

**Copolymerisation von
Ethen und 1,3-Butadien mittels
Metallocen-MAO-Katalysatoren**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

BENJAMIN HINRICHS

aus Hamburg

Hamburg 2004

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky

- Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 17.02.2005

Für meine Familie
und Stefanie

So einfach wie möglich. Aber nicht einfacher!

Albert Einstein

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis Januar 2005 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky, für die Überlassung dieser vielfältigen Aufgabenstellung, die wohlwollende Unterstützung sowie für die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Günter Klar, danke ich für die langjährige studienbegleitende Beratung und die Erkenntnis, wie wichtig der Gedankenaustausch bei einer guten Flasche Wein sein kann.

Ich danke allen Mitgliedern des Institutes und des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme, die nette Arbeitsatmosphäre und die ständige Diskussionsbereitschaft. Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt:

- Steffi für das zügige und akribische Korrekturlesen dieser Arbeit
- Inge, Jens, Björn, Isabel, Olivera, Katharina und Christoph für die NMR-Messungen
- Andrea, Christian und Stefan für die Arbeit an diversen GPC-Geräten
- Stefan für die viskosimetrischen Messungen
- Fabian, Phu, Matthias und Mercia für die DSC-Messungen
- Phu und Matthias für die Instandhaltung der Glovebox
- Herrn Horbaschk für die diversen Umbauarbeiten, seine vielen neuen Erfindungen und seine Art, mit der er bis jetzt noch jeden Tag retten konnte
- Peter, Holger und dem Werkstattteam für die glastechnischen, elektrischen, feinmechanischen und diversen anderen Arbeiten
- Klaus, Kathlen, Bernie Seydak und Klaus Fischer für das unkomplizierte Bestellwesen
- meinen Laborkollegen Jens und Björn für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft

Ohne meine Eltern und auch deren finanzielle Unterstützung wären mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	1
2.	Abkürzungsverzeichnis	4
3.	Zusammenfassung	7
4.	Summary	12
5.	Einleitung	17
5.1.	Geschichtliche Entwicklung	17
5.1.1.	Polyolefine	20
5.2.	Metallocen-MAO-Katalysatoren	22
5.2.1.	Methylaluminoxan	22
5.2.2.	Mechanismus der Insertion	24
5.2.3.	Kettenübertragungs- und Abbruchreaktionen	25
5.3.	Elastomere	26
5.3.1.	Technische Bedeutung	27
5.3.2.	Polybutadien	27
5.3.3.	EPDM	28
5.4.	Stereospezifische Polymerisation von 1,3-Butadien	29
5.4.1.	Butadien-Koordination und Struktur des Butenylanions	29
5.4.2.	Insertion des Butadiens	30
5.4.3.	Chemoselektivität	31
5.4.4.	Stereoselektivität	32
5.4.5.	<i>anti-syn</i> -Isomerisierung	33
5.5.	Stereospezifische Copolymerisation von Ethen mit 1,3-Butadien	34
5.5.1.	Bestimmung des 1,2-Anteils und des Einbaus	35
5.5.2.	Bestimmung des <i>cis/trans</i> -Anteils	38
5.5.3.	Blockbildung	39

5.5.4.	Zyklische Einheiten	40
5.6.	Copolymerisationsmodelle	43
6.	Aufgabenstellung	47
7.	Copolymerisation von Ethen und 1,3-Butadien mittels Metallocen-MAO-Katalysatoren	49
7.1.	Verwendete Metallocene	49
7.2.	Durchführung	51
7.3.	Copolymerisationen bei 60°C	51
7.3.1.	Einbauverhalten und Mikrostruktur	52
7.3.2.	Aktivitäten und Polymereigenschaften	62
7.4.	Copolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen	76
7.4.1.	Aktivitäten	76
7.4.2.	Polymereigenschaften	81
7.5.	Strukturvergleiche	84
7.5.1.	Brückenkopfatom	85
7.5.2.	Substitution an der Brücke	86
7.5.3.	Liganden	86
7.6.	Einzelbewertung der Metallocene	86
7.7.	Fazit	91
8.	Ausblick	94
9.	Experimenteller Teil	96
9.1.	Allgemeines	96
9.1.1.	Monomere	96
9.1.2.	Lösungsmittel	96
9.1.3.	Inertgas	97
9.1.4.	Metallocene	97
9.1.5.	Methylaluminoxan	97

9.2.	Polymerisationen	97
9.2.1.	Polymerisationsreaktor	98
9.2.2.	Durchführung	99
9.2.3.	Aufarbeitung	100
9.3.	Polymeranalytik	100
9.3.1.	^1H -NMR-Spektroskopie	101
9.3.2.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	101
9.3.3.	Differential-Scanning-Calorimetry	101
9.3.4.	Viskosimetrie	102
9.3.5.	Gelpermeationschromatographie	104
9.4.	Entsorgung	104
9.5.	Sicherheitsdaten	105
10.	Literaturverzeichnis	107
	Anhang	

2. Abkürzungsverzeichnis

a	Mark-Houwink-Konstante
Abb.	Abbildung
BASF	Badische Anilin- und Sodafabrik
BR	Polybutadien (Butadienrubber)
Bu	Butyl-Gruppe
Butadien	1,3-Butadien
Bz	Benzyl-Gruppe
conc	Konzentration
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry (Differentialkalorimetrie)
EPDM	Ethen/Propen/Dien-Copolymer
Et	Ethyl-Gruppe
Fig.	figure
Flu	Fluorenyl-Gruppe
FQS	Fehlerquadratsumme
Gef.Symbol	Gefahrensymbol
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDPE	High Density Polyethene
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl-Gruppe
Ind	Indenyl-Gruppe
IR	Infrarot-Spektroskopie
K	Mark-Houwink-Konstante
k.A.	Keine Aktivität
Kap.	Kapitel
LDPE	Low Density Polyethene
LLDPE	Linear Low Density Polyethene
log	dekadischer Logarithmus
lsm	Lösungsmittel
m%	Massenprozent
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse

M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_η	viskosimetrische Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Gruppe
mLLDPE	Metallocenkatalysiertes LLDPE
MSC	multi site catalyst (Mehrzentren-Katalysator)
n.b.	nicht bestimmbar
n.d.	nicht detektiert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
PE	Polyethen
PP	Polypropen
R	organischer Rest
SSC	single site catalyst (Einzentren-Katalysator)
sPS	syndiotaktisches Polystyrol
t/a	1000 kg pro Jahr
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl-Gruppe
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle / table
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
X_i	Stoffmengenanteil des Monomers <i>i</i> im Ansatz
x_i	Stoffmengenanteil des Monomers <i>i</i> im Polymer

Metallocene

- | | | |
|-----|---|---|
| (1) | $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ | [Isopropyliden-(1- η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (2) | $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ | [Diphenylmethylen-(1- η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (3) | <i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ | <i>rac</i> -[Isopropyliden- <i>bis</i> -(1- η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |

- | | | |
|-------------|---|---|
| (4) | [Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ | [Dimethylsilylen- <i>bis</i> -(1-η ⁵ -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (5) | [Ph ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ | [Diphenylsilylen- <i>bis</i> -(1-η ⁵ -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (6) | [Ph ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ | [Diphenylsilylen-(1-η ⁵ -cyclopentadienyl)(9-η ⁵ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (7) | [Me ₂ Si(Flu) ₂]ZrCl ₂ | [Dimethylsilylen- <i>bis</i> -(9-η ⁵ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (8) | [Me ₂ C(Cp)(Flu)]HfCl ₂ | [Isopropyliden-(1-η ⁵ -cyclopentadienyl)(9-η ⁵ -fluorenyl)]-hafniumdichlorid |
| (9) | <i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind) ₂]ZrCl ₂ | <i>rac</i> -[Dimethylsilylen- <i>bis</i> (2-Me-4-(1-Naphthyl)-1-η ⁵ -indenyl)]-zirkoniumdichlorid |
| (10) | [Me ₂ Si(Me ₄ Cp)-(N ^{<i>tert</i>} Bu)]TiCl ₂ | [Dimethylsilylen-(2,3,4,5-tetramethyl-1-η ⁵ -cyclopentadienyl)(<i>tert</i> -butylamido)]-titandichlorid |

3. Zusammenfassung

Bisher gibt es nur sehr wenige Arbeiten zur Copolymerisation von Ethen und Butadien, da klassische Ziegler-Katalysatoren fast vollständig durch Butadien irreversibel komplexiert werden. Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, Metallocene zu finden, die in der Lage sind, Ethen mit Butadien zu copolymerisieren. Die entstehenden Copolymere haben als Strukturelemente Ethyleneinheiten, 1,4-verknüpfte Butadieneinheiten, die eine Doppelbindung in die Polymerkette einbringen, und 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten, die zu vinyllisch aus der Kette herausstehenden Doppelbindungen führen. Das so entstehende Polymer kann als Terpolymer aus Ethyleneinheiten-, 1,4- und 1,2-Butadieneinheiten gesehen werden. Da der Vergleich mit EPDMs nahe liegt, wurden bevorzugt solche Metallocene gewählt, die in der Lage sind, Ethen mit Propen und einem Dien (meist Ethylidennorbornen) zu terpolymerisieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 3.1. dargestellt.

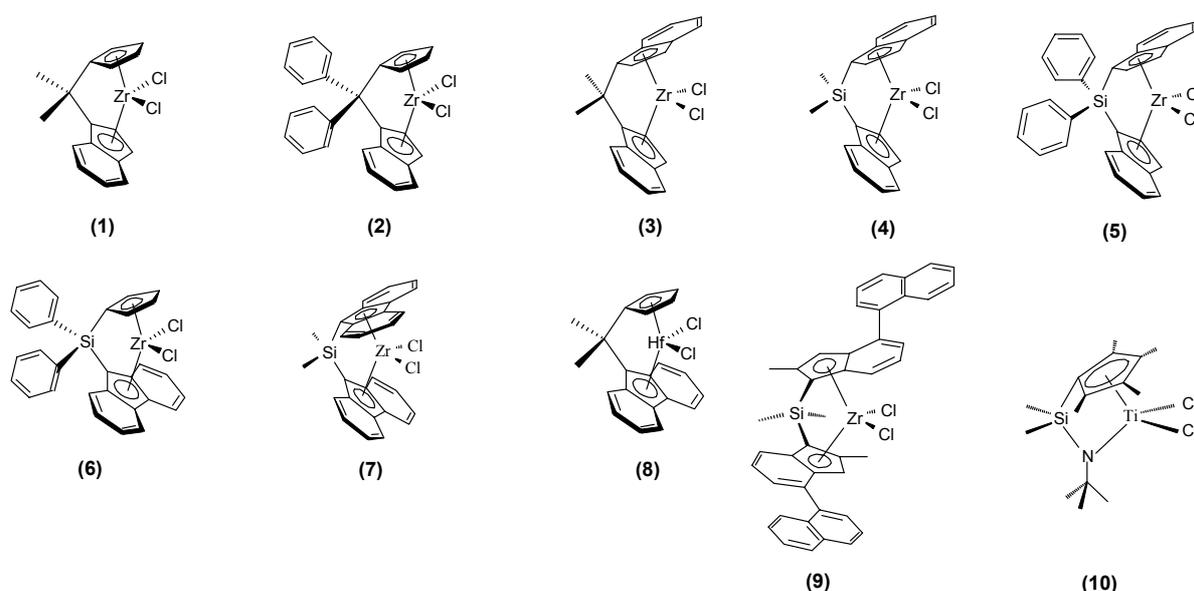


Abb. 3.1.: In dieser Arbeit verwendete Metallocene.

Mit MAO als Cokatalysator wurden diese Metallocene auf ihre Fähigkeit hin, Ethen-Butadien-Copolymere bei einer Polymerisationstemperatur von $T_{\text{Pol}} = 60^\circ\text{C}$ herzustellen, untersucht. Um die Verwendbarkeit bei anderen Temperaturen abschätzen zu können, wurden bei vorgegebener Ansatzzusammensetzung Temperaturreihen durchgeführt. Ferner sollte eine Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen den Strukturelementen der Metallocene wie

Brückenkopffatom, Brückensubstitution und Liganden und den entstandenen Polymeren herausgearbeitet werden.

Die untersuchten Metallocene unterscheiden sich in ihrem Copolymerisationsverhalten stark voneinander. Der erreichte Einbau an Butadien bei einem Molanteil Butadien im Ansatz von $X_B = 60\%$ variiert zwischen $x_B = 0,4\%$ und $x_B = 7,4\%$. Die höchste gefundene Einbaurrate zeigte Verbindung **(2)** mit $x_B = 23,7\%$. Liefern fast alle Verbindungen für die Homopolymerisation von Ethen exzellente Aktivitäten, so bricht die Aktivität bei Anwesenheit von Butadien im Ansatz sehr schnell deutlich ein. Lediglich die beiden Verbindungen **(3)** und **(10)** zeigen mit einem kurzen Anstieg der Aktivität nach Zugabe von Butadien einen Comonomereffekt. Abbildung 3.2. zeigt die Aktivitäten ausgewählter Verbindungen.

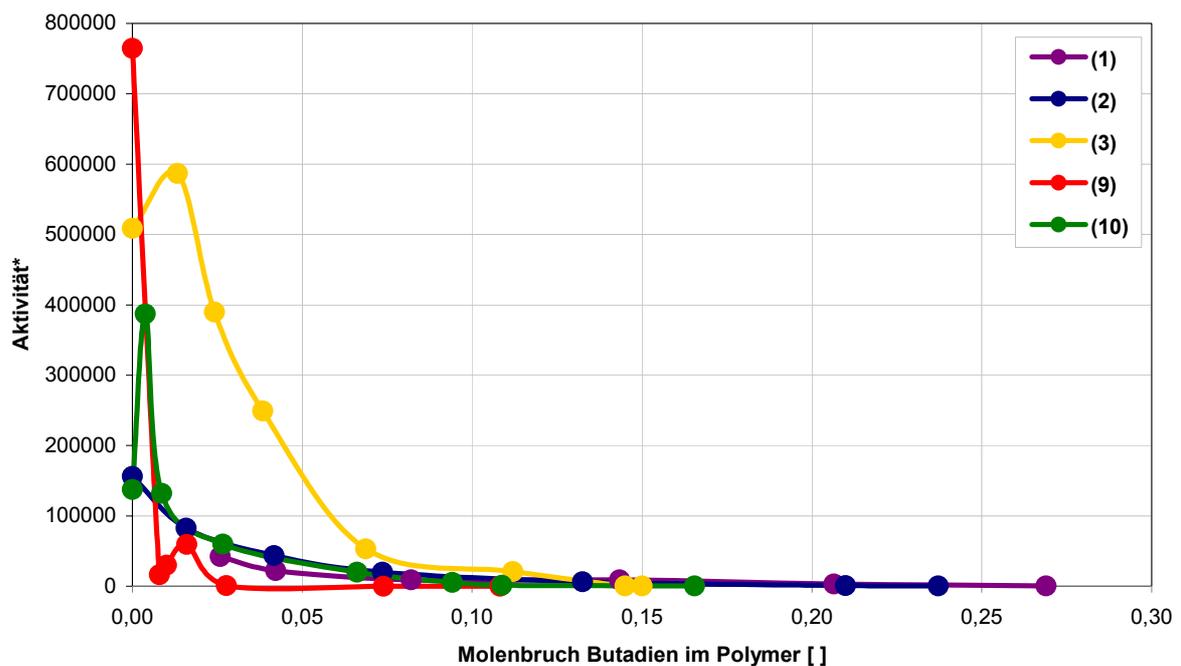


Abb. 3.2.: Vergleich der Aktivitäten bei $T_{Pol} = 60^\circ C$ ausgewählter Verbindungen. * Die Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

Ein bedeutender Anteil der eingebauten Butadieneinheiten ist 1,2-verknüpft und eignet sich somit zur späteren Vulkanisation mittels Schwefel. Da die benötigte Menge an vernetzbaren Doppelbindungen mit 1 - 2% relativ gering ist, sollte für eine technische Anwendung eine Einbaurrate von $x_B = 5\%$ ausreichend sein. Unter diesem Gesichtspunkt ist vor allem die

Verbindung **(3)** interessant, die in diesem Bereich die mit Abstand höchsten Aktivitäten liefert.

Da Elastomere zur technischen Verwendung vernetzt werden, ist die Betrachtung der Molmasse nur für die Verarbeitung von Interesse. In Abbildung 3.3. sind die erreichten Molmassen in Anhängigkeit der Einbaurrate für ausgewählte Verbindungen dargestellt.

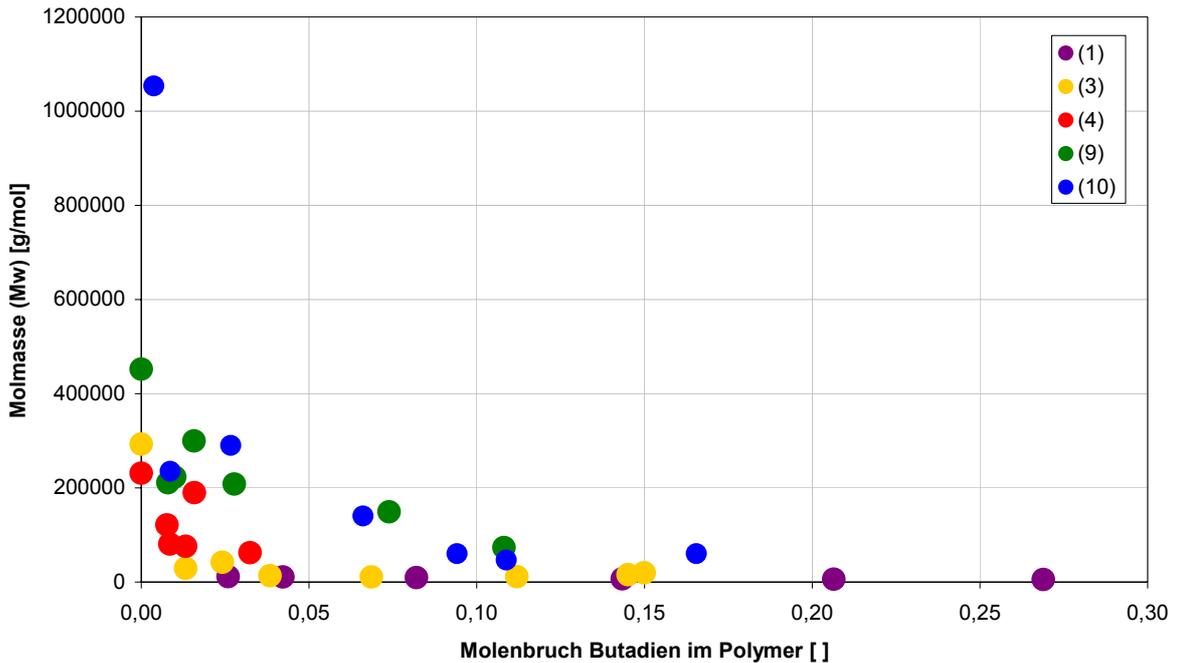


Abb. 3.3.: Vergleich der Molmassen bei $T_{Pol} = 60^{\circ}C$ ausgewählter Verbindungen.

Die über den größten Bereich höchsten Molmassen liefern die Verbindungen **(9)** und **(10)**. Die sehr aktive Verbindung **(3)** und die sehr stark Butadien einbauende Verbindung **(1)** erzeugen im Vergleich eher niedrige Molmassen.

Glasübergangstemperaturen sind nur bis zu einer Einbaurrate von $x_B = 15\%$ und auch nur vereinzelt zu detektieren. Es konnte ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Einbaurrate und Glasübergangstemperatur festgestellt werden. So bedingt eine Einbaurrate von $x_B = 1\%$ eine Glasübergangstemperatur von $T_g = -11^{\circ}C$ und eine Einbaurrate von $x_B = 13\%$ eine Glasübergangstemperatur von $T_g = -58^{\circ}C$. Lediglich bei der Verbindung **(10)** zeigt sich eine deutliche Abweichung, so steigen die Glasübergangstemperaturen ab einer Einbaurrate von $x_B = 5\%$ wieder an. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei den Schmelztemperaturen der mit dieser Verbindung hergestellten Polymere zu beobachten. Generell sind Schmelztemperaturen nur

bis zu einer Einbaurrate von $x_B = 16\%$ festzustellen. Bei sehr geringen Einbauraten liegen sie im Bereich zwischen $T_m = 137^\circ\text{C}$ und $T_m = 110^\circ\text{C}$. Mit steigender Einbaurrate um $x_B = 1\%$ fallen sie um ca. 8°C .

Die Anwesenheit des sehr stark koordinierenden Butadiens während der Polymerisation ließ vermuten, dass die Katalysatorsysteme relativ schnell deaktivieren würden. Bei fast allen betrachteten Systemen konnte aber selbst nach einer Polymerisationsdauer von 30 Minuten so gut wie keine Deaktivierung beobachtet werden.

Bei der Untersuchung des Polymerisationsverhaltens bei tieferen Temperaturen konnten einige interessante Effekte aufgezeigt werden (Abb. 3.4.). Mit steigender Polymerisationstemperatur steigt auch die Aktivität. Sehr bemerkenswert ist die Steigerung des Einbaus mit sinkender Polymerisationstemperatur. Bei der ohnehin schon sehr gut einbauenden Verbindung **(2)** steigt die Einbaurrate um den Faktor 2 bei einer Verringerung der Polymerisationstemperatur von $T_{\text{Pol}} = 60^\circ\text{C}$ auf $T_{\text{Pol}} = 30^\circ\text{C}$. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Polymerisationstemperatur deutlich zurückgeht, kann mit dem Constrained-Geometry-Metallocen **(10)** sogar noch bei $T_{\text{Pol}} = 0^\circ\text{C}$ Ethen mit Butadien copolymerisiert werden.

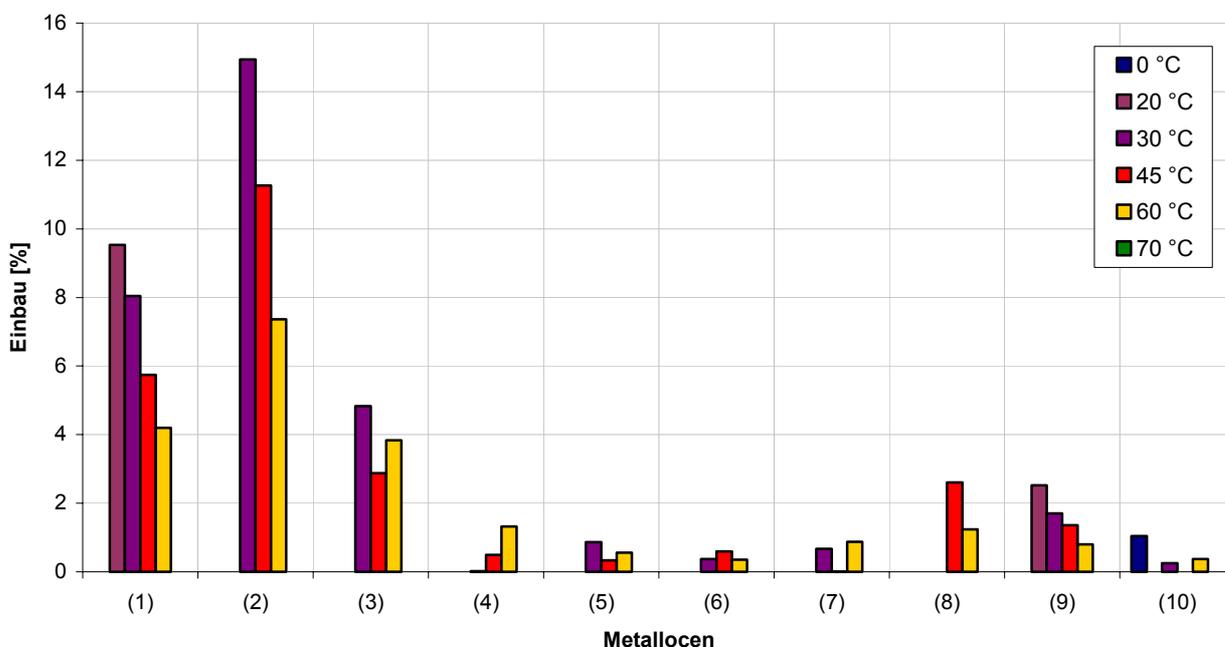


Abb. 3.4.: Vergleich des Einbaus bei unterschiedlichen Temperaturen.

Eine Struktur-Wirkungs-Beziehung konnte lediglich für das Brückenkopfatom aufgestellt werden. Ist das Brückenkopfatom ein Kohlenstoffatom, so lassen sich bei gleicher Einbaurrate teilweise um mehr als eine Größenordnung höhere Aktivitäten erzielen. Auch die Schmelztemperaturen liegen deutlich höher. Lediglich bei den Molmassen sind Verbindungen mit einem Siliziumatom als Brückenkopfatom in der Lage, um den Faktor zwei höhere Werte zu erzeugen.

Die untersuchten Verbindungen eignen sich somit sehr gut für die technische Herstellung von vernetzbaren Ethen-Butadien-Copolymeren. Sie bauen bei hoher Polymerisationstemperatur ausreichend Butadien ein und zeigen kaum Deaktivierung. Die erzielten Aktivitäten sind im technisch interessanten Bereich um eine Einbaurrate von $x_B = 5\%$ erfreulich hoch.

3. Summary

There are only a few publications about the copolymerisation of Ethene and Butadiene, because classical Ziegler-catalysts are nearly completely and irreversibly complexed by Butadiene. The aim of this work was therefore to find Metallocenes, which are capable of copolymerising Ethene and Butadiene. The resulting copolymers consist of the structural units Ethylene, 1,4-linked Butadiene, resulting in a double bond within the polymer chain, and 1,2-linked Butadiene, resulting in a vinylic double bond which protrudes out of the polymer chain. The polymer can be seen as a terpolymer consisting of Ethylene-units, 1,4- and 1,2-linked Butadiene-units. Because of the similarities with EPDMs, those metallocenes have been chosen, which are able to terpolymerise Ethene with Propene and a Diene (most commonly Ethylidenenorbornene). The metallocenes examined in this work are shown in figure 4.1.

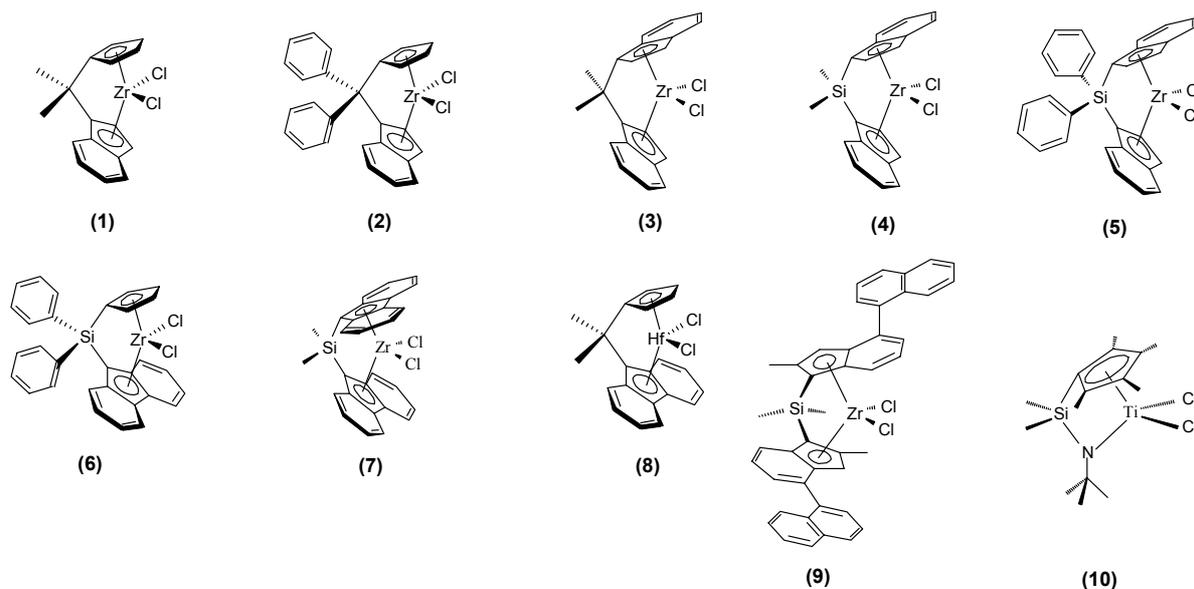


Fig. 4.1.: Metallocenes used in this work.

These metallocenes with MAO as a cocatalyst have been examined to their ability of producing Ethene-Butadiene-copolymers at a polymerisation temperature of $T_{\text{Pol}} = 60^{\circ}\text{C}$. To estimate the usability at different temperatures, a sequence of polymerisations at different polymerisation temperatures with constant reaction conditions has been made. A structure-effect relationship between the structural elements of the metallocene like bridge atom, substitution of the bridge and the ligands, and the resulting polymers should be worked out.

The examined metallocenes differ strongly in their copolymerisation behaviour from each other. The incorporation of Butadiene at a molar fraction of Butadiene in the reaction mixture of $X_B = 60\%$ differs between $x_B = 0,4\%$ und $x_B = 7,4\%$. The highest rate of incorporation found was $x_B = 23,7\%$ with metallocene **(2)**. Even though nearly all metallocenes show excellent activities towards the homopolymerisation of Ethen, the activity rapidly decreases in the presence of Butadiene in the reaction mixture. Only the metallocenes **(3)** and **(10)** do show a copolymer effect with a short increase in activity after addition of Butadiene. Figure 4.2. shows the activities of some selected metallocenes.

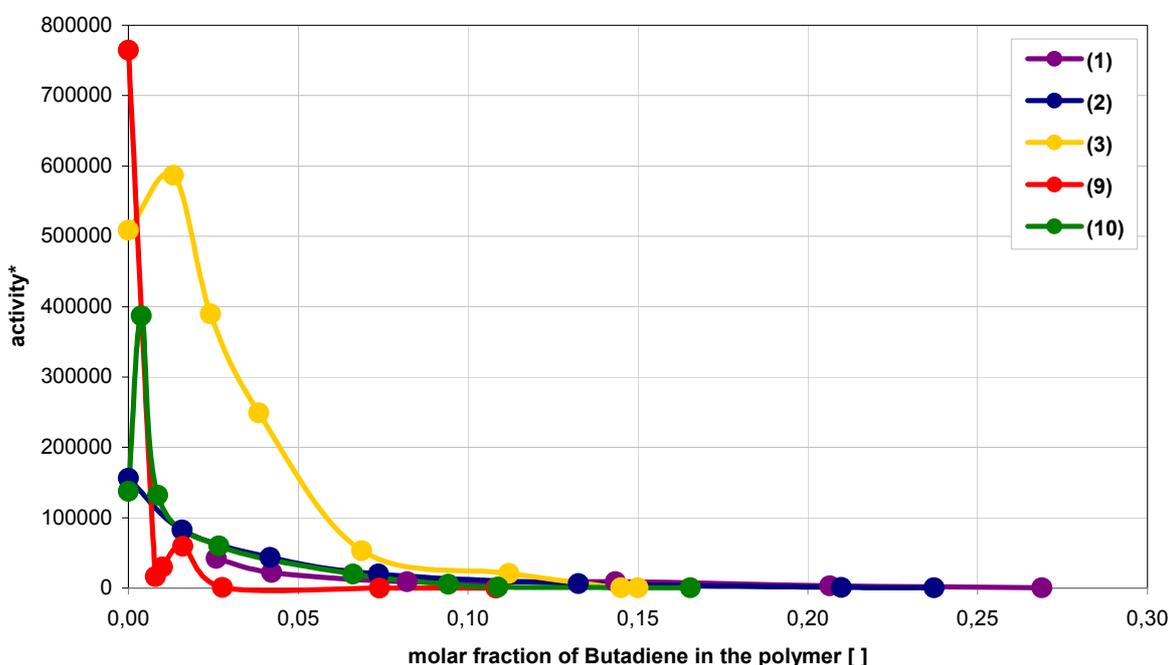


Fig. 4.2.: Comparison of the activities at $T_{\text{Pol}} = 60^\circ\text{C}$ from selected metallocenes. * The activity is stated in $\text{kg}_{\text{polymer}}/(\text{mol}_{\text{metal}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

A significant amount of the incorporated Butadiene units is 1,2-linked and is suitable for a later vulcanisation with sulphur. The needed amount of linkable double bonds is at 1 - 2% relatively low, a incorporation rate of $x_B = 5\%$ should therefore be enough for a technical use of the polymer. Under these circumstances metallocene **(3)** is of greater interest, because it delivers the highest activities in this area.

Due to the fact that elastomers are vulkanised in their technical usage, the molar mass is only of importance for the processing. The achieved molar masses in dependence on the incorporation rate are shown in figure 4.3.

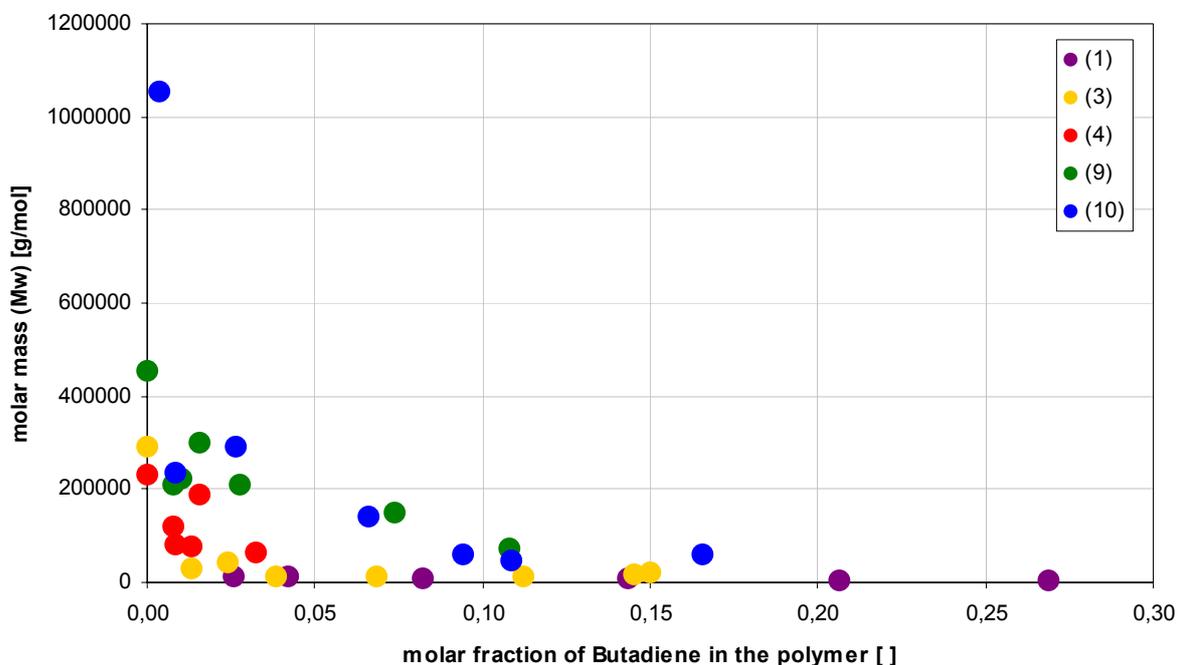


Fig. 4.3.: Comparison of the molar masses at $T_{\text{Pol}} = 60^\circ\text{C}$ of selected metallocenes.

The highest molar masses over the largest range show metallocenes **(9)** and **(10)**. The highly active metallocene **(3)** and the extremely good Butadiene incorporating metallocene **(1)** produce rather low molar masses compared to the other metallocenes.

Glass transition temperatures can be sporadically detected up to a maximum incorporation rate of $x_B = 15\%$. A nearly linear connection between incorporation rate and glass transition temperature has been found in this work. An incorporation rate of $x_B = 1\%$ leads to a glass transition temperature of $T_g = -11^\circ\text{C}$ and a rate of incorporation of $x_B = 13\%$ in leads to a glass transition temperature of $T_g = -58^\circ\text{C}$. Only metallocene **(10)** shows a very different behaviour. At incorporation rates higher than $x_B = 5\%$ the glass transition temperatures are increasing again. A similar effect can be found at the melting temperatures of the polymers created with this metallocene. Generally melting temperatures are only detectable up to an incorporation rate of $x_B = 16\%$. At very low incorporation rates they are between $T_m = 137^\circ\text{C}$ and $T_m = 110^\circ\text{C}$. With the incorporation rate increasing by $x_B = 1\%$ they decrease by ca. 8°C .

The presence of the extremely strong coordinating Butadiene during the polymerisation might lead to relatively fast deactivation of the catalytic systems. But even after 30 minutes nearly all examined catalytic systems showed almost no signs of a deactivation.

The examination of the polymerisation behaviour at lower temperatures revealed some interesting effects (fig. 4.4.). With increasing polymerisation temperature the activity also increases. The increase of the incorporation rate at decreasing polymerisation temperature is remarkable. Metallocene (**2**), which anyhow shows a good incorporation behaviour, doubles the incorporation rate with the decrease of the polymerisation temperature from $T_{\text{Pol}} = 60^{\circ}\text{C}$ to $T_{\text{Pol}} = 30^{\circ}\text{C}$. Even though the speed of reaction clearly decreases at lower temperatures, the Constrained-Geometry-Metallocene (**10**) is able to copolymerise Ethen and Butadiene at a remarkable polymerisation temperature of $T_{\text{Pol}} = 0^{\circ}\text{C}$.

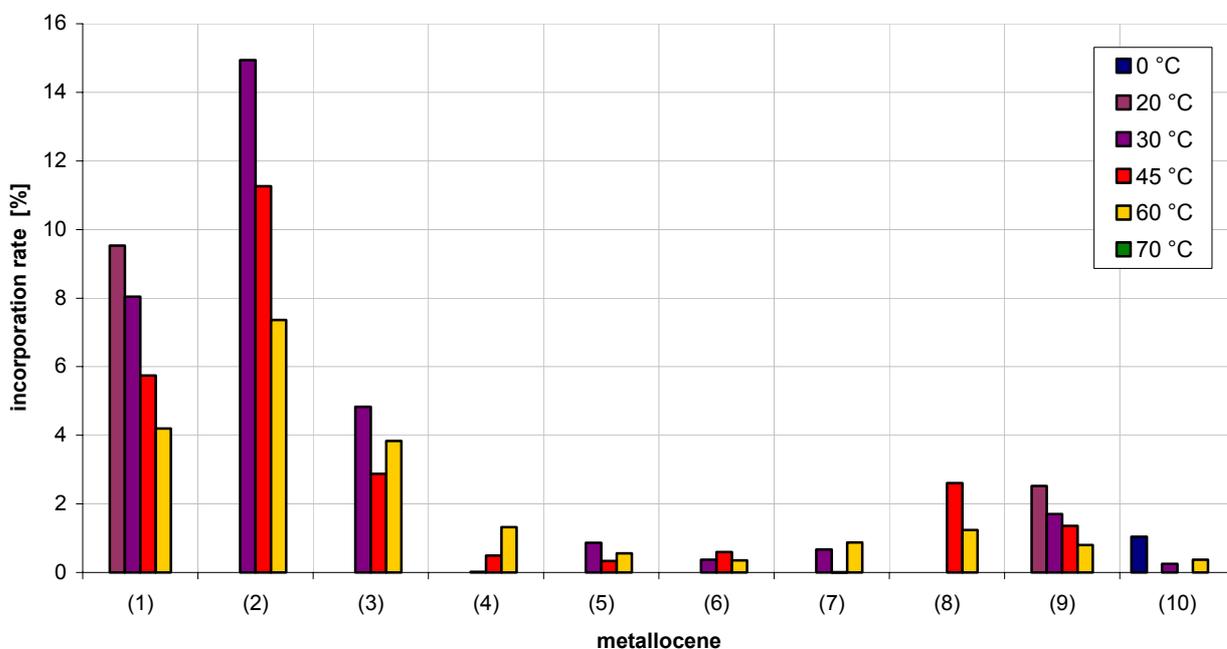


Fig. 4.4.: Comparison of the incorporation rate at different temperatures.

A structure-effect relationship could only be found for the bridge atom. Comparing carbon and silicon as bridge atoms, metallocenes having carbon bridge atoms are normally able to yield activities more than one magnitude higher at the same incorporation rate. The melting temperatures are also higher. Only at the molar masses, metallocenes with silicon as bridge atoms are able to yield more than double the molar masses.

The examined metallocenes are perfectly qualified for the technical production of cross linkable Ethene-Butadiene copolymers. They incorporate an adequate amount of Butadiene and show barely no sign of deactivation. The activities in the technically interesting area around an incorporation rate of $x_B = 5\%$ are remarkably high.

5. Einleitung

Das große Anwendungspotential und die breite Produktvielfalt hat Kunststoffe in den letzten Jahrzehnten unverzichtbar gemacht. Insbesondere Produkte, die durch Übergangsmetallkatalyse hergestellt werden (Polyolefine, Polydiene und deren Copolymere), gewinnen stark an Bedeutung^[1].

5.1. Geschichtliche Entwicklung

Den Grundstein für die übergangsmetallkatalysierte Polymerisation legten Ziegler und Natta schon vor über vierzig Jahren. Auch heute noch wird die Weiterentwicklung dieser Methode sowohl in der Industrie als auch in den Forschungseinrichtungen stark vorangetrieben.

Das bereits 1930 von Fawcett und Gibson^[2] bei der ICI in einem Hochdruckverfahren (radikalische Polymerisation, 3000 bar, 350°C) hergestellte Low Density Polyethene (LDPE) ist teilkristallin und hat eine geringe Dichte ($< 0,92 \text{ g/cm}^3$). Mit dem System $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ gelang Ziegler 1953 die übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von Ethen bei geringen Temperaturen und Drücken (1 bar , $30 - 50^\circ\text{C}$)^[3-5]. Das mit diesem Verfahren zugängliche High Density Polyethene (HDPE) hat gegenüber dem LDPE einige Vorteile. Eine geringere Anzahl an Kurz- und Langkettenverzweigungen bewirkt eine höhere Dichte ($0,94 - 0,97 \text{ g/cm}^3$). Zudem ist das Material deutlich kristalliner und hat somit einen sehr viel höheren Schmelzpunkt.

Es wurden zur selben Zeit auch andere Katalysatoren für die Niederdruckpolymerisation von Ethen entwickelt. Größere Bedeutung erlangten das von Standard Oil verwendete, auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerte MoO_3 ^[6] und vor allem das von Phillips Petroleum entwickelte System CrO_3 auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[7].

Die Übertragung auf die Polymerisation von α -Olefinen^[8-11] und Dienen^[12,13] gelang G. Natta 1954. Er entdeckte, dass die Polymerisation von α -Olefinen stereospezifisch erfolgen kann, und dass die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers hat. Die von ihm eingeführte Nomenklatur unterscheidet zwischen isotaktischen (a), syndiotaktischen (b) und ataktischen (c) Polymeren^[14-16]. Abbildung 5.1. zeigt diese Strukturen. Des weiteren sind noch folgende blockartige Strukturen bekannt: stereoblock (d) und isoblock (e).

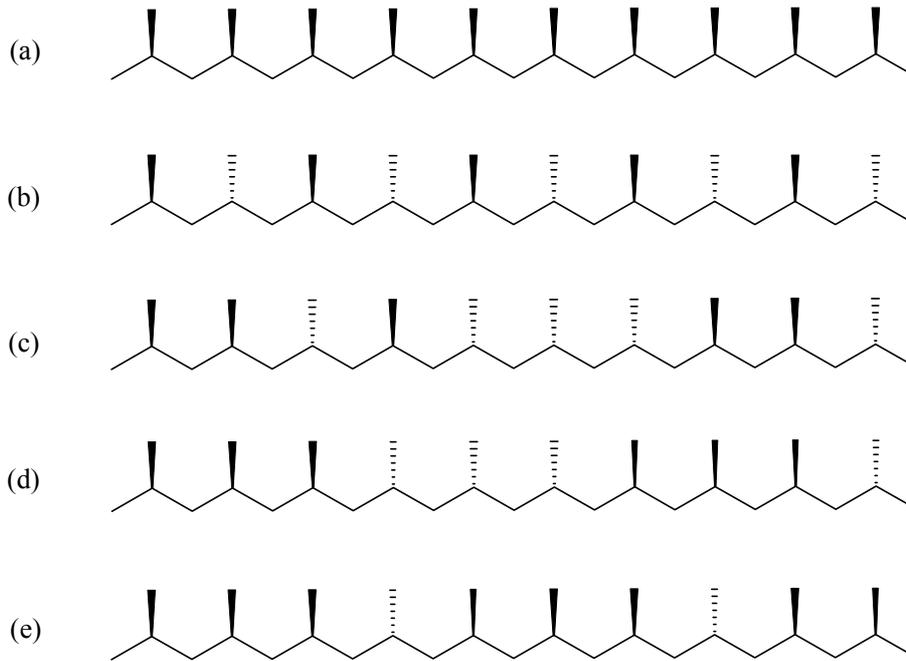


Abb. 5.1.: Taktizitäten von Polymeren. Isotaktisch (a), syndiotaktisch (b), ataktisch (c), stereoblock (d) und isoblock (e).

Nattas Arbeiten über die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen und Zieglers Entdeckung der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation gehören zu den wichtigsten Errungenschaften auf dem Gebiet der Polymerchemie und der Katalyse. Sie wurden 1963 mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert.

Die industrielle Produktion von Polyolefinen erfolgt bis heute überwiegend mit heterogenen Katalysatorsystemen auf Titan- beziehungsweise Chrom-Basis. Es fand seit den Anfängen Zieglers eine stetige Optimierung in Bezug auf die Aktivität und die erzielbaren Polymereigenschaften statt^[17].

Homogene Systeme, in denen der Katalysator gelöst vorliegt, waren zuerst nur von akademischem Interesse. Sie wurden für mechanistische und kinetische Studien eingesetzt. Ihr Vorteil ist, dass meist nur eine aktive Spezies vorliegt und ihre Struktur aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt ist. Diese sogenannten 'single site'-Metallocen-Katalysatoren basieren meist auf Cp_2Ti -Varianten mit Aluminiumtrialkylen als Cokatalysatoren. Sie weisen allerdings nur geringe Aktivitäten auf und sind zudem nur in der Lage, Ethen zu polymerisieren^[18-21].

Der entscheidende Durchbruch auf dem Gebiet der Metallocenkatalyse gelang Kaminsky und Sinn. Sie konnten das halogenfreie und inaktive System $Cp_2TiMe_2/AlMe_3$ durch Zugabe

geringer Wassermengen zu einem aktiven und langlebigen System reagieren lassen, das sogar in der Lage ist, höhere α -Olefine zu polymerisieren^[22,23]. Die wichtigste Neuerung dieses Systems war die Verwendung hydrolysiertes Aluminiumalkyle, den Aluminoxanen.

Ein weiterer großer Schritt in der Herstellung maßgeschneiderter Polymere war die Verwendung von verbrückten Katalysatoren, den *ansa*-Metallocenen, in der homogenen Katalyse durch Kaminsky und Brintzinger^[24,25]. Die Stereorigidität dieser Katalysatoren ermöglicht es, iso- und syndiotaktische Polymere herzustellen. Durch geringfügige Änderungen der Katalysatorstruktur kann man die Polymermikrostruktur und damit die Eigenschaften des Polyolefins beeinflussen^[26-28]. Auch lösliche Halbsandwich-Titan-Verbindungen in Kombination mit MAO besitzen die Fähigkeit, α -Olefine zu polymerisieren.

Diese Systeme ermöglichen ebenfalls eine breite Strukturvariation der Katalysatoren und finden vor allem bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol und seinen Derivaten sowie der stereospezifischen Polymerisation von zahlreichen Dienen (Isopren, 1,3-Butadien) Verwendung^[29-31].

In den letzten Jahren erlangten einige Produkte, welche mit Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, die Marktreife. Tabelle 5.1. listet die wichtigsten Vertreter auf. Hierbei sind die Produkte Affinity® und Engage® der Dow Chemicals hervorzuheben, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten Constrained-Geometry-Metallocen (**10**) hergestellt werden.

Tab. 5.1.: Einige Produkte, die durch Metallocenkatalyse hergestellt werden.

Affinity® / Engage®	Ethen/Octen-Copolymere	Dow Chemicals ^[32]
Exceed®	mLLDPE	Exxon
Hostacen®	PP	Hoechst ^[33]
Xarec®	sPS	Idemitsu
Topas®	Cycloolefin Copolymer	Ticona

Wie wichtig heutzutage die Verwendung von Kunststoffen ist, lässt sich sehr gut im Vergleich mit dem Verbrauch an Rohstahl messen. Betrachtet man die produzierten Volumina, so hat schon 1988 die Produktion von Kunststoffen die des Stahls überholt (Abb. 5.2.)^[34].

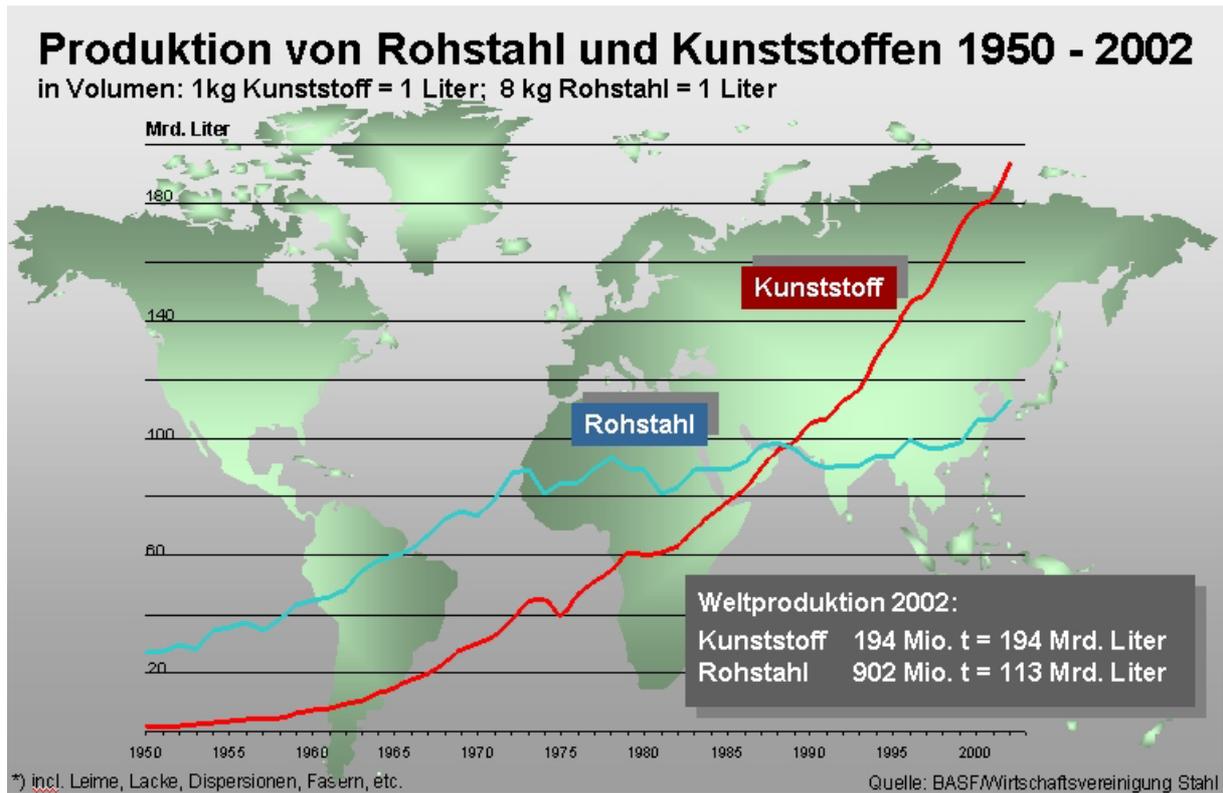


Abb. 5.2.: Weltproduktion von Rohstahl und Kunststoffen 1950 - 2002.

5.1.1. Polyolefine

Der Weltverbrauch an synthetischen Polymeren lag im Jahr 2000 bei über 210 Millionen Tonnen. Auf die Polyolefine Polyethen, Polypropen und Polystyrol entfielen davon 44%, was sie zu den bedeutendsten Kunststoffen unserer Zeit macht (Abb. 5.3.)^[35].

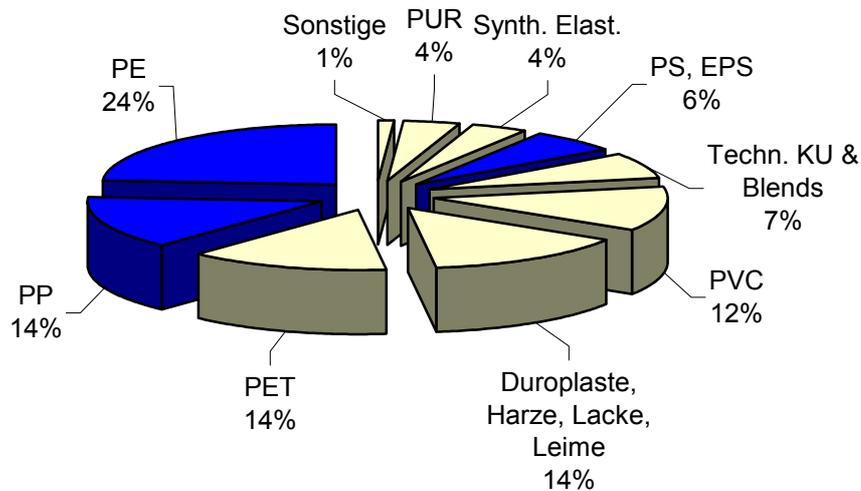


Abb. 5.3.: Im Jahr 2000 weltweit verbrauchte synthetische Polymere.

Wurden im Jahr 2000 weltweit rund 51,3 Millionen Tonnen Polyethen produziert, wird für das Jahr 2004 ein Zuwachs auf 66 Millionen Tonnen prognostiziert.

Der größte Teil der im Jahr 2000 produzierten Menge an Polyethen mit 16,8 Millionen Tonnen (33%)^[36] ist solches mit geringer Dichte (Low Density Polyethene, LDPE). Es wird seit 1939 radikalisch im Hochdruckverfahren bei Temperaturen von 150 - 320°C und einem Druck von 100 - 300 MPa in Rohrreaktoren hergestellt^[37] und wurde schon 1933 von der ICI entdeckt^[38]. Das klassische Verfahren wird auch heute noch in modernen Anlagen, wie z.B. von der Basel in Aubette (Frankreich), die eine Nennkapazität von 320.000 Jahrestonnen hat, eingesetzt. Typisch für die radikalische Polymerisation sind viele Verzweigungen und eine breite Molmassenverteilung. Technisch findet LDPE überwiegend in der Folienherstellung Anwendung, wofür 70% der Jahresproduktion aufgewendet werden. Aus den restlichen 30% werden Kabelummantelungen, Beschichtungen und Spritzgussartikel hergestellt^[39]. Der Anstieg im Verbrauch von LDPE konnte allerdings in den letzten Jahren nicht mit den anderen Polyolefinen mithalten, in Westeuropa ist sogar eine rückläufige Entwicklung zu verzeichnen. Überproportional hingegen ist der Anstieg in der Produktion an Linear Low Density Polyethene (LLDPE), einem Copolymer von Ethen mit höheren α -Olefinen wie Buten, Hexen oder Octen. Es wird für 2005 mit einer Produktion von 18,8 Millionen Tonnen gerechnet, 2000 waren es lediglich 12,6 Millionen Tonnen. Da es mit Ziegler-Katalysatoren

hergestellt wird, ergibt sich eine enge Molmassenverteilung, allerdings ist die Verteilung der Seitenketten eher unregelmäßig. Möchte man eine regelmäßige Verteilung der Seitenketten erreichen, so kann man auf Metallocen-Katalysatoren zurückgreifen. Ein damit hergestelltes LLDPE wird New-Generation LLDPE, oder auch mLLDPE genannt, und gewinnt in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung. Wie bei LDPE ist auch bei LLDPE das Hauptanwendungsgebiet die Folienherstellung. Besonders hervorzuheben sind die besseren Eigenschaften der Folien aus mLLDPE. So konnten damit außergewöhnliche Durchstoßfestigkeit, hohe Transparenz und Glanz sowie gute Barriereigenschaften erreicht werden, wodurch sie sich besonders für die Anwendung als Tiefkühl- und Stretchfolien sowie für Schwergutsäcke eignen.

Für das Polyethen hoher Dichte (HDPE) wird ein gleichbleibendes Wachstum prognostiziert^[40]. Im Jahr 2000 wurden 21,9 Millionen Tonnen produziert. Es handelt sich beim HDPE um ein lineares Polymer mit enger Molmassenverteilung. Hergestellt wird es mit Philips-Katalysatoren oder nach dem von Ziegler entdeckten Niederdruckverfahren. Anwendung findet es verstärkt in der Herstellung von Rohren, aber auch bei Spritzguss- oder Blasformartikeln und Folien. Besonders bei der Entwicklung von multimodalen HDPE-Produkten^[41] hat es in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen. Dabei wird, um hohe Steifigkeit, sowie sehr hohe Zähigkeit und Rissfestigkeit zu erreichen, ein niedermolekularer, hochkristalliner und ein hochmolekularer, amorpher Teil kombiniert.

5.2. Metallocen-MAO-Katalysatoren

Ein Metallocen-Katalysator besteht aus zwei Komponenten. Dem eigentlichen Katalysator, einer Übergangsmetallorganischen Verbindung, und dem Cokatalysator, einer Aluminiumalkyl- oder einer bororganischen Verbindung.

5.2.1. Methylaluminoxan

An den Cokatalysator bei der Übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisation werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. So muss er nicht nur eine gute thermische und chemische Beständigkeit haben, sondern auch sehr schwach nukleophil und stark Lewis-azid sein. Um die sehr empfindlichen metallorganischen Verbindungen zu schützen, muss er ebenfalls als Scavenger fungieren und Verunreinigungen abfangen.

Die eingangs gestellten Anforderungen an den Cokatalysator werden noch von einer zweiten Klasse von Verbindungen erfüllt. Borhaltige Moleküle, insbesondere Borane oder Borate mit der Formel $B(C_6F_5)_3$ bzw. $[(H_3C_6)_3C][B(C_6F_5)_4]$ können die aktive Katalysatorspezies bilden und als schwach koordinierendes Anion dienen. Diverse Untersuchungen stützen die ionische Natur der dabei gebildeten Spezies^[46]. Borhaltige Verbindungen sind im Gegensatz zum MAO allerdings nicht in der Lage, Halogenato-Liganden vom Metallzentrum zu lösen. Sie eignen sich also nur für bereits alkylierte Übergangsmetallkatalysatoren.

Vergleicht man die Produkte, die mit MAO- und boratgestützter Polymerisation erhalten werden, so findet man sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkt, Polydispersität, Mikrostruktur, usw.).

5.2.2. Mechanismus der Insertion

Zur Erklärung des Mechanismus der homogenen Metallocen-Katalyse wird im Folgenden die Verbindung Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr$) verwendet. Im allgemein anerkannten Modell erfolgt die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies durch den Cokatalysator (im Folgenden: MAO). Zuerst substituiert der Cokatalysator die beiden Chloroliganden durch Methylgruppen, er wirkt also als Alkylierungsreagenz. Das eigentliche katalytisch aktive Kation $[Cp_2MMe]^+$ (Abb. 5.5.) entsteht durch Abstraktion einer Methylgruppe durch das MAO. Es wird durch den anionischen Komplex $[MAO-CH_3]^-$ stabilisiert. Die Tatsache, dass dieses Anion eine sehr geringe Koordinationsfähigkeit besitzt, wirkt sich positiv auf die katalytischen Eigenschaften des Systems aus, da die Aktivität im Vergleich zur Verwendung von Trimethylaluminium stark heraufgesetzt wird. Dem MAO kommt also eine Doppelfunktion als Alkylierungsreagenz und als schwach koordinierendes Gegenion zu. Nach Brintzinger ist das Vorhandensein dieses Kations durch ^{91}Zr - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Cp_2ZrMe_2 / MAO -Lösungen und durch ^{13}C -NMR- und Photoelektronenspektroskopie im festen Zustand belegt^[47].

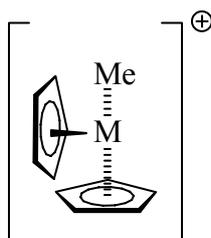


Abb. 5.5.: Katalytisch aktive Spezies

Für die Insertion des Monomeren in die wachsende Polymerkette sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden. Allgemeine Akzeptanz hat der von Cossée und Arlmann postulierte Mechanismus gefunden (Abb. 5.6.). Er geht von einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum aus, an das ein Monomermolekül mit seiner Doppelbindung η^2 koordinieren kann. Über einen viergliedrigen, metallacyclobutanartigen Übergangszustand wird das Monomer in die wachsende Polymerkette inseriert. Die um eine Monomereinheit verlängerte Alkylkette befindet sich danach an der Koordinationsstelle des Olefins^[48-50].

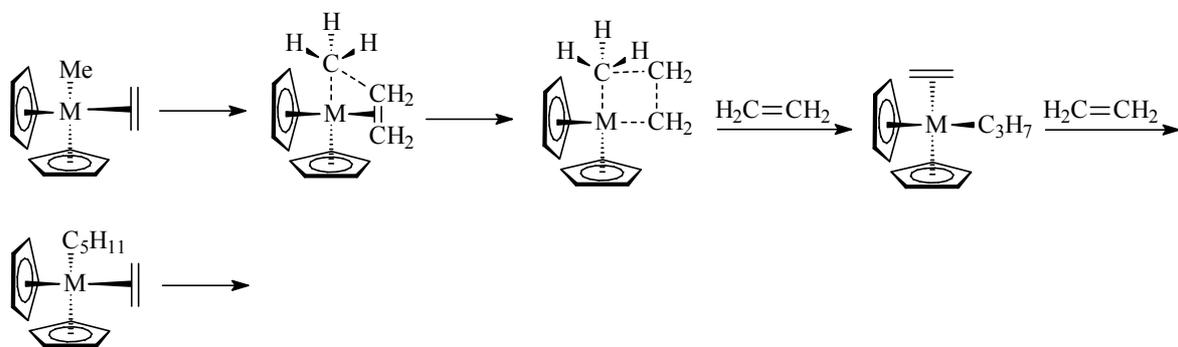


Abb. 5.6.: Insertionsmechanismus nach Cossée und Arlmann.

5.2.3. Kettenübertragungs- und Abbruchreaktionen

Der Polymerisationsgrad beziehungsweise die Molmassenverteilung eines Polymers wird durch das Verhältnis von Kettenwachstums- und Abbruchgeschwindigkeiten bestimmt. Es werden eine Reihe von Kettenübertragungs- und Kettenabbruchreaktionen für die Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von Olefinen diskutiert. Abbildung 5.7. zeigt die wichtigsten Reaktionen auf.

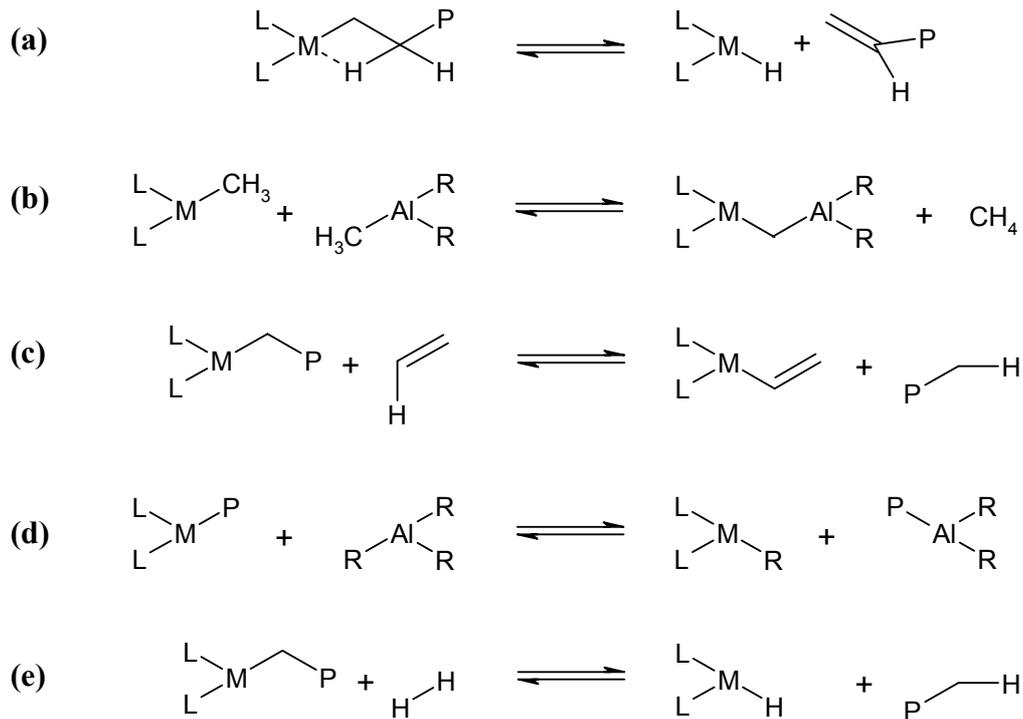


Abb. 5.7.: Mögliche Kettenübertragungs- und Kettenabbruchreaktionen bei der Ziegler-Natta-katalysierten Olefin-Polymerisation.

Die wichtigste Reaktion ist die β -Hydrideliminierung (a). Bei ihr entsteht ein zur weiteren Initiierung befähigtes Übergangsmetallhydrid^[51,52]. Dieser Mechanismus funktioniert nur in Anwesenheit von MAO, da ein Metallhydrid durch analoge Umsetzung mit Trimethylaluminium durch Chien nicht nachgewiesen werden konnte^[53]. Weitere Reaktionen sind der α -Wasserstoffübergang (b), die σ -Bindungsmetathese (c), ein Alkyltausch mit dem Cokatalysator (d) und die durch Wasserstoffzugabe erzwingbare Hydrierung^[54-57].

5.3. Elastomere

Elastomere sind technisch sehr bedeutende Kunststoffe. Chemisch gesehen handelt es sich um Polymere, deren Ketten an einigen Stellen vernetzt sind. Nach der Vernetzung sind sie nicht mehr thermoplastisch verformbar und dadurch sehr temperaturstabil. Vulkanisiert wird meist mit Schwefel^[58], welcher mit Additiven und Füllstoffen mit dem Polymer unter geringer Wärmezufuhr vermengt wird. Aus dem so entstandenen Zwischenprodukt wird das Endprodukt geformt, welches dann unter hoher Temperatur vulkanisiert wird und seine endgültige Form erhält. Die Glaspunkte der fertigen Kautschuke liegen in der Regel sehr tief, was eine Verwendung auch bei tiefen Temperaturen ermöglicht.

Im Folgenden wird die technische Bedeutung erläutert, sowie das Polybutadien betrachtet, da dieses mit den in dieser Arbeit produzierten Ethen-Butadien-Copolymeren die meisten Gemeinsamkeiten aufweist. Abschließend folgt eine kurze Betrachtung der technisch wichtigen Gruppe Ethen-Propen-Dien-Terpolymere, die auch Ähnlichkeiten mit den in dieser Arbeit hergestellten Polymeren haben.

5.3.1. Technische Bedeutung

Elastomere gehören zu den wichtigsten polymeren Werkstoffen. Technisch unterscheidet man zwischen natürlichen und synthetischen Elastomeren. Natürliche Elastomere werden zu 99% aus dem Saft des Baumes *Hevea brasiliensis* gewonnen. Es handelt sich dabei um eine wässrige Emulsion oder Dispersion von Ölen, Wachsen, Harzen, Stärke und Proteinen. Chemisch gesehen ist die Hauptkomponente 1,4-Polyisopren mit einem hohen Anteil an *cis*-ständigen Doppelbindungen. Die Weltjahresproduktion 2003 an natürlichen Elastomeren betrug 7.970.000 Tonnen, während gleichzeitig 11.540.000 Tonnen synthetischer Elastomere hergestellt wurden^[59]. Das Haupteinsatzgebiet für natürliche Elastomere sind Reifen. Auch die synthetischen Elastomere finden hauptsächlich in der Reifenindustrie Verwendung (59%). Weitere wichtige Einsatzbereiche sind mechanische Teile in der Automobilindustrie (10%) und außerhalb (9%), sowie Schuhsohlen (4%)^[60].

5.3.2. Polybutadien

Polybutadien gehört aufgrund der nicht vollständig gesättigten Hauptkette zur Gruppe der R-Kautschuke^[61].

Schon Anfang des Jahrhunderts wurde ein dem Polybutadien sehr verwandter Synthetikautschuk von Hoffmann hergestellt (1909, Polyisopren)^[62]. Bock und Tschukur gelang es 1929, das heute technisch sehr bedeutende Copolymer aus Styrol/Butadien zu synthetisieren^[62]. Den Durchbruch für die technische Nutzung von Polybutadien stellte die Polymerisation unter vorwiegender 1,4-*cis*-Verknüpfung durch Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Titan(IV)-iodid dar, die 1956 von der Philips Petroleum entdeckt wurde^[63].

cis-Polybutadien und das Copolymer aus Styrol und Butadien (SBR) gehören zu den etwa 20 Synthetikautschuken, die heute technisch genutzt werden. Sie finden vor allem in der Autoreifenindustrie Verwendung. Man kann sie unter Zuhilfenahme von Schwefel

(Vulkanisation) oder thermisch vernetzen, wodurch sich die Abriebfestigkeit, das Kälteverhalten und die Alterungsbeständigkeit verbessern.

Obwohl Butadien vornehmlich in Lösung polymerisiert wird, gewinnt die lösungsmittelfreie Polymerisation in der Gasphase aus ökologischen Gründen zunehmend an Bedeutung, auch wenn auf diesem Gebiet noch Forschungsbedarf besteht^[64]. Technisch bedeutend sind auf Titan, Cobalt, Nickel und Neodym basierende Ziegler-Natta-Katalysatoren. Tabelle 5.2. gibt eine Auswahl der technisch genutzten ternären Katalysatorsysteme wieder^[65].

Tab. 5.2.: Technisch eingesetzte Katalysatorsysteme für die Butadien-Polymerisation

Katalysator	M[mg/l]	Aktivität [kg/g M]	cis-Anteil [%]
TiCl ₄ /I ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃ (1:1,5:8)	50	4 - 10	93
Co(O ₂ CR) ₂ /H ₂ O/AlEt ₂ Cl (1:10:200)	1 - 2	40 - 160	96
Ni(O ₂ CR) ₂ /BF ₃ OEt ₂ /AlEt ₃ (1:7,5:8)	5	30 - 90	97
Nd(O ₂ CR) ₃ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Al(<i>i</i> -Bu) ₂ (1:1:8)	10	7 - 15	98

M = Übergangsmetall

5.3.3. EPDM

Durch die vollständig gesättigte Hauptkette vom Methylen-*trans*-Typ werden EPDMs in die Gruppe der M-Kautschuke klassifiziert^[61]. Sie zeichnen sich durch hervorragende Ozon- und Witterungsbeständigkeit, gute bis sehr gute Alterungs- und Hitzebeständigkeit sowie ausreichende Beständigkeit gegen polare Chemikalien aus^[66-88]. Durch die vinyliche Doppelbindung des Ethylidennorbornens lassen sie sich mit Schwefel vernetzen^[69]. Sie haben mit $d = 0,86 \text{ kg/L}$ die geringste Dichte aller kommerziellen Elastomere. Zur Herstellung werden Katalysatoren auf Basis von Ziegler/Natta-Systemen benutzt, wobei meist vanadiumhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Technisch wird entweder in Lösung, Suspension oder der Gasphase polymerisiert. Sehr gut eignen sich aber auch Metallocene als Katalysatoren für die Polymerisation^[70-73]. Die kommerziell verwendete Zusammensetzung hat einen Ethen-Anteil von 40 - 80% und einen Dien-Anteil von 0 - 12%, wobei der Rest auf den Propenanteil entfällt.

5.4. Stereospezifische Polymerisation von 1,3-Butadien

Die übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von 1,3-Butadien zeichnet sich gegenüber anderen Methoden durch hohe Stereo- und Chemoselektivität aus^[74,75]. Ein Polybutadien kann drei verschiedene Struktureinheiten enthalten, die in Abbildung 5.8. gezeigt sind. Polymere mit hohem Vinylanteil können iso- und syndiotaktische Strukturen ausbilden.

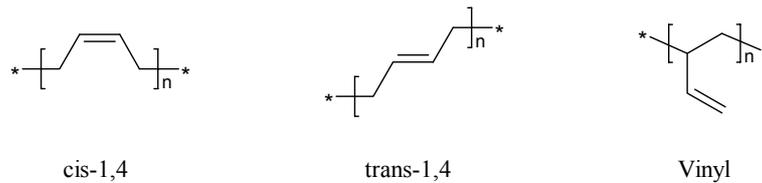


Abb. 5.8.: Mikrostrukturelemente des Polybutadiens.

Es gestaltete sich lange Zeit als schwierig, den Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Dienpolymerisation zu klären. Es müssen verschiedene mechanistische und stereochemische Effekte berücksichtigt werden, aus denen sich ein Reaktionsmechanismus aufstellen lässt. Diejenigen, die heute allgemein akzeptiert werden, sind Im Folgenden beschrieben.

5.4.1. Butadien-Koordination und Struktur des Butenylanions am Metall

Ein großer Unterschied zur Polymerisation von Mono-Olefinen besteht in der Koordination der wachsenden Polymerkette und des Diens an das Metall. Während es sich bei der α -Olefin-Polymerisation um σ -Bindungen handelt, wird bei Dienen jeweils eine Allyl-Bindung aufgebaut^[76-81]. Abbildung 5.9. zeigt diesen Bindungstyp.

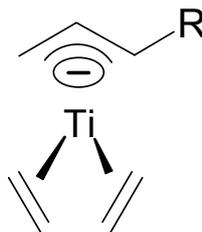


Abb. 5.9.: Schematische Darstellung der Allylkoordination (η^4 -cis)

Das Butadien kann auf vier verschiedene Arten koordinieren. Die Doppelbindung kann entweder *cis*- oder *trans*-ständig sein und es kann mit einer oder beiden seiner Doppelbindungen an das Metall koordinieren. Die daraus resultierenden Bindungen sind η^2 -*cis*, η^2 -*trans*, η^4 -*cis* und η^4 -*trans*.

Das Butenylanion der wachsenden Polymerkette ist η^3 -koordiniert und kann in zwei verschiedenen Konfigurationen existieren. Die als *syn*- und *anti*-Form bezeichneten Koordinationen sind in Abbildung 5.10. dargestellt, wobei die *syn*-Form die thermodynamisch stabilere Form darstellt.

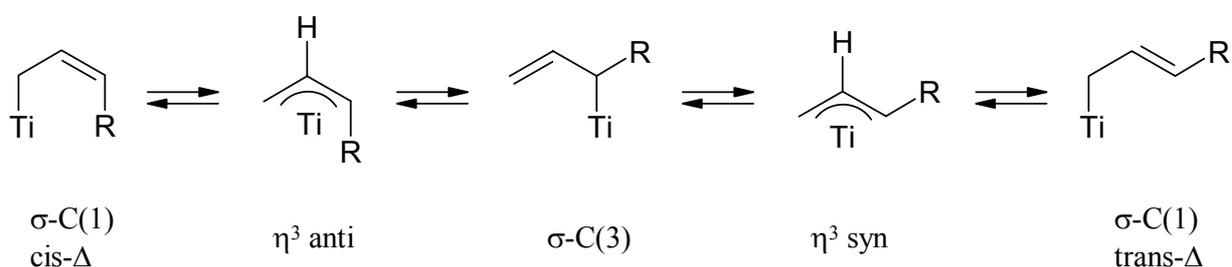


Abb. 5.10.: Konfiguration des Butenylanions.

Eine Isomerisierung von der *syn*- in die *anti*-Form und umgekehrt ist möglich. Diese Isomerisierung erfolgt über eine $\sigma\text{-C}(3)$ -Struktur und eine Rotation der Vinylgruppe um die C(2)-C(3)-Einfachbindung. Die ebenfalls denkbare $\sigma\text{-C}(1)$ -Form ist gegenüber der $\sigma\text{-C}(3)$ -Form energetisch begünstigt^[82,83].

5.4.2. Insertion des Butadiens

Zum Mechanismus der Insertion des Butadiens in die Polymerkette finden sich in der Literatur zwei Vorstellungen. Nach Cossée und Arlmann^[84] wird das η^2 - oder η^4 -gebundene elektrophile Butadien vom Butenylanion aus dessen σ -gebundener Struktur nukleophil angegriffen. Dabei bildet sich unter Verlängerung der Polymerkette um eine C₄-Einheit ein η^3 -gebundene Butenylanion zurück^[85-87].

Eine weitere diskutierte Vorstellung der Insertion geht davon aus, dass das Butenylanion auch aus seiner η^3 -Koordination heraus reagieren kann. Beide Mechanismen sind in Abbildung 5.11. dargestellt.

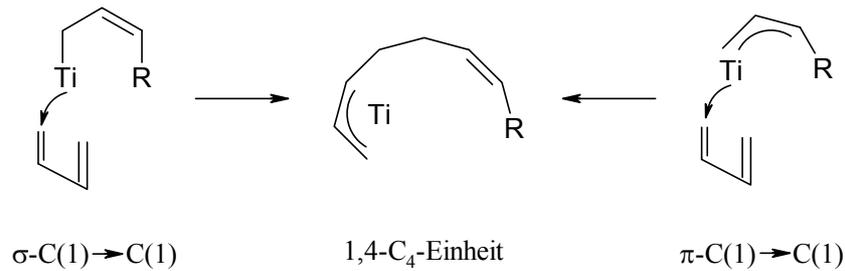


Abb. 5.11.: σ - und π -Allylinsertionsmechanismus.

Es hängt von energetischen Gesichtspunkten ab, welcher Mechanismus bevorzugt wird. Es wird angenommen, dass elektronegative, d-elektronenreiche Metalle (Co, Ni) leichter den π -Allylmechanismus durchlaufen, während für elektropositive, d-elektronenarme Metalle (Ti, Nd) der σ -Allylmechanismus bevorzugt ist^[65].

5.4.3. Chemoselektivität

Die Chemoselektivität der Polymerisation hängt davon ab, wo das eintretende Monomer an der Butenylgruppe angreift. Ein Angriff an C(1) resultiert in einer 1,4-Struktur, während eine 1,2-Struktur aus einem Angriff an C(3) resultiert. Quantenmechanische Berechnungen haben ergeben, dass das 1,3-Butadien selbst nur an den terminalen Kohlenstoffatomen angreifbar ist. Sterische Überlegungen legen einen Angriff am weniger substituierten C(1)-Atom der Butenylgruppe nahe, allerdings sind auch Vinylstrukturen hinlänglich bekannt. Nach Porri ist der Grund für die Bildung von Vinyleinheiten in der geometrischen Anordnung des Komplexes zu suchen. Ein terminales Kohlenstoffatom des eintretenden 1,3-Butadiens kann je nach Eintrittsort in den Komplex den richtigen Bindungsabstand entweder zum C(1) oder zum C(3) der Butenylgruppe aufweisen und eine entsprechende Bindung ausbilden^[74]. Abbildung 5.12. zeigt die möglichen Übergangszustände und die daraus resultierenden Struktureinheiten.

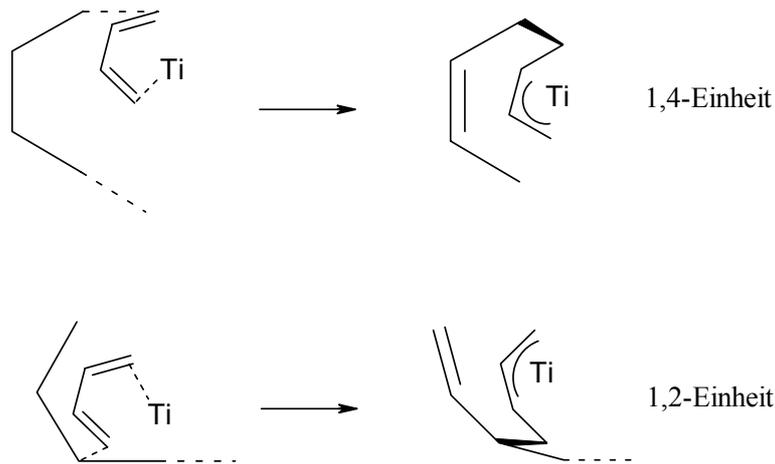


Abb. 5.12.: Bildung von 1,4- bzw. 1,2-Einheiten. Das Butadien liegt unterhalb, die Butenylgruppe oberhalb und das Titan in der Zeichenebene.

5.4.4. Stereoselektivität

Der Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Butenylgruppe (*syn*- bzw. *anti*-Form) und der *cis-trans*-Selektivität kann durch das Prinzip der geringsten Strukturvariation erklärt werden.

Ausgehend von einer *trans*-Koordination des 1,3-Butadiens muss dessen Insertion bei einer 1,4-Polymerisation zu einer *syn*-Struktur der neuen Butenylendgruppe führen. Eine *cis*-Koordination führt demnach immer zu einer *anti*-Form. Auf der anderen Seite bestimmt die *anti*- bzw. *syn*-Konfiguration der Butenylendgruppe die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Doppelbindung der C₄-Einheit. Die beiden sich selbst stützenden Kreisläufe *anti* → *cis* → *anti* und *syn* → *trans* → *syn* werden heute generell zur Beschreibung der Stereoselektivität bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Dienen akzeptiert^[74,75,90] und sind in Abbildung 5.13. gezeigt.

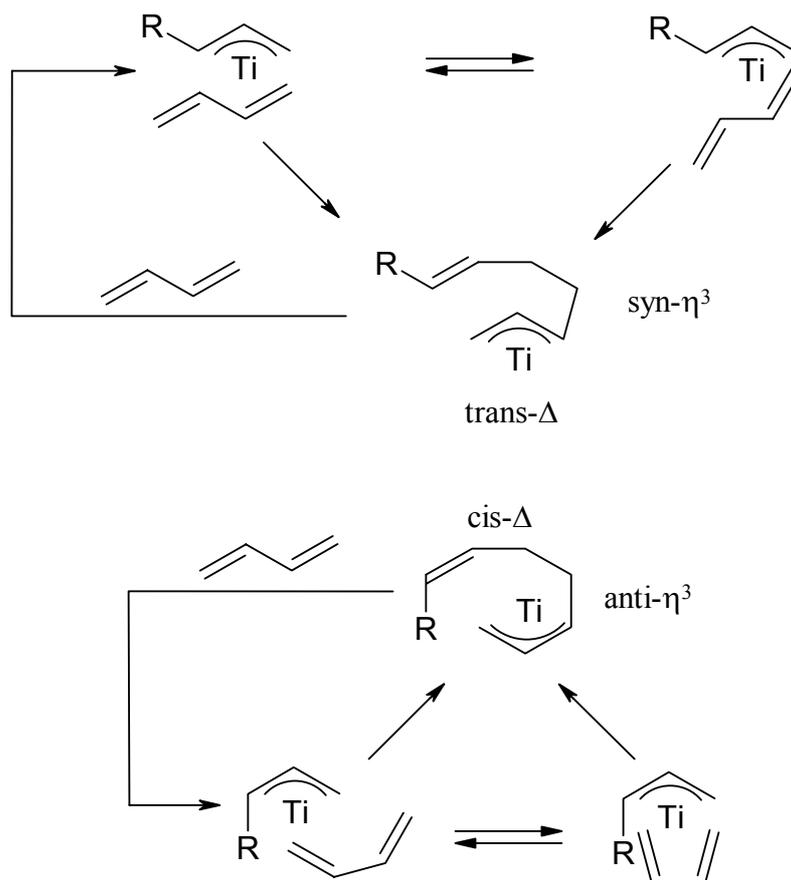


Abb. 5.13.: *syn-trans-syn* und *anti-cis-anti* Korrelationen

Vergleicht man die Abbildungen 3-9 und 3-10 miteinander, so wird ein enger Zusammenhang zwischen der Bildung einer 1,2-Einheit und einer *cis*-1,4-Struktur deutlich. Beide beruhen auf der *cis*-η⁴-Koordination des Monomers und der *anti*-Form der Butenylendgruppe.

5.4.5. *anti-syn*-Isomerisierung

Durch NMR-Untersuchungen kann nachgewiesen werden, dass *anti*- und *syn*-Form in einem Gleichgewicht vorliegen und die *anti*- in die thermodynamisch stabilere *syn*-Form isomerisieren kann^[89]. Die Lage dieses Gleichgewichtes hat Einfluss auf die *cis-trans*-Selektivität der Polymerisation und wird durch die Geschwindigkeit der *anti-syn*-Isomerisierung und die Geschwindigkeit der Addition des neuen Monomers an die Butenylendgruppe bestimmt. Ist die Isomerisierung im Vergleich zur Addition schnell, wie es zum Beispiel bei geringen Monomerkonzentrationen der Fall ist, sollten bevorzugt *trans*-Einheiten gebildet werden^[90,91]. Unabhängig von der Geschwindigkeit der Isomerisierung

kann das *cis/trans*-Verhältnis auch von der unterschiedlichen Stabilität und Reaktivität der *anti*- bzw. *syn*-Form beeinflusst werden^[65].

5.5. Stereospezifische Copolymerisation von Ethen mit 1,3-Butadien

Die untersuchten Verbindungen vermögen Polyethen mit einer sehr viel größeren Aktivität herzustellen als Polybutadien, sofern sie überhaupt Butadien homopolymerisieren können. Es besteht die Möglichkeit, dass es unterschiedliche Zentren gibt, die jeweils nur eine Sorte Monomer polymerisieren. Deshalb gilt es zuerst zu klären, ob wirklich ein Copolymer vorliegt, oder nur ein Blend aus zwei Homopolymeren.

Betrachtet man ein alternierendes Ethen-Butadien-Copolymer und ein Butadienhomopolymer wie etwa in Abbildung 5.14., so sieht man, dass das zur Doppelbindung γ -ständige, sp^3 -hybridisierte, sekundäre Kohlenstoffatom zur Unterscheidung herangezogen werden kann. Es ist nur im Copolymer vorhanden, während an dieser Stelle im Homopolymer schon wieder ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom der Doppelbindung oder ein tertiäres Kohlenstoffatom einer 1,2-Vinyleinheit ist.

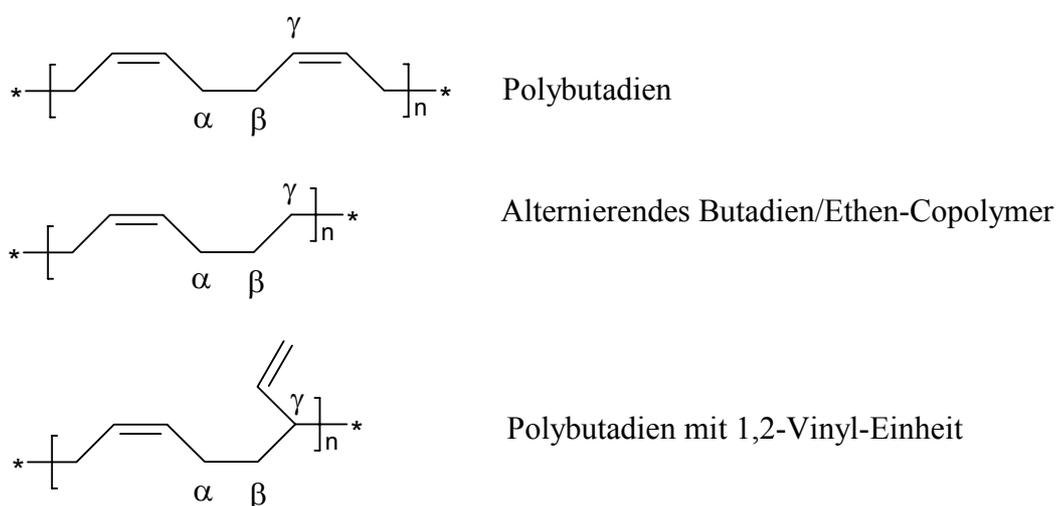


Abb. 5.14.: Ethen-Butadien-Copolymer im Vergleich zum Polybutadien

Die ^{13}C -NMR-Resonanz des γ -ständigen, sp^3 -hybridisierten, sekundären Kohlenstoffatoms ist gegenüber dem Signal für Polyethen leicht hochfeldverschoben und äußert sich im Spektrum als kleine Schulter im Signal für Polyethen. Das Vorhandensein dieses Signals kann also

Beweis aufgefasst werden, dass es sich wirklich um ein Copolymer handelt. Abbildung 5.15. zeigt dieses Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 29,7$ ppm.

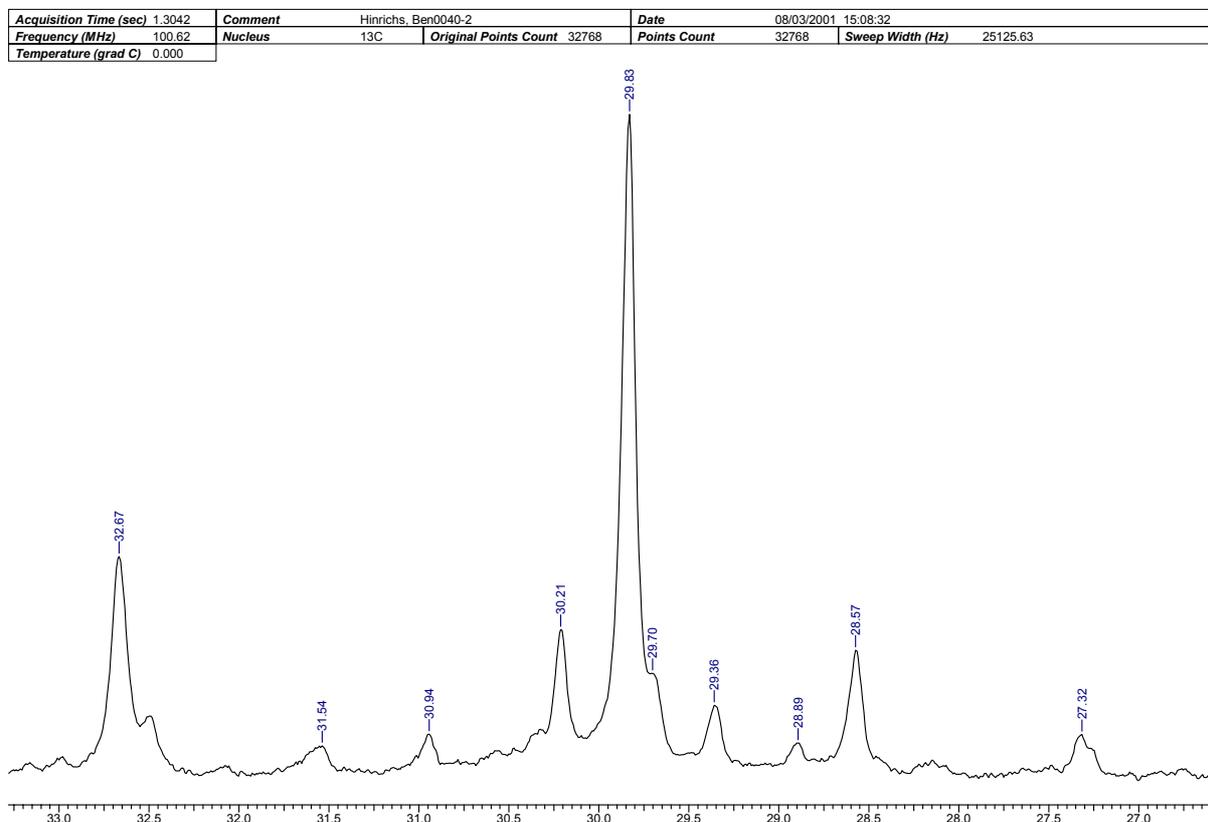


Abb. 5.15.: Aliphatischer Teil eines Ethen-Butadien-Copolymers im ^{13}C -NMR Spektrum

5.5.1. Bestimmung des 1,2-Anteils und des Einbaus

Die zur Auswertung der Mikrostruktur des Polybutadiens verwendete Methode unter Zuhilfenahme der ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere kann nicht verwendet werden, da im Copolymer einige Signale von Ethen-Einheiten mit denen der Butadien-Einheiten überlagern. Folglich musste eine neue Methode zur Auswertung geschaffen werden, die auch noch den wichtigen Parameter des Einbaus zu erfassen vermag. Den Grundstock dieser Methode, die das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymeren zur Auswertung verwendet, lieferten Arnold et al.^[92] mit der Zuordnung der wichtigsten Peaks im Spektrum eines streng alternierenden, 1,4-verknüpften Ethen-Butadien-Copolymers. Das Spektrum eines Copolymeren weist aber mehr Signale im aliphatischen Bereich auf, die ineinander übergehen. Man kann diese Signale einzeln durch Anpassung an Lorentzkurven auflösen. Durch Auswertung der

tieffeldverschobenen Signale derjenigen Protonen, die in der Nähe einer Doppelbindung liegen, ist der Butadienanteil im Polymer bestimmbar, so dass sich dieser anteilig aus den Signalen im aliphatischen Bereich herausrechnen lässt. Was übrig bleibt, sind zwangsläufig Protonensignale der Ethylen-Einheiten. Werden nun die Integrale gemäß den Protonen pro Monomereinheit gewichtet, erhält man die Einbaurrate. Da die Signale für 1,2-insertierte Butadien-Einheiten ohne Probleme integrierbar sind, kann man auch den Anteil an 1,2-Einheiten im Polymer bestimmen. Die Abbildung 5.16. zeigt ein Beispielspektrum mit der getroffenen Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen im Polymer.

Acquisition Time (sec)	1.9792	Comment	hinrichs ben 0040	Date	13/03/2001 19:48:44
Frequency (MHz)	400.15	Nucleus	1H	Original Points Count	16384
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	16384
				Sweep Width (Hz)	8278.15

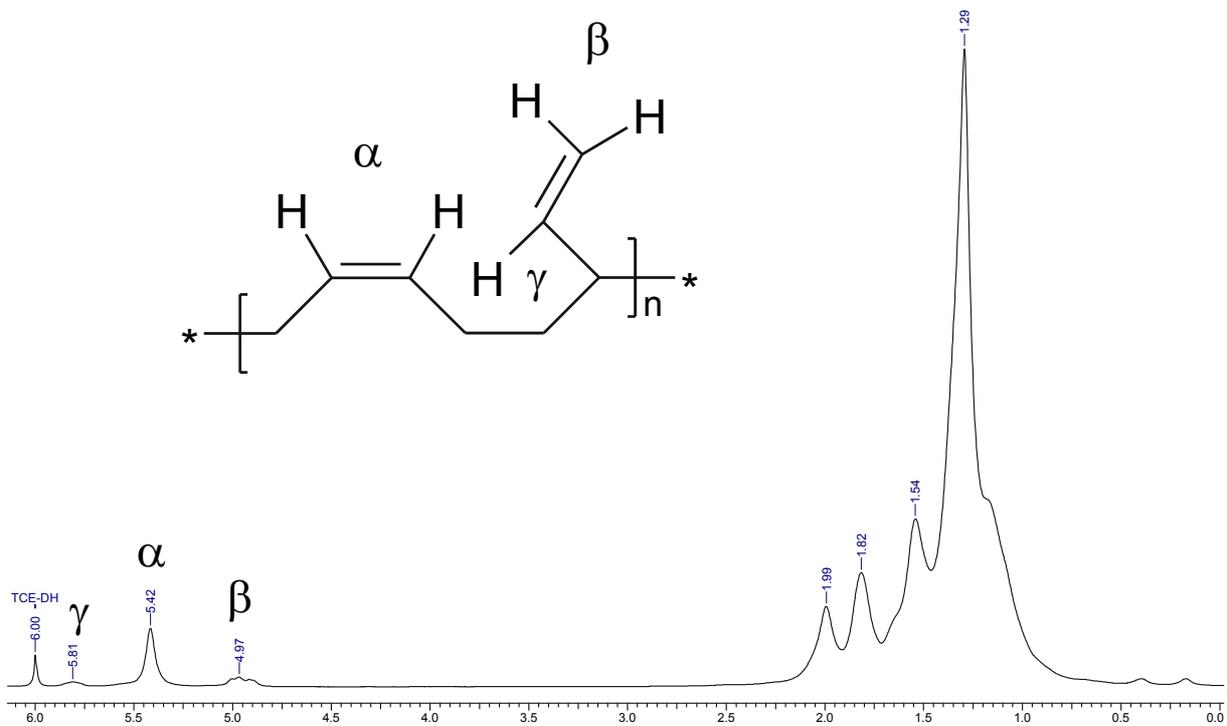


Abb. 5.16.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Ethen-Butadien-Copolymers mit Signalzuordnung

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymeren lässt sich deutlich in zwei Bereiche unterteilen. Im Bereich einer Verschiebung von 0,5 ppm bis 2,5 ppm kommen alle aliphatischen Signale vor, während sich die Signale der Protonen, die sich direkt an einer Doppelbindung befinden, im Bereich von 4,6 ppm bis 5,9 ppm wiederfinden. Um den Anteil der 1,2-insertierten Butadieneinheiten zu bestimmen, werden die Integrale des Peaks bei 5,42 ppm mit den beiden

Signalen bei 5,81 ppm und 4,97 ppm in Relation gesetzt. Für diese Art der Auswertung würde natürlich auch einer der beiden für eine 1,2-insertierte Einheit stehenden Peaks genügen, um aber die Genauigkeit zu erhöhen, werden beide Peaks in die Auswertung einbezogen. Da die Peaks für eine 1,2-insertierte Einheit drei Protonen und der Peak der 1,4-insertierten Einheit zwei Protonen repräsentiert, müssen die Integrale entsprechend gewichtet werden. Um den Anteil an 1,2-Einheiten bezogen auf alle Butadieneinheiten im Polymer zu bekommen, wird die Menge an 1,2-Einheiten durch die Summe aus 1,2- und 1,4-Einheiten geteilt. Formel 5.1. gibt diesen Zusammenhang wieder.

$$1,2 - \text{Anteil} = \frac{\text{Peak}(5,81) + \text{Peak}(4,97)}{\frac{\text{Peak}(5,81) + \text{Peak}(4,97)}{3} + \frac{\text{Peak}(5,42)}{2}}$$

Formel 5.1.: Berechnung des 1,2-Anteils eines Ethen-Butadien-Copolymers

Da die aliphatischen Signale nicht nur von den Protonen der Ethen-, sondern auch von den aliphatischen Protonen der Butadieneinheiten herrühren, müssen letztere aus dem Integral des aliphatischen Bereichs herausgerechnet werden, um den Ethylenanteil im Polymer zu erhalten. Eine 1,4-eingebaute Butadieneinheit besitzt zwei Protonen direkt an der Doppelbindung und vier weitere, deren Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums liegen. Bei einer 1,2-eingebauten Butadieneinheit liegen drei Protonen im aliphatischen Bereich. Das effektive Integral der Butadieneinheiten erhält man, indem die gewichteten Integrale der olefinischen Signale addiert werden (Formel 5.2.). Um das effektive Integral der Ethyleneinheiten zu bekommen, wird vom Integral des aliphatischen Bereichs zweimal das Integral der 1,4-Einheiten abgezogen, da dieses Signal zwei Protonen entspricht und pro 1,4-Einheit vier Protonen im aliphatischen Bereich liegen, und einmal die Summe der Integrale der 1,2-Einheiten, da diese drei Protonen entsprechen und drei weitere im aliphatischen Bereich bedeuten (Formel 5.3.). Der Faktor $\frac{1}{4}$ resultiert aus der Anzahl der Protonen, die einer Ethyleneinheit entsprechen. Der Butadieneinbau berechnet sich nach Formel 5.4..

$$\text{Butadieneinheiten} = \frac{\text{Peak}(5,42)}{2} + \frac{\text{Peak}(5,81) + \text{Peak}(4,97)}{3}$$

Formel 5.2.: Berechnung der Menge der Butadieneinheiten

$$\text{Ethyleneinheiten} = \frac{\text{Peaks}(0,5 - 2,5) - 2 \cdot \text{Peak}(5,42) - (\text{Peak}(5,81) + \text{Peak}(4,97))}{4}$$

Formel 5.3.: Berechnung der Menge der Ethyleneinheiten

$$\text{Butadieneinbau} = \frac{\text{Butadieneinheiten}}{\text{Butadieneinheiten} + \text{Ethyleneinheiten}}$$

Formel 5.4.: Berechnung des Butadieneinbaus

5.5.2. Bestimmung des *cis/trans*-Anteils

Da sich *cis*- und *trans*-ständige Protonen an einer Doppelbindung in ihren Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum kaum unterscheiden, konnte diese Methode nicht zur Bestimmung des *cis/trans*-Anteils herangezogen werden. Nach Schlobohm^[93] eignet sich die IR-Spektroskopie auch nicht, da die zu betrachtende Absorptionsbande der *cis*-Vinylengruppe zwischen 700 und 800 Wellenzahlen liegt und von einem sehr intensiven, vom Polyethen herrührenden Signal bei 730 Wellenzahlen überlagert wird.

Die Methode, die zumindest eine Abschätzung des *cis/trans*-Anteils im Copolymer erlaubt, ist die ¹³C-NMR-Spektroskopie. Die zur Doppelbindung α -ständigen Methylengruppen ergeben in *trans*-Lage ein Signal bei $\delta = 32,9$ ppm, in *cis*-Position bei $\delta = 27,6 - 27,8$ ppm. Werden die beiden olefinischen Kohlenstoffatome betrachtet, so besitzen sie durch *trans*-beziehungsweise *cis*-ständige Reste leicht unterschiedliche Verschiebungen von $\delta = 130,6$ ppm (*trans*) und $\delta = 130,1$ ppm (*cis*).

Die Integration der Bereiche, die für *cis*-ständige Doppelbindungen charakteristisch sind, ergab keine Werte, die außerhalb der Messgenauigkeit der Methode lagen. Man kann daher nur mit Sicherheit sagen, dass der *cis*-Anteil deutlich unter 1% liegt. Vergleicht man dies mit der Mikrostruktur von Polybutadien, welches mit diesem Katalysatorsystem hergestellt wurde, so fällt auf, dass beim Polybutadien neben dem 1,2-Anteil hauptsächlich *cis*-ständige Doppelbindungen vorliegen, während im Copolymerisat so gut wie keine *cis*-ständigen

Doppelbindungen vorhanden sind. Dies lässt sich recht leicht durch einen Vergleich zur Stereoselektivität der Butadienpolymerisation erklären (vgl. Kapitel 5.4.4.). Vernachlässigt man die Betrachtung der *anti-syn*-Isomerisierung, so kann man sagen, dass nur eine *cis*- η^4 -Koordination des Butadiens an das aktive Zentrum zu einer *cis*-1,4-Struktur im Polymer führt. Geht man davon aus, dass das nächste an den Katalysator koordinierende Monomer ein Ethenmolekül ist, so ist eine η^4 -Koordination unmöglich, folglich muss eine *trans*-1,4-Struktur resultieren. Dass im Copolymer aber doch *cis*-ständige Doppelbindungen vorhanden sein können, hat zwei Gründe. Erstens sind durch die schon erwähnte *anti-syn*-Isomerisierung doch 1,4-*cis*-Strukturen möglich, zweitens wurden Einbauraten bis zu 17% gefunden. Es ist also nicht auszuschließen, dass zwei Butadienmoleküle direkt nacheinander in die Polymerkette inseriert werden, es also zur Blockbildung kommt. Dadurch wäre natürlich auch eine *cis*- η^4 -Koordination des zweiten Butadienmoleküls möglich, aus der dann eine 1,4-*cis*-Struktur resultieren könnte.

5.5.3. Blockbildung

Betrachtet man Copolymere, so stellt sich die Frage, ob der Katalysator das Comonomer blockartig einbaut. Die Verteilung der Monomere in der Copolymerkette gibt Auskunft über den Mechanismus der Monomerinsertion in die Polymerkette. Sind im Polymer Comonomer-Blöcke vorhanden, so ist das Ethen nur schwer in der Lage, das Butadien vom aktiven Katalysatorzentrum zu lösen, um selbst an den Katalysator zu binden.

Zur Untersuchung des Copolymers auf Blöcke eignet sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in diesem Falle hervorragend. Kommt es zur Blockbildung, so ist das zur 1,4-insertierten Doppelbindung α -ständige Proton im Gegensatz zu einer Ethen-Butadien-Diade tieffeldverschoben. Betrachtet man zwei aufeinanderfolgende 1,4-Butadieneinheiten, so müsste dieses Proton eine Verschiebung von circa 0,8 ppm zu tiefem Feld gegenüber dem aus einer Ethen-Butadien-Diade ($\delta = 2,0$ ppm) aufweisen^[94]. Abbildung 5.17. zeigt eine Butadien/Butadien- und eine Ethen-Butadien-Diade, jeweils mit Zuordnung der chemischen Verschiebung.

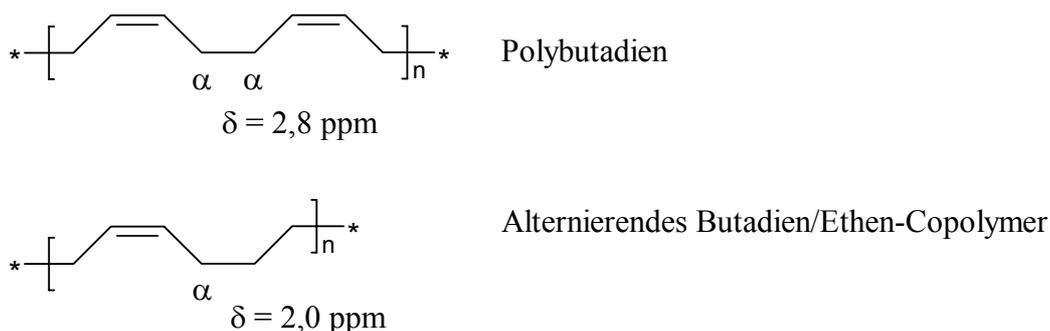


Abb. 5.17.: Zwei mögliche butadienhaltige Diaden mit $^1\text{H-NMR}$ -Zuordnung

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 5.16., so sieht man sehr deutlich die Resonanz der Ethen-Butadien-Diade bei einer Verschiebung von $\delta = 1,99$, eine Resonanz, die auf eine Blockbildung schließen lässt, ist hingegen nicht festzustellen. Auch in den Spektren der anderen Copolymere ist keine Blockbildung zu beobachten.

5.5.4. Zyklische Einheiten

Ein Copolymer aus Ethen und Butadien enthält immer Doppelbindungen. Diese sind im Falle einer 1,4-verknüpften Butadieneinheit in der Kette, bei einer 1,2-Insertion ragen sie vinyllisch aus der Kette heraus. Gerade die vinyllischen Doppelbindungen sind sehr reaktiv. Das Polymer kann also bei ungeeigneter Handhabung, zumindest partiell, selbst vernetzen. Deswegen wurden alle in dieser Arbeit hergestellten Polymere direkt nach der Polymerisation mit dem Stabilisator 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol versehen, vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt und nur bis zu einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ gehandhabt. Lediglich während der kernspektroskopischen Messung waren die Polymere wenige Minuten einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Es ist nun theoretisch denkbar, dass es statt der intermolekularen Vernetzung eine intramolekulare Reaktion gibt. Die dabei entstehenden Strukturen wären kleinere, vollständig gesättigte Zyklen. Auch wäre ein Insertionsmechanismus denkbar, bei dem solche Zyklen entstehen. In der neueren Literatur sind einige Beispiele dafür publiziert. Die postulierten Strukturen sind Cyclohexane, Cyclopentane und Cyclopropane. Auf diese Arbeiten soll im Folgenden kurz eingegangen werden und die Relevanz für die vorliegende Arbeit erläutert werden.

Boisson berichtet^[95] von Cyclohexanstrukturen (Abb. 5.18.) in Ethen-Butadien-Copolymeren, die mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2]\text{NdCl}/\text{BuLi}/\text{HAL}(\text{iBu})_2$ hergestellt wurden. Der Molanteil an Cyclohexanringen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingebautem Butadien, betrug gut 50%.

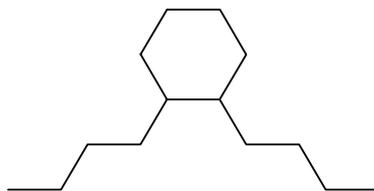


Abb. 5.18.: Postulierte Struktureinheit Cyclohexan.

Diese Strukturen traten nur bei einem untersuchten Neodymocen auf, bei den anderen untersuchten Verbindungen waren sie gar nicht oder nur in Spuren nachzuweisen.

Das Vorhandensein von Cyclopentan- und Cyclopropanstrukturen (Abb. 5.19.) wurde von Longo^[96] publiziert. Dies wird mit Zyklisierungsreaktionen während der Insertion der Butadieneinheit begründet. Eine Butadieneinheit kann demnach zu einer Cyclopropaneinheit zyklisiert werden. Die Insertion einer Etheneinheit vor dem Ringschluss ergibt dann eine Cyclopropaneinheit.

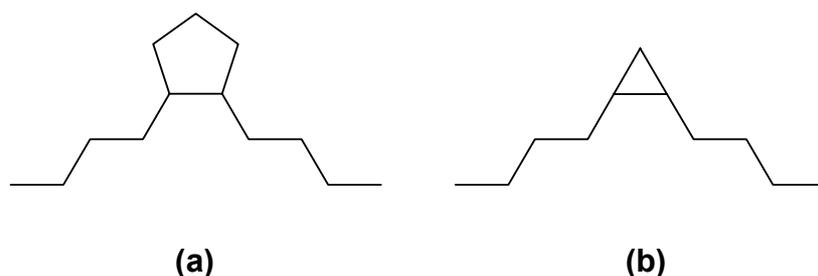


Abb. 5.19.: Postulierte Struktureinheiten. (a) Cyclopentan und (b) Cyclopropan.

In einigen von Longo beschriebenen Polymeren befindet sich ausschließlich als zyklische Einheit eingebautes Butadien neben den Etheneinheiten. Daraus resultiert eine vollständige Abwesenheit von Doppelbindungen im Polymer.

Laut Waymouth^[97] ist es mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ möglich, komplett alternierende Strukturen zu erzeugen. Auch hier wird von einer Cyclopentaneinheit ausgegangen, die durch einen Ringschluss einer Butadien- und einer Etheneinheit entsteht. Einzeln betrachtet handelt es sich somit um eine Methylcyclopentaneinheit. Das entstehende Polymer wäre somit ein alternierendes Copolymer, bestehend aus Methylcyclopentan- und Ethaneinheiten (Abb. 5.20.). Auch hier ist die Polymerkette vollständig gesättigt.

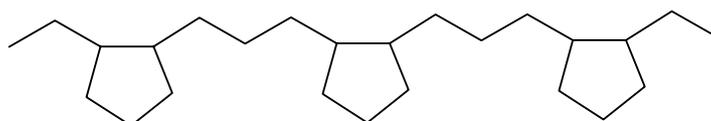


Abb. 5.20.: Vollständig alternierende Ethan/Methylcyclopentanstrukturen.

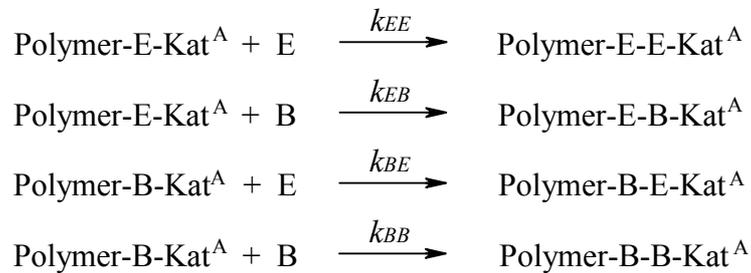
Aufgrund dieser veröffentlichten Ergebnisse muss das Vorhandensein solcher zyklischer Struktureinheiten neben den oben diskutierten 1,4- und 1,2-verknüpften Butadieneinheiten in Betracht gezogen werden. Die komplette Abwesenheit von Doppelbindungen im Polymer wie bei einigen von Longo publizierten Ergebnissen konnte in keinem der untersuchten Polymere festgestellt werden. Auch wurde keines der in den Veröffentlichungen angegebenen Signale, die auf die Anwesenheit von Cyclohexan-, Cyclopentan und Cyclopropaneinheiten schließen lassen, gefunden. Dies ist insofern verwunderlich, da die von Longo und Waymouth eingesetzten Metallocene den in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen sehr ähnlich sind. Ein vollständiges Fehlen von Doppelbindungen im Copolymer kann natürlich von einer Vernetzung herrühren. Unter Umständen wurden die in den publizierten Ergebnissen hergestellten Polymere nicht stabilisiert. Eine zu hohe Temperatur bei der Aufarbeitung, insbesondere der Trocknung, kann nicht ausgeschlossen werden. Ferner basieren die Ergebnisse der Veröffentlichungen auf ^{13}C -Kernresonanzexperimenten. Diese dauern aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit des ^{13}C -Kernes bis zu einigen Stunden. Ferner wurden auch zweidimensionale Kernresonanzexperimente durchgeführt, die im Vergleich zu eindimensionalen Experimenten deutlich zeitintensiver sind. Es kann also durchaus während der Kernresonanzmessungen zu einer Vernetzung der untersuchten Probe gekommen sein.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Polymere enthalten keinerlei zyklische Einheiten, sondern nur 1,4-verknüpfte Butadieneinheiten, die demnach eine Doppelbindung in der Polymerkette aufweisen und 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten, die eine aus der Kette herausragende, vinyllische Struktur haben.

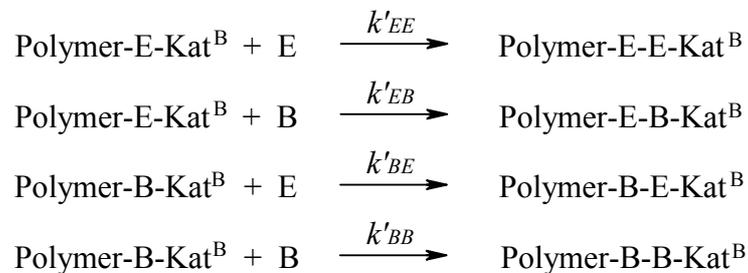
5.6. Copolymerisationsmodelle

Ein universell anwendbares Copolymerisationsmodell, wie es z.B. von Arndt^[98] beschrieben wurde, muss eine Vielzahl von Parametern berücksichtigen. Bei Verwendung eines Katalysators mit zwei diastereotopen Seiten gehören dazu die Insertion ohne Kettenwanderung, die Insertion mit Kettenwanderung, die Isomerisierung ohne Insertion und der Einfluss der zuletzt insertierten Monomereinheiten. Der Einsatz von Butadien als Comonomer verkompliziert die Betrachtung deutlich, da man die Polymerisation als Terpolymerisation betrachten kann. Das Comonomer kann sowohl 1,2- als auch 1,4-verknüpft insertiert werden, wobei im letzteren Fall auch noch zwischen *cis*- und *trans*-insertierten Einheiten unterschieden werden muss. Diese große Anzahl an unterschiedlichen Parametern macht die Beschreibung außerordentlich schwer, weswegen unter Annahme einiger Vereinfachungen Copolymerisationsmodelle abgeleitet werden können, die sich einfacher lösen lassen.

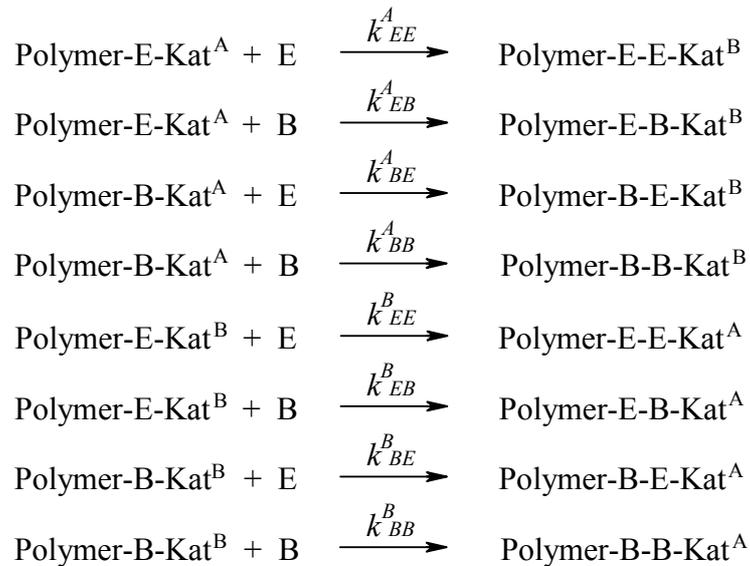
Folgende Reaktionen sind im universellen Copolymerisationsmodell enthalten:



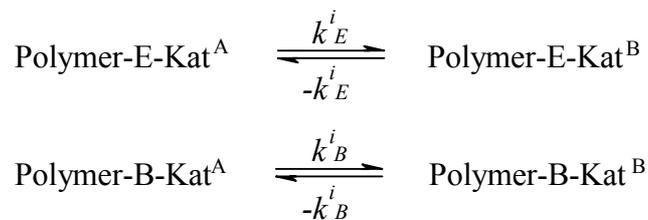
Formel 5.5.: Retentionsmechanismus Seite A.



Formel 5.6.: Retentionsmechanismus Seite B.

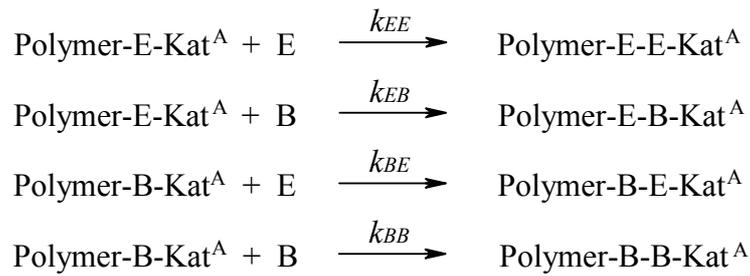


Formel 5.7.: Alternanzmechanismus Seiten A und B.



Formel 5.8.: Isomerisierung.

In der Praxis sind aus diesen Vorgaben mehrere Copolymerisationsmodelle abgeleitet worden. Die gebräuchlichsten sind die nach Markov, bei denen man weder die Isomerisierung ohne Insertion, noch die Insertion unter Änderung der Seite berücksichtigt. Es wird also nur ein reiner Retentionsmechanismus betrachtet. Die Markov-Modelle nullter, erster und zweiter Ordnung sind gebräuchlich, welche sich darin unterscheiden, wie viele zuvor insertierte Monomereinheiten einen Einfluss auf die Insertion der nächsten Monomereinheit haben. Bezieht man keine bereits insertierte Monomereinheit in die Betrachtung ein, so ist die Polymerzusammensetzung rein statistisch und hängt nur von der Zusammensetzung des Ansatzes ab. Die Struktur der wachsenden Polymerkette hat also keinen Einfluss auf die Insertion der nächsten Monomereinheit, und man erhält das Markov-Modell nullter Ordnung. Das Markov-Modell erster Ordnung berücksichtigt den Einfluss der zuletzt insertierten Monomereinheit auf den Einbau der nachfolgenden Monomereinheit. Folgende Reaktionen haben hierbei einen Einfluss auf das Kettenwachstum:



Formel 5.9.: Kettenwachstum beim Markov-Modell erster Ordnung.

Vernachlässigt man nun die Start- und Abbruchreaktionen, so ergeben sich die folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\begin{array}{l}
 - \frac{d[\text{E}]}{dt} = k_{EE} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [\text{E}] + k_{BE} \cdot [\text{Polymer-B-Kat}^A] \cdot [\text{E}] \\
 - \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_{EB} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [\text{B}] + k_{BB} \cdot [\text{Polymer-B-Kat}^A] \cdot [\text{B}]
 \end{array}$$

Formel 5.10.: Reaktionsgeschwindigkeiten beim Markov-Modell erster Ordnung.

Die aktiven Zentren unterscheiden sich, je nachdem ob ethen- oder butadienterminierte Ketten an sie koordiniert sind. Auf die Konzentration dieser aktiven Zentren wird das Bodenstein-Stationaritätsprinzip angewendet:

$$\begin{array}{l}
 \frac{d[\text{Polymer-E-Kat}^A]}{dt} = \frac{d[\text{Polymer-B-Kat}^A]}{dt} = 0 \\
 \implies k_{BE} \cdot [\text{Polymer-B-Kat}^A] \cdot [\text{E}] = k_{EB} \cdot [\text{Polymer-E-Kat}^A] \cdot [\text{B}]
 \end{array}$$

Formel 5.11.: Konzentration der aktiven Zentren beim Markov-Modell erster Ordnung.

Man erhält nun die Copolymerisationsgleichung für das Markov-Modell erster Ordnung^[99]:

$$\frac{d[B]}{d[E]} = \frac{[B]}{[E]} \cdot \frac{\frac{k_{BB} \cdot [B]}{k_{BE} \cdot [E]} + 1}{\frac{[B]}{[E]} + \frac{k_{EE}}{k_{EB}}}$$

Formel 5.12.: Copolymerisationsgleichung beim Markov-Modell erster Ordnung.

Mit dieser Gleichung lässt sich nun in Abhängigkeit vom Butadiengehalt im Ansatz X_B und den Copolymerisationsparametern $r_E = k_{EE}/k_{EB}$ und $r_B = k_{BB}/k_{BE}$ der Butadiengehalt des Polymers x_B berechnen:

$$x_B = \frac{r_B \cdot \frac{X_B}{1 - X_B} + 1}{r_B \cdot \frac{X_B}{1 - X_B} + r_E \cdot \frac{1 - X_B}{X_B} + 2}$$

Formel 5.13.: Berechnung des Butadiengehaltes im Polymer nach dem Markov-Modell erster Ordnung.

Berücksichtigt man auch noch die vorletzte insertierte Monomereinheit, so erhält man das Markov-Modell zweiter Ordnung. Dieses beschreibt die Copolymerisation mit Hilfe von acht Einzelreaktionen und liefert vier Copolymerisationsparameter. Da die Copolymerisationen in dieser Arbeit nach dem Markov-Modell erster Ordnung modelliert wurden, wird hier auf die Darstellung des Markov-Modells zweiter Ordnung verzichtet.

6. Aufgabenstellung

Eine technisch bedeutsame Klasse der Elastomere sind die Terpolymere EPDM aus Ethen, Propen und einem Dien, meist Ethylidennorbornen. Zur Vernetzung werden lediglich 1-2% vernetzbare, vinylische Einheiten benötigt. Butadien hat den Vorteil, dass es sowohl 1,4-verknüpft, als auch 1,2-verknüpft in die Kette eingebaut werden kann. Im letzteren Fall erhält man die zur Vernetzung notwendige vinylische Struktur. Das so entstehende Polymer kann man theoretisch als Terpolymer betrachten. Ein solches Terpolymer aus nur zwei Monomeren herzustellen, ist sowohl aus technischer als auch aus finanzieller Sicht sehr interessant. Allerdings müsste aufgrund dieses Sachverhaltes bei entsprechend hohem Anteil an 1,2-verknüpften Einheiten der Butadieneinbau mindestens $x_B = 5\%$ sein, damit ausreichend vernetzbare Doppelbindungen im Polymer vorhanden sind. Wie Eisenhardt^[100] zeigen konnte, eignen sich Constrained-Geometry-Metallocene zur Herstellung von EPDMs. Ihre Fähigkeit, auch sterisch anspruchsvollere Monomere wie das Ethylidennorbornen in ein Polymer einzubauen, lassen vermuten, dass sie auch in der Lage sein sollten, Ethen mit Butadien zu copolymerisieren.

Als Monomere der Massenkunststoffe Polyethen und Polybutadien stehen mit Ethen und Butadien zwei Ausgangsverbindungen mit exzellenter Verfügbarkeit und sehr geringem Preis zur Verfügung. Die Idee, auf dieser Basis ein günstiges, vernetzbares Elastomer herzustellen, liegt nahe, zumal andere als vernetzbare Komponente verwendete Moleküle wie Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien oder Vinylcyclohexen im Vergleich sehr teuer sind.

Die Herstellung eines Copolymers aus Ethen und Butadien mit Metallocenen ist erstmals von Schlobohm^[93] beschrieben. Der verwendete Katalysator [*bis*-Cyclopentadienyl]-titandichlorid/MAO ermöglicht aber nur geringste Einbauraten. Mittels eines Katalysators auf Basis eines Neodymocens^[95,102] können höhere Einbauraten erreicht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu zeigen, ob es weitere Metallocene gibt, die Ethen und Butadien copolymerisieren können. Besondere Aufmerksamkeit soll sowohl auf das Erreichen des technisch zur Vernetzung interessanten Einbaubereiches von $x_B = 5\%$ mit guter Aktivität als auch auf die Erzielung sehr viel höherer Einbauraten gerichtet werden. Wenn möglich, soll eine Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen den erhaltenen Polymereigenschaften und den Strukturelementen der verwendeten Metallocene herausgearbeitet werden. Ferner soll auch noch die Verwendbarkeit bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen getestet werden.

Die Auswahl der zu untersuchenden Metallocene soll unter anderem diejenigen einschließen, die in der Lage sind, Ethen und Propen zu copolymerisieren^[102].

7. Copolymerisation von Ethen und 1,3-Butadien mittels Metallocen-MAO-Katalysatoren

7.1. Verwendete Metallocene

Die in dieser Arbeit verwendeten Metallocene sind in Tabelle 7.1. und Abbildung 7.1. dargestellt. Es handelt sich um Metallkomplexe auf Basis von Zirkon, Titan und Hafnium, deren zwei aromatische Liganden verbrückt sind. Die einzige Ausnahme bildet die Verbindung **(10)**, hierbei handelt es sich um einen Constrained-Geometry-Metallocen, dessen gespannte Geometrie auf dem Austausch eines der Liganden durch eine substituierte Amido-Funktion beruht. Die verwendeten Metallocene lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen: Zum einen die Metallocene mit einem oder zwei Indenylliganden **(1-5)**, zum anderen diejenigen mit Fluorenylliganden **(6-8)**. Die restlichen Verbindungen sind ein stark substituiertes *bis*-Indenyl-Metallocen **(9)**, erstmals synthetisiert von Spaleck^[103], und ein Constrained-Geometry-Metallocen **(10)** aus der Gruppe der Cyclopentadienyl-Amido-Metallocene, die Anfang der neunziger Jahre von Dow Chemicals und Exxon entwickelt wurden^[105-109]. Bei den Metallocenen **(4)** und **(5)** handelt es sich um Gemische der *rac*- und *meso*-Isomere.

Tab. 7.1.: In dieser Arbeit verwendete Metallocene.

#	Metallocen
(1)	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$
(2)	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$
(3)	<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$
(4)	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$
(5)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$
(6)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$
(7)	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$
(8)	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$
(9)	<i>rac</i> - $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$
(10)	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$

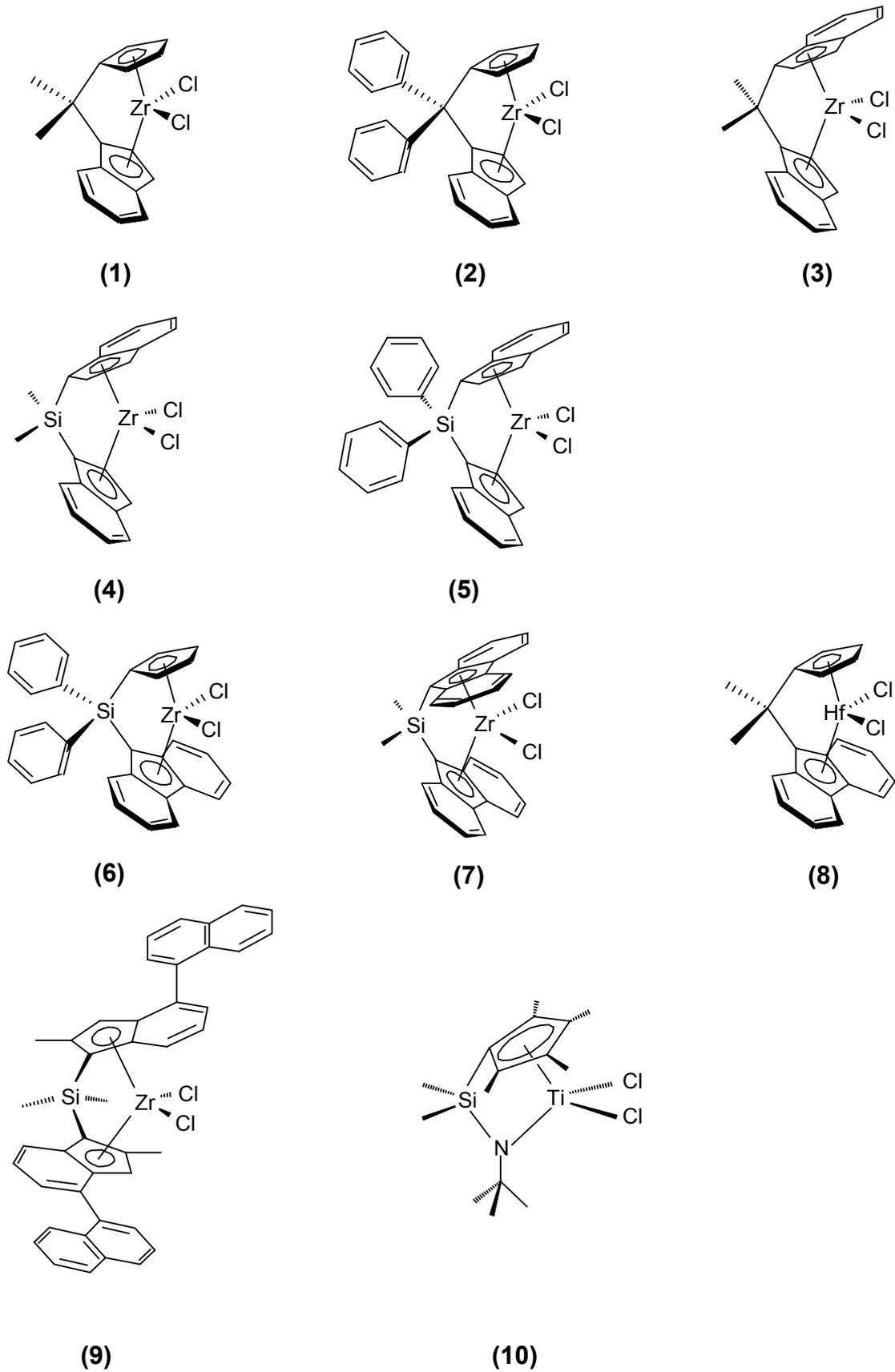


Abb. 7.1.: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Metallocene.

7.2. Durchführung

Möchte man vergleichbare und verlässliche Polymerisationsergebnisse über alle verwendeten Katalysatoren erhalten, müsste man alle Parameter wie Monomerkonzentration, Aluminium-zu-Metall-Verhältnis, Katalysatorkonzentration, Monomerumsatz und Polymerisationsdauer konstant halten. Aufgrund der sich über sechs Größenordnungen erstreckenden Aktivitätswerte war dies jedoch nicht möglich. Um trotzdem vergleichbare Werte zu erhalten, wurde der Umsatz an 1,3-Butadien unter fünf Prozent gehalten, da nur Ethen nachdosiert werden konnte. Alle Polymerisationen wurden mit 400 mg MAO als Cokatalysator durchgeführt. Das Aluminium zu Metall Verhältnis hing also nur von der eingesetzten Katalysatormenge ab und betrug zwischen 700 und 140.000. Bei höheren X_B wurde bis zu 10 g 1,3-Butadien verwendet, wobei dem Cokatalysator zusätzlich die Funktion eines Scavengers zukommt, da das 1,3-Butadien trotz aufwendiger Aufreinigung noch verunreinigt ist. Eine Aussage bezüglich der Auswirkung des Aluminium-zu-Metall-Verhältnisses auf das Polymerisationsergebnis ist demnach nicht möglich. Ansätze mit einem X_B kleiner 20% lassen sich in der verwendeten Apparatur aufgrund der benötigten, sehr geringen Menge an 1,3-Butadien nicht reproduzierbar durchführen. Geht man zu sehr großen Butadienanteilen im Ansatz von X_B größer 90% so kommt man in einen Bereich, in dem die meisten Katalysatoren eine zu geringe Aktivität aufweisen, als dass man zu ausreichenden Ausbeuten und reproduzierbaren Ergebnissen kommen könnte. Diese Versuche wurden deswegen nur mit den aktivsten Katalysatorsystemen durchgeführt. Da die Aktivierungsenergie der Polymerisation in Anwesenheit des sehr stark komplexierenden 1,3-Butadiens sehr hoch ist, wurden, mit Ausnahme der Temperaturreihen, alle Versuche bei 60°C durchgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich in der Regel um gemittelte Werte aus den reproduzierten Versuchen.

7.3. Copolymerisationen bei 60°C

Zunächst wurden die verwendeten Katalysatoren auf ihr Copolymerisationsverhalten bei 60°C hin untersucht. Im Folgenden sind die experimentellen Daten für die verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Die Einbauraten und die Mikrostruktur wurden experimentell über die oben beschriebene Methode ausgewertet. Die Einbauraten wurden mit den über das Copolymerisationsmodell nach Markov erster Ordnung berechneten Werten verglichen. Viele der experimentell ermittelten Einbauraten sind im Bereich bis 5%, wobei die Auswertemethode einen Fehler von mindestens einem Prozent hat. Dies wirkt sich besonders

stark auf die Angaben des Anteils an 1,2-verknüpften Einheiten bei niedrigem Gesamteinbau aus. Diese Werte sind so gut wie nicht reproduzierbar und werden nur der Vollständigkeit halber angegeben. Die errechneten Copolymerisationsparameter nach dem Markov-Modell erster Ordnung sind für alle verwendeten Katalysatoren in Tabelle 7.12. wiedergegeben.

7.3.1. Einbauverhalten und Mikrostruktur

$[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**1**)

Tab. 7.2.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**1**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,026	0,5	0,20	0,33	13.900
0,40	0,042	0,5	0,27	0,50	13.800
0,60	0,082	1,0	0,41	0,50	6.900
0,80	0,143	1,0	0,82	0,67	6.900
0,90	0,206	1,0	0,82	1,00	6.900
0,95	0,269	1,0	0,85	1,00	6.900

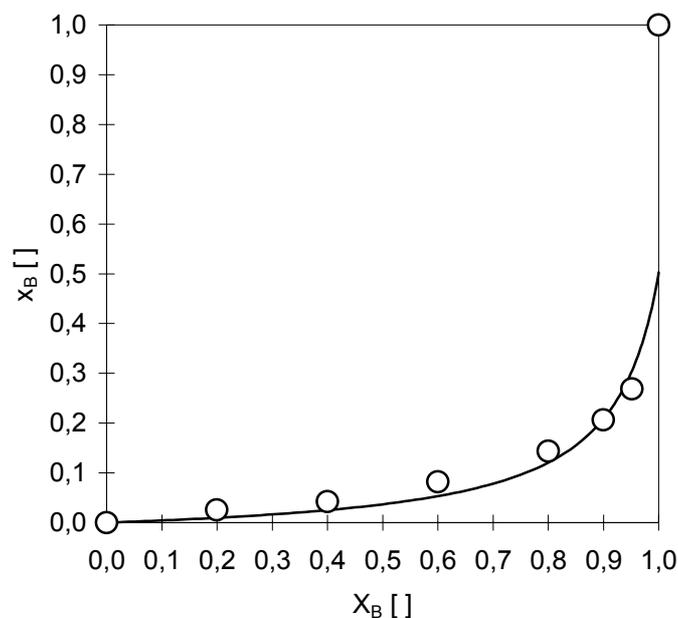


Abb. 7.2.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**1**).

$[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**2**)

Tab. 7.3.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**2**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,016	0,3	0,20	0,50	22.800
0,40	0,042	0,5	0,27	0,50	13.800
0,60	0,074	0,5	0,41	0,50	13.800
0,80	0,133	1,0	0,82	1,00	7.000
0,90	0,210	1,0	0,82	1,00	7.000
0,95	0,237	1,0	0,85	1,00	7.000

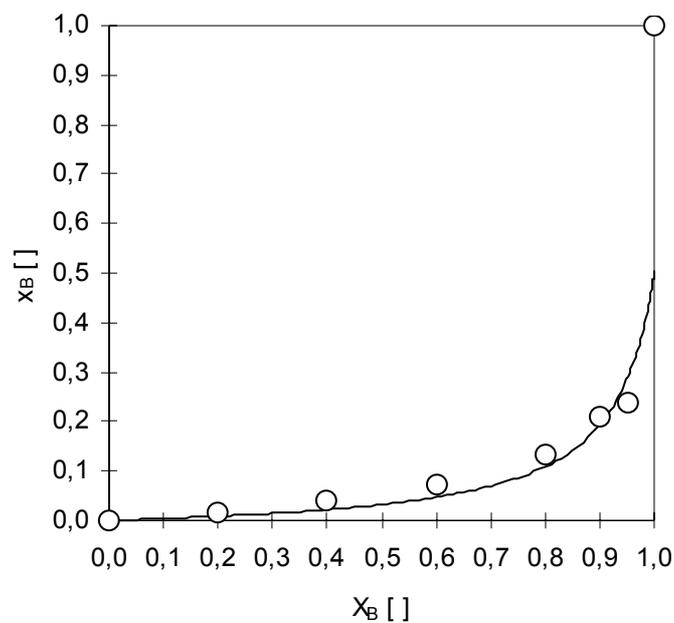


Abb. 7.3.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (**2**).

rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ (**3**)

Tab. 7.4.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ (**3**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X _B []	x _B []	n _{Katalysator} [10 ⁻⁶ mol]	c _{Monomer} [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,013	0,25	0,20	0,17	27.700
0,40	0,024	0,25	0,27	0,25	27.700
0,60	0,038	0,25	0,41	0,25	27.200
0,80	0,069	0,25	0,82	0,50	27.700
0,90	0,112	0,25	0,82	0,50	27.200
0,95	0,145	0,50	0,85	0,50	14.000
0,97	0,150	0,50	1,37	0,50	14.000

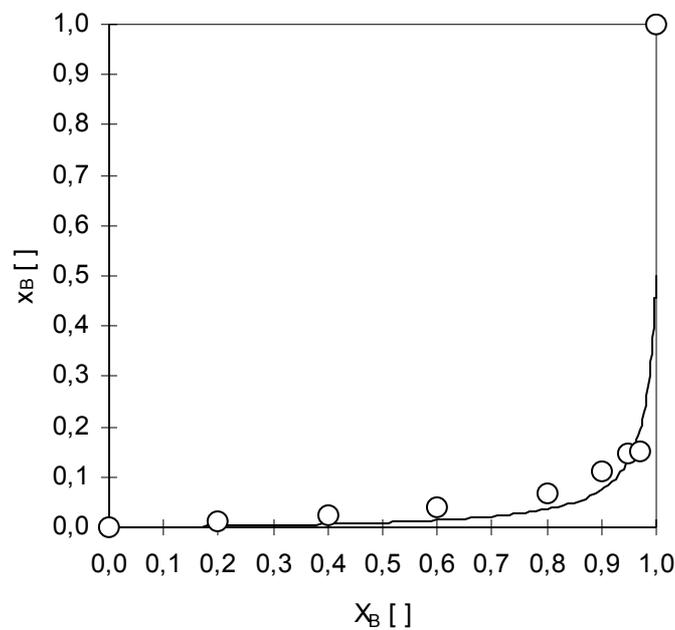


Abb. 7.4.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ (**3**).

$[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**4**)

Tab. 7.5.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**4**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,008	1,0	0,20	0,17	6.900
0,40	0,009	1,0	0,27	0,17	6.800
0,60	0,013	1,0	0,41	0,33	6.800
0,80	0,016	1,0	0,82	0,17	6.900
0,90	0,032	1,0	0,82	1,00	6.900

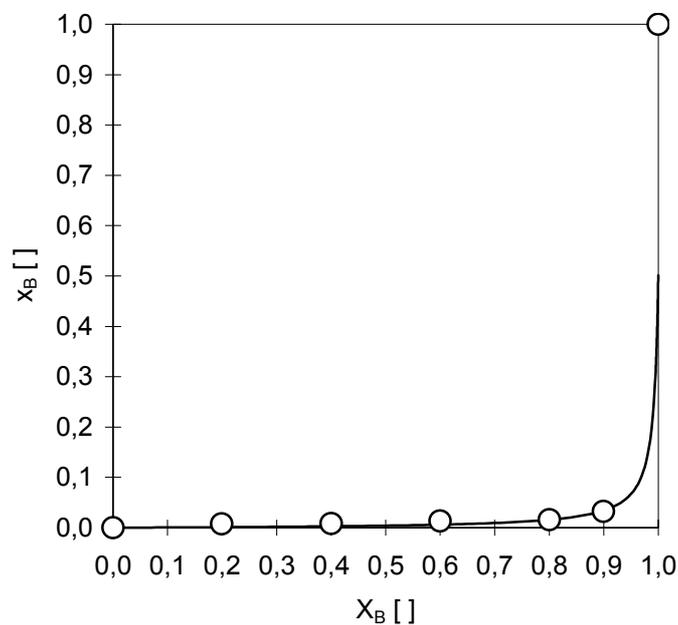


Abb. 7.5.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**4**).

$[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**5**)

Tab. 7.6.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**5**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,004	1,0	0,20	0,17	6.800
0,40	0,006	1,0	0,27	0,17	6.900
0,60	0,006	1,0	0,41	0,50	6.900
0,80	0,012	1,0	0,82	0,33	6.800
0,90	0,030	1,0	0,82	1,00	7.000

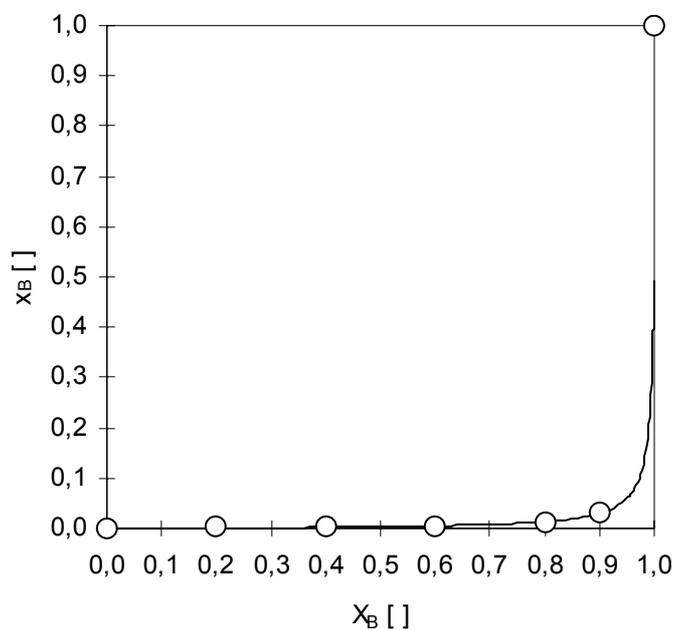


Abb. 7.6.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**5**).

$[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (**6**)

Tab. 7.7.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (**6**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,002	0,05	0,20	0,13	138.000
0,40	0,004	0,05	0,28	0,15	138.000
0,60	0,004	0,05	0,41	0,17	138.000
0,80	0,007	0,50	0,82	0,39	13.800
0,90	0,013	0,50	0,82	1,00	13.800

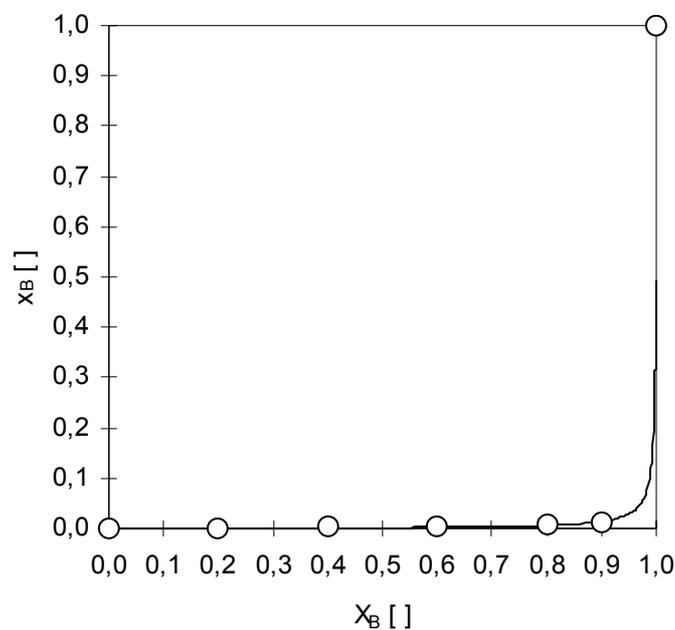


Abb. 7.7.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (**6**).

$[Me_2Si(Flu)_2]ZrCl_2$ (7)

Tab. 7.8.: Einbausraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(Flu)_2]ZrCl_2$ (7) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,003	1,0	0,20	0,50	6.800
0,40	0,006	1,0	0,27	1,00	6.900
0,60	0,009	1,0	0,41	1,00	7.000
0,80	0,011	1,0	0,82	1,00	6.800
0,90	0,032	1,0	0,82	1,08	6.800
0,95	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

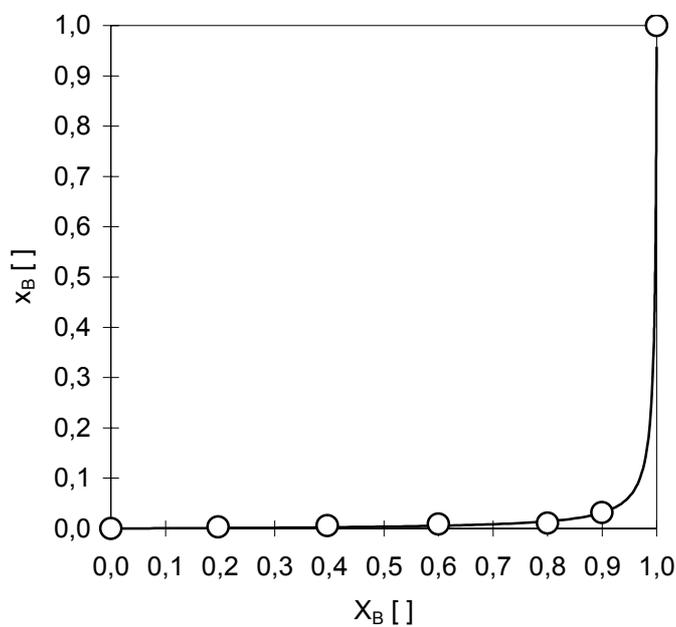


Abb. 7.8.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2Si(Flu)_2]ZrCl_2$ (7).

$[Me_2C(Cp)(Flu)]HfCl_2$ (**8**)

Tab. 7.9.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]HfCl_2$ (**8**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,008	1,0	0,20	1,00	6.900
0,40	0,007	1,0	0,27	1,00	7.000
0,60	0,012	1,0	0,41	1,00	7.000
0,80	0,044	1,0	0,82	1,00	6.900
0,90	0,055	1,0	0,82	2,27	6.900

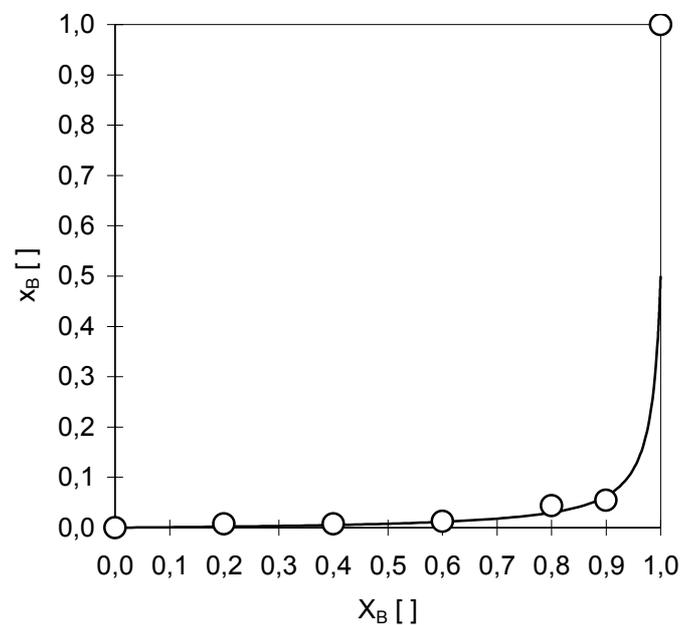


Abb. 7.9.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2C(Cp)(Flu)]HfCl_2$ (**8**).

rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**)

Tab. 7.10.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X _B []	x _B []	n _{Katalysator} [10 ⁻⁶ mol]	c _{Monomer} [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,016	0,5	0,20	0,50	13.700
0,40	0,010	0,5	0,27	0,50	13.900
0,60	0,008	0,5	0,41	0,50	13.800
0,80	0,028	0,5	0,82	1,00	13.800
0,90	0,074	0,5	0,89	3,00	13.800
0,95	0,108	0,5	0,85	4,00	13.800

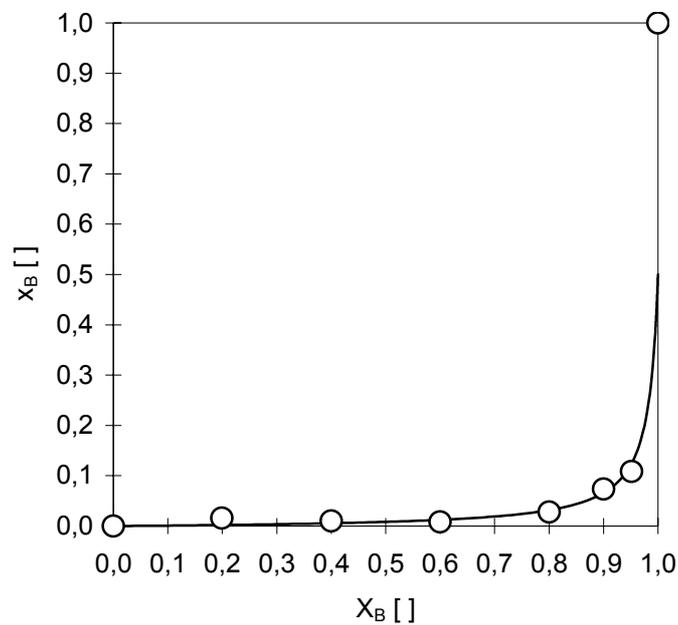
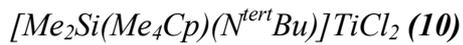


Abb. 7.10.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**).



Tab. 7.11.: Einbauraten (x_B) und Versuchsbedingungen der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt mit $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ (**10**) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_B).

X_B []	x_B []	$n_{Katalysator}$ [10^{-6} mol]	$c_{Monomer}$ [mol/l]	Dauer [h]	Al/Ti []
0,20	0,004	0,09	0,21	0,17	78.000
0,40	0,009	0,15	0,27	0,17	47.000
0,60	0,027	0,15	0,41	0,17	47.000
0,80	0,066	0,15	0,82	0,18	45.000
0,90	0,094	0,30	0,82	0,17	23.000
0,95	0,109	0,15	0,85	0,70	46.000
0,97	0,165	0,30	1,37	1,00	23.000

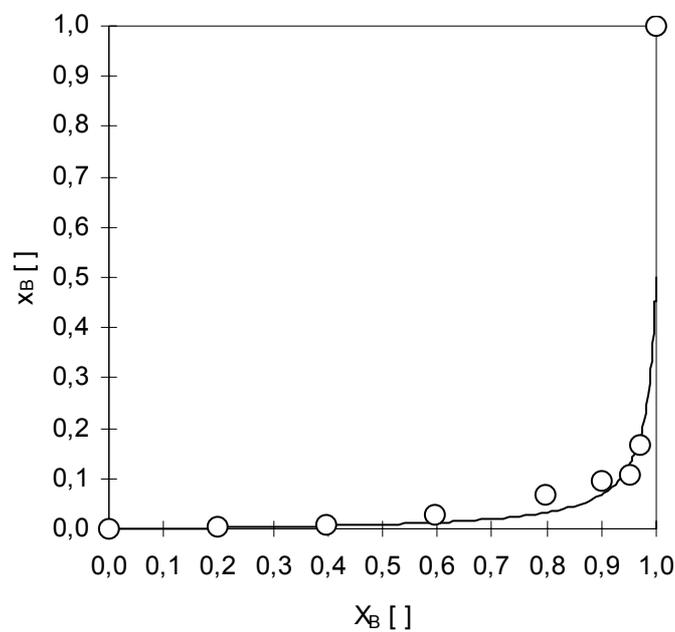


Abb. 7.11.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen-Butadien-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ (**10**).

Tab. 7.12.: Copolymerisationsparameter r_B und r_E nach dem Markov-Modell erster Ordnung sowie die Fehlerquadratsummen.

#	Kat	$r_1 (r_B)$	$r_2 (r_E)$	FQS
1	[Me ₂ C(Cp)(Ind)]ZrCl ₂	1,29E-06	2,52E+01	2,89E-03
2	[Ph ₂ C(Cp)(Ind)]ZrCl ₂	1,43E-06	2,87E+01	4,33E-03
3	<i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂	7,15E-07	1,03E+02	5,40E-03
4	[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	2,92E-06	2,45E+02	1,41E-04
5	[Ph ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1,41E-07	2,84E+02	2,67E-05
6	[Ph ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	2,32E-06	6,30E+02	1,52E-05
7	[Me ₂ Si(Flu) ₂]ZrCl ₂	2,13E-03	2,74E+02	4,11E-05
8	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]HfCl ₂	8,05E-07	1,26E+02	2,96E-04
9	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind) ₂]ZrCl ₂	1,25E-06	1,18E+02	5,05E-03
10	[Me ₂ Si(Me ₄ Cp)(N ^{tert} Bu)]TiCl ₂	1,12E-06	1,15E+02	2,49E-03

Wie man den Copolymerisationsdiagrammen entnehmen kann, ist es nur bei sehr hohen Butadienkonzentrationen im Ansatz überhaupt möglich, zu hohen Einbauraten zu gelangen. Dabei nimmt aber die Aktivität meist so weit ab, dass so gut wie kein Polymer mehr erhalten werden kann. Nur mit den Verbindungen **(3)**, **(9)** und **(10)** konnte ein Einbau zwischen 10% und 20% erreicht werden. Lediglich die Verbindungen **(1)** und **(2)** ermöglichen einen Einbau von größer als 20%.

Der Anteil an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten ist über alle betrachteten Katalysatoren durchweg hoch genug, um ausreichend Vinyleinheiten zum Vernetzen des Polymers zur Verfügung zu haben. Hervorzuheben ist die Verbindung **(9)**, welche im gut auswertbaren Bereich zwischen 72% und 86% der eingebauten Einheiten eine 1,2-Verknüpfung bewirkt, während alle anderen Verbindungen nur bis ca. 30% der Butadieneinheiten so einbauen.

Das Markov-Modell erster Ordnung beschreibt in den meisten Fällen das Einbauverhalten der untersuchten Katalysatoren recht gut. Allerdings konnte kein Katalysator genügend hohe Einbauraten liefern, als dass man erkennen könnte, ob das Modell auch bei hohen Butadienanteilen im Polymer noch verlässliche Werte liefert.

7.3.2. Aktivitäten und Polymereigenschaften

Neben dem Einbauverhalten der Katalysatoren sind die Polymereigenschaften von besonderem Interesse. Auch die Aktivität ist ein wichtiger Parameter, sagt er doch aus, wie viel Polymer pro Zeit, Katalysatormenge und Monomerkonzentration hergestellt werden kann. Des Weiteren spielt auch die Kinetik der Reaktion eine wichtige Rolle. So können zwei Polymerisationen, welche sehr ähnliche Aktivitätswerte haben, durchaus unterschiedliche

kinetische Verläufe aufweisen. Technisch ist ein Katalysator, der über eine lange Zeit aktiv ist, interessanter als einer, der kurz eine hohe Aktivität hat und dann sehr schnell deaktiviert. Die kinetischen Verläufe der Reaktionen konnten sehr einfach über einen Massflowcontroller, der in die Versorgungsleitung des kontinuierlich nachdosierten Monomers Ethen verbaut war, aufgenommen werden.

[Me₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ (1)

Tab. 7.13.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit [Me₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ (1) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

X _B	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
0,20	42.300	0,026	34,8		105,4	11.700
0,40	22.000	0,042	15,3		94,6	10.700
0,60	8.900	0,082	10,7	-41,1	71,6	9.500
0,80	9.000	0,143	6,0	-56,8	28,4	6.700
0,90	3.200	0,206	6,8			5.800
0,95	570	0,269	9,1			5.500

[Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ (2)

Tab. 7.14.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ (2) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

X _B	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
0,00	156.100	0,000			122,9	9.500
0,20	82.600	0,016	19,8		114,7	13.900
0,40	43.700	0,042	21,1		98,2	11.600
0,60	20.100	0,074	12,3		77,8	9.700
0,80	6.200	0,133	9,7	-57,5	33,6	6.300
0,90	1.000	0,210	7,6			5.500
0,95	420	0,237	8,1			5.500

$rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (**3**)

Tab. 7.15.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (**3**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	508.500	0,000			130,1	293.100
0,20	586.600	0,013	7,4		114,8	29.300
0,40	389.800	0,024	7,4		130,4	41.800
0,60	249.100	0,038	10,2	-27,1	90,3	13.200
0,80	53.100	0,069	8,5	-38,6	59,5	10.800
0,90	20.900	0,112	10,2	-49,1		11.400
0,95	520	0,145	12,3	-50,7		15.700
0,97	300	0,150	13,8	-51,4		19.500

 $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**4**)

Tab. 7.16.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**4**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	525.000	0,000			137,5	231.200
0,20	122.600	0,008	13,3		124,1	121.200
0,40	89.700	0,009	0,7		121,6	80.900
0,60	44.400	0,013	0,7		107,2	75.601
0,80	29.800	0,016	10,2		98,6	190.000
0,90	6.600	0,032	5,1	-23,4	79,4	62.200

 $[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**5**)

Tab. 7.17.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Ph_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ (**5**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	396.600	0,000			138,8	265.800
0,20	95.900	0,004	33,3		135,2	141.100
0,40	37.500	0,006	21,1		129,2	110.200
0,60	20.500	0,006	11,2		121,3	95.500
0,80	3.100	0,012	14,8		106,7	146.400
0,90	1.300	0,030	11,3	-28,4	80,7	59.500

$[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (**6**)Tab. 7.18.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (**6**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	1.003.200	0,000			136,2	540.100
0,20	209.200	0,002	30,5		129,5	493.800
0,40	94.800	0,004	n.b.		126,9	451.200
0,60	52.500	0,004	33,9		121,2	331.100
0,80	11.300	0,007	23,9		108,9	420.100
0,90	1.100	0,013	9,6	-18,5	92,5	203.000

 $[Me_2Si(Flu)_2]ZrCl_2$ (**7**)Tab. 7.19.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Me_2Si(Flu)_2]ZrCl_2$ (**7**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	68.900	0,000			136,4	365.400
0,20	810	0,003	12,3		136,5	335.000
0,40	190	0,006	43,0		127,8	338.200
0,60	220	0,009	29,9		120,9	147.000
0,80	14	0,011	21,5		n.b.	n.b.
0,90	8	0,032	17,1		n.b.	n.b.
0,95	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

 $[Me_2C(Cp)(Flu)]HfCl_2$ (**8**)Tab. 7.20.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]HfCl_2$ (**8**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	7.400	0,000			137,0	189.700
0,20	5.700	0,008	59,9		104,0	236.000
0,40	2.100	0,007	31,2	-10,8	79,7	166.000
0,60	890	0,012	16,2	-30,4	109,2	98.100
0,80	180	0,044	24,6	-27,8	86,0	56.000
0,90	44	0,055	21,1	-21,8	54,8	35.000

$rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2$ (**9**)

Tab. 7.21.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2$ (**9**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
0,00	764.500	0,000			138,1	452.200
0,20	59.300	0,016	65,4		118,1	299.500
0,40	30.000	0,010	n.b.		109,5	222.800
0,60	16.200	0,008	57,9	-10,8	89,6	211.000
0,80	980	0,028	86,1	-21,1	50,5	207.900
0,90	80	0,074	83,2	-11,1		149.300
0,95	20	0,108	72,1			73.000

 $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ (**10**)

Tab. 7.22.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei 60°C mit $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ (**10**) bei unterschiedlichen Butadien-Anteilen im Ansatz (X_B). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer}/(mol_{Metall} \cdot h \cdot mol_{Monomer} \cdot l^{-1})$.

X_B	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	$T_{Schmelz}$ [°C]	Molmasse M_v [g/mol]
0,00	137.600	0,000			136,6	n.b.
0,20	386.900	0,004	8,5		109,0	1.053.500
0,40	132.200	0,009	28,6	-20,2	93,7	235.500
0,60	59.700	0,027	13,3	-22,8	68,7	290.100
0,80	20.200	0,066	19,8	-27,9	13,6	140.000
0,90	5.300	0,094	24,6	-17,8	128,0	60.000
0,95	1.400	0,109	25,4	-13,4		46.700
0,97	340	0,165	27,5	-3,5	151,0	60.200

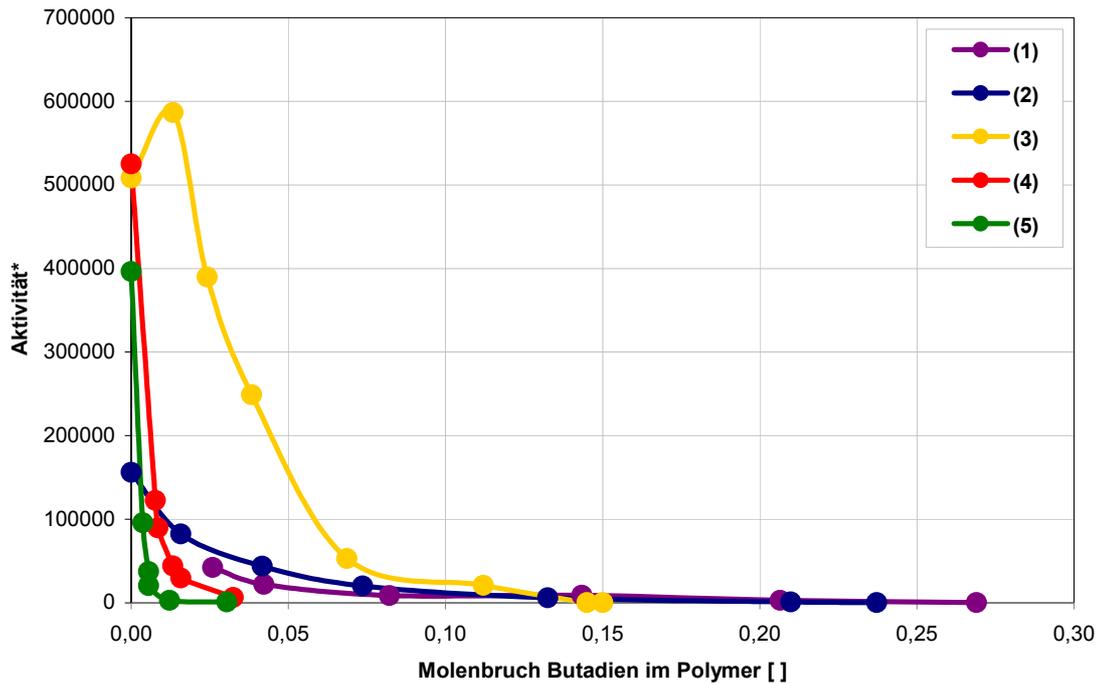


Abb. 7.12.: Vergleich der Aktivitäten bei $T_{\text{Pol}} = 60^\circ\text{C}$ von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**1**), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**2**), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**3**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**4**) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**5**). * Die Aktivität ist angegeben in $\text{kg}_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

Vergleicht man die Aktivitäten in Abhängigkeit des im Polymer eingebauten Butadiens von den Katalysatoren mit Indenylliganden (Abb. 7.12.), so erkennt man bei den Indenyl-Cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen (**1**) und (**2**) einen Einbau von bis zu 27%. Die *bis*-Indenyl-substituierten, silylverbrückten Verbindungen (**4**) und (**5**) hingegen zeigen weder eine hohe Polymerisationsaktivität bei Anwesenheit von Butadien, noch einen Einbau von mehr als 3% im untersuchten Bereich. Besonders hervorzuheben ist die Isopropylidenverbrückte, *bis*-Indenyl-substituierte Verbindung (**3**), welche nicht nur einen hohen Einbau ermöglicht, sondern dies auch bei deutlich höheren Polymerisationsaktivitäten macht als die anderen untersuchten Verbindungen. Auch ist ein leichter Comonomereffekt zu erkennen, da die Aktivität bei Zugabe des Comonomers Butadien zuerst leicht ansteigt. Bei der technisch interessanten Einbaurate von 5% liegt die Aktivität bei über $160.000 \text{ kg}_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

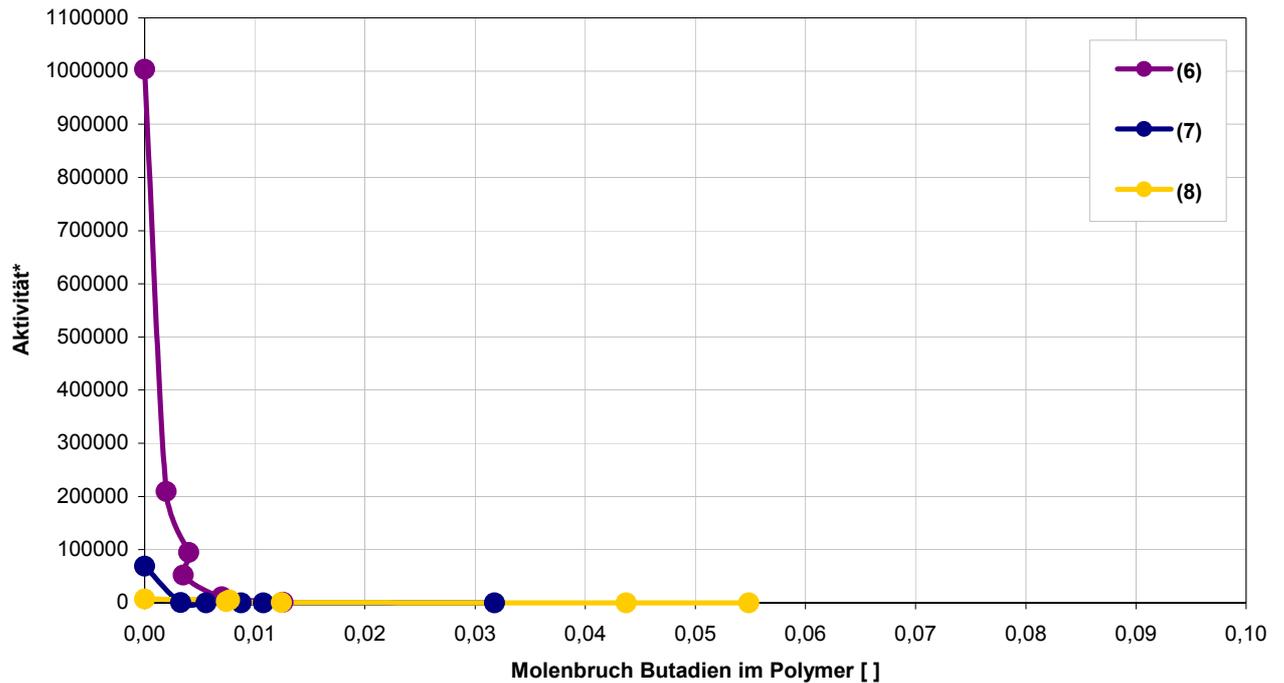


Abb. 7.13.: Vergleich der Aktivitäten bei 60°C von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**6**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (**7**) und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (**8**). * Die Aktivität ist angegeben in $\text{kg}_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}}^{-1})$.

Die Aktivitäten der Fluorenyl-substituierten Verbindungen (**6-8**) sind in Abb. 7.13. dargestellt. Einbauraten bis 1% (**6**), 3% (**7**) und 5% (**8**) sind möglich, allerdings sinken die Aktivitäten so schnell, dass sie für eine technische Verwendung nicht in Frage kommen.

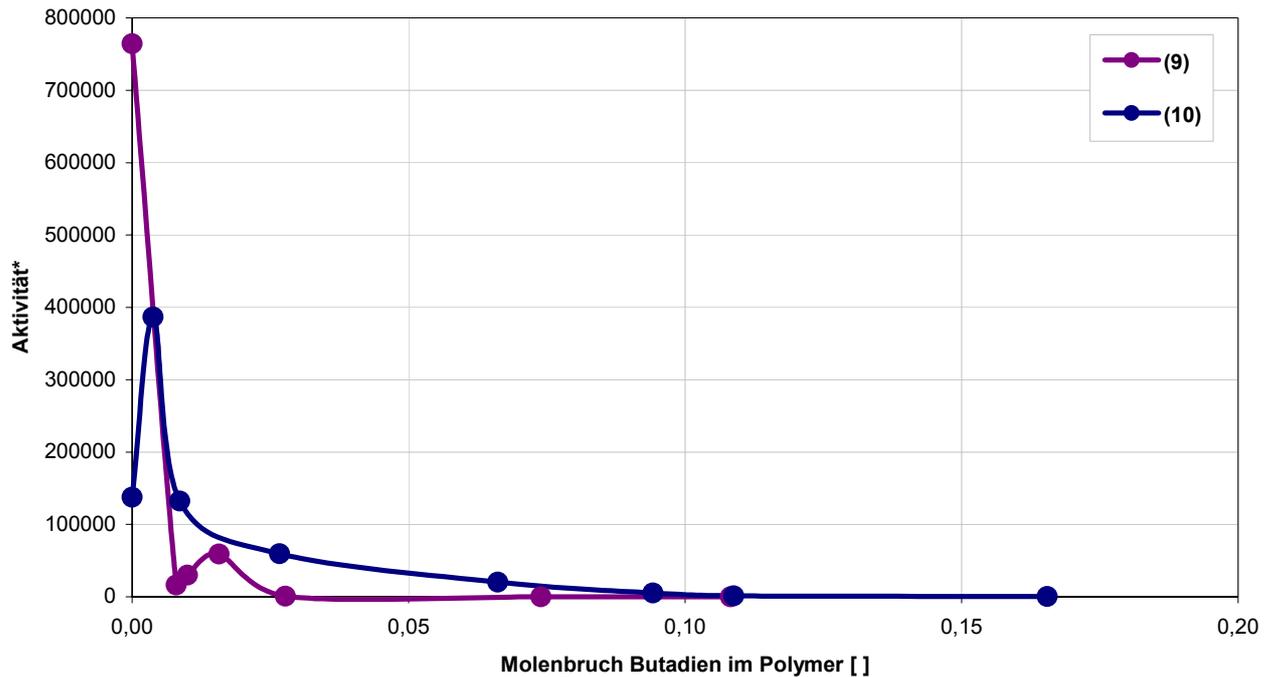


Abb. 7.14.: Vergleich der Aktivitäten bei 60°C von rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**) und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ (**10**). * Die Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}⁻¹).

Betrachtet man die restlichen Verbindungen (**9-10**) (Abb. 7.14.), so sieht man, dass Verbindung (**9**) zwar einen verhältnismäßig hohen Einbau ermöglicht, die Aktivität aber relativ schnell sinkt. CGC-Katalysator (**10**) hingegen baut auch höhere Anteile Butadien mit guten Aktivitäten ein. Interessant ist auch hier wieder der stark ausgeprägte Comonomereffekt.

Die Molmasse des Polymeren ermöglicht nicht nur eine Aussage über seine Verarbeitbarkeit, sondern auch über die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen im Vergleich zur Kettenwachstumsreaktion während der Polymerisation. Ein Polymer mit zu hoher Molmasse lässt sich nur schwierig verarbeiten, während zu niedrige Molmassen zu wachsartigen oder flüssigen Produkten führen können. Für die technische Herstellung von Elastomeren ist eine hohe Molmasse nicht unbedingt notwendig, da das Polymer während der Verarbeitung vernetzt wird.

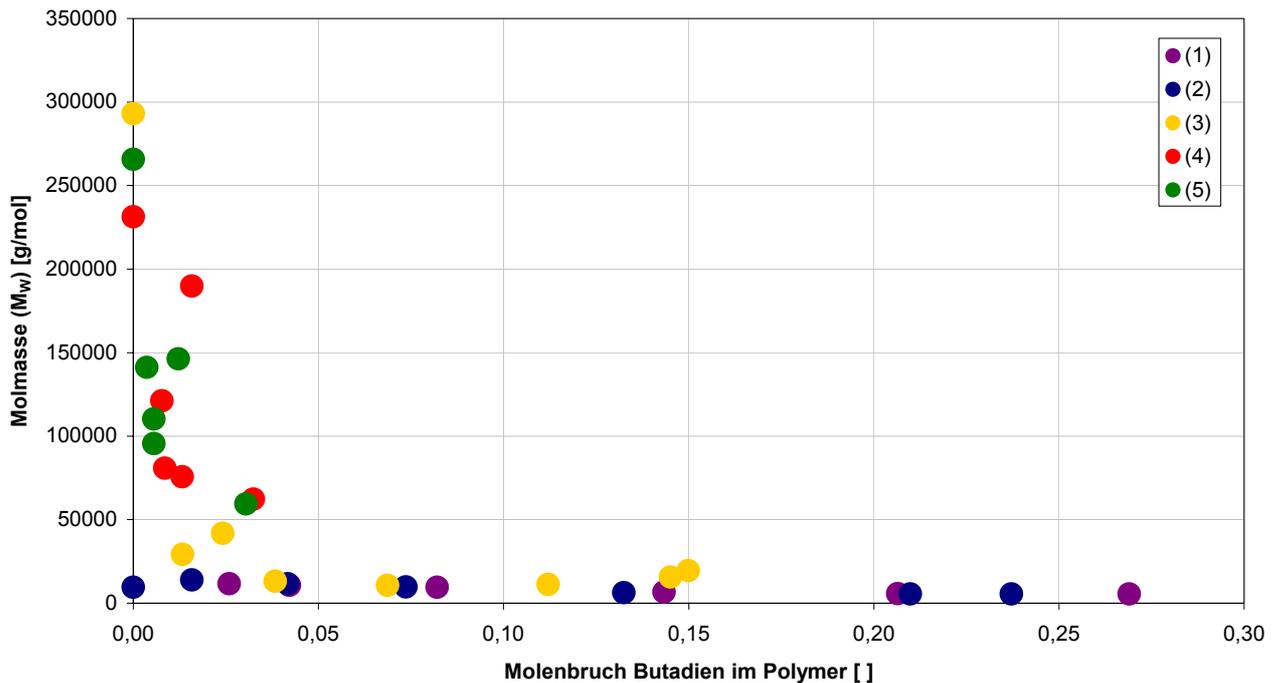


Abb. 7.15.: Vergleich der Molmassen bei 60°C von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (1), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (2), *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (3), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (4) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (5).

Trägt man die Molmasse gegen den Butadieneinbau im Polymer auf (Abb. 7.15.), so sieht man, dass bei den Indenyl-substituierten Verbindungen (1-5) die Molmasse relativ schnell unter 50.000 g/mol fällt, beziehungsweise im Falle der Verbindungen (1-3) bei Anwesenheit von Butadien diesen Wert gar nicht übersteigt.

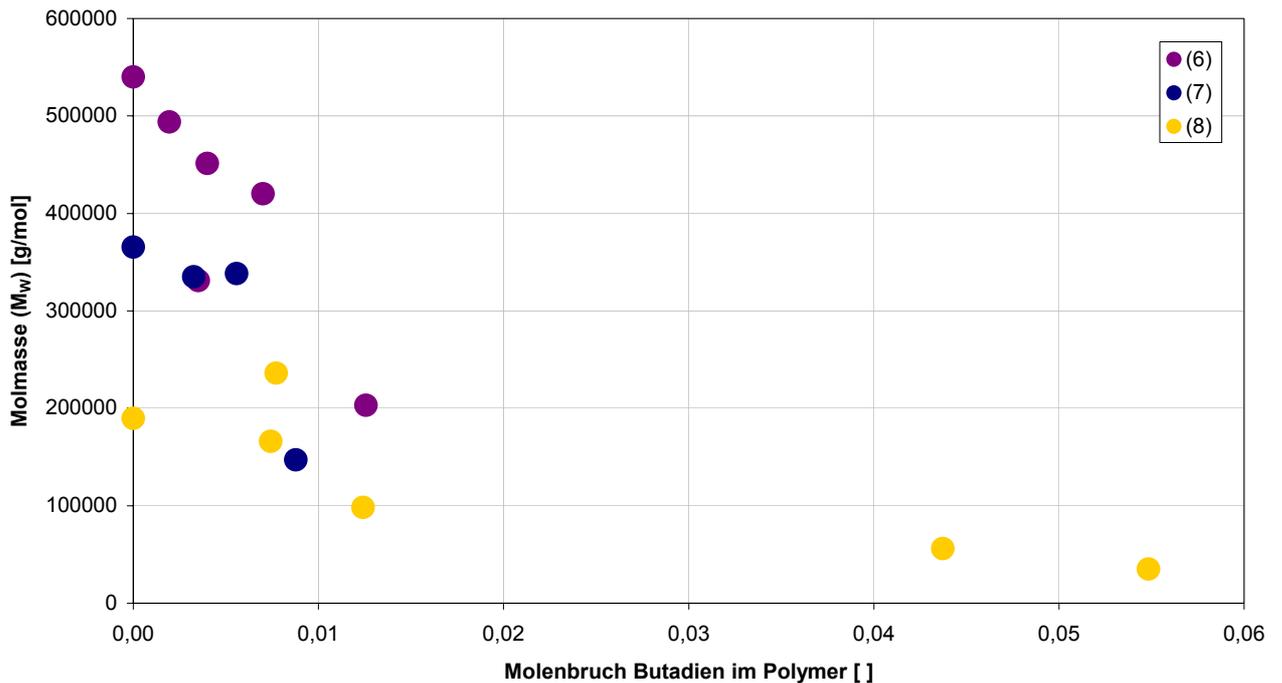


Abb. 7.16.: Vergleich der Molmassen bei 60°C von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**6**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (**7**) und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (**8**).

Im Falle der Fluorenyl-substituierten Verbindungen (**6-8**) ist kaum eine Aussage zu treffen, da sich bis auf zwei Werte alle anderen im Einbaubereich um ein Prozent bewegen (Abb. 7.16.), was im Bereich der Messungenauigkeit der Einbaubestimmungsmethode liegt. Lediglich Verbindung (**8**) ermöglicht bei einem Einbau um fünf Prozent Molmassen um 50.000 g/mol.

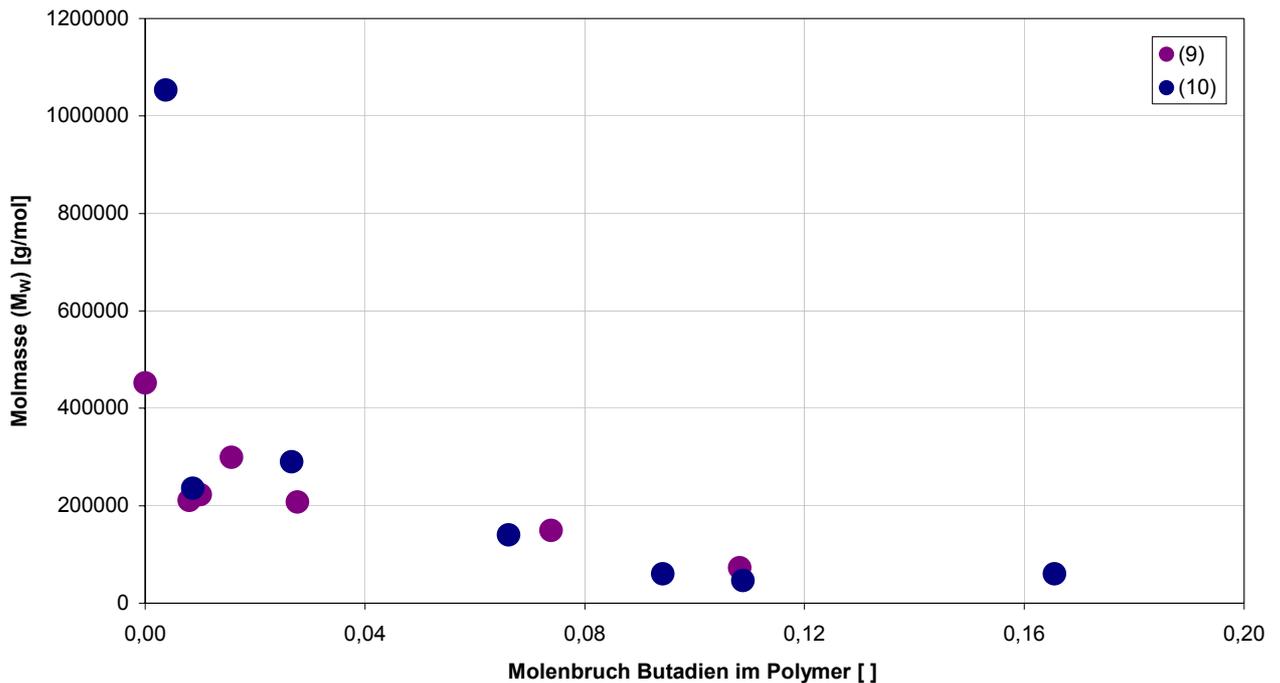


Abb. 7.17.: Vergleich der Molmassen bei 60°C von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**) und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ (**10**). Bei Verbindung (**10**) ist die viskosimetrische Molmasse M_v angegeben.

Im Gegensatz zu den vorher betrachteten Verbindungen fällt bei den restlichen Verbindungen (**9-10**) die Molmasse erst ab einem Butadieneinbau von 10% deutlich unter 100.000 g/mol (Abb. 7.17.). Selbst bei einem Einbau von 17% liegt die Molmasse bei über 60.000 g/mol. Wahrscheinlich werden die Abbruchreaktionen durch die sterisch außerordentlich anspruchsvollen Liganden (**9**) und die gespannte Geometrie (**10**) stark gehemmt, weswegen auch bei hohen Einbauten noch eine relativ hohe Molmasse erreicht wird.

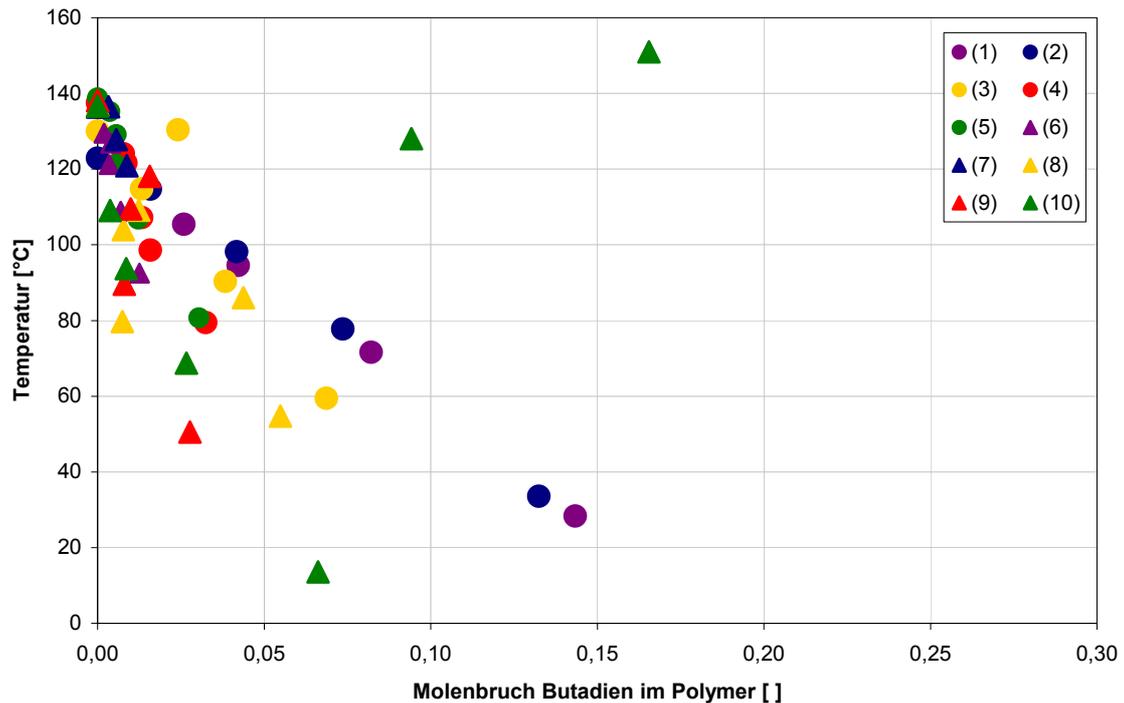


Abb. 7.18.: Vergleich der Schmelztemperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ **(1)**, $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ **(2)**, *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(3)**, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(4)**, $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(5)**, $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ **(6)**, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ **(7)**, $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ **(8)**, *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(9)** und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ **(10)**.

Das Temperaturverhalten der Polymere zeigt über den gesamten Einbaubereich sowohl Glasübergänge als auch Schmelztemperaturen (Abb. 7.18. und Abb. 7.19.). In diesem speziellen Fall sind alle Schmelztemperaturen oberhalb von 0°C, während sich alle Glasübergangstemperaturen unterhalb von 0°C befinden. Die Schmelztemperaturen nehmen mit steigendem Butadienanteil im Polymer annähernd linear ab und sind bei den meisten Polymeren bis 7% Butadienanteil im Polymer zu detektieren. Darüber hinaus sind nur noch bei den Verbindungen **(1)**, **(2)** und **(10)** Schmelzpunkte zu finden.

Die tiefsten erreichten Glasübergangstemperaturen liegen knapp unter -50°C, der Verlauf ist auch hier annähernd linear.

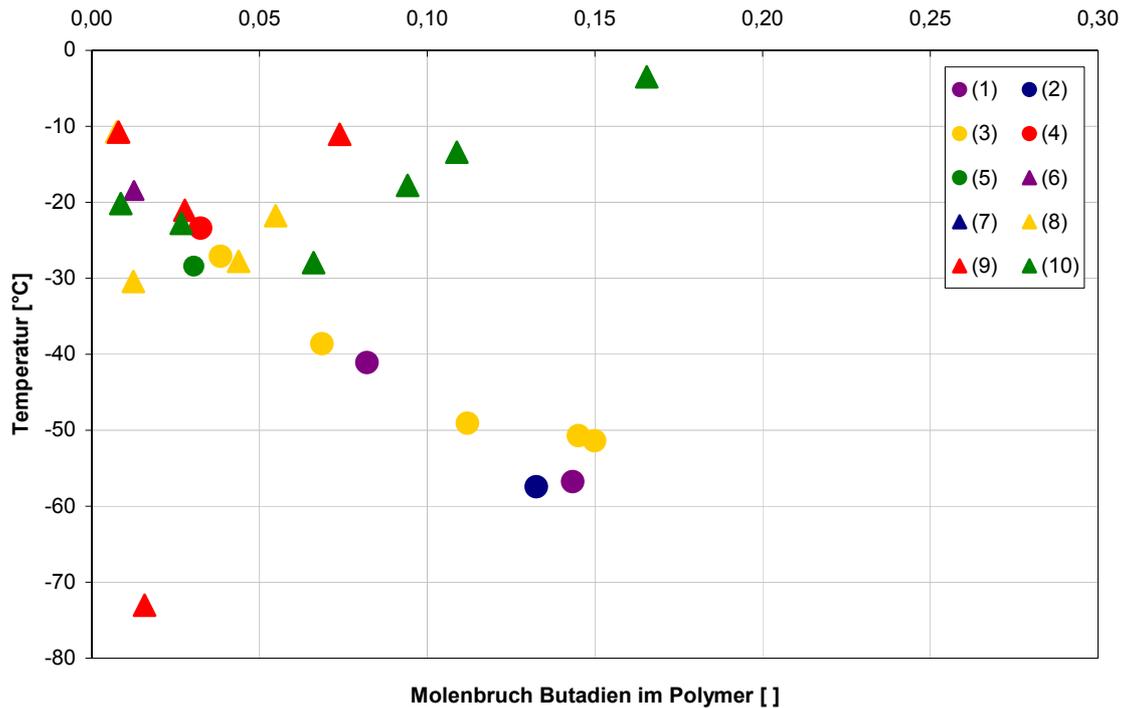


Abb. 7.19.: Vergleich der Glasübergangstemperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (1), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (2), *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (3), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (4), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (5), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (6), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (7), $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (8), *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (9) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (10).

Auffallend ist lediglich, dass im Falle des CGC-Katalysators (10) die Schmelztemperaturen ab einem Butadiengehalt im Polymer von ca. 7% wieder stark ansteigen. Das gleiche Verhalten ist bei den Glasübergangstemperaturen zu beobachten, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägt. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich um bimodale Polymere handelt, dieser Verdacht konnte aber nach Messungen in einer GPC-Apparatur widerlegt werden.

Die Betrachtung der Kinetik der Polymerisation ist sehr interessant, liefert sie doch Informationen über die Aktivierungszeit, in der der Katalysator methyliert wird und die Deaktivierungsgeschwindigkeit des Katalysators. Da, bedingt durch den experimentellen Aufbau, nur das Monomer Ethen nachdosiert werden konnte, war es durch Messung der nachdosierten Ethenmenge möglich, direkt die Kinetik aufzunehmen. Ein Vergleich der Kinetiken bei gleichem Einbau ist aufgrund des sehr stark unterschiedlichen Einbauverhaltens der verwendeten Katalysatoren nicht möglich. Statt dessen werden die Kinetiken bei gleicher Ansatzzusammensetzung mit einem Butadienanteil im Ansatz von $X_B = 0,6$ miteinander

verglichen (Abb. 7.20.). Die Verbindungen **(3)** und **(4)** haben einen so hohen Fluss erzeugt, dass eine Aufnahme der Kinetik nicht möglich war und der Massflow-Controller überbrückt werden musste.

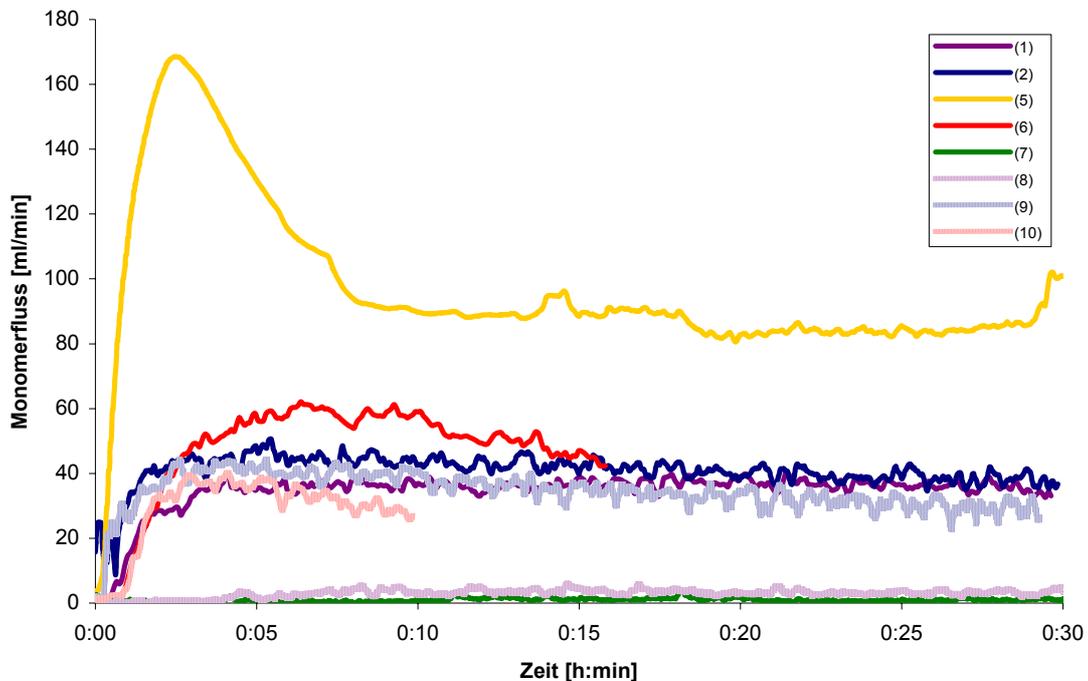


Abb. 7.20.: Vergleich der Kinetiken der Polymerisationen bei $X_B = 0,6$ von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ **(1)**, $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ **(2)**, $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(3)**, $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. **(6)**, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ **(7)**, $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ **(8)**, $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ **(9)** und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ **(10)**.

Abgesehen von den wenig aktiven Verbindungen **(7)** und **(8)** zeigt sich ein relativ homogenes Bild. Die Aktivierung erfolgt innerhalb von zwei Minuten, während die Deaktivierung sehr langsam ist. Dies ist aufgrund der nicht hundertprozentigen Reinheit des Butadiens und seiner Fähigkeit, sehr stark zu koordinieren, bemerkenswert. Es ist also möglich, die Polymerisationen über eine längere Zeit laufen zu lassen, da der Katalysator nicht gleich deaktiviert. Dadurch ist man in der Wahl der Polymerisationsparameter freier und die technische Verwendbarkeit steigt. Eine Ausnahmestellung nimmt die Verbindung **(5)** ein. Sie aktiviert relativ schnell und die Aktivität steigt sehr stark an. Nach drei Minuten fällt sie dann langsam, um sich ab 8 Minuten auf einen konstanten Wert einzupendeln, der über die gesamte Reaktionsdauer gehalten wird.

7.4. Copolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Untersuchung des Einflusses der Polymerisationstemperatur auf das Verhalten der Katalysatoren ist wichtig, um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit zu bekommen. Dabei spielen gegenläufige Effekte eine wichtige Rolle. Mit steigender Polymerisationstemperatur steigt die Aktivität, die Selektivität hingegen sinkt. Obwohl viele Metallocene bei höheren Temperaturen schnell deaktivieren^[110-112], sind diese aber gerade für industrielle Anwendungen sehr wichtig^[113]. Die meisten Katalysatoren sind in dieser Arbeit bei 30, 45 und 60°C untersucht worden. Einige Verbindungen wurden auch noch bei weiteren Polymerisationstemperaturen untersucht, sofern die Aktivität dies zuließ.

7.4.1. Aktivitäten

Nach dem Gesetz von Arrhenius hängt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell von der Temperatur ab. Allerdings bewirken Abbruchreaktionen, welche einen deaktivierten Katalysator zurücklassen und bei höheren Temperaturen verstärkt auftreten, eine schnelle Abnahme der Aktivität im Laufe der Reaktion. Im Falle der untersuchten Systeme war eine hohe Polymerisationstemperatur allerdings unabdingbar, damit die Aktivität ausreichend hoch war. Dies ist wieder auf die starke koordinative Bindung des Butadiens an das Metallzentrum zurückzuführen. Abbildung 7.21. zeigt die Abhängigkeit der Aktivitäten von der Polymerisationstemperatur. Die verwendeten Polymere wurden wie bei der Betrachtung der Kinetiken bei einer Ansatzzusammensetzung von $X_B = 0,6$ hergestellt, lediglich bei Verbindung **(1)** ist $X_B = 0,4$ und bei Verbindung **(10)** ist $X_B = 0,2$.

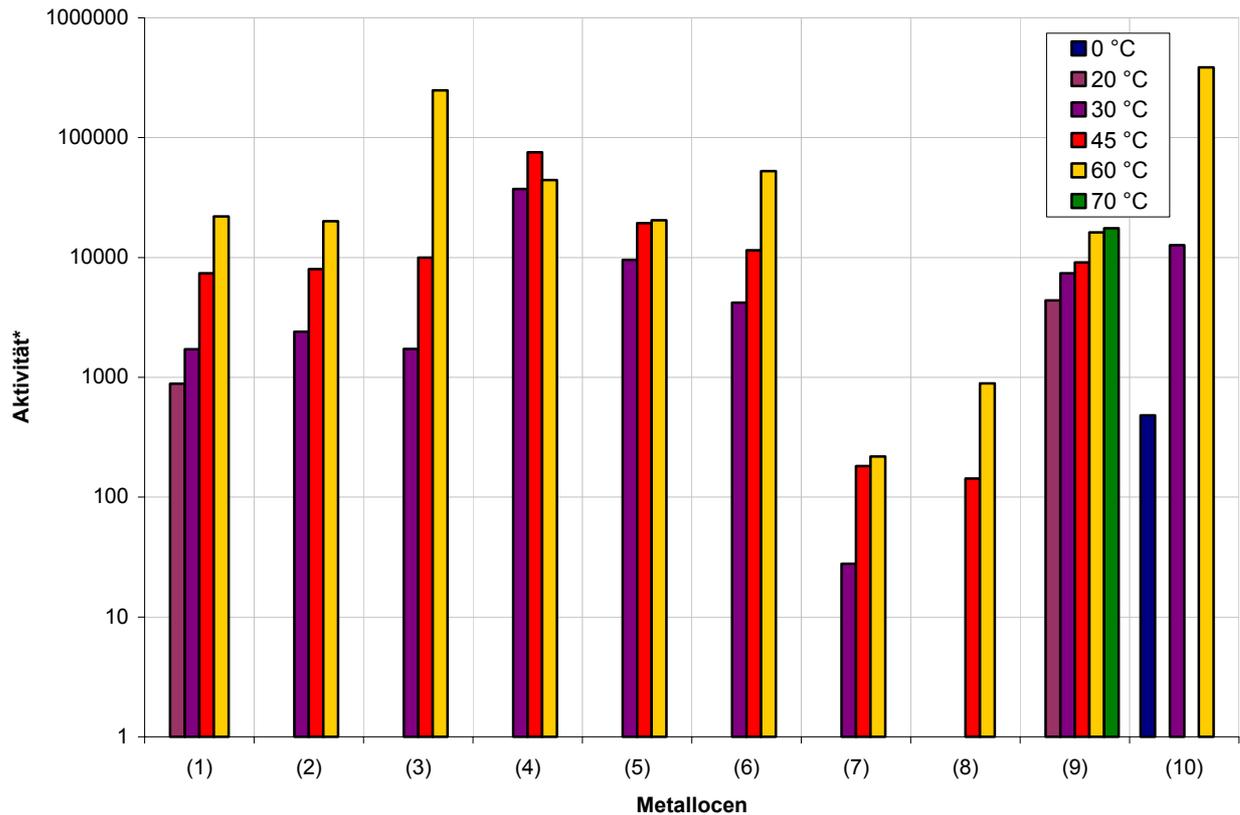


Abb. 7.21.: Vergleich Aktivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (1), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (2), *rac*- $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (3), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (4), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (5), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (6), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (7), $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (8), *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (9) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (10). *Aktivität ist angegeben in $\text{kg}_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

In der logarithmischen Auftragung erkennt man sehr gut die nach Arrhenius beschriebene exponentielle Abhängigkeit der Aktivität von der Polymerisationstemperatur, die in der logarithmischen Auftragung linear erscheint. Die unterschiedlichen Verbindungen geben auch hier wieder ein recht einheitliches Bild ab. Lediglich bei der Verbindung (4) ist bei 60°C Polymerisationstemperatur die Aktivität nicht wie erwartet höher als bei niedrigeren Temperaturen, was auf Deaktivierungsreaktionen zurückzuführen ist.

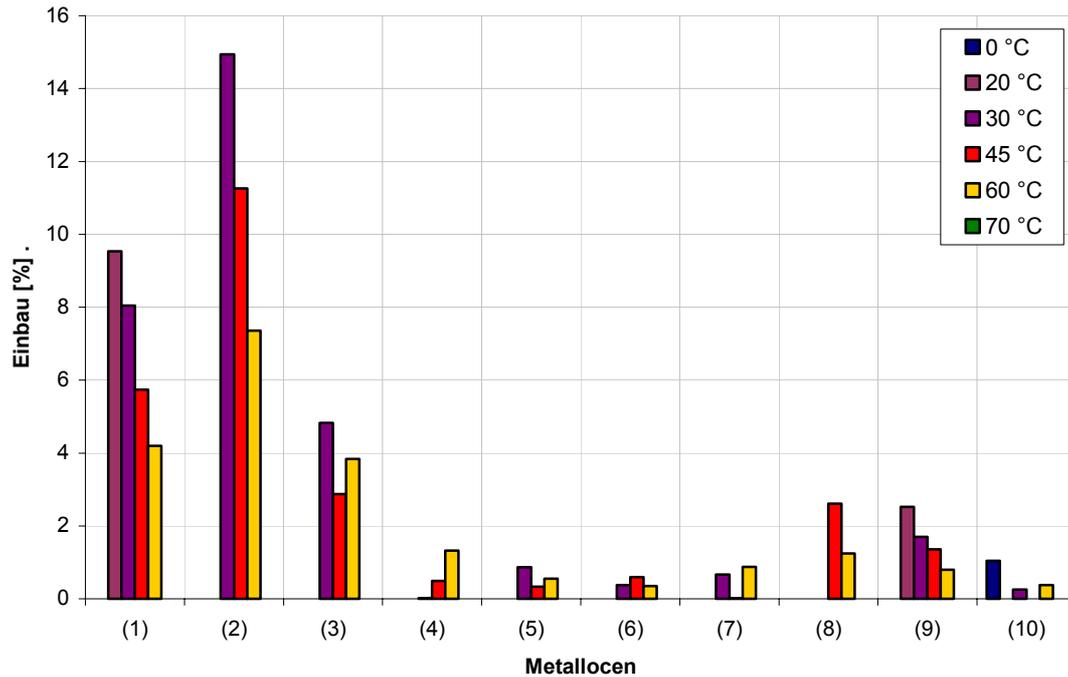


Abb. 7.22.: Vergleich des Einbaus bei unterschiedlichen Temperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**1**), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**2**), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**3**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**4**), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**5**), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**6**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (**7**), $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (**8**), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**9**) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (**10**).

Auch bei der Betrachtung des Einbaus bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen (Abb. 7.22.) zeigt sich das erwartete Bild der abnehmenden Selektivität bei steigender Temperatur. Die anderen sichtbaren Effekte bewegen sich im Bereich der Messgenauigkeit der benutzten Methoden und sind somit zu vernachlässigen.

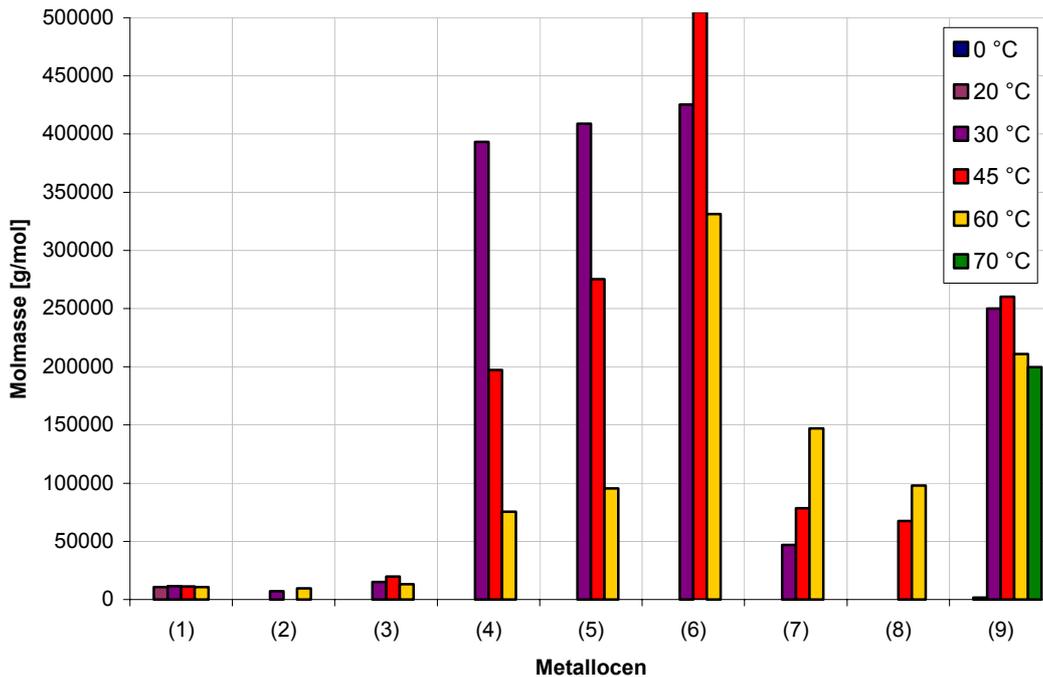


Abb. 7.23.: Vergleich der Molmassen bei unterschiedlichen Temperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (1), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (2), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (3), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (4), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (5), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (6), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (7), $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (8) und $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (9).

In Abbildung 7.23. sind die Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen von den Verbindungen (1) - (9) aufgetragen. Bei Verbindung (10) ließ sich lediglich der Wert bei $T = 60^\circ\text{C}$ bestimmen, weswegen diese Verbindung in der Abbildung ausgelassen wurde. Die erzielte Molmasse liegt bei über 1.000.000 g/mol, weshalb davon auszugehen ist, dass bei tieferen Temperaturen noch deutlich höhere Molmassen vorliegen, die sich deswegen nicht bestimmen ließen. Bei den Indenyl-substituierten Verbindungen (4) und (5) sowie bei der Verbindung (9), die stark substituierte Indenylliganden trägt, sinkt mit steigender Polymerisationstemperatur die Molmasse teilweise deutlich. Ähnlich verhält sich die Fluorenyl-substituierte Verbindung (6), die bei ca. 45°C ein Maximum bei der Molmasse durchläuft. Bemerkenswert verhalten sich hingegen die Fluorenyl-substituierten Verbindungen (7) und (8), die mit steigender Temperatur eine steigenden Molmasse aufweisen.

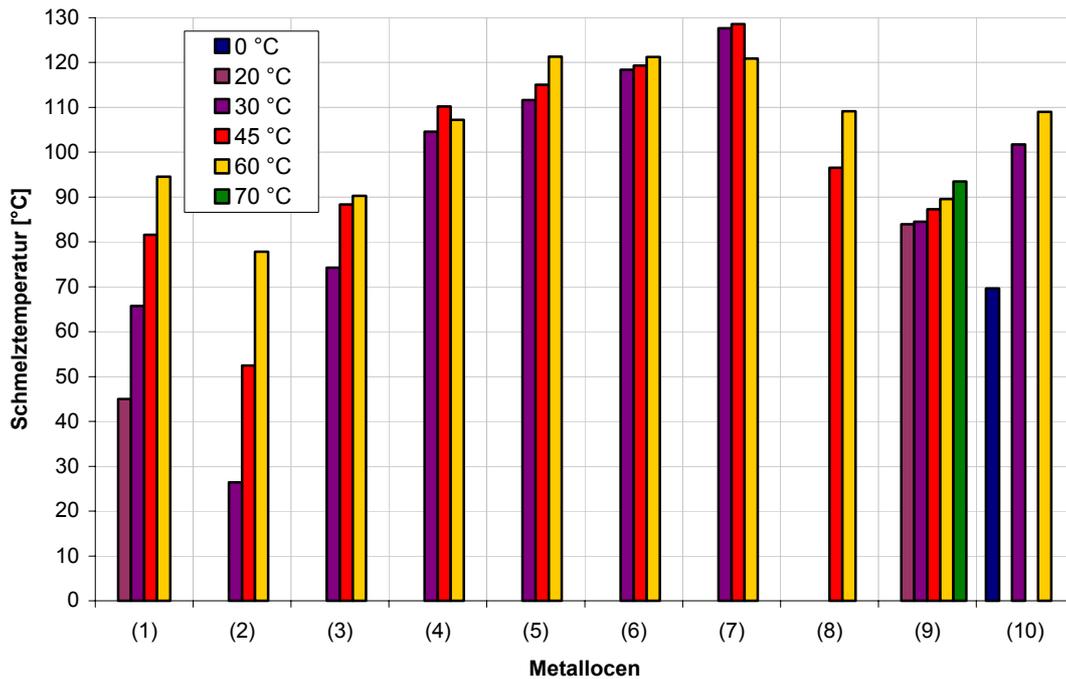


Abb. 7.24.: Vergleich der Schmelztemperaturen bei unterschiedlichen Temperaturen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**1**), $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ (**2**), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**3**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**4**), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**5**), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**6**), $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2]\text{ZrCl}_2$ (**7**), $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{HfCl}_2$ (**8**), $\text{rac}-[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (**9**) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}^{\text{tert}}\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (**10**).

Der Vergleich der Schmelztemperaturen der bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen hergestellten Polymere (Abb. 7.25.) lässt einen klaren Trend erkennen. Die Schmelztemperaturen steigen mit steigender Polymerisationstemperatur leicht an. Bei den Verbindungen (**1**) und (**2**) ist dieser Anstieg sogar relativ ausgeprägt. Korreliert man diese Werte nun mit dem Einbau an Butadien bei den verschiedenen Verbindungen, so erkennt man, dass sich diese Trends dort wiederfinden, dabei aber natürlich gegenläufig sind. Eine mit der höheren Polymerisationstemperatur einhergehende Abnahme des Einbaus führt somit zu steigenden Schmelztemperaturen.

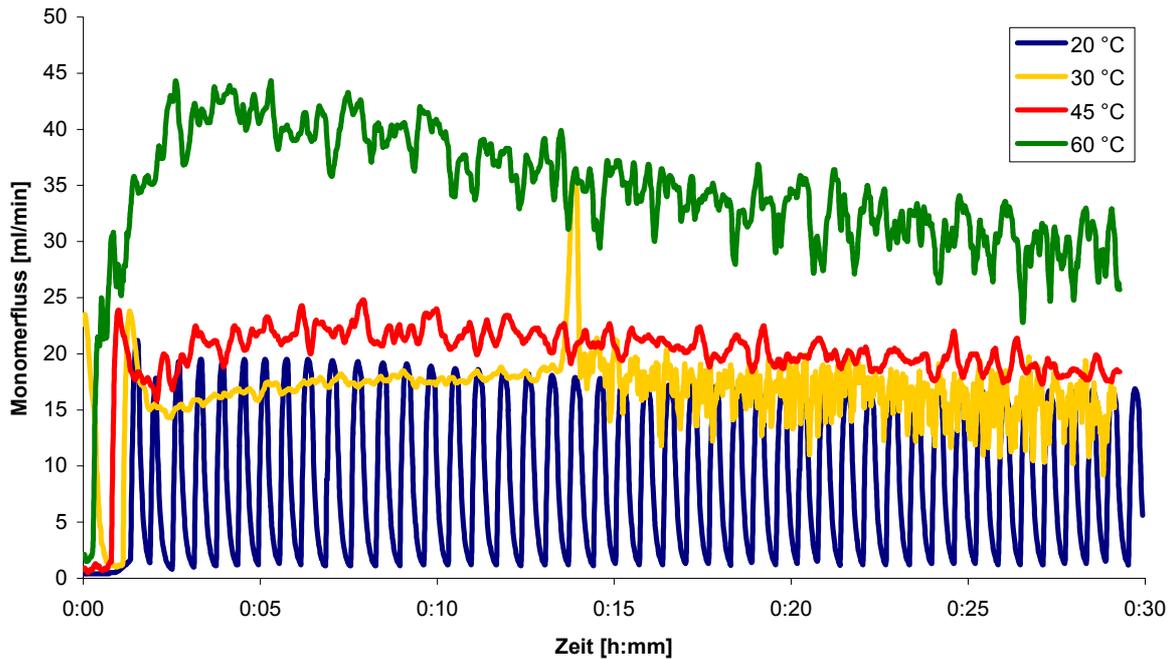


Abb. 7.25.: Vergleich der Kinetiken bei unterschiedlichen Temperaturen von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (**9**).

Der Vergleich der Kinetiken bei unterschiedlichen Temperaturen mit der Verbindung (**9**) zeigt, dass erst bei $T = 60^{\circ}\text{C}$ eine Deaktivierung des Katalysators einsetzt. Diese ist mit einer Abnahme von ca. 8% pro 30 Minuten allerdings so gering, dass man auch hier von einer ausgezeichneten Langzeitstabilität des Katalysators sprechen kann. Die abgebildete Oszillation bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ ist auf die Messtechnik zurückzuführen und konnte auch bei anderen Reaktionen beobachtet werden. Da die Ursachen hierfür unklar sind, konnte sie aber nicht behoben werden.

7.4.2. Polymereigenschaften

Im Folgenden sind die Eigenschaften der bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur hergestellten Polymere in tabellarischer Form dargestellt (Tab. 7.23. - 7.32).

$[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (1)

Tab. 7.23.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit $[Me_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (1). *Aktivität ist angegeben in $kg_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

Temp. [°C]	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	T_{Schmelz} [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
20	880	0,095	5,7	-53,4	45,0	10.600
30	1.700	0,080	8,5	-51,7	65,7	11.600
45	7.400	0,057	11,2	-39,1	81,6	11.300
60	22.000	0,042	15,3		94,6	10.800

 $[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (2)

Tab. 7.24.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit $[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$ (2). *Aktivität ist angegeben in $kg_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

Temp. [°C]	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	T_{Schmelz} [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
30	2.400	0,149	3,2	-55,8	26,4	7.300
45	8.000	0,113	3,9	-47,8	52,5	n.b.
60	20.100	0,074	12,3		77,8	9.700

 $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (3)

Tab. 7.25.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit $rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (3). *Aktivität ist angegeben in $kg_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$.

Temp. [°C]	Aktivität*	x_B	1,2-Anteil [%]	T_{Glas} [°C]	T_{Schmelz} [°C]	Molmasse M_w [g/mol]
30	1.700	0,048	11,2	-27,5	74,2	15.000
45	10.000	0,029	17,6	-18,5	88,4	19.800
60	249.100**	0,038	10,2	-27,1	90,3	13.200

** Aufgrund eines starken Temperaturanstiegs während der Reaktion ist dieser Wert im Vergleich zu hoch.

[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (4)

Tab. 7.26.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit [Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (4). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
30	37.200	0,0002	48,8		104,6	393.300
45	75.800	0,005	12,3		110,2	197.400
60	44.400	0,013	0,7		107,2	75.600

[Ph₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (5)

Tab. 7.27.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit [Ph₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (5). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
30	9.600	0,009	32,7		111,7	409.000
45	19.400	0,003	44,7		115,1	275.200
60	20.500	0,006	11,2		121,3	95.500

[Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (6)

Tab. 7.28.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (6). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
30	4.200	0,004	19,8		118,4	425.500
45	11.500	0,006	28,1		119,3	505.100
60	52.500	0,004	33,9		121,2	331.100

[Me₂Si(Flu)₂]ZrCl₂ (7)

Tab. 7.29.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit [Me₂Si(Flu)₂]ZrCl₂ (7). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
30	30	0,007	42,08		127,7	46.800
45	180	n.b.	n.b.		128,6	78.600
60	220	0,009	29,9		120,9	147.000

[Me₂C(Cp)(Flu)]HfCl₂ (8)

Tab. 7.30.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit *[Me₂C(Cp)(Flu)]HfCl₂* (8). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
30	0					
45	140	0,026	12,79	-31,8	96,6	67.500
60	900	0,012	16,2	-30,4	109,2	98.100

rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (9)

Tab. 7.31.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit *rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂* (9). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
20	4.400	0,025	19,4	-16,8	83,9	1.600
30	7.400	0,017	27,5	-24,1	84,5	250.000
45	9.100	0,014	19,4	-16,8	87,3	260.000
60	16.200	0,008	57,9	-10,8	89,6	211.000
70	17.600	n.a.	n.a.	-10,5	93,5	199.900

[Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ (10)

Tab. 7.32.: Eigenschaften der Ethen-Butadien-Copolymere, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen mit *[Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂* (10). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹).

Temp. [°C]	Aktivität*	x _B	1,2-Anteil [%]	T _{Glas} [°C]	T _{Schmelz} [°C]	Molmasse M _w [g/mol]
-20	0					
0	480	0,010	6,8	-21,9	69,7	n.b.
30	12.700	0,003	43,6		101,7	n.b.
60	386.900	0,004	8,5		109,0	1.053.500

7.5. Strukturvergleiche

Die Untersuchung der Struktur-Wirkungs-Beziehungen ist für die Auswahl passender Polymerisationskatalysatoren sehr wichtig. Im Folgenden wird deshalb anhand der Indenyl-substituierten Verbindungen (1) bis (5) versucht, eine solche für die Copolymerisation von Ethen mit Butadien abzuleiten. Die betrachteten Strukturelemente Brückenkopfatom, Substitution an der Brücke und Liganden sind in Abbildung 7.26. am Beispiel der Verbindung

(5) dargestellt. Die betrachteten Parameter sind Einbau, Aktivität, Glasübergangstemperaturen, Schmelztemperaturen und Molmassen.

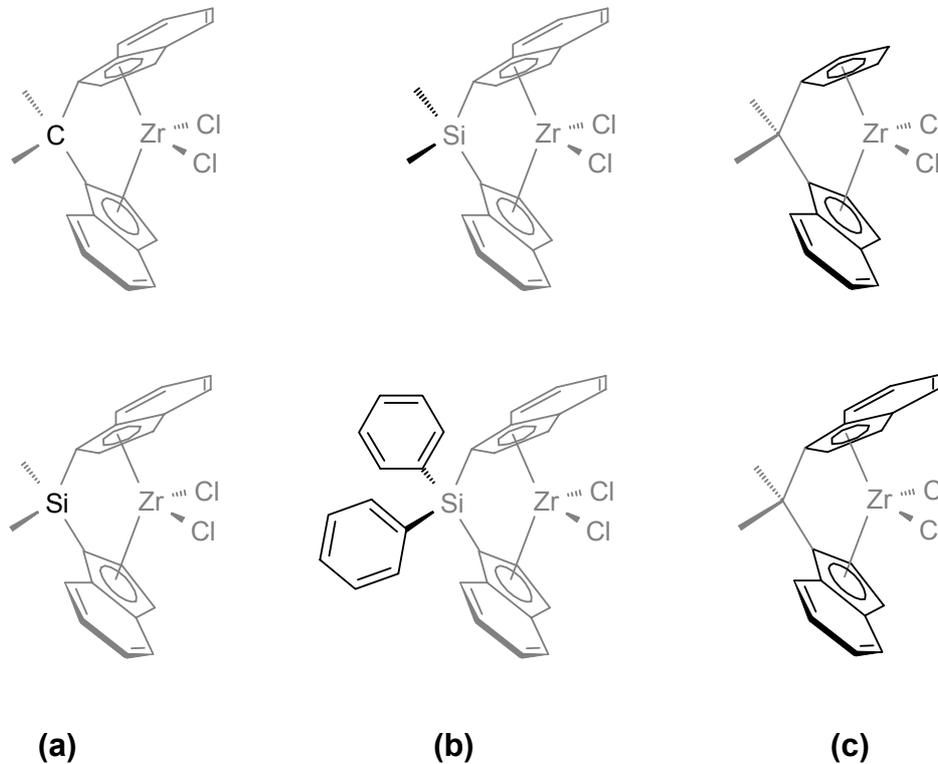


Abb. 7.26.: Betrachtete Strukturelemente. (a) Brückenkopfatom, (b) Substitution an der Brücke und (c) Liganden.

7.5.1. Brückenkopfatom

Die Verbindungen (3) und (4) unterscheiden sich nur im Brückenkopfatom. Bei Verbindung (3) ist es Kohlenstoff, bei Verbindung (4) ist es Silizium. Verbindung (3) ermöglicht einen sehr viel höheren Einbau und die Aktivität ist bei gleicher Einbaurrate teilweise um mehr als eine Größenordnung höher. Bei Betrachtung der Glaspunkte ist kein signifikanter Einfluss zu erkennen. Die Schmelztemperaturen hingegen liegen bei Verbindung (3) durchweg deutlich höher. Allerdings ist Verbindung (4) in der Lage, mehr als doppelt so hohe Molmassen zu erzeugen.

7.5.2. Substitution an der Brücke

Um den Einfluss der Substitution der Brücke auf die Copolymerisation zu untersuchen, eignen sich die Verbindungen (1) und (2), sowie (4) und (5). Eine *bis*-Methyl-substituierte Brücke haben die Verbindungen (1) und (4), während die Verbindungen (2) und (5) eine *bis*-Phenyl-substituierte Brücke haben. Beim Vergleich der Polymereigenschaften zeigt sich kein nennenswerter Unterschied zwischen den betrachteten Verbindungen. Einzig das Metallocen (4) kann im Vergleich zum Metallocen (5) bei annähernd gleicher Polymerzusammensetzung eine leicht höhere Aktivität erzielen. Da aber die Verbindungen (1) und (2) dieses Verhalten nicht zeigen, ist es nicht auf die Substitution der Brücke zurückzuführen.

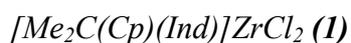
Ein Einfluss der Substitution der Brücke auf das Copolymerisationsverhalten konnte bei den betrachteten Verbindungen nicht nachgewiesen werden.

7.5.3. Liganden

Zum Einfluss der Liganden werden im Folgenden das Cyclopentadienyl-Indenyl-substituierte Metallocen (1) und das *bis*-Indenyl-substituierte Metallocen (3) herangezogen. Die Aktivität im Einbaubereich bis knapp über $x_B = 10\%$ ist bei Verbindung (3) deutlich höher, darüber kehrt sich das Bild um. Die maximal erreichbare Einbaurrate ist für das Metallocen (1) höher. Bei den Glasübergangstemperaturen ist kein Trend zu erkennen. Die Schmelztemperaturen sind bei Verbindung (1) höher, während Verbindung (3) höhere Molmassen liefert.

7.6. Einzelbewertung der Metallocene

Im Folgenden wird kurz für jedes verwendete Metallocen eine Einschätzung seiner Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Copolymerisation von Ethen mit Butadien gegeben. Die Bewertungen beziehen sich immer auf die in dieser Arbeit gewählten Polymerisationsparameter.



Dieses Metallocen ermöglicht einen Butadieneinbau von bis zu 27% in das Copolymer. Schon bei geringen Anteilen Butadien im Ansatz wird eine größere Menge davon eingebaut. Über den gesamten betrachteten Bereich wird immer mindestens 10% des im Ansatz verfügbaren Butadiens eingebaut. Kein anderes untersuchtes Metallocen zeigt solch ein gutes

Einbauverhalten. Den technisch interessanten Einbau von ca. 5% erreicht dieses Metallocen schon bei weniger als 50% Butadien im Ansatz mit einer guten Aktivität. Der Anteil an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten ist für eine spätere Vernetzung hoch genug. Glasübergangstemperaturen sind bei den bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ hergestellten Polymeren nur vereinzelt zu detektieren, liegen dann aber unterhalb von -40°C . Schmelztemperaturen sind ab einem Butadieneinbau von 20% nicht mehr zu detektieren. Die Molmassen sind mit Werten zwischen 12.000 und 5.500 g/mol insgesamt eher niedrig. Das Metallocen zeigt bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ keine nennenswerte Deaktivierung in den ersten 30 Minuten. Betrachtet man die Temperaturversuche und wägt Einbauverhalten und Aktivität gegeneinander ab, so ergibt sich eine Polymerisationstemperatur von $T = 45^{\circ}\text{C}$, wenn man mit ausreichender Aktivität zu hohen Einbauraten gelangen möchte. Dieses Metallocen eignet sich sehr gut, um hohe Einbauraten zu erhalten, wenn es nicht auf eine hohe Molmasse ankommt, wie z.B. im Falle einer späteren Vernetzung.

[Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ (2)

Im Gegensatz zu Verbindung **(1)** ist dieses Metallocen in der Brücke *bis*-Phenyl substituiert. Die maximal erreichte Einbaurate liegt bei 24%, der 1,2-Anteil an Butadieneinheiten ist für eine Vernetzung ausreichend. Schon bei geringeren Mengen Butadien im Ansatz wird ein vergleichsweise großer Teil eingebaut. Hier wird eine Einbaurate von 5% schon bei weniger als 50% Butadien im Ansatz mit ausreichender Aktivität erreicht. Für eine Vernetzung sind ausreichend 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten vorhanden. Vereinzelt detektierbare Glasübergangstemperaturen liegen unterhalb von -45°C . Die Schmelztemperaturen liegen erfreulich hoch und sind bei 5% Butadiengehalt im Polymer bei ca. 95°C . Die Molmassen sind mit 14.000 bis 5.500 g/mol auch hier eher niedrig. Die Kinetik der Polymerisation bei $T = 60^{\circ}\text{C}$ zeigt eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit ohne Deaktivierung. Bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 30^{\circ}\text{C}$ wird ein gegenüber $T = 60^{\circ}\text{C}$ stark verbessertes Einbauverhalten gefunden. Da die Aktivität bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ außergewöhnlich hoch ist, liegt die ideale Polymerisationstemperatur für hohe Einbauraten bei dieser Verbindung bei $T = 30^{\circ}\text{C}$. Dieses Metallocen eignet sich somit sehr gut für sehr hohe Einbauraten, da man durch die hohe Aktivität gut bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ polymerisieren kann.

rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ (**3**)

Die auf die Einbaurate bezogene höchste Aktivität ist mit der Verbindung (**3**) zu erreichen. Es können bei T = 60°C bis zu 15% Butadien in das Polymer eingebaut werden. Bei einer Einbaurate von $x_B = 5\%$ ist die Aktivität mit einem Wert von ca. 160.000 kg_{Polymer}/(mol_{Metall}·h·mol_{Monomer}·l⁻¹) erfreulich hoch. Über den gesamten betrachteten Einbaubereich ist der Anteil an 1,2-verknüpften Einheiten ausreichend hoch für eine spätere Vernetzung. Glasübergangstemperaturen sind ab einem Butadienanteil im Polymer von $x_B = 4\%$ zu detektieren und liegen zwischen -27 und -51°C. Die Schmelztemperaturen fallen mit steigendem Butadieneinbau relativ schnell und treten nur bis zu einem Wert von $T_m = 60^\circ\text{C}$ bei einem Einbau von $x_B = 7\%$ auf. Die Molmassen sind mit Werten zwischen 41.000 und 11.000 g/mol im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen eher niedrig. Über den kinetischen Verlauf der Polymerisation lässt sich keine vergleichende Aussage treffen, da aufgrund der sehr hohen Aktivitäten keine Kinetiken aufgenommen werden konnten. Die ideale Polymerisationstemperatur liegt bei 60°C, da hier noch sehr gute Einbauraten erzielt werden und die Aktivität im Vergleich zu den anderen Verbindungen am höchsten ist.

[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (**4**)

Die unter den gegebenen Versuchsbedingungen maximal erreichbare Einbaurate liegt bei $x_B = 3\%$ und ist damit sehr niedrig. Die Bestimmung des Anteils an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten ist bei solch geringen Einbauraten schwierig. Man kann nur qualitativ sagen, dass solche Einheiten vorhanden sind. Glasübergangstemperaturen sind so gut wie nicht zu detektieren und die Schmelztemperaturen liegen, bedingt durch den geringen Butadienanteil im Copolymer, erwartungsgemäß hoch. Erstaunlicherweise liegen die Molmassen um den Faktor 6 bis 15 höher als bei den verwandten Verbindungen (**1**) bis (**3**). Auch hier sind keine Aussagen über den kinetischen Verlauf möglich, da der Monomerfluss zu hoch war. Sehr interessant ist das Verhalten des Metallocens bei anderen Polymerisationstemperaturen. So ist bei T = 30°C kein Butadieneinbau festzustellen. Auch steigt der Einbau mit steigender Temperatur. Das Aktivitätsmaximum liegt bei T = 45°C. Dieses Metallocen eignet sich besonders gut, wenn ein sehr niedriger Butadieneinbau gewünscht ist, da sich Einbauraten bis ca. 2% mit sehr guter Genauigkeit und ausreichender Aktivität einstellen lassen.

[Ph₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (5)

Dieses Metallocen gleicht der Verbindung (4) bis auf die *bis*-Phenyl-Substitution in der Brücke. Die maximal erreichte Einbaurate liegt bei $x_B = 3\%$. Qualitativ betrachtet sind 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten vorhanden. Glasübergangstemperaturen sind so gut wie nicht zu detektieren und die Schmelztemperaturen liegen wegen des geringen Einbaus an Butadien relativ hoch, aber in dem Bereich, in dem man sie im Vergleich mit den anderen verwendeten Metallocenen vermutet. Auch hier liegen die erzielten Molmassen sehr viel höher als bei den anderen Indenyl-substituierten Metallocenen (1) bis (3). Der kinetische Verlauf der Polymerisation zeigt eine sehr kurze Aktivierungsphase von einigen Sekunden mit einem sehr starken Anstieg. Nach wenigen Minuten wird ein Maximum durchlaufen und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt auf einen Wert von ca. 50% des Maximalwertes. Danach ist dann aber keine weitere Deaktivierung im untersuchten Zeitraum zu beobachten. Kein anderes der betrachteten Metallocene hat eine so große Unempfindlichkeit gegenüber der Butadienkonzentration im Ansatz gezeigt. Steigert man die Polymerisationstemperatur von $T = 30^\circ\text{C}$ auf $T = 60^\circ\text{C}$, so ist eine deutliche Aktivitätssteigerung zu beobachten. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf $T = 60^\circ\text{C}$ ergibt sich allerdings keine weitere Steigerung. Bemerkenswert ist die starke Abnahme der Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur.

[Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (6)

Trotz einer Aktivität von über $1.000.000 \text{ kg}_{\text{Polymer}}/(\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$ bei einer Ethen-Homopolymerisation fällt die Aktivität sehr schnell bei steigendem Butadiengehalt. Lediglich eine maximale Einbaurate von $x_B = 1,3\%$ ist möglich. 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten sind vorhanden. Glasübergangstemperaturen sind so gut wie nicht zu detektieren, die Schmelztemperaturen liegen im erwarteten Bereich. Die Molmassen liegen noch einmal deutlich über denen, die mit den besten Indenyl-substituierten Verbindungen (5) und (6) hergestellt wurden, und sind die höchsten, die in dieser Arbeit für Ethen-Butadien-Copolymere gefunden wurden. Die Aktivierungsphase dieser Verbindung gehört zu den längsten im Vergleich zu den anderen untersuchten Metallocenen. Es ist auch eine leichte Deaktivierung über die betrachtete Zeit festzustellen. Die Aktivität steigt deutlich mit steigender Polymerisationstemperatur, während die Molmasse bei $T = 45^\circ\text{C}$ ein Maximum durchläuft, bei $T = 60^\circ\text{C}$ aber immer noch sehr hoch ist.

[Me₂Si(Flu)₂]ZrCl₂ (7)

Dieses Metallocen zeigt selbst für eine Ethen-Homopolymerisation eine recht niedrige Aktivität, die bei Anwesenheit von Butadien sehr schnell stark einbricht. Eine maximale Einbaurrate von $x_B = 3\%$ konnte aber trotzdem erreicht werden. Das Vorhandensein von 1,2-verknüpften Butadieneinheiten konnte nachgewiesen werden. Glasübergangstemperaturen sind nicht zu detektieren gewesen, Schmelzpunkte nur bis zu einer Einbaurrate von $x_B = 1\%$. Die Molmassen liegen auch hier wieder sehr hoch. Über die Kinetik der Reaktion kann man keine Aussage treffen, da der Monomerverbrauch für eine Auswertung zu gering war. Interessanterweise war bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 45^\circ\text{C}$ im Vergleichsversuch kein Butadieneinbau möglich. Die Aktivität steigt mit wachsender Polymerisationstemperatur. Es ist zudem ein deutlicher Anstieg der Molmasse bei einer Steigerung der Polymerisationstemperatur von $T = 30^\circ\text{C}$ auf $T = 60^\circ\text{C}$ zu beobachten.

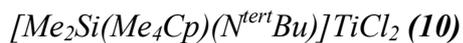
[Me₂C(Cp)(Flu)]HfCl₂ (8)

Das einzige Hafnocen, welches im Rahmen dieser Arbeit betrachte wurde, liefert Einbauraten bis zu 5,5%. Die erzielten Aktivitäten sind über den gesamten untersuchten Bereich sehr niedrig und liegen bei einer Einbaurrate von $x_B = 5\%$ unter $100 \text{ kg}_{\text{Polymer}} / (\text{mol}_{\text{Metall}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Monomer}} \cdot \text{l}^{-1})$. Die Anwesenheit von 1,2-verknüpften Butadieneinheiten konnte nachgewiesen werden. Glasübergangstemperaturen sind fast über den gesamten Einbaubereich zu detektieren und liegen zwischen -11°C und -30°C . Die Schmelztemperaturen liegen im Vergleich zu den anderen Verbindungen etwas niedriger und sind bei jeder hergestellten Polymerprobe vorhanden. Die Molmassen liegen verhältnismäßig hoch und sinken auf 35.000 g/mol bei der maximalen Einbaurrate ab. Die Aktivierungszeit ist im betrachteten Fall mit vier Minuten sehr lang. Die Aktivität steigt sehr deutlich mit steigender Temperatur, und ist erst ab Werten von $T > 30^\circ\text{C}$ messbar. Bemerkenswert ist auch hier die mit steigender Temperatur ansteigende Molmasse.

rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ (9)

Dieses stark substituierte *bis*-Indenyl Derivat ist extrem aktiv für die Ethen-Homopolymerisation, bei Anwesenheit von Butadien bricht die Aktivität allerdings sehr schnell ein. Trotzdem sind Einbauraten von bis zu $x_B = 11\%$ möglich. Der Anteil an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten ist außerordentlich hoch und liegt bei höheren Einbauraten

zwischen 58% und 86%. Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen $T_g = -11^\circ\text{C}$ und $T_g = -21^\circ\text{C}$ konnten nur bei höheren Einbauraten gefunden werden. Die Schmelztemperaturen liegen im Vergleich eher niedrig und sind nur bis zu einer Einbaurate von $x_B = 3\%$ zu detektieren. Erstaunlich hoch liegen die Molmassen, die erst ab einer Einbaurate von $x_B = 10\%$ unter 100.000 g/mol fallen. Dieses Metallocen aktiviert relativ schnell und zeigt dann keine nennenswerte Deaktivierung. Die Steigerung der Aktivität mit steigender Temperatur fällt eher gering aus. Bemerkenswert ist die gute Aktivität bei tiefen Temperaturen. So ist es möglich, selbst bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ noch mit guter Aktivität in Gegenwart von $X_B = 0,6$ Butadien zu polymerisieren. Allerdings ist die Molmasse bei dieser Temperatur sehr gering. Ab $T_{\text{Pol}} = 30^\circ\text{C}$ zeigt sich allerdings wieder die bei diesem Metallocen erfreulich hohe Molmasse. Die Einbaurate steigt mit fallender Polymerisationstemperatur deutlich.



Bei dieser Verbindung zeigt sich ein sehr ausgeprägter Comonomereffekt. Einbauraten bis zu $x_B = 16\%$ sind möglich, allerdings geht die Aktivität mit steigendem Butadiengehalt im Ansatz stark zurück, so dass andere untersuchte Verbindungen in diesem Bereich höhere Aktivitäten zeigen. Allerdings sind die Molmassen bei hohen Einbauraten um den Faktor drei bis zehn höher als bei allen anderen betrachteten Verbindungen. Glasübergangstemperaturen sind fast über den gesamten Einbaubereich detektierbar und liegen zwischen $T_g = -4^\circ\text{C}$ und $T_g = -28^\circ\text{C}$. Die Schmelztemperaturen fallen bis zu einem Butadiengehalt im Copolymer von $x_B = 7\%$ bis auf $T_m = 14^\circ\text{C}$, um dann sprunghaft auf Werte bis $T_m = 151^\circ\text{C}$ zu steigen. Die Glasübergangstemperaturen zeigen ein analoges Verhalten. Eine bimodale Molmassenverteilung, die diesen Effekt erklären könnte, wurde aber nicht gefunden, es handelt sich dabei wohl um eine deutliche Veränderung in der Mikrostruktur. Im kinetischen Verlauf der Polymerisation ist eine leichte Deaktivierung des Katalysators zu erkennen. Die Steigerung der Aktivität mit steigender Polymerisationstemperatur ist bemerkenswert und die höchste der betrachteten Verbindungen. Um bei höheren Einbauraten zu hohen Molmassen zu gelangen, eignet sich diese Verbindung hervorragend.

7.7. Fazit

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich mit Metallocenen Ethen-Butadien-Copolymere herstellen lassen. Die Mikrostrukturen der dabei entstehenden Copolymere sind

so unterschiedlich wie die eingesetzten Metallocene. So variiert die pro Metallocen mögliche maximale Einbaurrate zwischen $x_B = 1\%$ und $x_B = 26\%$. In Bezug auf Aktivität und Einbauverhalten zeigen sich die Fluorenyl-substituierten Verbindungen **(6)** - **(8)** als weniger geeignet, obwohl auch mit Ihnen eine Copolymerisation möglich ist. Die Indenyl-substituierten Verbindungen **(1)** bis **(5)** und **(9)**, sowie das Constrained-Geometry-Metallocen **(10)** liefern fast durchgehend bessere Polymereigenschaften. Lediglich bei sehr geringen Einbauraten können die Fluorenyl-substituierten Verbindungen höhere Molmassen erzeugen. Den technisch interessanten Einbaubereich von $x_B = 5\%$ erreichen bei einer Polymerisationstemperatur von $T_{Pol} = 60^\circ\text{C}$ die Verbindungen **(1)** bis **(3)**, **(9)** und **(10)** bei einer akzeptablen Aktivität. Die Glasübergangstemperaturen fallen mit steigendem Butadiengehalt im Copolymer. Abgesehen von den mit der Verbindung **(10)** hergestellten Copolymeren, bei denen die Glasübergangstemperaturen zu hohen Einbauraten wieder sprunghaft ansteigen, zeigen sich kaum Unterschiede bei den Glasübergangstemperaturen. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Schmelztemperaturen. Sie fallen bei steigendem Butadienanteil im Copolymer und sind nur bis zu Einbauraten von $x_B = 15\%$ zu detektieren. Die Verbindung **(10)** nimmt auch hier wieder die gleiche Sonderstellung ein wie bei den Glasübergangstemperaturen. Im Einbaureich bis $x_B = 1\%$ erreichen die Fluorenyl-substituierten und Silizium-verbrückten Verbindungen **(6)** und **(7)** mit Abstand die höchsten Molmassen, welche bis $M_w = 500.000$ g/mol gehen. Die Indenyl-substituierten und Silizium-verbrückten Verbindungen **(4)** und **(5)** liefern in ihrem beschränkten Einbaubereich bis $x_B = 3\%$ auch relativ hohe Molmassen, während die anderen Indenyl-substituierten Metallocene **(1)** bis **(3)** fast immer unter $M_w = 20.000$ g/mol bleiben. Sowohl das stark substituierte Indenylderivat **(9)**, als auch das Constrained-Geometry-Metallocen **(10)** liefern hohe Molmassen, die erst ab einem Einbau von $x_B = 10\%$ unter eine Molmasse von $M_w = 100.000$ g/mol fallen. So gut wie alle betrachteten Metallocene zeigen eine deutlich gesteigerte Aktivität bei höheren Polymerisationstemperaturen. Um zu höheren Einbauraten bei gleicher Ansatzzusammensetzung zu kommen, muss man bei geringeren Polymerisationstemperaturen arbeiten. Besonders hervorzuheben sind die beiden ohnehin schon sehr gut Butadien einbauenden Verbindungen **(1)** und **(2)**, die eine sehr starke Erhöhung der Einbaurrate bei sinkender Polymerisationstemperatur zeigen. Verringert man die Polymerisationstemperatur von $T_{Pol} = 60^\circ\text{C}$ auf $T_{Pol} = 30^\circ\text{C}$, so steigt bei gleicher Ansatzzusammensetzung die Einbaurrate um den Faktor zwei.

Betrachtet man den Einfluss der einzelnen Strukturelemente der Metallocene auf die Copolymerisationseigenschaften, so kann man keinen Einfluss der Brückensubstitution

feststellen. Hingegen bedingt eine Brücke mit Silizium als Brückenkopfatom deutlich geringere Einbauraten als eine Kohlenstoff-basierte Brücke. Höhere Molmassen bei gleicher Einbauraten sind hingegen mit Silizium-basierten Brücken möglich. Es ist durch diese Ergebnisse so durchaus möglich, für einen gegebenen Anwendungsfall das geeignete Metallocen auszuwählen.

Die teilweise recht niedrigen Molmassen, welche die untersuchten Verbindungen bei höheren Einbauraten zeigen, sollten bei der technischen Verwendbarkeit kein Problem darstellen, da die Polymere vernetzt werden. Lediglich bei der Verarbeitung könnte es zu Problemen kommen, sofern die Polymere zu flüssig sind, obwohl dieser Umstand durchaus zu neuen Verarbeitungstechniken führen könnte, da die Vermischung der Polymere mit den Additiven und Füllstoffen bei geringer Temperatur in der Schmelze erfolgen könnte, was eine bessere und schnellere Vermischung als auf einer Mischwalze ermöglicht.

Ein ausreichender Anteil an vernetzbaren vinylischen Doppelbindungen ist bei allen Copolymeren vorhanden. Der Einsatz von Butadien zur industriellen Herstellung von Elastomeren könnte den Einsatz von Ethylidennorbornen, welches als vernetzbarer Baustein eingesetzt wird, überflüssig machen. Der Bicyclus Ethylidennorbornen ist in der Herstellung sehr teuer, weswegen sich der Einsatz von Butadien anbietet.

8. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass mit Metallocenen Ethen-Butadien-Copolymere mit hohen Einbauraten bis zu $x_B = 27\%$ hergestellt werden können. Mit den untersuchten Verbindungen kann der erwähnte Einbaubereich gut abgedeckt werden, wobei sich die Eigenschaften der Copolymere durch Wahl des geeigneten Metallocens steuern lassen.

Interessant ist die Herstellung von Copolymeren mit deutlich höheren Einbauraten als $x_B = 50\%$. Hierzu könnten die Verbindungen **(1)** und **(2)** herangezogen werden, die bei einer Polymerisationstemperatur von $T_{Pol} = 60^\circ\text{C}$ schon sehr hohe Einbauraten aufweisen. Wie gezeigt werden konnte, verdoppelt sich bei diesen beiden Verbindungen die Einbaurate bei Absenkung der Polymerisationstemperatur auf $T_{Pol} = 30^\circ\text{C}$. Wählt man nun einen sehr hohen Butadienanteil im Ansatz von z.B. $X_B = 97\%$, so sollte es möglich sein, bei niedriger Polymerisationstemperatur ein Copolymer mit mehr als $x_B = 50\%$ Butadienanteil herzustellen.

Die beiden Verbindungen **(9)** und **(10)** eignen sich sehr gut, um Copolymere mit technisch interessanten Eigenschaften herzustellen. Beide haben als Brückenkopfatom ein Siliziumatom. Wie in Kapitel 7.5.1. dargestellt, kann der Austausch gegen eine kohlenstoffbasierte Brücke die Aktivität und den Einbau immens steigern, lediglich die Molmassen sollten sinken. Dies macht aber qualitativ keine großen Probleme, da beide Verbindungen im Vergleich relativ hohe Molmassen produzieren. Die beiden in der Literatur noch nicht beschriebenen Metallocene **(a)** und **(b)** wären zu synthetisieren und sind in Abbildung 8.1. dargestellt. Ferner wäre auch der Einsatz von Verbindung **(c)** (Abb. 8.1.) unter dem Aspekt interessant, ob damit höhere Einbauraten erreicht werden können. Auch der Einsatz von Vanadium als Zentralatom könnte zu einem höheren Einbau führen, da es auf Vanadium basierende Katalysatoren gibt, die großtechnisch für die Polymerisation von Dienen eingesetzt werden^[114,115].

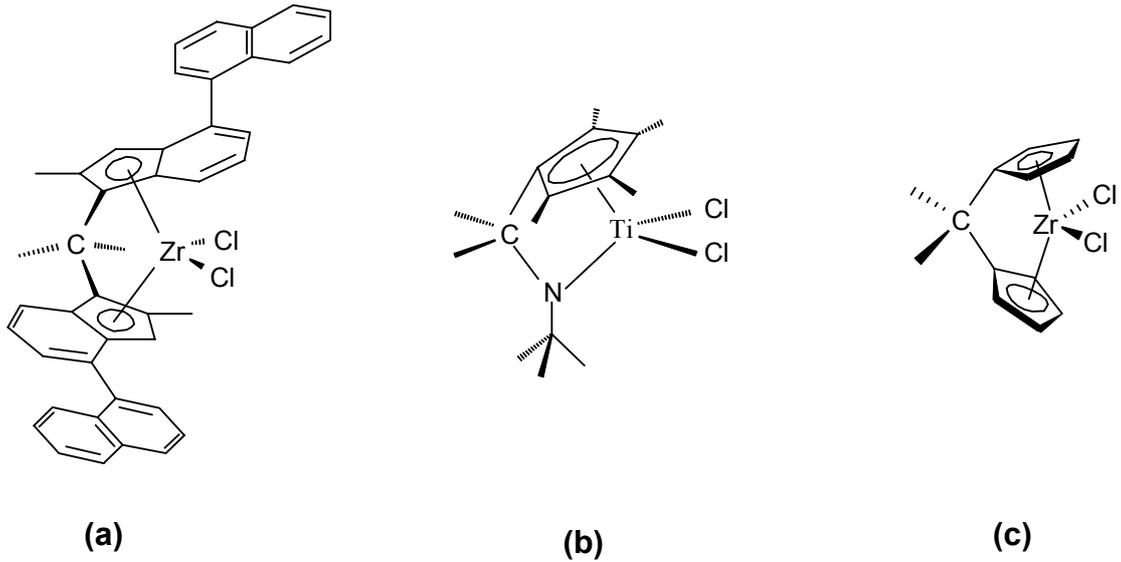


Abb. 8.1.: Strukturen der zu untersuchenden Metallocene. **(a)** *rac*-[Isopropyliden-*bis*-(2-Me-4-(1-Naphthyl)-1- η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid, **(b)** [Isopropyliden-(2,3,4,5-tetramethyl-1- η^5 -cyclopentadienyl)(*tert*-butylamido)]-titandichlorid und **(c)** [Isopropyliden-*bis*-(1- η^5 -cyclopentadienyl)]-zirkoniumdichlorid.

Ferner könnte man mechanische Messungen an Reihen von Copolymeren mit unterschiedlichem Einbau vorzunehmen. Untersuchungen über das Vernetzungsverhalten und die Verarbeitbarkeit sowie über das Verhalten gegenüber Füllstoffen sind auch von großem Interesse.

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeines

Die verwendeten Katalysatorsysteme sind wie viele metallorganische Verbindungen sehr luft- und hydrolyseempfindlich, was ein Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre mittels Schlenk-Technik erforderlich machte. Bis auf die Polymeraufarbeitung wurden alle Arbeiten mittels Schlenk-Technik durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse oder, im Falle des Reaktors, mit einem Thermostaten ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Spritzen, Kanülen und Pipetten wurden mindestens acht mal mit Argon gespült. Die Handhabung geöffneter Gefäße mit luftempfindlichen Substanzen geschah im Argongegenstrom oder in einer mit Argon gefüllten Glovebox (Braun, LabMaster 130).

9.1.1. Monomere

Das Monomergas Ethen wurde von der Firma Gerling, Holz & Co. mit einem Reinheitsgrad von 99,8% bezogen. Zur Beseitigung von Sauerstoff-, Schwefel- und Wasserresten wurde das Gas über zwei Säulen geleitet. Jeweils eine Säule enthielt den Kupferkatalysator R3-11 der Firma Bayer und die andere Molsieb 10 Å.

Das gasförmige Monomer 1,3-Butadien wurde, mit 4-*tert*-Butylbrenzcatechin stabilisiert, von der Firma Gerling, Holz & Co mit einem Reinheitsgrad von 99,5% bezogen. Zur Beseitigung des Stabilisators und zur Befreiung von Sauerstoff-, und Wasserresten wurde das Gas über zwei Säulen geleitet. Die eine enthielt neutrales Aluminiumoxid und die andere Molsieb 10Å. Das unstabilierte 1,3-Butadien wurde in Portionen zu circa 100 g in eine Lecturebottle einkondensiert und daraus zur Reaktion eingesetzt. Durch das Fehlen des Stabilisators kam es mehrmals in der Lecturebottle zur Polymerisation des 1,3-Butadiens.

9.1.2. Lösungsmittel

Das als Lösungsmittel für Stammlösungen und Polymerisationen verwendete Toluol wurde von der Firma Merck bezogen und mindestens drei Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet. Danach wurde es filtriert, entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von 100 ml/min über zwei Säulen geleitet. Eine enthielt zur Trocknung Molsieb mit einer Porengröße von 4Å,

um das restliche Wasser zu entfernen, die andere den Kupferkatalysator R3-11 der Firma BASF, um Sauerstoff- und Schwefelspuren zu binden.

9.1.3. Inertgas

Als Inertgas diente Argon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996%, welches durch das Gasnachreinigungssystem Oxisorb der Firma Messer-Griesheim von Sauerstoffresten befreit wurde.

9.1.4. Metallocene

Die verwendeten Metallocene wurden, wenn nicht anders beschrieben, im Arbeitskreis Kaminsky synthetisiert.

Verbindung **10** wurde von der Firma Witco zur Verfügung gestellt.

9.1.5. Methylaluminoxan

Der Cokatalysator MAO wurde als 10%ige Lösung in Toluol von der Firma Witco bezogen. Es hat eine mittlere Molmasse von 900 g/mol mit einem Aluminiumanteil von 5,25 Gew.%, was einem Gehalt von 19,5 mmol Al/g MAO entspricht. Da das MAO in Lösung zur Kondensation neigt, wurde es filtriert und in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage unter Schutzgas kondensiert. Dies diente auch der Abtrennung der in der Lösung vorhandenen TMA-Reste. Das erhaltene MAO wurde als Feststoff eingesetzt.

9.2. Polymerisationen

Alle Polymerisationen wurden diskontinuierlich, bzw. halbkontinuierlich in einem thermostatisierbaren Glasreaktor unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Ethen-Butadien-Copolymerisationen wurden in einem 1l-Glasreaktor der Firma Büchi durchgeführt, welcher mit mehreren Ventilen zur Dosierung der Monomere, zur Ent- und Belüftung ausgestattet ist. Die Zugabe der Katalysatorlösung erfolgte durch eine mit einem Septum abgedichtete Druckgasschleuse und der Cokatalysator wurde durch eine mit einem Zapfen und einer Dichtung verschlossene Schleuse eingefüllt. Abbildung 9.1. verdeutlicht den verwendeten Aufbau. Dieser Reaktortyp ist druckstabil und im Laborbetrieb bis zu einem Innendruck von 6 bar zugelassen, was den Einsatz von gasförmigen Monomeren, die

einkondensiert und teilweise nachdosiert werden müssen, erst ermöglicht. Das Monomergas Ethen wurde über einen Massflowcontroller 5850TR der Firma Brooks mit einem maximalen Durchfluss von 200 ml/min geleitet, welcher über die Auswerteeinheit WMR 400 der Firma Westphal mit einem Rechner verbunden ist. Dies ermöglichte die Aufnahme von Polymerisationskinetiken, welche den Verbrauch an Ethen über die Nachdosierung des Monomergases indirekt wiedergeben. Das Monomergas 1,3-Butadien wurde vorgelegt und nicht während der Reaktion nachdosiert. Deswegen musste der Umsatz der Reaktion gering gehalten werden, damit die Konzentration an 1,3-Butadien als konstant angenommen werden konnte.

9.2.1. Polymerisationsreaktor

Abbildung 9.1. zeigt den verwendeten Polymerisationsautoklaven. Der Autoklav war in ein Edelstahlgestell eingebaut, welches zum Explosionsschutz mit abnehmbaren Polycarbonatscheiben versehen war. Zusätzlich war dieser halbgeschlossene Aufbau über eine flexible Schlauchverbindung großen Durchmessers mit einem Abzug verbunden, damit unter Umständen austretende Monomergase abgesaugt werden konnten.

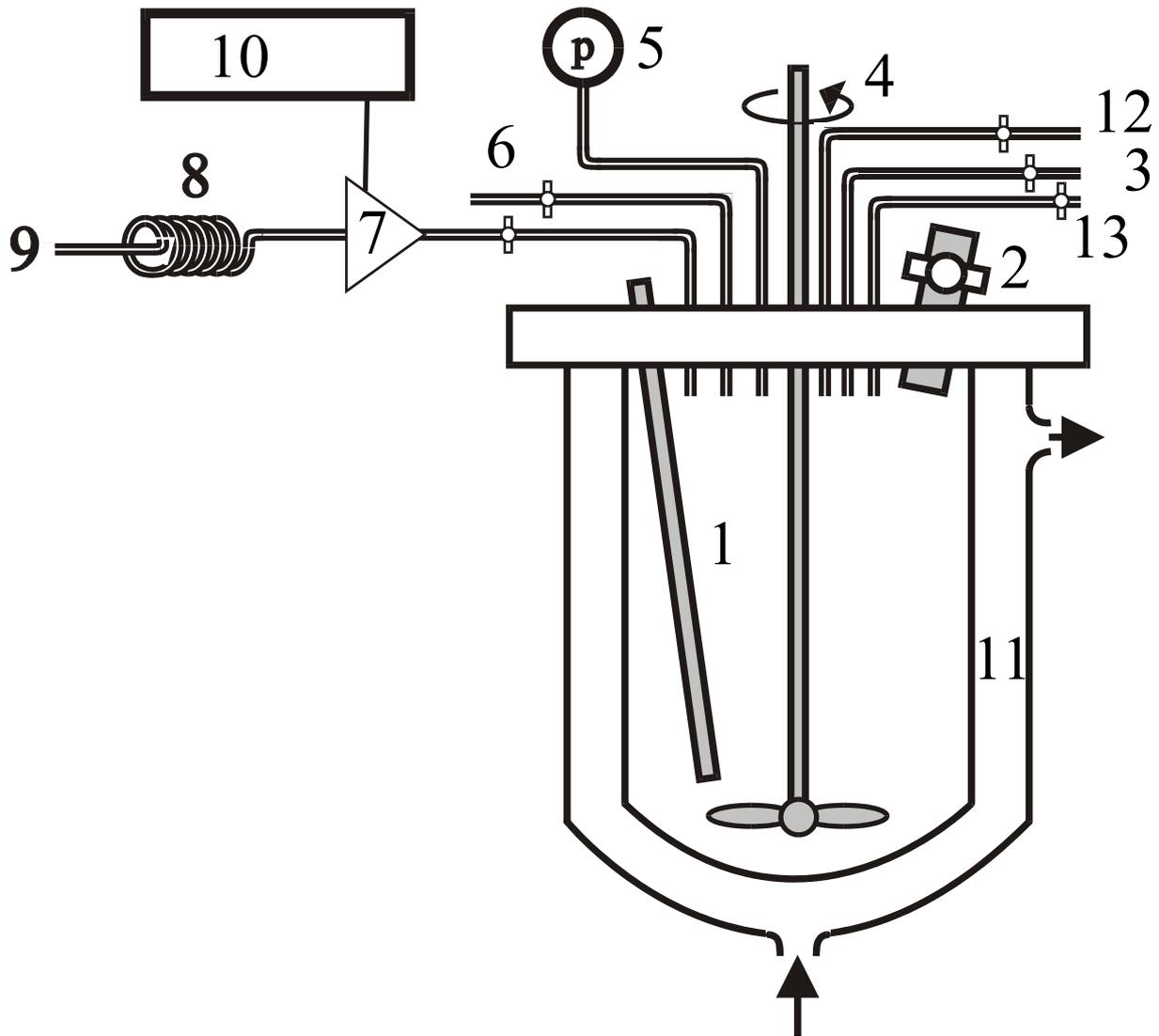


Abb. 9.1.: (1) Thermometerhülse, (2) Septum, (3) Argon-/Vakuum-Anschluss, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Ablassventil, (7) Massflow-Controller, (8) Reinigungssäulen, (9) Ethenanschluss, (10) Kontrollsystem und Computer, (11) Temperiermantel, (12) Toluoleinlass, (13) Butadienanschluss über Lecturebottle auf Waage.

9.2.2. Durchführung

Der Reaktor wurde vor der Benutzung mindestens eine Stunde bei 92°C unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt und dabei mehrmals mit Argon gespült. Die Beschickung mit Cokatalysator, Lösungsmittel und Butadien geschah bei maximal 30°C. Zuerst wurde das feste, in einem tarierten Wägeröhrchen abgewogene MAO in den Reaktor gebracht, kurz evakuiert und anschließend mit Argon gespült. Danach wurde das Lösungsmittel

hinzugegeben. Es wurde dann die gewünschte Butadienmenge einkondensiert. Die Bestimmung der Menge erfolgte über eine Waage, die unter der Lecturebottle angebracht war. Nun wurde auf Reaktionstemperatur temperiert und Ethen in den Reaktor einkondensiert. Die Reaktion wurde durch Einspritzen der Katalysatorlösung gestartet. Die Polymerisationen wurden durch Zugabe von 10 ml Ethanol beendet, welches das Katalysatorsystem zerstörte.

9.2.3. Aufarbeitung

Die erhaltenen Polymere wurden über Nacht mit einer Waschlösung, bestehend aus einer Lösung von konzentrierter Salzsäure und Ethanol in Wasser (1:2:7), gerührt, um Katalysator- und Cokatalysatorreste zu entfernen. Die Butadien-haltigen Polymere wurden zusätzlich mit 100 mg 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Stabilisator versetzt. Die Waschlösung wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die organische Phase mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit deionisiertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Zur vollständigen Fällung der Polymere wurde die Polymerlösung langsam und unter Rühren in 400 ml kaltes Ethanol gegeben und eine Stunde gerührt. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Bei sehr niedermolekularen Polymeren wurde die toluolische Polymerlösung statt der Fällung mit Ethanol direkt am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Die Trocknung des Polymers erfolgte bei 40°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Massenkonstanz. Um eine Fraktionierung der Polymere durch die Fällung auszuschließen, wurde exemplarisch das Fäll ethanol bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand auf Polymere untersucht.

9.3. Polymeranalytik

Bei den ersten hergestellten Polymeren wurde die Molmasse über die Viskosimetrie bestimmt. Danach konnten Molmassen und Polydispersitäten per Gelpermeationschromatographie bestimmt werden. Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen wurden durch Differential-Scanning-Calorimetry gemessen. Einbauraten und die Mikrostruktur wurden durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Zur Überprüfung mechanistischer Annahmen wurde die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

9.3.1. ^1H -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Polymere wurden am Gerät Ultrashield-400 der Firma Bruker bei 100°C mit einer Frequenz von 400,15 MHz durchgeführt. Das Delay zwischen zwei Pulsen betrug 1 s. Pro Messung wurden circa 5 mg Polymer in einem 5 mm-Probenröhrchen in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan als Lock- und Lösungsmittel gelöst.

9.3.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Polymere wurde an einem Spektrometer Ultrashield-400 der Firma Bruker bei 100°C mit einer Frequenz von 100,62 MHz durchgeführt. Das Delay zwischen zwei Pulsen betrug 6 s. Zur Unterdrückung der ^{13}C - ^1H -Kopplungen und zur Erhöhung der Signalintensitäten wurden die Messungen breitbandentkoppelt mit einem Pulswinkel von 60° durchgeführt. Es wurden ca. 250 mg Polymer in einem 10 mm-NMR-Röhrchen mit 3,5 g 1,1,2,2-Tetrachlorethan unter leichtem Erwärmen gelöst und mit 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan als Lockmittelversetzt.

9.3.3. Differential-Scanning-Calorimetry

Bei der Differentialkalorimetrie wird die spezifische Wärme einer Probe gemessen, indem die Wärmemenge, welche die Probe beim gleichförmigen Aufheizen oder Abkühlen aufnimmt, gemessen wird. In den interessanten Bereichen der Phasenumwandlungen treten Abweichungen zur Referenzprobe auf. Schmilzt eine Probe, so muss ihr die Phasenumwandlungsenergie zugeführt werden. Endotherme Vorgänge werden hierbei als positiver Peak sichtbar, während bei exothermen Vorgängen wie der Kristallisation die Wärme an das Kalorimeter abgeführt wird und man einen Peak mit negativem Vorzeichen erhält. Neben der Schmelztemperatur kann eine weitere wichtige Größe gemessen werden, die Glasübergangstemperatur, auch Glaspunkt genannt. Dies äußert sich im DSC-Diagramm als Stufe in der Basislinie, wobei der Wendepunkt der Stufe der Glaspunkt T_g ist. Dieser ist eine wichtige Kenngröße bei Polymeren. Oberhalb des Glaspunktes liegen Polymere meist in elastischer, gummiartiger oder flüssiger, viskoser Form vor, da eine Beweglichkeit der Ketten gegeneinander möglich ist. Unterhalb des Glaspunktes hingegen sind sie zumeist spröde und hart. Der Glaspunkt stellt also eine weitere technisch interessante Kenngröße der Polymere dar.

Die Copolymere wurden im Bereich von -130 bis 200°C mit einer Aufheizrate von 20 K/min vermessen. Hierzu wurden 2 - 10 mg Substanz in einem Aluminiumfännchen eingewogen und mit der DSC-821 der Firma Mettler-Toledo vermessen. Die Auswertung erfolgte gegen eine Vierpunktkalibrierung mit elementarem Indium ($T_m = 156,61^\circ\text{C}$), Zink ($T_m = 419^\circ\text{C}$), Cyclopentadien ($T_m = -93,9^\circ\text{C}$) und Wasser ($T_m = 0^\circ\text{C}$).

9.3.4. Viskosimetrie

Die Viskosimetrie ist eine Methode zur Molmassenbestimmung an Polymeren über die Viskositätsänderungen von Polymerlösungen.

Es wird in sehr großen Verdünnungen gearbeitet, deswegen sind die Dichten der Polymerlösung und des Lösungsmittels etwa gleich. Durch diese Vereinfachung lässt sich nun leicht die relative Viskosität η_{rel} bestimmen:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{Lsm}} = \frac{\rho_{Lsg} \cdot t_{Lsg}}{\rho_{Lsm} \cdot t_{Lsm}} \approx \frac{t_{Lsg}}{t_{Lsm}}$$

Formel 9.1.: Relative Viskosität.

Aus der relativen Viskosität η_{rel} kann die spezifische Viskosität η_{spez} berechnet werden:

$$\eta_{spez} = \eta_{rel} - 1$$

Formel 9.2.: Spezifische Viskosität.

Bei der Auftragung von η_{rel}/c gegen c wird als Grenzwert für kleine Konzentrationen der Staudingerindex $[\eta]$ erhalten für $c \rightarrow 0$ und $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (mit $\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeit im Zwei-Platten-Modell).

Bei sehr kleinen Verdünnungen besteht zwischen η_{spez}/c und c bzw. η_{spez}/c und η_{spez} in der Regel ein linearer Zusammenhang. Die Steigung kann durch die Huggins- bzw. Schulz-Blaschke-Gleichung errechnet werden. Der Staudingerindex ist hierbei der Y-Achsenabschnitt und der Hugginskoeffizient die Steigung der Regressionsgeraden.

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c \quad \text{mit } k_H = \text{Huggins - Koeffizient}$$

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \cdot \eta_{spez} \quad \text{mit } k_{SB} = \text{Schulz - Blaschke - Koeffizient}$$

Formel 9.3.: Huggins- und Schulz-Blaschke-Gleichung.

Der so bestimmte Staudingerindex ist ein Maß für die Volumenbeanspruchung eines ungestörten Einzelmoleküls und hängt somit von den verschiedensten Faktoren, wie z.B. der Lösungsmittelart, der Kettenverzweigung, der Temperatur, dem chemischen Aufbau des Polymers und der Molmasse, ab.

Die Molmasse des Polymers kann über die Mark-Houwink-Beziehung bestimmt werden:

$$[\eta] = K \cdot M_\eta^a$$

Formel 9.4.: Bestimmung der Molmasse.

K und a sind experimentelle Größen und lassen sich nicht theoretisch ableiten. a ist der Formfaktor des Moleküls, und K hängt von der Molmassenverteilung ab. Gemessen wurde bei 30°C in Toluol mit einem Ubbelohde-Viskosimeter 0A (Kapillare 0,005). Verwendet wurden die Mark-Houwink-Konstanten für Polybutadien in Toluol bei 30°C (a = 0,688 und K = 3,39·10⁻² ml/g). Die hierbei berechneten Werte beziehen sich auf Polybutadien, da es für Ethen-Butadien-Copolymere keine bekannten Konstanten in der Literatur gibt.

9.3.5. Gelpermeationschromatographie

Um die Molmasse und die Polydispersität eines Polymers zu bestimmen, wird standardmäßig die Gelpermeationschromatographie eingesetzt. Sie kann auch präparativ zur Fraktionierung eingesetzt werden.

Das Polymer wird über eine Säule mit einer stationären Phase aus Perlen, bestehend aus einem gequollenen, heteroporösen Netzwerk, dessen Porengrößenverteilung sich über mehrere Größenordnungen erstreckt, geleitet. Die Fraktionierung nach Molekülgröße erfolgt, da kleine Moleküle durch viele Poren wandern, während große Moleküle durch die wenigen großen Poren wandern und somit zuerst eluieren. Es wurde ein Hochtemperatur-150-C-ALC/GPC-Gerät der Firma Waters zur Bestimmung der Zahlenmittel M_n , der Gewichtsmittel M_w und Polydispersitäten PD ($PD = M_w/M_n$) eingesetzt. Es ist bestückt mit vier Ultra-Styragelsäulen der Porendurchmesser 100 μm , 10 μm , 1 μm und 100 nm. Die mobile Phase war mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol stabilisiertes 1,2,4-Trichlorbenzol. Es wurden jeweils 0,1 bis 0,15 ml der Probenlösung injiziert, dies entspricht einem Polymeranteil von 0,2 Gewichtsprozent. Die Messtemperatur war 135°C, die Durchflussgeschwindigkeit betrug 1 ml/min. Kalibriert wurden die Säulen gegen engverteilte Polystyrolstandards der Firma PSS. Die erhaltenen Retentionszeiten wurden den bekannten Molmassen der Standards über Polynome dritten Grades unter Verwendung der universellen Kalibrierung^[116] zugeordnet.

Die verwendete Millennium Software der Firma Waters ist unter Zuhilfenahme sowohl des Lichtstreu- als auch des Viskodetektors in der Lage, die Mark-Houwink-Konstanten für die vermessenen Polymere zu bestimmen.

9.4. Entsorgung

Der Umgang und die Entsorgung von Gefahrstoffen erfolgte in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Bestimmungen, das heißt nach dem Chemikaliengesetz (ChemG)^[117,118] und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)^[119,120].

Halogenhaltige und nichthalogenhaltige organische Lösungsmittel wurden getrennt gesammelt und entsprechend entsorgt. Kontaminierte Betriebsmittel und Feststoffe wurden getrocknet und in Kunststoffbehältern gesammelt. Aluminiumalkyle und Lösungen davon wurden unter Schutzgas in Toluol aufgenommen und unter Kühlung gerührt. Dann wurden vorsichtig nacheinander Isopropanol und Ethanol hinzugegeben, bis keine Reaktion mehr stattfand. Anschließend wurde zur vollständigen Hydrolyse wässrige Salzsäure hinzugegeben

und die wässrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die organische Phase wurde in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben, die wässrige Phase wurde nach Neutralisation verworfen.

9.5. Sicherheitsdaten

Tabelle 9.1. gibt Aufschluss über die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien^[121].

Tab. 9.1.: Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Gef.symbol	R-Satz	S-Satz
4- <i>tert</i> -Butylbrenzcatechin	Xn, N	21/22-36/38-51/53	22-26-36/37-61
Aceton	Xi, F	11-36-66-67	9-16-26
Aluminiumoxid	-	-	S 22
Calciumhydrid	F	15	2-7/8-24/25-43.6
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	2-9-16-33
Isopropanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
MAO 10% in Toluol	F, C	14-17-20-34-36/37/38	16-25-26-27-28-29-33-43.6
Metallocene	-	-	-
Molsieb	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Styrol	Xn	10-20-36/38	23.2
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,1,2,2-Tetrachlordideuteroethan	T+, N	26/27-51/53	38-45-61
1,1,2,2-Tetrachlorethan	T+, N	26/27-51/53	38-45-61
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn, N	22-36/38-50/53	61

Experimenteller Teil

1,3-Butadien	F+, T	12-45	45-53
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	Xn	20/21/22-38	36/37

10. Literaturverzeichnis

- [1] P. Barghon, U. Stebani, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 221.
- [2] E.W. Facett, R.U. Gibson, M.W. Perrin, J.G. Paton, E.G. Williams, *GB Pat.* 471590 to ICI **1938**; *CA* **1938**, 32, 1362.
- [3] K. Ziegler, *Belg. Pat.* 53362 **1954**.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, H. Breil, *Angew. Chem.* **1995**, 67, 541.
- [5] J. Boor "*Ziegler Natta Catalysts and Polymerisations*", Academic Press, New York **1979**.
- [6] A. Zletz, *US Pat.* 2,692,275 to Standard Oil **1954**; *CA* **1995**, 49, 2777.
- [7] J.P. Hogan, R.L. Banks, *US Pat.* 2,825,721 to Phillips Petroleum **1958**; *CA* **1958**, 52.
- [8] G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [9] G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 77.
- [10] G. Natta, *Angew. Chem.* **1955**, 68, 393.
- [11] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, 387.
- [12] L. Porri, G. Natta, G. Mazzanti, *IT* 536,631 **1955**; *CA* **1959**, 53, 3756.
- [13] G. Natta, L. Porri, *IT* 538,453 **1956**; *CA* **1958**, 52, 5032.
- [14] G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 213.
- [15] J. Boor, E.A. Youngman, *J. Polym. Sci. Part A* **1966**, 4, 1861.
- [16] H.R. Christen, F. Vögtle, "*Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung. Band II.*", Frankfurt a.M. **1990**, 165.
- [17] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, Verlag Chemie **1992**, 487.
- [18] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mannica, M. Peraldo, *Chim. Ind. (Milan)* **1957**, 39; *CA* **1957**, 51, 7049.
- [19] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.

- [20] D.G.H. Ballard, *Polym. Preprint, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1974**, *15*, 364.
- [21] A. Zambelli, G. Natta, I. Pesquon, *J. Polym. Sci. Part C* **1963**, *4*, 411.
- [22] A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, H. Pein, H. Vollmer, H. Sinn, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689.
- [23] H. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- [24] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
- [25] W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1986**, *3*, 377.
- [26] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [27] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- [28] H. Cherdron, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1993**, *75*, 119.
- [29] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2465.
- [30] L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, C. Pellecchia, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 519.
- [31] J.A.M. Canich, *US 5,026,798* **1991**.
- [32] R.T. Sylvester, G. Lancaster, S.R. Besto, *Proceedings of Metallocenes* **1996**, 197, Düsseldorf (Germany).
- [33] M.-J. Breckner, *Proceedings of Metallocenes* **1996**, 153, Düsseldorf (Germany).
- [34] Verband der kunststoffverarbeitenden Industrie, Onlineangebot. <http://www.vke.de>.
- [35] Trendbericht Makromolekulare Chemie, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 346-357.
- [36] G. Beer, C. Justius, R. Mantel, W. F. Müller, H. Vogt, M. Vogt, *Kunststoffe* **2002**, *10*, 30-35.

- [37] Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1995**.
- [38] E. W. Fawcett, R. U. Gibson, (ICI), *GB471590*, **1937**, *CA* **1938**, 32, 9463.
- [39] C. Justius, Basell-Vortrag beim Verein deutscher Ingenieure 25.04.**2002**.
- [40] G. Beer, H. Danz, C. Justius, R. Mantel, J. Schnorr, M. Vogt, A. Weber, *Kunststoffe* **2002**, 10, 36-42.
- [41] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162-5183.
- [42] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [43] L. Resconi, L. Bossi, L. Abbis, *Macromolecules* **1990**, 23, 4489.
- [44] S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **1990**, 9, 429.
- [45] E. Gianetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 2117.
- [46] R.F. Jordan, C.S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- [47] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- [48] P. Cossée, *J. of Catalysis* **1964**, 3, 80.
- [49] E.J. Arlmann, *J. of Catalysis* **1964**, 3, 89.
- [50] P. Cossée, E.J. Arlmann, *J. of Catalysis* **1964**, 3, 99.
- [51] J.C.W. Chien, Z. Salajka, S. Dong, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1991**, 39, 1253.
- [52] V. Vittorio, R. Russo, F. DeCandia, *J. Macromol. Sci. Phys.* **1989**, B28, 4377.
- [53] U. Bueschges, J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci. Part A*, **1989**, 24, 1525.
- [54] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2428-2436.
- [55] N. Suzuki, Y. Yamaguchi, A. Fries, T. Mise, *Macromolecules* **2000**, 33, 4602-4606.
- [56] A. S. Hoffman, B. A. Fries, P. C. Condit, *J. Polym. Sci.* **1963**, 109-126.
- [57] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907-3945.

- [58] G. Allinger, I. J. Sjutun: *Vulcanization of Elastomers*, Reinhold Publ. Co., New York **1964**.
- [59] International Rubber Study Group (IRSG) **2004**, 58, No. 7.
- [60] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **1998**, 6th Edition, CDROM-Version.
- [61] DIN ISO 1629
- [62] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **1976**, Band 13, 595ff.
- [63] Phillips Petroleum Comp., *GB Pat.* 848065 **1956**.
- [64] C. Strübel, *Dissertation* Universität Hamburg **1999**.
- [65] R. Taube, G. Sylvester in B. Cornils, W. A. Herrmann (eds.): *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1996**, 280 – 318.
- [66] http://www.bayer.com./rubber/deutsch/wgrp/syn_kaut/buna_ep.htm.
- [67] Manual for the Rubber Industry CD-Rom 2.0, Bayer AG Leverkusen.
- [68] G. Natta, *Rubber and Plastics Age* **1957**, 38, 495.
- [69] W.P. Lauhus, *Kunststoffe* **1993**, 83, 814.
- [70] EP-A1-0 129368.
- [71] US-A-4,892,851.
- [72] EP-A2-0 512554.
- [73] US-A-5,158,920.
- [74] L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 405.
- [75] G. Guerra, L. Cavallo, P. Corradini, R. Fusco, *Macromolecules* **1997**, 30, 677.
- [76] L. Porri, G. Natta, M.C. Gallazzi, *Chim. Ind. (Milan)* **1964**, 46, 207.
- [77] G. Wilke et. al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151.
- [78] M.I. Lobach et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1971**, 9, 71.
- [79] R. Warin, Ph. Teyssie, P. Bourdaudurq, F. Dawans, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1973**, 11, 177.

- [80] R. Taube, J. Langlotz, G. Müller, J. Müller, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1273.
- [81] R. Taube, S. Wache, H. Kehlen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 21.
- [82] P.v.R. Schleyer, J. Kaneti, Y.-D. Wu, J. Chandrasekhar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 143.
- [83] J.W. Faller, M.E. Thomson, M.V. Mattina, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2842.
- [84] J. Arlmann, *J. Catal.* **1996**, *5*, 178.
- [85] V.N. Sokolov et. al., *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 313.
- [86] R.P. Hughes, T. Jack, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7723.
- [87] G. Wilke et. al., *Justus Liebig Ann. Chem.* **1969**, *727*, 161.
- [88] L. Porri, A. Giarrusso, Conjugated diene polymerization, in *"Comprehensive Polymer Science Vol. 4"* **1989**, Part II (Eds.: G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, B. Sigwalt), Pergamon Press, Oxford, 53.
- [89] R. Taube, J.-P. Gehrke, U. Schmidt, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1986**, *3*, 389.
- [90] K.L. Maskovetskii et. al., *CA* **1972**, *77*, 140606.
- [91] K.L. Maskovetskii et. al., *CA* **1975**, *83*, 61116.
- [92] M. Arnold, J. Reußner, H. Utschick, H.Fischer, *Makromol. Chem. and Phys.* **1994**, *195*, 2653.
- [93] W. Kaminsky, M. Schlobohm, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, *4*, 103.
- [94] A.D.H. Clague, J.A.M. van Broeckhoven, L.P. Blaauw, *Macromolecules* **1974**, *7*, 348.
- [95] C. Boisson et.al., *Macromolecules* **2001**, *34*, 6304.
- [96] P. Longo et. al., *Macromolecules* **2003**, *36*, 9074.
- [97] R. M. Waymouth, T. N. Choo, *JACS* **2003**, *30*, 8970.
- [98] M. Arndt-Rosenau, Habilitation Universität Hamburg **2001**.
- [99] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594.

- [100] A. Eisenhardt, *Dissertation* Universität Hamburg **1998**.
- [101] F. Barbotin, V. Monteil, M.-F. Llauro, C. Boisson, R. Spitz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8521.
- [102] U. Weingarten, *Dissertation* Universität Hamburg **1998**.
- [103] W. Spaleck, *Organometallics* **1994**, *3*, 954.
- [104] J.C. Stevens, F.J. Timmers, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai, *US Pat.* 416,815 **1991**.
- [105] J. A. M. Canich (Exxon) *U.S. Pat.* 5.026.798 **1991**.
- [106] J. A. M. Canich, G. F. Licciardi (Exxon) *U.S. Pat.* 5,057,475 **1991**.
- [107] J. A. M. Canich (Exxon) *Eur. Pat. Appl.* 0 420436 A1 **1991**.
- [108] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, *Pat. Appl.* 0 416 815 A2 **1991**.
- [109] J. C. Stevens D. R. Neidhamer (Dow), *Eur. Pat. Appl.* 0 418 044 A2 **1991**.
- [110] W. Kaminsky, V. Scholz, *Macromol. Symp.* **2001**, *159*, 9-18.
- [111] D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2161-2167.
- [112] W. Kaminsky, G. Schupfner, *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 61-69.
- [113] J. Saito, H. Fujita, O. Yoshiyuki, U. Tsutomu, T. Mototake, Y. Yoshitoyo, *WO9911680* **1999**, *Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 197108.
- [114] G. J. Van, *Adv. Chem. Ser.*, **1966**, *52*, 136.
- [115] W. Cooper, R. K. Smith, A. Stockes, *J. Polym. Sci. Part B* **1966**, *4*, 309.
- [116] Coll, H.; Gilding, D. K. *J. Polym. Sci.: Part A-2* **1970**, *8*, 89.
- [117] BGBl. I, 25.7.1994, S. 1703.
- [118] BGBl. I, 14.5.1997, S. 1060.
- [119] BGBl. I, 26.10.1993, S. 1782, 2049.
- [120] BGBl, I. 15.4.1997, S. 782.
- [121] Merck ChemDat, Katalog-CDROM, 2000-I.

Anhang

Publikationsliste

Ethene-butadiene copolymers by single-site catalysts. W. Kaminsky, B. Hinrichs, Macromolecular Symposia **2003**, *195*, 39-44.

Diolefin polymerization by half-sandwich complexes and MAO as cocatalyst. W. Kaminsky, B. Hinrichs, D. Rehder, Polymer **2002**, *43*, 7225-7229.

Polymeric Dienes. Handbook of Polymer Synthesis, 2nd Edition. H.R. Kricheldorf (Ed), W. Kaminsky, B. Hinrichs, **2004**, Marcel Dekker, 333.

Poster

Metallocen/MAO katalysierte Copolymerisation von 1,3-Butadien und Ethen. Hamburger Makromolekulares Symposium **2003**.

Lebenslauf

Benjamin Hinrichs

geboren am 28. Juli 1974 in Hamburg

Schulbildung

Grundschule: 1981 - 1985 Grundschule Jenfelder Straße, Hamburg

Gymnasium: 1985 - 1994 Matthias-Claudius-Gymnasium, Hamburg

Abschluss: Abitur Juni 1994

Hochschulbildung

Grundstudium: Oktober 1994 - Mai 1997 Chemie an der Universität Hamburg
Vordiplom Mai 1997

Hauptstudium: Juni 1997 - April 2001 Chemie an der Universität Hamburg

Auslandsaufenthalt: April 1998 - Juni 1998 University of Exeter, England

Diplom: Diplomprüfungen Juli 2000
Diplomarbeit August 2000 - April 2001
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Hamburg, Arbeitskreis Prof. Kaminsky. Titel: „Darstellung von
Butadien-Homopolymeren und Ethen-Butadien-Copolymeren mit
Constrained-Geometry-Katalysatoren“

Promotion: Juli 2001 - Januar 2005
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Hamburg, Arbeitskreis Prof. Kaminsky. Titel: „Copolymerisation von
Ethen und 1,3-Butadien mittels Metallocen-MAO-Katalysatoren“

Beruflicher Werdegang

April 1995 - Januar 2001
Studentische Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Universität
Hamburg in folgenden Bereichen: Erstsemesterbetreuung,
Praktikumsbetreuung und Betreuung des Computernetzwerkes
und des Unixclusters

Seit Januar 2000
Selbstständiger EDV-Berater mit den Schwerpunkten
Datenbankprogrammierung und Elektronikentwicklung

Juli 2001 - Oktober 2004
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, Betreuung des
Nebenfachpraktikums, Betreuung der Computer und des Netzwerkes

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

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

Hamburg, im Januar 2005

Benjamin Hinrichs