schen Gesetz über folgende Gleichung ab :

$$\mathbf{2d \sin\Theta = n\lambda}$$

Die Netzebenen selber werden durch die Miller'schen Indices beschrieben[135].
In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Hauptreflexe der Streukurven der Copolymere aufgeführt.

Tabelle 7-10 Hauptreflexe der Streukurven für isotaktisches Polypropen der a - Modifikation (Literaturwerte)

Miller Indices (hkl)	**d [Å]**	**2 Θ [°]**
110	6,26	14,1
040	5,23	16,9
130	4,77	18,6
111	4,20	21,1
131, 041	4,05	21,9
060	3,49	25,5

Tabelle 7-11 Hauptreflexe der Streukurven für isotakticshes Polypropen der g- Modifikation (Literaturwerte)

Miller Indices (hkl)	**d [Å]**	**2 Θ [°]**
100	6,37	14,0
0$\underline{1}$0	5,90	15,0
020	5,29	16,9
110	5,12	17,3
1$\underline{2}$0	4,41	20,1
030	3,52	25,3

Es werden zwei Copolymere, die mit dem System PHICl/MAO hergestellt, sowie vier Copolymere, die mit PHIBz/Borat produziert wurden, vermessen.

Tabelle 7-12 Hauptreflexe der Streukurven der Copolymere

Cokatalysator	X_H im Polymer	Gemessene 2 Θ Werte [°] direkt aus dem Reaktor	Gemessene 2 Θ Werte [°] nach Rekristallisation
MAO	0,01	13,4 ; 15,6 ; 17,1 ; 20,2 ; 23,5	13,4 ; 15,6 ; 17,3 ; 20,2 ; -
MAO	0,06	12,8 ; 15,4 ; 16,7 ; 19,8 ; -	12,8 ; 15,1 ; 16,6 ; 19,5 ; -
Borat	0,01	13,2 ; 15,6 ; 17,2 ; 20,1 ; 23,6	13,2 ; 15,5 ; 17,2 ; 20,1 ; 23,6
Borat	0,04	13,1 ; 15,6 ; 17,0 ; 20,2 ; -	13,4 ; 15,5 ; 17,0 ; 20,0 ; -
Borat	0,05	13,1 ; 15,6 ; 17,0 ; 20,1 ; -	12,8 ; 13,4 ; 15,5 ; 16,9 ; 19,9
Borat *	0,11	12,8 ; 13,9 ; 15,6 ; 20,9 ; -	12,7 ; 13,9 , 15,7 ; 20,9 ; -

* Die Reflexe dieses Copolymers waren schon sehr schwach und schwer auszuwerten.

Die Reflexe werden zweimal vermessen, am Polymer, so wie es aus dem Reaktor gewonnen wird, und dann noch ein weiteres Mal, nachdem es aufgeschmolzen und rekristallisiert worden ist. Wie man den Werten aus der Tabelle 7-12 entnehmen kann, handelt es sich bei den Modifikationen, in denen die Copolymere kristallisieren, um stabile Phasen, da für die zweite Messung keine Verschiebung der Reflexe beobachtet werden kann.

Es ist auffällig, daß der Reflex der α–Modifikation, der ohne Überlagerung bei 2Θ = 18,6 ° zu erkennen sein müßte, in keiner Streukurve enthalten ist. Dafür ist der Reflex bei 2Θ = 20,1 °, der für die γ-Phase charakteristisch, weil überlagerungsfrei, ist, in allen Streukurven zu finden. Also scheint das 1-Hexen schon bei einem Einabu von 1 % im Polymer die Ausbildung der α-Phase zu unterbinden; d.h., daß durchschnittlich mehr als 100 aufeinanderfolgende Propenmoleküle zur Ausbildung der 3_1-Helix nötig sind.

Bemerkenswert an den Ergebnissen der Streukurven ist zusätzlich noch, daß der Reflex, der laut Literatur bei 2Θ = 14,0 ° liegen soll, nicht beobachtet wird, man allerdings bei jedem Copolymer einen Reflex bei 2Θ = 12,8 ° - 13,4 ° findet. Es liegt hier also offensichtlich eine Verschiebung des Reflexes der 100-Ebene der γ-Phase vor, die mit zunehmendem Comonomergehalt in der Kette zu kleineren Winkeln hin zunimmt.

Pérez und Sacchi fanden für einen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysator, daß dieser trotz des Einbau von 1-Hexen von bis zu 6,6 % ein Propen / 1-Hexen Copolymer produziert, das nur in der α-Modifikation kristallisiert, wobei sie allerdings darauf hinweisen, das dieses Ergebnis eigentlich der allgemeinen Theorie wiederspricht.[131]

Für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere, die mit unterschiedlichen Cokatalysator hergestellt werden, zeigt sich kein Unterschied in der Lage der Reflexe. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Art des Cokatalysators die Morphologie des Polymers nicht beeinflußt.

Auch in den Streukurven kann man erkennen, daß die Kristallinität der Copolymere mit zunehmendem Comonomergehalt abnimmt, die Intensität der Reflexe verringert sich stark.

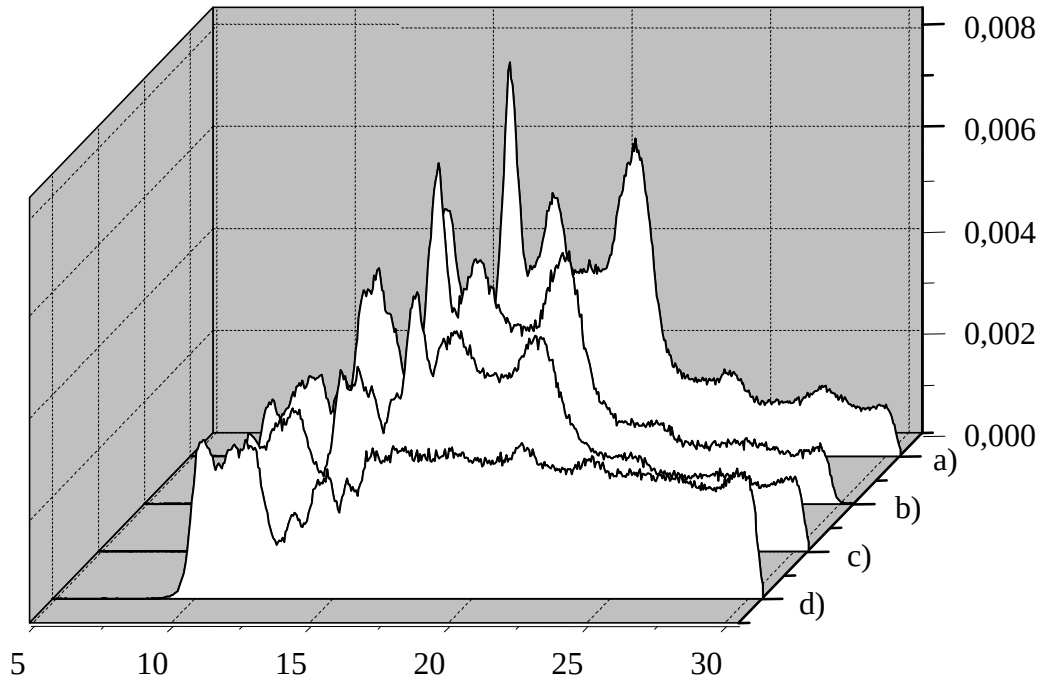


Abbildung 7-13 Streukurven von Propen / 1-Hexen Copolymeren mit unterschiedlichem X_H im Polymer : a) X_H = 0,01 b) X_H = 0,4 c) X_H = 0,5 d) X_H = 0,11; Katalysatorsystem : PHIBz/Borat

7.7 Diskussion

Generell ist festzustellen, daß die Copolymerisation von 1-Hexen und Propen sowohl mit MAO als auch mit Borat als Cokatalysator durchführbar ist.
Bei der Polymerisation mit dem Borat ist die Art der Aktivierung ausschlaggebend für die Aktivität bei hohen Propengehalten im Ansatz (s. Kapitel 6.5.1).
Bei beiden Katalysatoren wird ein leicht bevorzugter Einbau des Propens gegenüber dem Comonomer festgestellt, allerdings ist dieser bei weitem nicht so groß wie man nach dem Einbruch der Aktivitäten vermuten könnte.
Da die untersuchten Katalysatorsysteme auf die Polymerisation von Propen optimiert wurden, kommt es **nach** dem Einbau eines 1-Hexenmoleküls zu einer extremen Verlangsamung der nächsten Insertion.
Die Kurve der Einbauraten liegt aber nur leicht unter der Winkelhalbierenden im Copolymerisationsdiagramm. Dieses zeigt, daß der Einbau einer Hexeneinheit zwar etwas unwahrscheinlicher als die eines Propenbausteins ist, daß aber die Geschwindigkeit der Koordination und der Insertion beider Olefine sich nicht so stark voneinander unterscheiden kann.
Entscheidend für die Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Homopolymerisation von Propen ist also hier die sterische Beeinflußung der Polymerkette durch das größere Molekül, während der Koordinationsraum auch für das 1-Hexen groß genug erscheint.

Wie man für beide untersuchten Katalysatorsysteme erkennen kann, scheint bei einer Copolymerisation mit dem Borat als Cokatalysator nach einer 1-Hexeninsertion ein weiteres 1-Hexenmolekül leichter eingebaut zu werden. Dieses Beobachtung ist ein weiteres Indiz dafür, daß man eine „offenere“ Struktur bei dem durch das Borat aktivierte System vorliegen hat als bei der MAO-cokatalysierten Copolymerisation.
Es kann sein, daß durch eine schwache Koordination des MAO an das Zirkoniumzentrum der Einbau von zwei aufeinanderfolgenden 1-Hexeneinheiten in die Kette sterisch erschwert wird. Diese Behinderung wäre dann bei der Copolymerisation mit dem Borat nicht mehr gegeben, daher resultieren höhere r_H-Werte.

Generell ist aber gerade im Hinblick auf die Einflüsse der letzten eingebauten Monomerbausteine in die Kette eine weitere Untersuchung dieser Copolymerisationen anhand weiterführender Modelle für eine genauere Aussage vonnöten.
Vorraussetzung hierzu ist die Möglichkeit einer Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren mindestens auf Triadenlevel.

Trotzdem geben die über die Markov-1-Statistik berechneten Parameter sicherlich einen guten ersten Anhaltspunkt bezüglich des Verhaltens dieser Systeme in der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen, da dieses Modell die zuletzt eingebaute Monomereinheit mit berücksichtigt.

Für das System NPICl fimdet man einen Comonomereffekt für sehr kleine Einbauraten von 1-Hexen mit beiden Cokatalysatoren. Zudem zeigt sich in diesem Bereich auch ein Anstieg der Molmasse. Diese Beobachtung spricht dafür, daß die Monomereinheiten schneller zum aktiven Zentrum gelangen können, dabei steigt sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch das Verhältnis der Geschwindigkeit von Wachstums- zu Abbruchsschritten.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Katalysatorsysteme müssen alle Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden (Schlenk-Technik). Glasgeräte werden im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Inertgas gespült.

8.1.1 *Lösungsmittel*

Pentan und Hexan werden durch mehrtägiges Kochen in einer Umlaufdestille über Narium/ Kalium absolutiert. Das für Polymerisationen, Synthese und Katalysatorstammlösungen eingesetzte Toluol wird entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von 100 ml/min über zwei Säulen geleitet (7 · 100 cm): die eine enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11 und die andere Molsieb 4 Å.
$CDCl_3$ und CD_2Cl_2 als Lösungsmittel für ^{1}H-NMR Spektren werden über Calciumhydrid getrocknet und über Molsieb 4 Å aufbewahrt.

8.1.2 *Monomere*

Propen

Als Monomergas dient Propen der Firma Gerling, Holz & Co mit einem Reinheitsgrad von 99,5 %. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wird das Gas bei Raumtemperatur mit einem maximalen Volumenstrom von 10 l/min über zwei Säulen geleitet : die eine enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11 und die andere Molsieb 4 Å.

1-Hexen

1-Hexen wird von der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad von >96 % bezogen.
Die Trocknung erfolgt durch mehrtägiges Kochen über Natrium in einer Umlaufdestille.

1-Penten

Das 1-Penten stammt von der Firma Merck und hat eine Reinheit von > 95 %. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wird es entgast und mindestens 90 Stunden über Triethylaluminium (ca. 15 ml Et_3Al auf 1000 ml 1-Penten) gekocht und abschließend destilliert.

1-Buten

1-Buten wird von der Firma Merck in einer Reinheit von 96 % bezogen und direkt aus der Druckgasflasche eingesetzt.

8.1.3 *Katalysatorkomponenten*

8.1.3.1 Methylaluminoxan

Als Cokatalysator wird MAO der Firma Witco verwendet, das in einer 10 %-igen toluolischen Lösung geliefert wird. Diese Lösung wird über eine D4-Fritte abgesaugt und das Toluol zusammen mit vorhandenem Trimethylaluminium im Ölpumpenvakuum kondensiert.
Das MAO wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Es werden toluolische Lösungen mit der Konzentration 200 g/l angesetzt und diese im Gefrierschrank aufbewahrt und in spätestens drei Wochen aufgebraucht. Das ist nötig, da die Lösungen des Methylaluminoxans zur Selbstkondensation und Alterung neigen und mit der Zeit ihre Polymerisationaktivität verlieren[136,137,138].
Die Eigenschaften des MAO sind folgende :

Tabelle 8-1 Eigenschaften des verwendeten Cokatalysators MAO

Me/Al	M(MAO)/[g/mol]	mmol Al / gMAO
1,69	800	19.09

8.1.3.2 Trimethylmethan[tetrakis(pentafluorophenyl)borat]

Dieser Cokatalysator wurde von T. Wegner synthetisiert.[69]

8.1.3.3 Metallocene

Die Metallocene *rac*- Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdibenzyl und r*ac*- Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdibenzyl wurden nach Vorschrift synthetisiert[69].

Die folgenden Metallocene wurden dankenswerterweise zur Verfügung gestellt :

meso-Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid und *rac*- Dimethylsilylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden von S. Dessenne, AK Kaminsky synthetisiert und aus den *rac/meso*-Gemischen isoliert. Die *rac*-Form lag hierbei zu > 99,5 rein vor und die *meso*-Form in einem Verhältnis von 98 : 2.

rac- Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid und *rac*- Dimethyl-silylbis(2-methyl-4, 5-benzoylindenyl)zirkoniumdichlorid wurden dem Arbeitskreis von der ehemaligen Hoechst AG, Frankfurt überlassen.

rac- Dimethylsilylbis(2-methyl-4-naphtylindenyl)zirkoniumdichlorid wurde vom AK Prof. Weickert, Universität Gronnigen, Niederlande erhalten.

8.1.4 *Gefahrstoffe*

Chemikalien	Gef. Symbol	R-Satz	S-Satz
Aceton	F	11	9-16-23-33
1-Buten	F^+	12	9-16-33
Butyllithium (in Hexan)	F, C	11-15-17-34-48/20	16-26-36/37/38-43.11-45
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.12
Chloroform-d_1	Xn	47-20/22/38/40/48	43-36/37

Dekalin	Xn	20	24/25
2,6-Di-^{tert}butylkresol	Xn	20/21/22-38	36/37
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Diethylether	F	12-19	9-16-28-33
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-33
Hexachlorbutadien	T	21-25-40	36/37/29-45
Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25/-29-51
1-Hexen	F	11	9-16-23-29-33
Kalium^{tert}butanolat	F, C	11-14-22-35	8-16-26-36/37/39-43.3-45
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Na/K-Legierung	C, F	14-15-34	5-8-43
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
iso-Propanol	F	11	7-16
Pentan	F	11	9-16-29-33
1-Penten	F^+	12	9-16-33
Propen	F+	12	9-16-33
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Toluol	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	20/21/22/36/37-38	44-26-28-36/37/39
Tetrachlorethan-d_2	T, N	26/27-40-51/53	38-45-61
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
TMA	F^+, C	23/24/25-34-14/15	16-45-26-36/37/39

8.1.5 *Entsorgung*

Die Entsorgung der gefährlichen Arbeitsstoffe geschieht unter Berücksichtigung der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, dem Gefahrenpotential der Chemikalien und der fachgemäßen Entsorgung werden dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung[139] und den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen.
Alkalimetalle, Lösungen von Organometallverbindungen, Methylaluminoxan und Aluminiumalkylverbindungen werden mit einem hochsiedenden Lösungsmittel überschichtet, unter Inertgas vorsichtig mit *iso*-Propanol unter Rühren zur Reaktion gebracht, anschließend mit Ethanol und zum Abschluß mit 10 %-iger HCl-Lösung versetzt. Organische und wäßrige Phase werden getrennt und entsprechend entsorgt.
Lösungsmittel werden in organisch halogenfrei und organisch halogenhaltig, wäßrig sauer und wäßrig schwermetallhaltig getrennt und in den vorgesehenen und entsprechend gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugeführt.
Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel (Filterrückstände, Glasabfälle etc.) werden nach dem Trocknen und ggf. Reinigung in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

8.2 Synthesen

8.2.1 *Synthese des Kaliumbenzylids*

In einem Dreihalskolben werden 18,5 g (0,16 mol) Kalium*tertiär*butanol in 200 ml Toluol suspendiert. Bei Raumtemperatur werden kontinuierlich über eine Stunde 100 ml einer 1,6 molaren Butyllithiumlösung in Hexan (0,16 mol BuLi) dazugetropft.
Ein roter Feststoff bildet sich und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt.
Dann wird der Feststoff abfiltriert, mit zwei mal 100 ml trockenem Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum 18 h getrocknet. Von dem orangeroten Reaktionsprodukt werden 11,38 g (0,088 mol) (55 %) erhalten.
Da eine NMR-Charakterisierung aufgrund der hohen Reaktivität des Produktes mit den NMR-Lösungsmitteln nicht möglich war, wird es direkt zur Synthese eingesetzt.

8.2.2 *Synthese der benzylierten Katalysatorkomponenten*

Dimethylsilylbis(indenyl)zirkonumdibenzyl

252 mg (0,56 mmol) Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid und 228,9 mg (1,76 mmol) Kaliumbenzylid werden in 24 ml trockenem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur
4 h gerührt. Die resultierende Suspension wird filtriert und vom Filtrat das Toluol unter Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Ein orange-roter Niederschlag bleibt zurück, der in 7 ml Toluol wieder gelöst wird. Die Substanz rekristallisiert durch sukzessive Zugabe von 20 ml Pentan .
Der Niederschlag wird abfiltriert und 48 h unter Ölpumpenvakuum getrocknet.
Es ergibt sich eine Ausbeute von 78,4 mg (0,14 mmol) (25 %) des gewünschten Produkts.

^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$) : 7,06 – 7,47 (m, 12 H), 6,86 (d, 2H), 6,66 (d, 4H), 5,88 (d, 2H) 5,61 (d, 2H), 0,90 (s, 6H), 0,58 (d, 2H), -0,51 (d, 2H)

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdibenzyl

294,4 mg (0,47 mmol) Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenyl)zirkoniumdichlorid und 154,4 mg (1,19 mmol) Kaliumbenzylid werden in 50 ml trockenem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Die resultierende Suspension wird filtriert, das Toluol abgezogen und der bräunlich-rote Feststoff unter Ölpumpenvakuum getrocknet.
Der Feststoff wird in 30 ml teilweise wieder gelöst und erneut filtriert. Bei Zugabe von 30 ml Pentan zum Filtrat fällt ein brauner Feststoff aus.
Der Niederschlag wird abfiltriert und 48 h unter Ölpumpenvakuum getrocknet.
Es ergibt sich eine Ausbeute von 104,3 mg (0,14 mmol) (30 %) des gewünschten Produkts.

^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$) : 7,03 – 7,61 (m, 16 H), 6,51-6,60 (m, 6H), 6,2 (d, 2H), 6,13 (d, 2H), 5,90 (s, 2H), 2,07 (s, 6H), 1,15 (s, 6H), 0,75 (d, 2H), 0,64 (d, 2H)

8.3 Polymerisationen

8.3.1 *Reaktoren*

Glasrührreaktoren

Die Polymerisationen des flüssigen 1-Pentens erfolgt in Glasrührreaktoren, die in der institutseigenen Glasbläserwerkstett hergestellt werden.
Diese Reaktoren haben einen Thermostatisiermantel, einen Einlaß für ein Thermometer, einen Anschluß zur Vakuum-/Argon-Anlage und einen Einlaß zur Beschickung des Reaktors. Die Reaktoren haben ein Innenvolumen von 200 ml und die Vermischung des Inhaltes wird durch einen Magnetrührer gewährleistet.
Die Reaktoren werden mit Hilfe eines Thermostaten der Firma Haake Typ F 423 isotherm betrieben. Die Fehlerschwankung beträgt höchstens ±1 °C.

Glasautoklaven

Die 1-Butenhomopolymerisationen werden diskontinuierlich, die Propenhomo- bzw Propen / 1-Hexen Copolymerisationen halbkontinuierlich in einem Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt (Batch-Verfahren).
Der temperierbare Reaktor besteht aus Borsilikatglas und erlaubt Arbeiten bei Drücken von bis zu 6 bar. Er wird durch eine Stahlhalterung gasdicht an den Reaktordeckel angeschraubt. Gefäßmantel und -deckel werden mit einem Thermostaten der Firma Haake (s.o.) mit einer Schwankung von ± 1 °C bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Zur Durchmischung dient ein durch eine Magnetkupplung indirekt angetriebener Propellerrührer mit 500 U/min. Mehrere Ein- und Auslaßventile, ein septumgedichtetes Kugelventil, ein Manometer, eine Thermometerhülse und ein Verschlußzapfen zum Einfüllen von Flüssigkeiten und Feststoffen vervollständigen die Apparatur. Der Propenverbrauch wird über ein an den Massendurchflußregler (Brooks Instruments Massflow Meter/Controler 5850 TR) gekoppeltes Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

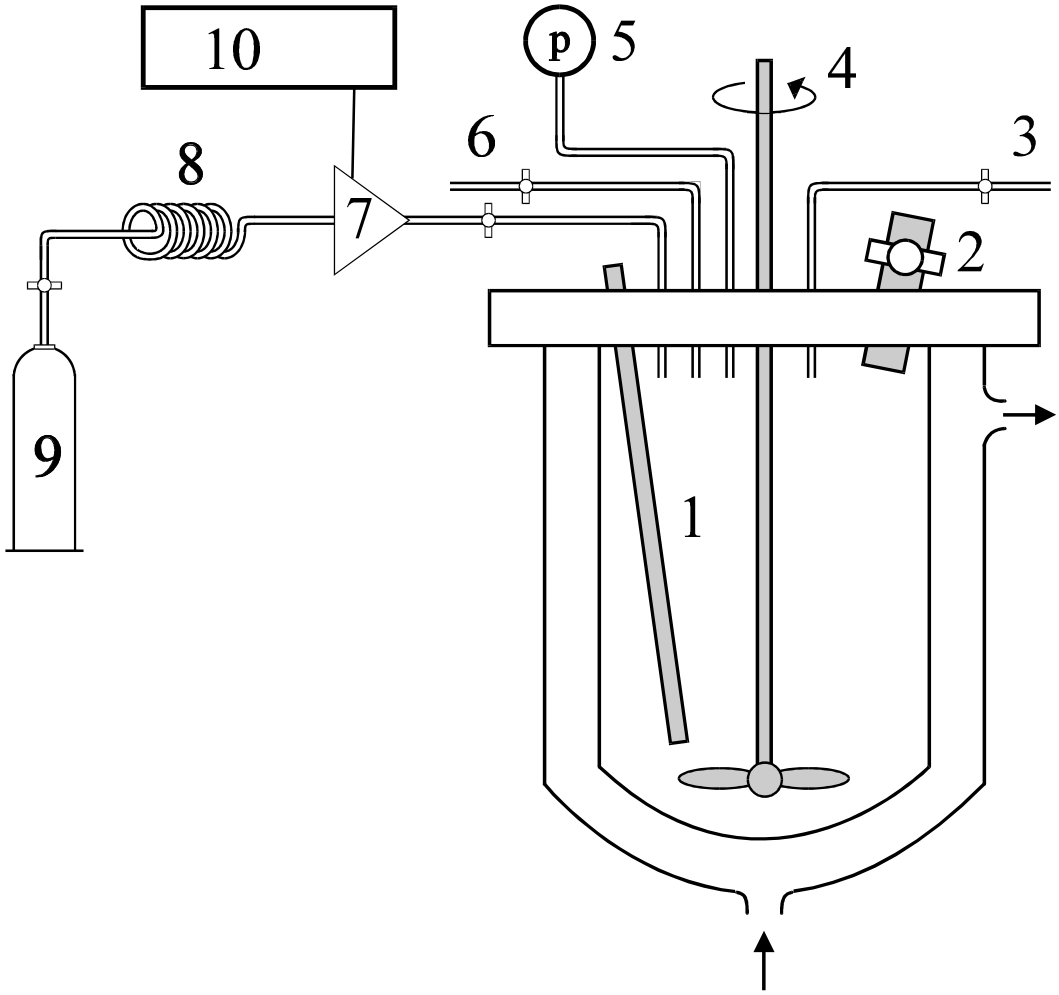


Abbildung 8-1 Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse, (2) Septum, (3) Argon-Vakuum-Anschluß und Ablaßventil, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Toluolzufuhr, (7) Massenflußregler, (8) Reinigungssäulen, (9) Ethendruckgefäß, (10) Kontrollsystem und Datenerfassung.

8.3.2 *Durchführung*

Bei den Monomeren 1-Buten und 1-Penten wird die Reaktion diskontinierlich bis zu einem Umsatz von höchstens 10 % durchgeführt. Bei flüssigen Monomeren ist es nicht möglich, die Ausgangskonzentration beizubehalten, da keine Vorrichtung zur Nachdosierung vorhanden ist. Beim 1-Buten reicht der Eigendruck der „Lecturebottle“ nicht zur Sättigung des Lösungsmittels aus, so daß auch hier nicht genau nachdosiert werden kann.

Beide Reaktortypen werden auf Dichtigkeit geprüft, dann mindestens eine Stunde bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und dreimal mit Argon gespült. Dann wird der Reaktor auf die erforderliche Reaktionstemperatur abgekühlt und unter Argongegenstrom befüllt.

1-Penten

Bei der Polymerisation von 1-Penten wird zuerst Toluol in den Reaktor pipettiert und dieses auf Reaktionstemperatur gebracht. Dann werden nacheinander 1-Penten und die MAO-Lösung in den Reaktor pipettiert. Mit der anschließenden Zugabe der Metallocenlösung (per Spritze) beginnt die Polymerisation.
Zur Beendigung der Reaktion werden einige Milliliter Ethanol in die Polymerisationslösung gegeben.

1-Buten

Bei der Polymerisation von 1-Buten werden Toluol und MAO-Lösung mit der Pipette zugegeben, auf Reaktionstemperatur gebracht, und dann werden unter Kontrolle einer Waage unter der Druckgasflasche des 1-Butens 10 g Monomer unter Rühren einkondensiert. Der Start der Polymerisation ist die Zugabe der Katalysatorlösung mit einer gasdichten Glasspritze durch die Druckgasschleuse.
Die Reaktion wird durch Zugabe von Ethanol beendet und die Reaktionslösung in ein Becherglas überführt.

Propenhomo- und Propen / 1-Hexen Copolymerisationen

Die Polymerisationen werden halbkontinuierlich und isotherm durchgeführt. Die Propenkonzentration bleibt konstant (Nachdosierung mit Konstanthaltung des Drucks, Korrelation zwischen Propenpartialdruck und Löslichkeit nach Landolt-Börnstein[140]). Da eine Nachdosierung verbrauchten flüssigen Monomers nicht möglich ist, man aber dennoch annähernd konstante Reaktionsbedingungen braucht, wird nur bis höchstens 10 % 1-Alkenumsatz gearbeitet.

Der Reaktor wird mit TIBA-Lösung (und bei Copolymerisationen mit 1-Hexen) beschickt, anschließend mit Toluol auf das gewünschte Reaktionsgesamtvolumen aufgefüllt. Man schließt den Einfüllstutzen und stellt unter Rühren die Reaktionstemperatur ein.
Das Propen wird aufgepreßt bis das Toluol bei dem über den Massendurchflußregler (mass flow controller „MFC") eingestellten Druck gesättigt ist. Dieses ist dann erreicht, wenn der MFC keinen Durchfluß mehr anzeigt.
Dann werden die Katalysator- und die Boratlösung mit jeweils einer gasdichten Spritze injiziert. Die Zugabe des Borats startet die Reaktion.
Auch hier wird die Reaktion mit Ethanol beendet und die Polymerisationslösung in ein Becherglas überführt.

8.3.3 *Aufarbeitung der Polymere*

Zur Beseitigung von Katalysator- und MAO-Resten wird der Ansatz über Nacht mit einer "Quenchlösung" (Salzsäure : Ethanol : Wasser = 1: 2: 7) gerührt.
Dann wird die organische Phase abgetrennt, einmal mit 10 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen.
Hochisotaktisches Polypropen wird durch Zusatz von Ethanol gefällt und über einen Büchnertrichter filtriert.
Reste von Monomer, Ethanol und das Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer teilweise oder ganz abgezogen.
Bei Propen / 1-Hexen Copolymeren mit geringem 1-Hexenanteil reicht die Einengung des Lösungsmittels, dann wird das Polymer mit Ethanol aus dem Toluol gefällt und filtriert.
Bei den anderen Polymeren wird das Lösungmittel komplett am Rotationsverdampfer abgezogen.
Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bei Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

8.4 Katalysatorcharakterisierung mittels ^{1}H-NMR Spektroskopie

^{1}H-NMR-Spektren der Liganden und der Katalysatoren werden an einem Bruker-AC 100 mit folgenden Meßparametern aufgenommen:

Tabelle 8-2 Meßparameter der ^{1}H-NMR Spektren

Meßtemperatur:	Raumtemperatur
Meßfrequenz:	100,13 MHz
Pulswinkel:	20 °
Relaxationszeit:	2 s
Anzahl der Scans:	500-1000
Sweepweite:	14286 Hz
Rotationsfrequenz:	20 Hz

5-10 mg Metallocen werden mit 0,8 ml getrocknetem, deuteriertem Lösungsmittel ($CDCl_3$ oder C_7D_8) unter Luft- und Sauerstoffausschluß in ein 5 mm-NMR-Röhrchen (Wilmad, 513-1PP-8) gegeben, die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das evakuierte Röhrchen zugeschmolzen.
Die chemische Verschiebung wird entweder auf 7,24 bei $CDCl_3$ oder 2,30 bei C_7D_8 bezogen.

8.5 Polymeranalytik

8.5.1 *^{13}C-NMR-Spektroskopie*

^{13}C-NMR-Spektren der Polymere werden mit Puls-Fourier-Transform-Technik an einem Bruker-MSL-300-Spektrometer bei 100 °C aufgenommen. Die Entkopplung der Spektren erfolgt nach der Breitbandtechnik. Es wurden zum Vergleich für die ersten Copolymere auch Spektren aufgenommen, die nach der Inverse Gated Verfahren entkoppelt wurden. Die Auswertung der Spektren ergab jedoch das gleiche Ergebnis, so daß alle folgenden Spektren mit der zeitsparenden Breitbandtechnik aufgenommen werden.

Tabelle 8-3 Meßbedingungen der ^{13}C-NMR-Spektroskopie für die Polymere

Spektrenart:	^{1}H-breitbandentkoppelt
Meßtemperatur:	100 °C
Meßfrequenz:	75,47 MHz
Pulswinkel:	60 °
Relaxationszeit:	6 s
Anzahl der Scans:	500-1000
Sweepweite:	14286 Hz
Rotationsfrequenz:	20 Hz

Dazu werden 200 bis 400 mg Polymer in 3 ml Perchlorbutadien C_4Cl_6 und 0,3 ml Tetrachlorethan-D_2 $C_2Cl_4D_2$ in einem 10-mm-NMR-Röhrchen bei 100 °C gelöst. Die chemische Verschiebung wird auf Tetrachlorethan bei 74,24 ppm bezogen. Zur Auswertung der Spektren dient das WIN-NMR-Programm der Firma Bruker.

Die Zuordnung der chemischen Verschiebung der 10 Pentaden der Methylgruppen der untersuchten Poly-α-Olefine sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Nur beim Polypropen gelingt bis auf zwei Pentaden die genaue Zuordnung, bei den anderen Polyolefinen fallen mehrere Pentaden zusammen.

Tabelle 8-4 Chemische Verschiebung der Methylpentaden

Pentade	**Polypropen**[141]	**Poly-1-buten**[126]	**Poly-1-penten**[126]	**Poly-1-hexen**[126]
Mmmm	0,00	0,00	0,00	0,00
Mmmr	-0,23	-0,16	-0,18	-0,21
Rmmr	-0,45	-0,32	-0,18	-0,21
Mmrr	-0,77	-0,32	-0,18	-0,21
Mmrm	-0,93	-0,45	-0,35	-0,46
Rmrr	-0,93	-0,45	-0,35	-0,46
Rmrm	-1,07	-0,63	-0,59	-0,72
Rrrr	-1,47	-0,76	-0,59	-0,72
Mrrr	-1,61	-0,84	-0,8	-0,90
Mrrm	-1,74	-0,92	-0,9	-1,00

Die Auflösung der Spektren läßt eine Bestimmung der Pentaden mit einem Fehler von ± 0,5 % zu.

8.5.2 *Differential Scanning Calorimetry*

Glasübergangs-, Schmelz- und Kristallisationstemperaturen (T_g, T_m) werden mit Hilfe der DSC-821 der Firma Mettler Toledo bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mit elementarem Indium (T_m = 156,61 °C). In ein Aluminiumpfännchen werden etwa 5 mg Substanz eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 K/min und einer Abkühlrate von 30 K/min in

verschiedenen Temperaturbereichen zwischen -100 und 200 °C vermessen. Glasübergangspunkte stellen sich als Stufen, Schmelz- und Kristallisationspunkte als Extrema im DSC-Thermogramm dar. Aus der Fläche des Schmelzpeaks kann unter Berücksichtigung der Polymereinwaage die Schmelzenthalpie bestimmt werden. Es werden immer die Werte der zweiten Aufheizkurve miteinander verglichen.
Als Schmelzenthalpie für das isotaktische Polypropen wurde 163 kJ/g verwendet.

8.5.3 *Viskosimetrie*

Zur Bestimmung der mittleren viskosimetrischen Molmasse (M_η) der Polymerproben dient ein thermostatisierbares Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, K = 0,005). Die Durchlaufzeiten werden mit einem Viscoboy 2 der Firma Lauda bestimmt. Dazu werden 20 - 50 mg des Polymers in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei 135 °C gelöst. Zur thermischen Stabilisierung wird dem Decahydronaphthalin 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (1 g/l) 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:

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

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

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

Die Konzentration der Polymerlösung wird in g pro ml angegeben. Schulz und Blaschke haben eine empirische Beziehung zwischen der reduzierten und der intrinsischen Viskosität angegeben.[142] Damit wird vermieden, für 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:

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

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

Tabelle 8-5 Mark-Houwink-Konstanten

Polymer	**K / (ml / g)**	**a**
Poly-1-buten*	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,79
Poly-1-penten*	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$	0,66
Poly-1-hexen+	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$	0,72
Polypropen*	$2{,}38 \cdot 10^{-2}$	0,725

** : in Decahydronaphtalin (Dekalin) bei 135 °C*

+ : in Toluol bei 25 °C

8.5.3.1 Molekulargewichte der Propen / 1-Hexen Copolymere

Bei der Copolymerisation ergibt sich das Problem, daß für die jeweiligen Homopolymere unterschiedliche Mark-Houwink-Konstanten existieren und so eigentlich für jedes Copolymer abhängig von seiner Zusammensetzung andere Konstanten zur Berechnung der Molmassen berücksichtigt werden müßten.
Für den Fall der Ethen / α-Olefin Copolymerisation ist dieses Problem von Scholte duch eine Korrekturformel, die den Massenanteil des jeweiligen Comonomers mit einbezieht, gelöst worden[143], für Propen /1-Hexen besteht eine solche Formel nicht.

Aus diesem Grund werden von einer Copolymerisationsreihe alle Polymere sowohl mit den Konstanten für Propen als auch mit den Konstanten für Poly-1-hexen berechnet und miteinander verglichen.

Wie man aus der Tabelle deutlich erkennen kann, scheint der Divisor $M_\eta(PH)/M_\eta(PP)$ im ganzen Copolymerisationsbereich um denWert 2 zu liegen, d.h. die Menge an eingebautem Comonomer scheint das Verhältnis nicht zu beeinflußen. Die im Kapitel 7 angegebenen Molmassen sind alle mit den Mark-Houwink-Konstanten für Polypropen berechnet.

Tabelle 8-6 Vergleich der Molmassen

X_H im Polymer	M_η nach PP-Konstanten [g / mol]	M_η nach PH-Konstanten [g / mol]	Divisor $M_\eta(PH)/M_\eta(PP)$
0,05	700000	1500000	2,14
0,11	400000	850000	2,13
0,20	250000	510000	2,04
0,40	150000	320000	2,13
0,75	140000	200000	1,43
1,00	100000	190000	1,90

8.5.4 *Temperaturaufgelöste Röntgenstreuung am Deutschen Elektronen-Synchroton*

Die Messungen werden an der Meßstrecke A2 im HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Die Polymere werden als Pulver in einem Weitwinkelbereich von 2Θ = 10 bis 45 ° und simultan einem Kleinwinkelbereich von 2Θ = 0,1 bis 5 °

vermessen. Kalibriert wird mit einer PET Probe, die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt 154 pm.

Bei den Temperaturrampen werden die Proben von 30 °C bis 200 °C mit 20 K/min erhitzt und wieder abgekühlt. Die Streudiagramme werden mit einer Akquisitionszeit von 15 s aufgenommen.

Für die isotherme Kristallisationen werden die Proben 5 min 20 K über ihre Schmelztemperatur erhitzt und dann mit maximaler Geschwindigkeit auf die gewünschte Kristallisations-temperatur abgekühlt. Streudiagramme werden mit Akquisitionszeiten von 15 s aufgenommen.

9 Anhang

Zielfunktionen der durch die statistischen Versuchsauswertung erhaltenen Wirkungsflächen

a) Katalysatorleistung

$$\Psi = [-5{,}8 \cdot T - 165 \cdot c_{Mon} - 518\,678\,371 \cdot c_{Kat}] + [2{,}31 \cdot T \cdot c_{Mon} + 2\,603\,113 \cdot T \cdot c_{Kat} + 215\,431\,708\, c_{Mon} \cdot c_{Kat}] + [0{,}004 \cdot T^2 + 8{,}64 \cdot c_{Mon}^2 + 89\,717\,456\,305\,440 \cdot c_{Kat}^2] + 322$$

b) Schmelztemperaturen

$$\Psi = [-0{,}22 \cdot T + 11{,}1 \cdot c_{Mon} + 34\,889\,061 \cdot c_{Kat}] + [0{,}04 \cdot T \cdot c_{Mon} + 172\,043 \cdot T \cdot c_{Kat} - 16\,666\,666 \cdot c_{Mon} \cdot c_{Kat}] - [0{,}003 \cdot T^2 + 1{,}0 \cdot c_{Mon}^2 + 4\,756\,463\,705\,058 \cdot c_{Kat}^2] + 149$$

c) Molmassen

$$\Psi = [-108\,431 \cdot T + 4\,438\,947 \cdot c_{Mon} + 5\,445\,011\,635\,741 \cdot c_{Kat}] + [38870 \cdot T \cdot c_{Mon} + 27\,698\,924\,731 \cdot T \cdot c_{Kat} - 2\,410\,000\,000\,000 \cdot c_{Mon} \cdot c_{Kat}] - [771 \cdot T^2 + 1\,038\,304 \cdot c_{Mon}^2 + 1\,525\,916\,805\,439\,569\,000 \cdot c_{Kat}^2] - 1\,516\,395$$

10 Literaturverzeichnis

[1] W. Kaminsky, Vortrag beim 1. Transfer-Workshop des Fonds der Chemischen Industrie, bei der Degussa AG, Hanau, (1998)

[2] M. Balsam, C. Lach, R.-D. Maier, *Nachrichten aus der Chemie*, **(3)** (2000) 338

[3] a) Ziegler, *Angew. Chem.* **64** (1952) 323
b) Ziegler et al, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541

[4] a) G. Natta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708
b) G. Natta, *Angew. Chem* **68** (1956) 393

[5] Mitsui Petrochem. Ind, AU 8946282 (1981)

[6] Internet : www. Tagor.de

[7] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem Reviews* **100** (4) (2000)

[8] W. Kaminsky, *Angew. Chem.* **223** (1994) 101

[9] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1255

[10] K. Soga, T. Shiono, *Progr. Polym. Sci.* **22** (1997) 1503

[11] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol **A 21**, Verlag Chemie (1992) 487

[12] A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 689

[13] H. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 396

[14] G. Natta et al., *J. Am.Chem. Soc.* **79** (1957) 2975

[15] D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5072

[16] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355

[17] W. Kaminsky, K. Külpner, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507

[18] F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci.: Part C* **16 (**1967) 2333

[19] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1953

[20] P. G. Gasmann, M. R. Callstrom, J. *Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7875

[21] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1112

[22] J. J. Eisch et al, *Makrom. Chem. Macromol. Symp.* **66** (1993) 109

[23] a) P. Cossée, *J. of Catalysis* 3 (1964) 80
b) E. J. Arlman, *J. of Catalysis* 3 (1964) 89

[24] F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **70** (1958) 496

[25] E. J. Arlmann, P. Cossée, *J. of Catalysis* **3** (1964) 99

[26] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, *J. Polym. Sci*. **56 (**1962) 153

[27] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani *Macromolecules* **15 (**1982) 1451

[29] K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8** (1987) 305

[29] G. Schupfner, W. Kaminsky, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **102** (1995) 59

[30] B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien *Macromolecules* **23** (1990) 3559

[31] K. H. Ivin, J. I. Rooney, C.D. Steward, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1978, 604

[32] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395

[33] C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **452** (1993) 63

[34] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catal.* **(7)** (1999) 145

[35] F. R. W. P. Wild, L. Zsoluai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233

[36] W. Spaleck et al., *Organometallics* **13** (1994) 954

[37] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W,Röll, H.-H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Organometallics* **13** (1994) 964

[38] A. Winter, M. Antberg, V. Dolle, J. Rohrmann, W. Spaleck, *Eur. Pat.* Hoechst 1992

[39] J. A. Ewen, R. L. Jones, M. J. Elder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10786

[40] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem Reviews* **100** (4) (2000) 1391

[41] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729

[42] H. Sinn, W. Kaminsky, H. Hoker, Hrgb. *Aluminoxanes; Macromolecular Symposia 97* Huthig& Wepf : Heidelberg, 1995

[43] H. Hähnsen, *Dissertation Universität Hamburg* (1985)

[44] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **97** (1995) 27-52

[45] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *JACS* **115** (1993) 4971

[46] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **23** (1990) 4489

[47] E. Gianetti; G. Nicoletti; R. Mazzochi, *J. Polym. Csi., Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 2117

[48] I. Tritto, C. Méalares, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *Macromol.Chem. Phys.* **198** (1997) 3963

[49] I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, G. M. Zhidomirov; in W. Kamisky (Hrgb.) "Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization", Springer; Berlin 1999, 128

[50] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1718

[51] M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem Soc., Chem Commun.* (1986) 1610

[52] a) X. Yang; C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10015
b) X. Yang; C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3623

[53] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* 0,427,697 (1991), *U.S. Pat.* (5),561.092 (1996)

[54] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 245

[55] J. C. W. Chien, W.- M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8570

[56] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* 0,426,637 (1991)

[57] I. Kim, C.-S. Choi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 1523

[58] I. Kim, J.-M. Zhou, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 1071

[59] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks *Organometallics* **10** (1991) 840

[60] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *PCT Int. Appl. WO* 91/09882 (1991)

[61] L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **14** (1995) 3135

[62] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 255

[63] L. J. Chia, X. Chang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **16** (1997) 842

[64] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **66** (1993) 179

[65] J. C. W. Chien, W- M. Tsai, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **66** (1993) 141

[66] S. Hahn, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.*, **18** (1997) 117

[67] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **12** (1993) 633

[68] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1220

[69] T. Wegner, *Dissertation Universität Hamburg (1998) 19*

[70] M. Vathauer, W. Kaminsky, *Macromolecules* **33** (2000) 1955

[71] R. W. Harrigan, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Organomet. Chem*. **81** (1974) 79

[72] E. Vitz, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) C16

[73] M. H. Peng, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.* **135** (1977) 333

[74] E. Vitz, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.* **104** (1976) C33

[75] Z.-T. Tsai, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem*. **166** (1979) 199

[76] F. Freidanck, *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1996)

[77] M. Vathauer, *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1997)

[78] M. S. Erickson, F. R. Fronczek, M. L. McLaughlin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 75.

[79] S. Collins, Y. Hong, R. Ramachandran, N. J. Taylor, *Organometallics* **1991**, *10*, 2349

[80] W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, F. Freidanck, *J. Mol. Cat. Part A . Chemical* ***112*** (1996), 37

[81] F. Freidanck, *Dissertation Universität Hamburg* (1999)

[82] I. Beulich, W. Kaminsky*, M. Vathauer, "Change of Polymerisation Properties by Photoisomeric Conversion of a C_2-symmetric Catalyst into a C_s-symmetric Catalyst", European Research Conference "Inorganic Chemistry", San Feliu de Guixols, Spanien

[83] A.-M. Schauwienold, *Dissertation Universität Hamburg* (1998)

[84] alle in dieser Arbeit angegebenen Aktivitäten sind die über den gesamten Zeitraum der Polymerisation gemittelten Aktivitäten

[85] M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem.. Phys* **199** (1998) 1135 und Zitate in dieser Veröffentlichung

[86] R. F. Jordan, R. E. La Pointe, N. C. Baenziger, G. H. Hinch, *Organometallics* **9** (1990) 1539

[87] ΔH_m gibt die normierte Schmelzenthalpie, die aus DSC-Messungen bestimmt werden, der Polymere wieder

[88] die Verwendung von niedriger konzentrierter toluolischer TMA-Lösung vermochte das Zirkonocen nicht zu alkylieren

[89] Der zusätzliche Peak im ^{13}C-NMR-Spektrum im Pentadenbereich resultiert aus einer Verunreinigung im Lösungsmittel (Tetrachlorbutadien).

[90] U. Weingarten, *Dissertation Universität Hamburg,* in Vorbereitung

[91] J. V. Seppälä et al., *Macromolecules* **30** (1997) 3477

[92] D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, M. Vathauer, U. Weingarten, „Vergleich der Homopolymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren und mit differierenden Cokatalysatoren“, Poster, Makromolekulares Symposium Freiburg (2000)

[93] H. Winkelbach, *Dissertation Universität Hamburg,* (1997)

[94] D. Arrowsmith, *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1997)

[95] C. Strübel, *Dissertation Universität Hamburg* (1999)

[96] J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol.Rapid Commun.* **16** (1995), 317

[97] G. Schupfner, *Disertation Universität Hamburg* (1995)

[98] M. OTTO, „Chemometrie, Statistik und Computereinsatz in der Analytik“, VCH Weinheim, (1997)

[99] G. E. O. Box, N. R. Draper, "Empirical model Building and Response Surface", J.Wiley & Sons, New York (1987)

[100] STATSOFT, INC., „STATISTICA für Windows [Computer-Handbuch]", Tulsa, OK **, (**1995)

[101] U.HOFFMANN, H. HOFFMAN, „Einführung in die Optimierung", VCH, Weinheim, (1971)

[102] Die Konzentrationswerte werden für einen Bereich gewählt, in dem Polymerisationen gut durchgeführt werden können, deshalb ist dieser Wert eigentlich zu hoch und damit das Design im unteren Wertebereich nicht ganz symmetrisch.

[103] Katalystorleistung [g/h]; die Katalysatormenge und die Monomerkonzentration werden hier im Gegensatz zur Aktivität nicht eingerechnet, da diese Berücksichtigung schon im mathematischen Modell Anwendung findet

[104] R. Werner, *Dissertation Universität Hamburg* (1999)

[105] M. Antberg, W. Spaleck, J. Rohrmann, H. Luker, A. Winter *U.S. Pat. (5),086,134* an Hoechst (1992)

[106] A. D. Horton, *TRIP* **(2)** (1994) 158

[107] W. Kaminsky; in H. R. Kricheldorf (Hrgb.), H*andbook of Poylymer Synthesis, Part A,* Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong (1992)

[108] *Modern Plastics International* **10** (1988) 4

[109] J. C. Stevens D. R. Neidhamer (Dow), *Eur. Pat. Appl*. 0 418 044 A2 (1991)

[110] H. K. Ficker, D. A. Walker, *Plast Rubb. Process. Appln*. **14** (2) (1990) 103

[111] O. Henschke, *Dissertation Universität Halle-Wittenberg,* (1996)

[112] C.-K. Shih, A. C. L. Su; in N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder (Eds) *Thermoplastic Elastomers* Hanser, New York (1987) 91

[113] T. Uozomi, K. Soga; *Macromol. Chem.* **193** (1992) 823

[114] F. Forlini, Z.-Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 2397

[115] T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama; *Macromolecules* **19** (1986) 2722

[116] G. Ham (Ed) „Copolymerization" Interscience Publishers, New York (1964)

[117] I. Beulich, *Dissertation Universität Hamburg* (1999)

[118] I. Beulich, *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1996)

[119] F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1862

[120] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1594

[121] M. Metz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **(1)** (1946) 75

[122] M. Arndt-Rosenau, *Habilitationsschrift Universität Hamburg*, in Vorbereitung

[123] J. C. Randell, „Polymer Sequence Determination, Carbon ^{13}C NMR Method“ Academic Press New York (1977)

[124] N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **194** (1993) 3167

[125] M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1135

[126] T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama, *Macromolecules* **24** (1991) 2334

[127] K. Soga, T. Uozomi, J. R. Park, *Macromol. Chem.* **191** (1990) 2853

[128] M_η wurde mit Mark-Houwink Konstanten für PH berechnet und durch den Faktor 2,13 dividiert um es an die Messungen mit PP Konstanten anzupassen (s. Kapitel 8.5.3.1)

[129] G. Zachmann, in R. Vieweg (Hrsg.) „Kunststoff Handbuch Bd. I“, Carl Hauser Verlag, München (1975)

[130] Y. V. Kissin, D. L. Beach in „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“, Vol. 10, J. Wiley & Sons, New York, (1987) 395

[131] E. Perez, M. C. Sacchi, *Polymer*, **38** (1997), 5411

[132] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A 21, VCH, Weinheim (1992) 533

[133] H. K. Bae, K. Nagahama, *M. Hirata, J. Chem. Eng. Japan*,**14** (1981) 1

[134] A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol. Chemie* **75** (1964) 135

[135] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim (1987) 566

[136] W. Schnuchel, *Dissertation Universität Hamburg* (1993)

[137] C. Strübel, *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1996)

[138] A. Merck, *Dissertation Universität Hamburg* (1980)

[139] Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste, Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH (1991).

[140] Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, IV. Band: Technik, 4. Teil: Wärmetechnik, Bandteil C1, Seite 126

[141] A. Zambelli, P. Locatelli, *Macromolecules* **8** (1975) 687

[142] G.V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **158** (1941) 130.

[143] T. G. Scholte, N. L. Meijering, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Poly. Sci.* ***29*** (1984) 3763

Curriculum vitae

Persönliche Daten

Name :	Marc Christoph Vathauer
Geburtsdatum/-ort :	19.07.1970 in Bad Honnef

Schulausbildung

- August 1976 :	Einschulung in die St. Martinus Grundschule in Bad Honnef
- August 1980 :	Wechsel auf das Städt.Siebengebirgsgymnasium Bad Honnef
- 23.05.1989 :	Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

- 01.06.1989 :	Dienstantritt als Soldat auf Zeit im Panzeraufklärungsbataillon 7 in Augustdorf
- 31.05.1991 :	Dienstzeitende
- 01.06.1992 :	Ernennung zum Leutnant der Reserve

Akademischer Werdegang

- 01.10.1991 :	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
- 17.12.1993 :	Vordiplom
- WS 1994/95 :	Studienaufenthalt an der Universität von Southampton (GB), Bearbeitung jeweils eines „Third Year Project“ in Physikalischer - und Anorganischer Chemie
- 27.03.1997 :	Zuerkennung des Diploms in Chemie, Thema der Diplomarbeit : „Homopolymerisationen von 1-Buten und 1-Penten mit diastereomeren Metallocenkatalysatoren“
- 01.06.1997 :	Beginn der Promotion bei Professor Dr. W. Kaminsky in Hamburg

Beruflicher Werdegang

- 18.08. - 31.12.1997 :	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des BMFT Projektes 207
- 01.01.1998 - 28.02.1999 :	Stipendiat des Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie
- 01.03. - 13.07.1999 :	Praktikum bei der Bayer Corp. in Pittsburgh, USA
- 01.08.1999 - 30.04.2000 :	Stipendiat des Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie
- 16.05.- 31.08.2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg

Liste der Publikationen und Posterbeiträge

Publikationen :

- M. Vathauer, W. Kaminsky " Homopolymerizations of α-Olefins with Diastereomeric Metallocene/MAO Catalysts", *Macromolecules*, **2000**, 33, 1955
- M. Vathauer, W. Kaminsky " Extremly active polymerizations of propene by bisindenylzirconocenes and tetra(pentafluorophenyl)borate", eingereicht zur Publikation

Poster :

- I. Beulich, W. Kaminsky*, M. Vathauer, "Change of Polymerisation Properties by Photoisomeric Conversion of a C_2-symmetric Catalyst into a C_s-symmetric Catalyst", European Research Conference "Inorganic Chemistry", San Feliu de Guixols, Spanien, 4.-9. September 1998
- Marc Vathauer, David Arrowsmith, André Laban, Ulrich Weingarten, Walter Kaminsky, "Vergleich der Homopolymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren und mit differierenden Cokatalysatoren", Makromolekulares Symposium, Freiburg, 24. -26. Februar 2000
- Andrea Eisenhardt, Marc Vathauer, Walter Kaminsky, " Homopolymerisation und Copolymerisation von Ethen, Propen und höheren α-Olefinen mit “single-site”Katalysatoren und unterschiedlichen Cokatalysatoren", CDCh Fachgruppentagung "Makromolekulare Chemie", Merseburg, 20. -21. März 2000

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmittel und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

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

Hamburg, den 10.07.2000