

Trägerfixierte Metallocene für die heterogene Olefinpolymerisation

Neue Trägermaterialien sowie eine neue Untersuchungsmethode des
Partikelwachstumsprozesses und ein kombinatorisches Verfahren

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Martin Stork
Geboren in Hamm/Westf.

Mainz, 2000

Herrn Prof. Dr. K. Müllen

gilt mein herzlicher Dank für die wissenschaftliche
Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, die
stete Diskussionsbereitschaft und die gewährte
Freiheit bei der Ausgestaltung des Themas.

Danksagung

(Aufgrund von Beschränkungen durch den Datenschutz ist die namentliche Nennung Dritter untersagt.)

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Müllen für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung des Themas.

Der BASF danke ich für die gewährte Hilfestellung beim Aufbau des Polymerisationsreaktors sowie für die materielle und persönliche Unterstützung bei der Entwicklung des Katalysatorsystems.

Besonderer Dank gilt Dr. Heike G. (BASF AG), die durch ihren engagierten Einsatz und ihre stete Diskussionsbereitschaft zum Erfolg dieses Projektes beigetragen hat. Für die fruchtbare Zusammenarbeit danke ich auch Dr. Ursula R. und Dr. Marc Oliver K. (BASF AG).

Tanja N., Matthias K. und Markus K. danke ich für das gemeinsame Wirken auf dem Gebiet der Trägerung von Metallocenen.

Andreas H. danke ich für die ertragreiche und engagierte Zusammenarbeit sowie für das geduldige Korrekturlesen und Kommentieren dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. F. (MPI für Kohlenforschung) sowie seinen Mitarbeitern danke ich für die anregenden Diskussionen und die Möglichkeit, Polymerisationsversuche in Mülheim durchzuführen.

Werner T., Dr. Bert H. und Prof. Dr. U. W. (ETH Zürich) danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Untersuchungsmethode zur 3-dimensionalen Abbildung von Katalysatorträgern mit Hilfe der konfokalen Fluoreszenzspektroskopie.

Manfred W., Ulli S., Joachim R. und Harm-Anton K. danke ich für viele anregende Diskussionen nicht nur zu wissenschaftlichen Themen.

Dagmar S. danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und einfühlsame Anteilnahme.

Gunnar G. (SEM), Rainer L. (GPC), Manfred W., Stefan S. (NMR), Emma C., Eva S. (DSC, TGA), Ali R. (MALDI-TOF) und Jürgen D. (ICP-MS) danke ich für die Durchführung zahlreicher Messungen.

Allen Mitarbeitern des Hauses, insbesondere den Damen und Herren der Verwaltung, der Haustechnik, der EDV-Abteilung, des Lagers, der Serviceabteilungen sowie der Glasbläserei danke ich für ihre Unterstützung.

Allen Kollegen und allen Ehemaligen des Arbeitskreises danke ich für das gute Arbeitsklima, besonders: Andreas H., Michel S., Thorsten B., Uwe-Martin W., Dirk M., Florian D., Beppi L., Juan R., Didi B., Vera G., Laurence P., Tanja N., Matthias K., Tanja W., Danni C., Alexander B., Andreas F., Emma C., Mike W., Carsten F., Sepas S., Cecile T., Stefan S., Christofer S., Jörg L., Stefan B., Erik R., Martha H., Marc W., Natalia T., Christophe E., Chris F., Leif B., u.v.a.

Matthias K. gilt mein Dank für die Arbeiten am Netzwerk, an der Internet-Präsentation und an meinem Computer.

Allen begeisterten Fußballern des AK Müllen gilt mein Dank.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Martin Stork
Geburtsdatum: 12. Juni 1971
Geburtsort: Hamm / Westf.
Nationalität: Deutsch
Anschrift: Rhabanusstr. 17
55128 Mainz
Schultenstr. 20
59075 Hamm



Schulbildung

1977 – 1981 Von-Vincke-Grundschule in Hamm / Westf.
1981 – 1990 Galilei-Gymnasium in Hamm / Westf.
05/1990 Abitur

Wehrdienst

10/1990 – 09/1991 Sanitätsdienst im 8. Sanitätsbataillon 7 in Hamm / Westf.

Akademische Ausbildung

10/1991 – 09/1993 Chemiestudium an der Universität Dortmund
10/1993 – 12/1995 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
01/1996 – 09/1996 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von Prof. Dr. K. Müllen und Prof. Dr. W. Heitz, Marburg
10/1996 – 04/2000 Dissertation am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Prof. Dr. K. Müllen: „Trägerfixierte Metallocene für die heterogene Olefinpolymerisation: Neue Trägermaterialien sowie eine neue Untersuchungsmethode des Partikelwachstumsprozesses und ein kombinatorisches Verfahren“

Publikationen

- 1) M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief: "Ethylene Polymerization Using Cross-linked Polystyrene as Support for Zirconocene dichloride / Methylalumoxane" *Macromol. Rapid Commun.* 20, 210-213 (1999)
- 2) M. Stork, U. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen: "New Approaches Towards Functional Nanoparticles" *PMSE* 80, 8-9 (1999)
- 3) M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief: *Macromolecules*, eingereicht
- 4) M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen: "Combinatorial Screening of Supported Catalysts for the Heterogeneous Polymerization of Olefins"; *Angew. Chem.*, eingereicht
- 5) M. Klapper, M. Harbison, J. Leuninger, K. Magarit-Puri, D. Marsitzky, M. Stork, U. Wiesler, K. Müllen: „A Discovery Journey in Polymer Synthesis“, eingereicht

Patente:

- 1) M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief, M. O. Kristen: „Reversibel vernetzte Polymere als Trägermaterial für Metallocene zur Olefinpolymerisation" *Patent* DE 198 219 49 (1998), PCT WO99/60035
 - 2) M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief: „Verfahren zur Heterogenisierung von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation" *Patent* DE 199 27 766.4 (1999)
 - 3) M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen: „Polymerisationsverfahren unter Verwendung unterschiedlich markierter Katalysatoren" *Patent* DE 199 27 483.5 (1999)
- A. Herrmann, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen: „Verfahren zur Herstellung von gefärbten Polymeren" *Patent* DE 199 27 482.7 (1999)

1	Einleitung	5
1.1	Polymere	5
1.2	Polyolefine	5
1.3	Heterogene Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.....	6
1.4	Partikelwachstum	9
1.5	Polymere als Trägermaterial für Metallocene.....	12
1.6	Problemstellung	20
2	Entwicklung eines Polymer-geträgerten Zirconocen-Katalysators.....	22
2.1	Neues Konzept zur Trägerung von Metallocenen auf Polymeren: Vernetzung zum heterogenen Polymerharz als letzter Synthesestufe	22
2.2	Cyclopentadien-funktionalisiertes Polystyrol als Trägerpolymer für Metallocene	23
2.2.1	Diels-Alder-Reaktion	23
2.2.2	Literaturbeispiele für Diels-Alder-Reaktionen am Polymer	24
2.2.3	Cyclopentadien-funktionalisiertes Polystyrol	24
2.2.4	Modellreaktion für die Vernetzung von 30 : Dimerisierung von Benzylcyclopentadien	24
2.2.5	Kinetische Untersuchung der Diels-Alder-Reaktion von Benzylcyclopentadien	26
2.2.6	Darstellung eines auf reversibel vernetztem Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysators.....	29
2.2.7	Darstellung des Cyclopentadien-funktionalisierten Copolymers	30
2.2.8	Polymeranaloge Synthese von Zirconocendichlorid.....	32
2.2.9	Aktivierung des Polymer-geträgerten Zirconocens 37 mit MAO.....	33
2.3	Polymerisation mit dem Polymer-geträgerten Zirconocen 37	34
2.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen	34
2.3.2	Erste orientierende Polymerisationsversuche	35
2.3.3	Versuche zur Morphologiekontrolle	40
2.3.4	Polymerisationsdauer	45
2.3.5	Untersuchung des Einflusses der MAO-Menge auf die Polymerisation	49
2.3.6	Dauer der Aktivierung	53
2.3.7	Syntheseverbesserung: THF als Lösungsmittel	56
2.3.8	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polymerisation	60
2.3.9	Untersuchung der Abhängigkeit der Polymerisation vom Ethylendruck	68

2.3.10	Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Metallorganyle auf die Polymerisation	74
2.3.11	Untersuchung des Einflusses des eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis auf die Polymerisation	79
2.3.12	Polymerisation unter optimierten Reaktionsbedingungen	82
2.3.13	Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mit Katalysator 37 /MAO.....	85
2.4	Zusammenfassung: Neues heterogenes Katalysatorsystem - Zirconocen geträgert auf reversibel vernetztem Polystyrolharz.....	92
3	Polyphenylen-Typ Dendrimere als Träger für Zirconocendichlorid	95
3.1	Dendrimere als Modellverbindung	95
3.2	Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren.....	98
3.3	Synthese des Zirconocendichlorid an der Dendrimeroberfläche	101
3.4	Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie	101
3.5	Einsatz des Zirconocen-Dendrimer 49 als Katalysator in der Polymerisation von Ethylen	105
3.6	Bewertung.....	111
3.7	Ausblick und Ziele	111
4	Katalysatoren und Fluoreszenzfarbstoffe.....	113
4.1	Neues Verfahren zum Dotieren von Polymeren: Dotierung unter Verwendung von eingefärbten Katalysatoren	113
4.1.1	Dotieren von Polymeren	113
4.1.2	Dotierung von Polyethylen durch Verwendung von eingefärbten Polymergeträgerten Katalysatoren	114
4.1.3	Stabilität von Rylene-Farbstoffen gegen MAO	115
4.1.4	Einbau von Chromophoren in ein reversibel vernetztes Polymerharz.....	121
4.1.5	Polymerisation mit den markierten Katalysatoren 59 und 62	125
4.1.6	Fluoreszenzmikroskopie	126
4.1.7	Dotiere Polyethylenfilme	127
4.1.8	Einfärben von Silica-geträgerten Katalysatoren	132
4.1.9	Dotierung von Polyethylen unter Verwendung von gefärbten Silica-geträgerten Katalysatoren	133
4.1.10	Dotiere Polyethylenfilme	135

4.1.11	Untersuchung des mit 64 erhaltenen Produkts mit SEM und Fluoreszenzmikroskopie	137
4.1.12	Aufklärung der Farbstoffverteilung in den Partikeln.....	140
4.1.13	Konfokale optische Rastermikroskopie	141
4.1.14	Vergleich der Produkte der Polymer- und Silica-geträgerten Katalysatoren 62 und 64	142
4.1.15	Räumliche Darstellung der Fluoreszenzintensität in einem Polymerpartikel....	144
4.1.16	Zusammenfassung: Chromophordotierung von Katalysatoren und ortsaufgelösten Detektion der Fluoreszenz durch konfokale optische Rastermikroskopie.....	147
4.2	Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von Katalysatoren	149
4.2.1	Kombinatorische Ansätze in der Materialforschung	149
4.2.2	Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von heterogenen Polymerisationskatalysatoren.....	150
4.2.3	Farbig markierte Katalysatoren 65 und 66	152
4.2.4	Gleichzeitige Polymerisation mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren (65 und 66) in einem Reaktor.....	155
4.2.5	Zusammenfassung: Kombinatorisches Verfahren zur Katalysatorrestung	158
5	Zusammenfassung.....	160
6	Experimenteller Teil	162
6.1	Polymerisationsreaktor.....	162
6.2	Katalysatoreinspritzsystem	165
6.3	Katalysatorhandhabung.....	165
6.4	Durchführung der Polymerisation.....	166
6.5	Polymeranalytik	166
6.6	Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Materialien.....	168
6.7	Darstellung des Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysators 37	169
6.7.1	Poly(styrol-co-4-chlormethylstyrol) 33	169
6.7.2	Poly(styrol-co-4-cyclopentadienylstyrol) 30	171
6.7.3	Poly(styrol-co-4-cyclopentadienylstyrol-co-zirconocenylstyrol) 37	172
6.8	Dendrimere als Träger für Zirconocene.....	173
6.9	Stabilitätsuntersuchung der Chromophore.....	174
6.10	Darstellung der Chromophor-markierten Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysatoren 59 und 62	175

6.10.1 Poly(styrol-co-styrylperylene-co-chlormethylstyrol) 57	175
6.10.2 Poly(styrol-co-styrylperylene-co-cyclopentadienylstyrol) 57	178
6.10.3 Poly(styrol-co-styrylperylene-co-cyclopentadienylstyrol-co-zirconocenylstyrol) 59 179	
6.10.4 Poly(styrol-co-styrylperylene-monoimid-co-chlormethylstyrol) 60	180
6.10.5 Poly(styrol-co-styrylperylene-monoimid-co-cyclopentadienylstyrol) 61	182
6.10.6 Poly(styrol-co-styrylperylene-monoimid-co-cyclopentadienylstyrol-co- zirconocenylstyrol) 62	183
6.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Trägerung von Zirconocen-Katalysatoren auf Silica und Chromophor-Dotierung.....	184

1 Einleitung

1.1 Polymere

Der Begriff „Polymer“ bezeichnet das „Mehrfache“ (griech.: poly) eines Teilchens (griech.: meros). Nach einer Definition der IUPAC wird unter „Polymer“ eine Substanz verstanden, die aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atomgruppierungen (sog. Wiederholungseinheiten) aneinandergereiht sind. Sie werden klassifiziert in natürliche und synthetische Polymere. Die Gruppe der natürlichen Polymere beinhaltet bspw. Naturkautschuke, Cellulose und Desoxyribonucleinsäure (DNS), der als Träger der Erbinformation in der belebten Natur eine zentrale Bedeutung zukommt. Synthetische Polymere mit einem weltweiten Marktvolumen von etwa 100 Mio. Tonnen pro Jahr (in 1998) werden zumeist aus künstlichen hergestellten Monomerbausteinen erhalten und finden bspw. als Standardkunststoffe Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) weitreichende Anwendungsfelder.

1.2 Polyolefine

Unter der Bezeichnung „Polyolefin“ werden die Polymere und Copolymere von Ethylen, Propylen, 1-Olefinen (z.B. 1-Buten) und Dienen (z.B. Butadien) zusammengefaßt. Der Weltmarkt für diese Polyolefine – C&EN bilanziert für das Jahr 1998 etwa 50 Millionen Tonnen¹ – wächst jährlich um 3 bis 5 Prozent. Dieses enorme Wachstumspotential der Polyolefine begründet sich auch in der Substitution anderer Polymere aufgrund der Kombination von exzellenten Materialeigenschaften mit geringen Herstellungs- und Verarbeitungskosten. Polyolefine als reine, halogenfreie Kohlenwasserstoffe werden energiesparend und umweltfreundlich auf der günstigen Rohstoffbasis Erdöl hergestellt und lassen sich leicht stofflich oder thermisch wiederverwerten.² Polyolefine wurden aufgrund ihrer ökologischen und ökonomischen Vorzüge auch schon als „schnittfestes Erdöl“ bezeichnet³.

Aufgrund der Tatsache, daß immer mehr Produktfelder auf immer weniger Kunststoffe konzentriert werden, um das Sammeln, Trennen und Wiederverwerten effizienter zu gestalten, müssen diese Standardpolymere immer höheren technischen Anforderungen genügen und dringen dabei in Anwendungsbereiche vor, die bislang nur mit Spezialkunststoffen bedient werden konnten. Sie werden bspw. eingesetzt für medizinische und pharmazeutische

Verpackungen, als hochtransparente Verpackungsfolien für Lebensmittel, für Treibstofftanks, Druckrohre für Gas und Wasserversorgung, Rohr- und Kabelummantelung sowie im Textilbereich.

Polyethylen wird durch Polymerisation von Ethylen nach zwei grundsätzlich unterschiedlichen Methoden, dem Hochdruck- und dem Niederdruckverfahren, hergestellt. Die Hochdruckpolymerisation des Ethylens wird bei Drücken von 1400 – 3500 bar und Temperaturen von 150 – 350°C durchgeführt, wobei die Radikalkettenreaktion durch Sauerstoff oder Peroxide gestartet wird. Charakteristisch für diesen radikalischen Prozeß ist die Entstehung sog. Kurzkettenverzweigungen, die ihre Ursache in intramolekularen Kettenübertragungsreaktionen haben. Beim Hochdruckverfahren fallen verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte (ca. 0.915 – 0.935 g/cm³) und Kristallinitätsgraden von ca. 40 – 50 % an, die man als LDPE (*low density polyethylene*) bezeichnet.

Die Niederdruckpolymerisation zum HDPE (*high density polyethylene*) erfolgt bei Drücken kleiner als 60 bar und wird mit heterogenen Übergangsmetallkatalysatoren initiiert. Die auf diese Weise erhaltenen Polyethylene weisen Dichten zwischen 0.940 und 0.965 g/cm³ und Kristallinitätsgrade zwischen 60 und 80 % auf. Durch Copolymerisation mit kurzkettigen 1-Olefinen werden die sog. LLDPE erhalten (*linear low density polyethylene*), die durch niedrigere Kristallinitätsgrade und Dichten gekennzeichnet sind.

Trotz der hohen Wachstumsraten des Polyolefinbedarfs bestehen Überkapazitäten an Polyethylen, was die Hersteller zu Joint-Ventures und Fusionen untereinander zwingt. Den Schwierigkeiten durch wachsenden Konkurrenzdruck, Rentabilität auch bei sinkenden Margen zu erzielen, begegnen die Polyolefinhersteller durch Rückwärtsintegration der Herstellungsprozesse bis in die Rohstoffbasis hinein sowie durch eine günstige Anlagenkonfiguration und eine ständige Verfahrensverbesserung.

1.3 Heterogene Katalysatoren zur Olefinpolymerisation

Eine besondere Rolle kommt der Entwicklung von neuen effizienten Katalysatoren zu. Angepaßt an bestehende Polymerisationsanlagen (sog. *Drop-In-Technologie*) müssen neue Katalysatoren bezüglich Prozeßtechnologie, Produkteigenschaften und Produktionskosten optimiert werden. Fast alle heute großtechnisch angewendeten katalytischen Verfahren zur Polyolefinherstellung nutzen heterogene Katalysatoren in Gasphase oder in Suspension.⁴ Diese Art der Polymerisationsführung bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber Lösungsverfahren. Der wichtigste Vorzug ist, daß ohne Lösungsmittel gearbeitet werden kann

und dadurch Reinigungsschritte und Kosten gespart werden. Daher stellt die sog. Trägerung, das Fixieren und Immobilisieren von löslichen Metallkomplexen auf porösen Partikeln, ein bedeutendes Gebiet der industriellen Forschung dar.

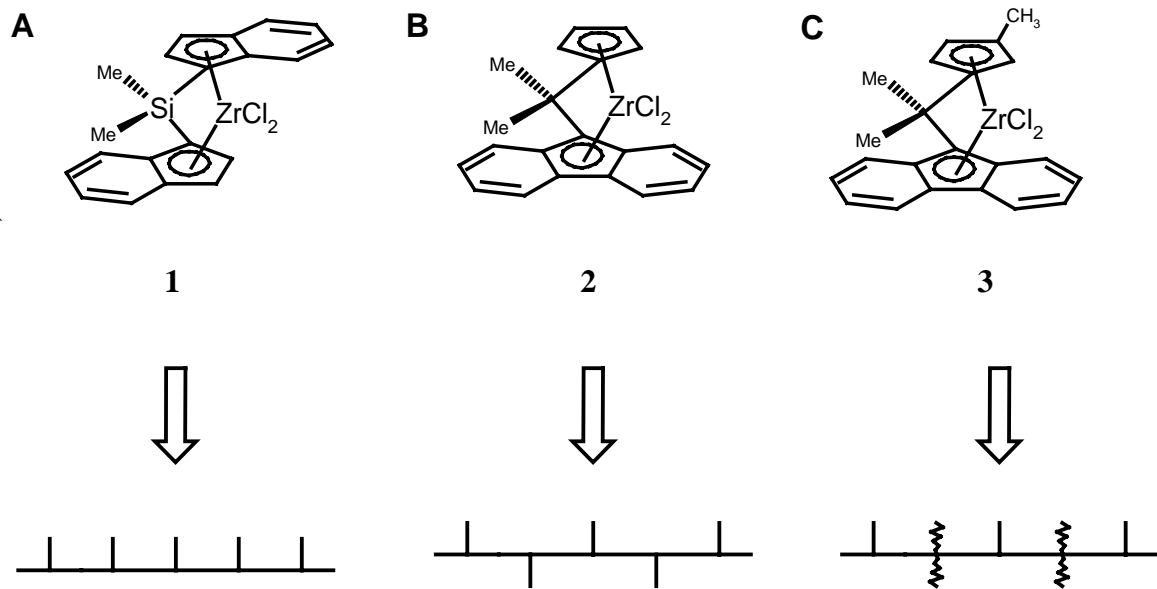


Abbildung 1: Durch Strukturvariation der Zirconocene sind Polypropylene mit unterschiedlichen Mikrostrukturen zugänglich:

A:	rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (1)	→	isotaktisches PP
B:	iPr(CpFlu)ZrCl₂ (2)	→	syndiotaktisches PP
C:	iPr(3-Me CpFlu)ZrCl₂ (3)	→	hemiisotaktisches PP

In erster Linie werden zwei Katalysatorsysteme, nämlich heterogene Ziegler-Katalysatoren⁵⁻⁸ und Phillips-Katalysatoren^{9,10} verwendet. Phillips-Katalysatoren werden durch Fixierung von Chrom(IV)-Oxid auf SiO₂- oder Al₂O₃-Trägern und nachfolgende reduktive Aktivierung erhalten, während Ziegler-Katalysatoren durch Reaktion von TiCl₄ mit AlEt₃ und Trägerung auf MgCl₂ erhalten werden. Für Ziegler-Katalysatoren ist MgCl₂ als Trägermaterial besonders geeignet, zum einen wegen seiner Ähnlichkeit der Kristallstruktur mit der von TiCl₃, welche die Bildung des stereospezifischen katalytischen Ti-Zentrums bewirkt¹¹, zum anderen dient es der Morphologiekontrolle der Polymerpartikel. Nach erfolgter Polymerisation können diese Katalysatoren aufgrund der hohen Produktivität im Produkt verbleiben, da ihr Anteil im

Produkt verschwindend gering ist und die Katalysatorfragmente nahezu keinen störenden Einfluß auf die Produkteigenschaften zeigen.

Die Metallocene Titanocen- und Zirconocendichloride wurden im Jahre 1954 von Wilkinson entdeckt und stellten anfangs nur Modellverbindungen für Ziegler-Natta-Katalysatoren dar, die in Lösung studiert werden konnten.^{12,13} Nach der Entdeckung des MAO durch Sinn und Kaminsky konnten aktive Polymerisationskatalysatoren erhalten werden, die



Abbildung 2: Bild einer Polyethylenfolie (Luflexen®, Elenac GmbH, LLDPE aus einem Metallocenkatalysierten Verfahren) im „Kugelschreibertest“

außergewöhnliche Polymerisationseigenschaften zeigten.^{14,15} Auf die Struktur von MAO wird in Abschnitt 2.3.5 näher eingegangen.

Im Gegensatz zu klassischen Ziegler-Katalysatoren, bei welchen die Metallzentren verschiedene chemische Umgebungen durch unterschiedliche Positionen an Ecken und Kanten auf dem anorganischen Träger vorfinden¹¹, sind die aktiven Zentren der Zirconocen-Komplexe weitgehend identisch – man spricht hier von *single-site*-Katalysatoren.^{16,17} Dies hat weitreichende Folgen für die Polymerisation von Olefinen. Nach der Schulz-Flory-Statistik wird für Polymere, die an identischen Katalysatorzentren mit festen Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten entstehen, ein Wert für die

Polydispersität $D \approx 2$ erwartet.¹⁸ Während Polymere, die durch homogenen Zirconocenkatalysatoren erhalten werden, enge Molekulargewichtsverteilungen von $D = 2 - 3$ aufweisen, bilden heterogene Ziegler- bzw. Phillips-Katalysatoren häufig Polymere mit hohen Polydispersitätswerten $D = 5 - 10$.¹⁹

Besonders in der Copolymerisation zeichnen sich Metallocenkatalysatoren gegenüber Ziegler- bzw. Phillips-Katalysatoren aus. Dieser *single-site*-Charakter der Metallocene bewirkt konstante Einbauraten von Comonomer, bspw. α -Olefinen (z.B. 1-Buten, 1-Hexen) oder Cycloolefinen (z.B.: Cyclopenten, Norbornen), daher können mit Metallocenkatalysatoren Polymere erhalten werden, die nicht durch andere Verfahren darstellbar sind.²⁰

Polymereigenschaften wie Schmelzviskosität, Verarbeitungstemperatur und Dichte sind mit Metallocenkatalysatoren in einem weiten Bereich einstellbar. In Abschnitt 2.3.13 wird näher auf die Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen eingegangen. Abbildung 2 zeigt eine Folie aus LLDPE, das sich besonders durch Transparenz, Schlagzähigkeit sowie einem guten elastischen Rückstellvermögen auszeichnet. In der Polymerisation von α -Olefinen wird eine stereospezifische Polymerisation durch Variation der Ligandensphäre ermöglicht (Abbildung 1).²¹

Obwohl die Metallocene schon seit 20 Jahren im Mittelpunkt der Polyolefin-Forschung stehen, wurde das erste Polyethylen (m-PE) dieser Katalysatorklasse aus homogenen Prozessen (Exxon Chemical, Dow Chemical) erst im Jahre 1991 kommerziell hergestellt. Die Voraussetzungen für eine stärkere Marktdurchdringung von Metallocen-Polyethylen war die Entwicklung trägerfixierter Metallocene, die eine Markteinführung von „Luflexen“ (Polyethylen, Abbildung 2) und „Metocene“ (Polypropylen) durch die BASF AG im Jahre 1995 bzw. die Targor GmbH im Jahre 1998 folgen ließ.²² Erstmals gelang es, Katalysatoren auf Silica-Basis herzustellen, die die Eigenschaften der homogenen Metallocen-Katalysatoren in einem heterogenen Polymerisationsprozeß reproduzieren. Der Katalysator für einen solchen Gasphasenprozeß muß bestimmte Anforderungen erfüllen. Neben einer hohen Aktivität ($\text{Kg [Produkt]} / \text{mol [Met] h}$) und Produktivität ($\text{g [Polymer]} / \text{g [Kat] h}$) muß der Katalysator Polymerprodukte mit definierter Morphologie liefern.

1.4 Partikelwachstum

Ein besonders wichtiger Aspekt bei der industriellen Polymerisation mit Träger-fixierten Katalysatoren ist der Wachstumsprozeß der Partikel. Die Trägermaterialien sind so beschaffen, daß ein kontrolliertes Partikelwachstum während der Polymerisation stattfindet, ohne daß staubartige Nebenprodukte oder Wandbeläge (sog. „reactor fouling“) anfallen. Aus dem Katalysatorkorn wächst während der Polymerisation ein Produktpartikel und repliziert dabei die Morphologie des ursprünglichen Partikels. Besonders der Morphologie der

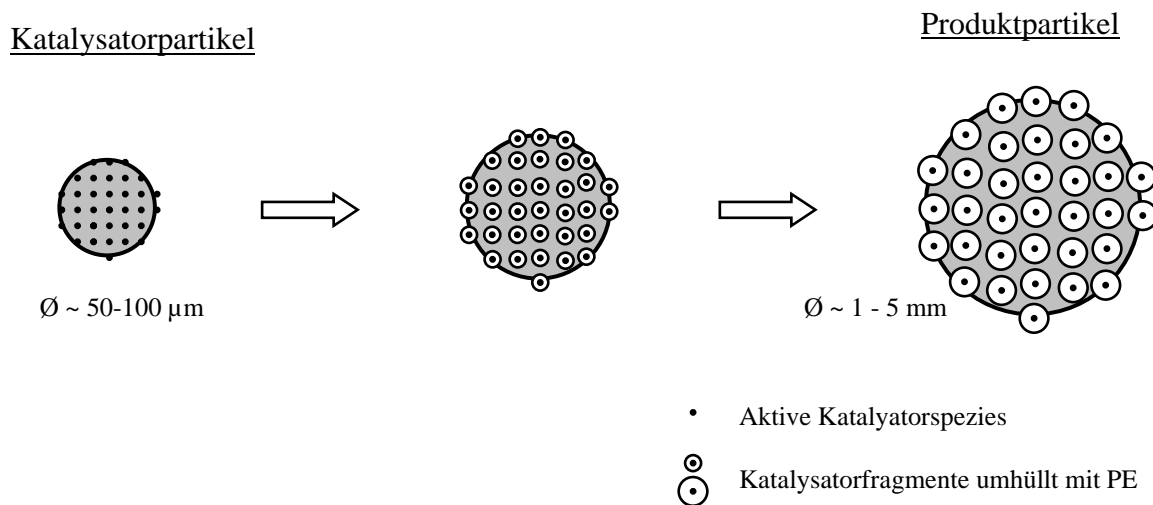


Abbildung 3: „Multi-grain“-Model für das Partikelwachstum von heterogenen Ziegler-Katalysatoren. Alle Katalysatorspezies polymerisieren von Beginn an und werden im Laufe der Polymerisation mit einer Polymerschicht umgeben. Das Trägermaterial fragmentiert schon zu einem frühen Zeitpunkt der Polymerisation, daher sind alle aktiven Zentren gleichermaßen für Monomere zugänglich.

Produktpartikel kommt eine zentrale Rolle zu.

Die Produkte sollten in sphärischer Form anfallen. Industriell spielen Faktoren wie Fließeigenschaften der Partikel oder auch die Schüttdichte eine Rolle. Auch Eigenschaften wie bspw. Stabilität, elektrostatische Aufladung oder Restmonomergehalt müssen für einen industriellen Einsatz von heterogenen Katalysatoren eingestellt werden. Für jedes neue Katalysatorsystem muß der Träger neu an diese Forderungen angepaßt werden. Die MgCl₂-geträgerten Ziegler-Katalysatoren weisen von Silica-fixierten Katalysatoren deutlich unterschiedliches Polymerisationsverhalten auf. Das durch spezielle Herstellungsverfahren gewonnene MgCl₂ mit optimierter und kontrollierter Morphologie fragmentiert während der Polymerisation schon bei geringen Umsätzen, wodurch aufgrund der guten

Monomerzugänglichkeit zu allen aktiven Zentren gleichmäßig hohe Aktivitäten erzielt werden. Um die einzelnen aktiven Zentren herum bilden sich Polymerschichten aus, durch die die Monomere hindurch diffundieren müssen.

Dadurch wird mit zunehmender Polymerisationsdauer die Polymerisation verlangsamt, was zu einer Abnahme der Aktivität mit zunehmender Polymerisationsdauer führt.²³ Für Polymerisationen von $MgCl_2$ -geträgerten Ziegler-Katalysatoren wurde von Yermakov und Ray das sog. „Multi-Grain-Modell“ entwickelt, das das Polymerisationsverhalten für derartige

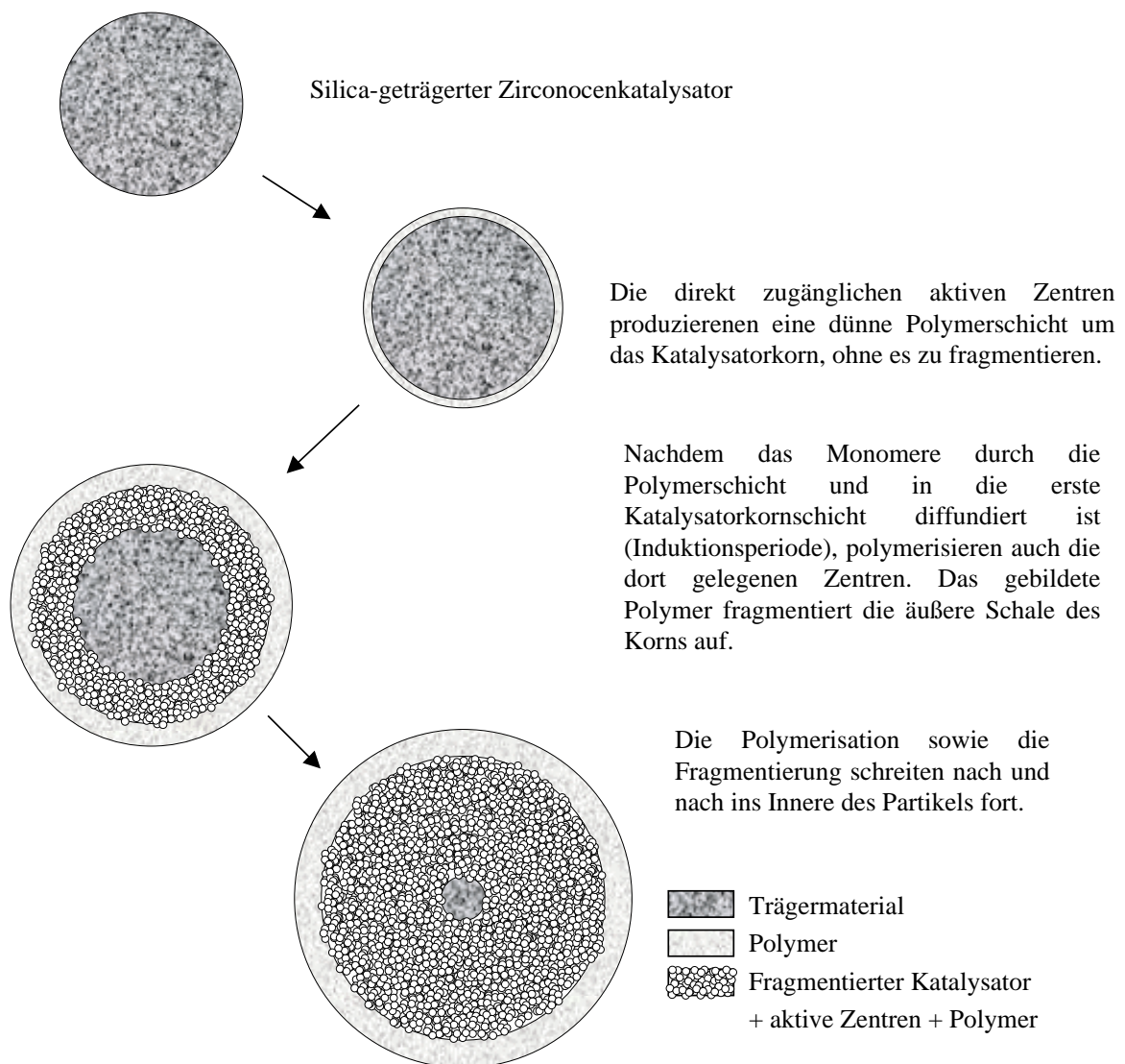


Abbildung 4: Schalenmodell für das Partikelwachstum von Silica-geträgerten Metallocen-Katalysatoren

Katalysatoren unter der Annahme beschreibt, daß ein Großteil der aktiven Zentren zu Beginn der Polymerisation zugänglich ist^{24,25}.

Im Gegensatz dazu zeigen Silica-geträgerte Zirconocenkatalysatoren ein unterschiedliches Verhalten, das zu der Entwicklung des sog. „Schalenmodells“ führte²⁶. Während der Polymerisation werden durch die Fragmentierung des Trägermaterials von außen nach innen kontinuierlich neue aktive Zentren freigesetzt, was einen langsamen Anstieg der Polymerisationsaktivität bewirkt. Gleichzeitig werden die Silica-Fragmente immer kleiner, bis sie eine Größe von etwa 30 - 200 nm erreichen²⁷. Industrielle heterogene Zirconocenkatalysatoren auf Silica-Trägern erreichen Produktivitäten von etwa 10.000 bis 20.000 g [PE] / g [Kat] h.²⁸ Aufgrund dieser sehr hohen Produktivität der Katalysatoren können die Fragmente der Silica-geträgerten Zirconocenkatalysatoren im Polymerprodukt verbleiben, wodurch eine aufwendige Abtrennung vermieden wird.

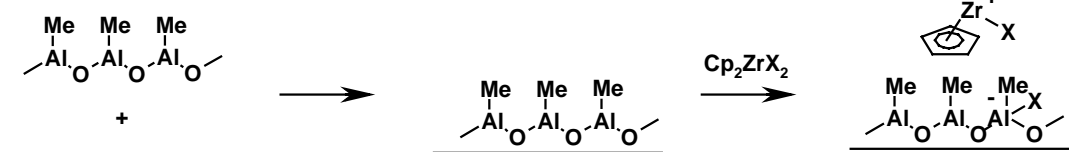
Ein Hauptanwendungsfeld für Polyethylen stellt neben dem Spritzguß die Verarbeitung zu Folien dar. Dafür wird eine weitere Anforderung an das Produkt bedeutsam, nämlich die Transparenz. Während es bei der Verwendung von Silica-geträgerten Katalysatoren durch die im Produkt verbleibenden Trägerfragmente zu Eintrübungen in der Folie (sog. „Stippen“) kommen kann, werden durch Ziegler-Katalysatoren Folien mit optisch besserer Qualität erhalten. Da aber besonders die Zirconocenkatalysatoren Polyethylenprodukte mit exzellenten Eigenschaften liefern, wird intensiv an der Weiterentwicklung der Trägerung auf Silica sowie an Verfahrensverbesserungen gearbeitet, die auch die Transparenz verbessern. Besonderes Augenmerk wird dabei auf alternative Trägerungskonzepte gerichtet. Neben verschiedenen porösen anorganischen Trägermaterialien wurden Zirconocene auch auf Polymeren geträgert und bezüglich Polymerisationsverhalten und Produkteigenschaften untersucht. Dabei werden Fragestellungen in den Mittelpunkt gerückt, welche sowohl Aspekte der Verfahrenstechnik als auch Katalysator- und Produkteigenschaften, bspw. Aktivität, Produktivität, Morphologiekontrolle, Fragmentierungsprozesse, Nukleierungseffekte und Größe von Streuzentren beinhalten.

1.5 Polymere als Trägermaterial für Metallocene

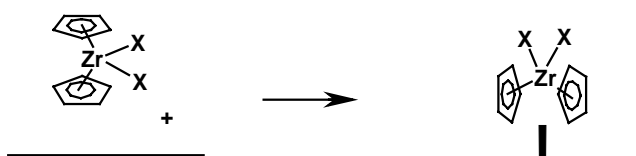
Polymere als Träger bieten gegenüber anorganischen Materialien eine Reihe von Vorteilen. So weisen sie keine sauren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche auf, die mit den Metallocenen interagieren können. Weiterhin liegt in einem polymeren Träger, der aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut ist, eine der Polymerisation in Lösung sehr ähnliche

chemische Umgebung vor, so daß das „single-site“-Verhalten der Metallocene im heterogenen System erhalten bleiben sollte. Einen weiteren Vorteil stellt die leichte Funktionalisierbarkeit der Polymere dar, die zu verschiedenen Methoden der Trägerfixierung von Katalysatoren ausgenutzt werden kann. Außerdem sollten Polymere als Trägermaterial unter dem Aspekt der Folientransparenz besonders gut geeignet sein, da sich Polymere vorteilhafter als anorganische Trägerfragmente mit den Produktpolymeren mischen.

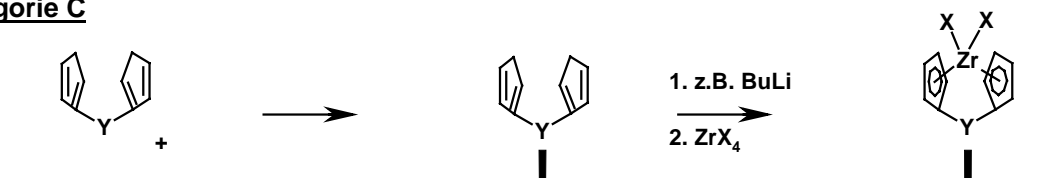
Kategorie A



Kategorie B



Kategorie C




kovalente Anbindung

 Trägeroberfläche

Abbildung 5: Drei Konzepte zur Trägerfixierung von homogenen Metallocen-Katalysatoren

Zusätzlich bilden amorphe Trägerpolymere wie bspw. das Polystyrol keine Streuzentren aus. Eine besondere Herausforderung besteht darin, die definierte Struktur der aktiven Katalysator-Spezies in Lösung auf einem heterogenen Trägermaterial zu reproduzieren. Bei der

Heterogenisierung müssen sowohl die Metallkomplexe als auch die Cokatalysatoren berücksichtigt werden. Ribiero et al. haben die verschiedenen Darstellungsmethoden für geträgerte Metallocenkatalysatoren in drei Kategorien unterteilt²⁹. Diese werden in Abbildung 5 illustriert.

Kategorie A: Die Trägermaterialien werden zunächst mit dem Cokatalysator, zum Beispiel MAO, behandelt und anschließend erfolgt eine Reaktion mit dem Metallocen-Komplex.

Kategorie B: Imprägnierung der Trägeroberfläche mit dem Metallocen, eventuell ist eine spezielle Vorbehandlung notwendig.

Kategorie C: Kovalente Anheftung der Liganden am Trägermaterial und nachfolgende Reaktionen, um die Metallocene auf dem Träger in situ zu erzeugen.

Kategorie B und C benötigen den Zusatz von Cokatalysatoren während der nachfolgenden Polymerisation. Kategorie A und B erlauben eine separate Katalysatorsynthese, die bspw. eine Abtrennung von Nebenprodukten erlaubt. Während die Trägerung von Metallocenen auf anorganischen Materialien überwiegend nach Methode A durchgeführt wird, da auf diese Weise die aktivsten Katalysatoren erhalten werden, finden sich für die Trägerung von Metallocenen auf Polymeren in der Literatur für alle drei Konzepte eine Reihe von Beispielen. Da in der Literatur unterschiedliche Einheiten für die Aktivitäten und Produktivitäten verwendet werden und auch bei unterschiedlichen Bedingungen polymerisiert wird, sind die beschriebenen Aktivitäten und Produktivitäten nur bedingt miteinander vergleichbar.

Kategorie A

Anhand von zwei Beispielen für die Fixierung von Metallocenen auf vorbehandelten Polymerträgern, in denen Divinylbenzol-vernetztes Polystyrol als Trägermaterial benutzt wird und über funktionelle Gruppen zunächst der Cokatalysator und anschließend Metallocene fixiert werden, soll dieses Trägerungsverfahren vorgestellt werden. Abbildung 6 zeigt einen Ansatz, der auf einem Polystyrolharz mit einer Zusammensetzung von 55% Styrol, 30% Divinylbenzol und 15% p-Hydroxystyrol basiert. Dieses Terpolymer **4** wurde erst mit Isoprenylaluminium ($iPren_3Al$) und mit MAO versetzt, anschließend wurde Biscyclopentadienzirconiumdichlorid (Cp_2ZrCl_2) zugesetzt. Dieser Katalysator ergab in der Polymerisation von Ethylen eine Produktivität von $72 \text{ g [PE] / g [Kat] h bar}$.³⁰

Ein weiteres Beispiel für eine Vorbehandlung des Trägers mit dem Cokatalysator und einer nachfolgenden Reaktion mit einem Metallocen-Komplex wurde von Frechet et al. beschrieben.³¹ Dieser Ansatz ist in Abbildung 7 dargestellt. In einem mit Divinylbenzol

vernetzten Polystyrolharz werden Chlormethylgruppen eingeführt, die mit einem sekundären Amin zu **6** umgesetzt werden. Anschließend wird mit Ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat (**7**, „Ammonium-Borat“, $\text{HNR}_3^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) versetzt. Das polymergebundene Amin **6** wird protoniert und gleichzeitig das Borat am Träger fixiert **8**.

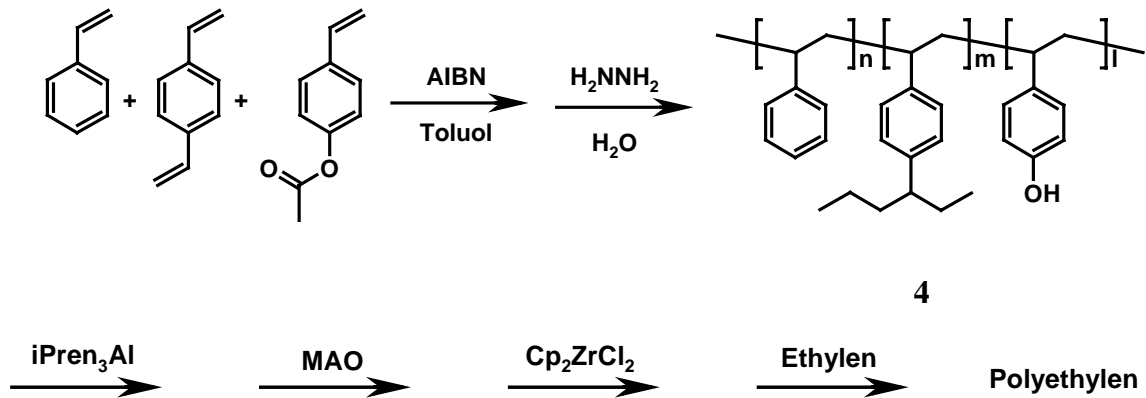


Abbildung 6: Hydroxy-substituiertes Polystyrolharz ermöglicht die Trägerung von Aluminiumalkyl, MAO und Zirconocen

Nach der Abtrennung des frei gewordenen Amins wird mit einem Dimethylmetallocen **9** versetzt, die Säure-Base-Reaktion des polymergebundenen Amins mit dem Methylanion am Metallkomplex läßt Methan frei werden und gleichzeitig wird die aktive Spezies, das kationische Metallocen, am Polymerträger **10** gebildet. In der Polymerisation von Ethylen wurden mit Katalysator **10** Aktivitäten zwischen 190 – 630 Kg [PE] / mol [Zr] h bar erzielt, sowie Polydispersitäten mit Werten zwischen $D = 2,8 - 4,0$ die den Erhalt des „single-site“-

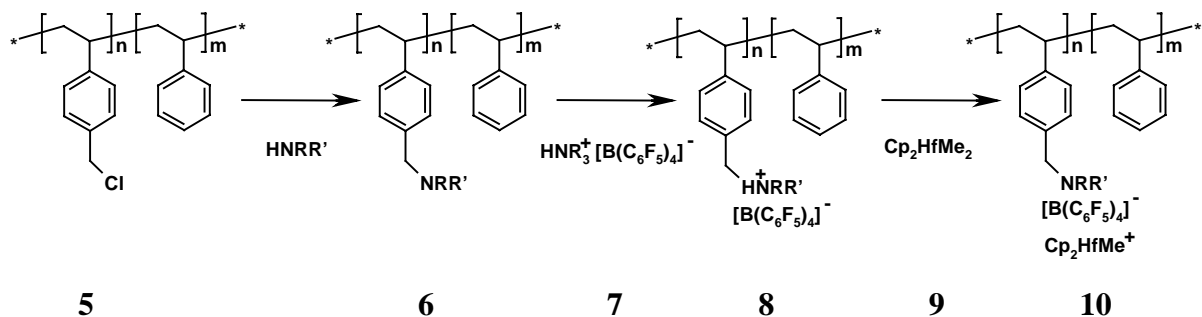


Abbildung 7: Koordinative Trägerung von Coaktivator und Metallocen

Charakters der Metallocene belegen.

Bemerkenswert war die sehr gute Morphologiekontrolle der Polymerisation, die hier nicht auf einen Fragmentierungsmechanismus, sondern vielmehr auf einen Wachstumsmechanismus zurückgeführt wird, der mit einem Aufquellen der nur gering vernetzten Trägerpartikel (1% DVB) durch das entstehende Polyethylen erklärt wurde. Vorteil dieses Verfahrens ist eine gute Morphologiekontrolle sowie die guten Aktivitäten. Nachteilig wirkt sich bei diesem Trägerungsverfahren aus, daß nur sehr wenige Metallocene auf diese Weise geträgert werden können. Hier konnte nur das industriell wenig interessante Hafnocen geträgert werden, das vermutlich aufgrund der Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln ausreichend fest am Trägermaterial fixiert ist, so daß es während der Polymerisation nicht vom Träger heruntergewaschen wird (sog. „leaching“).

Kategorie B

Da die Trägerung von Metallocenen auf Polymeren nach Kategorie A nur auf sehr wenige Systeme anwendbar ist, wurden auch Versuche unternommen, die Metallocene kovalent an die Trägerpolymere zu binden. In der Literatur werden zu diesem Zweck zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Beide beruhen auf Metallocenen, die mit einer funktionellen Gruppe versehen wurden. Der Unterschied liegt in der Art der Anheftung. Während zum einen Metallocene über eine polymeranaloge Anheftung am Träger fixiert werden, werden zum anderen Metallocene, die mit polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert sind, mit anderen Monomeren copolymerisiert. Durch beide Synthesewege werden kovalent am Polymer gebundene Metallocene erhalten.

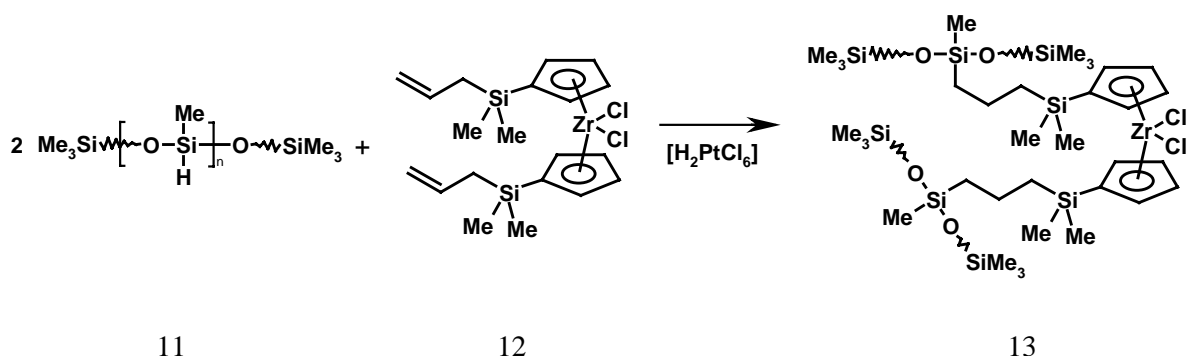


Abbildung 8: Trägerfixierung durch polymeranaloge Hydrosilylierungsreaktion

Abbildung 8 zeigt die Anheftung eines Zirconocens durch eine polymeranaloge Reaktion³². Als Trägermaterial wurde von Antberg et al. ein Polysiloxan **11** verwendet, das Si-H Gruppen aufweist. Zirconocen **12**, das in einer mehrstufigen Synthese erhalten wurde, trägt als Funktionen zur Anheftung zwei Allyldimethylsilyl-Gruppen. Durch die zweifache Hydrosilylierungsreaktion wird das Zirconocen an das Siloxan kovalent unter gleichzeitiger

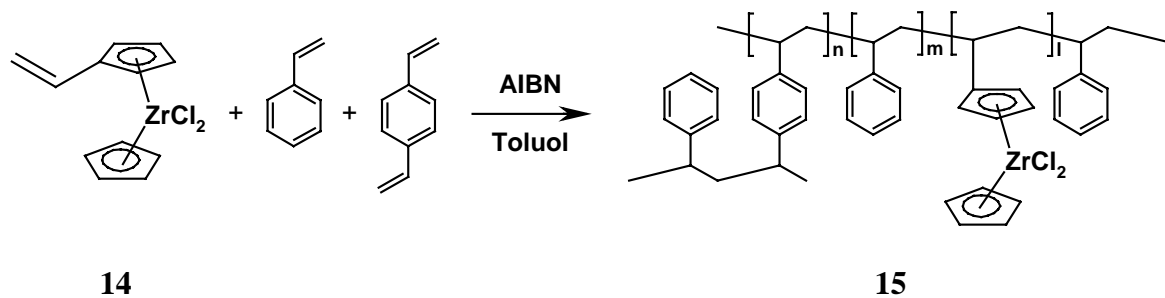


Abbildung 9: Trägerfixierung durch Copolymerisation ein polymerisierbaren Gruppe am Metallocen

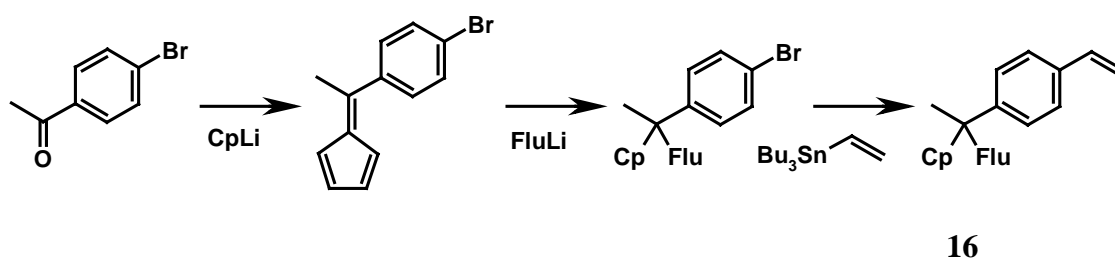
Vernetzung gebunden. Der so erhaltene geträgerte Katalysator **13** wurde mit MAO aktiviert und in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Es fielen Polymerprodukte ohne Staubanteile mit „sehr guter“ Morphologie an. Es wurde eine Aktivität von 255 Kg [PE] / mol [Zr] h beschrieben, die im Vergleich zum oben unter Kategorie A beschriebenen Ansatz von Frechet als gering eingestuft werden muß, da hier die Aktivität nicht auf den Druck normiert ist. (In der Literaturstelle wurde der Ethylendruck, bei dem polymerisiert wurde, nicht angegeben.) Die Morphologie der Produkte wurde mit „sehr gut“ beschrieben, genauere Angaben fehlten jedoch in dieser Literaturstelle.

Die zweite Möglichkeit, Metallocene kovalent an Polymere zu binden, erfolgt über eine Copolymerisation von geeignet funktionalisierten Metallocenen³³. Abbildung 9 zeigt den von Arntberg et al. durchgeführten Ansatz³⁴. Vinyl-substituiertes Biscyclopentadienylzirconocen **14** wurde mit Styrol und Divinylbenzol radikalisch copolymerisiert. Es wurde ein Copolymerisat **15** erhalten, das eine am Polymerharz kovalent gebundene Zirconocenspezies trägt. Zirconocen-Polymer **15** wurde mit MAO in einem Verhältnis von [Al]:[Zr] = 65.000 aktiviert. In der Polymerisation von Ethylen wurde eine sehr hohe Aktivität von 11.500 Kg [PE] / mol [Zr] h erzielt, die aber nur durch die ungewöhnlich hohe MAO-

Konzentration erzielt wurde. Über Polymereigenschaften sowie Morphologien der Polymere wurden keine Angaben gemacht.

Diese Art der Trägerfixierung ist auf wenige Metallocene beschränkt, die in einer zumeist mehrstufigen Synthese dargestellt werden müssen. Nachteilig ist auch, daß nur wenig Reaktionen zur Anheftung nutzbar sind, da besonders Metallocene sensitiv auf Verunreinigungen wie Sauerstoff, protische Verbindungen oder Wasser reagieren. Daher

1. Synthese eines Styrolmonomers mit Komplexliganden



2. Synthese des Trägerpolymers und Aufbau des Zirconocens

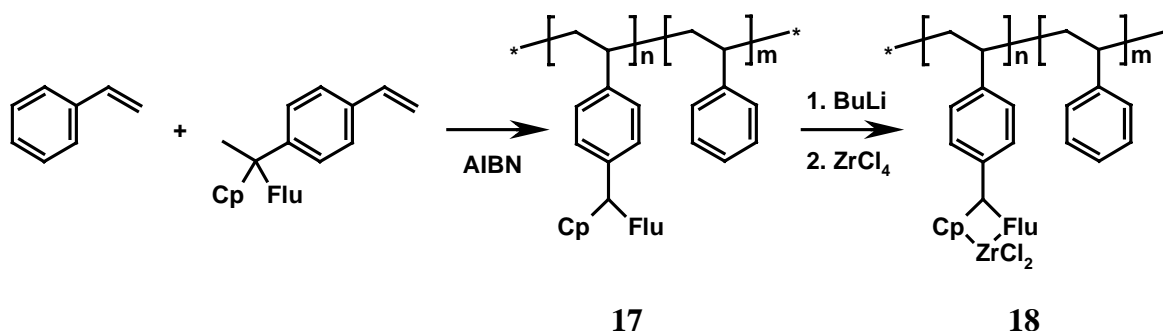


Abbildung 10: Aufbau von syndiospezifischen Katalysatoren am löslichen Polystyrol

können nur Reaktionen durchgeführt werden, in den derartiger Katalysatorgifte nicht vorkommen, wie z.B. die Hydrosilylierung oder die Zirconocen-katalysierte Polymerisation selbst.

Kategorie C

Ein Beispiel für die Trägerung von Metallocenen auf Polymeren entsprechend Kategorie C, in denen das Metallocen durch polymeranaloge Synthese erhalten wird, stellt der Ansatz von Soga et al. dar (Abbildung 10).³⁵ Es wurde zunächst ein Styrolderivat synthetisiert, das eine Cyclopentadienyl- und ein Fluorenylfunktion, die untereinander über eine Methylengruppe verbrückt sind, als Liganden für den Aufbau eines Zirconocens enthält. Die anschließende

Copolymerisation des Styrolderivates **16** mit Styrol ergab das Präpolymer **17**. Nach Umsetzung mit Butyllithium wurde Zirconiumtetrachlorid zugesetzt und das Zirconocen-haltige Polymer **18** erhalten. Die Aktivierung mit MAO in einem Verhältnis $[Al]:[Zr] = 17.000$ lieferte einen Katalysator, der Ethylen mit einer geringen Aktivität von 22 Kg [PE] / mol [Zr] h bar polymerisierte.

Ein e deutliche Steigerung der Aktivität und Verbesserung der Morphologie der Produktpartikel wurde ebenfalls von Soga et al. mit einem verbesserten Katalysatorsystem erreicht³⁶. In Abbildung 11 ist ein Syntheseweg aufgezeigt, der zu einem Polystyrol-geträgerten, Silyl-verbrückten Zirconocen **21** führt. Ausgehend von einem sphärischen, Divinylbenzol-vernetzten Polystyrolharz **19** wurde in einer mehrstufigen Synthese zunächst ein Polymer mit Brombiphenyleinheiten **20** geschaffen, das nach Lithiierung durch Butyllithium mit Bisindenylphenylsilylchlorid **21** umgesetzt wurde. Die polymergebundenen Liganden wurden deprotoniert und durch Reaktion mit $ZrCl_4$ das Zirconocen-haltige Polymerharz **21** erhalten. Das Katalysatorsystem **21** erreichte in der Polymerisation von Ethylen eine hohe Aktivität mit einem Wert von 9800 Kg [PE] / mol [Zr] h (250 Kg [PE] / mol [Zr] h bar), die aber mit der Verwendung von sehr großen MAO-Mengen in einem Verhältnis $[Al]:[Zr] = 5000$ einhergingen. Die Polyethylenprodukte fielen in sehr guter Morphologie in Form von sphärischen Partikeln an.³⁷ Als besonderer Nachteil dieses

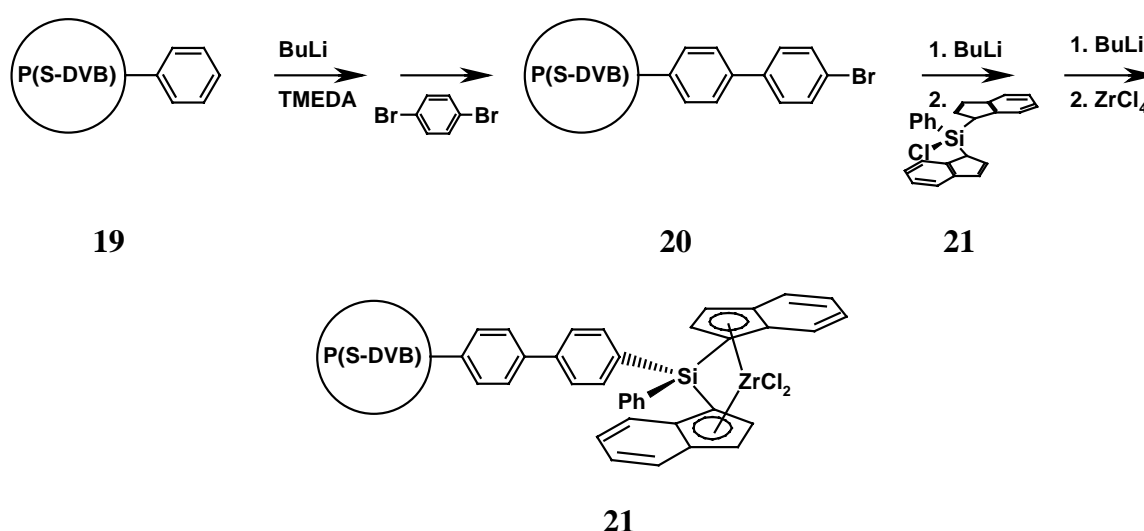


Abbildung 11: Polymeranaloger Aufbau eines Silyl-verbrückten Zirconocens an einem Divinylbenzol-vernetzten Polystyrolharz

Ansatz muß die sehr breite Molekulargewichtsverteilung $D = 11,4$ erwähnt werden, die auf eine Vielzahl von aktiven Katalysatorspezies hindeutet.

An diesen beiden Beispielen wird deutlich, welchen Einfluß die Syntheseroute auf die Morphologie und das Polymerisationsverhalten der Metallocene hat. Während alle Schritte zur Synthese von **18** (Abbildung 10) in Lösung durchgeführt werden und das heterogene Katalysatorsystem erst durch die Reaktion mit MAO erhalten wird, finden alle Reaktionsstufen zum Aufbau des Zirconocenkatalysators **21** (Abbildung 11) an einem heterogenen Polymerharz statt. Die Lösungssynthese liefert einen Zirconocen-Katalysator **18**, der in der Polymerisation von Ethylen mit einer engen Polydispersität einen „single-site“-Charakter zeigt, während das heterogen dargestellte Katalysatorsystem **21** Ethylen nur mit einer Polydispersität $D = 11$ polymerisiert, welches einer Polymerisation mit vielen unterschiedlichen aktiven Spezies entspricht. Auf der anderen Seite weisen die mit dem heterogenen Katalysator **21** erhaltenen Polymerprodukte eine ausgezeichnete Morphologie auf, da die Trägerpolymerharze mit üblichen Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen in sphärischer Form dargestellt werden, während der homogene dargestellte Katalysator **18** deutlich schlechtere Partikelbildungseigenschaften zeigt, da **18** auf Polymeren mit undefinierter Form basiert. Die Synthese in Lösung bietet also Vorteile im Katalyseverhalten, dagegen werden durch heterogene Darstellungsverfahren bessere Partikelmorphologie erzielt.

1.6 Problemstellung

Die Übertragung der herausragenden Eigenschaften von homogenen Metallocenkatalysatoren in bestehende Polymerisationsanlagen, die nach einem Gasphasen- bzw. Suspensionsverfahren betrieben werden, erfordert eine Trägerfixierung der aktiven Spezies auf einem geeigneten Trägermaterial. Polymere sind eine Alternative zu den klassischen Trägermaterialien wie bspw. Silica, da sie eine definierte chemische Umgebung für die aktiven Spezies bieten und nicht destruktiv mit den hochreaktiven Metallocenen wechselwirken können, gleichzeitig aber eine Morphologiekontrolle der Polyethylenprodukte erlauben.

Die in Abschnitt 1.5 dargelegten unterschiedlichen Trägerungskonzepte zeigen spezifische Vor- und Nachteile. Vernetzte Trägerpolymere zeigen gute Morphologiekontrolle, aber zugleich polymerisieren die Katalysatoren mit geringer Aktivität und breiten Polydispersitäten, während die auf unvernetzten Polymer-geträgerten Katalysatoren bessere

katalytische Eigenschaften, aber gleichzeitig geringere Morphologiekontrolle zeigen. Die Entwicklung von Polymer-geträgerten Katalysatoren, die sowohl über eine gute Morphologiekontrolle als auch über gute katalytische Eigenschaften verfügen, soll zentrales Ziel dieser Arbeit sein. Es werden zwei Konzepte verfolgt, Metallocenkatalysatoren auf Polymeren zu tragen.

Das erste Konzept stellt eine Kombination der in Abschnitt 1.5 beschriebenen Konzepte dar. Die Synthese eines Polymer-geträgerten Katalysators wird in Lösung durchgeführt, um in der Polymerisation von Ethylen gute Aktivitäten und einen single-site-Charakter zu erreichen. Die bessere Morphologiekontrolle von Katalysatoren, die auf vernetzten Polymerharzen geträgert sind, wird durch eine anschließende Vernetzungsreaktion erreicht.

Das zweite Konzept basiert auf einem monodispersen Makromolekül als Träger und stellt somit einen neuartigen Ansatz zur Trägerung von Metallocenkatalysatoren dar. Dazu werden Form-persistente Dendrimere, bestehend aus einem Polyphenylengerüst, als Trägermaterial für Metallocene eingesetzt.

Die Polymer-geträgerten Katalysatoren werden bezüglich Polymerisationseigenschaft, Morphologiekontrolle und Aktivität untersucht. Hierfür wird ein Polymerisationsreaktor aufgebaut, mit welchem die Polymerprodukte der neuen Polymer-geträgerten Katalysatoren hergestellt werden. Durch die Analyse dieser Polymerprodukte werden die Charakteristika der neuen Polymer-geträgerten Katalysatoren ermittelt.

Ferner wird im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Methode eingeführt, mit der das Partikelwachstum von heterogenen Katalysatoren studiert werden kann. Heterogene Katalysatoren werden mit Fluoreszenzfarbstoffen versetzt und nach erfolgter Polymerisation mittels konfokaler optischer Rastermikroskopie die räumliche Verteilung der Fluoreszenz im Produktpartikel bestimmt.

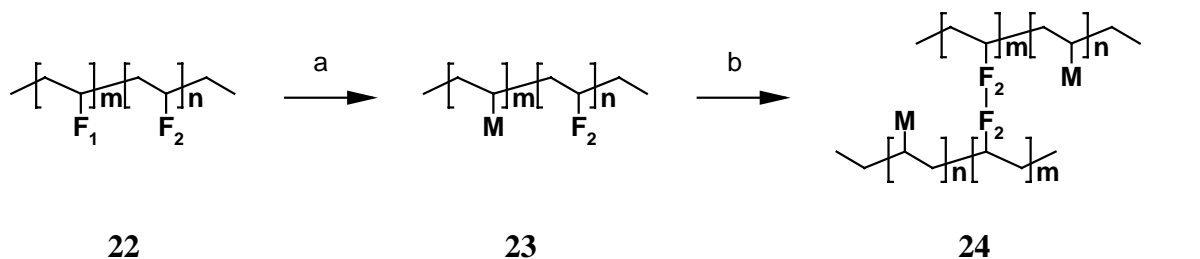
Zusätzlich wird eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe eine schnellere Bestimmung der Charakteristika von heterogenen Katalysatoren möglich ist. Mit Chromophoren markierte heterogene Katalysatoren werden gleichzeitig in einem Reaktor der Polymerisation unterworfen. Aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenz der verschiedenen Produktpartikel können diese separiert und charakterisiert werden.

2 Entwicklung eines Polymer-geträgerten Zirconocen-Katalysators

2.1 Neues Konzept zur Trägerung von Metallocenen auf Polymeren:

Vernetzung zum heterogenen Polymerharz als letzter Synthesestufe

Die Entwicklung eines neuartigen Konzepts zur Trägerung von Metallocenen auf Polymeren stellt das zentrale Ziel dieser Arbeit dar. Die Synthese des Polymer-gebundenen Metallocens



F1: Funktionelle Gruppe zum Aufbau eines Metallocens
 F2: Vernetzerguppe
 M: Metallocen
 a: Synthese des Metallocens
 b: Vernetzungsreaktion

Abbildung 12: Schema des neuen Trägerungskonzeptes: Am Trägerpolymer mit funktionellen Gruppen werden zunächst Metallocene aufgebaut und nachfolgend wird das Trägerpolymer vernetzt.

sollte in Lösung durchgeführt werden, um die oben beschriebenen Nachteile der durch heterogene Synthese erhaltenen Katalystorsysteme, wie z.B. die niedrigen Aktivitäten oder die breiten Polydispersitäten, zu vermeiden. Die Vorgehensweise wird in Abbildung 12 verdeutlicht. Die Synthese beginnt mit einem löslichen Polymer **22** mit funktionellen Gruppen (F₁ und F₂), die zur weiteren Funktionalisierung genutzt werden können. Am Polymer **22** wird aus F₁ das Metallocen aufgebaut und da die notwendigen Syntheseschritte in Lösung stattfinden, kann ein guter Reaktionsumsatz sowie eine gute Abtrennbarkeit der Nebenprodukte erwartet werden. Das so gebildete Polymer **23** kann anschließend mit den Gruppen F₂ vernetzt werden, und auf diese Weise wird das Metallocen-haltige heterogene Polymerharz **24** erhalten.

Die Problematik dieses Konzeptes liegt in der Vernetzungsreaktion. Da besonders die Zirconocene als sehr sensitive Metallkomplexe vor Verunreinigungen geschützt werden müssen, werden an die Vernetzungsreaktion besondere Anforderungen gestellt. So dürfen die

funktionellen Gruppen nicht nucleophil sein, um nicht mit dem Zirconocen in Wechselwirkung zu treten. Auch dürfen während der Vernetzungsreaktion keine Katalysatorgifte, z.B. Lösungsmittel oder Reagenzien mit aciden oder nucleophilen Gruppen, eingesetzt werden oder als Nebenprodukte entstehen. Vorteilhaft wäre besonders, wenn die Vernetzung reversibel wäre und während der Polymerisation wieder gelöst werden könnte, da auf diese Weise eine leichte Fragmentierung des Trägermaterials möglich wäre. Aufgrund dieser Anforderungen sind die synthetischen Möglichkeiten zur Vernetzung eines Zirconocen-haltigen Polymers sehr begrenzt.

2.2 Cyclopentadien-funktionalisiertes Polystyrol als Trägerpolymer für Metallocene

2.2.1 Diels-Alder-Reaktion

Eine geeignete Reaktion zur reversiblen Vernetzung stellt die Diels-Alder-Reaktion dar.³⁸ Allgemein verlaufen Diels-Alder-Reaktionen zwischen einem Dien und einem Dienophil unter Ausbildung eines cyclischen Produktes. Abbildung 13 zeigt ein Beispiel für eine Diels-Alder-Reaktion. Butadien **25** reagiert in einer electrocyclischen Reaktion mit Ethylen **26** unter Bildung von Cyclohexen **27**. Ethylen und andere einfache Alkene sind nur schlechte Dienophile; gute Dienophile dagegen sind Alkene mit Elektronenakzeptor-Substituenten.³⁹ Ein weiteres Beispiel für eine Diels-Alder-Reaktion ist die in Abbildung 14 dargestellte Dimerisierung von Cyclopentadien **28**. Zwei Cyclopentadien-Moleküle reagieren miteinander in einer electrocyclischen Reaktion und bilden ein Norbornen-Derivat **29**. Die Rückreaktion dieser Dimerisierung, die sog. Retro-Diels-Alder-Reaktion, dient im Labormaßstab zur einfachen Herstellung von Cyclopentadien, da bei Temperaturen von etwa 160°C die Spaltung von **29** vonstatten geht. Diese in Abbildung 14 verdeutlichte Diels-Alder-Reaktion

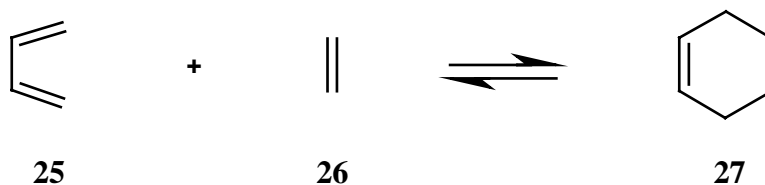


Abbildung 13: Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethylen unter Bildung von Cyclohexen

erfüllt die oben genannten Voraussetzungen für eine Vernetzungsreaktion. Während der Umsetzung werden weder spezielle Lösungsmittel noch Reagenzien benötigt, sowie auch keine Nebenprodukte entstehen, die mit einem Metallocen interagieren könnten.

2.2.2 Literaturbeispiele für Diels-Alder-Reaktionen am Polymer

In der Literatur sind eine Reihe von Beispielen bekannt, in denen die Diels-Alder-Reaktion zur Polymersynthese⁴⁰⁻⁴⁴, zur Modifizierung von Polymeren^{45,46} sowie zur reversiblen

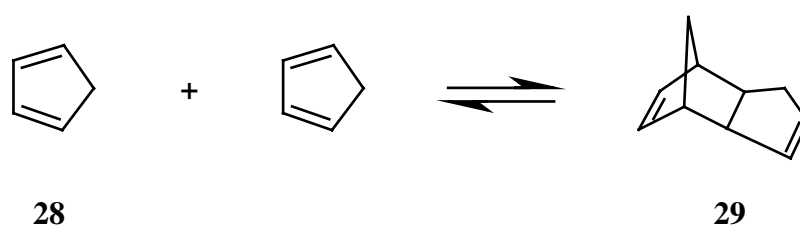


Abbildung 14: Diels-Alder-Reaktion von zwei Cyclopentadien-Molekülen zu Dicyclopentadien

Vernetzung⁴⁷⁻⁴⁹ genutzt wird. Besonders der reversible Molekulargewichtsaufbau von Polymeren sowie die reversible Vernetzung von Polymeren zu Polymerharzen wurde Aufmerksamkeit zuteil. Zumeist werden hier Diene mit aktivierten Dienophilen – Alkene mit Elektronen-ziehenden Substituenten – zur Reaktion gebracht. Bspw. beschreiben Gousse et al. die reversible Vernetzung von Polystyrol durch Diels-Alder-Reaktion von Furanen.⁵⁰ Thorsten Brand nutzte die 3-Furylgruppe als Dien und die Trifluorcrotonylgruppe als Dienophil, um Polyethylenglycole reversibel zu verknüpfen.^{51,52}

2.2.3 Cyclopentadien-funktionalisiertes Polystyrol

Da die Metallocene, wie oben bereits erwähnt, sehr empfindlich gegenüber Nucleophilen sind, können nur wenige Literatur-beschriebene Ansätze zur Vernetzung von Polymeren im Zusammenhang mit der Trägerung von Metallocenen angewandt werden. Die Derivatisierung eines löslichen Polystyrol mit einer Cyclopentadien-Funktion bietet die Möglichkeit der Vernetzung des Polymers durch Diels-Alder-Reaktion (Abbildung 15).⁵³

2.2.4 Modellreaktion für die Vernetzung von **30**: Dimerisierung von Benzylcyclopentadien

Da die Diels-Alder-Reaktion von **30** (Abbildung 15) nur sehr schwierig analytisch zu erfassen

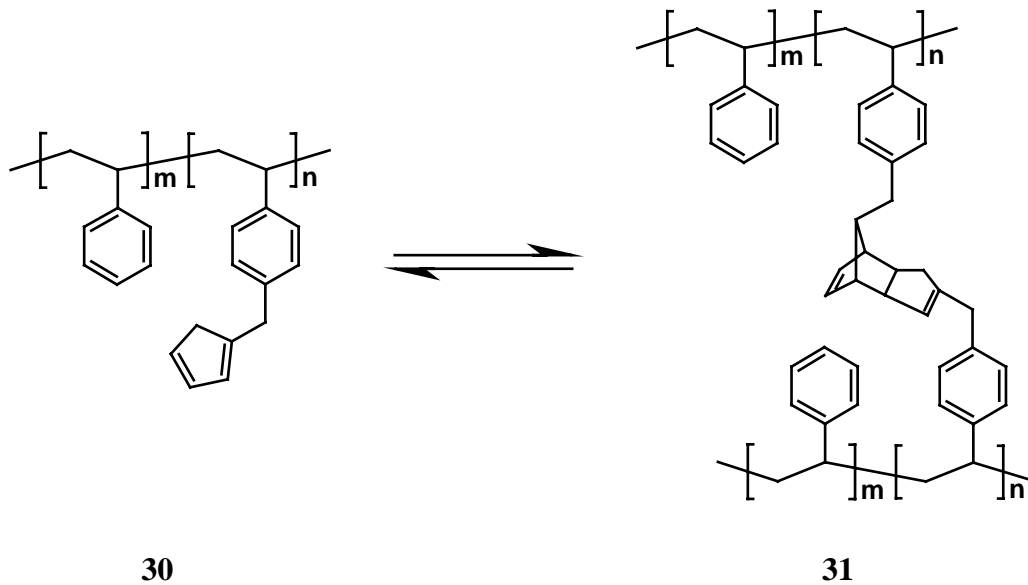


Abbildung 15: Reversible Diels-Alder-Reaktion eines Cyclopentadien-Polymers

ist, wurde eine Modellreaktion an einer löslichen, nicht-polymernen Verbindung mit vergleichbarer Konstitution durchgeführt. Benzylcyclopentadien **32** weist eine sehr ähnliche Konstitution wie das Polystyrol-gebundene Cyclopentadien auf und stellt daher eine geeignete Modellverbindung dar (Abbildung 16).

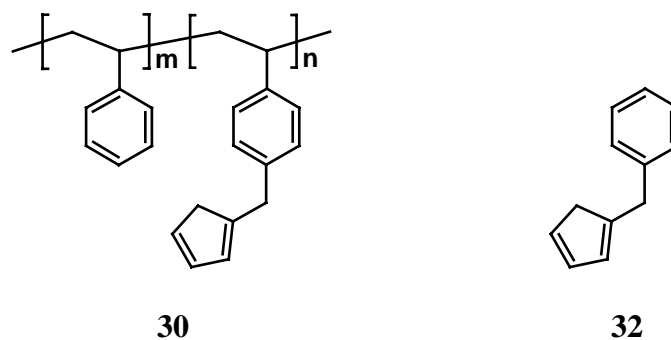


Abbildung 16: Benzylcyclopentadien **32** als Modellverbindung für **30**

2.2.5 Kinetische Untersuchung der Diels-Alder-Reaktion von Benzylcyclopentadien

Die Diels-Alder-Reaktion folgt in der Regel einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Formuliert man die Reaktionsgleichung für die Dimerisierung von Benzylcyclopentadien:



Es gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$dc / dt' = -k_{\text{DA}} c^2$$

Mit c = Eduktkonzentration

t' = Reaktionszeit

k_{DA} = Geschwindigkeitskonstante der Diels-Alder-Reaktion

Die Integration der Gleichung in den Grenzen $t' = 0$ und $t' = t$ liefert:

$$1 / c_t = 1 / c_0 + k_{\text{DA}} t$$

Die Auftragung der reziproken Konzentration des Eduktes gegen die Reaktionszeit ergibt eine Gerade, die dieser Gleichung entspricht. Die Geradensteigung entspricht dann der Geschwindigkeitskonstante k_{DA} .

Werden die Geschwindigkeitskonstanten k einer chemischen Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen T ermittelt, so läßt sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung

$$\ln k_t = \ln A - E_a / RT$$

die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion bestimmen, indem die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k_t gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden. Aus der Geradensteigung kann dann E_a berechnet werden.

Anhand von $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen wurde die Konzentrationsabnahme des Benzylcyclopentadiens bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Da

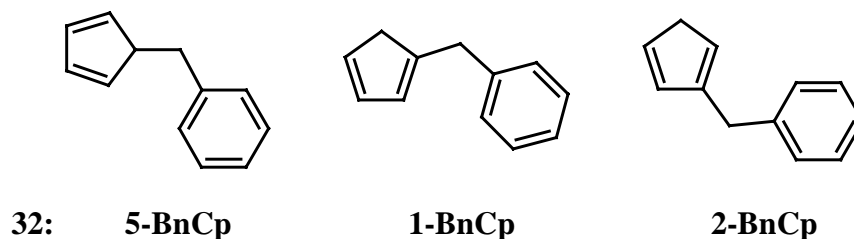


Abbildung 17: Benzylcyclopentadien: eine Mischung aus drei Konstitutionsisomeren

Benzylcyclopentadien aus drei Konstitutionsisomeren besteht (Abbildung 17) ist schon das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr komplex. Bei der Dimerisierung liegen eine Reihe von Gleichgewichten vor, da alle drei Isomere miteinander reagieren können, und zusätzlich noch die Rückreaktion stattfinden kann. Allerdings ist diese in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren während der Dimerisierung des **BnCp** sind noch

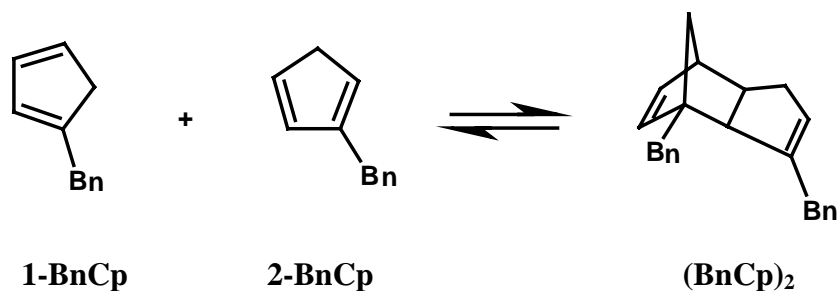


Abbildung 18: Dimerisierung von Benzylcyclopentadien

komplexer, da eine Vielzahl von Produkten – theoretisch sind es 72 verschiedene Produkte – entstehen. Ein Beispiel für eine derartige Dimerisierung ist in Abbildung 18 aufgezeigt.

Die zu messende Konzentrationsabnahme kann aber trotzdem recht einfach über die Abnahme der Resonanz der Methylengruppe, die für alle drei Konstitutionsisomere von **32** gleichermaßen einen Wert von $\delta = 3,7$ ppm annimmt, bestimmt werden. Zur Untersuchung wurde eine 3%ige Stammlösung von **32** in Deutero-Trichlormethan hergestellt und diese bei -78°C gelagert. Von dieser Stammlösung wurde für die temperaturabhängige NMR-Untersuchung jeweils eine Probe entnommen und im NMR-Spektrometer auf die

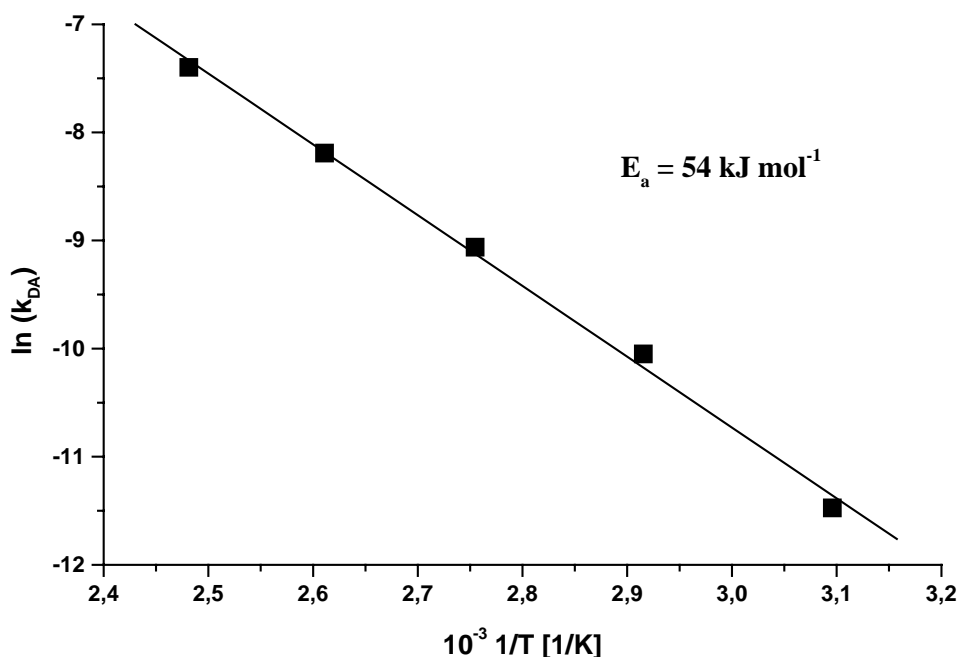


Abbildung 19: Arrhenius-Diagramm für die Dimerisierung von Benzylcyclopentadien

entsprechende Temperatur erwärmt. Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 50°C bis 130°C durchgeführt. Je nach Meßtemperatur wurden in unterschiedlich langen Zeitintervallen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Aus den erhaltenen ^1H -NMR-Spektren (jeweils zwischen 50 und 100 Spektren pro Meßtemperatur) wurden die Integrationen der Methylen-Resonanz bei $\delta = 3,7$ ppm bestimmt und durch graphische Auftragung die Geschwindigkeitskonstanten $k_{DA}(T)$ erhalten. Die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten $k_{DA}(T)$ wurden gegen reziproke Temperatur aufgetragen. Abbildung 19 zeigt die resultierende Arrhenius-Auftragung, aus der eine Aktivierungsenergie $E_a = 54 \pm 2$ KJ / mol und ein Aktivierungsparameter $\log A = 8,91 \pm 0,64$ l / (mol s) für die Diels-Alder-Reaktion

von **32** bestimmt wird. Literaturbekannt sind Werte für die Dimerisierung von unsubstituiertem Cyclopentadien. Es wurden Aktivierungsenergien $E_a = 62\text{--}71$ KJ / mol und Aktivierungsparameter $\log A = 4,93\text{--}6,8$ l / (mol s) beschrieben.⁵⁴⁻⁵⁶ Durch die Einführung des Benzylsubstituenten kommt es zu einer Aktivierung des Diens für die Diels-Alder-Reaktion und zu einem geringeren Wert für die Aktivierungsenergie.

Unter der Annahme, daß ein Polymer-gebundenes Cyclopentadien grundsätzlich eine vergleichbare Reaktivität wie die Modellverbindung **32** besitzt, erscheint die Gruppierung gut geeignet, um durch eine Diels-Alder-Reaktion das Polymer zu vernetzen. Bedacht werden muß aber, daß die in einer polymeranalogen Diels-Alder-Reaktion beteiligten Partner in einer lokal sehr viel höheren Konzentration vorliegen als hier im NMR-Experiment der Modellverbindung, aber gleichzeitig die Polymerdynamik die Mobilität der Cyclopentadien-Gruppen insbesondere bei zunehmender Vernetzung einschränkt. Daher ist eine Abschätzung der Reaktivität der Diels-Alder-Reaktion der Polymer-gebundenen Cyclopentadiene sehr schwierig. Es kann aber angenommen werden, daß die Diels-Alder-Reaktion in **30** zumindest in der gleichen Größenordnung liegen sollte.⁵²

2.2.6 Darstellung eines auf reversibel vernetztem Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysators

Die Basis der Synthese eines mit Cyclopentadienyl-Gruppen funktionalisierten Polymers ist ein Poly(p-chlormethylstyrol-co-styrol) **33**, das durch radikalische Polymerisation von Styrol und p-Chlormethylstyrol hergestellt wird (Abbildung 20). Dieses Copolymer wird gewählt, da es sowohl sehr gut löslich in vielen organischen Lösungsmittel als auch durch Ausfällen aus

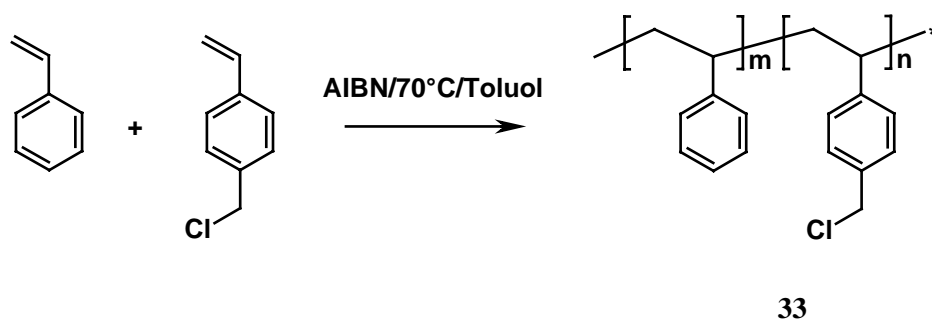


Abbildung 20: Darstellung eines Styrol-Chlormethylstyrol-Copolymers durch radikalische Polymerisation

verschiedenen Fällungsmitteln, z.B. Methanol oder Hexan leicht gereinigt werden kann. Sehr leicht läßt sich auch die Anzahl der funktionellen Gruppen in der Polymerkette einstellen. Da beide Monomere eine ähnliche Polymerisationsaktivität aufweisen, entspricht das Verhältnis der Bausteine in der Polymerkette dem Verhältnis der Monomere in der Reaktionslösung. Die Copolymerisation wird in Toluol bei 70°C mit AIBN als Starter durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird aus Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es

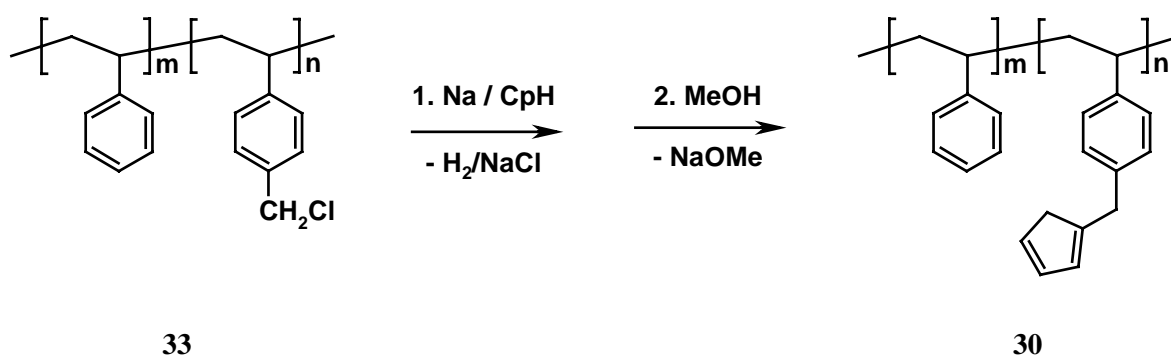


Abbildung 21: Darstellung des Cyclopentadien-funktionalisierten Copolymers durch polymeranaloge Substitution des Chlorids in 32 durch Natriumcyclopentadienid

wird ein Copolymer erhalten, das nach GPC ein Molekulargewicht $M_w = 100.000 \text{ g / mol}$ und eine Polydispersität $D = 1,8$ aufweist. Der Chlormethylgehalt wird durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt, indem die Integration des Signals der Methylen-Gruppe bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 4.43 \text{ ppm}$ mit dem Integral der Resonanz der aromatischen Region verglichen wird. Es wird ein Copolymer **33** mit einem Chlormethylgehalt von 9 % dargestellt und zur weiteren Synthese eingesetzt.

2.2.7 Darstellung des Cyclopentadien-funktionalisierten Copolymers

Die Darstellung des Cyclopentadien-funktionalisierten Polymer **30** erfolgt über eine polymeranaloge Reaktion. Polymer **33** wird in THF gelöst, Natrium-Draht zugegeben und die Reaktionsmischung auf -15°C abgekühlt. Es wird frisch destilliertes und über Molekularsieb getrocknetes Cyclopentadien (CpH) zugegeben. Zunächst entsteht in der Reaktionsmischung unter Wasserstoffbildung Natriumcyclopentadienid, das in einer nucleophilen Substitution mit

dem Chlormethylgruppen des Polymer **33** reagiert. Es werden NaCl gebildet sowie ein Polymer mit CpH-Gruppen **30**.

Durch überschüssiges Natrium werden die CpH-Funktionen wiederum deprotoniert und in ein Cyclopentadienid überführt. Dies ist zu diesem Zeitpunkt ein sehr wichtiger Schritt, da die Polymer-gebundenen anionischen Cyclopentadienid-Funktionen keine Diels-Alder-Reaktion eingehen können: die Vernetzungsreaktion kann so verhindert werden. Nach abgeschlossener

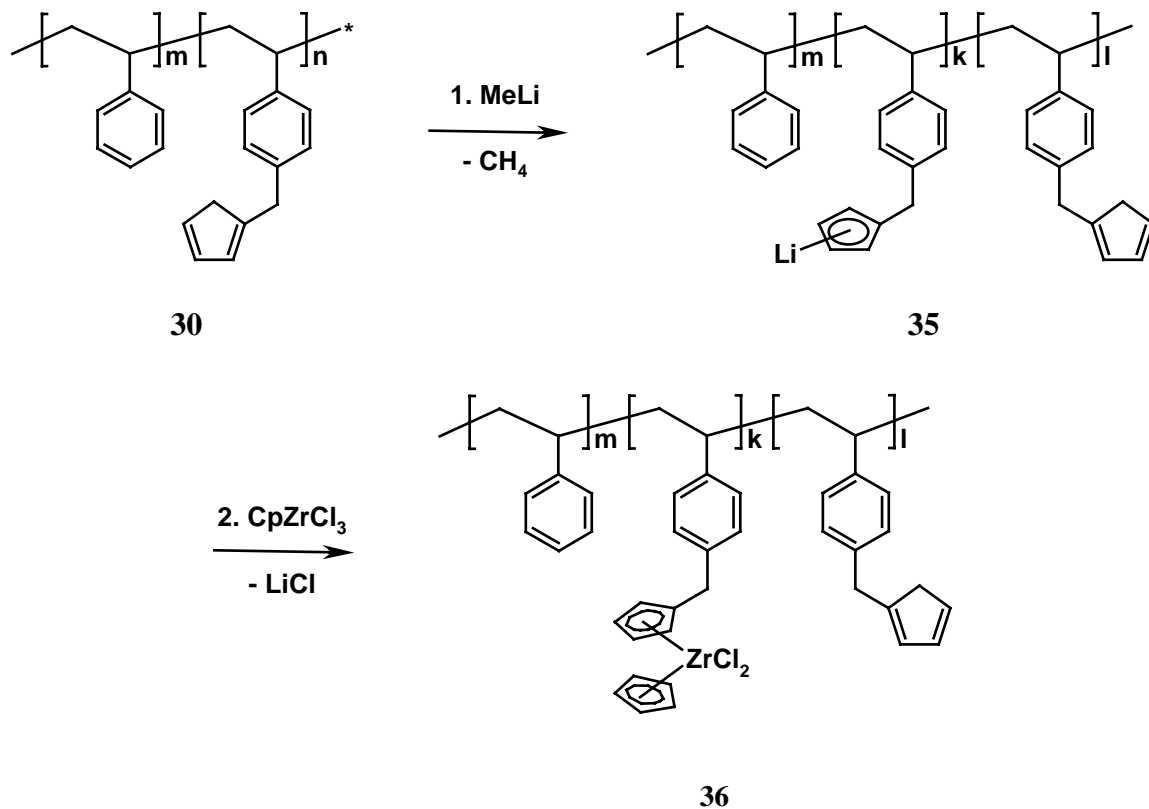


Abbildung 22: Polymeranaloge Synthese von Zirconocendichlorid

Umsetzung wird die Reaktionsmischung in einen großen Überschuss Methanol gegeben. Das Methanol protoniert die Polymer-gebundenen Cp-Funktionen und fällt Polymer **30** aus. Die Umwandlung der Chlormethyl-Gruppe in eine Cp-methyl-Gruppe bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Methylenresonanz von $\delta = 4,43$ ppm zu $\delta = 3,75$ ppm. Polymer **30** ist unter Schutzgas einige Wochen bei -25°C haltbar, ohne dass Vernetzungsreaktionen zu einem unlöslichen Polymerharz führen.

2.2.8 Polymeranaloge Synthese von Zirconocendichlorid

Die Darstellung des Polymer-gebundenen Zirconocens geht von Polymer **30** aus. **30** wird bei 0°C in Toluol gelöst und mit Methyllithium (MeLi) versetzt. Unter Methanbildung entsteht das LiCp-Polymer **35**. Es wird ein Unterschuß an MeLi bezogen auf die CpH-Funktionen eingesetzt, um eine komplette Deprotonierung der CpH-Gruppen zu vermeiden, da ein Teil der CpH-Gruppen für die anschließende Diels-Alder-Reaktion benötigt wird. Nach 12

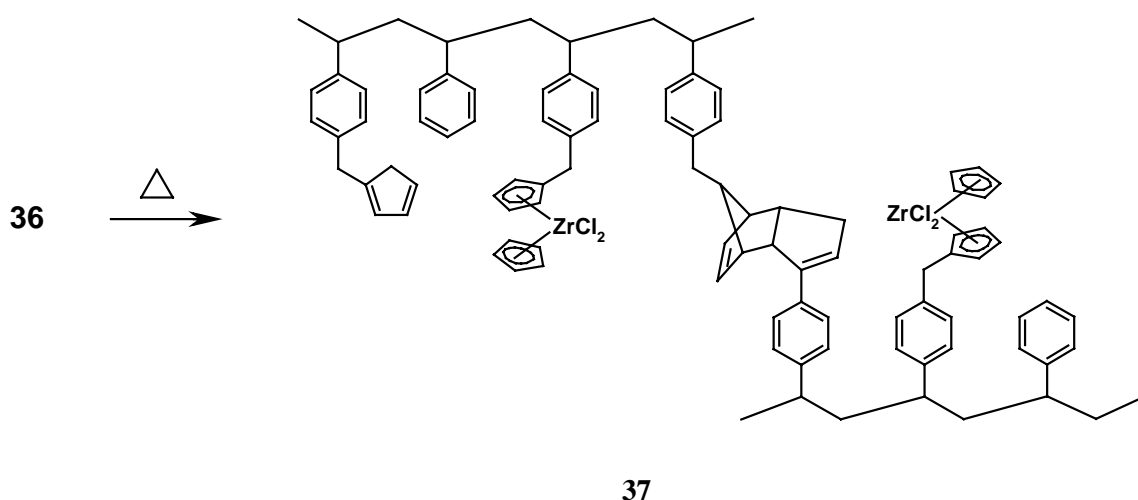


Abbildung 23: Vernetzungsreaktion unter Bildung des heterogenen Katalysators **37**

Stunden wird der Reaktionsmischung mit Polymer **35** eine Lösung von CpZrCl_3 in Toluol zugesetzt. Unter LiCl-Bildung entsteht Polymer **36** mit kovalent gebundenen Zirconocen-Komplexen.

Die Reaktionsmischung wird auf 20°C erwärmt, so daß die Diels-Alder-Reaktion der verbliebenen CpH-Gruppen das Polymer **36** vernetzt (Abbildung 23).⁵⁷ In der Reaktionsmischung entsteht ein Gel-artiges Produkt. Katalysator **37** wird nach 12 Stunden aus n-Hexan ausgefällt und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Analyse des Zirconiumgehaltes wurde mittels ICP-MS durchgeführt. Diese Methode beinhaltet einen kompletten Aufschluß des Analysates in Salpetersäure und Flußsäure. Nach Zugabe eines internen Standards, hier fand ein anderes Zirconiumisotop in bekannter Konzentration Anwendung, wird der Zirconiumgehalt der Probe massenspektrometrisch bestimmt und durch die Auswertung im Vergleich mit der Referenzkonzentration kann der Zirconiumgehalt der Probe berechnet werden. Die Bestimmung des Zirconiumgehaltes der Katalysatoren ergab einen Wert (Tabelle

1), der genau dem theoretischen Zirconiumgehalt, der über die eingesetzte Menge an Halbsandwich vorgegeben wurde, entsprach, allerdings kann über ICP-MS keine Aussage über die Bindungsverhältnisse des Zirconiums gemacht werden.⁵⁸ Es wird im folgenden angenommen, daß im letzten Syntheseschritt, der Bildung des Zirconocens aus dem polymergebundenen Cyclopentadienid und dem Halbsandwich CpZrCl₃ (Abbildung 22), quantitativ das Zirconocen entsteht.

Tabelle 1: Zirconium-Gehalt der Katalysatoren **37** durch ICP-MS

Katalysator	Zr-Gehalt aus Einwaage μmol [Zr] / g [Kat]	Zr-Gehalt* mg [Zr] / Kg	Zr-Gehalt* %	Zr-Gehalt* μmol [Zr] / g [Kat]
37-100	100	8853	0,89	97,05
37-200	200	16295	1,63	178,63

*durch ICP-MS

2.2.9 Aktivierung des Polymer-geträgerten Zirconocens **37** mit MAO

Um das Polymer-gebundene Zirconocendichlorid in die aktive kationische Spezies zu überführen, wurde Katalysator **37** in einer Lösung von MAO in Toluol suspendiert. Nach einer Aktivierungszeit von 30 Minuten konnte der Katalysator **37**/MAO mittels einer Spritze in eine Druckschleuse überführt und in den Polymerisationsreaktor injiziert werden. Abbildung 24 zeigt eine SEM Aufnahme des Katalysator **37**/MAO. Man erkennt eine sehr poröse Oberflächenstruktur, die einem Schwamm sehr ähnlich ist. Die sehr poröse Struktur sollte eine gute Diffusion von Monomeren auch in tiefere Schichten erlauben. Über tieferliegende Bereiche kann mittels SEM keine Erkenntnis gewonnen werden. Hier wären tomographische Schnitte, die nach einer Einbettung der Katalysatorpartikel in ein Harz und nachfolgendem Schneiden mit einem Mikrotom erhalten werden können, und Untersuchung dieser mittels Elektronenmikroskopie notwendig. Dieses gestaltet sich aber in der Praxis als sehr schwierig bis unmöglich, da MAO eine hochpyrophore und –reaktive Verbindung ist.

2.3 Polymerisation mit dem Polymer-geträgerten Zirconocen 37

2.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Polymerisationseigenschaften des polymergeträgerten Zirconocenkatalysators **37/MAO**, dessen Darstellung in Abschnitt 2.2 beschrieben wurden, sollten untersucht sowie Optimierungsversuche durchgeführt werden. Entwicklungsziele der Optimierungsversuche waren neben guter Aktivität ($\text{Kg [PE]} / \text{mol [Zr] h}$) und Produktivität ($\text{g [PE]} / \text{g [Kat] h}$) eine gute Partikelmorphologie. Das Polymerprodukt sollte in Form von sphärischem Granulat mit etwa 2 mm Größe und ohne Staubanteile erhalten werden.

Hier wird im folgenden die Entwicklung des neuen Katalysatorsystems beschrieben. Es wird

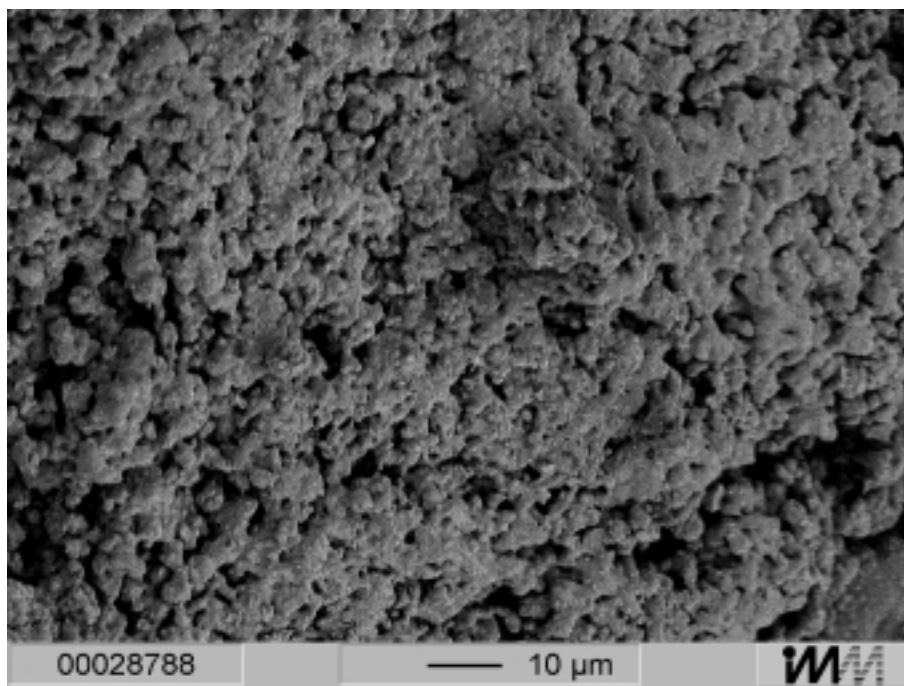


Abbildung 24: SEM-Aufnahme eines mit MAO aktivierten Katalysators **37/MAO**

versucht werden, die Entwicklungs- und Optimierungsschritte des Katalysators in chronologischer Reihenfolge darzustellen. Da gleichzeitig mit der Entwicklung des Katalysatorsystems auch ein Polymerisationsreaktor aufgebaut und weiterentwickelt sowie die analytischen Geräte neu beschafft wurden, sind unterschiedliche Versuchsreihen nur

bedingt miteinander vergleichbar. Dies gilt neben den Aktivitäten auch für die Molekulargewichte, da aufgrund von verschiedenen Meßmethoden und wegen der unvermeidbaren Verwendung unterschiedlicher GPC-Geräte die Molekulargewichte nur in einzelnen Meßreihen als konsistent betrachtet werden dürfen. Erst zum Ende der Arbeit stand ein leistungsfähiges SEM zur Verfügung, das ohne eine Bedampfen der Produkte mit Gold oder anderen Metallen gute Abbildungen der Partikeloberflächen liefern konnte.

2.3.2 Erste orientierende Polymerisationsversuche

Die ersten Polymerisationsversuche wurden durchgeführt, um ein geeignetes Fenster zu finden, in dem die Polymerisation kontrolliert und mit ausreichender Aktivität abläuft. Es wurden verschiedene Katalysatoren **37** mit unterschiedlichen Mengen an Cokatalysator MAO eingesetzt. Die Katalysatoren sollten eine gewisse Mindestaktivität aufweisen, um ausreichende Menge an Polymerprodukt für die Charakterisierung zu liefern. Die Aktivitäten dürfen aber auch nicht zu hoch werden, da sonst die Temperatur im Reaktor nicht in der geforderten Konstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$ gehalten werden kann. Es wurde hier zwar ein sehr leistungsfähiger Thermostat eingesetzt, aber bei zu aktiven Katalysatoren, die eine große Wärmemenge abgeben, stößt dieser sehr leicht an die Grenze der Temperierung. Im Gegenzug kann zwar die Menge an Katalysator, die in den Reaktor eingeschossen wird, reduziert werden. Jedoch wird die untere Grenze durch die Restverunreinigung im Reaktorsystem vorgegeben. Es muß also ein Katalysator mit einer ausreichenden Aktivität und, ebenso wichtig, geeignete Reaktionsbedingungen gefunden werden. Die ersten Polymerisationsversuche wurden mit Katalysatoren **37**/MAO durchgeführt, die nach dem oben beschriebenen Syntheschema (Abbildung 21 – Abbildung 23) dargestellt wurden. Es wurden unterschiedlich große Zirconocenkonzentrationen auf dem Träger (im folgenden als „Beladungen“ bezeichnet) zwischen 75 und 300 $\mu\text{mol [Zr] / g [Kat]}$ für die ersten Polymerisationsversuche eingestellt und in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Die polymergeträgerten Katalysatoren wurden mit MAO aktiviert und in den Reaktor überführt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse*

Versuch	Zr-Gehalt $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$	Verhältnis [Al]:[Zr]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h
PE8	75	1600	170
PE9	75	2400	490
PE10	150	500	170
PE12	150	800	370
PE14	300	2500	1200
PE15	100	1000	4250

*Reaktionsbedingungen: Katalysator: **37**/MAO, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,0 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

Tabelle 3: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

	Zr-Gehalt $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$	[Al]:[Zr]	T_m [°C]	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*
PE8	75	1600	135,1	910000	370000	2,5
PE9	75	2400	134,3	890000	280000	3,2
PE10	150	500	138,6	1260000	440000	2,9
PE12	150	800	137,1	930000	220000	4,2
PE14	300	2500	132,3	1240000	580000	2,1
PE15	100	1000	135,4	1260000	390000	3,3

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

Die Polymerisationsversuche mit einem Katalysator **37**/MAO, der eine Beladung von 75 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ hatte, ergab in der Polymerisation von Ethylen bei 40 bar, 70°C und einem Aktivierungsverhältnis [Al]:[Zr] = 1600 eine Aktivität von 170 Kg [PE] / mol [Zr] h. Die Erhöhung der Menge an MAO auf [Al]:[Zr] = 2400 führte zu einer starken Zunahme der Aktivität. Es wurde eine Aktivität von 490 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Die Verdoppelung der Beladung von 75 auf 150 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ ergab bei verringerten MAO-Mengen Aktivitäten mit Werten von 170 bzw. 370 Kg [PE] / mol [Zr] h in vergleichbarer Größenordnung. Eine weitere Erhöhung der Beladung auf 300 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ ergab bei Verwendung von sehr hohen MAO Mengen eine weitere Steigerung der Aktivität auf

1200 kg [PE] / mol [Zr] h. Diese erhöhte Aktivität wurde erhalten durch die sehr hohe Beladung und die sehr großen Mengen an MAO (Tabelle 2). Die Ansätze mit hochbeladenen Trägern mit 300 μmol [Zr] / g [Kat] zeigten bei den Polymerisationsversuchen nur zu Beginn der Polymerisation eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit einer großen Reaktionswärme und einer hohen Ethylen-Aufnahme, die aber schon nach wenigen Minuten stark nachließ. Die erhaltenen Partikel sind kleiner und die Aktivität über 90 Minuten geringer als bei vergleichbaren, geringer beladenen Trägern. Dies könnte zwar durch eine thermische Zersetzung der aktiven Zentren zurückzuführen sein, aber die REM-Aufnahmen deuten auf eine andere Begründung für diese Beobachtungen hin. Abbildung 25 A zeigt ein Partikel des Polymerproduktes, welches mit dem mit 300 μmol [Zr] / g [Kat] beladenen Katalysator erhalten wurde. Das nahezu sphärische Partikel hat eine Größe von etwa 0,15 μm und scheint durch eine dicke Oberflächenschicht verkapselt zu sein. Man erkennt eine sehr dicke und glatte Polymerschicht, die auf ein Verschmelzen des Polymerpartikel während der Polymerisation deutet. In der Vergrößerung Abbildung 25 B werden Risse in der Oberflächenschicht sichtbar, in denen Polymer mit blumenkohlartiger Morphologie sichtbar wird. Es wird in der weiteren Vergrößerung noch deutlicher, daß unter verschmolzenen Deckschicht ein Polymerprodukt mit einer anderen Struktur gebildet wurde. Vermutlich entstand zu Beginn der Polymerisation während der sehr hohen Anfangsaktivität die äußere verschmolzene Schicht, welche die Diffusion von Ethylen zu tieferliegenden Katalysatorzentren eingeschränkt hat.

Die Verwendung eines Katalysators **37**/MAO mit einer Beladung von 100 μmol [Zr] / g [Kat] hat sich als guter Kompromiß ergeben, ausreichend hohe Aktivität mit geringen Mengen an MAO zu erhalten. Die Menge an MAO bei einem Verhältnis [Al]:[Zr] = 1000 war hier in einer geeigneten Größenordnung und erlaubt eine leicht durchzuführende Variation der Mengenverhältnisse. Die Beladung liegt etwa drei- bis viermal höher als bei industriellen Katalysatoren. Die Variation der Katalysatorbeladung hat gezeigt, daß sehr hohe Beladungen nicht zu den höchsten Aktivitäten führt. In Abbildung 25 D ist ein Partikel abgebildet, daß mit dem 100 μmol [Zr] / g [Kat] Katalysator **37**/MAO erhalten wurde. Es ist deutlich zerklüfteter und scheint aus Polyethylen mit zwei verschiedenen Morphologien aufgebaut zu sein. In der Vergrößerung (Abbildung 25 E) erkennt man glatte Oberflächenstrukturen neben blumenkohlartigen Bereichen. Eine weitere Vergrößerung eines blumenkohlartigen Bereiches zeigt den Aufbau aus Sphärolithen mit einer Größe von etwa 1 μm , die durch Polymerfäden zusammengehalten werden. Die Struktur des Polymers erscheint sehr porös, was die

Diffusion von Monomer in die tiefergelegenen Schichten erlauben sollte. Da auch mit diesem Katalysator die höchsten Polymerisationsaktivitäten erzielt wurden, wurden die weiteren Optimierungsversuche mit einem Katalysator **37**/MAO durchgeführt, der eine Beladung von 100 μmol [Zr] / g [Kat] aufwies.

Die Schmelzpunkte und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Schmelzpunkte von etwa 134 und 139°C sowie die Molekulargewichte mit $M_w = 1.000.000$ liegen im Rahmen dessen, was mit unverbrückten Zirconocenkatalysatoren bei 40 bar und 70°C erwartet wird. Die Dispersitäten der erhaltenen Polymere mit relativ niedrigen Werten um 3 lassen den Schluß zu, daß hier nur eine polymerisationsaktive Zirconocen-Spezies vorliegt. Daraus kann gefolgert werden, daß unabhängig von der Höhe der Beladung während der Synthese von Katalysator **37** nur eine Zirconocen-Spezies gebildet wird; die Synthese verläuft ohne polymerisationsaktive Nebenprodukte.

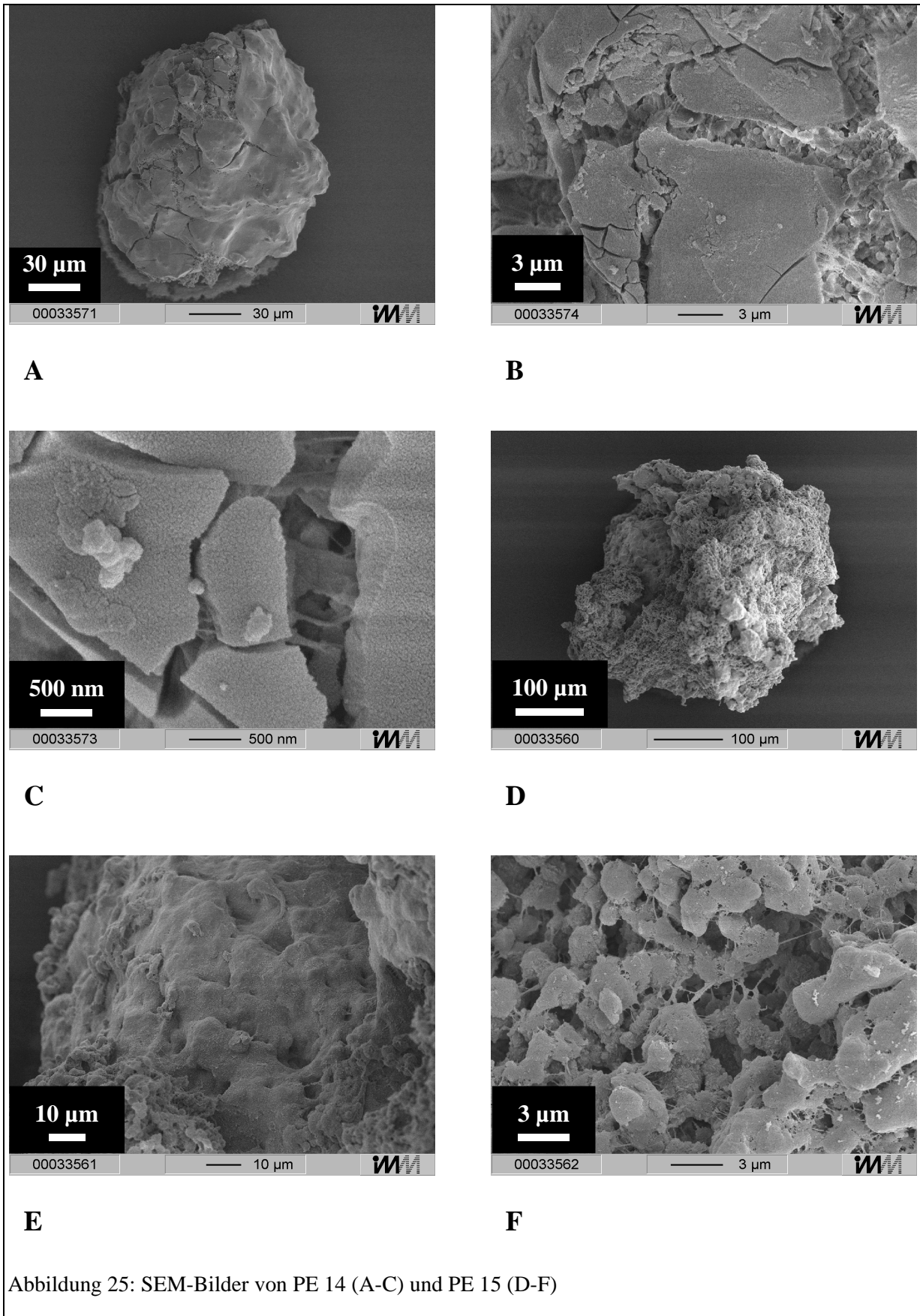


Abbildung 25: SEM-Bilder von PE 14 (A-C) und PE 15 (D-F)

2.3.3 Versuche zur Morphologiekontrolle

2.3.3.1 Variation von Reaktorgeometrie, Rührerdrehzahl und –form sowie mechanische und thermische Behandlung des Katalysators **37**

Im folgenden Abschnitt werden Polymerisationsversuche beschrieben, die durchgeführt wurden, um verschiedene Einflüsse auf die Aktivitäten der Katalysatoren sowie auf die Morphologie der gebildeten PE-Partikel zu untersuchen. Es wurde ein Katalysator **37**/MAO eingesetzt, der mit $100 \mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ beladen war und mit einem Verhältnis $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 2000$ aktiviert wurde. In dieser Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Rührerblätter (Ankerrührer 75x75mm, Blattrührer 50x12 mm⁵⁹) eingesetzt sowie unterschiedliche Rührerdrehzahlen eingestellt. In einigen Versuchen wurde ein Strömungsbrecher verwendet. Durch die Reaktorgeometrie und Drehzahl wird die Durchmischung, die entscheidend für die Sättigung der Reaktionslösung mit Ethylengas ist, geändert. Vermieden werden muß bspw. die Ausbildung einer sog. Trombe (Verdrängung des Reaktionsmedium durch die Rotation nach außen), da so nur eine geringe Durchmischung der Flüssig- und Gasphase stattfindet. Auch sollten die Kräfte durch die Turbulenzen die Katalysatormorphologie nicht beeinflussen. Weiterhin wurde der Katalysator thermisch behandelt, um eventuell eine höhere Vernetzung zu erreichen. Zusätzlich wurde der Katalysator während der MAO-Aktivierung mit Hexan versetzt, um ein Verkleben des Polystyrolträgers zu verhindern. Hexan, das während der Synthese von Katalysator **37** als Fällungsmittel verwendet wurde, sollte hier die Löslichkeit/Quelleigenschaft des Polymerharzes herabsetzen. In Tabelle 4 sind die Polymerisationsergebnisse sowie die eingestellten Reaktionsparameter der durchgeführten Versuche aufgelistet. In Tabelle 5 findet man die Charakterisierungen der erhaltenen Polyethylene. In den folgenden Kapiteln werden die Versuche im Detail beschrieben.

Tabelle 4: Versuche zur Morphologiekontrolle: Polymerisationsergebnisse*

	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Rührer	Rührgeschw. U / min**	Lösungsmittel in der Aktivierung	Sonst.
PE33	6000	Anker	300	Toluol	
PE34	7300	Anker	300	Toluol:Hexan 2:1	
PE35	7400	Anker	300	Toluol:Hexan 2:1	Kugel- mühle
PE36	7300	Blatt	800	Toluol:Hexan 2:1	
PE37	7700	Blatt	300	Toluol:Hexan 2:1	
PE39	5100	Blatt	800	Toluol:Hexan 2:1	

*Reaktionsbedingungen: Katalysator: 37/MAO, Beladung: 100 μmol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 2000, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,0 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

**Umdrehung pro Minute

Tabelle 5: Versuche zur Morphologiekontrolle: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

Versuch	T _m [°C]	M _w * [g / mol]	M _n * [g / mol]	D*
PE33	137,1	858000	309000	2,8
PE34	138,0	987000	380000	2,6
PE35	136,5	920000	345000	2,7
PE36	134,2	905000	343000	2,6
PE37	136,4	1090000	437000	2,5
PE39	135,8	1100000	460000	2,4

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

2.3.3.2 Aktivierung mit toluolischer MAO-Lösung, Ankerrührer, Drehzahl 300 U/min

Versuch PE33: Katalysator **37** wurde mit toluolischer MAO-Lösung in Toluol aktiviert. Dabei trat ein Problem auf: die Katalysatorpartikel verklebten zu größeren Partikeln zusammen. Bei der Überführung des aktivierten Katalysator als Suspension in den Reaktor mit einer Kanüle traten durch dieses Verkleben Verluste auf, da die größeren Verklumpungen sich nicht mit der Spritze aufsaugen ließen. Die Menge dieser Verluste wurde auf 10 – 20 % geschätzt, so daß

die eigentliche Aktivität wohl deutlich höher sein sollte. Die Polymerisation mit diesem Katalysator ergab eine Aktivität von 6000 Kg [PE] / mol [Zr] h. Die erhaltenen Partikel waren etwa 2-3 mm groß und relativ einheitlich. Scheinbar wurden die verklebten Partikel im Reaktor im Nichtlösungsmittel Isobutan wieder in die ursprünglichen, kleineren Partikel zerlegt.

2.3.3.3 Zusatz von Hexan zur Aktivierung

Versuch PE34: Es wurde versucht, das in Versuch PE33 beobachtete Verkleben des Katalysators **37** beim Aktivieren mit reiner toluolischer MAO-Lösung zu vermeiden. Daher wurde der Katalysator **37** zunächst in Hexan suspendiert und dann mit toluolischer MAO-Lösung versetzt. Das Verhältnis von toluolischer MAO-Lösung zu Hexan wurde zu 2:1 gewählt. Der Einsatz des Hexan zeigt während des Aktivierungsvorgangs einen Effekt auf die Morphologie der Katalysatorpartikel. Entgegen den vorherigen Versuchen mit reinem Toluol scheint Katalysator **37** in der Hexan/Toluol-Mischung nicht mehr so stark zu quellen und verklebt auch scheinbar weniger. Dies erweist sich bei der weiteren Handhabung als vorteilhaft: der aktivierte Katalysator **37**/MAO läßt sich komplett mit einer Spritze in die Schleuse überführen. Die nach der Polymerisation erhaltenen PE-Partikel weisen eine sehr ähnliche Morphologie auf wie der Vergleichsversuch PE33 ohne Hexan. Das Verkleben scheint nur in der Aktivierungslösung zu größeren Agglomeraten zu führen. Unter den unlöslichen Bedingungen des Isobutanmediums im Reaktor werden diese vom Rührer in die eigentlichen Partikel zerlegt. Da nahezu keine Verluste an aktiviertem Katalysator bei der Überführung in den Reaktor auftraten, liegt die hier erzielte Aktivität mit 7300 Kg [PE] / mol [Zr] h um etwa 20% höher als im vergleichbaren, ohne Hexan-Zusatz aktivierten Versuch PE33. Weil mit dem Zusatz von Hexan zur Aktivierungslösung die Handhabung und damit die Aktivität verbessert wurde, die Morphologie aber unbeeinflusst blieb, wurden im weiteren alle Aktivierungen mit Hexan-Zusatz durchgeführt.

2.3.3.4 Kugelmühle

Versuch PE35: Die Durchführung erfolgte analog zu Versuch PE34. Im Unterschied wurde hier versucht, die Katalysatorpartikel vor der Aktivierung in einer Kugelmühle zu verkleinern. Dazu wurde der Katalysator **37** in der Glovebox in den Kolben einer Kugelmühle überführt und anschließend unter Schutzgas 30 min in der Schwingvorrichtung bearbeitet. Dieser derart

präparierte Katalysator wurde mit MAO in Toluol/Hexan aktiviert. Die Polymerisation mit diesem Katalysator **37**/MAO ergab bei nahezu unveränderter Aktivität (7400 Kg [PE] / mol [Zr] h) Polyethylenpartikel, die eine sehr ähnliche Morphologie wie die vorherigen Versuche aufweisen. Lediglich bei der Größenverteilung der Partikel wird ein Unterschied offensichtlich: die Partikel sind nicht so einheitlich in ihrer Größe wie in den vorherigen Versuchen. Es werden neben einem Teil von Partikeln, die etwa 2-3 mm groß sind, auch eine größere Fraktion mit Größen um 0,5-1 mm gefunden. Erklärt werden kann dies mit einer nicht vollständigen Zerkleinerung der Partikel oder mit einer Verklebung von kleineren Partikel zu größeren in der Aktivierungslösung oder im Reaktor. Aufgrund der geringeren Einheitlichkeit der Produktpartikel und der aufwendigen Behandlung des Katalysators wird im weiteren nicht mehr versucht, die Morphologie mit einer Kugelmühle zu beeinflussen.

2.3.3.5 Kleinerer Rührer (Blattrührer) und Drehzahl 800 U/min

Versuch PE36: Mit diesem Versuch sollte der Einfluß der Reaktorgeometrie auf die Aktivität des Katalysators **37** und die Morphologie der Produktpartikel untersucht werden. Die Katalysatoraktivierung wurde wie in Versuch PE34 mit Hexan-Zusatz durchgeführt. Die Reaktorgeometrie sowie die Rührerdrehzahl sorgen für die Durchmischung der Reaktionslösung und für die Größe der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase im Reaktor, die bedeutend sind für die Lösungsgeschwindigkeit des Ethylens im Reaktionsmedium. In diesem Versuch wurde der Strömungsbrecher ausgebaut sowie ein kleinerer Rührer (Blattrührer) eingebaut. Gleichzeitig wurde die Rührgeschwindigkeit auf 800 U/min erhöht. Die Polymerisation lieferte bei ähnlicher Aktivität (7300 Kg [PE] / mol [Zr] h) PE-Partikel, die mit einer Größe von 1,5-2 mm signifikant kleiner und einheitlicher ausgefallen sind. Ein wichtiger Effekt dieser neuen Reaktorgeometrie war, daß hier keinerlei Wandbeläge (sog. „reactor-fouling“) erhalten wurden. Die Wandbeläge, die in vorherigen Versuchen erhalten wurden, waren zumeist auf kleinere Bereiche an den Rührerblättern, am Strömungsbrecher und an einer Stelle an der Reaktorwand kurz hinter dem Strömungsbrecher lokalisiert. Als Vermutung für das Ausbleiben der Wandbeläge bei dieser Reaktorgeometrie kann angenommen werden, daß der kleine Rührer ausreichend ist, um eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes zu erreichen, gleichzeitig aber die Strömung nicht zu

turbulent und kräftig ist und damit die Partikel zerstört, zusammenklebt oder an der Wand niederschlägt.

2.3.3.6 Kleinerer Rührer (Blattrührer) und Drehzahl 300 U/min

Versuch PE37: Dieser Versuch wurde im Reaktor mit gleicher Geometrie nur mit niedrigerer Rührerdrehzahl (300 U/min) als im vorangegangenen Versuch durchgeführt. Die Polymerisation mit diesem Katalysator **37** ergab mit nahezu gleicher Aktivität Polyethylenpartikel mit ähnlicher Morphologie. Wie schon bei PE36 beobachtet, weisen die Partikel einheitliche Größen von etwa 2 μm auf. Auf die Morphologie hat diese geänderte Drehzahl des Rührers also keinen Einfluß. Hier wurden ebenfalls keine Wandbeläge erhalten. Im weiteren werden die Polymerisationsversuche im Reaktor mit dem kleinen Rührer und höhere Drehzahl sowie ohne Strömungsbrecher durchgeführt.

2.3.3.7 Tempern zur Vernetzung

Versuch PE39: Als weitere Einflußgröße sollte untersucht werden, ob durch Tempern des Katalysators **37** der Vernetzungsgrad der Polymerketten durch Diels-Alder-Reaktion der freien Cyclopentadien-Gruppen erhöht werden kann. Dazu wurde der Katalysator vor der Aktivierung in Toluol suspendiert und vier Stunden bei 70°C temperiert. Toluol wurde im Vakuum abgezogen, der Katalysator **37** in Hexan resuspendiert und mit toluolischer MAO-Lösung versetzt. Die Polymerisation mit diesem thermisch behandelten Katalysator ergab Partikel mit einem Durchmesser von etwa 2 μm und eine den vorangegangenen Versuchen ähnliche Morphologie. Eine deutliche Änderung wurde bei der Aktivität beobachtet: die erzielte Aktivität war mit 5100 Kg [PE] / mol [Zr] h etwa 30% geringer als im vergleichbaren Versuch PE36. Vermutlich wurden durch die thermische Behandlung aktive Zentren des Katalysators zerstört oder weniger gut zugänglich. Das Tempern hat anscheinend keinen Einfluß auf die Partikelmorphologie. Da die Aktivität deutlich geringer war als in vergleichbaren Versuchen, wurde auf diese Art der Behandlung des Katalysators im weiteren verzichtet, da die Vernetzung, die während der Katalysatorsynthese eintritt, ausreichend ist, um eine gute Morphologie zu erhalten.

2.3.3.8 Zusammenfassung der Morphologieuntersuchungen

Es wurden verschiedene Einflüsse auf Partikelmorphologie untersucht. Als wichtige Einflußgröße konnte die Rührergeometrie festgestellt werden. Der Einsatz der Kugelmühle sowie die thermische Behandlung zur weiteren Vernetzung hatten keinen Einfluß auf die Partikelbildung. Die Handhabung des Katalysators konnte durch die zusätzliche Verwendung von Hexan zur Aktivierungslösung verbessert werden. Die Aktivität blieben in dieser Versuchsreihe von den mechanischen Einflüssen unbeeinflusst. Sowohl die verschiedenen Reaktorgeometrien und Rührerdrehzahlen als auch die thermische und mechanische Behandlung des Katalysators in dieser Versuchsreihe blieben ohne Auswirkung auf Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen. Die erzielten Molekulargewichte und Dispersitäten blieben in einem sehr engen Bereich zwischen $M_w = 860000$ und 1100000 g / mol bzw. $D = 2,4 - 2,8$. Ebenso wurden die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere nicht von den Versuchsbedingungen beeinflusst. In den weiteren Versuchen wird die Geometrie des Reaktors ohne Strömungsbrecher, der kleinere Rührer, die Rührergeschwindigkeit von 800 U/min und die Aktivierung unter Zusatz von Hexan übernommen.

2.3.4 Polymerisationsdauer

In dieser Versuchsreihe wurden Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Polymerisationsaktivität durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde zum einen die Polymerisationsdauer variiert und die Aktivität aus der gebildete Menge an Polyethylen über den gesamten Polymerisationszeitraum gemittelt. Zum anderen wurde mit einem Ethylendrucksteuergerät, dem „büchi-pressflow-meter“, der Druck während der Polymerisation konstant gehalten und die Menge Ethylengas, die nachdosiert wurde, als Funktion der Zeit aufgenommen. Dies war nur qualitativ möglich, da das Steuergerät für das Gas Wasserstoff und nicht für das unter diesen Bedingungen superkritische Ethylen geeicht war. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 6 und die Polymercharakterisierungen in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 6: Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer*

	Reaktionsdauer Min	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Produktivität g [PE] / g [Kat] h	Produktivität g [PE] / g [Kat]
PE22	10	5600	560	93
PE21	30	3500	350	170
PE17	60	3300	330	330
PE18	90	3300	330	500

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 μ mol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1500, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,0 ml TiBA, Ethyldruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

Tabelle 7: Reaktionsdauer: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

	Reaktionszeit [min]	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*	T_m [°C]	X_c^{**} [%]
PE22	10	1200000	370000	3,2	136,1	55
PE21	30	1250000	408000	3,1	135,1	49
PE17	60	1090000	346000	3,2	133,8	50
PE18	90	1100000	380000	2,9	138,3	51

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung, ** DSC

** X_c : Kristallinitätsgrad mit $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^*) \cdot 100$ und $\Delta H_m^* = 2282,84$ J/g, ΔH_m : normierte Schmelzenthalpie in der 2. Heizkurve (DSC)

Die Aktivität der Polymerisation mit Katalysator **37**/MAO nimmt von 5600 Kg [PE] / mol [Zr] h bei einer Polymerisationsdauer von 10 min auf 3300 Kg [PE] / mol [Zr] h bei 60 bzw. 90 min ab. Der Verlauf der Aktivität wird in Abbildung 26 graphisch verdeutlicht. Nach einer starken Anfangsaktivität nimmt die Polymerisationsaktivität mit der Reaktionsdauer ab. Nach etwa 30-60 min flacht die Kurve ab und bleibt über längere Zeit konstant. Die Ethylenaufnahme-Kurve in Abbildung 27 verdeutlicht dieses Polymerisationsverhalten.

Der starke Ethylenverbrauch zu Beginn lässt im Laufe der Polymerisation nach bis nach etwa 45 min die Polymerisationsaktivität einen konstanten Wert annehmen. Im Vergleich dazu wird bei Silica-geträgerten Katalysatoren ein Verlauf ein deutlich verschiedener Kurvenverlauf beobachtet, der mit dem Schalenmodell (Abbildung 4, Abschnitt 1.4) beschrieben wird.⁶⁰ Nach einer sehr starken Polymerisationsaktivität zu Beginn sinkt diese nach einigen Minuten auf einen sehr niedrigen Wert ab um nach weiteren Minuten wieder auf ein konstantes Niveau anzusteigen. Diese Phase mit geringer Aktivität wird als Induktionsperiode bezeichnet und damit erklärt, dass zunächst die leicht zugänglichen Katalysatorzentren Ethylen polymerisieren.

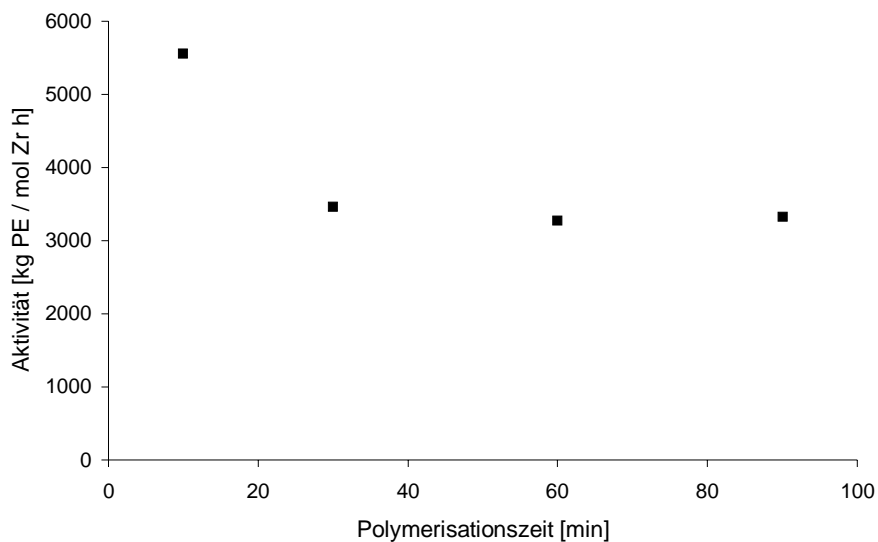


Abbildung 26: Aktivität in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Auf diese Anfangsphase folgt eine Phase, die durch die Diffusion von Ethylen durch die erste Polymerschicht hindurch zu tieferliegenden Katalysatorzentren gekennzeichnet ist. Während dieser Induktionsperiode wird Ethylen nur sehr langsam verbraucht, solange, bis das gebildete Polyethylen das Trägerpartikel fragmentiert.[27] Dadurch wird dann die Diffusionseinschränkung aufgehoben und die Polymerisation kann an neuen, besser zugänglichen Zentren stattfinden. Diese für Silica-geträgerte Katalysatoren übliche Induktionsperiode wird hier nicht beobachtet. Vermutlich bildet sich keine die Diffusion behindernde Oberflächenschicht, und durch die flexible Polystyrolmatrix des Trägers kann Ethylen recht frei zu tieferliegenden Zentren vordringen.

Eine weitere Erklärung kann auch die leicht mögliche Katalysatorfragmentierung liefern. Da der Katalysatorträger nur schwach und zudem noch reversibel vernetzt ist, sind die Kräfte, die zum Fragmentieren des Trägers benötigt werden, sicherlich deutlich geringer als bei den harten Silica-Trägern. Betrachtet man die Produktivität der Polymerisation, die nicht auf die Zeit normiert ist, sondern nur die effektiv produzierte Polyethylenmenge (g [PE]) pro

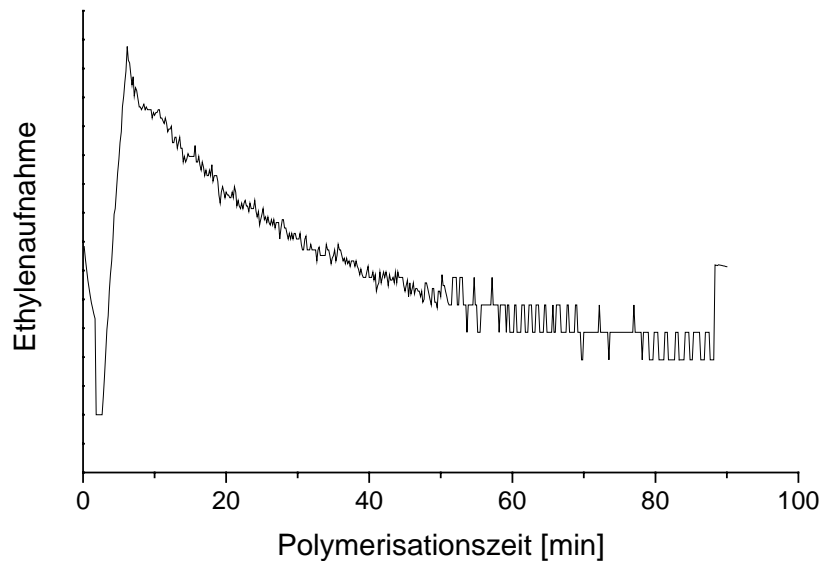


Abbildung 27: Ethylenverbrauch während der Polymerisation über 90 min

eingesetzter Katalysatormenge (g [Kat]), so ergibt sich ein fast linearer Kurvenverlauf (Abbildung 28). Der Katalysator produziert also recht konstant Polyethylen. Für die Durchführung der Polymerisation muß also ein geeigneter Kompromiß aus Reaktionszeit, Aktivität und Produktivität (g [PE] / g Kat) gefunden werden. Lange Polymerisationszeiten bringen eine große Ausbeute an PE, aber gleichzeitig auch geringere Aktivitäten, während kurze Reaktionszeiten kleinere Mengen an Produkt bei gleichzeitig hohen Aktivitätswerten liefern. Wirtschaftlich betrachtet bedeutet dies, daß die beiden wichtigen Faktoren Katalysatoreffektivität und Anlagenauslastung gegeneinander abgewogen werden müssen.

Die Polymereigenschaften wurden von der Reaktionszeit nicht beeinflusst (

Tabelle 7). Es wurden die Schmelzpunkte der Polyethylenproben mittels DSC bestimmt: es wurden Werte zwischen 133°C und 138°C bestimmt. Aus den Schmelzenthalpien der 2. Heizkurven in der DSC können die Kristallinitätsgrade X_c der Polyethylene bestimmt

werden.⁶¹ Bei dieser Methode wird die Schmelzenthalpie der Probe (ΔH_m) mit der bekannten Schmelzenthalpie eines einkristallinen Polyethylen ($\Delta H_m^\circ = 2282,84 \text{ J/g}$) verglichen. Nachfolgende Gleichung liefert dann den Kristallinitätsgrad: $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \cdot 100$. In dieser Versuchsreihe wurden Polyethylen mit Kristallinitätsgraden um 51 % erhalten, ohne daß ein Einfluß der Reaktionszeit erkennbar ist.

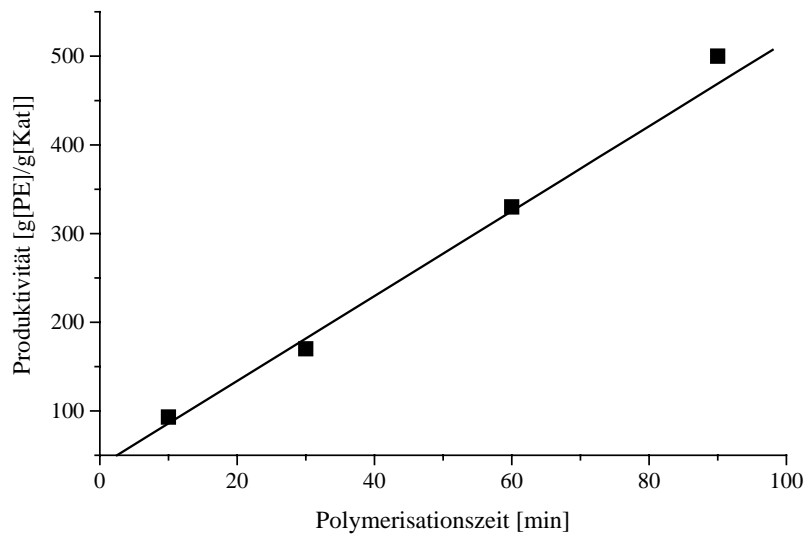


Abbildung 28: Produktivität g [PE] / g [Kat] gegen die Reaktionszeit

2.3.5 Untersuchung des Einflusses der MAO-Menge auf die Polymerisation

Die Aktivität von Zirconocenkatalysatoren ist sehr stark von der Art und Menge der eingesetzten Cokatalysatoren abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Coaktivator ausschließlich Methylaluminoxan (MAO) verwendet. MAO wird aus Trimethylaluminium durch partielle Hydrolyse gewonnen und stellt ein komplexes Gemisch aus verschiedenen polymeren und cyclischen Spezies dar, die untereinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Abbildung 29 zeigt die polymere Grundstruktur von MAO, die alternierend aus Sauerstoff und Methylaluminium-Einheiten besteht sowie cyclischen Strukturen. Eine dieser Käfig-artigen Strukturen (Abbildung 29) wird als wahrscheinliche Konstitution der polymerisationsaktiven Spezies angesehen⁶².

Als Kenngröße für die Menge des Coaktivators wird das Verhältnis von Aluminium zu Zirconocen angegeben. Wie in der Literatur üblich, wird nur das Aluminium aus dem MAO

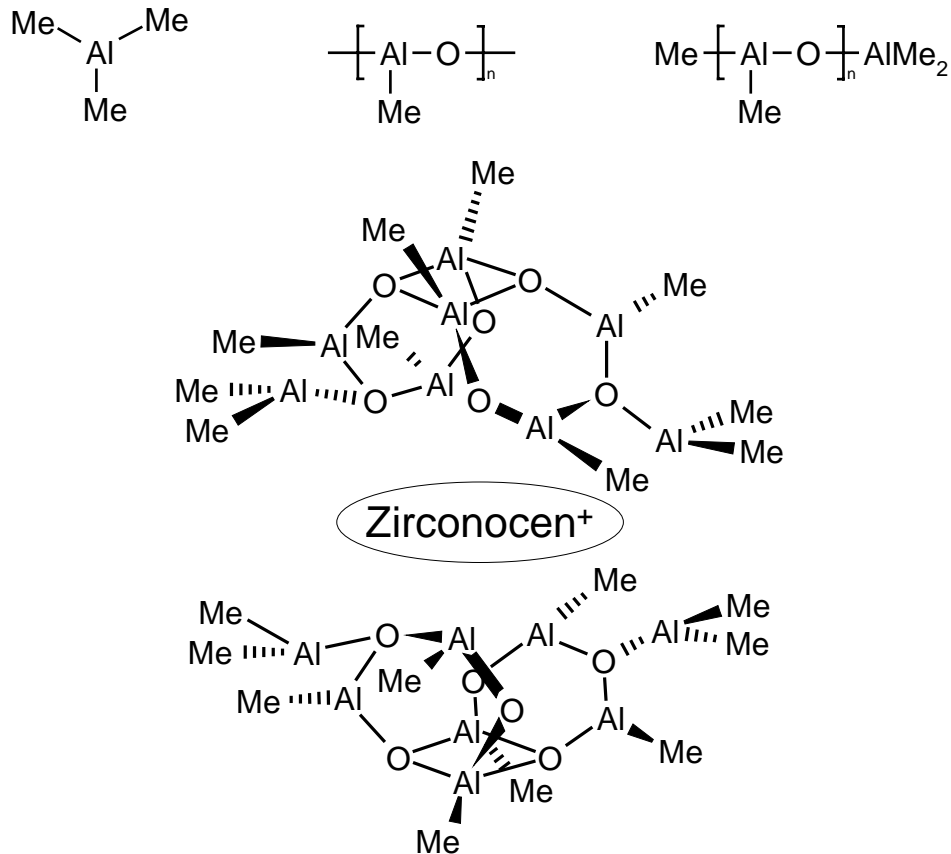


Abbildung 29: Strukturen von MAO

zu Berechnung des [Al]:[Zr]-Verhältnis angerechnet. Es wird zwar über das „Putzalkyl“, das zum Entfernen von Verunreinigungen eingesetzt wird, weiteres Aluminiumalkyl (z.B. TiBA) in den Reaktor eingebracht, jedoch hat dieses einen geringeren Einfluß auf die Aktivität und wird zudem auch in dieser Versuchsreihe konstant gehalten.

Tabelle 8: MAO-Menge: Polymerisationsergebnisse*

Versuch	[Al]:[Zr]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Produktivität g [PE] / g [Kat] h
PE20	300	500	50
PE16	500	1450	150
PE24	800	3300	330
PE26	1000	4100	410
PE25 k	1500	5300	530
PE27	2000	6700	670

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 μmol [Zr] / g [Kat], Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

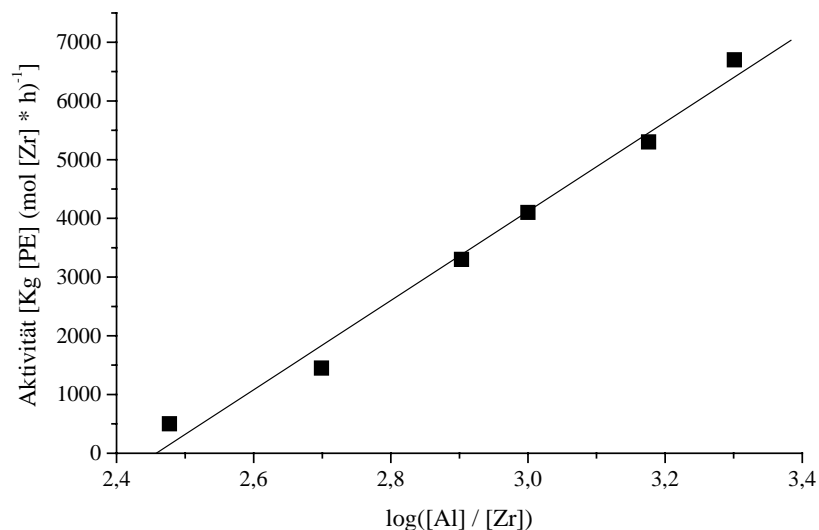


Abbildung 30: Abhängigkeit der Aktivität von dem Logarithmus des eingesetzten [Al] / [Zr]-Verhältnisses

In dieser Versuchsreihe wurde das Verhältnis [Al]:[Zr] im Bereich von 300 bis 2000 variiert (Tabelle 8). Abbildung 30 stellt den Verlauf der Aktivität gegenüber den im jeweiligen Versuch eingestellten [Al]:[Zr]-Verhältnissen dar. Die erzielten Aktivitäten stiegen mit dem logarithmierten Aktivierungsverhältnis [Al]:[Zr] mit einem nahezu linearen Verhalten von etwa 500 Kg [PE] / mol [Zr] h bis auf etwa 6700 Kg [PE] / mol [Zr] h an. Die Gerade

schneidet die Ordinate bei etwa einem Verhältnis $[Al]:[Zr] = 200$. Dies bedeutet, daß eine Mindestmenge an MAO, die einem Verhältnis $[Al]:[Zr] = 200$ entspricht, vorliegen muß, um eine Polymerisationsaktivität zu erzielen. Diese Mindestmenge an MAO ist erforderlich, um den aktive Komplex (Abbildung 29) zu bilden.

Normiert man die Aktivität auf das Aktivierungsverhältnis, teilt man also die erzielte Aktivität durch das Aktivierungsverhältnis (Aktivität / $[Al]:[Zr]$), erhält man einen Graphen (Abbildung 31), der Auskunft über die Effizienz der Aktivierung mit MAO gibt. Die graphische Darstellung ergibt ein Effizienzmaximum bei einem $[Al]:[Zr]$ -Verhältnis von etwa

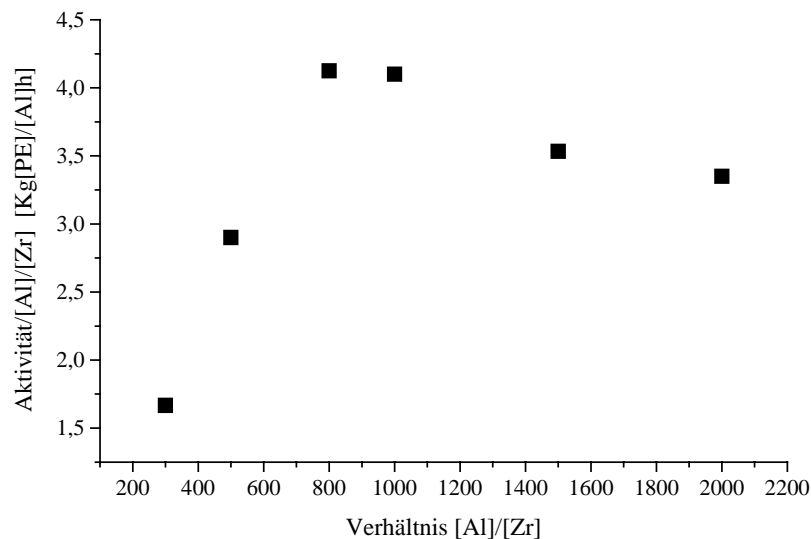


Abbildung 31: Polymerisationsaktivität von **37**/MAO bezogen auf die MAO-Menge

800-1000. Es kann zwar mit einer weiteren Steigerung der MAO-Menge eine höhere Aktivität erhalten werden (Abbildung 30), gleichzeitig nimmt aber die Effizienz ab. Weiterhin werden durch sehr große MAO-Mengen Probleme aufgeworfen. Faktoren wie die Schleusengröße, die Kosten einer großen MAO-Menge, Sicherheitsaspekte bei der Verwendung großer Mengen von pyrophoren Reagenzien sowie die erhebliche Verunreinigung des Produktes mit Aluminiumverbindungen begrenzen die Verwendung des MAO. In den nachfolgenden Optimierungsversuchen werden je nach Katalysatormenge und Zr-Beladung $[Al]:[Zr]$ -Verhältnisse von 500 bis 2000 gewählt, da hier ein guter Kompromiß aus Aktivität und Menge MAO vorliegt.

Die Molekulargewichte der in dieser Versuchsreihe erhaltenen Polyethylene sind in Tabelle 9 angegeben. Die Molekulargewichte M_w liegen zwischen 920000 und 1030000 g/mol, und die Polydispersitäten sind mit Werten zwischen $D = 2,3$ und $3,0$ in einem Bereich, der für geträgerte Zirconocene als sehr gut bezeichnet werden kann. Neben den Molekulargewichten werden auch [MAO]-unabhängige Schmelzpunkte mit Werten zwischen 135 und 138 °C erhalten. Für die Kristallinitätsgrade wurden ebenfalls MAO-unabhängige Werte um 55 % berechnet.

Tabelle 9: MAO Menge: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

Versuch	[Al]:[Zr]	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*	T_m [°C]	X_c^{**} [%]
PE20	300	920000	340000	2,7	134,9	52
PE16	500	970000	370000	2,7	135,2	54
PE24	800	920000	330000	2,8	136,6	54
PE26	1000	1030000	340000	3,0	135,6	53
PE25	1500	960000	360000	2,7	137,8	57
PE27	2000	1020000	450000	2,3	136,7	56

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135 °C, Polystyroleichung

** X_c : Kristallinitätsgrad mit $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^*) * 100$ und $\Delta H_m^* = 2282,84$ J/g, ΔH_m : normierte Schmelzenthalpie in der 2. Heizkurve (DSC)

Die Polymerisationsaktivität von Katalysatorsystem **37**/MAO ist in starken Maße von der Menge der zugesetzten MAO bzw. von dem Verhältnis [Al]:[Zr] abhängig. Die Erhöhung der des [Al]:[Zr] bewirkt eine stetig Zunahme der Aktivität. Jedoch ab einem Verhältnis [Al]:[Zr] von ungefähr 1000 nimmt die Steigerungsrate ab, und gleichzeitig sinkt auch die Effektivität des eingesetzten MAO. Auf die Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen sowie das Schmelzverhalten hatte die Menge des eingesetzten MAO keinen Einfluß.

2.3.6 Dauer der Aktivierung

In dieser Versuchsreihe sollte überprüft werden, ob die Polymerisationsaktivität durch die Kontaktzeit des Zirconocen-haltigen Trägerpolymers **37** mit dem MAO beeinflusst wird. Zum einen benötigt die Überführung des Zirconocendichlorids in die aktive kationische Spezies

durch das MAO eine gewisse Zeit. Zum anderen könnte hier aber ein zweiter Effekt auftreten, der die Aktivität herabsetzen kann. Da das MAO auch als Base agieren kann, können polymergebundene Cyclopentadien-Gruppen, die nicht in einer Diels-Alder-Reaktion abreagiert sind, deprotoniert werden. Auf diese Weise können nucleophile Anionen erzeugt werden, welche die aktiven kationischen Zirconocen-Zentren blockieren.

Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten sollte zeigen, wie lang die Bildung der aktiven Spezies dauert und ob Cyclopentadienid-Gruppen die Polymerisation beeinflussen. Verwendet wurde ein Katalysator mit einer Beladung von 100 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ und einem Aktivierungsverhältnis $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 500$. Die Katalysatoren wurden für 2, 15, 30, 60 und 120 Minuten mit der MAO-Lösung in Kontakt gebracht und als Suspension über die Druckschleuse in den Reaktor eingeschossen. Die nach 30 Minuten Polymerisationszeit erhaltenen Aktivitäten sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit*

	Aktivierungszeit [min]	Aktivität [Kg [PE] / mol [Zr] h]	M_w^{**} [g / mol]	D^{**}
PE4t-2	2	710	1210000	2,6
PE4t-15	15	7000	1030000	2,5
PE4t-30	30	10700	1003000	2,5
PE4t-60	60	10700	1060000	2,6
PE3t	120	10500	1070000	2,8

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$, $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 500$, Reaktionszeit: 30 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

**GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

Nach nur zwei Minuten Kontaktzeit von Katalysator **37** mit MAO wird eine Polymerisationsaktivität von 710 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Die Verlängerung der Kontaktzeiten auf 15 min und mehr bewirkt eine Steigerung der Aktivitäten, die mit Werten zwischen 7000 und 11100 Kg [PE] / mol [Zr] h um etwa ein Größenordnung höher liegen. Abbildung 32 verdeutlicht diesen Trend. Das Ausdehnen der Aktivierungszeit von 2 min auf 15 min hat ein Verzehnfachen der Polymerisationsaktivität zur Folge. Nach 30 min wird eine weiterer Zuwachs der Aktivität beobachtet. Die weitere Verlängerung der Kontaktzeit brachte

jedoch keine Erhöhung der Polymerisationsaktivität. Folglich ist die Bildung der aktiven Spezies nach 30 min abgeschlossen. Weiterhin kann aus der gleichbleibenden Polymerisationsaktivität bei längeren Kontaktdauer darauf geschlossen werden, daß entweder nur sehr wenig Cyclopentadienid durch das MAO gebildet wird oder diese Anionen nicht mit den Zirconocen-Kationen reagieren und diese deaktivieren. Dies kann sowohl durch die eingeschränkte Mobilität der funktionellen Gruppen als auch auf Abschirmungseffekte durch das MAO hervorgerufen werden. Die Molekulargewichte spiegeln einen ähnlichen Trend wie die Aktivitäten wieder (vergl. Tabelle 10). Die sehr geringe Aktivität bei zwei Minuten Aktivierung äußert sich hier in einem höheren Molekulargewicht. Es wird eine mittlere Molmasse von 1210000 g/mol erreicht. Die Katalysatoren, die 15 – 120 Minuten aktiviert wurden, polymerisierten Ethylen mit gleichen Molekulargewichten $M_w \sim 1000000$ g/mol.

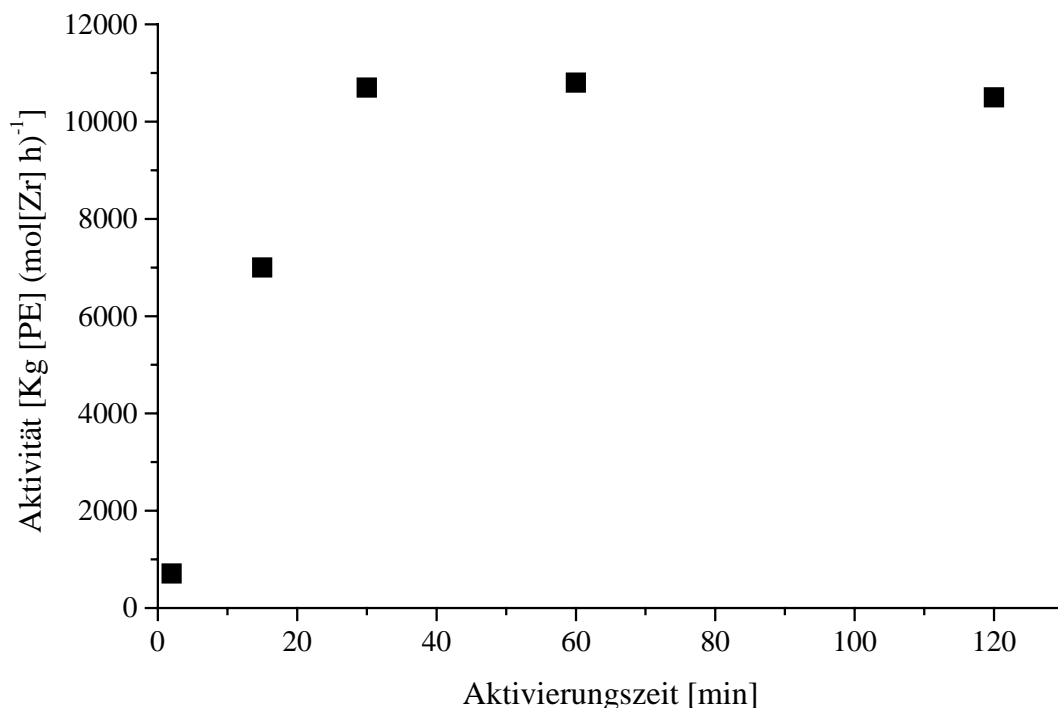


Abbildung 32 Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit

Vermutlich sorgt beim Versuch mit der 2-minütigen Aktivierung die insgesamt geringere Aktivität für eine lokal niedrigere Temperatur, während die länger aktivierten Katalysatoren mit deutlich höherer Aktivitäten am aktiven Zentrum höhere Temperaturen aufweisen sollten.

Daher bekommt eine thermisch induzierte Abbruchreaktion eine etwas höhere Wahrscheinlichkeit und die Katalysatoren liefern Polymere mit niedrigeren Molmassen.

Eine weitere Erklärung kann im Rückgang von bimolekularen Abbruchreaktionen gesucht werden.⁶³⁶⁴ Bimolekularen Abbruchreaktionen zwischen zwei aktiven Zirconocen-Zentren sind von der Konzentration der Spezies abhängig und führen bei höherer Zirconocen-Konzentration zu niedermolekularem Polyethylen. Voraussetzung für eine derartige Abbruchreaktionen ist aber, daß die Katalysatoren auf der Polymeroberfläche trotz der kovalenten Fixierung eine gewisse Mobilität aufweisen. Der hier beobachtete Rückgang der Molekulargewichte mit steigender Anzahl der aktiven Zentren könnte daher auch als Indiz für eine gewisse Mobilität der Zirconocen-Spezies angesehen werden. Beide Erklärungen sind plausibel, doch die lokale Temperatur scheint die wichtigere Einflußgröße zu sein. Bei den weiteren Polymerisationsversuchen wurden die Katalysatoren jeweils für 30 min mit MAO aktiviert.

2.3.7 Syntheseverbesserung: THF als Lösungsmittel

Bei der Wahl des Lösungsmittel für die Synthese von Katalysator **37** wurde zunächst THF vermieden, da es als Katalysatorgift gilt. Bislang wurden daher die letzten Syntheseschritte (entsprechend Abbildung 33) in Toluol durchgeführt. Diese Darstellung des Katalysators **37**/MAO in Toluol ergab zwar ein Katalysatorsystem mit einer guten Morphologiekontrolle sowie guten Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen. Nachteilig erwies sich aber aufgrund der geringen Löslichkeit des Halbsandwiches CpZrCl_3 und des lithiierten Polymers **35** die geringe Ansatzgröße der Katalysatordarstellung. Aufgrund dieser Einschränkung lag die im Labormaßstab gut zu handhabende Ansatzgröße bei etwa 2 g Zirconocenpolymer **37**. Versuche mit konzentrierteren Polymerlösungen in Toluol hatten ein Ausfallen von metalliertem Polymer **35** bzw. eine sehr starke Vergelung des Ansatzes zur Folge, was zu einer schlechten Durchmischung der Reaktionslösung und damit offensichtlich zu einer inhomogenen Verteilung der Zirconocene im Produkt **37** führt.

Als Verbesserungsschritt in der Synthese sowie in der Handhabung der Katalysatoren soll THF als Lösungsmittel eingesetzt werden (Abbildung 33). Da sowohl der Halbsandwich als auch die metallierten Polymere **35** und **36** in THF besser löslich sind, konnte bei der Synthese des Katalysators **37** die Menge an notwendigem Lösungsmittel und, noch viel wichtiger, die Menge an Fällungsmittel reduziert werden. Mit THF konnte die Polymerkonzentration von 1% in toluolischer Lösung auf etwa 2% in THF-Lösung gesteigert werden. Gleichzeitig

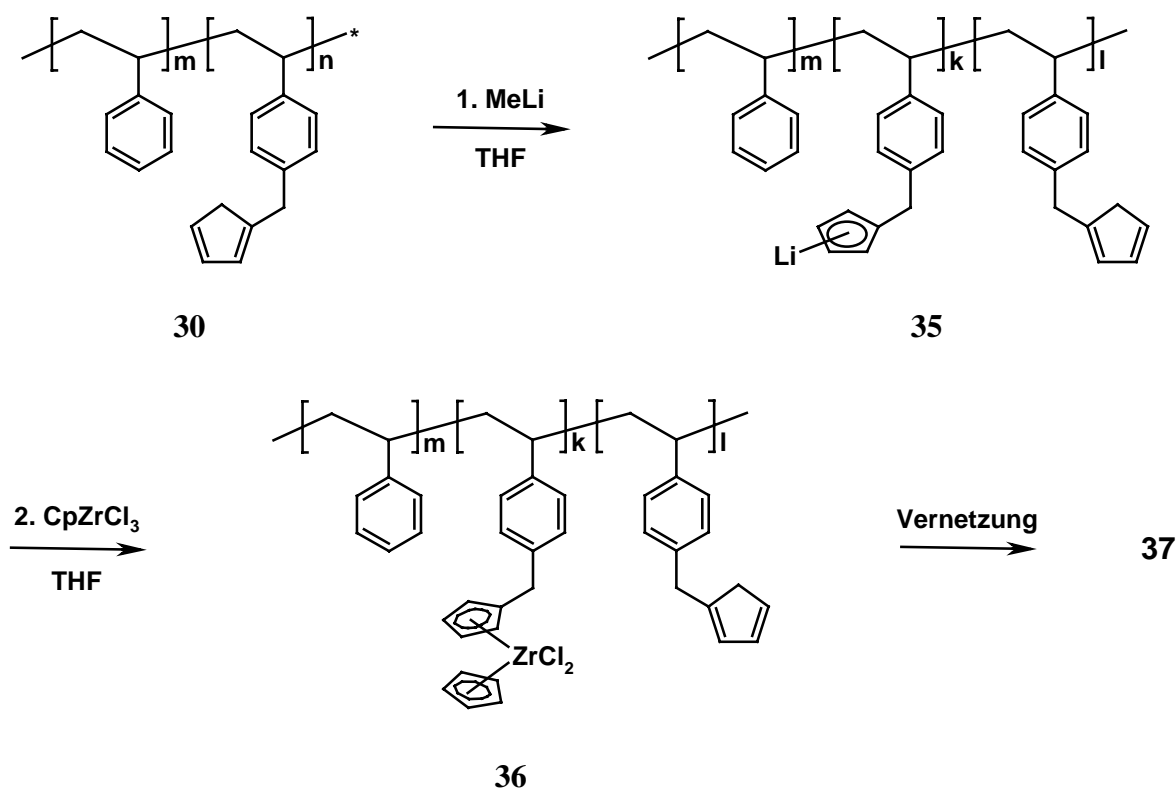


Abbildung 33: Darstellung von Katalysator **37** mit THF als Lösungsmittel

konnte auch eine konzentriertere CpZrCl_3 -Lösung in THF hergestellt. Mit diesen Änderungen der Lösungsmittelmengen konnte die Ansatzgröße auf etwa 5 g Katalysator **37** erweitert werden. Dieser in THF synthetisierte Katalysator wurde nach verschiedenen Trocknungszeiten in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt, um die Frage zu klären, ob THF als Katalysatorgift wirkt und ob es vollständig aus dem Produkt entfernt werden kann. Diese Resultate werden mit Versuche mit ähnlichen Katalysatoren durchgeführt, die in Toluol dargestellt wurden, verglichen.

Tabelle 11: Polymerisationsergebnisse: Vergleich von THF und Toluol als Lösungsmittel*

	Lösungsmittel	Trocknungszeit [h]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Produktivität g [PE] / g [Kat] h
PE30	THF	12	2600	260
PE31	THF	24	6700	670
PE32	THF	48	9300	930
PE32	THF	72	9700	970
PE27-T24	Toluol	24	6700	670
PE27-T48	Toluol	48	6600	660

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 μmol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 2000, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

Die Polymerisationen wurden bei 40 bar Ethylendruck und einer Reaktionstemperatur von 70°C in 400 ml Isobutan durchgeführt. Die beiden Katalysatoren wiesen jeweils eine Beladung von 100 μmol [Zr] / g [Kat] auf und wurden mit MAO in einem [Al]:[Zr]-Verhältnis von 2000 aktiviert. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die graphische Darstellung in Abbildung 34 der Polymerisationsaktivitäten verdeutlicht das Polymerisationsverhalten in Bezug auf die eingesetzten Lösungsmittel bzw. Trockenzeiten.

Der in THF synthetisierte Katalysator **37**/MAO zeigt abhängig von unterschiedlichen Trockenzeiten deutliche Änderungen in der Polymerisationsaktivität. Katalysator **37**/MAO polymerisiert Ethylen nach einer Trockenzeit von 12 Stunden mit einer Aktivität von 2600 Kg [PE] / mol [Zr] h. Diese wird bei Verlängerung der Trockenzeiten des Katalysators auf 48 Stunden um nahezu das vierfache gesteigert, es wird eine Aktivität von 9300 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Die weitere Verlängerung der Trockenzeit hatte nur noch geringe Zunahme der Aktivität auf 9700 Kg [PE] / mol [Zr] h zur Folge. Anscheinend konnte das THF nahezu komplett aus dem Katalysator entfernt werden.

Während der in THF synthetisierte Katalysator eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität von der Trockenzeit zeigt, wird bei dem Toluol-Pendanten ein unabhängiges Verhalten beobachtet. Es werden nach 24 und 48 Stunden im Vakuum gleiche Aktivitäten (6600 Kg [PE] / mol [Zr] h) erhalten. Diese waren um etwa ein Drittel kleiner als die maximale Aktivität des THF-Katalysator. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß das THF in der Polymerisation als Katalysatorgift wirkt und entfernt werden muß, während das Toluol

scheinbar keinen störenden Einfluß hat. Vermutlich koordiniert das THF am aktiven Zentrum

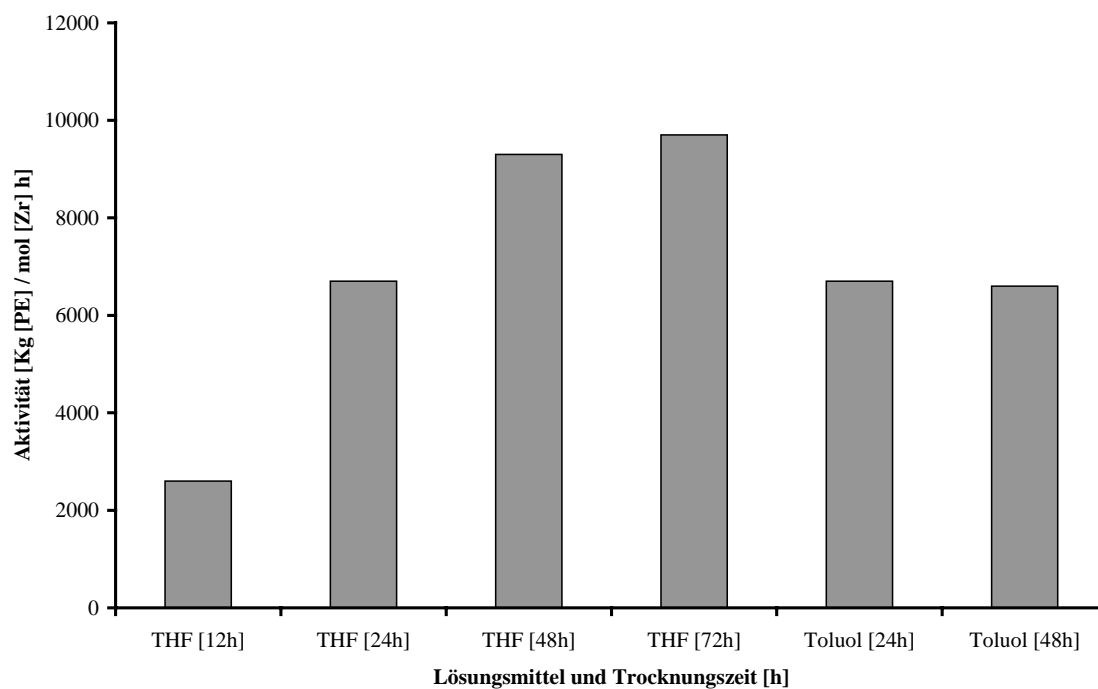


Abbildung 34: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Katalysator **37**/MAO in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in der Synthese sowie der Trocknungszeit

und vermindert so die Katalysatoraktivität.

Tabelle 12: THF und Toluol als Lösungsmittel: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

	Syntheselösungs- mittel	Trocknungszeit [h]	M_w^* [g/mol]	M_n^* [g/mol]	D^*	T_m [°C]
PE30	THF	12	378000	29000	13,3	136,5
PE31	THF	24	371000	38000	9,7	135,9
PE32	THF	48	402000	64000	6,7	136,8
PE32	THF	72	650000	205000	3,2	136,4
PE27	Toluol	24	1020000	446000	2,3	136,7
PE27b	Toluol	48	1030000	438000	2,4	137,0

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

Während in dieser Versuchsreihe bei den Schmelzpunkten mit Werten um 136°C (Tabelle 12) keinerlei Abhängigkeiten festgestellt werden, wird ein deutlicher THF-abhängiger Trend bei

den Molekulargewichten und den Polydispersitäten der gebildeten Polyethylenprodukte beobachtet (Tabelle 12). Mit längerer Trocknungszeit und gleichbedeutend, abnehmendem THF-Gehalt, steigen die Molekulargewicht von 400000 auf 650000 g / mol an. Es wird allerdings nicht das höhere Molekulargewicht $M_w = 1000000$ g / mol der Polyethylene erreicht, das mit dem unter vergleichbaren Bedingungen synthetisierten Toluol-Katalysator **37**/MAO unter gleichen Reaktionsbedingungen erhalten wurde. Weiterhin zeigten die Ansätze mit dem in THF synthetisierten Katalysator eine stark verbreiterte Polydispersität, die auf verschiedene aktive Spezies oder Übertragungsreaktionen hinweist. Aufgrund der sehr hohen Polydispersitätswerte der mit dem THF-haltigen Katalysator (Trocknungszeit 12 – 48 h) erzielten Polyethylene, für die Polydispersitäten zwischen $D = 13$ und 6 erhalten wurden, muß von einer Polymerisation mit verschiedenen aktiven Reaktionszentren sowie unterschiedlichen Wachstums- und Abbruchmechanismen ausgegangen werden. Wird dagegen der Katalysator nahezu komplett vom THF befreit (Trocknungszeit = 72 Stunden), werden Polymere mit engeren Molekulargewichtsverteilungen $D \sim 3$ erhalten. Der in Toluol synthetisierte Katalysator **37** polymerisierte Ethylen mit einer vom „Trocknungsgrad“ unabhängige Polydispersität mit Werten von $D \approx 2,3$, die beinahe der Statistik nach Schulz-Flory folgen. Vermutlich führt die bessere Löslichkeit der metallorganischen Reagenzien und Polymere sowie die bessere Mobilität der Polymere in Lösung während der Katalysatorsynthese zu einer besseren Verteilung der Zirconocenspezies im Katalysatorharz. Abschließend kann zusammengefaßt werden, daß der Einsatz von THF, welcher die Synthese stark vereinfacht hat, eine sorgfältige Trocknung der Katalysatoren von mehr als 72 Stunden im Hochvakuum erforderlich macht. Aufgrund der vorteilhaften Synthese wurden im weiteren Katalysator **37** ausschließlich in THF synthetisiert.

2.3.8 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polymerisation

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polymerisation mit Katalysator **37**/MAO wurde in Isobutan in einem 1l-Stahlautoklaven bei 40 bar Ethylengasdruck im Temperaturbereich von 30 bis 70 °C durchgeführt. Es wurde ein Katalysator verwendet, der eine Beladung von 200 μmol [Zr] / g [Kat] aufwies und mit MAO in einem Verhältnis von $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1000$ aktiviert wurde. Die Polymerisationsaktivitäten in Abhängigkeit von der

Polymerisationstemperatur sind in Tabelle 13, die Eigenschaften der erhaltenen Polyethylene in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 13: Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur*

Versuch	Polymerisationstemperatur [°C]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Produktivität g [PE] / g [Kat] h
Pe6t	70	6800	1400
Pe10-60t	60	4700	930
Pe11t	50	3500	690
Pe10-40t	40	1300	260
Pe10t	30	690	140

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 200 μ mol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1000, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar

Die Polymerisationsaktivität von Katalysator **37**/MAO steigt von 690 kg [PE] / mol [Zr] bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C auf 6800 kg [PE] / mol [Zr] h bei 70°C an. Das Ansteigen der Aktivität ist auf die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zurückzuführen, die bei Zirconocen-katalysierten Reaktionen häufig einem Arrheniusverhalten folgt.⁶⁵⁻⁶⁷ Entsprechend der in Abschnitt 2.2.5 für die Diels-Alder-Reaktion von Benzylcyclopentadien ausführlicher dargelegten Auswertung nach Arrhenius wird die Aktivierungsenergie der Polymerisation mit Katalysator **37** bestimmt. Im Unterschied zur Vorgehensweise in Abschnitt 2.2.5 wird nicht über NMR-Spektrometrie die Konzentrationsabnahme des Eduktes ermittelt, sondern es wird die Reaktionsgeschwindigkeit über die Menge des gebildeten Produktes pro mol Zirconium und Zeit (90 min) bestimmt (kg [PE] / mol [Zr] h).

Die Abbildung 35 zeigt das Arrhenius-Diagramm für die Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysatorsystem **37**/MAO. Im hier untersuchten Bereich von 30°C bis 70°C ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der logarithmischen Aktivität und der reziproken Polymerisationstemperatur. Für die Polymerisation von Ethylen wird aus der Steigung der Geraden eine Aktivierungsenergie von $E_a = 51 \pm 6$ kJ/mol bestimmt.

Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie für Literatur-beschriebene Silica-geträgerte Zirconocenkatalysatoren. Als Beispiel sei hier das heterogene Katalysatorsystem

iPr[FluCp]ZrCl₂/MAO/SiO₂ genannt, für das ein Wert von $E_a = 50 \pm 10$ KJ/mol beschrieben wurde.⁶⁷

Die GPC-Kurven der erhaltenen Polymere sind in Abbildung 36 abgebildet. Die Kurven zeigen sehr ähnliche Verläufe. Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt zu einer stetigen Verringerung der Molekulargewichte. Dieser Trend wird in Abbildung 37 verdeutlicht. Im untersuchten Temperaturbereich (30°C – 70°C) nehmen die Molekulargewichte M_w linear mit der Polymerisationstemperatur ab. Dieses Verhalten ist auf eine Zunahme der Kettenabbruchgeschwindigkeit mit der Temperatur zurückzuführen.

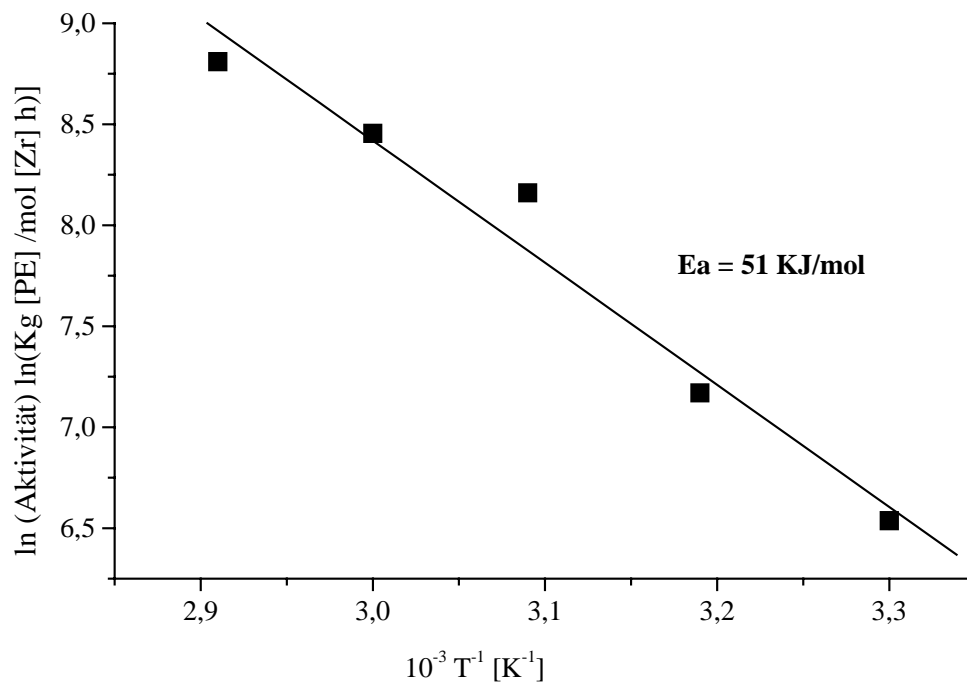


Abbildung 35: Arrhenius-Diagramm für die Polymerisation von Ethylen

Die Schmelzpunkte mit Werten um 136°C sind typisch für lineares Polyethylen (HDPE). Es werden Werte für den Kristallinitätsgrad von 42% bei der Polymerisationstemperatur 30°C und 49% bei 50°C erhalten. Bei 70°C wird ein Wert von 59% erhalten, der mit Literaturwerten in Einklang steht. Soga et al. ermittelten bei 70°C einen ebensolchen Kristallinitätsgrad.⁶⁸

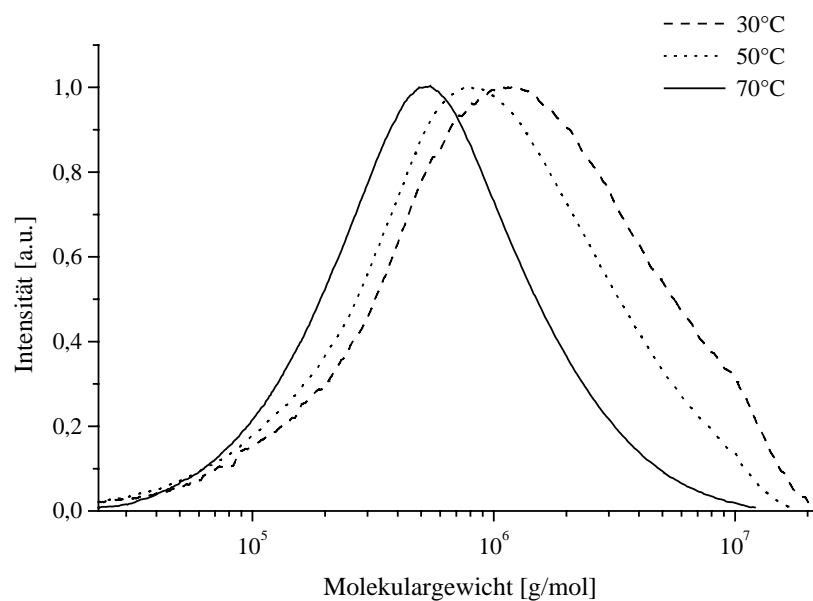


Abbildung 36: GPC-Kurven der erhaltenen Polyethylene

Tabelle 14: Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene

Versuch	Polymerisations- temperatur [°C]	M_w^* [g/mol]	M_n^* [g/mol]	D^*	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c %
PE6t	70	650000	140000	4,5	136,8	165,8	59
Pe10-60t	60	1040000	390000	2,7	136,8	145,2	51
PE11t	50	1600000	400000	4,1	136,5	138,6	49
Pe10-40t	40	1900000	470000	4,0	136,1	124,3	44
PE10t	30	2300000	510000	4,5	135,7	118,3	42

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung

Obwohl hier nur lineares Polyethylen mit annähernd gleichen Schmelzpunkten gebildet wurde, unterscheiden sich die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erhaltenen Produkte deutlich in ihrem Kristallinitätsgrad. Der Kristallinitätsgrad der erhaltenen Polymere steigen mit der Zunahme der Polymerisationstemperatur an. Dies steht im Gegensatz zu der

Beobachtung von Soga et al., die eine Abnahme des Kristallinitätsgrades mit der Polymerisationstemperatur beobachten.⁶⁸

Im dort beschriebenen Temperaturbereich mit Temperaturen zwischen 40 und 150°, also im Bereich bis zum Schmelzpunkt und sogar darüber, wird die Kristallinität durch die Konzentration der Kettenenden bestimmt. Die Konzentration der Kettenenden steigt mit der Polymerisationstemperatur an, da Polyethylene mit niedrigerem Molekulargewicht gebildet wird. Dies bedingt eine höhere Zahl von Kettenenden, was laut Soga zu einer größeren Anzahl von Störstellen in den Polyethylenkristalliten und damit zu geringeren Kristallinitätsgraden führt.

Dieser Trend spiegelte sich in dem hier untersuchten Temperaturbereich nicht wider. Mit steigendem Molekulargewicht nahm der Kristallinitätsgrad hier ab. Vermutlich ist eine höhere Mobilität der Polymerketten für den höheren Kristallinitätsgrad verantwortlich. Da die Polymere niedrigere Molmassen aufweisen und zudem die Reaktionstemperatur höher war, könnten die Polymerketten mobiler gewesen und so ein besseres Kristallwachstum möglich gewesen sein. Der von Soga beobachtete Zusammenhang des Kristallinitätsgrades mit der Kettenendenkonzentration wird hier nicht bestätigt.

Die Polymerisationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben aufgrund der unterschiedlichen Produktivitäten unterschiedlich große Polymerpartikel im Bereich von etwa

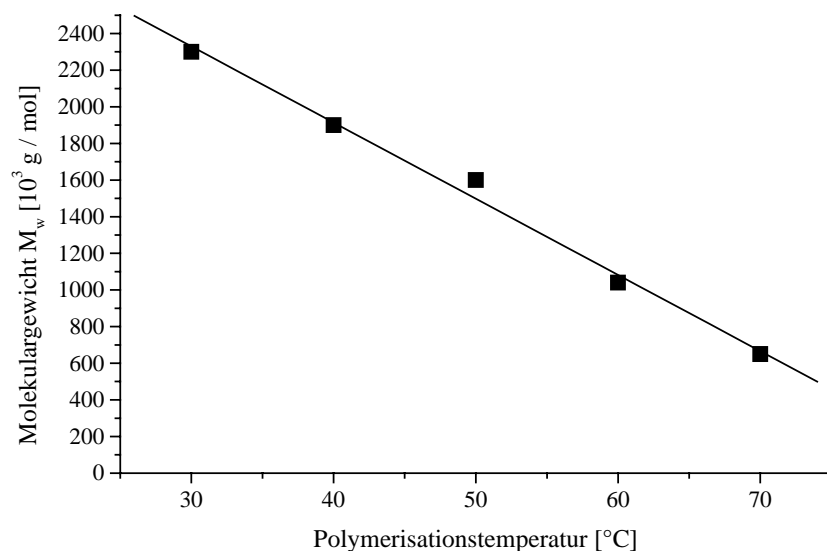
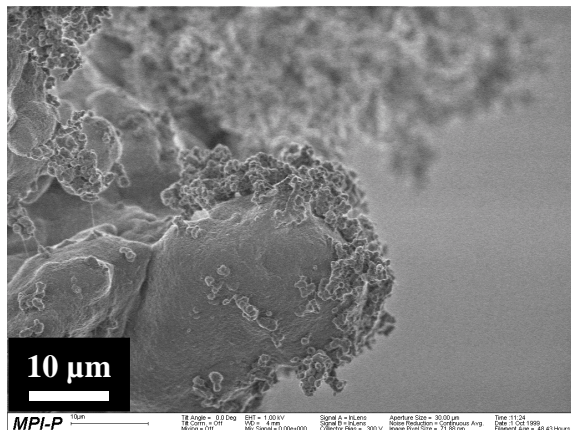
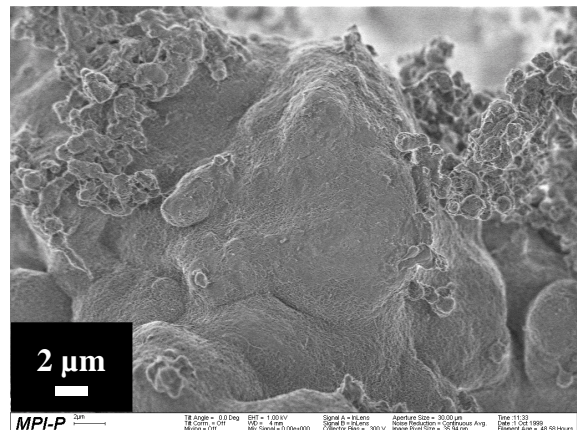


Abbildung 37: Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

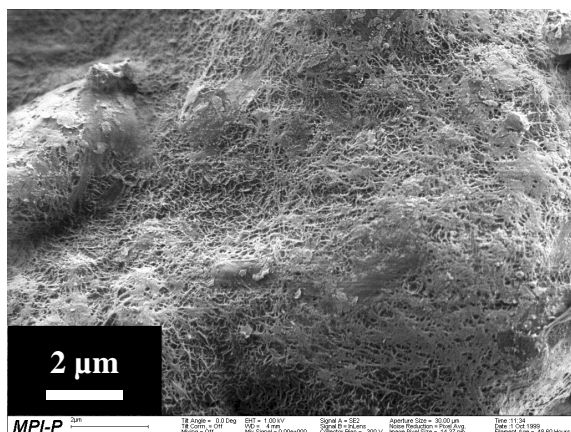
1 mm bis etwa 3 mm. Mit dem SEM wurden die Oberflächenstrukturen der Partikel abgebildet. Exemplarisch wird je ein Partikel der bei 70°C bzw. 30°C Polymerisationstemperatur erhaltenen Produkte abgebildet und diskutiert. Abbildung 38 A zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche eines etwa 2 mm großen Partikels, das bei 70°C



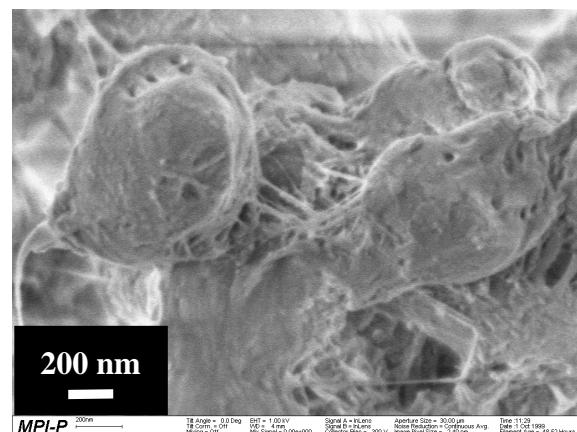
A



B



C



D

Abbildung 38: SEM-Aufnahmen des Polyethylenproduktes, das bei 40 bar und 70°C erhalten wurde und einen Kristallinitätsgrad von 58% aufweist.

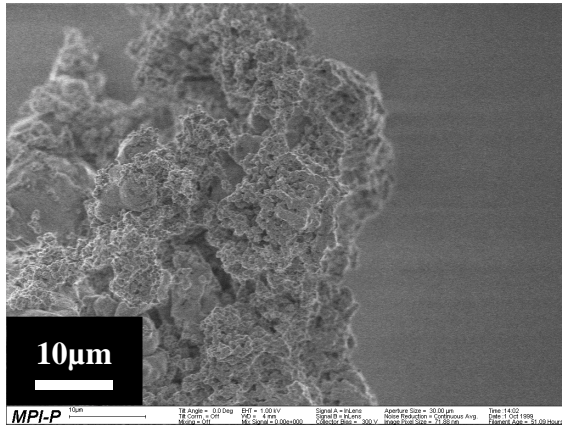
Polymerisationstemperatur erhalten wurde.

Das Partikel erscheint kompakt und aus Polyethylen mit verschiedenen Morphologien aufgebaut. Dieses wird in der Vergrößerung in Abbildung 38 B deutlicher. Es finden sich neben glatt erscheinenden Bereichen teilweise auch sphärische Partikel, die zu blumenkohlartigen Gebilden zusammen gelagert sind. Die Detailaufnahme der Oberfläche

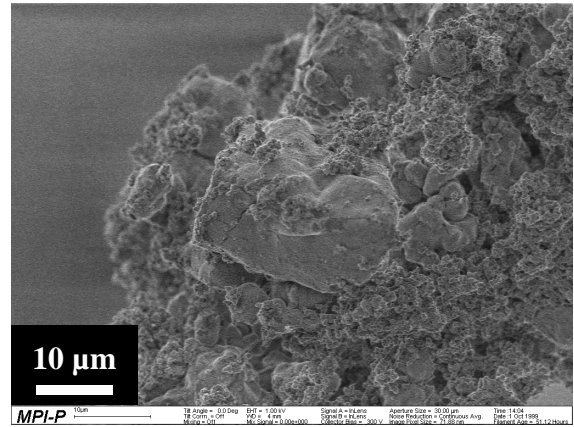
(Abbildung 38 C) des Polyethylenpartikels zeigt eine poröse Struktur aus netzartigem Polyethylen, das eine Diffusion von Ethylen zulassen sollte. Die Vergrößerung der blumenkohlartigen Bereiche zeigt sphärische Gebilde, die wie durch Fäden zusammengehalten erscheinen (Abbildung 38 D).

Vermutlich haben sich die Sphärolithe während des Wachstumsprozesses voneinander entfernt und dazwischen befindliches Polyethylen zu Fäden gezogen. Die SEM-Abbildungen der Oberfläche eines bei 30°C Polymerisationstemperatur erhaltenen Partikel sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Ausschnitten der Oberfläche in Abbildung 39 A und Abbildung 39 B geben eine Übersicht über die Morphologie des Partikels. Man kann wieder zwei unterschiedliche Polyethylen-Morphologien erkennen. Die Vergrößerung in Abbildung 39 C zeigt die blumenkohlartige Struktur im Detail. Man erkennt sphärische Objekte, die von Fäden zusammengehalten werden. Die weitere Vergrößerung des Ausschnittes in Abbildung 39 E zeigt die poröse Struktur dieser verklebten Sphärolithe. Die durch den Spalt hindurch erkennbare tieferliegende Schicht erscheint ebenfalls aus sphärischen Strukturen aufgebaut zu sein. Die zweite Morphologie wird in der SEM-Aufnahme in Abbildung 39 D illustriert. Es werden keine sphärischen Objekte erkennbar, vielmehr weist das Partikel eine glatte Oberfläche auf, die an einigen Stellen wie aufgeplatzt oder eingerissen erscheint. In der Detailaufnahme in Abbildung 39 F erkennt man durch diese Risse hindurch die Beschaffenheit der tieferliegenden Schicht. Diese besteht aus einem sehr netzartigen, kompakten Material.

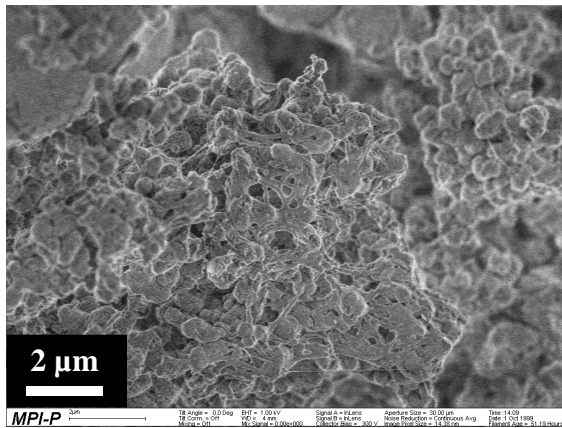
Im Vergleich mit den SEM-Aufnahmen in Abbildung 38 des bei 70°C erhaltenen Partikel erscheint dieses Partikel weniger kompakt. Augenfällig wird, daß hier ein größerer Anteil von Polyethylen mit blumenkohlartiger Morphologie gebildet wurde, während der Anteil der netzartigen Strukturen zurückgegangen ist. Betrachtet man nun die über DSC ermittelten Kristallinitätsgrade der Polyethylene, kann eine Korrelation erkannt werden. Bei 70°C Polymerisationstemperatur, bei der ein höherer Anteil an netzartigen Strukturen gebildet wurde, konnte für das Polyethylen ein hoher Kristallinitätsgrad von 59% bestimmt werden, während das bei 30°C erhaltene Polyethylen von der blumenkohlartigen Morphologie dominiert wird. Hier wird ein Kristallinitätsgrad von 41% ermittelt. Es kann daher vermutet werden, daß die blumenkohlartigen Bereiche zu einem gering kristallinen PE und die netzartigen Strukturen zu PE mit höherem Kristallinitätsgrad zugeordnet werden können.



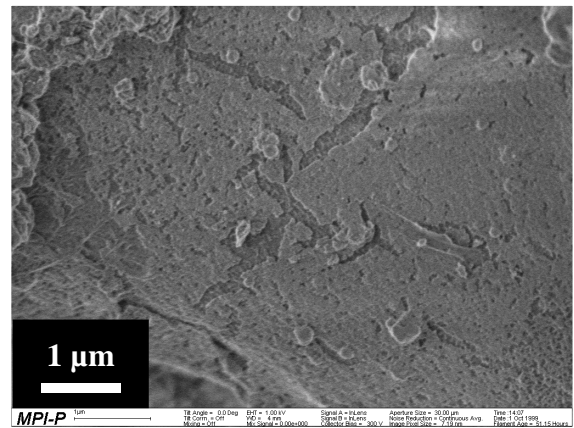
A



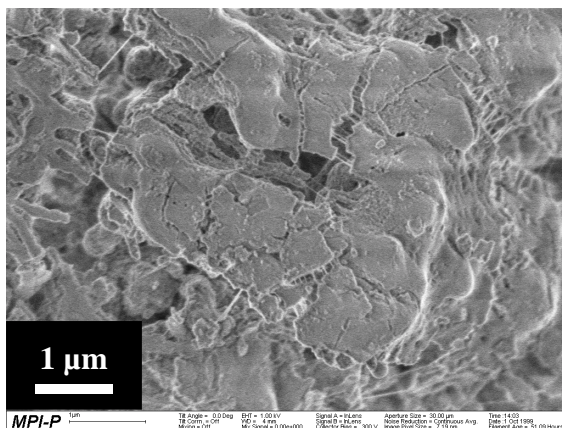
B



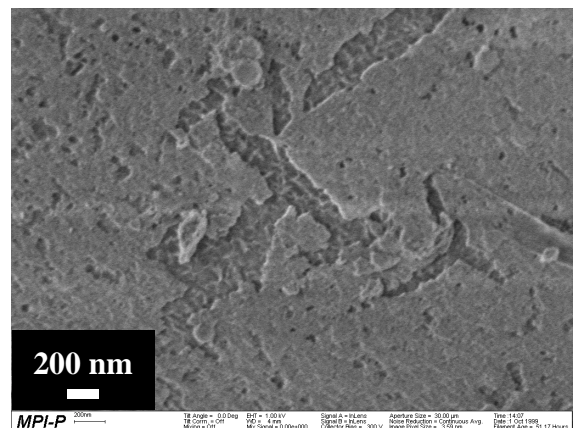
C



D



E



F

Abbildung 39: SEM-Aufnahmen des Polyethylenproduktes, das bei 40 bar und 30°C erhalten wurde und einen Kristallinitätsgrad von 41% aufweist.

2.3.9 Untersuchung der Abhängigkeit der Polymerisation vom Ethylen­druck

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Polymerisation mit Katalysator **37**/MAO wurde in 400 ml Isobutan bei einer Polymerisationstemperatur von 70°C und Ethylen­gasdrücken von 15, 25 und 40 bar durchgeführt. Der Bereich der Druckvariation war aus zwei Gründen eingeschränkt. Zum einen konnten keine höheren Drücke der Druckbeständigkeit von Zusatzgeräten am Reaktor benutzt werden. Zum anderen begrenzt das als Lösungsmittel eingesetzte Flüssiggas Isobutan die Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse im niederen Druckbereich, da durch den Eigendruck des Isobutans ein größerer Fehler entsteht.

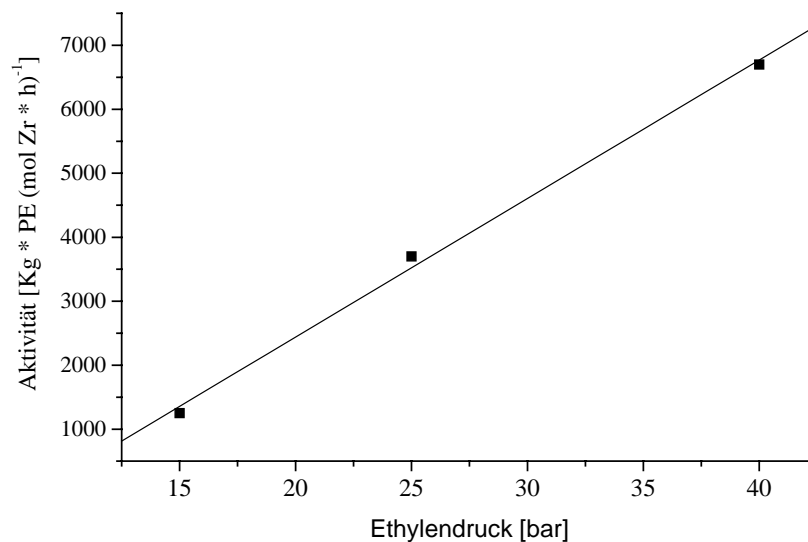


Abbildung 40: Aktivität in Abhängigkeit vom Ethylen­druck

Es wurde ein Katalysator **37**/MAO verwendet, der eine Beladung von 200 µmol [Zr] / g [Kat] aufwies und mit MAO in einem Verhältnis von [Al]:[Zr] = 1000 aktiviert wurde. Die Aktivität der Polymerisationen in Abhängigkeit vom Ethylen­gasdruck sind in Tabelle 15, die Charakterisierung der erhaltenen Polyethylene in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 15: Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit vom Ethyldruck*

Versuch	Ethyldruck [bar]	Polymerisations- temperatur [°C]	Aktivität [Kg [PE] / mol [Zr] h]	Produktivität [g [PE] / g [Kat] h]
Pe6t	40	70	6800	1400
Pe9t	25	70	3700	730
Pe8t	15	70	1250	250
Pe12t	20	30	690	140

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 200 μ mol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1000, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA, Polymerisationstemperatur: 70°C (30°C)

Abbildung 40 zeigt die Auftragung der experimentellen Werte der Polymerisationsaktivität von Katalysator **37**/MAO in Abhängigkeit vom Ethyldruck. Die Polymerisationsaktivität steigt in scheinbar linearem Zusammenhang mit dem Ethyldruck an, da mit der Erhöhung des Druckes mehr Ethylen im Isobutan gelöst wird. Dadurch wird, da es sich hier um eine bimolekulare Reaktion handelt, die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Aktivität erhöht. Für eine genauere Auswertung müßten die exakten Monomerkonzentrationen bei den gewählten Temperaturen und Drücken bekannt sein. Mit dem in dieser Arbeit eingesetzten "büchi-pressflow"-Gerät zur Steuerung des Druckes war dies aber nicht möglich. Daher wird hier auf eine weitere Diskussion verzichtet.

Tabelle 16: Charakterisierung der in Abhängigkeit vom Ethyldruck erhaltenen Polymere

	Druck [bar]	Temperatur [°C]	M_w^* [g/mol]	M_n^* [g/mol]	D^*	T_m [°C]	X_c %
PE6t	40	70	650000	140000	4,5	136,8	55
PE9t	25	70	600000	180000	3,4	136,7	58
PE8t	15	70	450000	140000	3,2	136,8	59
PE12t	15	30	2300000	630000	3,6	135,2	40

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung

In Tabelle 2 werden die Charakterisierungen der in Abhängigkeit vom Ethylen­druck erhaltenen Polymere dargestellt. Die Polyethylene weisen einen druckunabhängigen Schmelzpunkt von 137°C auf. Ebenfalls annähernd druckunabhängige Werte zwischen 55 und 59% werden für den Kristallinitätsgrad der Polymere bestimmt. Dagegen zeigen die Molekulargewichte der gebildeten Polymere eine deutliche Abhängigkeit vom Ethylen­druck. Eine Erhöhung des Ethylen­druckes und damit eine Erhöhung der Monomerkonzentration in Lösung bewirkt eine Erhöhung des Molekulargewichtes unter gleichzeitiger Zunahme der Molekulargewichtsverteilung. Dieser Trend wird in Abbildung 41 verdeutlicht.

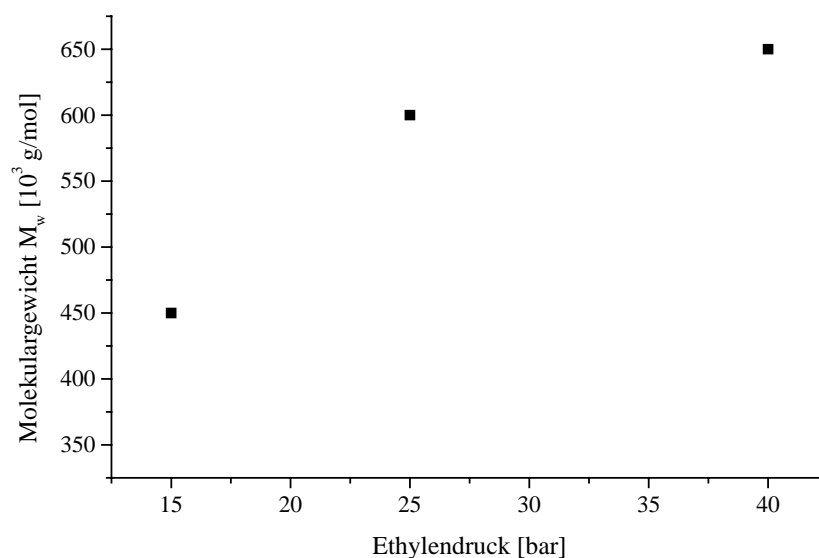


Abbildung 41: Molekulargewicht in Abhängigkeit vom Ethylen­druck

In der Literatur werden zwei Kettenabbruchmechanismen diskutiert.⁶⁹ Es kann ein β -H-Transfer auf das Metall (Abbildung 42 A) sowie ein β -H-Transfer auf ein koordinierendes Olefin (Abbildung 42 B) stattfinden. Eine Polymerkette mit einer olefinischen Endgruppe ergibt sich aus beiden Prozessen. Unterschiede ergeben sich aber in den Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse. Die Geschwindigkeit des ersten Prozesses sollte unabhängig von der Olefinkonzentration sein, während der zweite Prozeß eine bimolekulare Reaktion darstellt und somit mit der Olefinkonzentration zunehmen sollte. Dominiert eine β -H-Übertragung auf das Metallzentrum die Abbruchreaktion, werden die Molekulargewichte des Polymers

folglich mit der Olefinkonzentration zunehmen, während von der Olefinkonzentration unabhängige Molekulargewichte auf einen β -H-Transfer auf ein Olefin hinweisen.

Da hier eine Zunahme der Molekulargewichte mit der Ethylenkonzentration beobachtet wird, kann auf einen Kettenabbruchmechanismus durch β -H-Übertragung auf das Metallzentrum geschlossen werden (Abbildung 42 A). Die Erhöhung des Druckes und damit gleichzeitig der

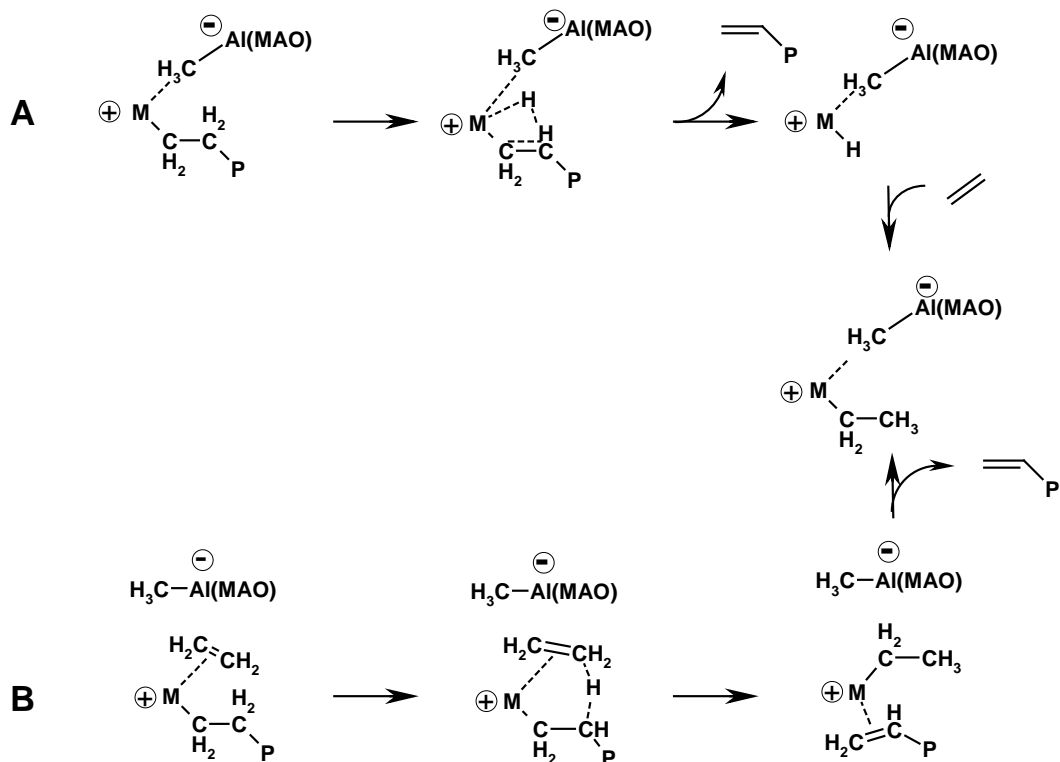


Abbildung 42: Kettenabbruch durch Hydridübertragung

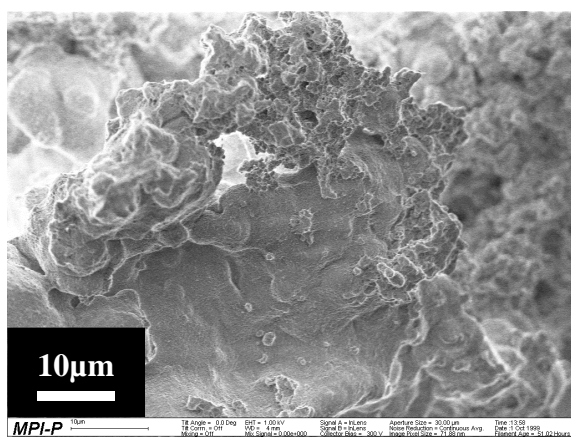
Monomerkonzentration bewirkt nur eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit, während die Abbruchgeschwindigkeit nicht zunimmt.

2.3.9.1 Polymerisation bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur

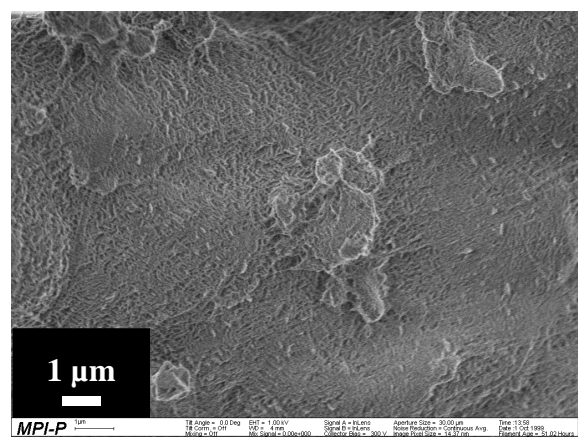
Es wurde ein weiterer Polymerisationsversuch unternommen, bei dem gleichzeitig Druck und Temperatur verringert wurden. Es wurde bei 30°C und 20 bar Ethylen druck polymerisiert.

Es wurde wiederum Katalysator **37**/MAO verwendet, der eine Beladung von 200 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ aufwies und mit MAO in einem Verhältnis von $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1000$ aktiviert wurde. Die Aktivitäten und Polymereigenschaften finden sich in Tabelle 15 und Tabelle 16 wieder.

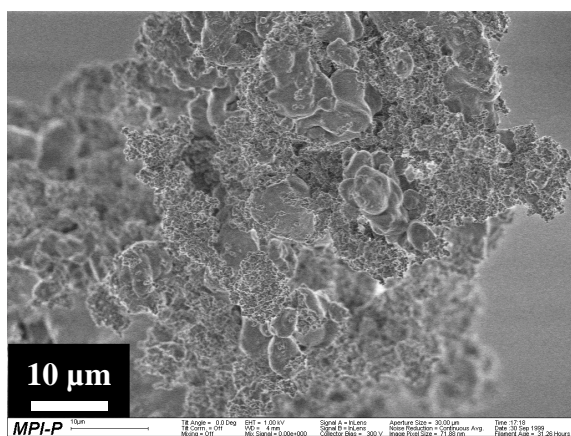
Die Verringerung des Druckes und der Temperatur haben auf die Aktivität einen sehr starken Einfluß. Bei 30°C und 15 bar Ethylendruck wurde nur eine sehr geringe Aktivität von 690 Kg [PE] / mol [Zr] h erreicht. Ebenfalls wurde für den Kristallinitätsgrad aus der thermischen Analyse ein sehr geringer Wert von 40% erhalten. Bemerkenswert war das erzielte



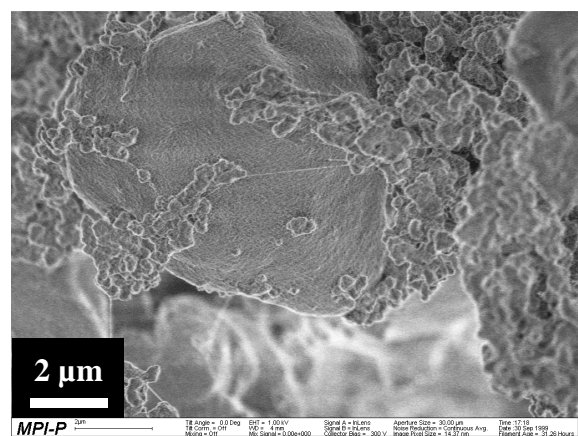
A



B



C



D

Abbildung 43: SEM-Aufnahmen von PE-Partikeln, die bei 15 bar und 70°C (A und B) bzw. bei 15 bar und 30°C erhalten wurden (C und D)

Molekulargewicht. Es wurde mittels Hochtemperatur-GPC bei 135°C in TCB ein Wert von 2.300.000 g/mol bestimmt. Trotz des niedrigen Druckes wird ein gleich hohes Molekulargewicht erhalten wie im Polymerisationsversuch bei 40 bar und 30°C. Der Effekt der geringeren Monomerkonzentration tritt scheinbar hinter den Einfluß der geringeren Temperatur zurück, die eine Reduzierung der Kettenabbruchreaktionen bewirkt und es wird ein hohes Molekulargewicht erhalten.

2.3.9.2 Morphologie

In Abbildung 43 A und B sind SEM-Aufnahmen eines bei 15 bar und 70°C mit **37**/MAO erhaltenen Polyethylenpartikels abgebildet. Das Partikel erscheint ähnlich kompakt wie die Produkte, die bei höherem Druck (40 bar) erhalten wurde. Die Partikeloberfläche wird hier ebenfalls von netzartigen Strukturen dominiert. Der im Abschnitt (2.3.8) festgestellte Zusammenhang von Oberflächenmorphologie und Kristallinitätsgrad kann wiederum bestätigt werden. Die Dominanz der kompakten, netzartigen Oberflächenstrukturen geht einher mit einem hohen Kristallinitätsgrad (59%).

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 43 C und D zeigen SEM-Aufnahmen eines bei 15 bar und 30°C erhaltenen Partikels, für das in der DSC ein Kristallinitätsgrad von 40% bestimmt wurde. Der temperaturabhängige Trend der Morphologie und des Kristallinitätsgrades wird hier weitergeführt. Die netzartigen Oberflächenstrukturen haben abgenommen zugunsten der blumenkohlartigen Struktur, die aus verklebten Sphärolithen aufgebaut ist. Der sehr geringe Kristallinitätsgrad von 40% sowie die Morphologie des Partikels bestärken wiederum den oben vermuteten Zusammenhang zwischen der Morphologie und dem Grad der Kristallinität: Bei höherer Temperatur werden mehr netzartige Strukturen gebildet bei gleichzeitiger Erhöhung des Kristallinitätsgrades, während bei niedrigerer Temperatur die Sphärolithmorphologie mit geringeren Kristallinitätsgraden bevorzugt gebildet.

Als Erklärung scheint also nicht das niedrigere Molekulargewicht entscheidend, da sonst innerhalb der Druckreihe, bei der das Molekulargewicht zunimmt, ein Zunahme des Kristallinitätsgrades beobachtet werden müßte. Vielmehr wird ein Trend nur in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur beobachtet. Erklärt werden kann diese mit einer höheren Mobilität der Polymerketten bei höheren Temperaturen und der Aktivierungsenergie der Kristallisation. Daher werden bei höheren Temperaturen höhere Kristallinitätsgrade erhalten.

2.3.10 Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Metallorganyle auf die Polymerisation

Die Aktivierung und Reaktivierung von Zirconocenen während der Polymerisation von Olefinen folgt komplexen Gleichgewichten unter Beteiligung von unterschiedlichen Metallalkyl- und Metallalkyloxyverbindungen. Für jedes neue Metallocen/Träger-System müssen die Einflüsse von verschiedenen Metallorganyle untersucht werden, da die erzielten Ergebnisse nur selten zwischen unterschiedlichen Katalysatorsystemen übertragbar sind. Wichtige Faktoren sind bspw. die Größe des Metallorganyls, Diffusionsaspekte und die Lewis-acidität. Die Metallorganyle erfüllen während der Polymerisation verschiedenen Aufgaben. Zum einen werden sie als sog. „Scavenger“ bzw. „Putzalkyl“ eingesetzt, um Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Wasser aus dem Reaktionsmedium zu entfernen. Weiterhin können diese Metallorganyle die verschiedenen Zirconocen-Spezies während der Polymerisation alkylieren. Zirconocendichlorid wird durch die Metallorganyle alkyliert sowie Zirconocenhydrid-Verbindungen, die durch Kettenabbruch durch β -H-Übertragung auf das Zirconocen entstehen, werden realkylieren. Eine weitere Funktion ergibt sich aus der Übertragung eines β -Hydrids der wachsenden Polymerkette auf das Metallorganyl: es zeigt sich eine molekulargewichtsregelnde Wirkung.⁷³

Die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Metallorganyle (M-Alk) wurde mit einem Katalysator **37**/MAO durchgeführt, der eine Beladung von 100 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ aufwies und mit MAO in einem Verhältnis $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1000$ aktiviert wurde. Die Polymerisationen wurden bei 40 bar Ethylendruck und 70°C in 400 ml Isobutan durchgeführt. Als Metallorganyle wurden hier neben den Alkylaluminium-Verbindung TMA, TEA und TiBA auch eine Lithium-organische Verbindung, das n-Butyllithium (BuLi) eingesetzt. Die Ergebnisse der Polymerisation werden in Tabelle 17 sowie die Charakterisierungen der erhaltenen Polyethylene in Tabelle 18 aufgeführt. In Abbildung 44 sind die Aktivitäten, die mit unterschiedlichen Metallorganyle und unterschiedlichen molaren Mengenverhältnisse $[\text{M-Alk}]:[\text{Zr}]$ erzielt wurden, gegenübergestellt.

Zunächst wurden Polymerisationsversuche mit Triisobutylaluminium (TiBA) in molaren Mengenverhältnissen $[\text{TiBA}]:[\text{Zr}]$ von 800:1 und 1600:1 durchgeführt. In der Polymerisation von Ethylen wurde mit beiden Mengenverhältnissen annähernd gleiche Aktivitäten von 1500 bzw. 1600 Kg [PE] / mol [Zr] h erzielt. Im Vergleich dazu wird bei der Verwendung des kleineren homologen Triethylaluminium (TEA) bei gleichen Mengenverhältnissen $[\text{TEA}]:[\text{Zr}]$

ein deutlicher Rückgang der Polymerisationsaktivität festgestellt. Die Aktivität sank auf 20 - 25% der mit TiBA erhaltenen Werte ab. Beim Übergang auf das kleinste Homologe dieser Aluminiumtrialkylreihe, das Trimethylaluminium (TMA), wird überraschenderweise dieser Trend nicht fortgeführt. Bei dem Mengenverhältnis [TMA]:[Zr] = 800:1 wurde eine ähnlich hohe Aktivität von 1400 Kg [PE] / mol [Zr] h wie im vergleichbaren Versuch mit TiBA erhalten. Bemerkenswert ist der deutliche Rückgang der katalytischen Aktivität von **37**/MAO bei dem höheren [TMA]:[Zr]-Verhältnis 1600:1. Die Polymerisationsaktivität ist mit

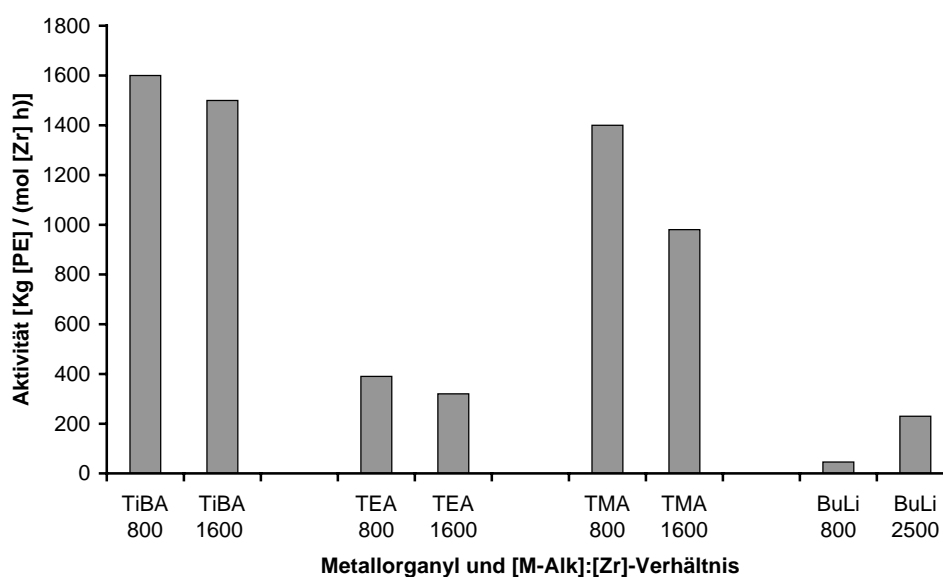


Abbildung 44: Aktivität von Katalysator **37**/MAO in Abhängigkeit von unterschiedlichen Metallorganylen (M-Alk) und [M-Alk]:[Zr]-Verhältnissen

einem Wert von 980 Kg [PE] / mol [Zr] h auf etwa zwei Drittel der mit [TMA]:[Zr] = 800:1 erzielten Aktivität gesunken.

Ein ähnliches Verhalten wurde von Soga et al. für die Polymerisation von Propylen mit auf Silica geträgerten Zirconocenkatalysatoren beschrieben.⁷⁰ Mit TiBA wurden die höchsten Aktivitäten erzielt. Mit TEA wurden auch von Soga et al. die geringsten Aktivität beobachtet. Sie waren um den Faktor 20 bis 30 niedriger als die vergleichbaren TiBA-Aktivitäten. Bei Verwendung von TMA sank die Aktivität gegenüber den TiBA-Aktivitäten ebenfalls; es wurde ein Aktivitätsabfall von etwa drei viertel festgestellt. Eine Erklärung wird von Tritto et al. geliefert.⁷¹ Sie erklären das Verhalten mit einem Molekulargewichtsabbau des MAOs durch das Aluminiumalkyl TMA, daß in einer geringere Aktivität resultiert. Als Erklärung für

den hohen Aktivitätsrückgang bei Verwendung von TEA kann nur vermutet werden, daß TEA das MAO noch stärker als TMA abbaut.

Als weiteres Metallorganyl wurde n-Butyllithium getestet. Es wurde bei der Verwendung eines Verhältnis von [BuLi]:[Zr] von 800:1 nur die sehr geringe Aktivität von 46 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Auch bei der Verdreifachung der BuLi-Menge wurden nur eine sehr geringe Aktivität von 230 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Wahrscheinlich hängt dieser Befund mit der geringeren Lewis-Acidität des Butyllithiums gegenüber den Aluminiumalkylen sowie der starken Tendenz von Lithiumorganylen zur Bildung von Clustern zusammen. Als Erklärung kann aber auch ein stärkerer Abbau des Molekulargewichtes von MAO dienen.

Tabelle 17: Polymerisationsergebnisse mit Katalysator **37**/MAO und verschiedenen Metallorganylen*

	Metallorganyl	[Metallorganyl] : [Zr]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	Produktivität g [PE] / g [Kat] h
PE130	TiBA	800	1600	160
PE132	TiBA	1600	1500	150
PE134	TEA	800	390	39
PE133	TEA	1600	320	32
PE136	TMA	800	1400	140
PE135	TMA	1600	980	98
PE137	BuLi	800	46	5
PE138	BuLi	2500	230	23

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 µmol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1000 (nur MAO), Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

2.3.10.1 Charakterisierung der mit Katalysator **37**/MAO und verschiedenen Metallorganylen erhaltenen Polyethylene

In Abbildung 45 werden die Molekulargewichte M_w , die mit den unterschiedlichen Metallorganylen und unterschiedlichen molaren Mengenverhältnissen erhalten wurden, graphisch gegenübergestellt. Man erkennt, daß **37**/MAO bei Verwendung von TiBA als

Metallorganylzusatz Ethylen mit dem geringsten Molekulargewichte M_w (650000 bzw. 860000 g/mol), bei Verwendung von BuLi mit dem höchsten Molekulargewicht (1470000 g/mol) polymerisiert. Die Molekulargewichte der mit TEA und TMA erhalten Polyethylene liegen mit Werten um 1000000 g/mol dazwischen.

Betrachtet man die Molekulargewichte im Detail, so stellt man fest, daß sich die Zunahmen der molaren Mengenverhältnisse [M-Alk]:[Zr] unterschiedlich auswirken. Sowohl bei der

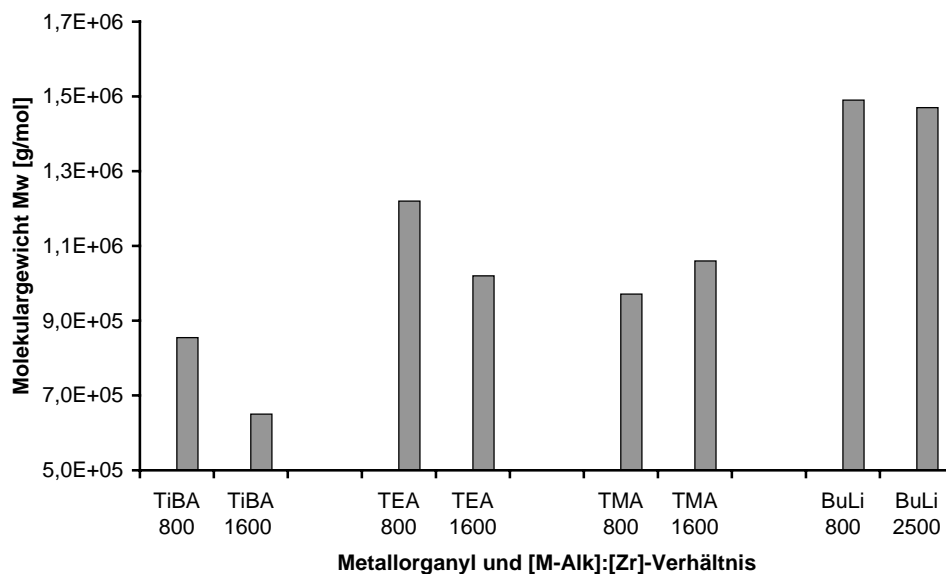


Abbildung 45: Molekulargewichte in Abhängigkeit von unterschiedlichen Metallorganylen (M-Alk) und [M-Alk]:[Zr]-Verhältnissen

Verwendung von TiBA als auch bei TEA sinken die Molekulargewichte bei Verwendung von größeren [M-Alk]:[Zr]-Verhältnissen, während bei der Verwendung einer größeren Menge TMA das Molekulargewicht zunimmt. Beim Einsatz von BuLi wird dagegen kein Einfluß auf das Molekulargewicht festgestellt. Vermutlich findet während der Polymerisation mit TiBA und TEA eine β -H-Übertragung vom aktiven Polymerisationszentrum auf das Metallorganyl als Kettenabbruchreaktion statt. Gestützt wird diese Vermutung durch den konzentrationsabhängigen Verlauf der Molekulargewichte.

Die geringe Zunahme der Molekulargewichte bei der Verwendung von TMA geht einher mit dem Rückgang der Polymerisationsaktivität. Das nahezu konzentrationsunabhängige, sehr hohe Molekulargewichte bei Verwendung von BuLi läßt vermuten, daß die Wechselwirkung

der Metallorganyle mit dem Zirconocenspezies nur eine untergeordnete Rolle spielt, sondern ebenfalls die geringe Aktivität als Ursache angesehen werden muß.

Die Verwendung von unterschiedlichen Metallorganylen wirkt sich aber nicht nur auf die Aktivitäten und Molekulargewichte aus. In Abbildung 46 kann man eine Relation der

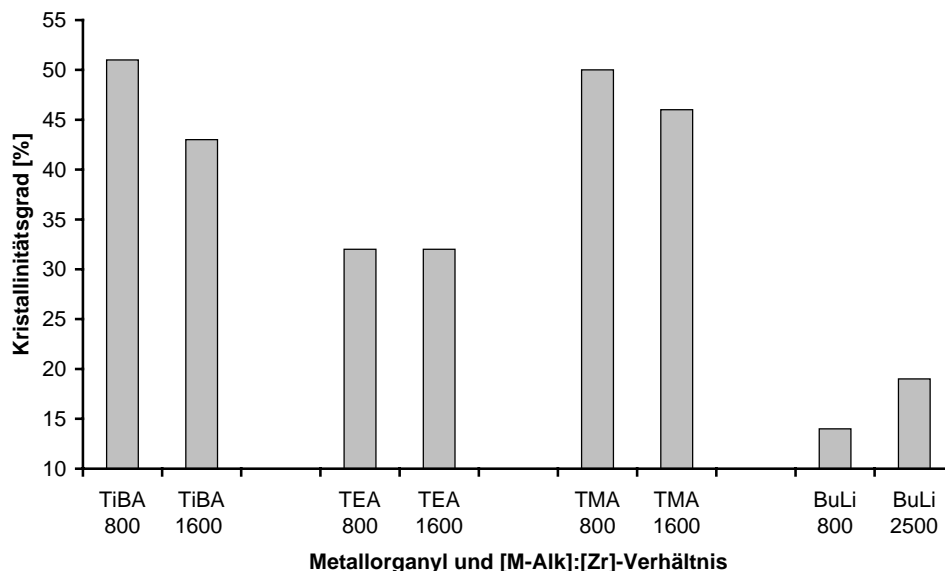


Abbildung 46: Kristallinitätsgrad des Polyethylens in Abhängigkeit von unterschiedlichen Metallorganylen (M-Alk) und [M-Alk]:[Zr]-Verhältnissen

Kristallinitätsgrade der Polyethylenprodukte zu den eingesetzten Metallorganylen feststellen. Mit TiBA und TMA werden relativ hohe Kristallinitätsgrade von 43 bis 51% ermittelt, hingegen wird bei Gebrauch von TEA eine deutlich geringere Kristallinität von 32 % erhalten. Der Kristallinitätsgrad der mit BuLi erhaltenen Produkte liegt mit 15-20% sehr niedrig. Vermutlich hat sich die niedrigere Aktivität und gleichbedeutend die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit auch bei den TEA-aktivierten Versuchen auf die Bildung von unterschiedlichen Polyethylenmorphologien ausgewirkt.

Es wurde bei dieser langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit mehr amorphes Polyethylen gebildet, während die aktiveren Katalysatorsysteme bei Verwendung von TiBA und TMA-Versuchen Polyethylene mit deutlich höheren Kristallinitätsgrade erzeugen. Eine Abhängigkeit der Polyethylenmorphologie von der Polymerisationsgeschwindigkeit wird auch von Janiak et al. beschrieben.⁷² Bei geringeren Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden im SEM vermehrt „Wurm-artige“ Strukturen erkannt. Diese ähneln sehr den in den vorherigen

Abschnitten als „Netz-artig“ beschrieben Polyethylenstrukturen. Dieses stützt den hier vermuteten Zusammenhang zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Kristallinitätsgrad unter der Annahme, daß dieses „Wurm-artige“ Polyethylen einen hohen Kristallinitätsgrad aufweist. Für eine sichere Interpretation der Ergebnisse ist das vorliegende Datenmaterial aber nicht ausreichend. Daher erscheint hier eine weitergehende Diskussion als nicht gerechtfertigt.

Tabelle 18: Charakterisierung der mit Katalysator **37**/MAO in Abhängigkeit von verschiedenen Metallorganen erhaltenen Polyethylene

	Metallorganyl (M-Alk)	[M-Alk]:[Zr]	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*	T_m [°C]	X_c [%]
PE130	TiBA	800	855000	300000	2,9	135,7	51
PE132	TiBA	1600	650000	242000	2,7	138,0	43
PE134	TEA	800	1220000	457000	2,7	136,6	32
PE133	TEA	1600	1020000	416000	2,5	136,0	32
PE136	TMA	800	971000	262000	3,7	137,7	50
PE135	TMA	1600	1060000	372000	2,9	137,4	46
PE137	BuLi	800	1490000	431000	3,5	135,0	14
PE138	BuLi	2500	1470000	450000	3,3	135,2	19

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung

2.3.11 Untersuchung des Einflusses des eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis auf die Polymerisation

Die Untersuchung der Polymerisation von Ethylen mit Katalysator **37**/MAO in Abhängigkeit von dem eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis wurde bei 70°C und 40 bar Ethylendruck in 400 ml Isobutan durchgeführt. Es wurde ein Katalysator **37**/MAO mit einer Zirconocenbeladung von 100 µmol [Zr] / g [Kat] eingesetzt, der mit MAO in einem Verhältnis von [Al]:[Zr] = 1000 aktiviert wurde. Es wurden [TiBA]:[Zr]-Verhältnisse von 75:1 bis 1600:1 untersucht. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 19: Polymerisationsergebnisse in Abhängigkeit vom eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis*

	Menge TiBA [ml]	[TiBA / Zr]	Aktivität [Kg [PE] / mol[Zr] h]	Produktivität [g [PE] / g [Kat] h]
PE131-0,5	0,5	75	780	78
PE131-1	1	150	1300	130
PE131	2	300	1500	150
PE130	5	800	1600	160
PE132	10	1600	1500	150

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 μmol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1000 (nur MAO), Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

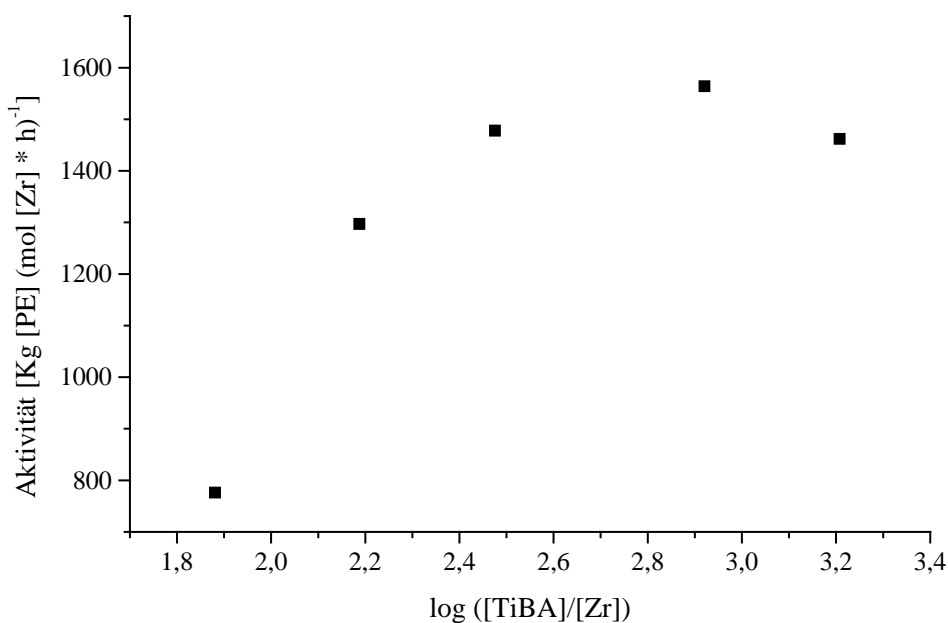


Abbildung 47: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom logarithmierten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis

Durch den Einsatz größerer [TiBA]:[Zr]-Verhältnisse werden höhere Aktivitäten mit Katalysator **37**/MAO erhalten. Vom niedrigsten zum höchsten [TiBA]:[Zr]-Verhältnisse wird die Aktivitäten verdoppelt. Die höchste in dieser Versuchsreihe erreichte Aktivität mit 1600 Kg [PE] / mol [Zr] h wurde bei einem Verhältnis [TiBA]:[Zr] von 800:1 bestimmt. Abbildung 47 zeigt die Abhängigkeit der Aktivität vom eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis. Die Kurve

weist einen glockenförmigen Verlauf auf und durchläuft ein Maximum, das bei einem Verhältnis von etwa 500:1 bis 800:1 liegt. Im Vergleich zu Literatur-beschriebenen Untersuchungen der Abhängigkeit der Aktivitäten vom [TiBA]:[Zr]-Verhältnis, wo für Silica-geträgerte Katalysatoren Werte zwischen etwa 100:1⁷³ (Propylen) und 500:1⁶⁷ (Ethylen) ermittelt werden, muß das hier bestimmte Maximum im oberen Bereich eingeordnet werden. Wie aus Tabelle 20 ersichtlich wird, hatte das [TiBA]:[Zr]-Verhältnis keinen Einfluß auf die

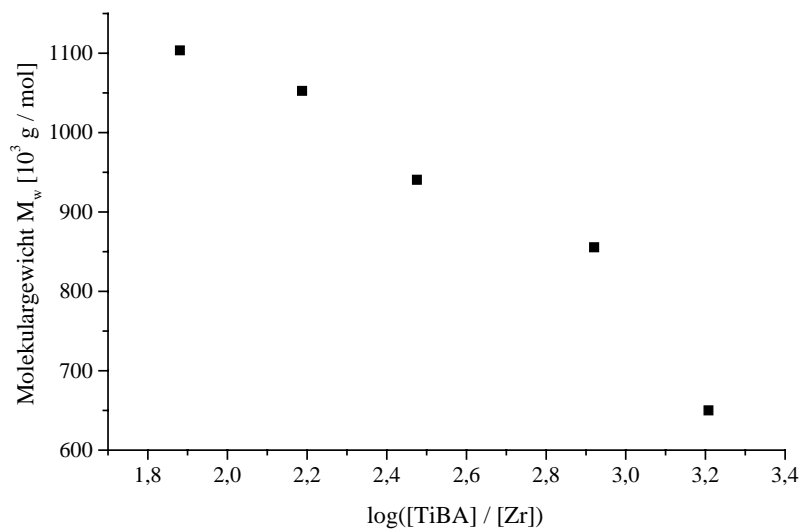


Abbildung 48: Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom logarithmierten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis

Schmelzpunkte der Polyethylenprodukte. Die Schmelzpunkte lagen in einem für HDPE typischen Bereich von 136 bis 138°C. Die Kristallinitätsgrade konnten mit Werten zwischen 43 und 51% bestimmt werden. Auf die Molekulargewichte hatte der Einsatz von größeren Mengen TiBA einen deutlichen Einfluß.

So ließ sich durch die Vergrößerung des [TiBA]:[Zr]-Verhältnisses das Molekulargewicht deutlich senken. In Abbildung 48 werden die Molekulargewichte gegen die jeweiligen logarithmierten [TiBA]:[Zr]-Verhältnisse aufgetragen. Beim Übergang vom niedrigsten zum höchsten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis wird das Molekulargewicht beinahe halbiert. Betrachtet man Abbildung 48, so fällt das Gewichtsmittel des Molmasse nahezu linear mit dem Logarithmus des eingesetzten [TiBA]:[Zr]-Verhältnis ab. Ein ähnliches Verhalten wurden in der Literatur für Silica-geträgerte Zirconocene wie bspw. das $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4,5-Benzind}]_2\text{ZrCl}_2$ oder das iPr[FluCp]ZrCl_2 beschrieben.^{67,74} Die Abnahme des Molekulargewichtes bei zunehmendem

[TiBA]:[Zr]-Verhältnis wird auf eine Änderung des Kettenabbruchmechanismus zurückgeführt. Die β -H-Übertragung auf das Zirconocen wird zurückgedrängt, während eine Übertragungsreaktion des β -H der Polymerkette auf das Aluminiumalkyl zunehmend den Kettenabbruch bestimmt.

Tabelle 20: Molekulargewichte: Abhängigkeit von der TiBA-Konzentration

	[TiBA] / [Zr]	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*	T_m [°C]	X_c [%]
PE131-0,5	75	1100000	430000	2,5	136,8	46
PE131-1	150	1050000	427000	2,5	135,9	46
PE131	300	940000	354000	2,7	136,8	47
PE130	800	860000	300000	2,9	135,7	51
PE132	1600	650000	240000	2,7	138,0	43

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung

2.3.12 Polymerisation unter optimierten Reaktionsbedingungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Untersuchungen zur Wirkung einzelner Reaktionsparameter durchgeführt. In den einzelnen Optimierungsschritten wurden z.B. die Einflüsse von verschiedenen Aluminiumalkylen und -mengen, Ethylendruck und Polymerisationstemperatur ermittelt. In der Literatur werden im großen und ganzen ähnliche Reaktionsbedingungen gewählt. Eine Ausnahme bildet der hier angewandte Ethylendruck von 40 bar, der industriellen Reaktionsbedingungen entspricht. Unter den so ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen wurden Polymerisationsversuche mit zwei unterschiedlich hoch beladenen Katalysatoren **37**/MAO (100 bzw. 200 μ mol [Zr] / g [Kat]) durchgeführt. Es wurde 90 Minuten bei einer Polymerisationstemperatur von 70°C, einem Ethylendruck von 40 bar polymerisiert. Als scavenger wurde TiBA im Verhältnis [TiBA]:[Zr] = 800:1 eingesetzt. Es wurde mit MAO im Verhältnis [Al]:[Zr] = 1000:1 aktiviert. Der Reaktor wurde mit kleinem Rührer und hoher Drehzahl (800 U/min) sowie ohne Strömungsbrecher betrieben. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Optimierte Polymerisation*

	Beladung $\mu\text{mol [Zr]} /$ g [Kat]	Aktivität $\text{Kg [PE]} /$ mol [Zr] h	Produktivität $\text{g [PE]} / \text{g [Kat]}$ h	T_m $[\text{°C}]$	M_w^{**} $[\text{g/mol}]$	M_n^{**} $[\text{g/mol}]$	D^{**}
PE140	100	13100	1300	136,5	1160000	427000	2,7
PET6	200	6800	1400	136,8	981000	349000	2,8

*Reaktionsbedingungen: $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1000$, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, $[\text{TiBA}]:[\text{Zr}] = 800$, Ethylen druck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

**GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

Der mit 200 $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$ beladenen Katalysator polymerisierte unter den optimierten Polymerisationsbedingungen Ethylen mit einer Aktivität von 6800 $\text{Kg [PE]} / \text{mol [Zr] h}$ sowie einer Produktivität von 1400 $\text{g [PE]} / \text{g [Kat] h}$. Der niedriger beladene Katalysator zeigte unter diesen Polymerisationsbedingungen eine noch höhere Aktivität von 13100 $\text{Kg [PE]} / \text{mol [Zr] h}$ sowie eine etwas geringere Produktivität von 1300 $\text{g [PE]} / \text{g [Kat] h}$. Diese Werte liegen in der Größenordnung der Literaturbeispiele. Die höchsten, Literaturbekanntesten Aktivitäten für Polymer-geträgerte Zirconocene wurden von Soga et. al. publiziert.⁷⁵ Soga berichtet von einem Polystyrol-geträgerten, verbrückten Zirconocen-katalysator $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, der bei 70°C und 6 bar Ethylen druck eine Aktivität von 2370 $\text{Kg [PE]} / \text{mol [Zr] h}$ erzielte (Abbildung 11 in Abschnitt 1.5). Werden die Aktivitäten auf den Druck normiert, liegt diese Aktivität etwas höher als die hier erzielte. Beachtet werden muß aber bei diesem Vergleich, daß Soga ein fünffach höheres Verhältnis MAO/Zr ($[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 5000$) eingestellt hatte. Dadurch sind die von Soga beschriebenen höheren Aktivität relativ betrachtet niedriger als die hier erzielten.

Die hier erzielten Molekulargewichte spiegeln den höheren Druck wider. Es werden hier gewichtsgemittelte Molmassen von über $M_w = 1000000 \text{ g/mol}$ bestimmt, während der von Soga beschriebene Polymerisationsversuch Polyethylen mit nur 188000 g/mol lieferte. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich in der Dispersität der Molekulargewichte. Während Katalysator **37**/MAO Ethylen mit einer engen Polydispersität $D = 2,7$ polymerisiert, stellt sich die von Soga beschriebene Molekulargewichtsverteilung mit einem Wert $D = 9,1$ als sehr breit dar. Daher kann Katalysator **37**/MAO als „Single-Site“-Katalysator bezeichnet werden, während die Polymerisation des von Soga beschriebenen Katalysatorsystems von verschiedenen aktiven Spezies bestimmt wird. Soga erklärt dies mit verschiedenen

elektronisch und sterisch unterschiedlichen Umgebungen im Polymerharz. Wahrscheinlicher ist aber, daß als Folge der aufwendigen Synthese am heterogenen Divinylbenzol-vernetzten Polystyrolharz verschiedene Zirconocenkomplexe gebildet werden. Die zur Darstellung von Katalysator **37**/MAO durchgeführte Synthese zeichnet sich besonders im Vergleich zu dem von Soga beschriebenen Katalysator durch ihre einfachen, am löslichen Harzvorläufer durchgeführten Syntheseschritte aus. Weiterhin kann bei der Synthese von **37**/MAO nur eine aktive Spezies entstehen. Als vorteilhaft zeigt sich auch die deutlich geringere Menge an MAO, die zum Erreichen der hoher Aktivitäten notwendig sind. Mit Katalysator **37**/MAO werden Polymerprodukte erhalten, die eine einheitliche Morphologie mit etwa 1,5 bis 3 µm großen Partikel ausweisen, aber nicht an die sehr runden Partikel des von Soga beschriebenen Katalysatorsystems heranreichen. Dieses basiert auf einem sphärischen Polystyrolharz, das durch Suspensionspolymerisation dargestellt wird. Durch eine mehrstufige Reaktionssequenz werden an diesem die Zirconocene aufgebaut. Die Polymerisation mit diesen sphärischen Katalysatorsystemen verläuft nach einem Partikelwachstumsmechanismus, ähnlich denen, die für anorganische Träger (TiCl_3 ⁷⁶, MgCl_2 ⁷⁷, SiO_2 ⁷⁸) allgemein akzeptiert sind. Daher werden auch sehr sphärische Partikel erhalten. Die mit **37**/MAO erhaltenen Partikel weisen strukturierte Oberflächen und größere Spalte auf, die auf eine schwächere Vernetzung und damit geringere mechanische Stabilität hinweisen. Eine weitere Erklärung liefert die Art der Formgebung der Katalysatorpartikel. Katalysator **37**/MAO wird durch Ausfällen aus Hexen und anschließendem Zermahlen erhalten. Als Folge davon weisen diese Partikel eine strukturierte Oberfläche sowie nicht absolut sphärische Formen auf. Die Kontrolle der Morphologie stellt eine zentrale Fragestellung in der Weiterentwicklung dieses Katalysatorsystems dar.

2.3.12.1 Darstellung von Polyethylenfilmen

Die hier dargestellten Polyethylene wurden nach zwei verschiedenen Methoden zu Filmen verarbeitet. Das Polyethylen wurde aufgeschmolzen und unter hohem Druck zwischen zwei Metallplatten gepreßt. Weiterhin wurde versucht, Polyethylenfilm aus Lösung herzustellen. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, transparente Filme zu erhalten, da die Molekulargewichte und die Kristallinitätsgrade der erhaltenen HDPE zu hoch war. Es wurden lediglich trübe Polyethylenfilme erhalten. Daher konnte die Annahme, daß sich das Trägerpolymer von **37**/MAO vorteilhafter als Silica-Träger im PE-Produkt verteilen, nicht

überprüft werden. Eine Verbesserung der Filmbildungseigenschaften von Polyethylen kann erreicht werden, wenn breitere Polydispersitäten erhalten, oder noch effektiver, Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen (z.B.: 1-Buten, 1-Hexen) hergestellt werden.

2.3.13 Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mit Katalysator 37/MAO

Metallocen-Katalysatoren bestehen nicht nur durch ihre sehr hohen Polymerisationsaktivitäten, sondern zeichnen sich auch durch ihr Copolymerisationsverhalten aus. Hervorzuheben ist, daß sich mit Hilfe von verschiedenen Metallocenkatalysatoren nahezu beliebig hohe Mengen an Comonomer in das Polymer einbauen lassen.⁷⁹ Insbesondere die homogene Comonomerverteilung über das gesamte Molekulargewicht sorgen für eine sehr

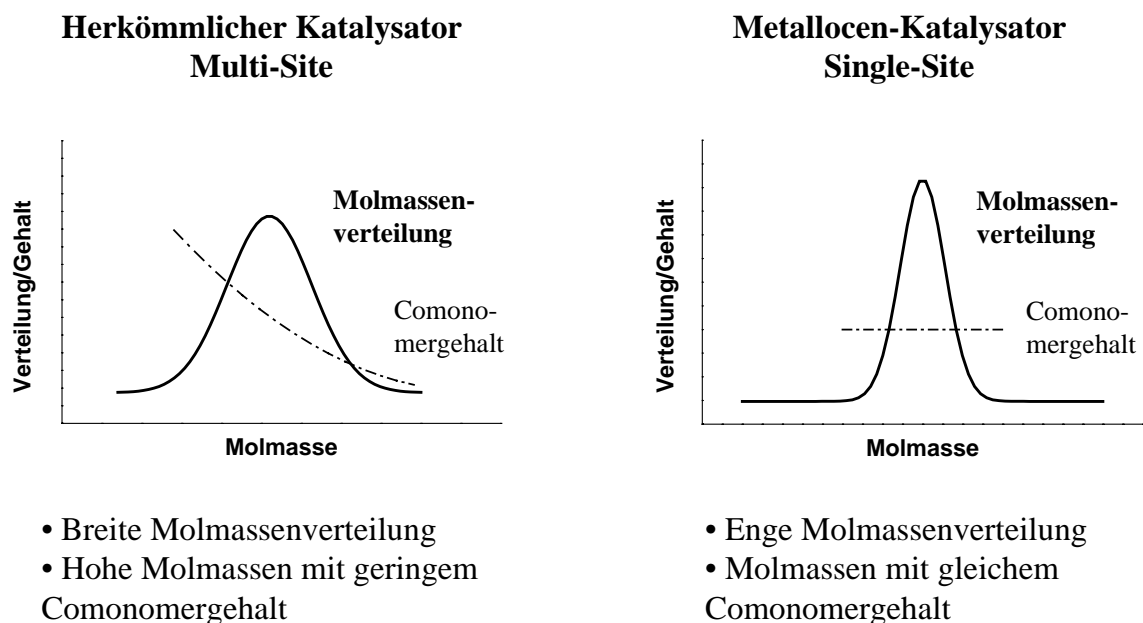


Abbildung 49: Molmassen- und Comonomerverteilung eines klassischen Ziegler-Katalysators und eines Metallocen-Katalysators bei der Copolymerisation

einheitlich Struktur der Polymerketten (Abbildung 49). Durch diese Eigenschaft werden die extrahierbaren Anteile des Copolymers auf ein Minimum gesenkt und lassen diese Produkte für Lebensmittelverpackungen interessant werden. Die durch den Einbau von Comonomer in die Polymerketten gesenkten Schmelzpunkte und –enthalpien machen sich besonders bei der Verarbeitung positiv bemerkbar.

Besonders interessant für Anwendungen im Bereich von Verpackungsfolien ist LLDPE, bei dem durch den Comonomergehalt die Eigenschaften dem jeweiligen Anwendungsprofil

angepaßt werden können. Mechanische Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Steifigkeit und Festigkeit werden gegen thermische Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Schmelzviskosität abgestimmt. Im Bereich von Verpackungsfolien wird eine weitere Materialeigenschaft bedeutsam: die Transparenz. HDPE ist aufgrund der teilkristallinen Struktur trüb. Durch den Einbau von Comonomer sinkt der Kristallinitätsgrad des Polyethylens, und es kann transparentes Material erhalten werden. Das Katalysatorsystem SiO₂/Zirconocen/MAO hat gute Ergebnisse in der industriellen Polymerisation von Ethylen gezeigt,^{80,81} jedoch blieb eine Schwierigkeit die Herstellung von transparenten Folien. Gründe dafür werden in der nicht vollständigen Fragmentierung des Silica-Trägers sowie in Nukleierungsprozessen gesucht.⁸² Die alternativ als Trägermaterial für Zirconocene eingesetzten Polymerharze sollten zu geringeren Streueffekten führen, da eine bessere Mischbarkeit mit dem Produkt und kleinere Streuzentren erwartet werden. Es wurde bislang aber noch kein erfolgreicher Versuch publiziert, ausgehend von polymergeträgerten Katalysatoren transparente Filme zu erhalten. Vor allem die Phasenseparation der strukturell verschiedenen Polymere führte zu einem Problem, das mit „Fettaugen“ beschrieben wurde.⁸³ Die Trägerpolymere werden während der Verarbeitungsschritte aus dem Produkt gedrängt und bilden auf der Oberfläche Domänen aus, die zu einer Trübung führen. Im Gegensatz zu diesen herkömmlichen Polymerträgern, die aus irreversibel vernetzten Harzen aufgebaut sind, erlaubt Trägerpolymer **37**/MAO durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion während der Polymerisation und während der Polymerverarbeitung eine Fragmentierung bis auf die Stufe einzelner Polymerketten. Dadurch können die Trägerpolymere unter der Einwirkung der mechanischen Scherkräfte getrennt werden, was bei den permanent vernetzten Harzen nicht so einfach möglich ist. Dies kann zu einer homogenen Verteilung der Trägerpolymerketten im Produkt führen, während irreversibel vernetzte Polymere als größere Zusammenlagerungen nur schwer getrennt und homogen verteilt werden können. Auch konnten hier deutlich höhere Produktivitäten als in Literatur-beschriebenen Ansätzen erreicht werden, so daß hier zusätzlich das Verhältnis Produkt zu Trägermaterial größer ausfällt. Das Produkt ist daher weniger stark von Trägermaterial durchsetzt. Im vorherigen Abschnitt wurden Versuche beschrieben, aus dem mit Katalysator **37**/MAO gewonnenem HDPE Filme durch Schmelzverarbeitung und aus Lösung zu gewinnen. Die erhaltenen Filme waren aufgrund der kristallinen Struktur des HDPE trüb und mechanisch nicht besonders stabil.

2.3.13.1 Copolymerisation mit 1-Hexen

Es sollte nun versucht werden, mit Katalysator **37**/MAO Copolymere aus Ethylen und 1-Hexen darzustellen, um LLDPE zu erhalten, das sich durch bessere Verarbeitbarkeit sowie günstigere Folieneigenschaften auszeichnet. Zu diesem Zweck wurde ein Katalysator **37**/MAO unter den oben ermittelten optimierten Bedingungen eingesetzt, und zusätzlich wurde zur Reaktionsmischung das Comonomer 1-Hexen in bestimmter Menge zugesetzt. Zunächst wurden Comonomer und Putzalkyl im Reaktor vorgelegt und mit dem Lösungsmittel Isobutan versetzt. Die Lösung wurde bei 70°C mit Ethylen gesättigt und die Reaktion durch Injektion des Katalysators in den Reaktor über eine die Druckschleuse gestartet. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 1 und 2 aufgelistet.

Tabelle 22: Copolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen: Polymerisationsergebnisse*

Versuch	Hexen [ml]	Aktivität [Kg [PE] / mol[Zr] h]	Produktivität [g [PE] / g [Kat] h]	T _m ** [°C]	X _c ** [%]
Pe6t	0	6800	1400	136,2 (136,8)	58 (59)
Pe16t	5	4500	900	132,7 (134,0)	58 (59)
P15t	15	4800	960	131,8 (131,1)	53 (49)
Pe17t	30	3300	670	129,5 (130,0)	52 (50)
MS49***	400	11800	2400	129,0 (129,5)	49 (51)

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 200 µmol [Zr] / g [Kat], [Al]:[Zr] = 1000, Reaktionszeit: 90 min, Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 2 ml TiBA, **Wiederholungsmessung in Klammer

***Technikumsversuch: 10 Liter Reaktor, 4,0 Liter Isobutan, [Al]:[Zr] = 280, TiBA = 200 mg, Ethylen druck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

Tabelle 23: Copolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen: Molekulargewichte

	Hexenmenge [ml]	M _w * [g / mol]	M _n * [g / mol]	D*
Pe6t	0	981000	349000	2,8
Pe16t	5	796000	363000	2,2
Pe15t	15	676000	315000	2,2
Pe17t	30	580000	214000	2,7
MS49**	400	491000	211000	2,3

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung, **Technikumsversuch: 10 Liter Reaktor

Tabelle 24: Analyse des Copolymers MS49 mittels IR-Spektroskopie⁸⁴

Gruppe / Messung	Meßwert	Einheit
—HC=CH—	0,15	[1/1000C]
—HC=CH ₂	0,05	[1/1000C]
>HC=CH ₂	<0,01	[1/1000C]
Gesamt-CH ₃	1,9	[1/1000C]
IR-Dichte	~0,93	[g/cm ³]

Abbildung 50 demonstriert den Verlauf der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Hexenkonzentration. Mit steigender Hexenkonzentration sinkt der Schmelzpunkt. Im hier betrachteten Bereich von 0 bis zu 10 vol-% sinkt der Schmelzpunkt des Polyethylens von 137°C auf 129°C und zeigt somit, daß abhängig von dem Monomerenverhältnis unterschiedlich viel Hexen in die Polymerkette eingebaut wird. Ein ähnlicher Trend wird auch beim Kristallinitätsgrad der Copolymere beobachtet (Abbildung 51). Auch wird deutlich, daß Katalysator **37**/MAO mit steigender Hexen-Konzentration mehr Hexen in das Polymer einbaut.

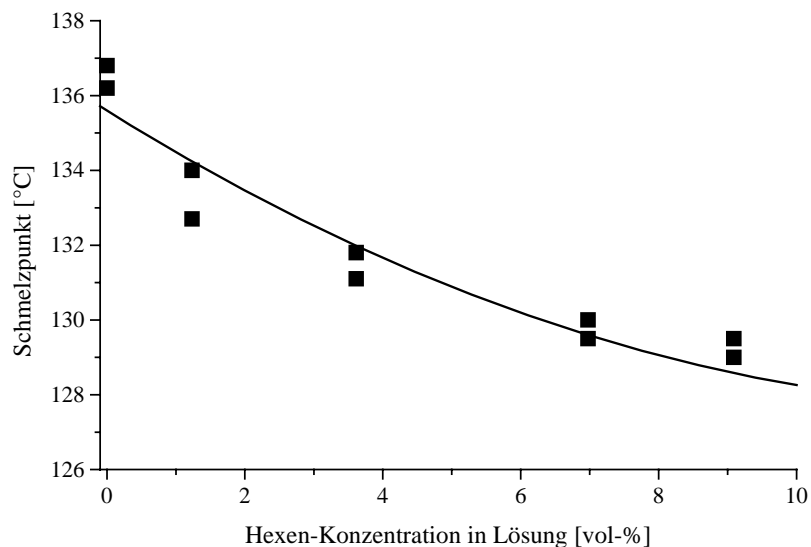


Abbildung 50: Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration

Für eine klassische Auswertung des Copolymerisationsverhaltens, beispielsweise nach Finemann-Ross⁸⁵, wird die exakte Monomerkonzentration benötigt, um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Büchi-Gasflow-Meter, mit dem der Druck im Reaktor eingestellt wurde, war es nicht möglich, die Ethylenkonzentration und den Ethylenverbrauch exakt zu bestimmen, daher kann das Copolymerisationsverhalten nicht genauer ausgewertet werden. Ebenso benötigt die modernere Methode, die Copolymerisationsparameter aus der Sequenzverteilung eines Copolymers aus dem ¹³C-NMR-Spektrums, die exakte Kenntnis des

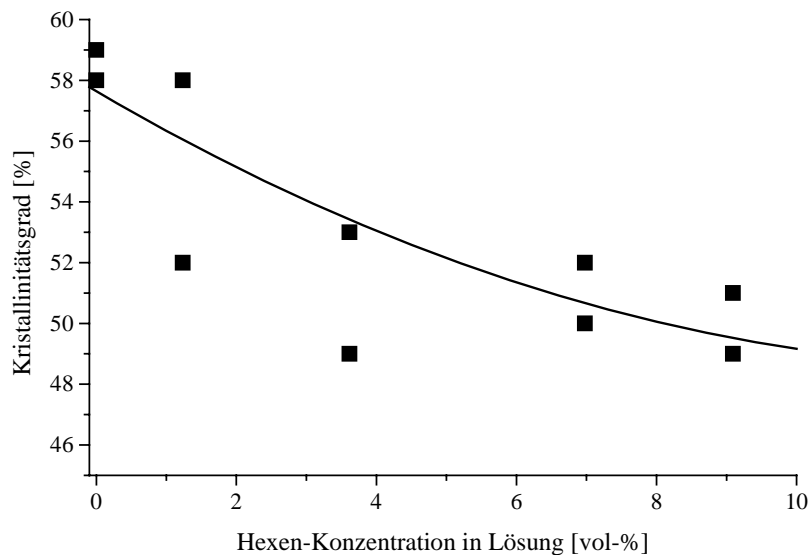


Abbildung 51: Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration

Ausgangsmonomerverhältnisses.

Abbildung 52 zeigt ein ¹³C-NMR-Spektrum des Hexen-Ethylen-Copolymers, das den niedrigste Schmelzpunkt aufwies. Deutlich erkennbar ist, daß Hexen in das Polyethylen eingebaut wurde. Eine Auswertung nach Randall⁸⁶ oder Uozumi⁸⁷ ist nicht möglich, da die Signale nicht ausreichend vom Grundrauschen separiert sind und eine Integration der Signalintensität mit einem zu großen Fehler behaftet wäre. Der Einbau konnte aber über die IR-Spektroskopie quantifiziert werden (Tabelle 24).⁸⁴ Es wurde ein Verhältnis von CH₃-Gruppen zu 1000 C-Atomen insgesamt von 1,9 bestimmt. Daraus kann eine Einbaurrate von etwa 1 Hexen pro 50 Ethylen berechnet werden. Über die IR-Spektroskopie wurde auch die

Dichte bestimmt. Mit einer Dichte $\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$ kann das Copolymer in die Klasse der LLDPE eingeordnet werden.

Der geringe Einbau von Comonomer ist auf die einfache Struktur des Zirconocens zurückzuführen. Bekannt ist, daß durch Substitution an den Liganden sowie durch eine Verbrückung der beiden Cyclopentadienylliganden ein verbesserter Einbau von Comonomer

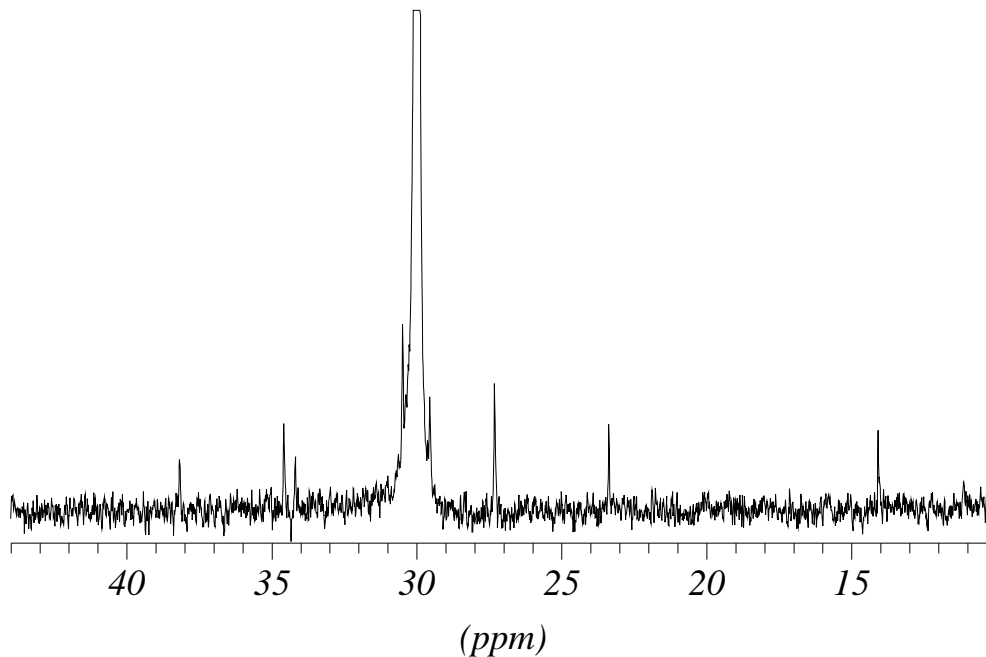


Abbildung 52: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethylen-Hexen-Copolymers

in das Polyethylen erreicht werden kann. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Synthesekonzept ist es nicht möglich, einen single-site-Katalysator unter gleichzeitiger Verwendung der Cyclopentadien-Gruppen als Vernetzer am Polymerträger zu synthetisieren. In einer weiterführenden Arbeit wird aufbauend auf dem Konzept der reversiblen Trägervernetzung untersucht, ob sich verbrückte oder substituierte Zirconocene durch eine nicht-kovalente Anbindung tragen lassen, um so einen besseren Comonomereinbau zu ermöglichen.⁸⁸

Weiterhin wurden die Molekulargewichte der hier dargestellten Copolymeren bestimmt. Abbildung 53 zeigt die Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Die Molmasse nimmt mit steigender Hexen-Konzentration stetig ab. Von $M_w = 980000 \text{ g/mol}$

fällt das Molekulargewicht auf die Hälfte mit $M_w = 490000 \text{ g/mol}$. Diese Beobachtung wird häufig bei der Copolymerisation mit Ziegler- und Metallocen-Katalysatoren gemacht und wird erklärt mit einer wesentlich leichteren β -H-Eliminierung einer wachsenden Polymerkette mit einer α -Olefin-Endeinheit im Vergleich zur Ethylen-Endeinheit.

Im Technikumsversuch bei der BASF wurde mit Katalysator **37**/MAO die Copolymerisation in einem 10 Liter Autoklav durchgeführt, um größere Mengen (2-3 Kg) für eine industrielle Folienherstellung darzustellen. Der erfolgreichste Polymerisationsversuch lieferte bei einer Aktivität von 11800 Kg [PE] / mol [Zr] h und einer Produktivität von 2400 g [PE] / g [Kat] h eine Polymermenge von 1,5 Kg. Dieses so gewonnene Polymer wurde in einem Extruder mit zahlreichen Zuschlägen wie bspw. Nucleierungsmitteln und Antioxidanzien versetzt. Aber trotz intensiver Bemühung gelang es nicht, unter den industriellen Bedingungen transparente

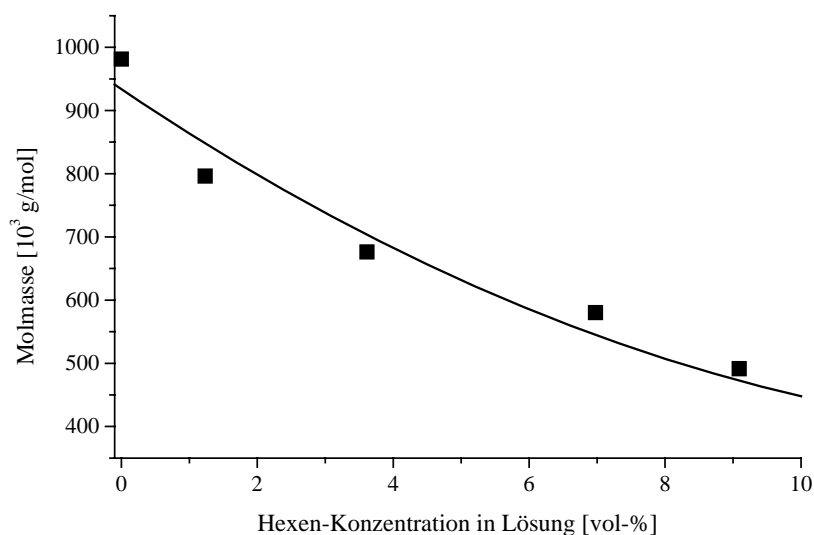


Abbildung 53: Auftragung der Molekulargewichte gegen die Hexen-Konzentration

Folien darzustellen. Als Problem erwiesen sich nicht die sog. Fettaugen, die hier nicht beobachtet werden konnten. Vielmehr erschien das Produkt leicht gräulich, was auf die Bildung von größeren Kristalliten zurückgeführt wurde. Dagegen konnten im Labormaßstab ausgehend von unbehandeltem Copolymer (ohne Zuschläge) transparente Filme unter hohem Druck und hoher Temperatur erhalten werden. Unter industriellen Bedingungen war das Copolymer also ungeeignet, um Folien optisch hoher Qualität zu erhalten, während im Labormaßstab kein Probleme auftraten. Vermutlich müßten die Zuschläge, die über viele

Jahre hinweg auf einzelne Produkte optimiert wurden, auch für dieses Polymer neu getestet werden. Oder es muß versucht werden, die sehr enge Molekulargewichtsverteilung zu verbreitern sowie das Molekulargewicht zu erniedrigen. Dies könnte bspw. durch Zugabe von Wasserstoff zur Reaktionsmischung, Polymerisation in einem Mehrstufenreaktor⁸⁹ oder durch geschickt Wahl der Reaktionsparameter⁹⁰ erreicht werden.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild. Katalysator **37**/MAO baut Comonomer in das Polyethylen ein. Über Schmelzpunkt, Kristallinitätsgrad sowie IR- und ¹³C-NMR-Spektrum wird eindeutig der Einbau von Hexen nachgewiesen. Die Menge ist aber zu gering, um eine Bestimmung der Copolymerisationsparameter durchzuführen. Die erhaltenen Copolymere waren für die industrielle Darstellung von Folien mit hoher optischer Qualität nicht geeignet, während unter Laborbedingungen transparente Folien erhalten werden konnten.

2.4 Zusammenfassung: Neues heterogenes Katalysatorsystem - Zirconocen geträgert auf reversibel vernetztem Polystyrolharz

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuen heterogenen Katalysatorsystems auf Polymerbasis. Es konnte ein neuartiges Trägerungskonzept ausgearbeitet werden, das eine polymeranalogue Synthese eines Zirconocenkomplexes in Lösung mit einer nachfolgenden Vernetzungsreaktion verbindet. Der so erhaltene heterogene Katalysator wurde optimiert und die katalytischen Charakteristika ermittelt.

Katalysator **37**/MAO polymerisiert Ethylen mit sehr guter Aktivität und Produktivität, ohne daß sehr große MAO-Menge zur Aktivierung verwendet werden müssen. Es konnte eine Aktivität von 13.000 Kg [PE] / mol [Zr] h bei einem Aktivierungsverhältnis [Al]:[Zr] = 1000 erzielt werden. Diese muß im Vergleich zur Literatur als sehr hoch eingestuft werden. Antberg et al. erreichten zwar eine Aktivität von 13500 Kg [PE] / mol [Zr] h bar, die auf den Druck normiert ist, aber es wurde ein Verhältnis [Al]:[Zr] = 65.000 verwendet.³⁴ Auch der Vergleich mit dem von Soga et al. publizierten Ansatz³⁶, in welchem unter Verwendung eines Verhältnisses [Al]:[Zr] = 5000 eine Aktivität von 9800 Kg [PE] / mol [Zr] h erreicht wurde, zeigt, daß dieser hier dargestellte Katalysator sehr gute Aktivitäten bei niedrigen Aktivierungsverhältnissen aufweist.

Die sehr einfach durchzuführende Katalysatordarstellung in Lösung, die einfache Reinigung sowie die nachfolgende Vernetzung ohne Nebenprodukte führt zu der sehr engen Polydispersität der mit Katalysator **37**/MAO erhaltenen Polymerprodukte mit Werten im Bereich von 2 – 3 zurückzuführen, die den single-site-Charakter der Polymer-gebundenen Zirconocene belegt. Wiederum der Vergleich mit dem von Soga et al. publizierten Katalysator,³⁶ der eine sehr breite Polydispersität mit einem Wert $D = 11$ in der Polymerisation von Ethylen zeigte, belegt die gute Kontrolle der Synthese und damit der Polymerisationseigenschaft von Katalysator **37**/MAO. In der Copolymerisation wurde ein moderater Einbau von Hexen erreicht, der zu eine deutlich Reduktion des Schmelzpunktes des Polyethylens von 137°C auf 129°C führte.

Die Diels-Alder-Reaktion und Retro-Diels-Alder-Reaktion erlaubten eine Vernetzung auf der letzten synthetischen Stufe sowie eine kontrolliertes Partikelwachstum durch das Lösung der Vernetzungspunkte während der Polymerisation. Es konnten Partikel mit einer guten Morphologie erreicht werden, die eine nahezu runde Form inne hatten, aber nicht an die sehr sphärischen Produktpartikel bei Soga^{36,37} oder Frechet³¹ heranreichen.

Es kann zusammengefaßt werden, daß mit Katalysator **37**/MAO ein neuartiges Katalysatorsystem gefunden werden konnte, das Ethylen mit sehr guter Aktivität polymerisiert. In der Literatur finden sich nur wenige Polymer-geträgerte Katalysatorsysteme, die Aktivitäten in vergleichbarer Größenordnung zeigen. Die Produkte fallen in guter Morphologie in Form von mm-großen Partikeln an. Die Eigenschaften der Polymerprodukte mit hohen Molekulargewichten und engen Polydispersitäten sowie die hohen Aktivitäten zeigen, daß das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Katalysatorsystem sehr gut geeignet ist, um industrielle Anforderungen an einen Katalysator zur Ethylenpolymerisation zu erfüllen.

Ausblick

Die leichte Modifizierbarkeit des Katalysatorsystems erlaubt eine weitergehende Funktionalisierung, die auch die nicht-kovalente Trägerung von Zirconocen-Komplexen unter Ausnutzung der reversiblen Vernetzung möglich macht. Durch die Einführung von nucleophilen Gruppen, wie etwa der Methoxy-Gruppe, können Zirconocene koordinativ am reversibel vernetzbaren Polymerträger angebunden und so Katalysatoren erhalten werden, die in der Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen durch höhere Einbauraten sowie in der Polymerisation von Propylen durch Taktizitätskontrolle gekennzeichnet sein sollten. Auf diesem hier entwickeltem Trägerungskonzept basieren nachfolgende Dissertationen, in denen

Zirconocene sowohl kovalent als auch nicht-kovalent an reversibel vernetzte Polymerharze angebunden sind.

3 Polyphenylen-Typ Dendrimere als Träger für Zirconocendichlorid

Nachdem im vorherigen Abschnitte die Trägerung von Zirconocenen auf einem Polymer beschrieben wurde, das eine statistische Zusammensetzung und eine breitere Polydispersität aufwies, wird im folgenden Abschnitt ein Dendrimer als Trägermaterial verwendet, das ebenso Phenyl-Einheiten in seiner Struktur aufweist. Dieses zeichnet sich im Gegensatz zum Polystyrolträger durch ein definiertes Molekulargewicht, durch eine einheitliche Größe sowie durch Formpersistenz aus.⁹¹⁻⁹⁴

3.1 Dendrimere als Modellverbindung

In diesem Kapitel wird ein neuartiges Konzept zur Trägerung von Zirconocenen vorgestellt: die Trägerung von Zirconocenen auf Dendrimeren. Ziel dieser Trägerung von Zirconocenen auf Dendrimeren sollte nicht die Entwicklung eines neuen Industriekatalysators sein; es sollte vielmehr ein neuer Typ von Modellverbindungen für heterogene Polymerisationskatalysatoren gefunden werden, die eine Charakterisierung von Polymerisationsverläufen in Lösung erlauben. Somit können Aussagen über Reaktionsabläufe an einem heterogenen Träger gewonnen werden, die nötig sind, um bestehende Katalysatorsysteme besser zu

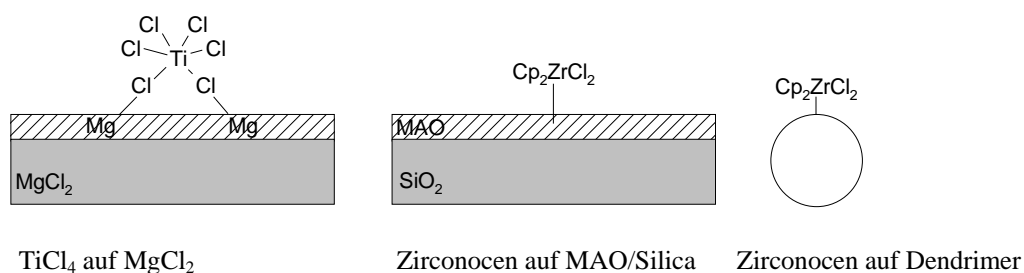


Abbildung 54: Darstellung von Metallkomplexen auf verschiedenen Oberflächen

verstehen und zu optimieren.

Metallocene, die sich auf Oberflächen oder Poren in einem heterogenen Träger befinden (Abbildung 54), können in der Regel nur sehr eingeschränkt untersucht werden. Sie finden eine komplexe Umgebung vor, die auf die aktiven Spezies unterschiedliche Einflüsse

ausüben, so daß oft der *single-site*-Charakter der Metallocene verloren geht. Für das Verständnis des Polymerisationsverhaltens von geträgerten Katalysatoren ist es daher notwendig, Modellsysteme mit definierter Struktur zu entwickeln, die darüber hinaus eine Untersuchung in Lösung bspw. durch NMR-Experimente ermöglichen. Derartige Modellverbindungen können Dendrimere sein, die sich gegenüber linearen Polymeren durch eine definierte, hochverzweigte dreidimensionale Struktur auszeichnen.^{91,92} Durch die Raumerfüllung der einzelnen Verzweigungen haben Dendrimere globuläre Strukturen, die abhängig vom Dendrimergerüst mehr oder weniger formstabil sind.⁹³ Mit einigen Nanometer Größe liegen sie zwischen den μm -großen heterogenen Trägerpartikeln und den Ångström-großen löslichen Zirconocenen (Abbildung 55). Infolgedessen können diese sog. Nanopartikel

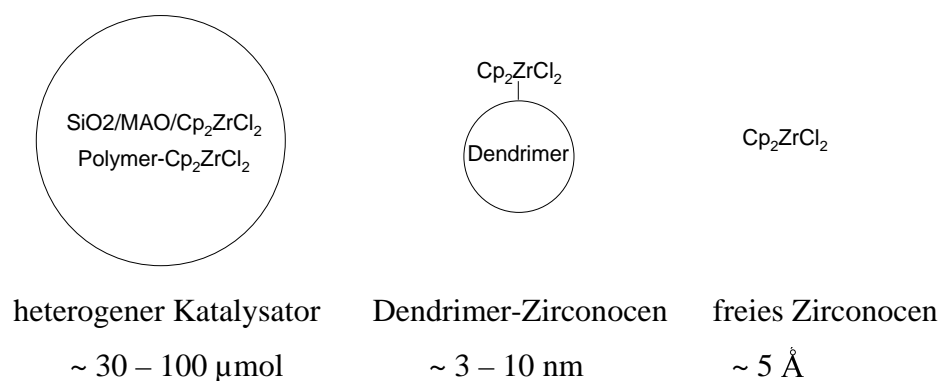


Abbildung 55: Größenvergleich geträgerte und freie Zirconocene

als Modellverbindung für Partikelwachstumsuntersuchungen dienen.

Zwar ist die Fixierung von Metallkomplexen auf Dendrimeren bekannt⁹⁵, jedoch stellt die Polymerisation mit derartigen Dendrimer-gebundenen Katalysatoren eine Ausnahme dar.⁹⁶

In dieser Arbeit wird ein besonderer Typ von Dendrimeren zur Trägerung von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt, nämlich Phenyl-Dendrimere. Diese zeichnen sich im Unterschied zu aliphatischen Dendrimeren besonders durch ihre Formstabilität und das Fehlen funktioneller Gruppen im Dendrimergerüst aus.⁹³ Ferner sind sie in vielen Lösungsmitteln gut löslich und chemisch relativ inert, so daß es weder in der Synthese noch bei der Polymerisation zu Wechselwirkungen oder Zersetzungen kommen sollte. Vor allem sind sie definiert funktionalisierbar, so daß Metallocene einfach kovalent gebunden werden können, ohne daß ihr *single-site*-Charakter verloren geht.

Dendrimere können aber auch aufgrund ihrer definierten räumlichen Struktur zu neuen Aspekten in der Katalyse führen. Besonders wichtig ist dabei, daß sich das Dendrimer wie ein hartes Nanopartikel verhält. Nur so ist gewährleistet, daß die Zirconocene auf der Oberfläche und nicht irgendwo im Inneren lokalisiert sind. Für theoretische Betrachtungen, die die Polymerisationseigenschaften des Zirconocens vom Diffusionsverhalten der Monomeren und Polymeren abhängig machen, können Dendrimere ebenso interessante Modellverbindungen sein. Betrachtet man das Dendrimer als ein formstabiles Nanopartikel, so sind für Dendrimergetragene Polymerisationskatalysatoren zwei Effekte denkbar: ein Abschirmeffekt oder ein

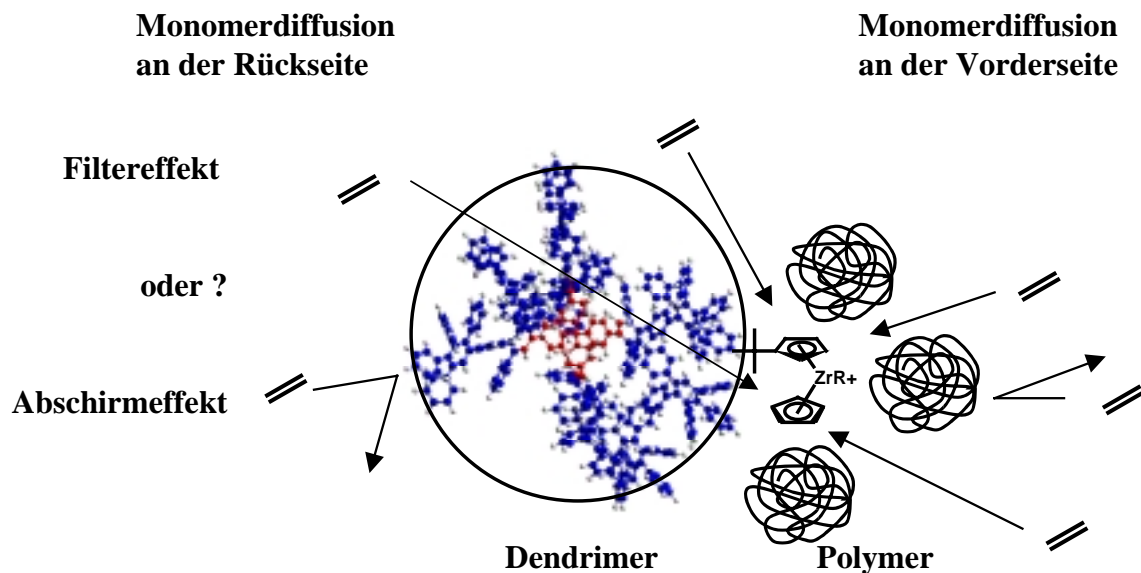


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Monomerdiffusion

Filtereffekt.

Beim Abschirmeffekt kann bei der Polymerisation das Gerüst der Dendrimere als Modell einer undurchdringlichen Trägeroberfläche angesehen werden, wie es bspw. die anorganischen Träger bei Ziegler-Katalysatoren oder Zirconocenen auf Silica/MAO darstellen (Abbildung 54). Bei diesen heterogenen Katalysatoren auf Oberflächen ist ein räumlicher Bereich durch das Trägermaterial so abgeschirmt, daß die Diffusion von Monomer, Polymer und Cokatalysatoren nur in einem begrenzten räumlich Bereich stattfinden kann; die „Rückseite“ des katalytisch aktiven Zentrums ist durch die Oberfläche blockiert. Ein

Dendrimer kann hier als Modellsystem für diese Oberflächen dienen, da hier ebenfalls ein großer räumlich Bereich nicht frei zugänglich ist (Abbildung 56).

Der zweite Effekt kann aufgrund der chemischen Struktur der Dendrimere auftreten, nämlich eine Art Filtereffekt (Abbildung 56). Betrachtet man das Dendrimer als ein sehr poröses Nanopartikel, kann dies zur Folge haben, daß, im Gegensatz zu der oben dargelegten Annahme einer undurchdringlichen festen Oberfläche, kleine Moleküle wie bspw. Monomere ungehindert durch das Gerüst der Dendrimere hindurch diffundieren, große Moleküle wie Polymere aber nicht in diesen Bereich vordringen können (Abbildung 56). Dieses sollte zur Folge haben, daß die Monomere vom wachsenden Polymer ungehindert zu dem aktiven Zentrum vordringen und in die Polymerkette eingebaut werden können. In diesem Fall sollten höhere Aktivitäten und höhere Molekulargewichte erreicht werden. Besonders der zeitliche Verlauf der Aktivität sollte dieses Verhalten widerspiegeln: der Monomerverbrauch sollte gleichmäßiger stattfinden, da das aktive Zentrum nicht komplett vom wachsenden Polymer eingeschlossen werden kann, sondern von der Rückseite des Dendrimers immer weiteres Monomer nachgeliefert werden kann. Nebenbei kann ein Dendrimer als sehr großer Ligand betrachtet werden, der einen Teil der großen Polymerisationsenthalpie aufnehmen kann. Da die Polymerisation von Olefinen eine stark exotherme Reaktion ist, besteht die Gefahr, daß, falls die Wärme nicht vom aktiven Zentrum weggeführt wird, es zu einer Überhitzung und damit zu einer Zerstörung des Katalysators kommen kann.

3.2 Synthese von Polyphenylen-Dendrimern

In unserer Arbeitsgruppe wurde eine Dendrimerklasse entwickelt, die aus Pentaphenylbenzol-Wiederholungseinheiten aufgebaut ist⁹⁷⁻¹⁰⁰. Diese Art von Phenyl-Dendrimern werden in einer einfachen Synthesesequenz in hohen Ausbeuten über eine Diels-Alder-Route dargestellt (Abbildung 57). Durch die Verwendung verschiedenen Ethinyl-substituierten Kernen, z.B. Tetraethinylphenylmethan (**38**) und Ethinyl-substituierten aromatischen Verzweigungsbausteinen, z.B. **39**, werden Dendrimere mit unterschiedlicher Geometrie und - abhängig von der jeweiligen Generation – in verschiedenen Größen erhalten. Von einer Modellverbindung für ein Dendrimer der 1. Generation, dem Tetrakisphenylbenzol, konnte ein Einkristall erhalten werden. Aus der Kristallstrukturanalyse konnte der Durchmesser mit 2,8 nm bestimmt werden.¹⁰¹ Besonders wichtig für eine Anwendung dieser Dendrimere ist, daß eine große Anzahl von Oberflächenfunktionen zugänglich sind.¹⁰²

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein brom-substituiertes Dendrimer **42** der 2. Generation verwendet, das von Uwe Wiesler zur Verfügung gestellt wurde¹⁰³. Die Darstellung des Dendrimeren erfolgte ausgehend von dem Tetraethynylkern **38**. In einer dreistufigen Synthese

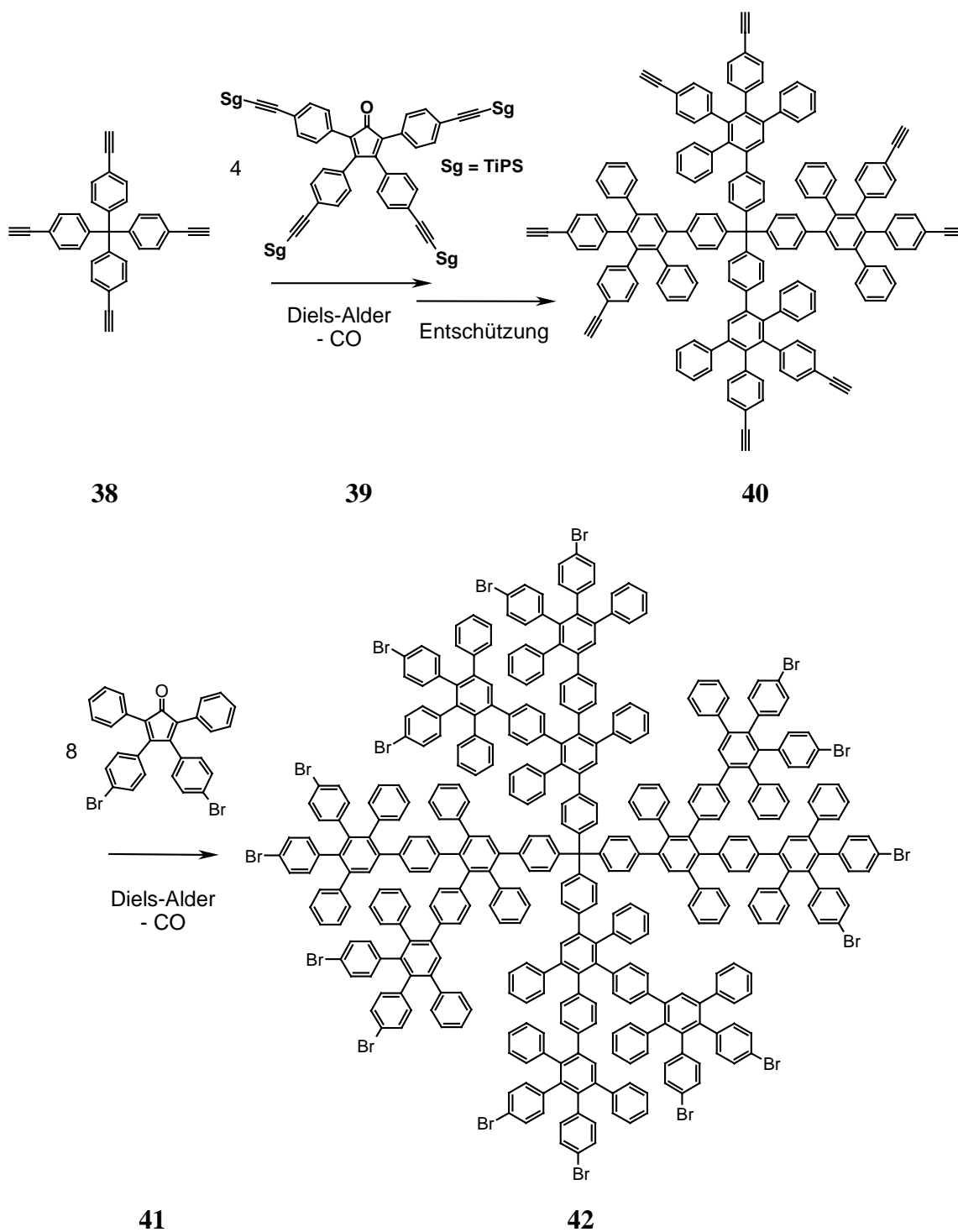


Abbildung 57: Dendrimersynthese

wurde zunächst ein TiPS-geschütztes Diethynyltetraphenylcyclopentadienon **39** in einer Diels-Alder-Reaktion unter Extrusion von Kohlenmonoxid mit Kernbaustein **38** umgesetzt. Die durch die TiPS-Gruppe geschützten Ethynylfunktionen wurden durch einen nachfolgenden Entschützungsprozess für die Diels-Alder-Reaktion aktiviert.

Es wurde die erste Generation des Dendrimers **40** erhalten. Die acht Ethynylgruppen von **40** wurden mit Dibromtetraphenylcyclopentadienon **41** wiederum in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. Ein wesentlicher Vorteil bei der Einführung bereits funktionalisierter

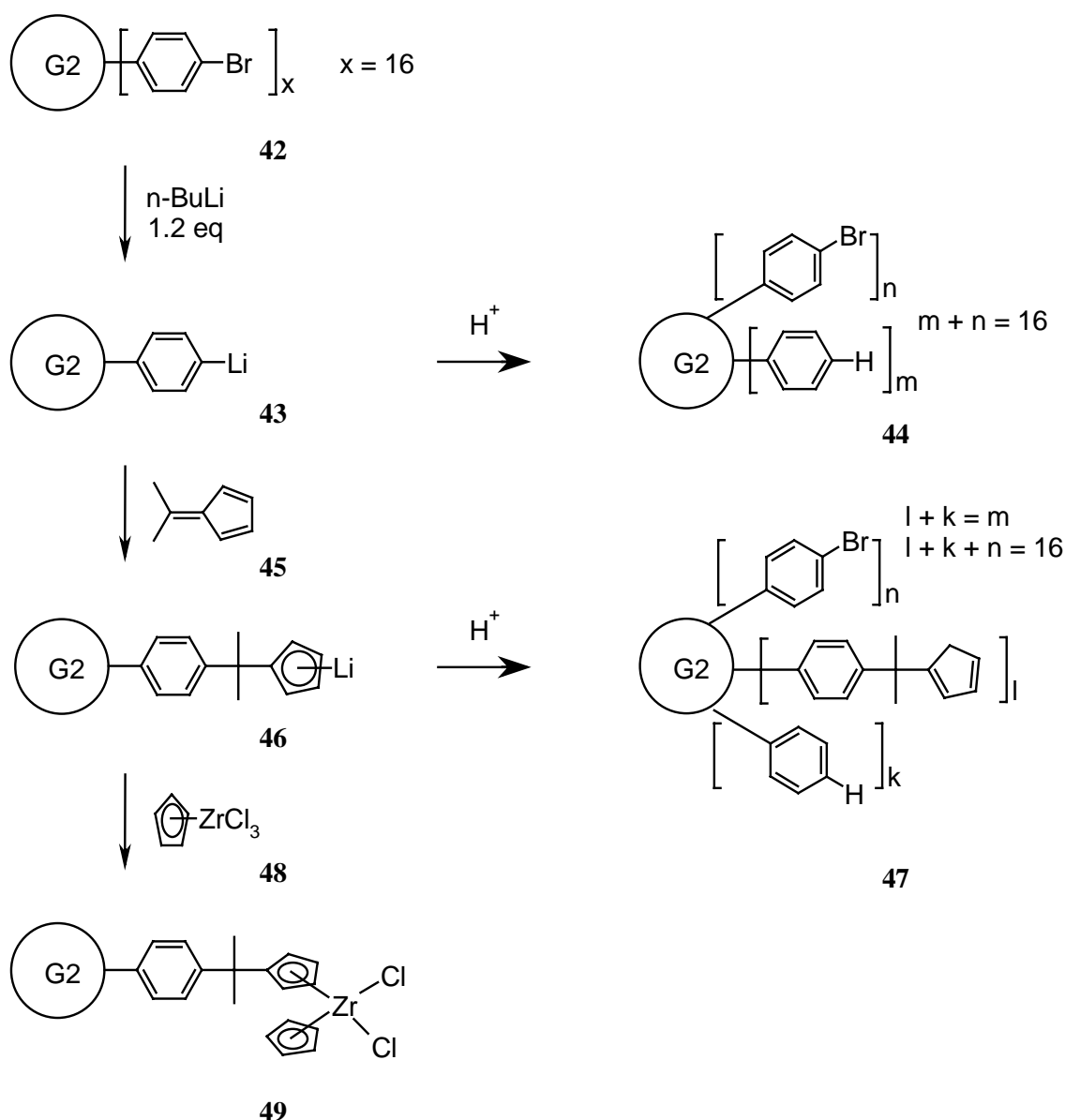


Abbildung 58: Dendrimmer-analoge Darstellung des Zirconocens

Cyclopentadienone im letzten Schritt ist, daß ein definiertes Dendrimer mit exakt 16 Funktionen erhalten wird. So wurde ein Dendrimer **42** mit 16 Bromfunktionen auf der Oberfläche und einem Molekulargewicht von 6138 g/mol erhalten. Für das unsubstituierte Derivat, das dem Grundgerüst des Dendrimers **42** ohne funktionellen Gruppen entspricht, liegt eine Kraftfeld-optimierte Größenberechnung (Cerius2)¹⁰⁴ vor: es wird eine Größe von 4,5 nm berechnet¹⁰⁵.

3.3 Synthese des Zirconocendichlorid an der Dendrimeroberfläche

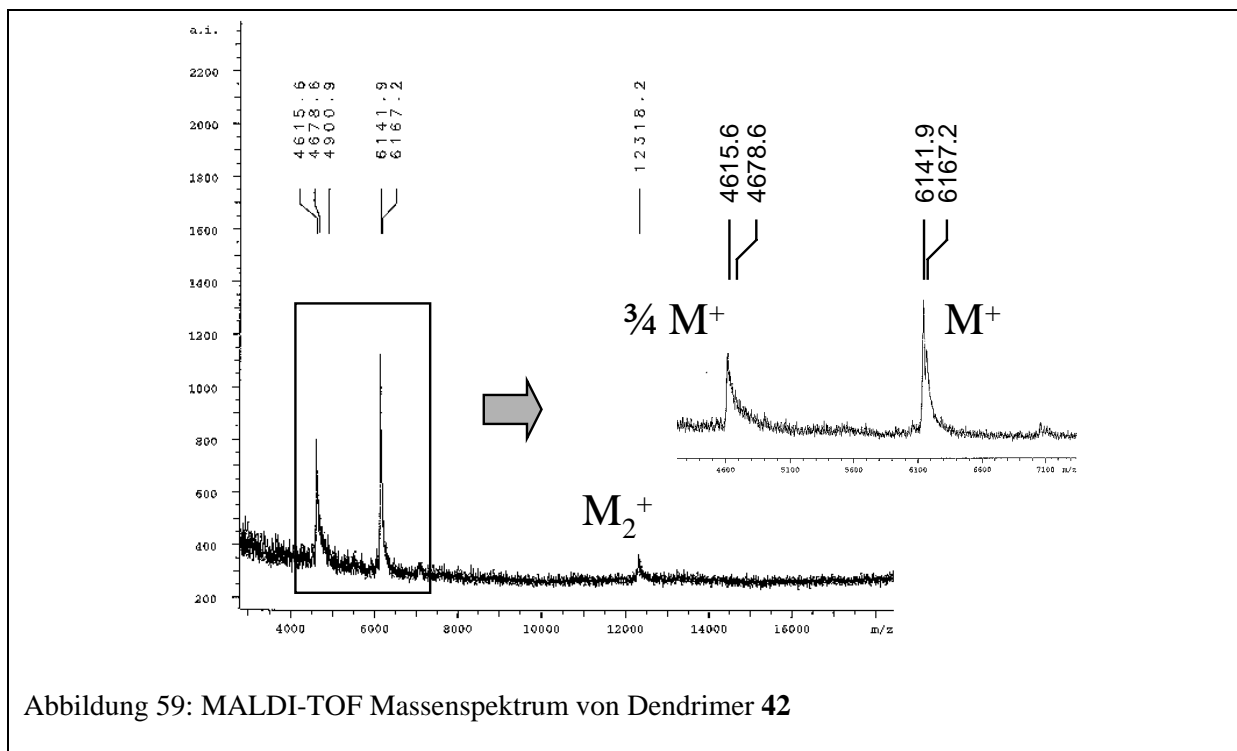
Ausgehend von Dendrimer **42** wird ein Zirconocenhaltiges Dendrimer **49** dargestellt. Der Aufbau des Zirconocens am Dendrimer **42** erfolgt über die in Abbildung 58 dargestellte Syntheseroute nach einer „Ein-Topf“-Reaktionssequenz. Zunächst werden bei -78°C die Bromatome in **42** mit n-Butyllithium gegen Lithium ausgetauscht. Hierzu wird Dendrimer **42** in THF gelöst und mit n-Butyllithium (1,1 facher Überschuß bezogen auf die Bromfunktionen des Dendrimers) versetzt. Es wird das lithiierte Dendrimer **43** erhalten.

Nach einer Reaktionszeit von 120 min wird das Reaktionsgemisch mit frisch destilliertem und über Molsieb (4\AA) getrocknetem Dimethylfulven **45** versetzt¹⁰⁶. Es kommt zu einer dendrimer-analogen Addition von **45** unter Bildung des Dendrimer-isopropylencyclopentadienid **46**. Dieses wird nach einer weiteren Stunde mit einer Lösung von Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid (**48**) in THF versetzt. Durch Ligandenaustausch am Zirconium wird das Dendrimer-gebundene Zirconocen **49** gebildet. Die Reinigung des Dendrimer-geträgerten Zirconocens erfolgt durch Ausfällen aus n-Hexan, wobei nicht-kovalent gebundenes Zirconocen in Lösung bleibt.

3.4 Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie

In Abbildung 59 ist das MALDI-TOF Massenspektrum der Ausgangsverbindung **42** dargestellt. Es werden zwei Signalgruppen bei $m/z = 6142$ und 4616 erhalten. Das Hauptsignal $m/z = 6142$ entspricht der kalkulierten Masse von Dendrimer **42** ($m/z_{\text{kalk}} = 6144$). Der zweite Peak korrespondiert mit einer Masse von $\frac{3}{4}$ des Molekülpeaks. Aus weitergehenden Untersuchungen ist bekannt¹⁰⁷, daß dieser Peak bei Dendrimern mit tetraedrischem Kern zu einer Spezies gehört, die erst im Massenspektrometer durch den eingesetzten Laser erzeugt wird. Durch die eingestrahelte Energie des Lasers wird einer der vier „Arme“ des Dendrimers, ein sog. Dendron, abgespalten: es resultiert ein zweiter Peak mit der Masse von $\frac{3}{4} M^+$. Der Peak mit $m/z = 4616$ entspricht dem kalkulierten Wert $m/z = 4608$.

Da hier die gesamte Synthese ohne Isolierung der Zwischenstufen erfolgte, wurde die Charakterisierung der Zwischenstufen durch Probenentnahme und anschließende



Untersuchung dieser Proben durch MALDI-TOF Massenspektrometrie durchgeführt.

Die Proben wurden mit einer Methanol-Wasser-Mischung hydrolysiert, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigte organische Phase nach Trocknen über MgSO_4 mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Das MALDI-TOF Massenspektrum von **44** ist in Abbildung 60 dargestellt. Es zeigt für das Hydrolyseprodukt des lithiierten Dendrimers **46** zwei verbreiterte Signalgruppen gegenüber der Ausgangsverbindung **42**. Ebenso wie in diesem Vergleichsspektrum werden zwei Signalgruppen erhalten: $m/z = 5225$ und $m/z \sim 3900$. Eine Signalgruppe entspricht M^+ , die zweite wiederum $\frac{3}{4} M^+$. Aus der Differenz der Masse des Hauptsignals (M^+ : $m/z = 5224$) und der Masse der Ausgangsverbindung **42** (M^+ : $m/z = 6142$) kann berechnet werden, daß im Mittel 12 Bromatome ausgetauscht wurden.

Ebenso wurde nach der Umsetzung des lithiierten Dendrimers **43** mit Fulven **45** zu **46** eine Probe entnommen, hydrolysiert zu **47** und charakterisiert. In Abbildung 61 ist das MALDI-TOF Massenspektrum von **47** abgebildet. Es werden wieder zwei Signalgruppen erhalten. Für den Schwerpunkt des Hauptmaximums wird eine Masse von 6078u gemessen, der $\frac{3}{4}$ - M^+ hat eine Massenschwerpunkt von $m/z = 4415$. Aus der Differenz der Massen von **47** und **44** kann auf die Anzahl der addierten Fulvenmoleküle geschlossen werden.

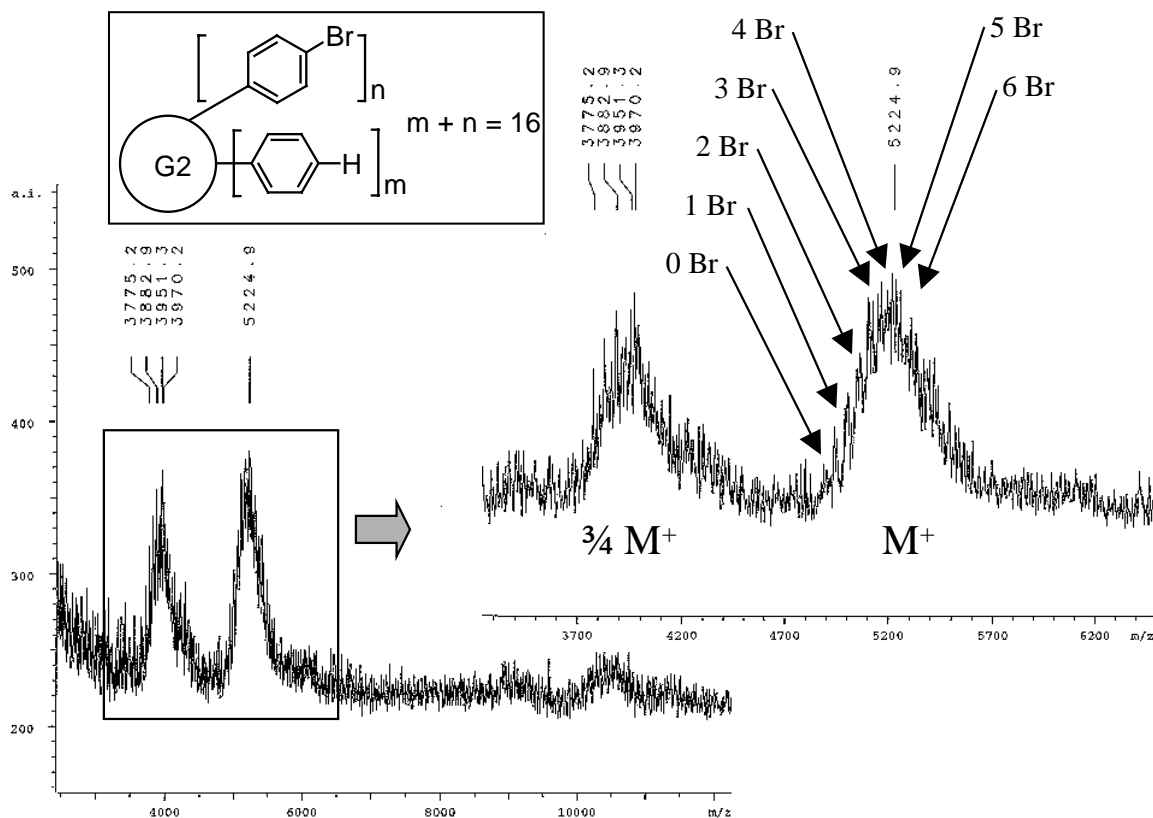


Abbildung 60: MALDI-TOF Massenspektrum: Dendrimer **44**: Im Mittel wurden 12 Brom-Atome ausgetauscht

Es wird eine Differenz von M^+ (**47**) zu M^+ (**44**) von $m/z = 854$ erhalten. Daraus kann eine Addition von im Mittel 8 Fulven-Einheiten berechnet werden. Da es sich bei der Lithiierung und der nachfolgenden Addition von Fulven um statistische Prozesse handelt, ist eine breitere Verteilung zu erwarten und wird auch beobachtet. In Abbildung 61 ist eine Struktur des Dendrimers dargestellt, die nach einer statistischen Umsetzung der Bromfunktion zu erwarten ist. Im MALDI-TOF-Massenspektrum können zwei weitere Signalgruppen mit Schwerpunkten bei etwa $m/z = 12000$ und $m/z = 18000$ erkannt werden. Diese könnten durch

eine Dimerisierung bzw. Trimerisierung der Dendrimere durch Diels-Alder-Reaktion der Cyclopentadienfunktionen erklärt werden.

Für die letzte Reaktionsstufe, die Bildung des Zirconocen-Dendrimers **49**, kann keine genaue Aussage über den Umsatz gemacht werden, da es nicht möglich war, unter Schutzgasbedingungen ein aussagekräftiges MALDI-TOF-Massenspektrum aufzunehmen. Es wird daher im weiteren angenommen, daß der letzte Reaktionsschritt, die Addition des

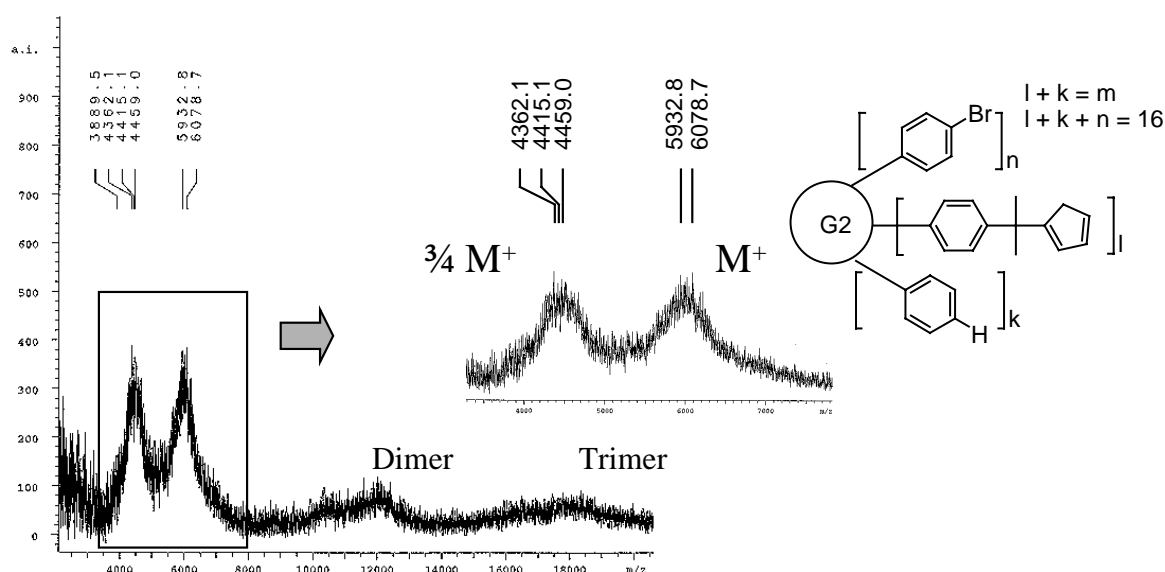


Abbildung 61: MALDI-TOF Massenspektrum vom Fulven-Dendrimer **47**

Halbsandwiches, mit vollständigem Umsatz stattfindet. Die Bildung polymerisationsaktiver Zirconocenkomplexe wird durch die nachfolgenden Polymerisationen bewiesen. Als Konsequenz des hier nicht bestimmaren Zirconocengehaltes wird die Aktivität der Polymerisation von Ethylen mit **49**, die auf maximal mögliche Menge an Zirconocen normiert wird, zu kleine Werte liefern. Die „echten“ Werte für die Aktivität sollten höher liegen, wenn weniger als die angenommenen acht Zirconocene pro Dendrimer geträgert sind.

Bei der Synthese des Zirconocen-Dendrimers **49** kann ein Nebenprodukt entstehen, daß ebenfalls ein aktiver Polymerisationskatalysator ist. In Abbildung 62 ist die mögliche Bildung des ungebundenen Monoalkylzirconocens **51** dargestellt. Es wird durch die direkte Addition von n-Butyllithium, das nicht durch Brom-Lithium-Austausch abreagiert ist, an Fulven **45**

und anschließenden Ligandenaustausch am Zirconocen-halbsandwich **48** gebildet. Da es sich um einen Hexan-löslichen Katalysator handelt, wird er durch Ausfällen des Dendrimers **49** aus Hexan abgetrennt.

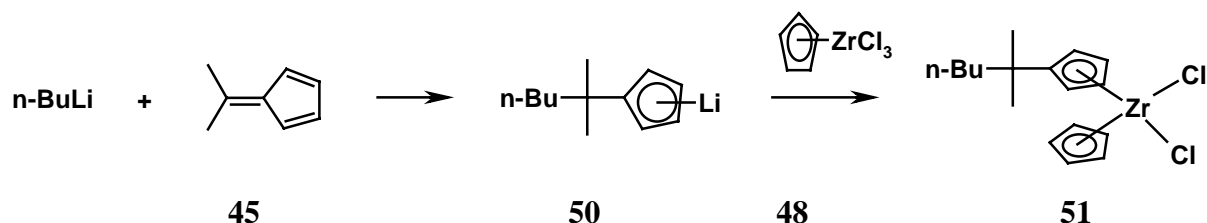


Abbildung 62: Nebenreaktion: Bildung des löslichen Zirconocenderivats

3.5 Einsatz des Zirconocen-Dendrimer **49** als Katalysator in der Polymerisation von Ethylen

Zur Polymerisation wurde Zirconocen-Dendrimer **49** mit MAO aktiviert und in den Reaktor überführt. Die Polymerisationsaktivität kann als Beweis für die erfolgreiche Synthese der Zirconocene auf dem Dendrimer angesehen werden, da keine anderen polymerisationsaktiven Spezies ausgenommen des beschriebenen Nebenproduktes **51** (Abbildung 62), das aber leicht abgetrennt werden kann, in dieser Synthesesequenz entstehen können. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 25 aufgelistet und werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

Tabelle 25: Polymerisationen mit Dendrimer-geträgerten Zirconocenen 49/MAO*

Versuch	[Al]:[Zr]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Aktivität [Kg [PE] / mol [Zr] h]	Produktivität [g [PE] / g [Kat] h]
PE40	440	38	70	3000	4500
PE42	1600	38	70	6900	10400
PE43	1000	15	50	420	630

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 1500 μmol [Zr] / g [Kat], Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,25 ml TiBA

Tabelle 26: Charakterisierung der mit 49/MAO erhaltenen Polyethylene

Versuch	M_w^* [g / mol]	M_n^* [g / mol]	D^*	T_m [°C]
PE40	620000	114000	5,4	140,1
PE42	1150000	296000	3,9	140,8
PE43	2000000	598000	3,3	138,8

*GPC-Analyse: Waters GPC 2000, TCB, 135°C, Polystyroleichung

PE40: Mit Zirconocen-Dendrimer **49**/MAO wurde Ethylen polymerisiert. Zunächst wurde ein Teil der Reaktionslösung, in der das gewünschte Produkt **49** und alle Nebenprodukte vorhanden sind, getrocknet und mit einer MAO-Lösung in Toluol wieder aufgenommen. Durch diesen Schritt werden Dendrimer **49**, aber gleichzeitig auch das eventuell vorhandene Nebenprodukt **51** aktiviert. Diese Katalysatorlösung wurde nach 30 min Aktivierungszeit in den Reaktor überführt. Die Polymerisation erfolgte bei 40 bar Ethen-Druck in Isobutan bei 70°C. Die erzielte Aktivität war bei diesem Versuch trotz der niedrigen Aktivierungsrate $[Al]:[Zr] = 440$ so hoch, daß der Versuch nach 60 min abgebrochen werden mußte. Dies könnte darauf hinweisen, daß das katalytisch aktive Nebenprodukt **51** neben dem gewünschten Dendrimer **49** vorliegt und abgetrennt werden muß. Dafür spricht auch das starke *reaktorfouling* mit dicken Wandbelägen im Reaktor sowie die Morphologie des gebildeten Polyethylens. Das Polyethylenprodukt fiel in Form einigen Zentimeter großer Klumpen an (Abbildung 63). Somit kann hier nicht von einer Kontrolle des Partikelwachstums durch das Dendrimere ausgegangen werden. Das gebildete Polyethylen könnte demnach auch vom homogenen Komplex **51** gebildet worden sein.

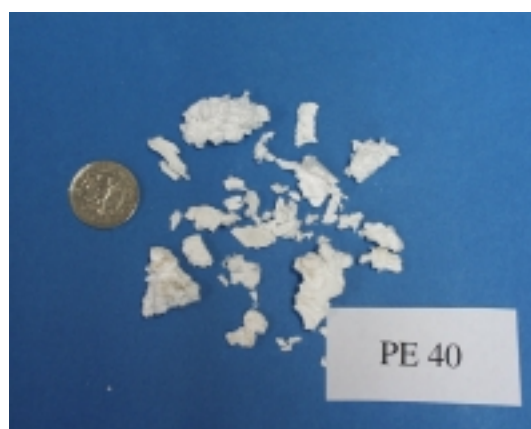


Abbildung 63: Fotografische Aufnahme von PE 40

Bei der Betrachtung der Polydispersität des Polyethylens wird deutlich, daß hier sehr wahrscheinlich mehr als eine polymerisationsaktive Spezies vorlag, da eine Disperität von $D = 5,4$ zu breit für *single-site*-Katalysatoren ist. Eine derart breite Molekulargewichtsverteilung wird durch das Vorliegen des Nebenproduktes **51** hervorgerufen. Ziel für weitere Polymerisationen muß eine vollständige Abtrennung dieses Nebenproduktes **51** sein. Im nächsten Abschnitt wird die Polymerisation mit einem durch Ausfällen aus Hexan gereinigten Katalysator **49** beschrieben.

PE42: Für die nächsten Polymerisationsversuche wurde das Dendrimer **49** aus Hexan ausgefällt und somit vom löslichen Nebenprodukt **51** befreit. Es wurde wieder unter Standardbedingungen polymerisiert: 40 bar Ethylendruck, 70°C, 400 ml Isobutan und 1,25 ml TiBA. Bei einem Aktivierungsverhältnis von $[Al]:[Zr] = 1600$ wurde mit **49**/MAO wieder eine sehr hohe Aktivität erhalten, die zu den höchsten im Rahmen dieser Arbeit erzielten Werten gehört. Noch bemerkenswerter ist die erhaltene Produktivität, die auf die Masse des eingesetzten Trägermaterials bezogen wird, und mit 10.400 g PE / g [KAT] h als sehr hoch einzuschätzen ist. Dieser Wert liegt fast 4,5 mal so hoch wie die höchste mit polymeren Trägern erzielte Produktivität, welche im Rahmen dieser Arbeit auf Basis des Polystyrol-gebundenen Zirconocen unter industriellen Bedingungen erzielt wurde. Derart hohe Produktivitäten entsprechen industriellen heterogenen Katalysatoren auf Silica-Basis, die Produktivitäten von etwa 10.000 bis 20.000 g [PE] / g [Kat] h aufweisen.¹⁰⁸ Im Labormaßstab war diese hohe Aktivität während der Polymerisation nur sehr schwierig zu kontrollieren. Die Temperatur im Reaktor war sehr starken Schwankungen unterworfen. Industriell wäre dies sicher einfacher zu kontrollieren, da dort Kühlkapazität in nahezu beliebiger Menge zur Verfügung steht, allerdings bleibt der begrenzende Faktor der Wärmefluß vom Reaktionsmedium durch die Reaktorwand hin zum Kühlmedium.

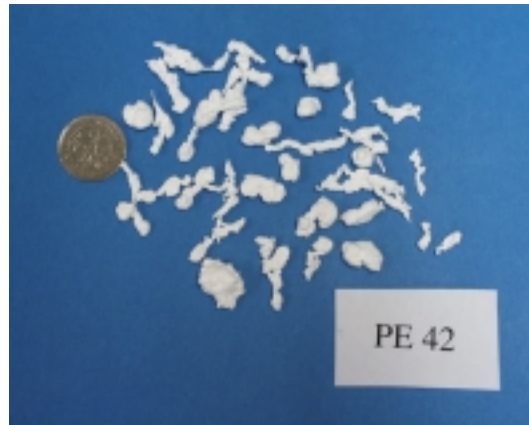


Abbildung 64: Fotografische Aufnahme von PE 42

Bei dem in diesem Teilabschnitt (PE42) vorgestellten Polymerisationsversuch mit **49**/MAO wurde ein Polymerprodukt erhalten, das weder staubige Produkte noch Wandbeläge, welche mit löslichen homogenen Katalysatoren erhalten werden, aufwies. Dies läßt den Schluß, daß die lösliche Katalysatorspezies **51** erfolgreich abgetrennt werden konnte. In Abbildung 64 sind diese verschiedenartig geformten Partikel gezeigt. Augenfällig sind faserartige und kugelige Formen. Im Vergleich zu anderen, mit Polymer-geträgerten Katalysatoren **37** erhaltenen Produkten sind diese Partikel sehr hart und weisen eine sehr glatte Oberfläche auf. Es war weiterhin möglich, SEM-Bilder von diesen Partikeln anzufertigen (Abbildung 65). Abbildung 65 A zeigt eine für diese Partikel typische Oberflächenstruktur. Diese ist sehr glatt und weist keine Blumenkohl-artige Strukturen auf. Ebenso scheinen keine größeren Porositäten vorzuliegen. Die Vergrößerung (Abbildung 65) zeigt, daß die Oberfläche keinen absolut glatten Aufbau besitzt, sondern aus fadenartigen Strukturen aufgebaut ist. In den weiteren Vergrößerungen erkennt man Bereiche mit gleichmäßiger Beschaffenheit, die scheinbar durch fadenartige Strukturen zusammengehalten werden und größere Hohlräume aufspannen.

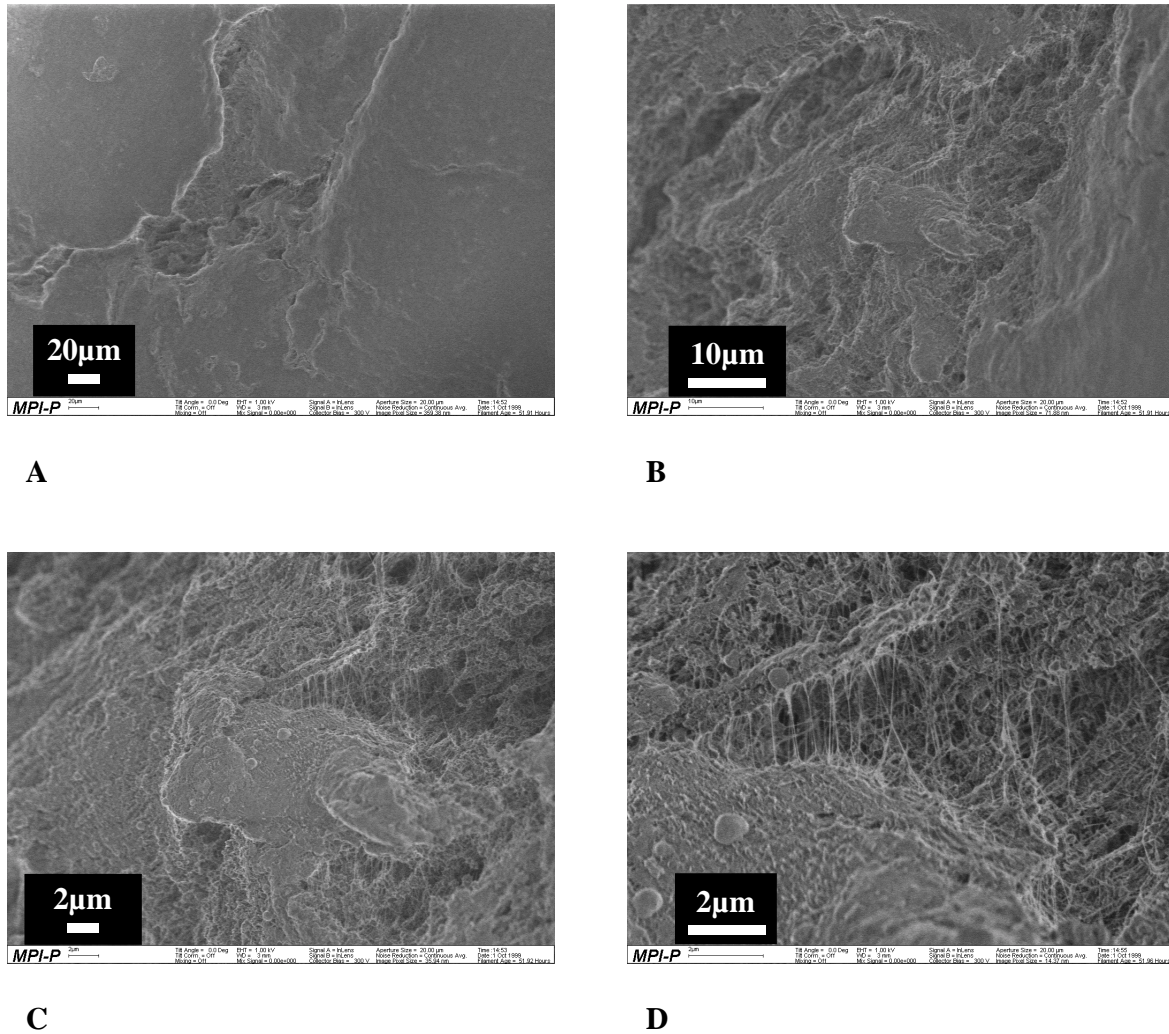


Abbildung 65: SEM-Aufnahmen von PE42

Die Morphologie sowie die sehr hohe Aktivität lassen den Schluß zu, daß die Partikel durch Verschmelzung im Reaktor entstanden sind. Es kann daher mit großer Sicherheit vermutet werden, daß die Kugeln während der Polymerisation entstanden sind. Dafür spricht auch die sehr starke Wärmeentwicklung im Laufe der Polymerisation, die nur schwierig zu kontrollieren war. Besonders der Temperaturanstieg während der ersten Minuten der Polymerisation von 70°C auf etwa 75 – 80°C konnte nicht verhindert werden. Daher sind die Polymerisationsergebnisse nur mit Einschränkung zu betrachten, da sowohl die Zirconocenkatalysatoren bei höheren Polymerisationstemperaturen höhere Aktivitäten aufweisen (Abschnitt 2.3.8) als auch die Monomerkonzentration in Lösung von der Temperatur abhängt. Weiterhin hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluß auf die verschiedenen Abbruchreaktionen. Überraschend war aber, daß die Polymerisationsaktivität nicht aufgrund der verschmolzenen Polymerpartikel absank, sondern über einen längeren

Zeitraum konstant blieb. Vermutlich führte die Trägerung der Zirconocene auf Dendrimeren zu einer Stabilisierung des Komplexes bspw. durch eine Energieabgabe vom Polymerisationszentrum auf das Dendrimergerüst, oder aber zu dem oben vermuteten Filtereffekt, der eine verbesserte Versorgung des Zentrum mit Monomer (Filtereffekt: Abbildung 56) ermöglicht. Das vorliegende Datenmaterial reicht aber nicht aus, hier konkretere Vermutungen anzustellen. Weiterführende Untersuchungen sollten mit geringer beladene Dendrimeren, am besten wäre ein Dendrimer mit genau einer Zirconocen-Funktion, durchgeführt werden, um die beobachteten Effekte genauer zu bestimmen.

PE43: Um die Polymerisation besser kontrollieren zu können, wurde Zirconocen-Dendrimer **49** mit einem geringeren Aktivierungsverhältnis $[Al]:[Zr] = 1000$ eingesetzt, und die Polymerisation wurde bei niedrigerem Ethylendruck und bei geringerer Temperatur durchgeführt. Die niedrigere Reaktionstemperatur, der geringere Ethylendruck und die damit verbundene niedrigere Konzentration an Monomer in Lösung sorgten für eine reduzierte Katalysatoraktivität. Die Polymerisation verlief thermisch gut kontrollierbar. Die Aktivität wurde mit $420 \text{ Kg [PE] / mol [Zr] h}$ und die Produktivität mit $630 \text{ g [PE] / g [Kat] h}$ bestimmt. Es wurden sehr einheitliche Produktpartikel mit etwa 1 mm Durchmesser erhalten. Wiederum fiel das Produkt ohne Staubanteile an. Man erkennt in der Übersicht der Partikel in Abbildung 66 die sehr gleichmäßige Struktur sowie eine einheitliche Größe von etwa 1 mm.

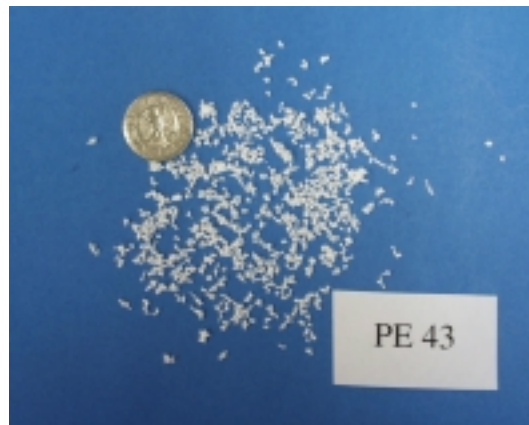


Abbildung 66: Fotografische Aufnahme von PE43

Das hier erzielte Molekulargewicht von $M_w = 2.000.000$ und die Dispersität von $D = 3,0$ liegen in der gleichen Größenordnung wie die unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit **37/MAO** erhaltenen Polyethylenprodukte. Da die Dendrimer- und Polystyrol-geträgerten Zirconocen-katalysatoren **37** und **49** sehr ähnliche Konstitutionen aufweisen, ist dieser Befund

nicht überraschend. Bemerkenswert ist, daß trotz der einfachen und sehr schnellen Synthese (Reaktionsdauer für drei Synthesestufen war insgesamt nur etwa drei Stunden) ein Katalysator erhalten werden konnte, der Ethylen mit sehr enger Verteilung polymerisiert, was auf das Vorliegen nur einer aktiven Spezies folgern läßt.

3.6 Bewertung

Die Polymerisationsversuche von Ethylen mit dem neuartigen Zirconocen-Dendrimer **49** haben gezeigt, daß sich Dendrimer-gebundene Zirconocene als Träger-Katalysator-Systeme für die heterogene Polymerisation von Ethylen eignen. Sie weisen sehr hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen, die zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren liegen, auf. Die Aktivitäten waren teilweise so hoch, daß die Polymerisation nicht zu kontrollieren war. Es wurden Polymere mit hohen Molekulargewichten erhalten. Dabei blieb die Polydispersität trotz der hohen Reaktionstemperatur und der hohen Aktivität mit Werten um $D = 3,5$ recht niedrig. Vermutlich scheint hier eine Unterdrückung des Kettenabbruchmechanismus (β -Hydrid-Eliminierung) stattzufinden. Eine Erklärung dafür kann aufgrund des hier vorliegenden, begrenzten Datenmaterials nicht abgegeben werden. Die durchgeführten Experimente zeigen, daß Dendrimere vom Phenylen-Typ als Träger für Zirconocene erfolgreich eingesetzt werden können.

3.7 Ausblick und Ziele

Die oben beschriebenen Experimente verliefen sehr vielversprechend, jedoch führte die zu hohe Aktivität zu einer schwierig zu kontrollierenden Polymerisation. Daher sollten weiterführende Experimente mit geringer beladenen Dendrimeren durchgeführt werden. Hierdurch sollten dann auch detailliertere Aussagen über Morphologie, Kettenwachstum und Molekulargewichte erhalten werden können. Besser wäre eine definiertere Funktionalisierung am Dendrimer, da nach der hier beschriebenen Methode immer eine Verteilung von unterschiedlich oft substituierten Dendrimeren erhalten wird. Daher liegt es nahe, ausgehend von monofunktionalisierten Dendrimeren Zirconocene aufzubauen. Diese könnten z.B. in größeren Mengen über eine Festphasensynthese oder über Verwendung von speziellen Bausteinen, die eine Trennung von unterschiedlich oft substituierten Dendrimeren erlauben, erhalten werden. Es könnte bspw. in der letzten Synthesestufe ein Cyclopentadienon, das

neben der Funktion zum Aufbau des Zirconocens (hier die Brom-Funktion) eine Carbonsäure-Funktion trägt, zusammen mit einem unfunctionalisierten Cyclopentadienon eingesetzt werden. Nach chromatographischer Trennung können diese Carbonsäure-Funktionen abgespalten werden und es würde neben unsubstituierten auch reine mono-, di- oder trisubstituierte Dendrimere höherer Generation erhalten. Monofunktionalisiertes Dendrimer der ersten Generation ist nach chromatographischer Trennung eines mit statistischer Verteilung erhaltenen Dendrimergemisches zugänglich.¹⁰⁹

Im Bereich der Morphologieuntersuchungen könnte ein Zirconocen- und Cyclopentadienyl-substituiertes Dendrimer nach Vernetzung der Cp-Gruppen durch Diels-Alder-Reaktion [wie im Massenspektrum in Abbildung 61 erkennbar] eine Verbindung darstellen, die als Modell eines anorganisch geträgerten Polymerisationskatalysator angesehen werden kann.¹¹⁰

Die Ausnutzung der definierten Struktur der Dendrimere erlaubt noch eine weitere Anwendung: es können durch gezielte Funktionalisierung definierte Abstände zwischen unterschiedlichen Gruppen eingestellt werden.¹¹¹ Hier könnten Erkenntnisse über das Polymerisationsverhalten von Zirconocenen gewonnen werden, wenn bspw. ein Zirconocen in einer definierten räumlichen Distanz zu einem Gegenion (z.B. ein Borat) gebracht würde. Sehr interessant wäre ebenso, wenn das Dendrimerrückgrat selbst durch eine delokalisierte negative Ladung zu einem sehr großen Gegenion umfunktionalisiert werden könnte.

Die in dieser Arbeit gezeigte leichte Funktionalisierbarkeit der Dendrimere führte zu hochaktiven Polymerisationskatalysatoren. Die aufgezeigten Möglichkeiten für weiterführende Experimente deutet das Potential der Dendrimere als Träger für Zirconocene und andere Metallkomplexe als Modellsysteme in verschiedenen Katalysefeldern an.

4 Katalysatoren und Fluoreszenzfarbstoffe

4.1 Neues Verfahren zum Dotieren von Polymeren: Dotierung unter Verwendung von eingefärbten Katalysatoren

4.1.1 Dotieren von Polymeren

Pigmente und Farbstoffe werden in vielen kommerziellen Anwendungsfeldern zum Einfärben von Polymeren eingesetzt.^{112,113} Obwohl Farbstoffe und Pigmente in erster Linie den Zweck erfüllen, ein Produkt für den Konsumenten attraktiver zu machen, können Farben und Pigmente die Photostabilität von Polymeren stark beeinflussen.¹¹⁴⁻¹¹⁷ Die Pigmente und Farbstoffe können grundsätzlich zu zwei gegensätzlichen Prozessen im Polymer führen. Zum einen können sie Polymere stabilisieren, indem sie den photochemischen Abbau vermindern, zum anderen können sie den beschleunigten Abbau von Polymeren bewirken.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Einfärbung von Polymeren stellt die Art der Einfärbung und die Fixierung des Farbstoffs in der Polymermatrix dar. Denn bei einem einfachen Einmischen der Farbstoffmoleküle kann es oft aufgrund der geringen Affinität von herkömmlichen Farbstoffen zu Polymeren, insbesondere zu Polyolefinen, zu einer Migration und zu einer Aggregation oder einem Auskristallisieren der Farbstoffe im Polymer sowie zu einem Auskriechen an den Oberflächen kommen. Für gewisse Anwendungen kann zwar eine geringe Migration toleriert werden, weshalb dort auch herkömmliche Farbstoffe und Polymere verwendet werden. Für viele Anwendungen ist jedoch ein Polymer-Farbstoff-Blend mit möglichst geringer Farbstoffmigration wünschenswert. Eine geeignete Methode zur Fixierung von Farbstoff-Polymer Mischungen ist die kovalente Inkorporation von Farbstoffmolekülen in die Polymerkette. Dies kann zum einen durch polymeranaloge Reaktion erreicht werden. Besser geeignet ist aber das Anbinden der Farbstoffe in die Polymerhaupt- oder seitenkette¹¹⁸. U. Rohr beschreibt die Copolymerisation von 9-Styrylperylendicarbonsäuremonoimid (*Styryl-PMI*) mit Styrol und MMA sowie Untersuchungen zur Migrationsstabilität¹¹⁹. Es wurde gezeigt, daß die Miniemulsionenpolymerisation von Styryl-PMI und Styrol zu Latices führt, die zur migrationsstabilen Einfärbung von Weich-PVC, PMMA und Polyethylen gut geeignet sind. Organische Farbstoffe werden nicht nur im klassischen Bereich der Einfärbung eingesetzt, sondern in vielen Bereichen treten die farbig dekorativen Aspekte hinter Anwendungen

zurück, die auf den physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe beruhen. So finden Farbstoffe in technologisch bedeutenden Feldern wie der Photovoltaik¹²⁰, der Elektrolumineszenz¹²¹, der Biotechnologie^{122,123}, der optischen Datenspeicherung und –verarbeitung¹²⁴, sowie als Polarisationsfilter¹²⁵ Einsatz. Für diese Anwendungen ist es oft notwendig, den Farbstoff in eine Matrix einzubringen. Neben der Stabilisierung der Chromophore durch Schutz vor äußeren Einflüssen, z.B. vor Sauerstoff, fällt ein großes Gewicht auf die Verarbeitbarkeit und die Stabilität des Produktes. Als Matrixmaterialien kommen anorganische Verbindungen in Frage, die z.B. während der Herstellung über einen Sol-Gel-Prozeß mit Farbstoffen dotiert¹²⁶ und als aktive Schicht in LEDs benutzt werden. Besonders Polymere bieten sich als Matrixmaterial an: Polymere sind sehr gut verarbeitbar, z.B. aus Lösung oder Schmelze, und, je nach Anwendung, kann die vielseitige Funktionalisierbarkeit der Polymere zu einer optimalen Anpassung des Eigenschaftsprofils auf die jeweiligen Erfordernisse genutzt werden. So kann z.B. die Polarität der Matrix einfach durch die Wahl des Monomers bestimmt werden.

4.1.2 Dotierung von Polyethylen durch Verwendung von eingefärbten Polymer-getragerten Katalysatoren

Zusammen mit *Andreas Herrmann* wurden im Rahmen dieser Arbeit das Konzept der Copolymerisation zur Einfärbung von Polymeren aufgegriffen und zur Herstellung von funktionalen Polymerharzen genutzt. Das in Kapitel 2 vorgestellte Verfahren zur reversiblen Vernetzung von Polymeren über polymergebundene Cyclopentadien-Gruppen wird auch hier zur Darstellung von heterogenen, reversibel vernetzten Polymerharzen genutzt. Am Beispiel der Trägerung von Zirconocenen als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation soll gezeigt werden, daß diese eingefärbten Polymerharze für Festphasenreaktionen geeignet sind. Die Markierung dient der Fragestellungen, die sich mit dem Prozeß des Partikelwachstums während der Polymerisation ergeben. Zum einen können durch die Farbstoffmarkierung Fragestellungen geklärt werden, welche den Verbleib des Trägermaterials im Polyolefinprodukt beantworten und wie das Trägermaterial – homogen oder inhomogen - verteilt ist. Der Vergleich von Farbstoffverteilungen in Partikeln, die nach unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen, sprich Polymerisationszeiten, erhalten werden, hilft bei der Aufklärung von Partikelwachstumsmechanismen. Mit Hilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie kann im Produkt das Chromophor-markierte Trägermaterial vom

nichtfluoreszierenden Produkt unterschieden werden. Dieses stellt eine leistungsfähige Untersuchungsmethode für die Detektion von Farbstoffen in einer Matrix dar.

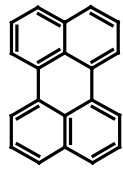
4.1.3 Stabilität von Rylen-Farbstoffen gegen MAO

Die Verwendung von markierten Polymerharzen als Träger für das Katalysatorsystem Zirconocen/MAO/Al-Alkyl in der Polymerisation von Olefinen setzt voraus, daß die Farbstoffmoleküle unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Besonders diese metallkatalysierte Polymerisation stellen hohe Anforderungen an die Farbstoffmoleküle. Das hier eingesetzte Methylaluminumoxan ist sowohl eine sehr starke Lewisäure, eine starke Brønsted-Base als auch ein alkylierendes Agens. Ebenso ist das als Putzalkyl eingesetzte Aluminiumalkyl (z.B. TiBA) eine stark alkylierende und basische Verbindung. Aufgrund dessen erscheinen besonders die stabilen Rylenfarbstoffe als geeignet, die reaktiven Bedingungen der metallkatalysierten Olefinenpolymerisation standzuhalten.

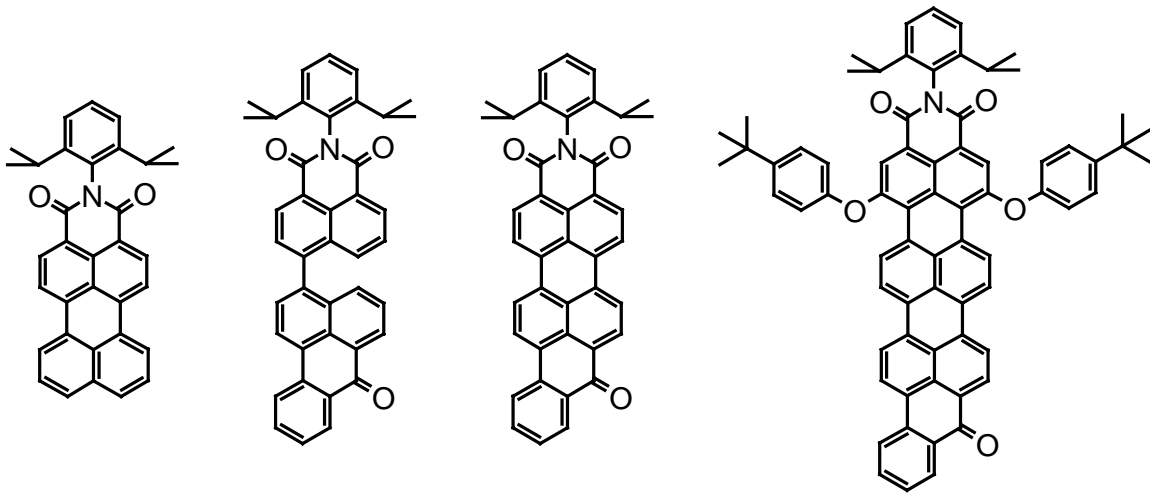
Um dies zu überprüfen, wurden zunächst Rylenfarbstoffe mit MAO, dem aggressivsten Reagenz, versetzt, um so ihre Stabilität zu testen. Es wurden verschiedenartige Rylene eingesetzt, die sich durch ihre unterschiedliche chemische Struktur in drei Gruppen einteilen lassen:

- unsubstituierte Rylene
- Rylendicarbonsäuremonoimide
- die Rylentetracarbonsäurediimide.

In Tabelle 27 sind die Rylene aufgelistet, die für die Stabilitätsuntersuchungen eingesetzt wurden. Abbildung 67 zeigt die zugehörigen Strukturen der einzelnen Rylene. Die Stabilitätstest wurden folgendermaßen durchgeführt: Die Farbstoffe wurden in Toluol gelöst und jeweils in zwei Proben, eine Test- und eine Stammlösung, geteilt. Die Testlösung wurde mit einer toluolischen MAO-Lösung versetzt, wobei sich, ausgenommen bei der Peryenlösung, ein sofortiger Farbumschlag zeigte. Dieser ist wahrscheinlich auf eine Komplexbildung der Farbstoffe mit den Aluminiumverbindungen zurückzuführen.



Perylen

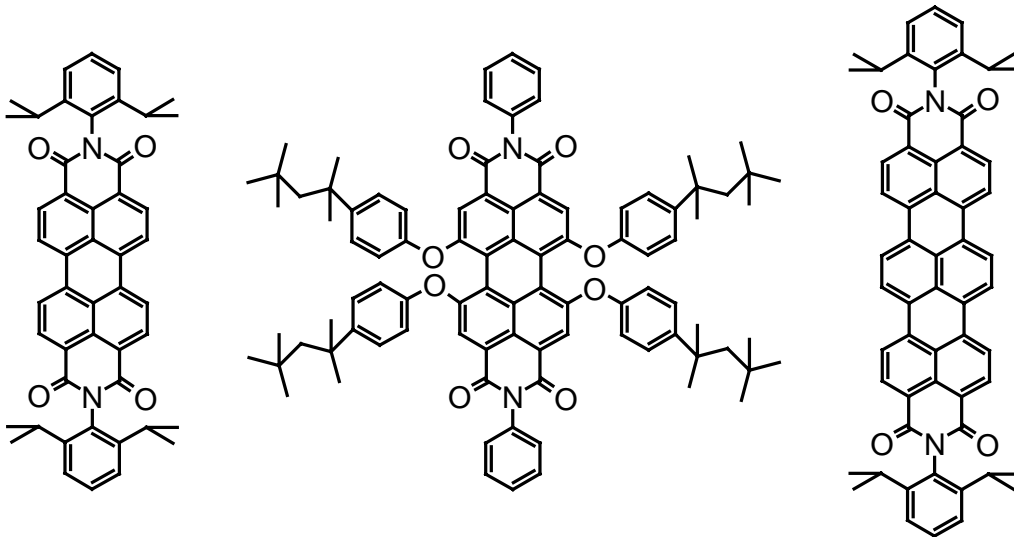


PMI

NIB

BPI

BTI



PDI

TPhePDI

TDI

Abbildung 67: Zur Stabilitätsuntersuchung eingesetzte Rylenchromophore

Tabelle 27: Untersuchte Rylenchromophore

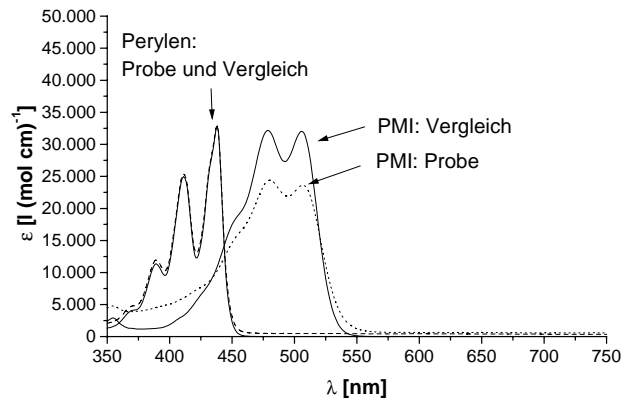
Grundkörper	Unsubstituiert	Monoimide	Diimide
Naphthalin		Benzanthronynaphthalin-dicarboximid (NIB)	
Perylen	Perylen	Perylendicarboximid (PMI)	Perylentetracarboxdiimid (PDI)
		Benzoyl-perylendicarboximid (BPI)	Tetraphenoxyperylentetracarboxydiimid (TPhePDI)
Terrylen		Benzoyl-terrylendicarboximid (BTI)	Terrylentetracarboxdiimid (TDI)

Das Verhältnis Chromophor zu MAO wurden so gewählt, daß das MAO (bezogen auf [Al]) in einem etwa 50 fachen Überschuß vorlag. Nach einer Stunde Inkubationszeit wurde mit Methanol und mit wäßriger 2 n HCl versetzt, wodurch eine Hydrolyse der Alkylaluminum-Verbindungen bewirkt wird. Zugleich werden die farbigen Komplexe des MAO mit den Chromophoren hydrolysiert, und es bilden sich die Farben der Chromophore zurück, jedoch teilweise mit dem Verlust der Intensität einhergehend. Zur Quantifizierung wurden die Reaktionslösungen ebenso wie die entsprechenden Standardlösungen per UV-Spektroskopie untersucht. Um die Lösungen direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die Vergleichslösung mit den gleichen Mengen Toluol (ohne MAO), Methanol und wäßriger HCl versetzt.

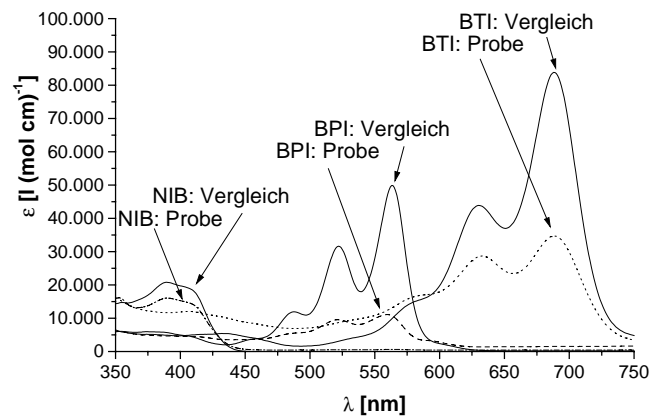
Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktionen und der Chromophor-Konzentration in Lösung.

$$\log(I_0/I) = E = \epsilon d c$$

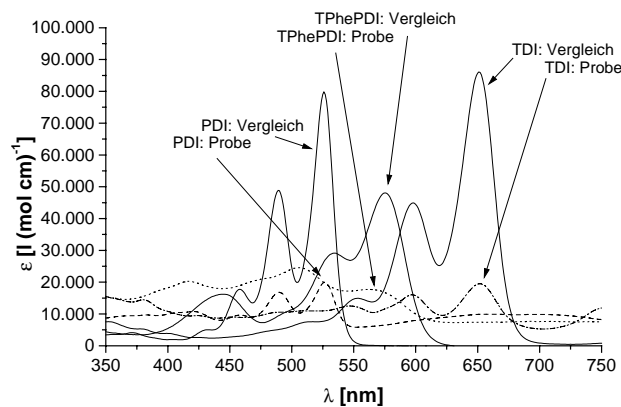
Dabei bedeuten I_0 und I die Intensität des Lichtes vor bzw. nach dem Durchgang durch die Probe, E steht für die Extinktion, ϵ ist der molare Extinktionskoeffizient (Dimension $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $M = \text{mol} / \text{l}$), d die Schichtdicke der Probe und c die Konzentration der Lösung (in mol / l). Bei bekanntem ϵ kann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Konzentration der Rylenfarbstoffe berechnet werden.



A: UV-Vis-Spektren: Perylen und PMI



B: UV-Vis-Spektren NIB, BPI und BTI



C: UV-Vis-Spektren PDI, TPhePDI und TDI

Abbildung 68: Stabilitätsuntersuchung: UV-Vis-Spektren von Rylen-Chromophoren

In Abbildung 68 A – C sind die UV-Vis-Spektren der Test- und Standardlösungen der Farbstoffe abgebildet. Aus den Extinktionen am jeweiligen Absorptionsmaximum könne die Konzentrationen der Rylenfarbstoffe berechnet werden. Der Quotient aus den Rylenkonzentrationen der Test- und Standardlösungen ergibt ein Maß für die Stabilität der Rylene gegenüber MAO. Diese Stabilitäten werden in Tabelle 28 dargestellt. Es wird deutlich, daß die verschiedenen Rylene unterschiedliche Stabilitäten gegenüber MAO aufweisen.

In Abbildung 68 A sind UV-Vis-Spektren von Perylen und PMI abgebildet. Die Absorptionsspektren der Standard- und der Probelösung des unsubstituierten Perylens sind deckungsgleich, auch die Extinktionen im Absorptionsmaximum bei 438 nm stimmen überein. Somit wird für das Perylen ein Stabilitätswert von 100 % berechnet. Dies zeigt, daß das unsubstituierte Perylen nicht mit MAO reagiert. Im Gegensatz dazu zeigen alle anderen getesteten Chromophore der Rylen-Klasse eine geringere Stabilität. Das PMI zeigt sich ebenfalls recht stabil. Aus den Extinktionen der Absorptionsmaxima wird für die Stabilität von PMI ein Wert von 78 % bestimmt.

In Abbildung 68 B sind die Spektren der Chromophore mit Ketofunktion (NIB, BPI und BTI) gegenübergestellt. NIB zeigt eine ähnlich Stabilität wie PMI. NIB erfährt einen Abbau, der nur geringfügig größer ist als der von PMI. Im Vergleich zu den Stabilitäten von BPI (22 %) und BTI (41 %) kann gefolgert werden, daß die Einführung einer zweiten Funktion in den Chromophorgrundkörper eine Reduzierung der Stabilität zur Folge hat. Die Vergrößerung des Chromophors von BPI auf BTI um eine Naphthalineinheit hat hier eine größere Stabilität zur Folge. Vermutlich sorgen die sterisch anspruchsvollen 4-tert-Butylphenoxy-Substituenten im BTI für eine weitere Abschirmung des Chromophors.

Die Vergrößerung des Rylenkörpers allein scheint nicht der Grund für die höhere Stabilität zu sein. Die in Abbildung 68 C gegenübergestellten Spektren von PDI und TDI sollten dann ebenfalls zu einer Zunahme der Stabilität führen. Dieser Effekt kann aber nicht beobachtet werden. Mit 25 % bzw. 23% sind die beiden Chromophore PDI und TDI etwa gleich stabil gegen MAO. Dagegen wird die Annahme, daß die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten die Stabilität erhöht, durch den Vergleich von PDI mit TPhePDI bestärkt. Durch die sehr großen 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy-Substituenten wird der Perylendiimid-Grundkörper anscheinend so stark abgeschirmt, daß eine Reaktion mit MAO nur bedingt möglich ist. Daher wird hier auch eine erhöhte Stabilität von 41 % gegenüber PDI und TDI ermittelt.

Tabelle 28: Extinktionen und Stabilität der Farbstoffe

Farbstoff	Wellenlänge λ [nm]	Extinktion ϵ Vergleich	Extinktion ϵ Probe	Prozent stabil nach 1 h MAO
Perylen	438	33000	32800	100
PMI	506	32000	23600	78
NIB	408	19000	14600	77
BTI	688	84000	34600	41
PDI	527	79900	20000	25
TPhePDI	575	48100	16700	35
TDI	651	86100	19500	23
BPI	563	49800	11100	22

Abbildung 69 zeigt noch einmal eine Übersicht der Stabilitäten der Chromophore auf. Die Rylen-Farbstoffe sind durchaus stabil gegen MAO, jedoch ergeben sich abhängig von den einzelnen Molekülstrukturen graduelle Unterschiede. Die unsubstituierten bzw. einfach substituierten Rylene sind sehr stabil bis stabil gegen MAO. Bei Anwesenheit zweier funktioneller Gruppen im Molekül, wie z.B. Imid-Strukturen, hingegen werden die Rylene deutlich instabiler.

Es wurden hier für die Versuche zur Bestimmung der Stabilität der Rylenfarbstoffe gegen MAO drastischere Bedingungen gewählt, als sie während der Trägerung von Zirconocenen auf Silica bzw. Polymere vorliegen. Während im heterogenen Fall die Reaktanden auf der Oberfläche immobilisiert sind, können in Lösung MAO und Chromophor leichter miteinander reagieren.

Die durchgeführten Versuche zur Bestimmung der Stabilität der Rylenchromophore gegen MAO repräsentieren die Bedingungen, die während der Trägerung von Zirconocenen auf Silica bzw. Polymere vorliegen. Da sich besonders das unsubstituierte Perylen und die Monoimide PMI und NIB als stabil gegenüber MAO gezeigt haben, können sie als Dotierungsfarbstoff in der Olefinpolymerisation mit Zirconocenkatalysatoren eingesetzt werden. Es lag nahe, zunächst die in Abschnitt 2 beschriebene Trägerung von Zirconocenen auf reversibel vernetzten

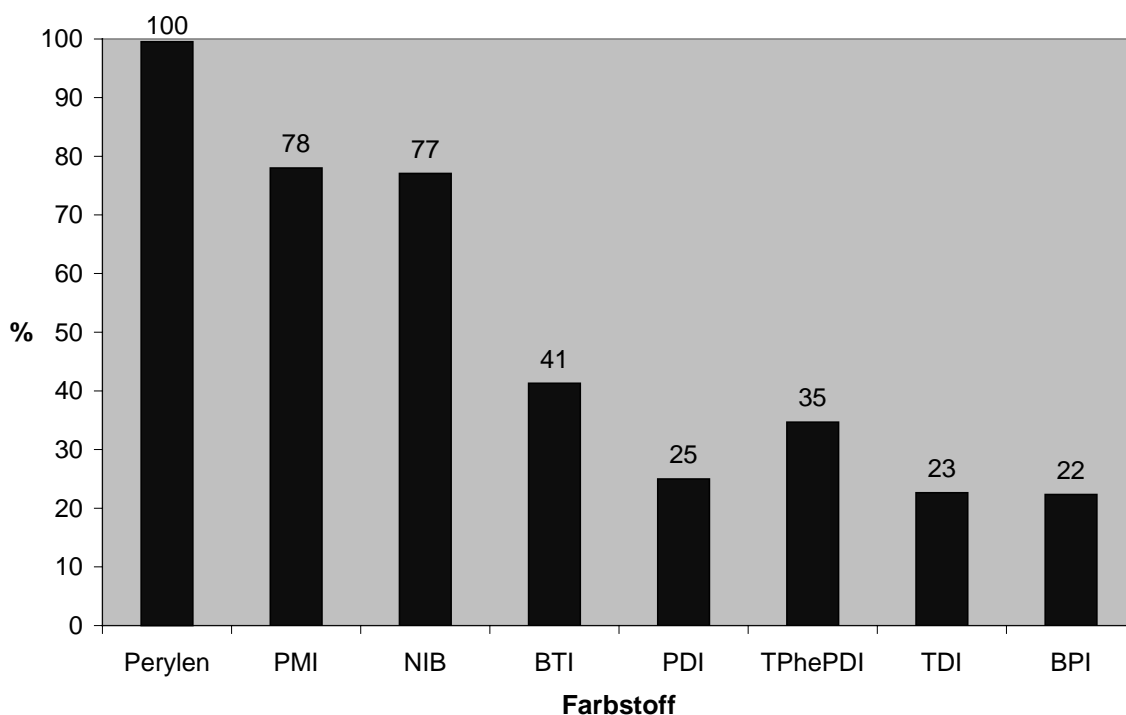


Abbildung 69: Auftragung der Stabilität der Rylenchromophore nach Behandlung mit MAO

Polymere mit dem Markierungskonzept zu kombinieren, und zu überprüfen, ob die Rylenchromophore auch unter Polymerisationsbedingungen ausreichend stabil sind.

4.1.4 Einbau von Chromophoren in ein reversibel vernetztes Polymerharz

Für die Markierung des Polymerharzes, das als Trägermaterial für das Zirconocen eingesetzt werden soll, werden die Farbstoffe Perylen und Perylenmonoimid ausgewählt, da beide besonders stabil und einfach mit einer polymerisierbaren Gruppe zu funktionalisieren sind. Die beiden Chromophore wurden von Andreas Herrmann ausgehend von den Bromderivaten **52** und **55** mit 4-Vinylphenylboronsäure (**53**) in einer Palladium-katalysierten Suzuki-

Kupplung zu den entsprechenden Styrylderivate umgesetzt.^{119,127} Abbildung 70 illustriert die Darstellung der Styrylderivate.

Diese Styryl-Rylene können mit geeigneten Monomeren copolymerisiert werden. Abbildung 71 und Abbildung 72 zeigen die Synthesesequenzen, die zu den markierten Katalysatoren **59** und **62** führen. Die radikalische Terpolymerisation von Styrol, Chlormethylstyrol und den Styrylderivaten der Chromophore **54** und **56** wird analog der in Abschnitt 2 beschriebenen Polymerisation durchgeführt und liefert Polymer **57** und Polymer **60** in 67 % bzw. 72% Ausbeute.

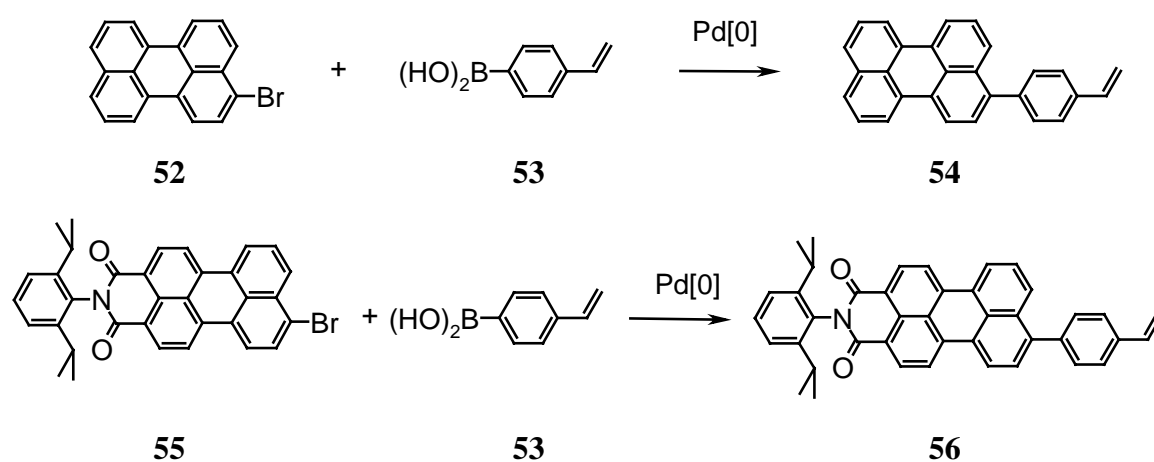


Abbildung 70: Darstellung der Styrylderivate von Perylen und PMI

Es wurden ausgehend von einer Monomermischung mit Gewichtsanteilen 90 % Styrol, 9,0 % CMS und 1% Styrylfarbstoff die Terpolymere **57** und **60** hergestellt. Die Molekulargewichtsbestimmung (Tabelle 29) mittels GPC liefert für beide Polymere ähnliche Molekulargewichte mit $M_w = 73.000 \text{ g/mol}$ bzw. $M_w = 68.000 \text{ g/mol}$ und Polydispersitäten $D = 2.0$ bzw. 1,8.

Tabelle 29: Molekulargewichte der Farbstoff-markierten funktionellen Polymere **57** und **60**

	M_w [g / mol]	M_n [g / mol]	D
57 P(S-CMS-SPer)	73000	36000	2.0
60 P(S-CMS-SPMI)	68000	37000	1,8

Da die Reaktivitäten der einzelnen Styrylderivate recht ähnlich sind, sollten die Zusammensetzung der Polymere der jeweiligen Monomermischung entsprechen. Aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen (entsprechend Abschnitt 0) wurde der Chlormethylstyrolgehalt der Terpolymere mit jeweils 9 % bestimmt, der genau der Einwaage entspricht. Aus den Extinktionen kann der Einbau der Chromophore in die jeweiligen Polystyrolträger berechnet werden. Es wird dabei angenommen, daß die Chromophore im Polymer die gleichen Extinktionskoeffizienten wie die Styryl-Monomere aufweisen. Die Extinktionen der Polystyryl-Chromophore **57** und **60** werden mit denen der jeweiligen Styrylderivate

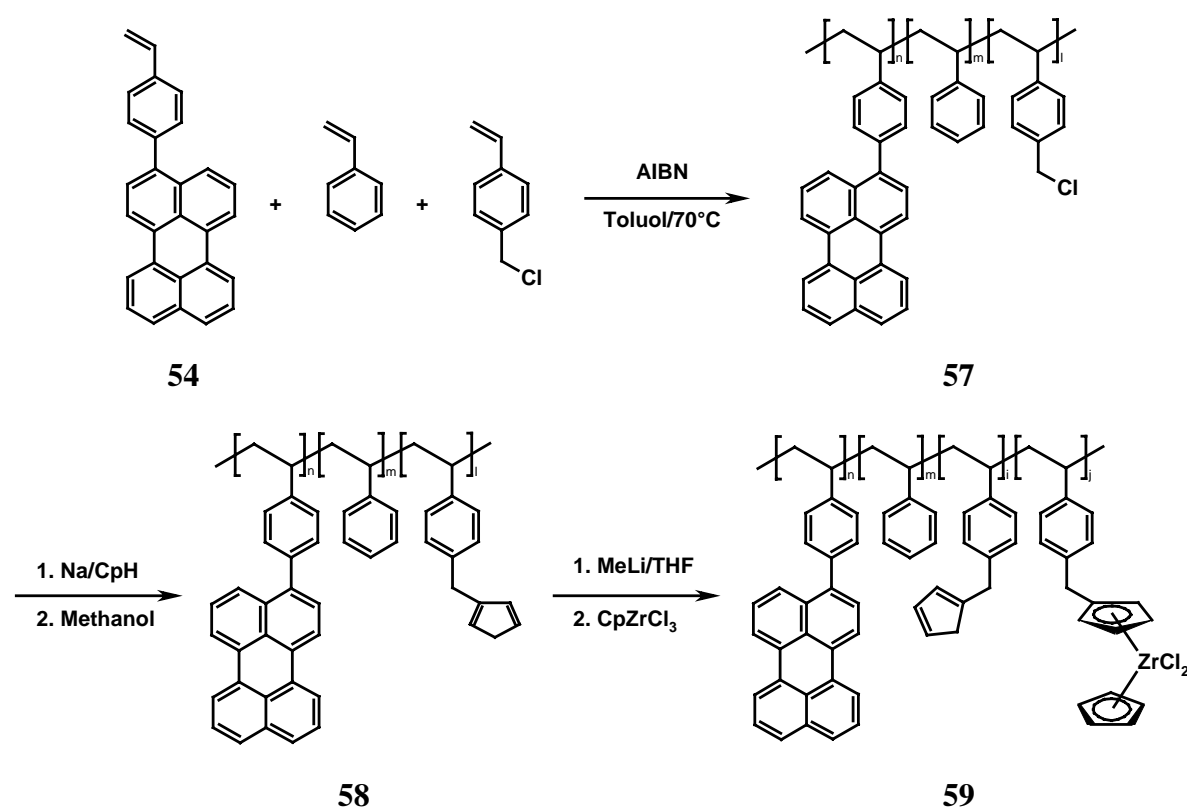
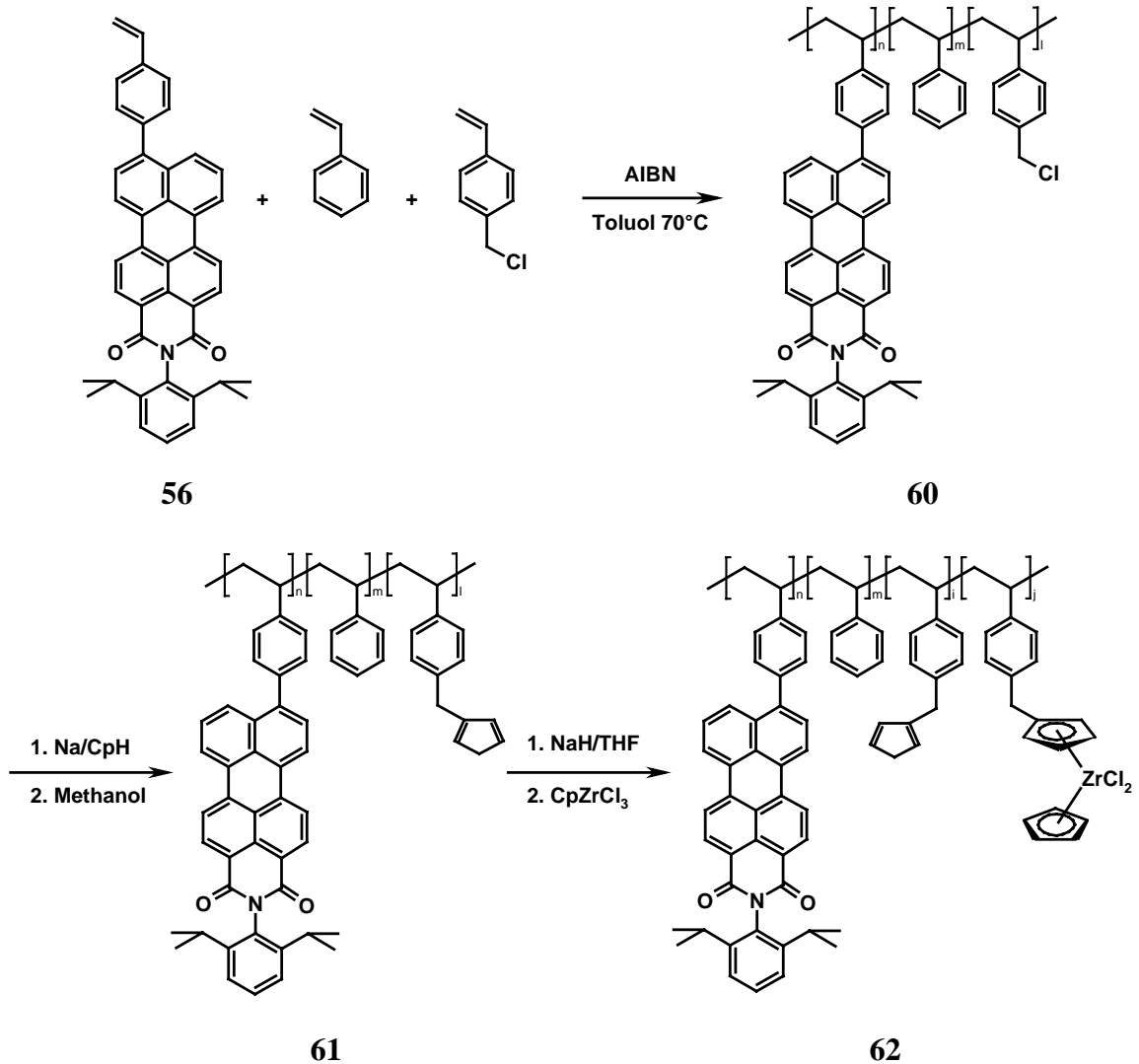


Abbildung 71: Darstellung des Perylen-markierten Katalysators **59**

verglichen. Aus der bekannten Konzentration der Styrylperylenvergleichslösung läßt sich die Konzentration der Polymer-gebundenen Chromophore bestimmen. Diese sind in Tabelle 30 aufgelistet und entsprechen weitgehend den Einwaagen. Die leicht erhöhten Einbauraten von 1,12 bzw. 1,22 % lassen den Schluß zu, daß die Styrylfarbstoffe **54** und **56** etwas besser copolymerisieren als Styrol bzw. CMS. Vermutlich werden durch die Chromophore die Styryl-


 Abbildung 72: Darstellung des PMI-makrierten Katalysators **62**

einheiten aktiviert und die Copolymerisationsparameter dahingehend beeinflusst, daß ein verstärkter Einbau des Styryl-Chromophors stattfindet.

 Tabelle 30: Einbaurrate der Styryl-Derivate der Chromophore **54** und **56** die Polymerketten

57 Poly(S-CMS-SPer)		60 Poly(S-CMS-SPMI)	
54 in der Monomer-mischung	54 im Polymer*	56 in der Monomer-mischung	56 im Polymer*
1,00 %	1,12 %	1,00 %	1,22 %

*Bestimmt durch UV-Vis

Zur Darstellung des Zirconocen-haltigen Trägerharzes wird **57** entsprechend Abschnitt 2.2.7 mit Na/CpH umgesetzt. Die anschließende Aufreinigung liefert Polymer **58**. Durch eine nachfolgende Deprotonierung mit Methyllithium bzw. NaH und Umsetzung mit CpZrCl₃ wird das mit Perylen markierte Katalysatorsystem **59** erhalten (Abbildung 71).

Die Synthese des Perylenimid-markierten polymergetragerten Katalysator **62** ist in Abbildung 72 schematisch dargestellt und entspricht der oben beschriebenen Synthese von **59**.

4.1.5 Polymerisation mit den markierten Katalysatoren **59** und **62**

Die Perylen bzw. PMI-markierten Katalysatoren **59** und **62** wurden mit MAO aktiviert und in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Es wurde unter Standardbedingung bei 40 bar Ethylendruck und 70°C in Isobutan polymerisiert. In Tabelle 31 sind einzelne Polymerisationsversuche mit den Farbstoff-markierten Katalysatoren dargestellt. Diesen wird jeweils ein vergleichbarer Versuch gegenübergestellt. Dabei wird ein unmarkierter Katalysator verwendet, der unter gleichen Bedingungen mit Ausnahme des Farbstoffeinbaus hergestellt und zur Polymerisation eingesetzt wurde.

Tabelle 31: Polymerisationsergebnisse mit markierten und unmarkierten Katalysatoren*

	Katalysator	[Al]:[Zr]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	M _w ** g / mol	M _n ** g / mol	D**
PE51F	59	1000	4300	880000	376000	2,3
PE26***	37	1000	4100	635000	219000	2,9
PE75	62	1500	5000	1100000	388000	2,8
PE25***	37	1500	5300	1165000	576000	2,0

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 µmol [Zr] / g [Kat], Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,0 ml TiBA,

Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

**GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

***vergleichbarer, unmarkierter Versuch

Die Polymerisation von Ethylen mit dem Perylen-markierten Katalysator **59** ergibt eine Aktivität von 4300 Kg [PE] / mol [Zr] h. Diese Aktivität stimmt in Rahmen der Reproduzierbarkeit gut mit dem aus dem Referenzsystem (PE26) erhaltenen Wert überein. Ein vergleichbarer Ansatz (PE26) unter ähnlichen Bedingungen mit einem unmarkierten

Katalysator ergab eine Aktivität von 4100 Kg [PE] / mol [Zr] h. Die Polymerisationsversuche mit dem PMI-markierten Katalysator **62** ergaben unter ähnlichen Bedingungen, aber mit einem höheren Aktivierungsverhältnis eine Aktivität von 5000 Kg [PE] / mol [Zr] h. Auch hier wird kein signifikanter Unterschied zu einem vergleichbaren Polymerisationsversuch (PE25) festgestellt.

Es wird daraus gefolgert, daß der Einbau der Farbstoffe keinen Einfluß auf die

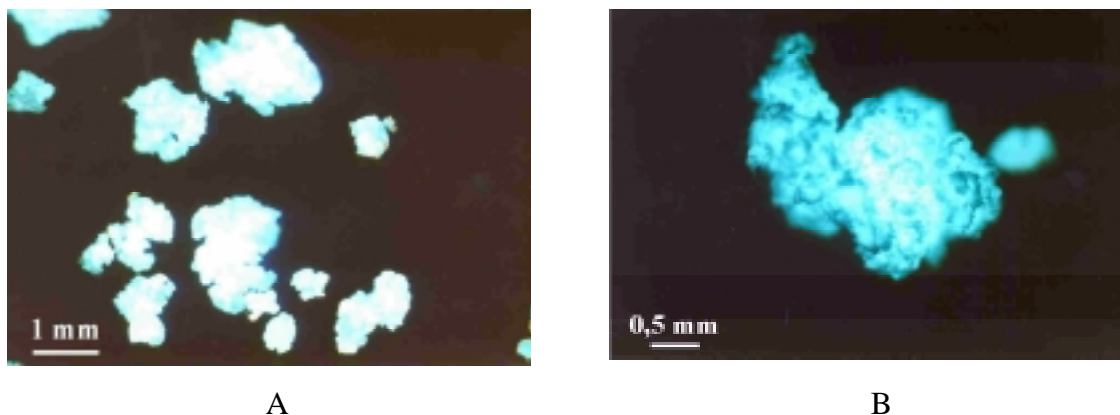


Abbildung 73: Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen des Polyethylen-Produktes, das mit **59** (PS-Träger mit Perylen markiert) erhalten wurde.

Polymerisationsaktivität der Zirconocenkomplexe hat. Auch die Molekulargewichte der in dieser Versuchsreihe erhaltenen Polyethylene geben keinen Hinweis auf einen Einfluß der Chromophore auf das Polymerisationsverhalten. Die Molekulargewichte wurden durch Hochtemperatur-GPC bestimmt und entsprachen den jeweiligen Vergleichsexperimenten. Aus den ähnlichen Aktivitäten und Molekulargewichten kann gefolgert werden, daß die Chromophore keinen Einfluß auf die Polymerisation ausüben.

4.1.6 Fluoreszenzmikroskopie

Von den mit den Katalysatoren **59** und **62** erhaltenen Partikeln wurden fluoreszenz-mikroskopische Bilder angefertigt. Dazu wurden die Partikel zunächst unter einem konventionellen Mikroskop mit normaler Optik mit Licht der Wellenlänge 415 nm bzw. 436 nm bestrahlt. Die Produkte von Katalysator **59** sind in Abbildung 73 dargestellt. Die Perylenchromophore fluoreszieren mit blauer Farbe. Dies entspricht der Emissionsfarbe von reinem Perylen. Abbildung 73 A zeigt einige unterschiedlich große Polymerpartikel. Die

Größenspanne reicht von etwa 1 mm bis etwa 5 mm. Aufgrund des Selbstleuchtens der Produkte ist die Morphologie gut erkennbar.

Eines der größeren Partikel (etwa 4 mm groß) ist in Abbildung 73 B vergrößert dargestellt. Hier wird ein räumlicher Eindruck des Partikels erhalten. Die Farbverteilung erscheint homogen. Die Außenbereiche des Partikels erscheinen dunkler, da dort aufgrund der geringeren Dicke des sphärischen Partikels weniger Fluoreszenzfarbstoff vorhanden ist.

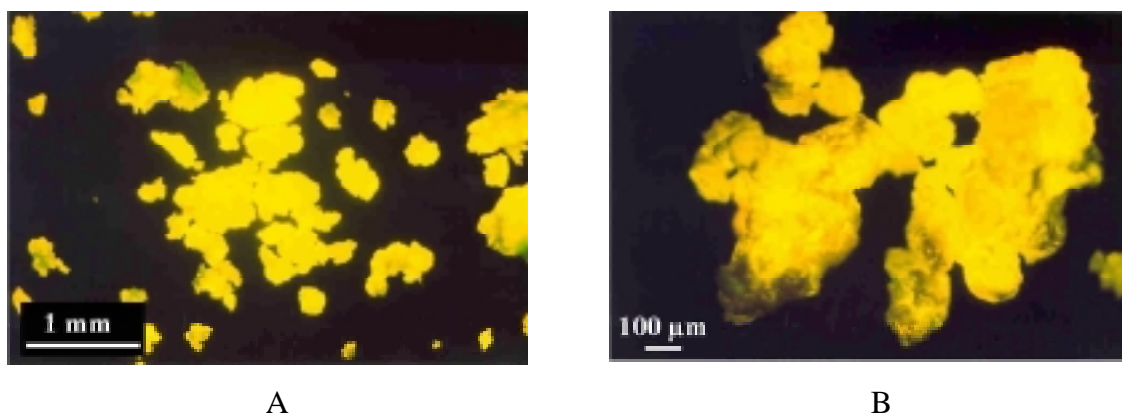


Abbildung 74: Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen des Polyethylen-Produktes, das mit **62** (PS-Träger mit PMI markiert) erhalten wurde.

In Abbildung 74 A und B sind Partikel abgebildet, die mit dem PMI-markierten Katalysator **62** erhalten wurden. Die Anregung mit Licht der Wellenlänge 436 nm lässt die PMI-Chromophore mit gelber Fluoreszenz emittieren. Abbildung 74 A zeigt wiederum eine größere Anzahl an Partikel, die in diesem Fall aber etwas kleiner sind als die mit **59** erhaltenen. Es werden Partikelgrößen von etwa 0,5 mm bis etwa 3 mm erhalten. Die vergrößerte Aufnahme der Partikel zeigt wieder eine recht homogene Fluoreszenz. Die dunkleren Stellen im oberen Bereich der Partikel werden durch die Optik des Mikroskops verursacht.

4.1.7 Dotierte Polyethylenfilme

Die Fluoreszenz-mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 73 und Abbildung 74 zeigen farbige Polymerpartikel die mit dem Perylen-markierten bzw. PMI-markierten Katalysatoren **59** bzw. **62** erhalten wurden. Die Zielsetzung dieser Polymerisationsversuche basiert auf der

Fragestellung, ob mit Hilfe von eingefärbten Katalysatoren dotierte Polyethylenprodukte erhalten werden können. Weiterhin galt es zu überprüfen, ob die beiden hier verwendeten Chromophore Perylen und PMI, die in 4.1.3 auf die Stabilität gegenüber MAO getestet wurden, auch unter den Polymerisationsbedingungen (70°C, 40 bar Ethylendruck, TiBA, MAO und Zirconocen) stabil sind. Die fluoreszenz-mikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die Partikel mit der charakteristischen Farbe der verwendeten Chromophore emittieren.

Eine empfindlichere Methode der Charakterisierung der Fluoreszenz von Chromophoren stellt die Fluoreszenzspektroskopie dar, mit der auch geringe Fluoreszenz von Abbauprodukten, die durch eine Zersetzung der Chromophore entstehen können, festgestellt werden können. Zu diesem Zweck wurden aus den erhaltenen Polymergranulaten Filme aus o-DCB-Lösung hergestellt. Es wurde jeweils 1 ml einer 2 %igen Polyethylen-Lösung in frisch destilliertem o-Dichlorbenzol auf ein Quarzsubstrat gegeben und anschließend bei 120°C das Lösungsmittel verdampft. Dabei wurden nicht-transparente Filme erhalten. Zum Vergleich wurden Polyethylenfilme mit unterschiedlichen Farbstoffen, bestehend aus Perylen und PMI, dotiert. Als Vergleichsfarbstoffe für die Perylen-dotierten Partikel, die mit Katalysator **59** erhalten wurden, diente unsubstituiertes Perylen (**Per**), Styrylperylen (**54**) sowie ein Poly(styrol-co-styrylperylen) (**PSSPer**)¹²⁸. In **PSSPer** wird der Konstitution des im Katalysatorsystem **59** gebundenen Perylens am nächsten entsprochen. Für die Vergleichsfilme wurden Chromophorkonzentrationen in gleicher Größenordnung wie in den Polymerpartikeln eingestellt. Diese wurden aus der Anfangskonzentration der Chromophore im Katalysator **59** bzw. **62** und der in den Polymerisationen erhaltenen Produktivitäten $g [PE] / g [Kat]$, die ein Maß für die Verdünnung der Farbstoffe im Produkt darstellen, berechnet. Es wurden zusätzlich Fluoreszenzspektren von **PSSPer** in Toluol als Referenz sowie unmarkiertem Polyethylen als Blindversuch aufgenommen.

Die Versuche, Absorptionsspektren aufzunehmen, blieben erwartungsgemäß erfolglos. Aufgrund der niedrigen Farbstoffkonzentration sowie der starken Streuung der Filme, bedingt durch den hohen Kristallinitätsgrad des HDPE, konnten keine Absorptionsspektren erhalten werden. Die Aufnahme von Fluoreszenzspektren war aber problemlos möglich. Unter Anregung mit Licht der Wellenlänge 415 bzw. 430 nm wurden Fluoreszenzspektren erhalten, die in Abbildung 75 und Abbildung 76 dargestellt sind.

Abbildung 75 zeigt die Fluoreszenzspektren der Perylen-markierten Polyethylenfilme. Die Fluoreszenzspektren von undotiertem Polyethylen sowie der beiden mit den monomeren

Farbstoffen Perylen und Styrylperylen markierten Filme weisen mit einem Maximum bei 470 nm einen sehr ähnlichen Kvenverlauf auf. Zunächst einmal überrascht, daß Polyethylen eine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich aufweist. Vermutlich führen Verunreinigungen aus dem Katalysator **37** bspw. Zirconium- oder Aluminiumkomplexe mit Cyclopentadienspezies oder Phenyleinheiten zu dieser Fluoreszenz. Auffälligerweise zeigen die Emissionsspektren von Perylen in PE und **54** in PE keine charakteristische Perylen-Fluoreszenz.

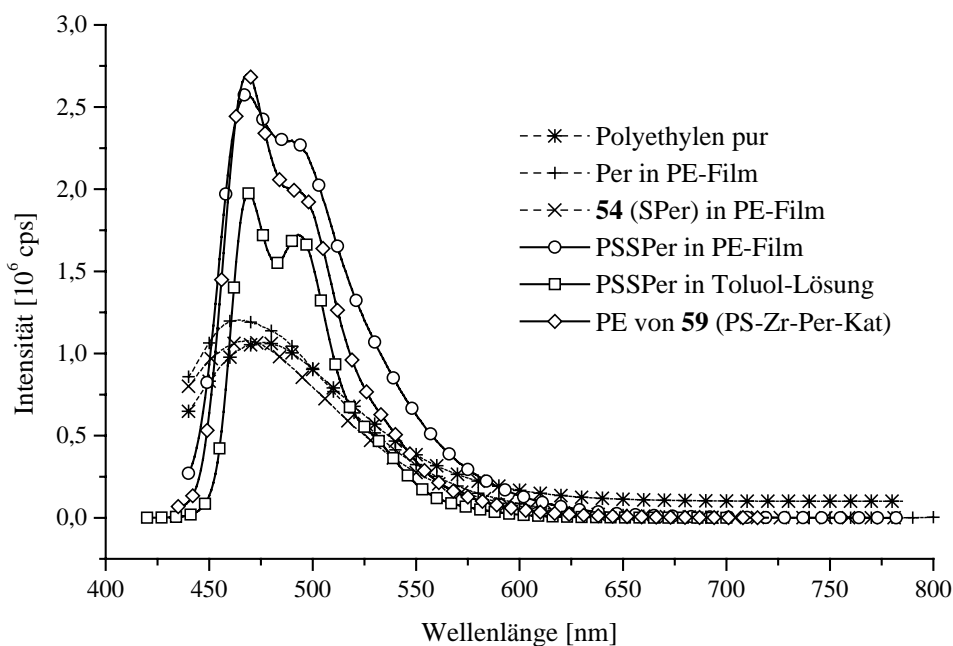


Abbildung 75: Fluoreszenzspektren von verschiedenen Perylen-Derivaten in Polyethylen-Filmen, zum Vergleich Polyethylen pur und **PSSPer** in Lösung (415 nm Anregung)

Dies wird damit erklärt, daß zwar durch ein einfaches Mischen in Lösung Polyethylen mit Perylen dotiert werden kann, aber kein fluoreszentes Material erhalten wird. Aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Matrix und Farbstoff kommt es zu einer Migration und Aggregation der Chromophore. Dadurch kommt es zu einer Fluoreszenzlöschung, da die Rylenaggregate nicht fluoreszieren, sondern eine strahlungslose Energieabgabe bevorzugen.

Eine bessere Einfärbung wurde mit dem Polystyryl-Derivat des Perylens (**PSSPer**) erreicht. Das Fluoreszenzspektrum von **PSSPer** in Polyethylen entspricht weitgehend der des **PSSPer** in Lösung. Dies bedeutet, daß das **PSSPer** in Polyethylen eingebracht werden kann und die

Farbstoffe eine der Lösung ähnliche Fluoreszenz zeigen. Vermutlich verhindert die Polystyrolkette, an der das Perylen kovalent gebunden ist, die Migration und Aggregation der Perylene, welche zu einer Fluoreszenzlöschung führen würde. Wahrscheinlich findet auch hier eine Phasenseparation statt, da Polyethylen und Polystyrol miteinander unverträglich sind, aber innerhalb der Polystyrolphase wird die Aggregation der Farbstoffe durch die Anbindung an die Polymerkette verhindert.

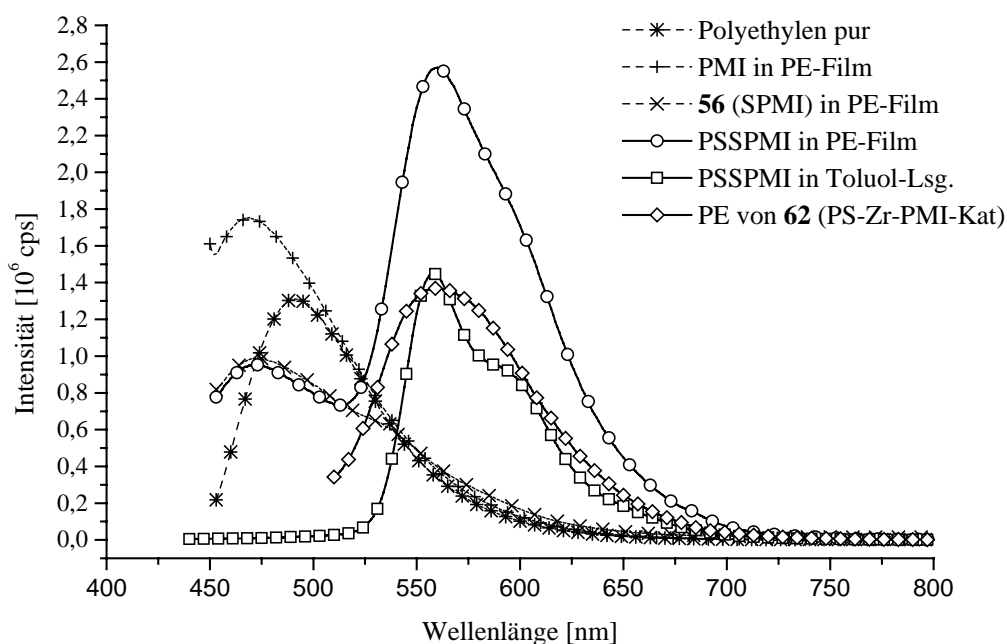


Abbildung 76: Fluoreszenzspektren von verschiedenen PMI-Derivaten in Polyethylen-Filmen, zum Vergleich Polyethylen pur und **PSSPMI** in Lösung (430 nm Anregung)

Das mit **59** erhaltene Polymer zeigt in ein sehr ähnliches Fluoreszenzverhalten wie die Referenzspektren mit **PSSPer**. Daraus kann gefolgert werden, daß mit dieser Methode eine direkte Dotierung von Polyethylen möglich ist, bei welcher die Fluoreszenz erhalten bleibt. Noch viel wichtiger ist aber, daß in dem Fluoreszenzspektrum keine Abbauprodukte des Perylens erkennbar sind, die auch fluoreszieren. Das Perylen in **59** ist somit auch unter den harschen Polymerisationsbedingungen stabil.

Ein sehr ähnliches Fluoreszenzverhalten wird auch in der PMI-Reihe beobachtet. Dem mit **62** erhaltenen dotierten Polyethylenprodukt wurden zum Vergleich Filme von Polyethylen ohne

Dotierung sowie mit PMI- und **56**-Dotierung und ein Lösungsspektrum von **PSSPMI** gegenübergestellt. Die Fluoreszenzspektren der PMI-Reihe sind in Abbildung 76 dargestellt. Man erkennt wiederum, daß die Spektren vom undotiertem Polyethylen sowie der beiden mit monomeren Farbstoffen PMI und **56** markierten Polyethylenfilmen von einer Verunreinigung dominiert wird. Es kann keine Fluoreszenz festgestellt werden, die einem PMI-Derivat zugeordnet werden könnte. Auch in dieser Reihe konnte durch das physikalische Mischen das Polystyrylderivat **PSSPMI** in das Polyethylen eingebracht und ein Fluoreszenzspektrum erhalten werden, das dem der Referenz **PSSPMI** in Toluollösung entspricht. Eine ebenso gute Dotierung unter Erhalt der Fluoreszenz kann mit einem gefärbten PMI-Katalysator erreicht werden. Das Fluoreszenzspektrum des mit **62** erhaltenen Polyethylens und die Vergleichsspektren in Abbildung 76 zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Die Feinstruktur der Banden der PMI-Emission geht beim Übergang von Lösungs- zu Filmspektren erwartungsgemäß verloren. Es wird keine Fluoreszenz von PMI-Aggregaten oder Abbauprodukten festgestellt.

Anhand dieser Filmspektren kann gezeigt werden, daß die Chromophore unter den Polymerisationsbedingungen stabil sind. Aus den Fluoreszenzspektren konnten die Chromophore eindeutig anhand der charakteristischen Emission identifiziert werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß diese Methode, die auf gefärbten Katalysatoren beruht, prinzipiell geeignet ist, Chromophore in eine Polymermatrix einzubauen und so Farbstoff-dotierte Polymerfilme herzustellen, die fluoreszent sind. Hingegen führt das Einmischen monomerer Rylensfarbstoffe zum Verlust der Fluoreszenz. Durch die Anbindung der Chromophore an das Polymerharz sollte sich zusätzlich eine gute Migrationsstabilität erreichen lassen. Allerdings war diese im Rahmen dieser Arbeit nicht meßbar, da für den in der Industrie üblichen Test der Migrationsstabilität eine höhere Farbstoffkonzentration vorhanden sein muß. Diese geforderte sehr hohe Konzentration kann aber mit diesem Verfahren der Einfärbung über markierte Katalysatoren nicht erreicht werden. Die Migrationsstabilität könnte aber mit Hilfe von spektroskopischen Methode, z.B. mit Hilfe von zeitaufgelöster konfokaler optischer Rastermikroskopie (siehe Abschnitt 4.1.13) untersucht werden.

Nachteile des hier verwendeten Dotierungsverfahrens sind, daß für jede Farbe ein neuer Katalysator von der ersten Stufe an synthetisiert werden muß, und nur besonders stabile Chromophore wie die Rylene benutzt werden können. Weiterhin müssen diese geeignet

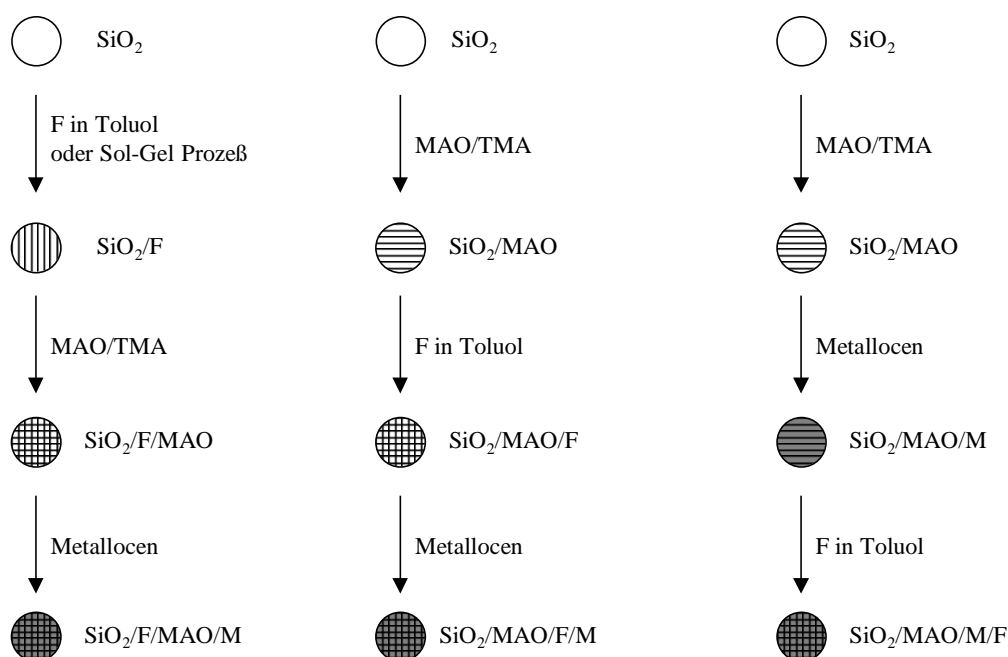
derivatisierbar sein, um an das Polymerharz durch Copolymerisation oder alternativ, durch polymeranaloge Reaktion angebunden zu werden und auf diese Weise ein eingefärbtes Katalysatorsystem zu erhalten.

Einfärben des Katalysatorsystems

Variante A: $\text{SiO}_2/\text{F}/\text{MAO}/\text{M}$

Variante B: $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{F}/\text{M}$

Variante C: $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{M}/\text{F}$



SiO_2 = Silica, F = Farbstoff, MAO = Methylaluminoxan, M = Metalloce

Abbildung 77: Möglichkeiten der Einfärbung des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Zirconocen}$

4.1.8 Einfärben von Silica-geträgerten Katalysatoren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Polymerisation von Ethylen mit eingefärbten Polymer-geträgerten Katalysatoren vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß auf diese Art recht einfach dotierte Polyethylene erhalten und zu Filmen verarbeitet werden können. Nachteilig erwies sich aber die mehrstufige Katalysatorsynthese, die mit der Derivatisierung der Farbstoffmoleküle beginnt, und erst nach Copolymerisation und polymeranaloger

Umsetzung den markierten Katalysator liefert. Eine Vereinfachung des Dotierungsverfahrens wurde zusammen mit *Andreas Herrmann* entwickelt.

Es basiert auf dem Katalysatorsystem Silica/MAO/Zirconocen, das zur Zeit ein Schwerpunktthema der Katalysatorforschung für die industrielle Olefinpolymerisation darstellt. Die Dotierung mit Farbstoffen erfolgt hier durch einfache Physisorption des Farbstoffes auf dem Trägermaterial. Abbildung 77 zeigt die Möglichkeiten, das Katalysatorsystem auf verschiedenen Stufen einzufärben. In Variante A wird auf der Stufe des reinen Kieselgels eingefärbt. Der Farbstoff kann z.B. über einen Sol-Gel-Prozess während der Silica-Herstellung eingebracht werden,¹²⁶ oder es wird handelsübliches Silica mit einer Farbstofflösung versetzt. Vorteil dieses Verfahrens ist die direkte Einbindung des Farbstoffs in die Silica-Matrix bzw. die Anbindung der Farbstoffe an die Oberfläche, z.B. an Silanolgruppen. Anschließend wird die Katalysatorpräparation nach Standardverfahren durchgeführt. In Variante B wird auf der Stufe des Silica/MAO eingefärbt. Hier kann handelsübliches Silica/MAO eingesetzt werden, wodurch man sich den schwierigen Schritt, das Imprägnieren des Silica mit MAO bzw. TMA, erspart. Die dritte Möglichkeit, hier als Variante C bezeichnet, basiert auf dem Katalysatorsystem Silica/MAO/Zirconocen, das als fertiges System eingefärbt wird.

Je nach Anwendung kann eine der drei Routen Vorzüge gegenüber der anderen aufweisen. Variante A sollte die homogenste Verteilung des Farbstoffs im Partikel ergeben, da auf der Stufe des Silica noch alle Poren frei zugänglich sind. Dagegen ist dann bei der anschließenden Imprägnierung mit MAO und Zirconocen mit deren schlechteren Verteilung zu rechnen, da nun die Poren zum Teil mit Farbstoff befüllt sind. Färbt man nach Variante C auf der Stufe des Katalysator Silica/MAO/Zirconocene ein, sind die Poren durch MAO und Zirconocen zu einem großen Teil ausgefüllt. Gewählt wurde hier die einfachste und schnellste Variante C (Abbildung 77), da so die Katalysatoren leicht nach Standardvorschriften hergestellt werden können und im letzten Darstellungsschritt eine Farbstofflösung zugesetzt wird.

4.1.9 Dotierung von Polyethylen unter Verwendung von gefärbten Silica-geträgerten Katalysatoren

Ausgehend von handelsüblichem Silica/MAO (Witco TA 02794/HL/04, MAO-Gehalt: 24% w/w) wurden die Katalysatoren durch ein Imprägnierverfahren hergestellt. Zur Fixierung der Zirconocen-Komponente auf dem Silica/MAO-Träger wurde eine Lösung des jeweiligen Zirconocen (Abbildung 87 in Abschnitt 4.2.3) in Toluol unter Zusatz von MAO mit einer

toluolischen Suspension des Silica/MAO umgesetzt. Anschließend wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Zur Markierung des Katalysators wurde der Katalysator Silica/MAO/Zirconocen in Toluol resuspendiert und eine Lösung des jeweiligen Fluoreszenzfarbstoffs (NIB und PMI) zugetropft. Dabei wurde der Farbstoff komplett auf dem Träger physisorbiert, was daran erkennbar war, daß die Farbstofflösung vollständig entfärbt wurde. Es wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Dabei war die Waschlösung farblos. Nach Trocknung im Vakuum sind diese Katalysatoren ohne weitere Behandlung oder Zugabe von weiterem Aktivierungsreagenz in der Polymerisation einsetzbar. Vorversuche haben gezeigt, daß aufgrund von unterschiedlichem Physisorptionsverhalten nicht alle Rylenfarbstoffe zur Markierung geeignet sind. So zeigte unsubstituiertes Perylen nur geringe Tendenz, aus Lösung auf den Trägern zu physisorbieren. Ist aber mindestens eine Imid-Struktur im Molekül vorhanden, physisorbieren die Rylen-Farbstoffe komplett auf dem Träger unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Aufgrund der zu geringeren Stabilität der Diimide (Abschnitt 4.1.3) wurden die Markierungsexperimente mit den stabilen Rylenen PMI und NIB durchgeführt. In Tabelle 32 sind die Zusammensetzungen der beiden Katalysatoren dargestellt. Es wurden Zirconocenbeladungen von 19,1 bzw. 19,8 $\mu\text{mol [Zr] / g [Silica/MAO]}$ und Verhältnisse $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 250$ bzw. 300 eingestellt.

Tabelle 32: Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren

Kat	Zirconocen	Zirconocenbeladung		[Al]:[Zr]	Chromophor	Chromophor
		%*	$\mu\text{mol [Zr] / g}$			beladung
						%**
63	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,80	19,8	250	NIB	0,04
64	rac-En(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,80	19,1	300	PMI	0,04

* g [Zirconocen] / g [Katalysator]

** g [Chromophor] / g [Katalysator]

Mit diesen markierten Katalysatoren **63** und **64** wurde Ethylen polymerisiert. Bei einem Ethylen druck von 2 bar, einer Reaktionstemperatur von 50°C, in 100 ml Toluol in einem 250 ml Glasreaktor betrug die Polymerisationdauer 90 Minuten. In Tabelle 33 sind die erhaltenen Polymerisationsergebnisse dargestellt.

Tabelle 33: Polymerisationsergebnisse mit Katalysatoren **63** und **64** *

	Kat	Aktivität Kg[PE]/mol[Zr]h	Produktivität g[PE]/g[Kat]	Chromophor- konzentration** %	M _w *** [g / mol]	M _n *** [g / mol]	D***
PE104	63	5715	170	2,4E-04	478000	120000	4,0
PE103	64	3770	108	3,7E-04	407000	83000	4,9

*Reaktionsbedingungen: Polymerisationstemperatur: 50°C, Ethyldruck: 2 bar, 250 ml Glasreaktor, 0,5 ml TiBA (100%), Reaktionszeit: 90 min

** g [Chromophor] / g [Produkt], wird berechnet als Quotient aus der Farbstoffkonzentration im Katalysator und der Produktivität g [PE] / g [Katalysator], die ein Maß für die Verdünnung darstellt.

***GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

4.1.10 Dotiere Polyethylenfilme

Zunächst wurden von den mit **63** und **64** erhaltenen Polymerprodukten Filme hergestellt, um wiederum zu überprüfen, ob die Farbstoffe während der Polymerisation stabil sind. Dazu wurden Polymerfilme wie in Abschnitt 4.1.7 aus o-DCB dargestellt. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 78 und Abbildung 79 entsprechenden Vergleichsspektren in Lösung gegenübergestellt.

Abbildung 78 zeigt die bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm erhaltenen Fluoreszenzspektren des mit **64** erhaltenen PE-Produktes im Vergleich mit der Fluoreszenz von PMI in Lösung. Das Filmspektrum zeigt einen dem Lösungsspektrum ähnlichen Kurvenverlauf mit identischer Bandenform, allerdings wird eine leichte hypsochrome Verschiebung der Emission beobachtet, die aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Umgebung, zum einen Toluol zum anderen Polyethylen bzw. Silica, um den Farbstoff verursacht wird.

Die im Filmspektrum zusätzlich auftretende Bande bei 470 nm wird wiederum durch

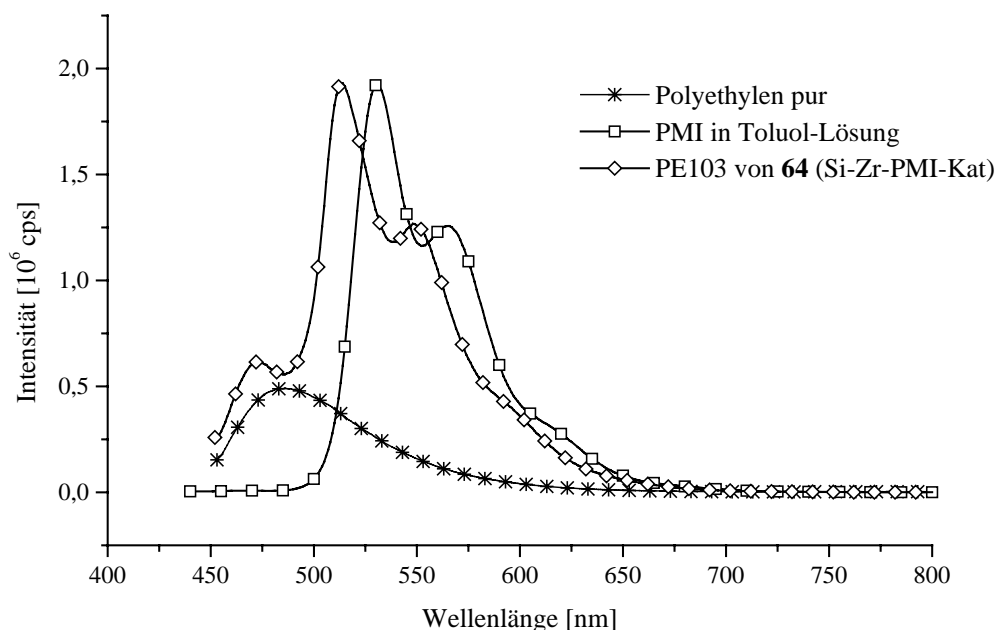


Abbildung 78: Fluoreszenzspektrum des mit **64** erhaltenen PE-Produktes im Vergleich mit der Fluoreszenz von PMI in Lösung (430 nm Anregung)

Verunreinigungen im Polyethylen hervorgerufen, was durch das Vergleichsspektrum von undotiertem Polyethylen in Abbildung 78 eindeutig belegt wird. Wichtig ist zu bemerken, daß keine weitere fluoreszierende Spezies festgestellt werden kann. Somit wird auch in diesem Fall die Stabilität des PMI unter Polymerisationsbedingungen belegt.

In Abbildung 79 ist das Filmspektrum des mit **63** erhaltenen PE-Produktes einem Vergleichsspektrum von NIB in Lösung gegenübergestellt. Entsprechend dem mit **64** erhaltenen Produkt stimmen die Bandenlagen in Film und Lösung überein. Erwartungsgemäß werden eine Verbreiterung der Emissionsmaximums sowie eine geringere Auflösung der Bandenstruktur im Film beobachtet. Wiederum wird eine geringe hypsochrome Verschiebung der Emission beobachtet. Da keine fluoreszierenden Abbauprodukte des NIB erkannt werden können, kann auch hier die Stabilität von NIB unter den Polymerisationsbedingungen als bewiesen angesehen werden.

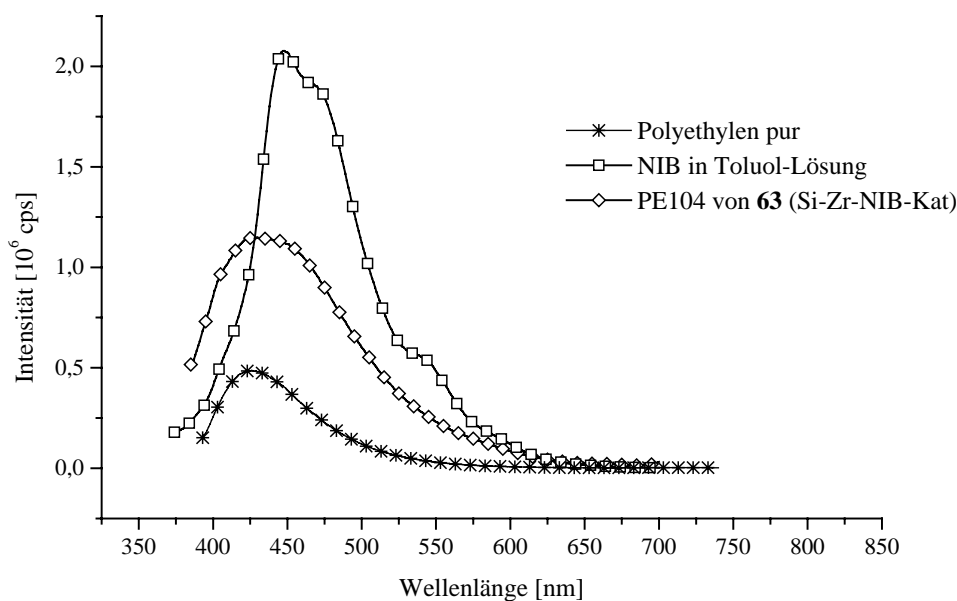


Abbildung 79: Fluoreszenzspektrum des mit **63** erhaltenen PE-Produktes im Vergleich mit der Fluoreszenz von NIB in Lösung (360 nm Anregung)

4.1.11 Untersuchung des mit 64 erhaltenen Produktes mit SEM und Fluoreszenzmikroskopie

Das mit **64** erhaltenen Polyethylenprodukt wurde eingehender mit Hilfe von SEM und Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 80 zeigen Polyethylen-Partikel mit einer homogenen Größenverteilung von etwa 100 μm . Diese Partikel sind deutlich kleiner als die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen, mit **37/MAO** erhaltenen Produkte. Abbildung 80 A zeigt eine Übersicht über eine größere Anzahl von PE-Partikeln. Fast alle Partikel von PE103 zeigen eine sphärische Gestalt und wirken sehr kompakt, da keine größeren Risse oder Lücken erkannt werden können. Abbildung 80 B zeigt ein einzelnes Partikel, das mit einer Größe von etwa 100 μm repräsentativ für diesen Ansatz ist. Die Oberflächenstruktur erscheint Blumenkohl-artig und porös. Die Vergrößerungen in Abbildung 80 C und D zeigen im Detail den Aufbau der äußeren Schicht des Partikels. Erkennbar wird, daß die Oberfläche aus Sphärolithen mit einer Größe von etwa 2 – 4 μm aufgebaut ist. In der weiteren Vergrößerung (Abbildung 80 E und F) wird die auch schon in

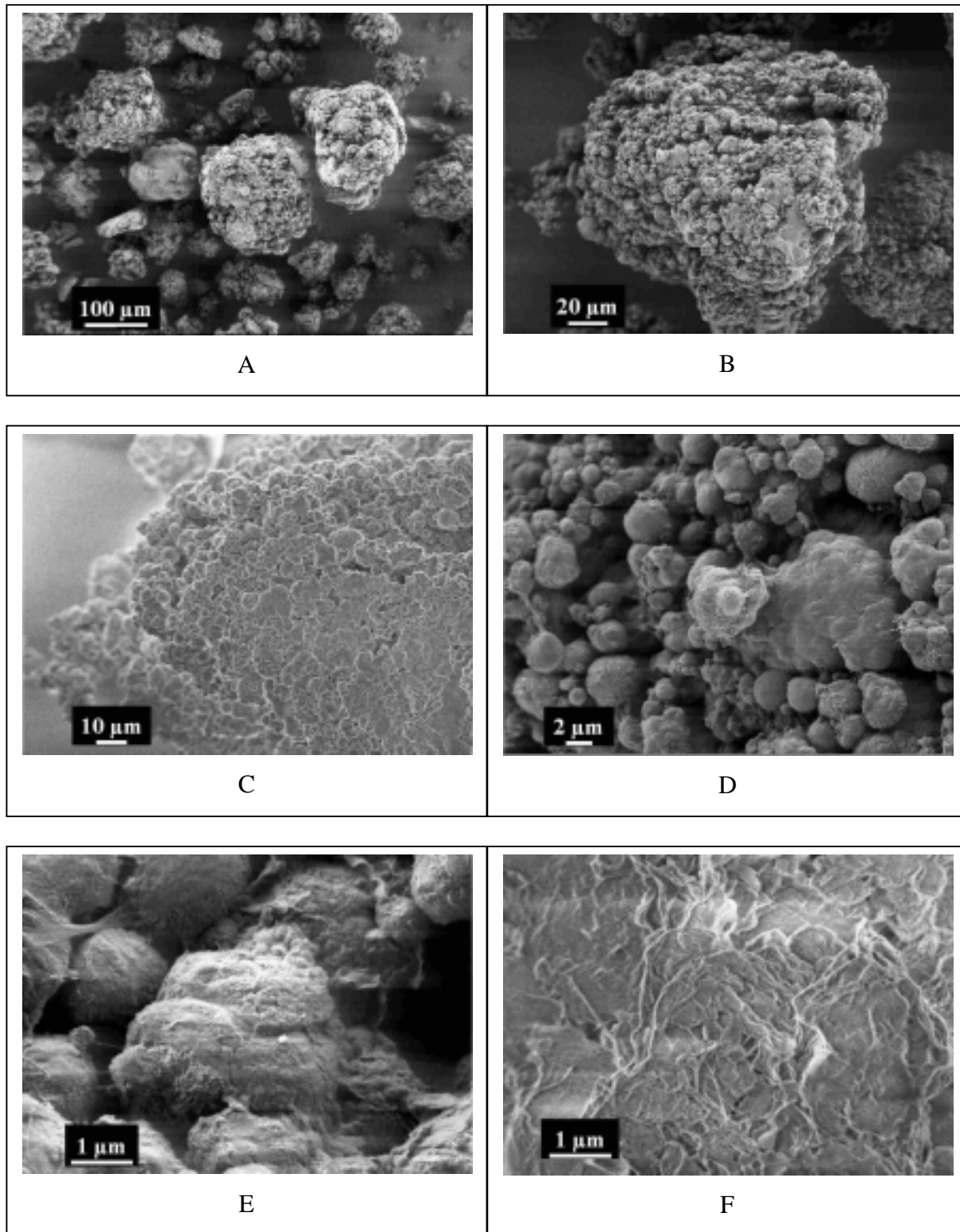
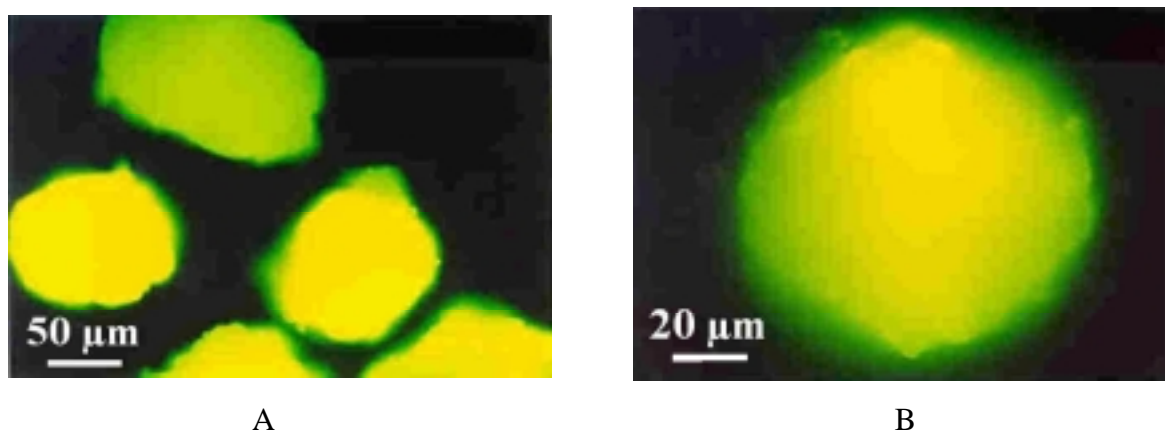


Abbildung 80: SEM-Aufnahmen von PE103, das mit **64** erhalten wurde.

den vorherigen Abschnitten beschriebene Netzwerk-artige Struktur sichtbar, die typisch für teilkristallines Polyethylen ist.

In dieser Versuchsreihe war es erwünscht, kleine Partikel zu erhalten, die mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden können. Daher wurde bei niedrigem Ethylen-Druck polymerisiert. Auch große Partikel wären problemlos durch Optimierung des Katalysators und der Polymerisationsbedingungen möglich. Exemplarisch wurden das Produkt PE103 von Katalysator **64** untersucht. In einem Fluoreszenzmikroskop wurden diese Partikel mit Licht der Wellenlänge 436 nm^{129} bestrahlt. Die erhaltenen Aufnahmen der grün-gelben Fluoreszenz der PMI-Chromophore sind in Abbildung 81 dargestellt. Abbildung 81 A zeigt einige nahezu runde Partikel mit einer Größe von etwa $100\text{ }\mu\text{m}$. Dies steht in Einklang mit der durch SEM bestimmten Größe und Gestalt der Partikel (Abbildung 80). Die Unschärfe in den fluoreszenz-mikroskopischen Bildern wird durch die geringe Tiefenschärfe des Fluoreszenzmikroskops verursacht. Betrachtet man das einzelne Partikel von Versuch PE103 in Abbildung 81 B, so erkennt man eine homogene Fluoreszenz über das gesamte Partikel. Sowohl die Untersuchungen der Emission im Film als auch die fluoreszenz-mikroskopischen



Filterkombination: Anregung BP: 436, Beamsplitter FT: 460 Emission LP: 470

Abbildung 81 Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen von PE103 (von **64**: Silica-Träger mit PMI markiert).

Aufnahmen haben belegt, daß die Chromophore PMI und NIB unter den drastischen Bedingungen der Polymerisation stabil sind. Die erhaltenen Produkte weisen eine sphärische und kompakte Morphologie auf. Die Emission der Chromophore zeigte im Fluoreszenzmikroskop eine gleichmäßige Fluoreszenz. Es kann aber mit dieser fluoreszenz-mikroskopischen Technik keine Aussage über die Lokalisation der Fluoreszenzfarbstoffe

getroffen werden. Diese Fragestellung wird im folgenden Abschnitt aufgegriffen. Es wird die konfokale optische Rastermikroskopie zur Untersuchung eines Partikel des mit **64** erhaltenen Polyethylenproduktes eingesetzt, und es wird die räumliche Verteilung der Chromophore in den Partikel bestimmt.

4.1.12 Aufklärung der Farbstoffverteilung in den Partikeln

Wie bereits in Abschnitt 1.4 ausgeführt, ist das Partikelwachstum eine zentrale Frage bei der Entwicklung von industriellen Katalysatoren. Ein Verfahren, um dieses Partikelwachstum zu untersuchen, basiert auf der Elektronenmikroskopie. Dazu werden zunächst die zu untersuchenden Partikel in ein Harz eingebettet und anschließend mit einem Mikrotom in Scheiben geschnitten. Durch eine nachfolgende Behandlung der Schnitte mit z.B. OsO_4 können unterschiedliche Domänen, bspw. Trägermaterial und Polymer, mit einem Elektronenmikroskop visualisiert werden. Die Untersuchungen können sowohl mit einem Raster- (SEM) als auch mit einem Transmissionelektronenmikroskop (TEM) durchgeführt werden, je nach gewünschter Auflösung und Schnittdicke der Proben. Diese Methode stößt an Grenzen, wenn mehrere Schnitte zu einem Gesamtkörper zusammengesetzt werden sollen. Eindrucksvoll sind die Arbeiten von B. Steinmetz¹³⁰ (Arbeitsgruppe Prof. Fink, MPI für Kohlenforschung, Mülheim). Es gelang erstmals, ein komplettes Partikel bestehend aus Polymer und Fragmentierungsprodukt des Trägermaterials räumlich darzustellen. Dazu wurde ein Partikel in viele Scheiben geteilt, diese wurden mit OsO_4 angefärbt und im Transmissionselektronenmikroskop abgebildet. Mit einem Bildbearbeitungsprogramm wurden diese Bilder der Schnitte zu einem dreidimensionalen Bild zusammengesetzt. Aus den erhaltenen Daten konnte dann das sog. Schalenmodell¹³¹ für die Katalysatorfragmentierung und das Partikelwachstum der Polymerisation mit Silica-geträgerten Zirconocenkatalysatoren weiterentwickelt werden (Abschnitt 1.4) Nachteilig an diesem Verfahren sind der hohe Aufwand und die oft sehr schwierig herzustellenden Schnitte mit dem Mikrotom, die teilweise durch Artefakte auf der Oberfläche verfälscht werden können. Besonders schwierig gestaltet sich die Aufgabe, von einem einzigen Partikel eine große Anzahl von Schnitten (etwa 30-50) anzufertigen, ohne daß auch nur ein Schnitt nicht gelingt, da nur so ein komplettes Teilchen abgebildet werden kann.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Voraussetzungen für ein neuartiges, auf der Fluoreszenz von Chromophoren basierendes Verfahren zur Bestimmung der Verteilung von Trägerfragmenten im Produkt geschaffen. Es konnten Trägermaterialien für Metallocene sowohl kovalent als auch physisorbtiv mit Farbstoffen markiert werden. Weiterhin waren die Farbstoffe während der Katalysatoraktivierung und der Polymerisation stabil und konnten nach der Polymerisation unverändert nachgewiesen werden.

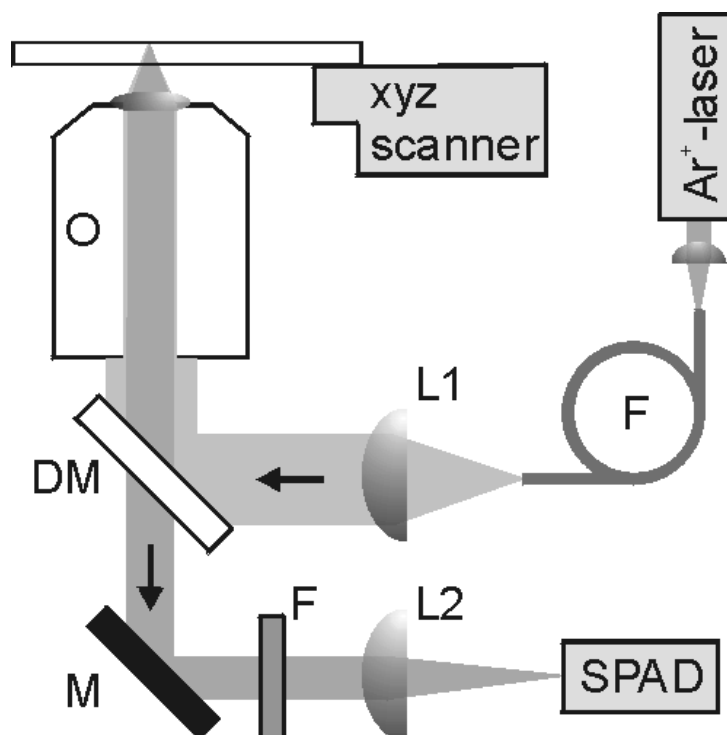


Abbildung 82: Aufbau eines konfokales optischen Rastermikroskops

4.1.13 Konfokale optische Rastermikroskopie

In Zusammenarbeit mit W. Trabesinger und Dr. B. Hecht, Arbeitsgruppe Prof. U. Wild, ETH Zürich, sowie A. Herrmann wurde eine neuartige Methode entwickelt, die räumliche Verteilung der Fluoreszenzfarbstoffe in den Katalysatoren und den Polyethylenpartikeln zu untersuchen.

Im Gegensatz zur konventionellen Fluoreszenzmikroskopie, wo Bilder parallel aufgenommen werden, sammelt ein konfokales optisches Rastermikroskop (Scanning Confocal Optical Microscopy, SCOM) einzelne Bildpunkte in einem Rastermodus (Abbildung 82). Als Anregungsquelle dient ein Laser, der auf die Probe fokussiert wird. In der Probenebene (XY-

Ebene) werden Chromophore angeregt und emittieren das charakteristische Fluoreszenzlicht. Eine spezielle Anordnung von dichroitischen Spiegeln, Notchfiltern und Lochblenden stellt den wesentlichen Unterschied gegenüber einem konventionellen Fluoreszenzmikroskop dar. Die konfokale Anordnung ermöglicht es, das Fluoreszenzlicht aus einem kleinen, definierten Probenvolumen passieren zu lassen. Für den Fall, daß der belichtete Punkt in der Probenebene ideal auf dem Detektor abgebildet wird, kann Fluoreszenzlicht von außerhalb der Probe größtenteils unterdrückt werden. Auf diese Weise erhält man, verglichen mit einem normalen Mikroskop, im konfokalen optischen Mikroskop ein laterales Auflösungsvermögen in der Größenordnung der Wellenlänge des eingesetzten Laserlichtes. Bei Verwendung eines Argon-Krypton-Mischgas-Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm wird eine laterale Auflösung von 400 nm angegeben.¹³² Diese Meßanordnung ermöglicht es, optische Schnitte durch dreidimensionale, transparente Objekte zu machen, ohne daß diese bei der Probenpräparation

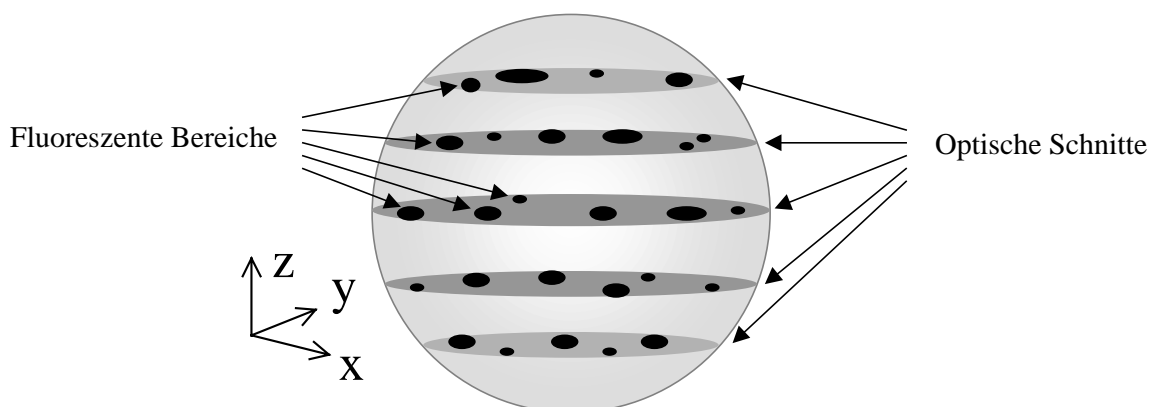


Abbildung 83: Schematische Darstellung der „optischen Schnitte“

zerstört werden müssen. Mehrfache Wiederholung dieser Bildaufnahme bei verschiedenen Z-Positionen erlauben eine tomographische Kartographie der Fluoreszenzverteilung in einem Partikel (Abbildung 83). Der Abstand der Schnitte in z-Richtung entspricht $1\ \mu\text{m}$, die laterale Breite des Bildausschnitts $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$. Die Intensität der Fluoreszenz wird durch die spezielle Anordnung im konfokalen optischen Rastermikroskop in einem Würfels der Kantenlänge $100\ \mu\text{m}$ exakt den Ortskoordinaten XYZ zugeordnet.

4.1.14 Vergleich der Produkte der Polymer- und Silica-geträgerten Katalysatoren **62** und **64**

Die in Abschnitt 4.1.11 beschriebene konfokale optische Rastermikroskopie kann zur räumlichen Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten in unterschiedlichen Polymerprodukten

eingesetzt werden. Ausgenutzt wird dabei, daß Polyethylen für das Laserlicht und das emittierte Licht des Chromophors durchlässig ist.

Die Polymerprodukte, die mit den PMI-dotierten Katalysatoren **62** und **64** erhalten wurden,

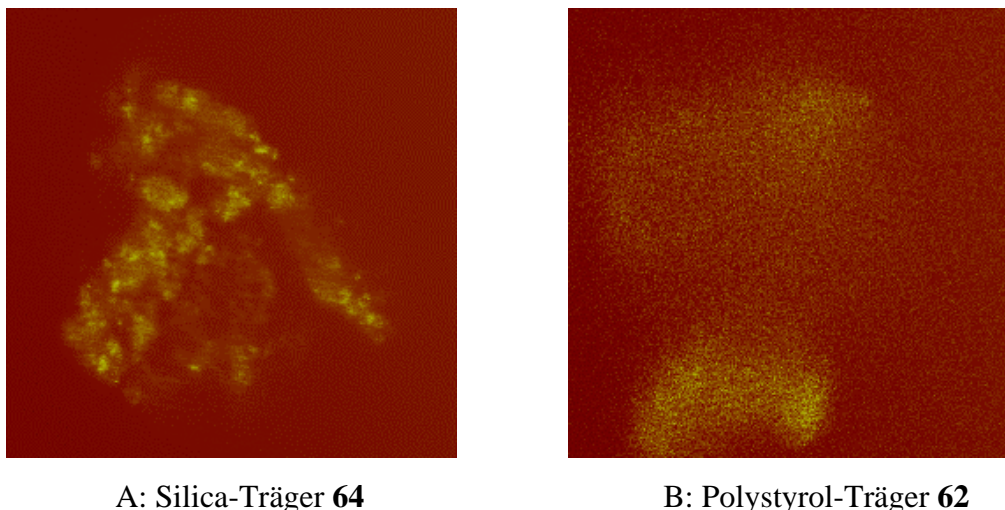


Abbildung 84: „Optische Schnitte“ von PE-Partikeln durch konfokale optische Rastermikroskopie

sollten aufgrund der unterschiedlichen Beschaffenheit des Trägermaterials deutlich unterschiedliches Fluoreszenzverhalten im konfokalen optischen Rastermikroskop zeigen. In Abbildung 84 sind daher zwei „optische Schnitte“ gegenübergestellt. Abbildung 84 A zeigt einen optischen Schnitt aus PE103, einem mit dem Silica-geträgerten Katalysator **64** erhaltenen Produktartikel, von dem in Abbildung 80 bereits SEM-Aufnahmen gezeigt wurden. In Abbildung 84 B wird eine Aufnahme des mit einem PMI-markierten Polystyrol-geträgerten Katalysator **62** erhaltenen Polyethylenproduktes gegenübergestellt.

Im Gegensatz zur Aufnahme mit dem konventionellem Fluoreszenzmikroskop, in welchem die Fluoreszenz gleichmäßig über das ganze Partikel erschien (Abbildung 81), wird in Abbildung 84 A deutlich, daß sich die Fluoreszenz auf scharf abgegrenzte Bereiche konzentriert. Diese werden durch ausgedehntere, nicht-fluoreszierende Bereiche separiert. Zurückzuführen ist diese inhomogene Verteilung auf die Beschaffenheit des Trägermaterials, die Dotierungsmethode sowie dem Fragmentierungsverhalten des Partikels während der Polymerisation. Durch die Einfärbung auf der letzten Stufe der Katalysatorpräparation gelangt der Farbstoff nur in äußere Schicht des Partikels und kann nur auf zugänglichen Oberfläche außen und in Poren physisorbieren. Während der Polymerisation fragmentiert das Katalysatorpartikel, die Fragmente werden mit Polymer umhüllt und voneinander separiert.

Da sich die Chromophore noch immer auf den Oberflächen der Fragmente befinden, ergibt sich die in Abbildung 84 a dargestellte Schnittaufnahme, in der Inseln mit starker Fluoreszenz von nicht-fluoreszierendem Material abgegrenzt sind.

Mit dem konfokalen optischen Rastermikroskop wurden ebenfalls Schnittaufnahmen eines Partikels angefertigt, das mit einem Polystyrol-geträgerten Katalysator **62** erhalten wurde. Im Gegensatz zur inhomogenen Fluoreszenzverteilung in Abbildung 84 A weist das in Abbildung 84 B vorliegende Bild ein deutlich unterschiedliches Muster auf. In Abbildung 84 B wird eine sehr homogene Verteilung der Fluoreszenz ersichtlich. Man erkennt eine Vielzahl von kleinen fluoreszierenden Bereichen, die ohne erkennbare Überstruktur im ganzen Partikel gleichmäßig verteilt vorliegen. Eine Erklärung kann in der unterschiedlichen Grundstruktur der Trägermaterialien sowie in den unterschiedlichen Partikelwachstumsprozessen gefunden werden. Während das Trägermaterial auf Silica-Basis bei der Polymerisation in kleinere Fragmente zerfällt, findet im Polymer-geträgerten Katalysator wahrscheinlich ein Prozeß statt, der durch ein Aufquellen beschrieben werden kann. Während der Polymerisation diffundiert Ethylen in das Polymernetzwerk und wird von den Zirconocentren polymerisiert. Das dabei gebildete Polymer bewirkt ein Aufquellen des Partikels und damit eine Verteilung des Zirconocenpolymers und somit auch der Fluoreszenzmarkierungen, die über die Trägerpolymerkette mit dem Zirconocen kovalent verbunden sind. Da der Polymerträger von seiner Beschaffenheit nicht so kompakt ist wie das Silica, kommt es hier wahrscheinlich nicht zu einer Fragmentierung und somit zu einer homogenen Verteilung.

Durch weiterführende Untersuchungen, insbesondere mit unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen, sollten nähere Informationen über Fragmentierungsmechanismen und Partikelwachstum auch in Bezug auf die Literatur-bekanntesten Modelle, bspw. dem Schalenmodell und dem Multi-grain-Modell, gewonnen werden können, und so auf einfache Weise wertvolle Beiträge zum Verständnis des Partikelwachstums geliefert werden.

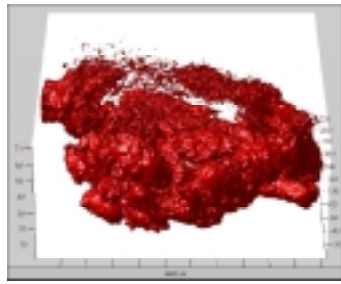
4.1.15 Räumliche Darstellung der Fluoreszenzintensität in einem Polymerpartikel

Wird mit einem konfokalen optischen Rastermikroskop ein ganzes Partikel schichtweise untersucht, werden eine Vielzahl von optischen Schnitten erhalten, wie sie im vorherigen Abschnitt 4.1.14 gezeigt wurden. Zur räumlichen Darstellung der Fluoreszenzintensität können nun Raumkoordinaten gleicher Intensität zu Flächen verbunden werden. So entsteht eine dreidimensionale Abbildung der Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffs in dem Polymerpartikel. Diese Bildbearbeitung liefert eine Filmsequenz, welche die räumliche

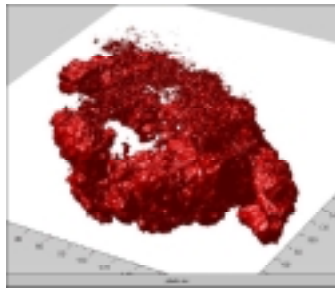
Verteilung der Fluoreszenz eindrucksvoll darstellt. Abbildung 85 zeigt diese dreidimensionale Visualisierung der Fluoreszenzintensitätsverteilung in einem Polyethylenpartikel (PE 103). Um hier einen Eindruck dieses Verfahrens zu geben, wurden Einzelaufnahmen dieses Partikels unter verschiedenen Blickrichtungen abgebildet. Durch eine virtuelle Rotation um die Z-Achse kann die Intensitätsverteilung aus allen Beobachtungswinkeln betrachtet werden. Zusätzlich wurde eine virtuelle Lichtquelle (das Licht kommt von unten links) und die dazugehörigen Schatten simuliert. So wird der räumliche Eindruck der Fluoreszenzintensitätsverteilung noch verbessert.

Der Polymerisationsversuch PE103 lieferte Partikel mit einer Größe von etwa 100 μm Durchmesser. Aus den SEM-Aufnahmen in Abbildung 80 wurde ersichtlich, daß es sich um kompakte Polyethylenteilchen handelt, die eine für Silica-Trägerung übliche Oberflächenstruktur aufweisen. Die Fluoreszenzdarstellung in Abbildung 85 zeigt nur in den äußeren Bereichen des Partikels eine hohe Fluoreszenzintensität. Im Kern des Partikels befindet sich kaum Farbstoff, dadurch wirkt das Partikel innen hohl. Dies wird nicht dadurch verursacht, daß die Fluoreszenz der Farbstoffe im Zentrum nicht detektiert werden können, sondern ist auf die Art der Einfärbung zurückzuführen, da hier der Farbstoff in der letzten Synthesestufe zu den $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Zirconocen}$ -Partikel entsprechend Variante C (Abbildung 77) zugefügt wurde. In diesen SiO_2 -Partikeln sind die zugänglichen Poren bereits zum größten Teil mit MAO und Zirconocen gefüllt, daher erreicht der Farbstoff nur die Peripherie des Katalysatorpartikels. Die inneren Bereiche des Katalysatorpartikel bleiben daher ungefärbt.

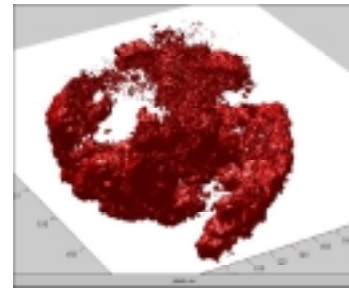
Im Einzelschnitt in Abbildung 84 A, welcher dem 4. Schnitt von unten in der räumlichen Darstellung des Gesamtpartikels in Abbildung 85 entspricht, wie auch in der dreidimensionalen Darstellung wird eine Fragmentierung des Partikels deutlich. Die fluoreszierenden Bereiche werden von ausgedehnten, nicht-fluoreszierenden Regionen separiert. Die mit der konfokalen optischen Rastermikroskopie erhaltenen Darstellungen ähneln sehr den durch Elektronenmikroskopie erhaltenen Abbildungen der Mikrotom-Schnitte.²⁷ Die mit diesen unterschiedlichen Methoden abgebildeten Formen, Größen und Verteilungen der Fragmente in den Produktpartikeln sind sehr ähnlich. Ein wichtiger Unterschied liegt aber in der Anzahl der Komponenten, die dargestellt werden. Während bei der Elektronenmikroskopie drei Komponenten unterschieden werden, nämlich das Silica, das Polymer sowie Hohlräume, werden mit der Fluoreszenzmethode nur zwei Komponenten



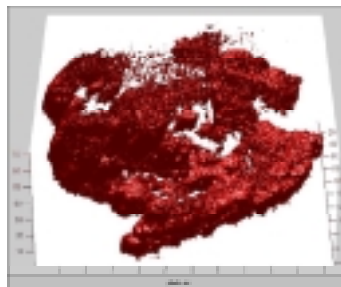
0



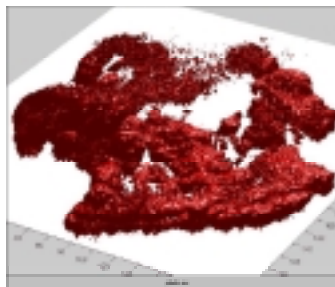
30



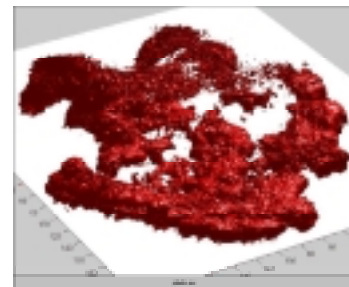
60



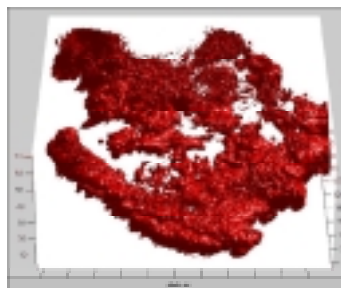
90



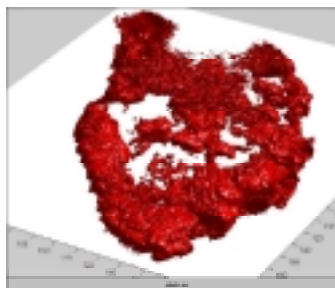
120



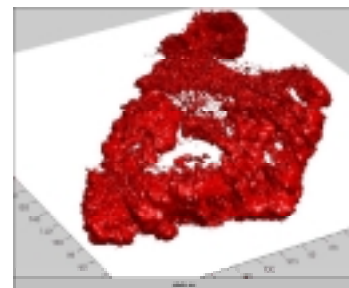
150



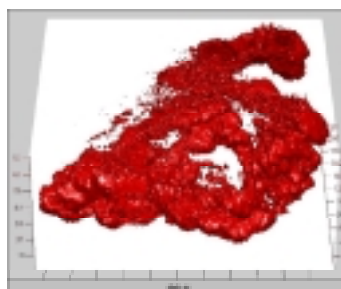
180



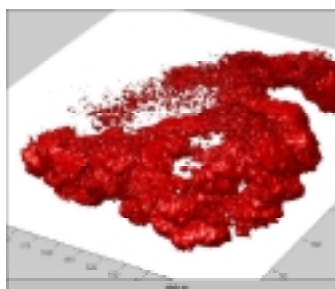
210



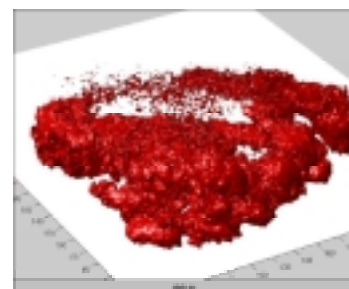
240



270



300



330

Abbildung 85: Dreidimensionale Darstellung der Fluoreszenzintensität in einem PE-Partikel (PE103), die Zahlen entsprechen dem Rotationsgrad

abgebildet. Es kann nur zwischen fluoreszierenden (Silica) und nicht-fluoreszierenden (Polymer und Hohlräume) Bereichen unterschieden werden. Durch Verwendung eines Chromphor-markierten Immersionsöls, das mit einer anderen Wellenlänge angeregt wird und eine andere Fluoreszenz aufweist als die Katalysatormarkierung, sollten sich aber auch die Hohlräume abbilden lassen.

4.1.16 Zusammenfassung: Chromphordotierung von Katalysatoren und orts aufgelösten Detektion der Fluoreszenz durch konfokale optische Rastermikroskopie

Die hier vorgestellte Methode, die auf einer orts aufgelösten Detektion der Fluoreszenz von Rylensfarbstoffen in dreidimensionalen Strukturen in einem konfokalen optischen Rastermikroskop beruht, stellt eine gut geeignete Methode zur Aufklärung von räumlichen Verteilungen von Katalysatorfragmenten in Polymerpartikeln dar. Neben der räumlich hohe Auflösung in der Größenordnung der Wellenlänge des eingesetzten Lasers und der Sensitivität ist besonders die einfache Probenpräparation bedeutend. Während die Bestimmung der Verteilung von Trägermaterial in Polymerproben durch Elektronenmikroskopie ein mechanisches Schneiden der Partikel und nachfolgend ein chemisches Einfärben sowie eine anschließende komplizierte Bildbearbeitung erfordert, können mit der konfokalen optischen Rastermikroskopie einzelne Partikel sehr schnell und ohne größeren Aufwand untersucht und die Verteilungen von Katalysatorfragmenten in Polymerprodukten bestimmt werden. Der zusätzliche einfache Einfärbeschritt bei der Katalysatordarstellung steht in keinem Verhältnis zu dem Aufwand der komplizierten Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie. Zwar ist die laterale Auflösung in der Elektronenmikroskopie höher, jedoch reicht die Auflösung eines konfokalen optischen Rastermikroskops (400 nm x 400 nm x 1 µm) aus, um besonders die interessanten Anfangsstadien des Partikelwachstum^{133,134} zu beschreiben.

Mit dem vorliegenden Datenmaterial konnte gezeigt werden, daß mit der konfokalen optischen Rastermikroskopie die Aufklärung der räumlichen Verteilung von Katalysatorfragmenten in Polymerpartikeln möglich ist. Außerdem konnte gezeigt werden, daß im Polymer-geträgerten Katalysator eine homogenere Verteilung des Trägermaterials im Polyethylen-Partikel vorliegt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten eines neues analytischen Verfahrens zur Untersuchung von Träger-fixierten Polymerisationskatalysatoren entwickelt werden. Es wurden die notwendigen Grundlagen dieses Verfahrens ermittelt und im weiteren Unterschiede zwischen Polystyrol-

und Silica-geträgerten Katalysatoren aufgezeigt. Ferner konnte erstmalig ein komplettes Produktpartikel abgebildet werden, ohne dieses mechanisch zu zerschneiden, womit das Potential dieser Methode aufgezeigt werden konnte.

In weiterführenden Arbeiten soll dieses analytische Verfahren dahingehend entwickelt werden, daß eine schnelle und automatisierte Charakterisierung von Polymerpartikeln, die ausgehend von geträgerten Katalysatoren erhalten werden, bezüglich Formen, Größen und Verteilungen der Fragmente ermöglicht wird. Werden Produkte nach unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen untersucht, können wertvolle Beiträge zur Aufklärung der Prozesse beim Partikelwachstum geliefert werden. Weiterhin bietet diese Methode eine einfache Möglichkeit, größere Trägerfragmente, welche die Qualität von Polyolefinprodukten und die Verarbeitbarkeit durch Verstopfen von Filtern im Extruder beeinträchtigen, zu erkennen und den gesamten Prozeß diesbezüglich zu optimieren.

Eine weitere Anwendung könnte sich ergeben, wenn die konfokale optische Rastermikroskopie zur Aufklärung der Diffusion und Verteilung von Zirconocen-Komplexen im Trägerpartikel eingesetzt werden würde. Bislang wird die Element-Verteilung in tomographischen Schnitten von Katalysatorpartikeln mittels der wenig sensitiven elektronenmikroskopischen Methode EDX (EDX = Energie-dispersive Röntgen-Mikroanalyse) durchgeführt. Besonders das Zirconium läßt sich mit dieser Methode nur schwierig analysieren. Daher stellt auch hier die Detektion von Markierungsgruppen mit der konfokalen optischen Rastermikroskopie eine leistungsfähige Methode dar. Chromophor-markierte Zirconocene in Katalysatorpartikeln könnten sehr leicht mit dieser Methode räumlich dargestellt werden und so Aussagen über deren Verteilung gewonnen werden. Diese Informationen könnte die Weiterentwicklung der Trägerungsmethodik sowie des Trägers selbst erlauben.

4.2 Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von Katalysatoren

4.2.1 Kombinatorische Ansätze in der Materialforschung

Obwohl in den letzten Jahren die Kombinatorische Chemie in weiten Bereichen der pharmazeutischen und biotechnologischen Industrie einen enormen Einfluß auf die Forschung und Entwicklung neuer Produkte ausgeübt hat¹³⁵⁻¹³⁷, finden sich in den polymerwissenschaftlichen Forschungsgebieten nur wenige Ansätze.¹³⁸⁻¹⁴⁰

Ein Ziel ist die Anwendung von kombinatorischen Methoden in der Katalyse zur schnellen und wirtschaftlichen Entwicklung von Feststoffkatalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionsabläufen. Dabei nutzen die literaturbeschriebenen Verfahren zumeist automatisierte und miniaturisierte Parallelreaktoren. Maier et al. haben Mischoxidkatalysatoren für Oxidations- und Reduktionsprozesse in einem parallelen Verfahren dargestellt und ihre Aktivität durch Infrarot-thermographische Detektion bestimmt¹⁴¹. Dabei nutzen sie die unterschiedliche Wärmeentwicklung von verschieden aktiven Katalysatoren und bestimmen über eine Infrarotsonde die jeweilige Temperatur der Reaktionskammer. Reetz et al. benutzen dieses Verfahren um Bibliotheken enantioselektiver Katalysatoren herzustellen¹⁴². Ebenfalls zur schnellen Austestung von Katalysatoren haben Symyx Technologies effiziente kombinatorische Techniken, z.B. für die Oxidation von Kohlenmonoxid oder die Reduktion von Stickoxiden, entwickelt¹⁴³.

Im industriell sehr bedeutungsvollen Bereich der Polyolefine sind bislang nur sehr wenige Ansätze publiziert. Auch hier nimmt Symyx Technologies eine führende Stellung ein. Weinberg et al. und Boussie et al. beschreiben ein Verfahren, bei dem die Eigenschaften von geträgerten organometallischen Katalysatoren nach einer kombinatorischen Strategie untersucht werden¹⁴⁴. Auf einem vernetzten Polystyrolharz, analog des Ansatzes von Fréchet et al.¹⁴⁵, wurden in einer mehrstufigen Synthese Brookhart-Katalysatoren aufgebaut. Als Markierungsgruppen benutzten sie kovalent angeheftete Amine und Halogenkohlenwasserstoffe. Mit diesen geträgerten Nickel- und Palladium-diimin-Komplexen wurde dann Ethylen polymerisiert. Das entstandene Polymergranulat konnte nach Größe getrennt werden. Anschließend wurde die Markierungsgruppe abgespalten und über die Retentionszeit in der HPLC identifiziert. Damit war es möglich, die entstandenen Polymerprodukte eindeutig den einzelnen Katalysatoren zuzuordnen. Auf diese Weise wurden Polymermengen im Milligramm-Maßstab erhalten und analysiert. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß sowohl die

Markierungsgruppen als auch die Katalysatoren kovalent am Träger fixiert werden und nach der Polymerisation zur Identifikation wieder abgespalten werden müssen. Dieser kombinatorische Ansatz zeichnet sich durch die synthetische Vielfalt der möglichen Katalysatoren und Markierungsgruppen aus, nachteilig ist jedoch die mehrstufige und damit langsame Identifizierung der Polymerprodukte. Ebenso sind für die Bestimmung von Volumen-Eigenschaften wie Kristallinitätsgrad und Schmelzviskosität größere Substanzmengen nötig, die nach diesem Verfahren nur schwierig zugänglich sind. Denn jedes einzelne entstandene Polymerkorn muß einzeln auf die jeweilige Erkennungsgruppe untersucht werden. Ein besonderer Mangel stellt dar, daß es mit diesem Ansatz nicht möglich ist, anorganische Trägermaterialien zu markieren, welche im wesentlichen für die industrielle Trägerung von Katalysatoren verwendet werden.¹⁴⁶

4.2.2 Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von heterogenen Polymerisationskatalysatoren

Die Dotierung von Katalysatoren kann nicht nur zum Studium von Partikelwachstumsprozessen genutzt werden, sondern auch der einfachen Markierung dienen. In Abschnitt 4.1.3 wurde eine Vielfalt an Farbstoffen mit verschiedenen Emissionswellenlängen vorgestellt. Besonders die Stabilität gegenüber MAO sowie das schnelle und einfache Imprägnierverfahren von Silica, dem wichtigsten Trägermaterial für Zirconocene, macht einen Einsatz der Rylene-Chromophore als Markierungsfunktion in einem kombinatorischen Verfahren zur Katalysatortestung möglich.

Die heterogene Polymerisation von Olefinen basiert auf einem Partikelwachstumsmechanismus, bei dem aus einem Katalysatorpartikel von etwa 50-100 µm Größe während der Polymerisation ein Produktpartikel in mm-Größe entsteht (Abschnitt 1.4). Das Katalysatorpartikel wirkt dabei als Templat für das Wachstum und kann als Mikroreaktor angesehen werden. Denn die Monomeraufnahme ist der einzige Materieaustausch zwischen dem Partikel und dem Reaktionsmedium. Heterogene Polymerisationskatalysatoren, z.B. Silica-geträgerte Zirconocene/MAO-Katalysatoren werden in einer Vielzahl von Einzelexperimenten getestet, um das Katalysatorsystem zu optimieren. Untersucht werden dabei die Produkteigenschaften, Katalysatoreffizienz und verfahrenstechnische Fragen.

Zusammen mit *Andreas Herrmann* wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges kombinatorisches Verfahren zur Optimierung von heterogenen Polymerisationskatalysatoren entwickelt. In Abbildung 86 ist das kombinatorische Verfahren schematisch dargestellt. Es basiert darauf, daß heterogene Polymerisationskatalysatoren mit Fluoreszenzfarbstoffen als Markierungsgruppe versehen werden. Diese farbig markierten Katalysatoren werden gemischt und in den Reaktor überführt. In der heterogenen Polymerisation von Olefinen erhält man als Produkt ein Polymergranulat, das zunächst nicht unterscheidbar ist. Regt man die Produktpartikel mit UV-Licht an, so fluoreszieren die einzelnen Markierungsgruppen mit unterschiedlichen Farben und sind so unterscheidbar. Daher werden auch die einzelnen Polymerprodukte aufgrund ihrer verschiedenen Markierung unterscheidbar. Auf diese Weise können die Polymerprodukte separiert und leicht größere Polymermengen erhalten werden, die den analytischen Standardverfahren zugeführt werden können.

Anhand des industriell bedeutsamen Katalysatorsystem Silica/MAO/Zirconocen wurde mit verschiedenen Zirconocenen dieses kombinatorische Verfahren

entwickelt. Als Markierungsgruppen wurden Rylenefarbstoffe eingesetzt. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, zeichnen sich diese durch ihre Stabilität, ihre hohe

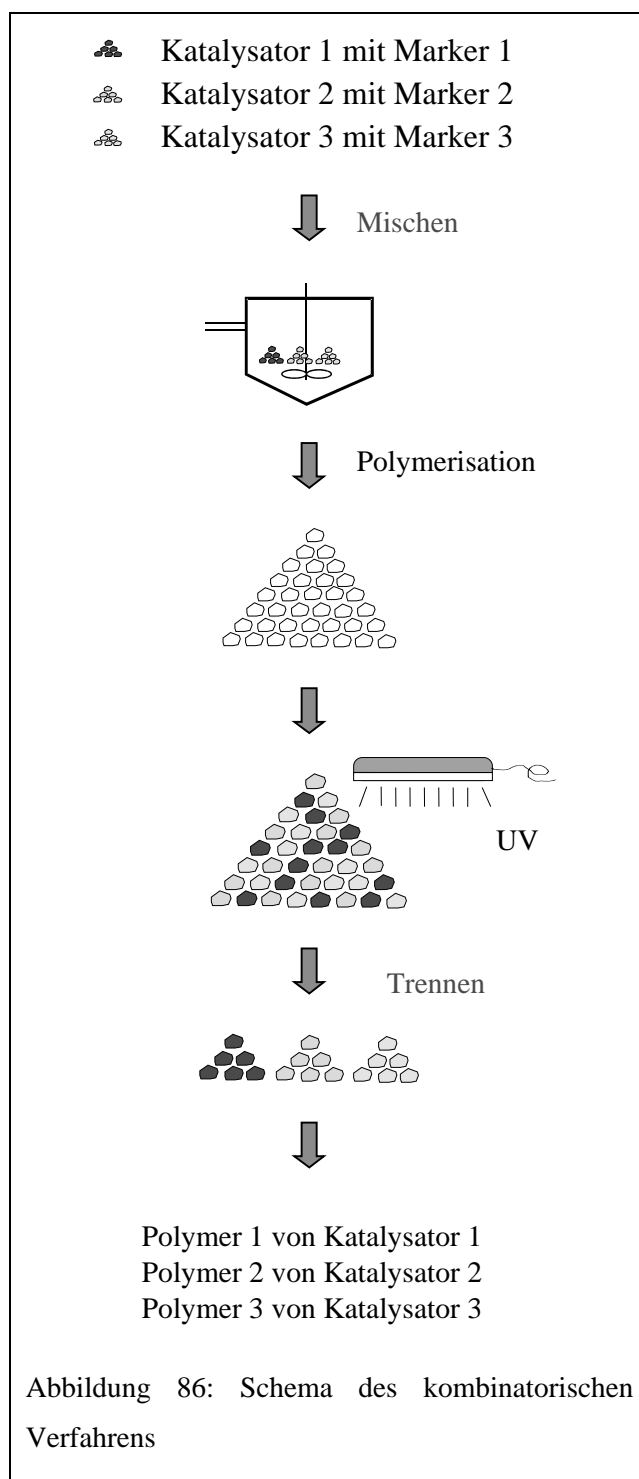


Abbildung 86: Schema des kombinatorischen Verfahrens

Fluoreszenzquantenausbeute sowie durch ihre guten Lösungs- und Physisorptionseigenschaften aus. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Rylene die Polymerisation von Olefinen mit dem System Zirconocen/MAO nicht stören.

Werden mehrere unterschiedlichen Katalysatoren gleichzeitig in einem Reaktor der Polymerisation unterworfen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Fluoreszenzmarker müssen während der Polymerisation auf dem Träger fixiert bleiben. Es darf kein Austausch von Farbstoffmolekülen zwischen unterschiedlich markierten Partikeln auftreten.
- Es darf kein Austausch von Zirconocenen zwischen den unterschiedlich markierten Partikeln stattfinden.
- Die einzelnen Reaktionen dürfen sich nicht gegenseitig beeinflussen.
- Die Markierungsgruppen dürfen die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren nicht beeinflussen.
- Die Markierungsgruppen müssen unter den Polymerisationsbedingungen stabil sein.
- Die Markierungen müssen sehr leicht detektierbar sein und den einzelnen Katalysatorsystemen zugeordnet werden können.

4.2.3 Farbig markierte Katalysatoren **65** und **66**

Durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Katalysatoren wird im folgenden das Verfahren demonstriert. Die Polymerisation von Ethylen mit zwei verschiedenen Katalysatoren sollte ausreichend sein, die oben genannten Fragen zu beantworten. Die Präparation der beiden Katalysatoren **65** und **66** erfolgt analog des in Abschnitt 4.1.9 beschriebenen Verfahrens (Variante C, Abbildung 77) ausgehend von handelsüblichem Silica/MAO (Witco TA 02794/HL/04, MAO-Gehalt: 24% w/w). Die Zirconocene, die Beladung sowie das Verhältnis von [Al]:[Zr] wurden so gewählt, daß eine etwa gleich große Produktivität der unterschiedlichen Katalysatoren erzielt wird. Diese sollte dann in der Polymerisation von Ethylen gleich große Partikel erzeugen. In Tabelle 34 sind die Zusammensetzungen der Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 34: Zusammensetzung der Katalysatoren **65** und **66**

Katalysator	Chromophor	Chromophor- beladung % g/g	Zirconocen	Zirconocen beladung % g/g	[Al]:[Zr]
65	NIB	3	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,35	500
66	PMI	3	rac-En(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,35	520

Es wurden die Zirconocene (n-BuCp)₂ZrCl₂ und rac-En(Ind)₂ZrCl₂ ausgewählt (Abbildung 87), da sie sich nicht zu sehr in der Aktivität der Polymerisation von Ethylen unterscheiden, um die Effizienz des Markierungsverfahrens an gleich großen Partikeln zu demonstrieren.

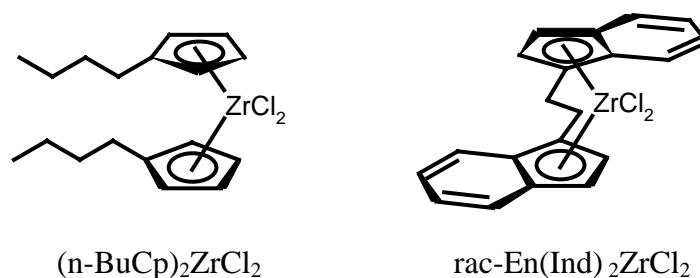


Abbildung 87: Eingesetzte Zirconocene

Wichtig war aber auch, daß die beiden Zirconocene Ethylen mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Dispersitäten polymerisieren. Denn so kann durch die Charakterisierung der Polymerprodukte festgestellt werden, ob es zu einem Austausch von Markierungsgruppen oder der Zirconocene zwischen einzelnen Trägerpartikeln während der Polymerisation kommt. Dies würde zu einer bimodalen Verteilung der Molekulargewichte und einer breiteren Polydispersität führen. Die im vorherigen Abschnitt benutzten Katalysatoren **63** und **64** mit einer Zirconocen-Beladung von 0,80 % g/g und einem Verhältnis [Al]:[Zr] = 250 bzw. 300 zeigten geringe Produktivitäten in der Polymerisation von Ethylen. Daher wurde für diese Versuche Katalysatoren (**65** und **66**) mit einer zwar geringeren Zirconocenbeladung, dafür aber mit einem höheren Verhältnis [Al]:[Zr] = 500 eingestellt. Dadurch sollte eine höhere Aktivität und Produktivität erzielt werden. Zusätzlich

wurde der Ethylendruck auf 40 bar erhöht, was ebenfalls die Aktivität steigern sollte. Die im vorangegangenen Abschnitt eingesetzten Katalysatoren **63** und **64** lieferten Polymerpartikel, in welchen man die Verteilung des Trägers untersuchte. Die dort gewählten Farbstoffkonzentrationen sind für eine Erkennung der einzelnen Farben mit dem Auge jedoch zu gering. Daher wurde gegenüber diesen Katalysatoren die Markerkonzentration erhöht. Für den kombinatorischen Ansatz wurde die die Farbstoffkonzentration auf 3 % g [F] / g [Kat] erhöht. Diese sollte bei einer Produktivität von etwa 1000 g [PE] / g [Kat] eine Farbstoffkonzentration im PE-Produkt von $3 \cdot 10^{-5}$ m/m ergeben und die Teilchen unter UV-Anregung für das Auge deutlich farbig erscheinen lassen. Als Fluoreszenzmarker für diese beiden Katalysatoren **65** und **66** wurden die Rylene NIB und PMI (Abbildung 67) gewählt, denn ihre Fluoreszenzfarben unterscheiden sich deutlich (blau bzw. orange) und liegen im sichtbaren Bereich (Tabelle 38). Weithin wurde in Abschnitt 4.1.3 und Abschnitt 0 gezeigt, daß sie gegenüber MAO und unter den Polymerisationsbedingungen eine sehr gute Stabilität aufweisen.

Zunächst wurden die Katalysatoren **65** und **66** einzeln zur Polymerisation eingesetzt, um Vergleichsdaten zu erhalten. Die Reaktionsbedingungen waren 40 bar Ethylendruck und 50 °C, als Solvent wurde Isobutan verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 35 und die erzielten Molekulargewichte in Tabelle 36 aufgelistet.

Tabelle 35: Polymerisationsergebnisse der Einzelversuche mit den Katalysatoren **65** bzw. **66***

Versuch	Kat	Einwaage [mg]	Ausbeute [g]	Aktivität Kg[PE]/mol[Zr]h	Produktivität g[PE]/g[Kat]	Farbstoff- konzentration** [g/g]
PE114	65	89	37,97	7485	427	7,0E-05
PE118	66	106	45,51	7532	429	7,0E-05

*Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 10 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70°C

**Quotient aus Farbstoffkonzentration im Katalysator und Produktivität g/g

Tabelle 36: Charakterisierung der in Einzelversuchen mit den Katalysatoren **65** und **66** erhaltenen Polymere*

Versuch	Kat	M _w [g / mol]	M _n [g / mol]	D
PE114	65	525000	188.000	2,8
PE118	66	392000	103.000	3,8

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

4.2.4 Gleichzeitige Polymerisation mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren (**65** und **66**) in einem Reaktor

Für den kombinatorischen Ansatz wurden die Katalysatoren als Gemisch eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen waren 40 bar Ethylendruck, 50°C und 400 ml Isobutan als Lösungsmittel. Die Ergebnisse der Polymerisationen mit dem Katalysatorgemisch **65** und **66** sind in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37: Polymerisationsergebnis mit dem Katalysatorgemisch **65** und **66**

	Katalysator	Einwaage mg	Ausbeute g	Zeit min	Produktivität* g PE /g Kat h	Produktivität* g PE /g Kat
PE111	65 und 66	105	24,11	90	288	432
PE112	65 und 66	101	101,5	265	228	1005

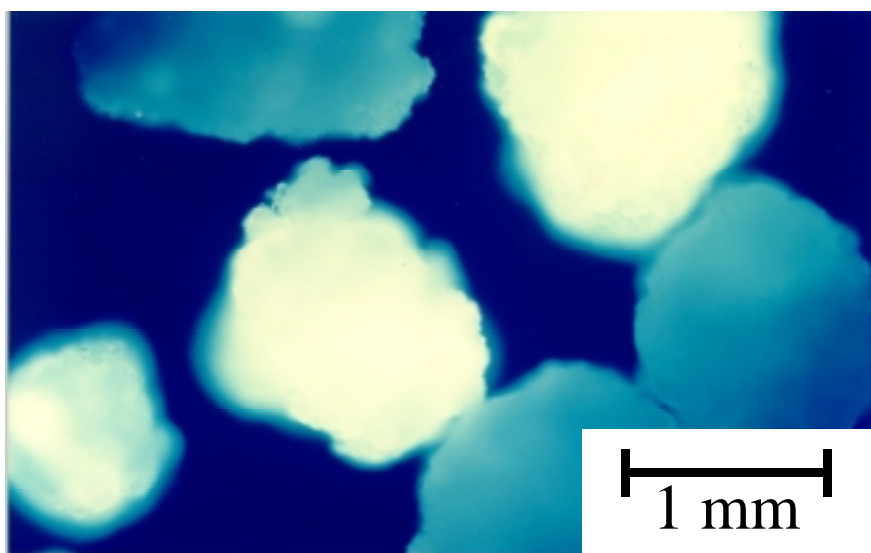
*Produktivität des Gemisches

In Tabelle 38 sind die optimalen Anregungswellenlängen der verwendeten Farbstoffe dargelegt. Wie schon in Abschnitt 4.1.3 aufgezeigt, unterscheiden sich die Rylene NIB und PMI in ihren Absorptions- und Fluoreszenzverhalten. Während NIB bei 370 nm angeregt werden kann (Abbildung 68 B), ist die optimale Wellenlänge für PMI bei 470 nm (Abbildung 68 A). Wichtig ist, daß mit Licht der Wellenlänge von 470 nm das NIB nicht angeregt werden kann. Durch die selektive Anregung kann somit die Migration der Markierungsgruppen detektiert werden.

Tabelle 38: Emissions- und Anregungswellenlängen der eingesetzten Farbstoffe

Farbstoff	Emissionsmaximum [nm] (Farbe)	Optimale Anregungswellenlänge [nm]
PMI	522 (orange)	470
NIB	412 (blau)	370

Abbildung 88 zeigt eine Aufnahme des Produktgemisches, das mit einem Fluoreszenzmikroskop aufgenommen wurde. Es wurde eine Filterkombination verwendet, die Teile des Spektrums ausblendet. Der Kantenfilter im Anregungsstrahl blendet ab einer Wellenlänge von 436 nm alle kürzerwelligen Anteile des Lichtes aus. Dies bedeutet für die Farbstoffe PMI und NIB, daß nur PMI angeregt wird.



Filterkombination: Anregung BP: 436, Beamsplitter FT: 460 Emission LP: 470

Abbildung 88: Polymerprodukte vom Katalysatorgemisch **65** + **66** mit unterschiedliche Fluoreszenz bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 436 nm.

In Abbildung 88 sind zwei verschiedene Arten von Partikeln erkennbar, einige erscheinen hell, andere dunkel. Nur die mit PMI markierten Partikel erscheinen hell, da nur das PMI von dem Licht im Fluoreszenzmikroskop angeregt wird. Die mit NIB markierten Partikel bleiben bei dieser Filterwahl dunkel. Damit können die Partikel eindeutig den entsprechenden Katalysatoren zugeordnet werden.

Tabelle 39: Charakterisierung der separierten Polymere*

	M_n [g / mol]	M_w [g / mol]	D
Polymer A	207000	483000	2,2
Polymer B	124000	430000	3,5

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135°C, Polystyroleichung

Eine Grundvoraussetzung für dieses kombinatorische Konzept ist, wie oben bereits erwähnt, daß kein Austausch zwischen den unterschiedlichen Katalysatoren stattfindet. Ein Leaching von Farbstoffmolekülen sollte daran zu erkennen sein, daß unterschiedliche Rylene auf einem Partikel zu finden sind. Derartiges konnte unter dem Fluoreszenzmikroskop nicht detektiert werden. Auf den dunklen Partikeln in Abbildung 88 können keine hellen Spots erkannt werden. Dies bedeutet, daß keine PMI-Moleküle bzw. fluoreszierende Katalysatorfragmente, welche PMI enthalten, auf die mit NIB markierten Teilchen migriert sind, oder zumindest sowenig, daß sie hier nicht sichtbar werden.

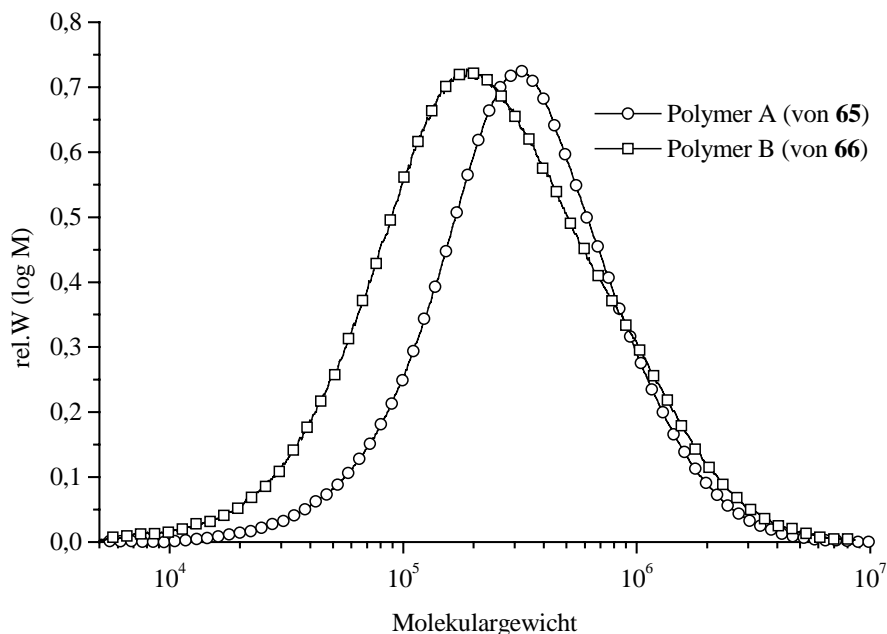


Abbildung 89: GPC Kurven der separierten Polyethylenen

Da die Trennung der Partikel manuell unter der UV-Lampe durchgeführt wird, ist eine gewisse Größe der Partikel erforderlich. Auf diesem Bild (Abbildung 88) wird die Größe der Teilchen mit etwa 1 mm ersichtlich. Die erzielten Partikelgrößen sind für eine Trennung ausreichend, und so konnten sehr leicht je 15 mg von jedem Polymerprodukt gewonnen werden. Die Molmassen der Produkte wurden mit Hochtemperatur-GPC charakterisiert. Katalysator **65** hat Polyethylen mit einem Molekulargewicht von $M_n = 207000$ g / mol und einer Verteilung $D = 2,2$ produziert. Dagegen zeigen die GPC Ergebnisse von Polymer B, daß Katalysator **66** Ethylen mit einem niedrigeren Molekulargewicht ($M_n = 124000$ g / mol) und einer etwas breiteren Dispersität $D = 3,5$ polymerisiert. Da sich die bestimmten Molekulargewichte deutlich unterscheiden und die Kurvenform der Chromatogramme für beide Polymere eine monomodale und enge Molekulargewichtsverteilung zeigen, kann ausgeschlossen werden, daß während der Polymerisation eine Migration der Zirconocene stattgefunden hat. Die GPC-Kurven sind in Abbildung 89 abgebildet und die Molekulargewichte und die Polydispersitäten sind i

4.2.5 Zusammenfassung: Kombinatorisches Verfahren zur Katalysatortestung

Es konnte hier gezeigt werden, daß die Partikel aufgrund ihrer unterschiedlichen Farbstoffmarkierung eindeutig den entsprechenden Katalysatoren zugeordnet werden können. Durch manuelle Separation konnten ausreichende Menge an Polymer zur Charakterisierung der Polymereigenschaften gewonnen werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß weder eine Migration der Rylene-Farbstoffe noch der Zirconocene stattfand. Damit sind die notwendigen Kriterien, die für ein kombinatorisches Konzept essentiell sind, erfüllt.

Diese kombinatorische Verfahren ist prinzipiell sehr gut geeignet, die Polymerisationseigenschaften von unterschiedlichen Katalysatoren gleichzeitig zu testen. Besonders im Vergleich zu dem literaturbeschriebenen Ansatz, der zunächst eine Sortierung nach Größe und nachfolgend eine Abspaltung und Identifizierung von Markierungsgruppen beinhaltet, werden die Vorzüge dieses Ansatzes deutlich¹⁴⁴. Kombinatorische Methoden, die auf automatisierten und miniaturisierten Parallelreaktoren basieren, sind aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit häufig leistungsfähiger als kombinatorische 1-Topf-Verfahren. Doch elegante kombinatorische 1-Topf-Verfahren, wie das hier vorgestellte Verfahren, bieten eine Reihe von Vorteilen und können daher in einigen Bereichen durchaus konkurrieren. Vorteile einer 1-Topf-Kombinatorik liegen nicht nur in der einfacheren technischen Durchführung der Experimente. Denn im Gegensatz zu einem automatischen

Parallelreaktorsystem wird dieser Ansatz in bestehenden Polymerisationsanlagen durchgeführt. Es entfallen hier also die Entwicklungs- und Anschaffungskosten für neue parallele Reaktortechniken. Probleme, die beim automatischen Betrieb von miniaturisierten, parallelen Reaktionsgefäße, z.B. die Dosierung von kleinen Feststoffmengen, entfallen bei der 1-Topf-Route und machen die Ergebnisse besser reproduzierbar. Durch den gleichzeitigen Einsatz von Katalysatoren in einem Reaktor sind die erzielten Ergebnisse direkt vergleichbar. Als nachteilig kann sich bei diesem Verfahren aber auswirken, daß sich sehr unterschiedliche Katalysatoren in einem Reaktionsgefäß gegenseitig beeinflussen können. Bspw. kann ein Katalysator Wasserstoff produzieren, der für einen anderen Katalysator als Gift wirken kann. Allerdings stellt dieser Ansatz besonders für industrienaher Forschung, wo weniger unbekannte Katalysatoren, sondern vielmehr die Zusammensetzung bekannter Katalysatoren in weiten Bereichen variiert werden muß, um das jeweilige Maximum eines bereits ausgewählten Katalysators zu ermitteln, eine vielversprechende Verfahrensverbesserung dar. Die hier dargestellten Ergebnisse belegen, daß mit Hilfe der Fluoreszenzmarkierung ein kombinatorisches Verfahren zur Katalysatorrestung möglich ist. Natürlich ist eine manuelle Separierung nicht auf eine größere Anzahl von Elementen in einer Matrix zu übertragen. Für diesen Zweck müßte eine automatische Separierung oder eine direkte *in-situ*-Methode entwickelt werden, mit der die Charakteristika der Produktpartikel automatisiert bestimmt werden können. Problemlos möglich ist es, mit einer Apparatur entsprechend Abschnitt 4.1.13, mit deren Hilfe die räumliche Fluoreszenzverteilung in einem Polymerpartikel tomographisch abgebildet werden kann, ein Emissionsspektrum eines einzelnen Partikels zu messen, was eine automatische Erkennung und Trennung einfach realisierbar erscheinen läßt. Dadurch ließe sich auch die Zahl der Elemente der kombinatorischen Matrix deutlich erhöhen, da die Erkennung mit dem Auge als limitierender Faktor entfallen würde. Die konfokale optische Rastermikroskopie ist für eine derartige Untersuchung geeignet, da sie leicht automatisiert werden und sehr schnell eine große Zahl wichtiger Informationen liefern kann. Es kann nicht nur über die Fluoreszenzemission der Chromophore die Identität der Partikel, sondern auch die Größe der Partikel, die ein indirektes Maß für die Aktivität darstellt, sowie die Größe und Verteilung von Katalysatorfragmenten ermittelt werden.

5 Zusammenfassung

Der industrielle Einsatz von Metallocenen in der Polymerisation von Olefinen erfordert die Immobilisierung der aktiven Komponenten auf geeigneten Trägermaterialien, um eine günstige Prozeßführung zu ermöglichen und Produkte mit definierter Morphologie zu erhalten. Durch neue Katalysatoren, neue Trägerungsverfahren und –materialien werden neue Erkenntnisse für das Verständnis des Polymerisationsverhaltens und Partikelwachstumsmechanismen von heterogenen Katalysatoren gewonnen und fließen in die Weiterentwicklung der Katalysatortechnik ein. Zunehmend werden auch kombinatorische Methoden entwickelt, um effizienter die Charakteristika von Katalysatoren zu spezifizieren.

In dieser Dissertation wurden folgende Projekte durchgeführt:

- Darstellung eines „responsiven“ Polystyrolharzes als Trägermaterial für Zirconocene und dessen Einsatz in der Polymerisation von Olefinen.
- Einführung eines strukturdefinierten Modellsystems für Katalysatoren auf Oberflächen auf Basis von formstabilen Phenylentyp-Dendrimeren.
- Erarbeitung eines Verfahrens zum Studium von Partikelwachstumsprozessen in heterogenen Polymerisationsreaktionen. Die Grundlage bildet die Markierung von Trägermaterialien mit Chromphoren, die mit Hilfe von konfokaler optischer Rastermikroskopie dreidimensional abgebildet werden können.
- Entwicklung eines kombinatorischen Ansatzes zur effizienten Austestung von Polymerisationskatalysatoren.

Es werden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt, Metallocene auf Polymeren zu trägern. Zum einen wird ein Polystyrol verwendet, das mit Hilfe von Cyclopentadien-Gruppen im letzten synthetischen Schritt der Katalysatorpräparation zu einem Harz vernetzt wird. So wird ein Katalysatorsystem erhalten, das in der Polymerisation von Ethylen im Vergleich mit der Literatur ausgezeichnete Aktivität bei geringen Coaktivatormengen erzielt und Polyethylen mit hohen Molekulargewichten und sehr engen Polydispersitäten liefert. Die gute Morphologie der erhaltenen Produkte wird nur von wenigen bekannten Systemen übertroffen.

Im zweiten Konzept werden formstabile Dendrimere von Polyphenylentyp als strukturdefinierte Modellsysteme für geträgere Katalysatoren eingeführt, die ein Abbild von

Katalysatoren auf Oberflächen in Lösung darstellen, aber in Lösung studiert werden können. Mit hohen Aktivitäten bei hohen Molmassen und engen Disperitäten zeigt sich das Katalysatorsystem als geeignetes Instrument für die weitere Untersuchung von Katalysatoren auf Oberflächen.

Neben der Entwicklung von neuartigen Trägerungskonzepten bildet einen Schwerpunkt dieser Arbeit die Entwicklung von neuen Methoden zur Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren. So wird eine neuartige Untersuchungsmethode eingeführt, mit der die räumliche Verteilung von Katalysatorträgerfragmenten in Polymerprodukten studiert werden kann. Diese Methode beruht auf einer orts aufgelösten Detektion von Fluoreszenz in dreidimensionalen Strukturen mit einem konfokalen optischen Rastermikroskop. Zu diesem Zweck werden Trägermaterialien für Katalysatoren auf Polymer- und Silicabasis mit Rylene-Chromophoren markiert. Nach der Polymerisation dient die Fluoreszenz der Chromophore zur Lokalisierung der Katalysatorfragmente im Polymerprodukt.

Diese Methode wird eingesetzt, um Unterschiede zwischen Trägermaterialien, dem anorganischen Silica und dem organischen Polystyrol, im Fragmentierungsverhalten aufzuzeigen. Weiterhin wird mit dieser Methode eine dreidimensionale Abbildung eines mit einem Silica-geträgerten Zirconocen-katalysator erhaltenen Polyethylenpartikels erstellt. Weiterführende systematische Studien von heterogenen Katalysatoren nach verschiedenen Polymerisationsumsätzen können zum besseren Verständnis von Partikelwachstumsprozessen während der Polymerisation und zur Optimierung von Katalysatoreigenschaften dienen.

Den Abschluß dieser Arbeit bildet die Entwicklung eines neuen kombinatorischen Verfahrens zur schnelleren Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren. Dieser Methode basiert auf einer Markierung von verschiedenen Katalysatoren mit unterschiedlichen Chromophoren. Diese Katalysatoren werden gleichzeitig in einem Reaktor zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt und die erhaltenen Polymerprodukte aufgrund der jeweiligen spezifischen Fluoreszenz der Markierungsgruppen identifiziert und charakterisiert. Eine Weiterentwicklung dieser Technik bezüglich Automatisierung und Erweiterung der Matrix wird eine sehr leistungsfähige Methode zu einer effizienten und schnellen Charakterisierung von Katalysatoren liefern. Besonders in Verbindung mit der orts aufgelösten Detektion von Fluoreszenz mittels der konfokalen optischen Rastermikroskopie, die eine tomographische Darstellung der Trägerfragmente im Polymerprodukt liefert, ließen sich erstmals auch die Morphologie von Produktpartikeln in einem kombinatorischen Verfahren automatisiert untersuchen.

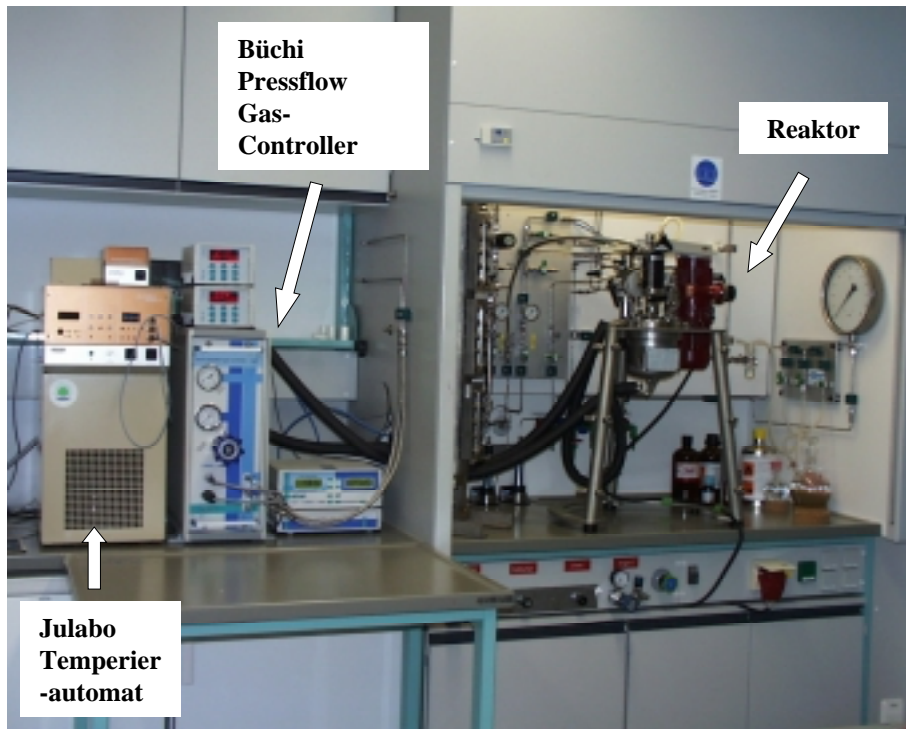
6 Experimenteller Teil

6.1 Polymerisationsreaktor

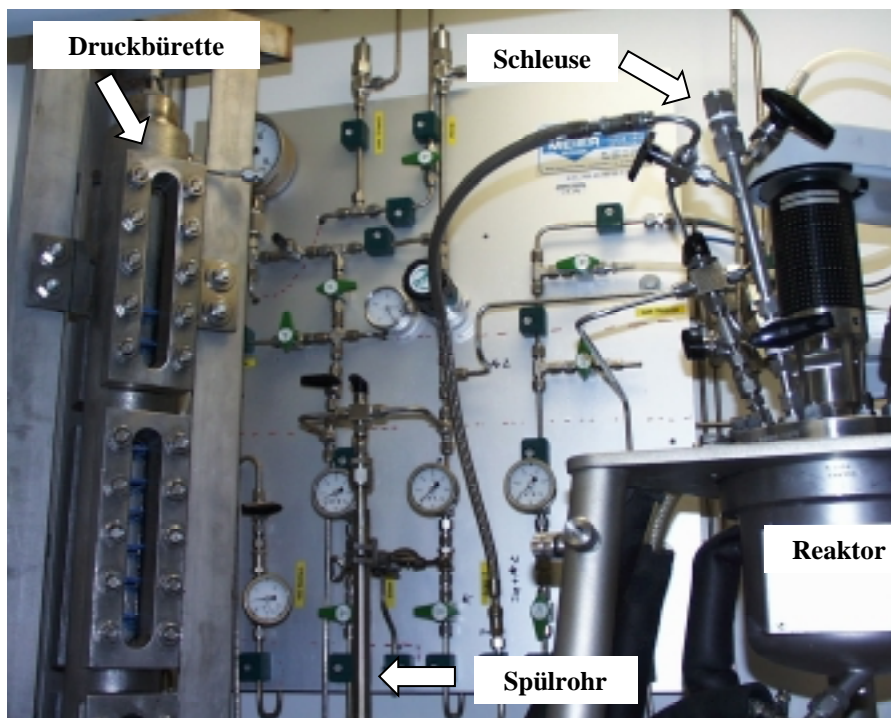
Zu Beginn dieser Arbeit wurde ein Polymerisationsreaktor aufgebaut, in dem die Polymerisationsversuche durchgeführt werden konnten. Es wurde eine Anlagenkonfiguration gewählt, welche in vielen Punkten entsprechenden Industrieanlagen ähnelt. An dieser Stelle sei ganz herzlich der BASF AG für die Hilfestellung beim Aufbau der Anlage gedankt. Die Installationen wurden auf die Begebenheiten im Labor abgestimmt. Bspw. wurden zusätzlich eine Reihe von Gasreinigungstürmen und Sicherheitsfunktionen (Überdruckventile, Gasmelder) eingeführt und die Anlage sehr kompakt in einen Abzug integriert.

Die Ethylen- und Copolymerisationen wurde in einem Laborrührautoklaven der Firma Büchi AG, CH-Uster, Typ BEP 280 durchgeführt. Der Stahlreaktor besteht aus einem doppelwandigem temperierbaren Stahlgefäß mit einem Reaktorvolumen von 1 Liter, das bis 100 bar Überdruck geprüft ist. Die Rührung erfolgt durch ein gasdichtes magnetgekuppeltes Rührwerk. Die Temperatur im Inneren des Reaktor wird mit einem Widerstandsthermometer (PT100) gemessen (Büchi pr94). Der Druck wird durch einen digitalen Druckaufnehmer der Firma Büchi (Büchi te94) und zusätzlich mit einem analogen Manometer der Firma Wika angezeigt. Der Druck während der Polymerisation wurde mit einem Büchi Pressflow Gas Controller (bpc 9901) konstant gehalten. Die Thermostatisierung des Reaktors erfolgte mit einem Temperierautomaten ATS2 der Firma Julabo.

Abbildung 90 A zeigt den Aufbau der Polymerisationsanlage. Man erkennt von links nach rechts den Temperierautomaten, den Büchi Pressflow Gas Controller und im Abzug den Polymerisationsautoklav mit Installationen zur Gasversorgung. In Abbildung 90 B wird der Aufbau der Installationen deutlicher. Am linken Bildrand erkennt man die Druckbürette, die einem industriellen Schauglasanzeiger (Typ 700.046; Firma Phönix, Frankfurt) entspricht. Das Glas besteht aus Borosilikat DIN 7081 und als Dichtungsmaterial wurde Graphit verwendet. Das Schauglas weist ein Volumen von 1 L auf und hat einen zulässigen Maximaldruck von 7,0 MPa. Am rechten Bildrand befindet sich der Polymerisationsreaktor. Oberhalb des Reaktors werden die Magnetkupplung der Rührwelle und davor die Schleuse erkannt. In der unteren Bildmitte befindet sich das Spülrohr, welches über eine flexible

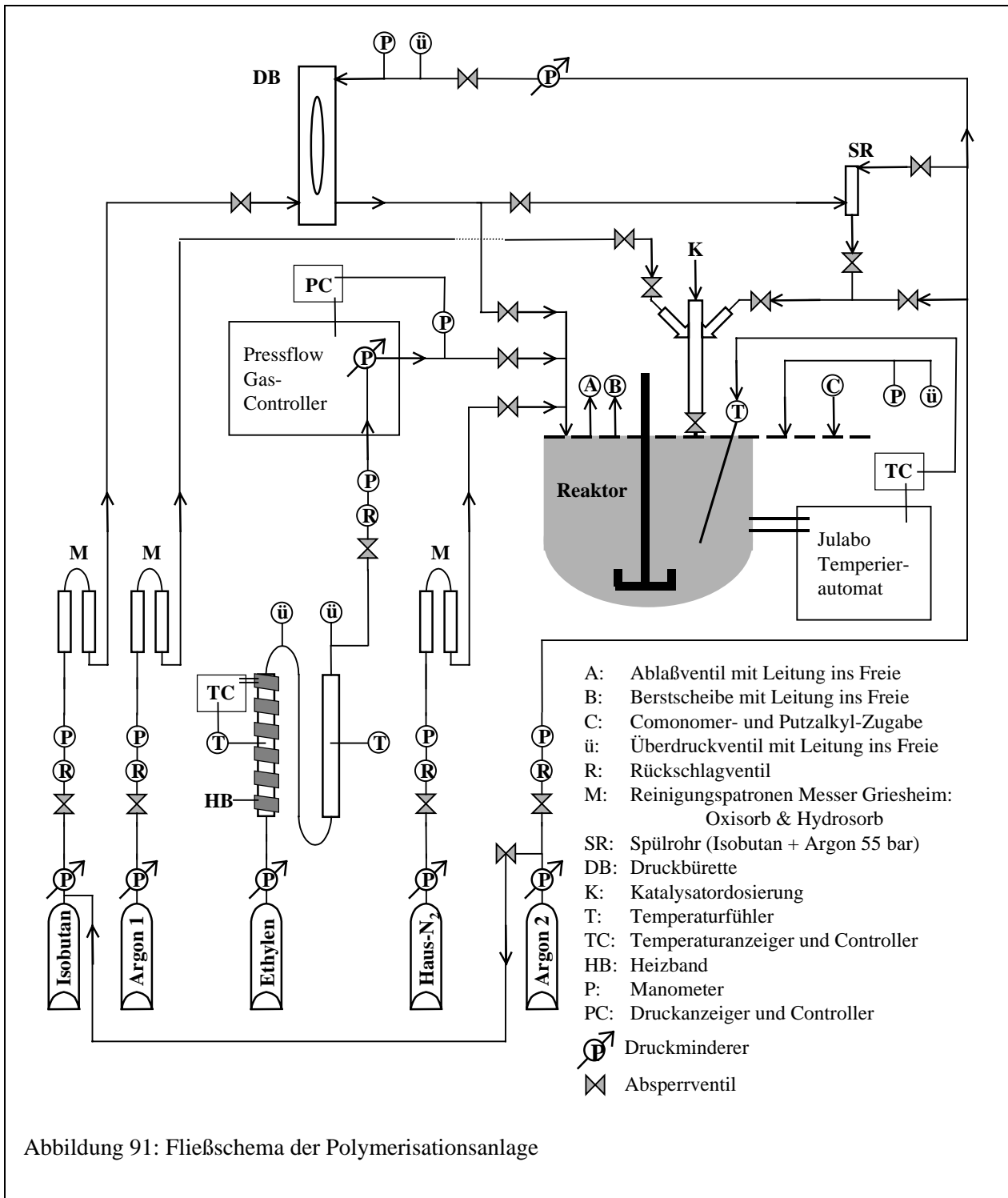


A: Polymerisationsanlage



B: Polymerisationsreaktor mit Installationen

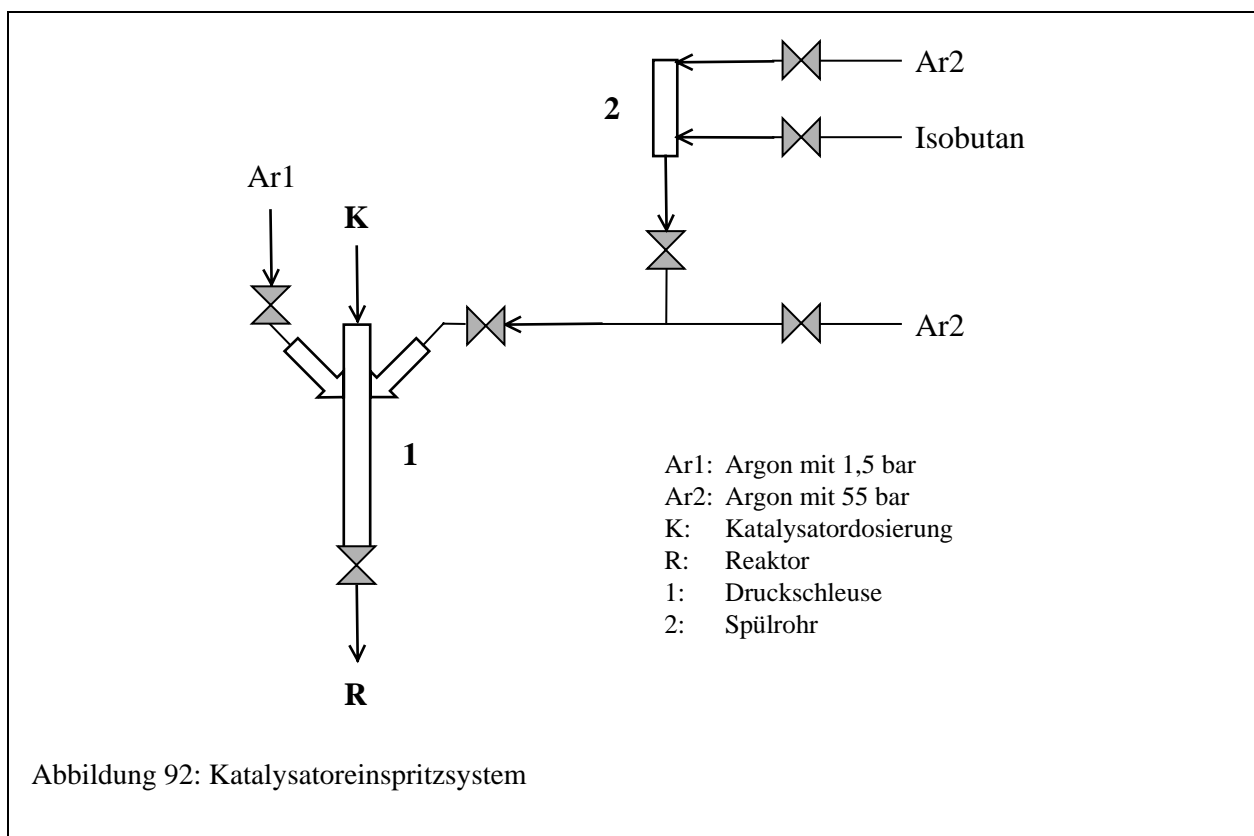
Abbildung 90: Aufbau des Polymerisationsreaktors



Druckleitung mit der Schleuse verbunden ist. Die weiteren Armaturen dienen der Gasversorgung mit Argon, Stickstoff, Ethylen und Isobutan. Das Fließschema der gesamten Polymerisationsanlage ist in Abbildung 91 dargestellt.

6.2 Katalysatoreinspritzsystem

Um den Katalysator quantitativ in den Reaktor zu überführen, wurde ein Einspritzsystem entwickelt, welches einen in-situ-Start ermöglicht (Abbildung 92). Dieses System besteht aus einer Druckschleuse (1), die über ein Volumen von 10 ml verfügt und einem Spülrohr (2), welches ein Volumen von 40 ml aufweist. Im Argongegenstrom (Ar1) wird der Katalysator über die Katalysatordosierung (K) in die Schleuse überführt. Nachdem die Schleuse verschlossen wurde, wird Argon (Ar2) mit einem Druck von 55 bar aufgepöpselt. Das Spülrohr wird mit 10 ml Isobutan gefüllt und mit Argon (Ar2) auf einen Druck von 55 bar gebracht. Der Katalysator wird mit Überdruck in den vorbereiteten Reaktor eingeschossen. Nachfolgend wird mit Hilfe des Spülrohrs (2) die Schleuse mit Isobutan unter hohem Druck gespült und der Katalysator komplett in den Reaktor überführt.



6.3 Katalysatorhandhabung

Der Katalysator, z.B. **37**, wurde in Hexan suspendiert und MAO-Lösung in Toluol zugegeben. Die Hexan-Menge entsprach der halben Toluol-Menge. Nach 30 min wurde die Katalysatorsuspension **37**/MAO mit Hilfe einer Spritze im Argon-Gegenstrom in die Schleuse

überführt. Katalysator **37** ist über Monate im Kühlschrank bei 4°C ohne nennenswerten Aktivitätsverlust haltbar, hingegen wurde **37/MAO** immer direkt nach Aktivierung eingesetzt. Die Silica-geträgerten Katalysatoren, z.B. **63**, wurden ohne weitere Behandlung als trockenes Pulver in den Reaktor injiziert.

6.4 Durchführung der Polymerisation

Die Polymerisation wurden in der oben beschriebenen Polymerisationsanlage durchgeführt. Die gewählten Reaktionsbedingungen werden im jeweiligen Abschnitt angegeben.

Der Stahlreaktor wurde bei 70°C etwa 30 min im Stickstoffstrom, der auch die Schleuse durchströmt, ausgeheizt. Daraufhin wird der Reaktor einer Dichtigkeitsüberprüfung unterzogen, indem Stickstoff mit 5 bar Druck aufgepreßt wird. Der Reaktor wird auf 30°C abgekühlt und der Druck abgelassen. Über die Reaktoröffnung **C** (Abbildung 90) wird das Putzalkl, in der Regel TiBA, und ggf. das Comonomer Hexen zugeführt. Aus der Druckbürette (**DB**) werden 400 ml Isobutan in den Reaktor eingefüllt. Die Temperatur wird wieder auf 70°C erhöht und die Lösung bei 38 bar Ethylendruck mit Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wird durch Injektion des Katalysator über die Druckschleuse gestartet. Durch die eingeschossene Menge an Flüssigkeit (Katalysatorsuspension, Isobutan zum Durchspülen der Schleuse) und Gas (Argon mit 55 bar) steigt der Gesamtdruck im Reaktor auf $40 \pm 0,2$ bar an. Nach etwa 1 min sind Temperatur und Druck bei genau 40,0 bar und 70,0 °C. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Ablassen des Monomergasdruckes aus dem Reaktor.

6.5 Polymeranalytik

Die Analytik der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassen der Polystyrol-Derivate wurden mittels GPC bei 20°C und Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Bestimmung der Molekulargewichte der Polyethylene wurde mit zwei verschiedenen Hochtemperatur-GPC-Anlagen durchgeführt. Zunächst wurden eine ältere Waters 150C genutzt. Nach verschiedenen Reparaturen wurde schließlich eine neue

Hochtemperatur-GPC (Waters GPC2000) beschafft. Welche GPC verwendet wurde, ist in der jeweiligen Datentabelle vermerkt.

Daten der GPC-Anlagen:

Toluol: PSS-GPC-Säulen: SDV-Gel 10 μ (500 Å, 10⁵ Å, 10⁶ Å), SOMA UV-und RI-Detektor
Waters 150 C: o-Dichlorbenzol: PSS-GPC-Säulen: PL-Gel 10 μ (10⁶, 10⁵, 10⁴ Å), RI-Detektor
Waters GPC2000: Trichlorbenzol: PSS-GPC-Säulen: PL-Gel 10 μ (2 x 10⁷ Å), RI-Detektor
Die Kalibrierung der Elutionskurven erfolgte mit Polystyrol-Standards.

DSC-Untersuchungen

Die Schmelzpunkte der dargestellten Polymere wurde über die Differentialkalorimetrie ermittelt. Hierzu diente ein Gerät der Firma Mettler (Mettler DSC 30). Die Einwaage betrug jeweils zwischen 5 und 15 mg, die Heiz- und Kühlrate wurde auf 10K/min eingestellt und das Meßintervall lag zwischen 20 und 200 °C. Die Probe wurde erwärmt, abgekühlt und erst in der zweiten Heizkurve wurde der Schmelzpunkt und die Integration der Schmelzenthalpie bestimmt, aus welcher der Kristallinitätsgrad berechnet wurden. Der durch die Reste an Trägermaterial im Produkt verursachte Fehler in der Einwaage liegt aufgrund der hohen Produktivität der eingesetzten Katalysatoren in der Promille - Größenordnung.

Elektronenmikroskopie (SEM)

Für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Varian, Modell LEO EM1530 Gemini, verwendet. Der Probenhalter wurde mit einem elektrische leitfähigen Leit-Tap versehen, das zum einen die Polymerproben festklebt und zum anderen eine Aufladung der Partikel vermindert.

Thermogravimetrie (TGA)

Mettler 500 Thermogravimetric Analyzer

¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Bruker DRX 250

Bruker AMX 300

Bruker AMX 500

Massenspektrometrie

MALDI-TOF: Bruker Reflex II; LSI-N₂-Laser ($10^6 - 10^7$ W/cm², 100 µm Strahldurchmesser); Reflektionsmodus; Matrix: 1,8,9–Anthracen-triol (Dithranol); Lösungsmittel: THF, C₂H₂Cl₄;

UV/Vis-Spektroskopie LEO EM1530, Gemini

Perkin Elmer Lambda 9

Perkin Elmer Lambda 15

Fluoreszenz-Spektroskopie

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450W)

Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212

Detektion: Hamatsu PMT R 508 sowie PMT R 928

IR-Spektroskopie

Nicolet FT-IR 320

Elementaranalyse

C, H, N: Foss Heraeus Vario EL

Optische Mikroskopie (OM) und Fluoreszenzmikroskopie

Axiophot-Lichtmikroskop im Auflichtmodus

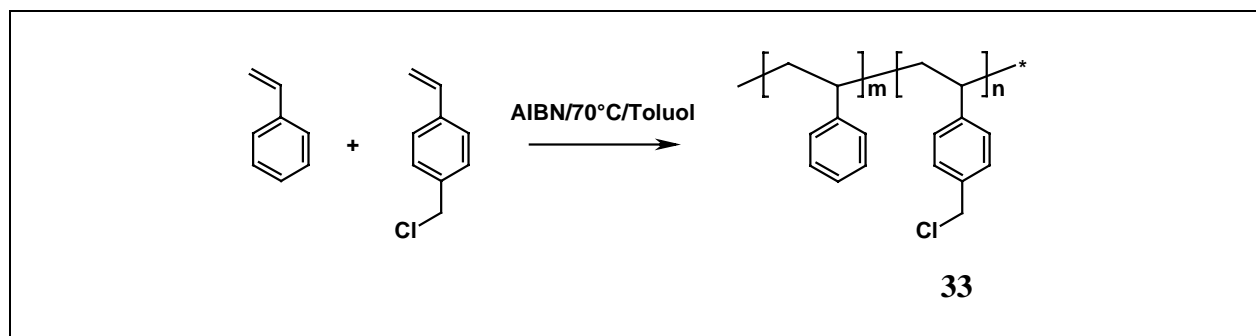
6.6 Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Materialien

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mittels Schlenk-Technik unter Argon-Schutzgas oder in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Gase und Flüssiggase

Argon (Linde AG) für den Reaktorbetrieb, Isobutan (BASF AG, Linde AG) und Stickstoff (Messer AG) aus einer zentralen Hausversorgung wurden mittels Oxisorb- und Hydrosorb-Reinigungspatronen gereinigt. Argon für das Syntheselabor und Ethylen (BASF AG, Linde

AG) wurden über Reinigungstürme mit Kupfer(0)-Katalysatoren (150°C, BASF R3-11 Chrom-dotiert bzw. BASF R3-15 Chrom-frei) und Molsieb (4Å, Fluka) gereinigt.



Lösungs- und Fällungsmittel, Reagenzien:

Toluol, THF, Hexan und Diethylether wurden über Molsieb 4Å vorgetrocknet und in Umlaufapparaturen über Na/K-Legierung / Benzophenon getrocknet. Methanol (Chromasolv) wurde eingesetzt wie erhalten.

Methylolithium (1,6 M in Diethylether), n-Butyllithium (1,6 M in Hexan), NaH (95% in Mineralöl), CaH₂, Tri-*i*-butylaluminium (1.0 M in Hexan), Triethylaluminium (1.6 M in Hexan) Trimethylaluminium (1.6 M in Hexan) (alle Aldrich), MAO (10 w/w % in Toluol, Witco), (n-BuCp)₂ZrCl₂, rac-En(Ind)₂ZrCl₂, Cp₂ZrCl₂ und CpZrCl₃ (Strem) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Styrol und 4-Chlormethylstyrol (Fluka) wurden über Calciumhydrid getrocknet und fraktionierend unter verringertem Druck destilliert. Cyclopentadien wurde aus Dicyclopentadien gecrackt, frisch destilliert und über Molsieb 4Å getrocknet. Dimethylfulven wurde frisch destilliert und über Molsieb 4Å getrocknet. Die Rylen-Chromophore und die Styryl-Derivate wurden säulenchromatorgraphisch gereinigt und im Vakuum getrocknet.

6.7 Darstellung des Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysators 37

6.7.1 Poly(styrol-co-4-chlormethylstyrol) 33

Ansatz:

Styrol:	87.48 g (0.91 mol)
CMS:	12.49 g (0,091 mol)
AIBN:	200 mg (1.23 mmol)

Durchführung: Styrol, CMS und AIBN werden in Toluol gelöst und durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Die Reaktionsmischung wird auf 70°C erwärmt und nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden aus Methanol ausgefällt. Das Produkt wird drei Tage bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65,31 g (65,3% d.Th.)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 250 \text{ MHz})$: 6,17 - 7,20 (b, arom.), 4,43 (bs, PhCH_2Cl), 1,02 – 2,15 (b, PhCHCH_2)

Berechnung des Chlormethylgehaltes anhand der Integration der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:

Monomer	Chemische Verschiebung δ [ppm]	Integration	Anzahl Protonen	Integr. / Anz.	Anteil im Polymer [%]
CMS	4,43	2,502	2	1,251	10,1
Styrol	6,17 - 7,20	55,692*	5	11,138	89,9

* Aus Integration gesamt (60,696) minus Chlormethylanteil (2,502*2)

Bestimmung des Molekulargewichtes durch GPC:

$M_n = 56800 \text{ g/mol}$, $M_w = 100000 \text{ g/mol}$, $D = 1,8$

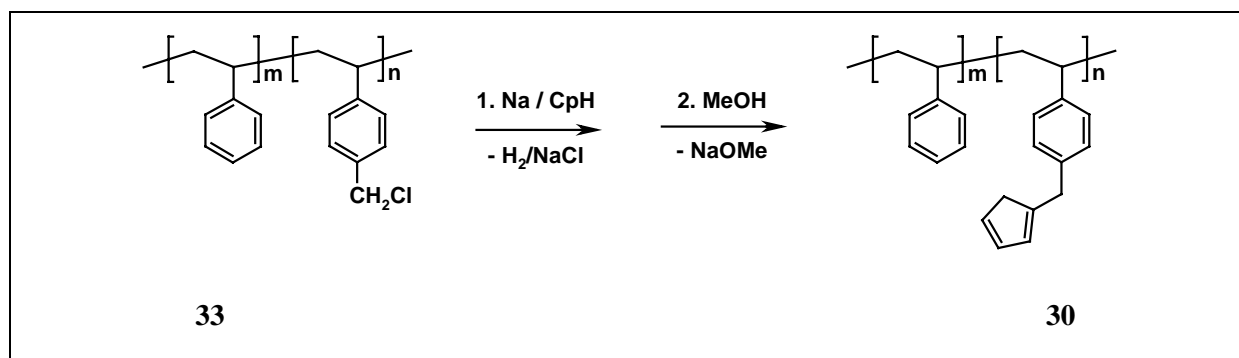
IR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:

3099, 3081, 3058, 3025, 2924, 2849, 1600, 1492, 1451, 1265, 758, 740, 699, 540

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	Cl [%]
Berechnet	89,21	7,51	3,29
Gefunden	89,29	7,35	n.d.

6.7.2 Poly(styrol-co-4-cyclopentadienylstyrol) **30**



Ansatz:

Polymer 33 :	4.00 g (3,70 mmol CMS)
Cyclopentadien:	653 mg (9,9 mmol)
Natrium:	455 mg (19,8 mmol)
THF:	150 ml

Durchführung: 4,00 g Polymer **33** und 455 mg Natriumdraht werden in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und durch Zugabe von 150 ml THF wird das Polymer gelöst. Die Reaktionsmischung wird entgast und auf -15°C temperiert. Durch ein Septum werden 653 mg frisch destilliertes und über Molsieb getrocknetes Cyclopentadien zugegeben. Nach 24 Stunden wird die Temperatur auf 10°C und nach weiteren 24 Stunden auf 30°C erhöht. Nach 24 Stunden wird die Reaktionsmischung aus 1,5 l Methanol ausgefällt, abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Produkt **30** wird im Vakuum bei 0°C getrocknet und kann im Eisschrank (-30°C) einige Wochen ohne Vernetzung aufbewahrt werden.

Ausbeute: 3,73 g (90,3 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 5,88 – 7,55 (b, arom.), 3,73 (bs, PhCH_2Cp), 0,85 – 2,36 (b, PhCHCH_2)

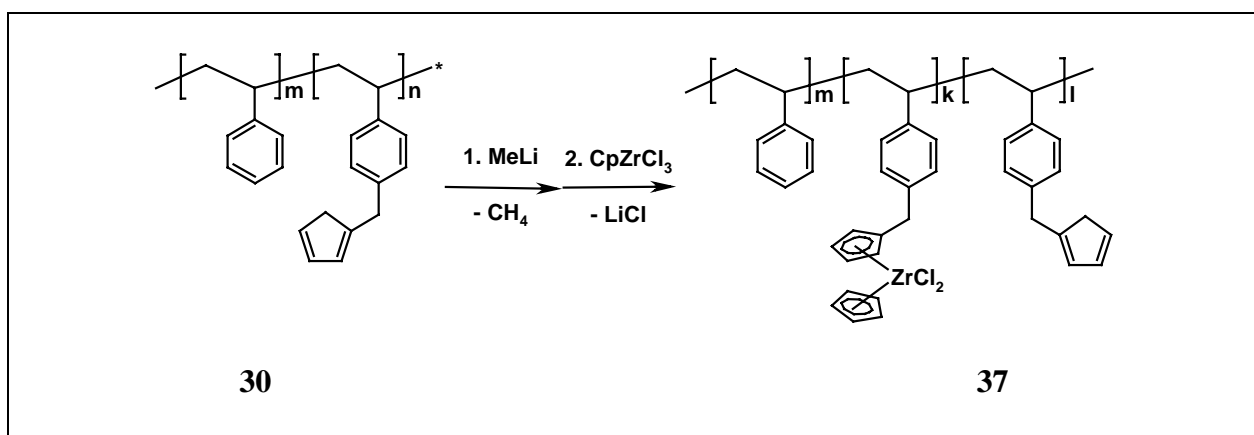
IR (KBr-Preßling [cm^{-1}]):

3081, 3059, 3025, 2921, 2849, 1601, 1492, 1451, 757, 698, 540

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]
Berechnet	92,24	7,76
Gefunden	91,87	7,41

6.7.3 Poly(styrol-co-4-cyclopentadienylstyrol-co-zirconocenylstyrol) **37**



Ansatz: (MS99) Toluol als Lösungsmittel

Polymer **30**: 3,10 g in 60 ml Toluol

CpZrCl₃: 80 mg (0,31 mmol) in 20 ml Toluol

Methylithium (1,6 M in Hexan): 0,97 ml (1,55 mmol)

Durchführung: 3,10 g Polymer **30** werden in 60 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst und entgast. Es werden 0,97 ml einer 1,6 M Lösung von Methylithium in Hexan bei 0°C zugetropft. Nach 12 Stunden werden 80 mg CpZrCl₃ gelöst in 20 ml Toluol innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 12 Stunden wird Polymer **37** aus 900 ml Hexan ausgefällt, abfiltriert, mit 100 ml Hexan gewaschen und 24 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 2,81 g

Bestimmung des Zirconium-Gehaltes des Katalysators **37** durch ICP-MS:

Katalysator	Zr-Gehalt aus Einwaage $\mu\text{mol [Zr] / g [Kat]}$	Zr-Gehalt* mg [Zr] / Kg [Kat]	Zr-Gehalt* %	Zr-Gehalt* $\mu\text{mol [Zr] / g [Kat]}$
37-100	100	8853	0,89	97,05
37-200	200	16295	1,63	178,63

*durch ICP-MS

Ansatz: (MS106) THF als Lösungsmittel

Polymer **30**: 2,00 g in 50 ml THF

CpZrCl₃: 52,5 mg (0,20 mmol) in 5 ml THF

Methylithium (1,6 M in Hexan): 0,63 ml (1,00 mmol)

Durchführung: 2,00 g Polymer **30** werden in 50 ml THF bei Raumtemperatur gelöst und entgast. Es werden 0,63 ml einer 1,6 M Lösung von Methylithium in Hexan bei -5°C zugetropft. Nach 16 Stunden werden 52,5 mg CpZrCl₃ gelöst in 5 ml THF innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 12 Stunden wird der Ansatz aus 750 ml Hexan ausgefällt, abfiltriert, mit 100 ml Hexan gewaschen und 48 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 1,84 g

Bestimmung des Zirconium-Gehaltes des Katalysators **37** durch ICP-MS:

Katalysator	Zr-Gehalt aus Einwaage $\mu\text{mol [Zr] / g [Kat]}$	Zr-Gehalt* mg [Zr] / Kg [Kat]	Zr-Gehalt* %	Zr-Gehalt* $\mu\text{mol [Zr] / g [Kat]}$
37-100	100	9025	0,90	98,94

*durch ICP-MS

6.8 Dendrimere als Träger für Zirconocene

Ausgehend von Dendrimer **42** wird ein Zirconocen-haltiges Dendrimer **49** dargestellt. Der Aufbau des Zirconocens am Dendrimer **42** erfolgt über die in Abbildung 58 dargestellte Syntheseroute nach einer „Ein-Topf“-Reaktionssequenz.

Ansatz:

Dendrimer 42 :	550 mg (1,43 mmol Br)
n-Butyllithium:	1,05 ml (1,72 mmol, 1,2 eq.)
Dimethylfulven 45 :	182 mg (1,72 mmol, 1,2 eq., als Lösung in THF: 672 mg in 10 ml)
CpZrCl ₃ :	413 mg (1,57 mmol, 1,1 eq., als Lösung in THF: 590 mg in 12 ml)

Zur Trocknung wird Dendrimer **42** in Benzol gelöst und anschließend wird das Benzol im Vakuum verdampft. Diese Trocknung wird zweimal wiederholt und anschließend wird Dendrimer **42** weitere 4 Stunden im Vakuum getrocknet. 550 mg Dendrimer **42** werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C werden 1,05 ml n-Butyllithium zugegeben. Die Temperatur wird langsam innerhalb von 2 Stunden auf 0°C erhöht. Es wird das lithiierte Dendrimer **43** erhalten. Die Reaktionsmischung wird mit frisch destilliertem und über Molsieb (4\AA) getrocknetem Dimethylfulven **45** versetzt. Es kommt zu einer dendrimer-analogen Addition von **45** unter Bildung des Dendrimer-isopropylencyclopentadienid **46**. Dieses wird nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit mit einer Lösung von Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid (**48**) in THF versetzt. Durch Ligandenaustausch am Zirconium wird das Dendrimer-gebundene Zirconocen **49** gebildet. Die Reinigung des Dendrimer-geträgerten Zirconocens erfolgt durch Ausfällen aus 800 ml n-Hexan, wobei nicht-kovalent gebundenes Zirconocen in Lösung bleibt. Es wird ein graues Pulver mit einer Ausbeute von 0,36 g erhalten. Die Charakterisierung der Zwischenstufen erfolgte durch MALDI-TOF-MS und ist im entsprechenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

6.9 Stabilitätsuntersuchung der Chromophore

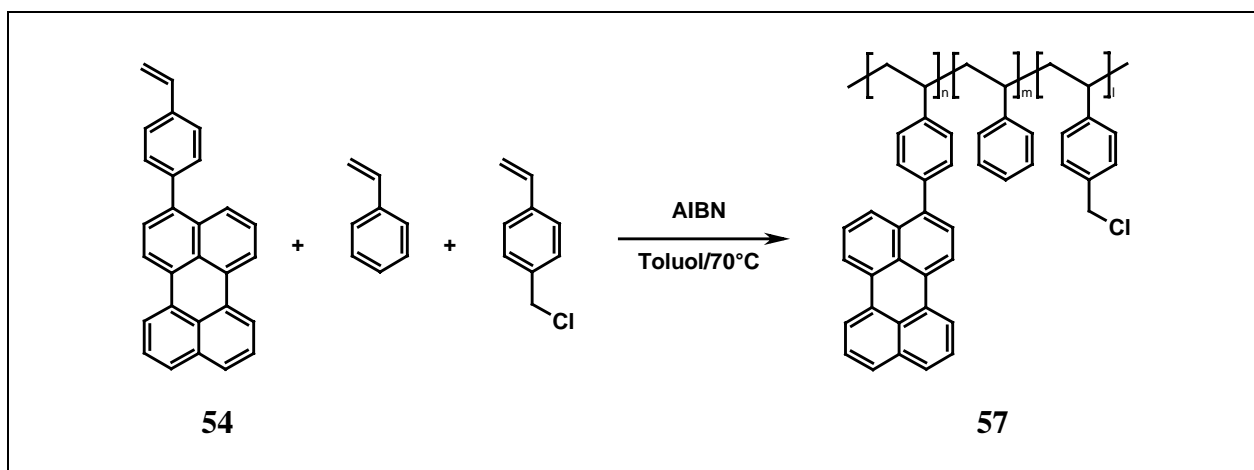
Die Stabilitätsuntersuchung der Chromophore werden folgendermaßen durchgeführt: Die Farbstoffe werden in Toluol gelöst und jeweils in zwei Proben, eine Test- und eine Stammlösung, geteilt. Die Konzentrationen liegen im Bereich von $6,0 - 40 \mu\text{mol/l}$. Die Testlösung wird mit einer toluolischen MAO-Lösung versetzt, wobei sich, ausgenommen bei der Peryenlösung, ein sofortiger Farbumschlag zeigt. Das Verhältnis Chromophor zu MAO wird so gewählt, daß das MAO (bezogen auf [Al]) in einem etwa 50 fachen Überschuß vorliegt. Nach einer Stunde Inkubationszeit wird mit Methanol und mit wäßriger 2 n HCl versetzt, wodurch eine Hydrolyse der Alkylaluminum-Verbindungen bewirkt wird. Zugleich werden die farbigen Komplexe des MAO mit den Chromophoren hydrolysiert und es bilden

sich die Farben der Chromophore zurück, jedoch teilweise mit dem Verlust der Intensität einhergehend. Zur Quantifizierung werden die Reaktionslösungen ebenso wie die entsprechenden Standardlösungen per UV-Spektroskopie untersucht. Um die Lösungen direkt miteinander vergleichen zu können, werden die Vergleichslösung mit den gleichen Mengen Toluol (ohne MAO), Methanol und wäßriger HCl versetzt.

Die eingesetzten Rylene sowie die Extinktionen und Stabilitäten der Farbstoffe sind im entsprechenden Abschnitt aufgelistet.

6.10 Darstellung der Chromophor-markierten Polystyrol-geträgerten Zirconocen-Katalysatoren **59** und **62**

6.10.1 Poly(styrol-co-styrylperylene-co-chlormethylstyrol) **57**



Ansatz:

Styrol:	2.55 g (24,7 mmol)
4-Chlormethylstyrol:	415 mg (2,72 mmol)
Styrylperylene 54 :	30 mg (84 μ mol)
AIBN:	15 mg (91 μ mol)
Toluol:	10 ml

Durchführung: Styrol, Chlormethylstyrol, Styrylperylene **54** und AIBN werden in Toluol gelöst und durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Die Reaktionsmischung

wird auf 70°C erwärmt und nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden aus Methanol ausgefällt. Das Produkt wird drei Tage bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,02 g (67,1 % d.Th.)

¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 7,39 – 6,21 (b, arom.), 4,43 (bs, PhCH₂Cl), 2,21 – 1,04 (b, PhCHCH₂)

Berechnung des Chlormethylgehaltes anhand der Integration der Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum:

Monomer	Chemische Verschiebung δ [ppm]	Integration	Anzahl Protonen	Integr. / Anz.	Anteil im Polymer [%]
CMS	4,43	2,521	2	1,251	10,5
Styrol	7,39 – 6,21	53,56*	5	10,712	89,5

* Aus Integration gesamt (58,602) minus Chlormethylanteil (2,521*2)

Bestimmung des Molekulargewichtes durch GPC:

M_n = 36000 g/mol, M_w = 73000 g/mol, D = 2,0

IR (KBr-Preßling [cm⁻¹]):

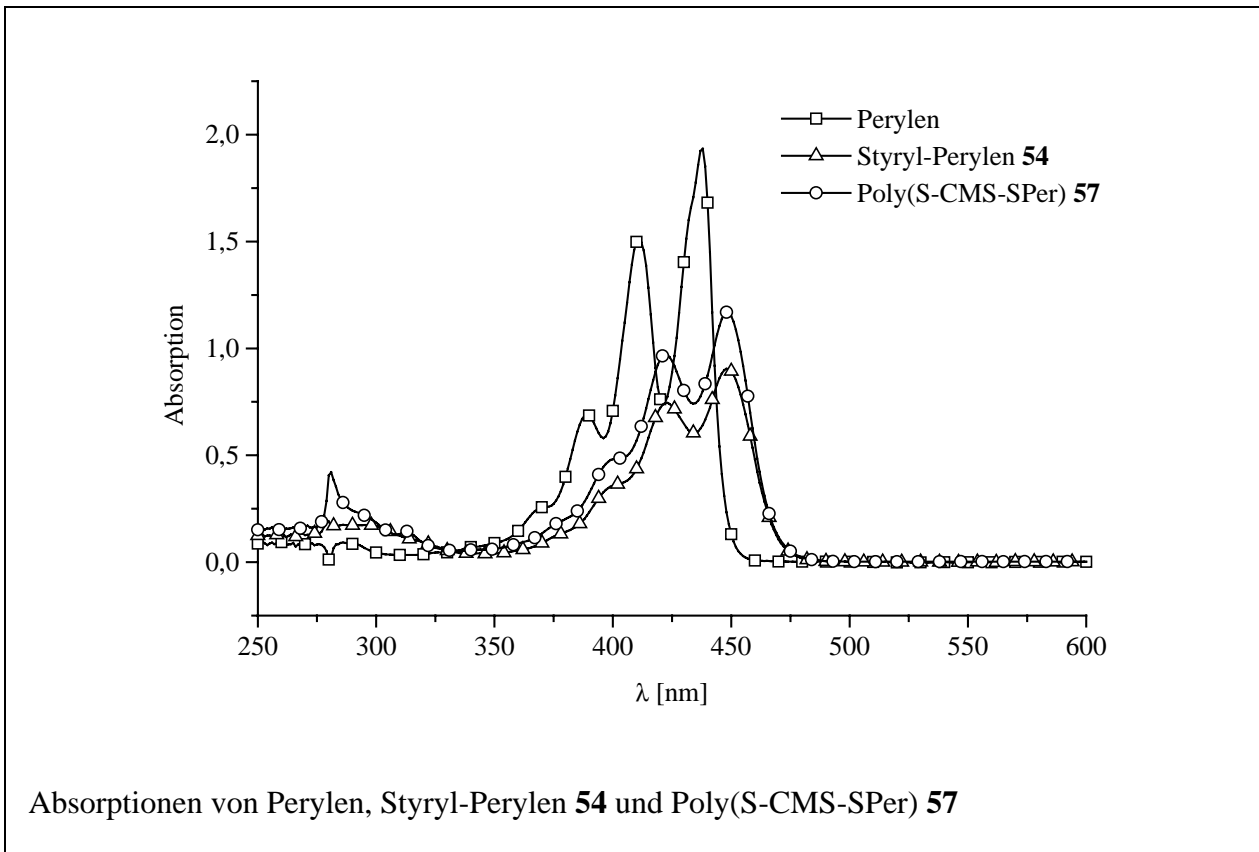
3099, 3081, 3058, 3025, 2924, 2849, 1600, 1492, 1451, 1265, 758, 740, 699, 540

UV-Vis: Aus den Extinktionen kann der Einbau der Chromophore in die jeweiligen Polystyrolträger berechnet werden. Es wird dabei angenommen, daß die Chromophore im Polymer die gleichen Extinktionskoeffizienten wie die Styryl-Monomere aufweisen. Die Extinktionen der Polystyryl-Chromophore **57** und **60** werden mit denen der jeweiligen Styrylderivate verglichen. Aus der bekannten Konzentration der Styrylperylenvergleichslösung läßt sich die Konzentration der Polymer-gebundenen Chromophore bestimmen.

Experimenteller Teil

Bestimmung der Einbaurrate durch UV-Vis:

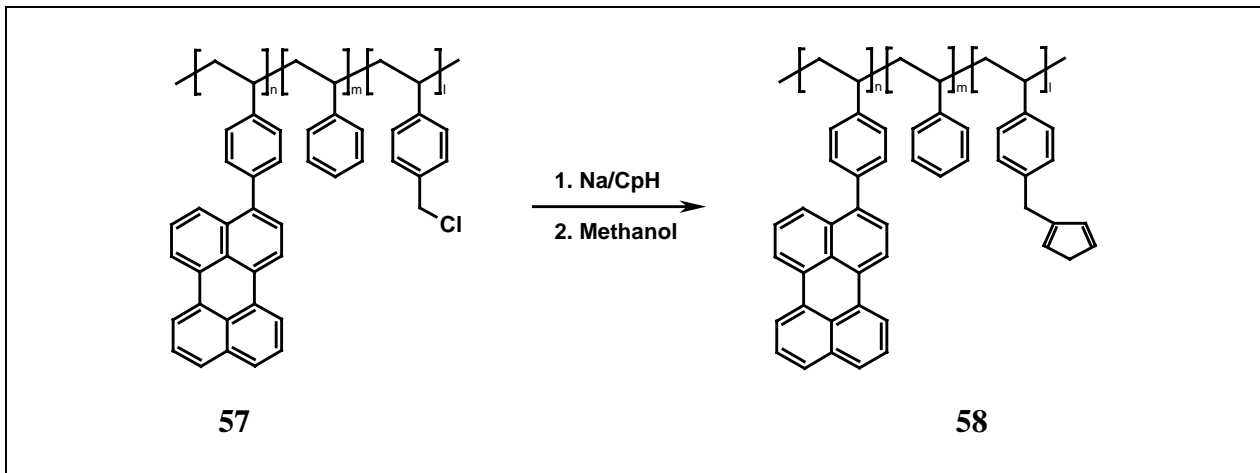
Einwaage 54 [mg]	E (54)	Einwaage 57 [mg]	E (57)	Einbaurrate 54 in 57 [%]
0,980	0,905	11,293	1,169	1,12



Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	Cl [%]
Berechnet	89,26	7,41	3,32
Gefunden	89,01	7,15	n.d.

6.10.2 Poly(styrol-co-styrylperylen-co-cyclopentadienylstyrol) **57**



Ansatz:

Polymer **57**: 1,98 g (1,90 mmol Cl)

Natrium: 0,296 g (12,9 mmol)

Cyclopentadien: 0,430 g (6,51 mmol)

THF: 100 ml

Durchführung wie 6.7.2.

Ausbeute: 0.88 g

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 250 \text{ MHz})$:

δ [ppm] = 7,32 – 5,97 (b, arom.), 3,69 – 3,22 (b, PhCH_2Cp), 2,32 – 0,73 (b, PhCHCH_2)

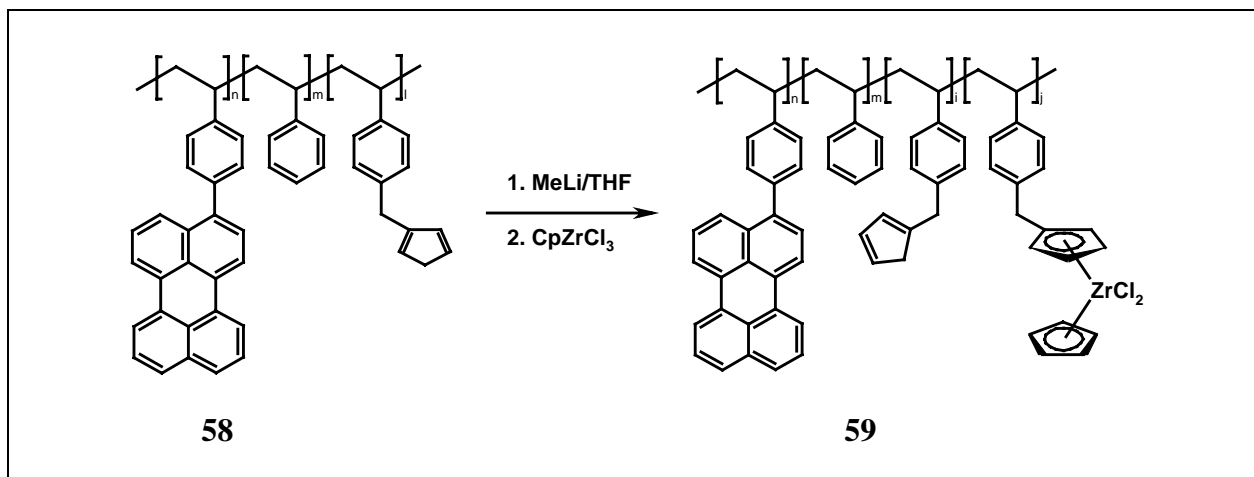
IR (KBr-Preßling [cm^{-1}]):

3082, 3059, 3025, 2922, 2849, 1601, 1492, 1452, 757, 698, 541

Elementaranalyse:

	C	H
	[%]	[%]
Berechnet	92,33	7,67
Gefunden	92,03	7,45

6.10.3 Poly(styrol-co-styrylperylen-co-cyclopentadienylstyrol-co-zirconocenylstyrol) **59**



Ansatz:

Polymer **58**: 550 mg
 NaH: 5 mg (208 μmol)
 CpZrCl₃: 14,4 mg (55 μmol)
 THF: 80 ml

Durchführung:

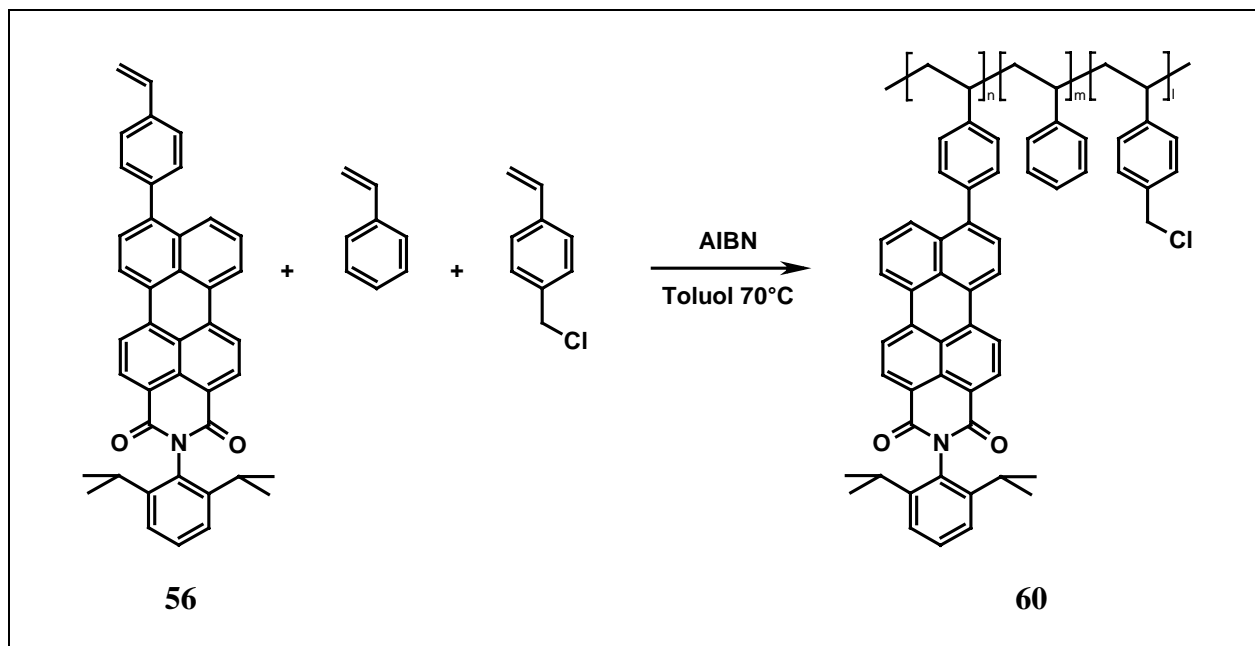
550 mg Polymer **58** werden in 60 ml THF bei Raumtemperatur gelöst und entgast. Es werden 5 mg NaH in 10 ml THF bei -5°C zugetropft. Nach 12 Stunden werden 3,6 ml einer Lösung von 40 mg CpZrCl₃ in 10 ml THF zugetropft. Nach 12 Stunden wird der Ansatz aus 750 ml Hexan ausgefällt, abfiltriert und mit 100 ml Hexan gewaschen und 48 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 0,50 g.

Bestimmung des Zirconium-Gehaltes des Katalysators **59** durch ICP-MS:

Katalysator	Zr-Gehalt aus Einwaage $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$	Zr-Gehalt* mg [Zr] / Kg [Kat]	Zr-Gehalt* %	Zr-Gehalt* $\mu\text{mol [Zr]} / \text{g [Kat]}$
59	100	9093	0,91	99,68

*durch ICP-MS

6.10.4 Poly(styrol-co-styrylperylenmonoimid-co-chlormethylstyrol) **60**



Ansatz:

Styrol:	8,00 g (76,8 mmol)
Chlormethylstyrol:	1,38 g (9,04 mmol)
Styrylperylenmonoimid:	100 mg (170 μ mol)
AIBN:	50 mg (31 μ mol)
Toluol:	10 ml

Durchführung:

Styrol, Chlormethylstyrol, Styrylperylenmonoimid und AIBN werden in Toluol gelöst und durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Die Reaktionsmischung wird auf 70°C erwärmt und nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden aus Methanol ausgefällt. Das Produkt wird drei Tage bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,20 g (75,6 % d.Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz):

δ [ppm] = 7,27 – 6,19 (b, arom.), 4,43 (bs, PhCH_2Cl), 2,18– 1,07 (b, PhCHCH_2)

Experimenteller Teil

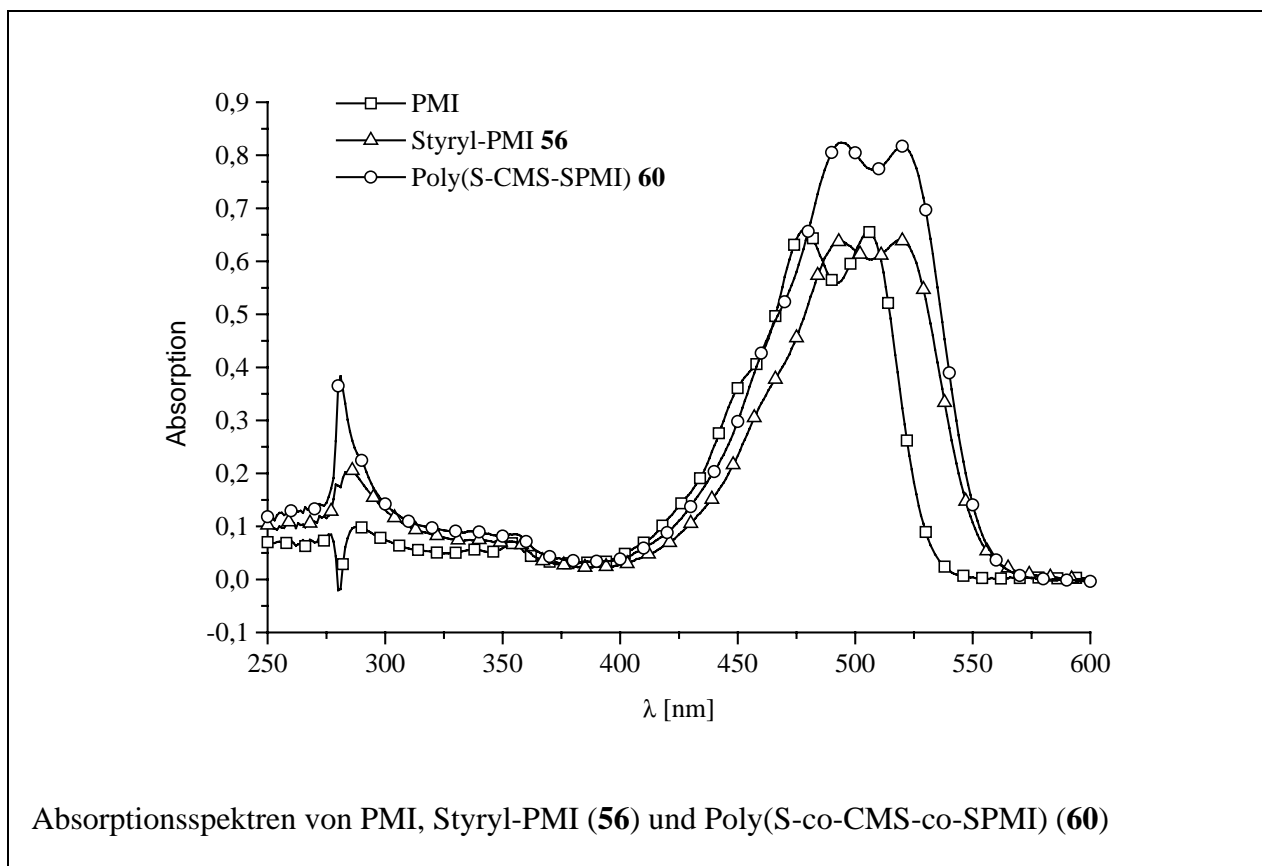
Berechnung des Chlormethylgehaltes anhand der Integration der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Signale der PMI-Einheit werden vernachlässigt):

Monomer	Chemische Verschiebung δ [ppm]	Integration	Anzahl Protonen	Integr. / Anz.	Anteil im Polymer [%]
CMS	4,43	2,381	2	1,191	9,6
Styrol	7,27 – 6,19	55,969	5	11,194	90,4

* Aus Integration gesamt (60,731) minus Chlormethylanteil (2,381*2)

Bestimmung des Molekulargewichtes durch GPC:

$M_n = 37000$ g/mol, $M_w = 68000$ g/mol, $D = 1,8$



IR (KBr-Preßling [cm^{-1}]):

3082, 3058, 3024, 2921, 2849, 1601, 1510, 1486, 1452, 1407, 1358, 1265, 1072, 1009, 822, 760, 698, 676, 540

Bestimmung der Einbaurrate durch UV-Vis:

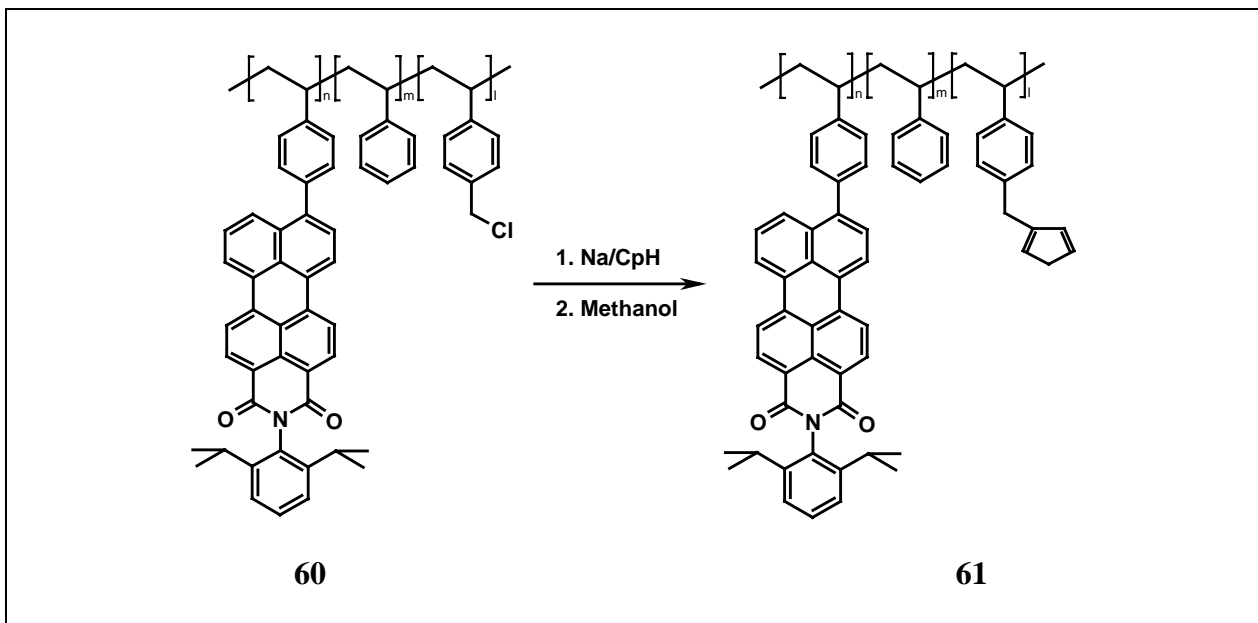
Einwaage 56 [mg]	E (56)	Einwaage 60 [mg]	E (60)	Einbaurrate 56 in 60 [%]
1,003	0,640	10,430	0,815	1,22

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	Cl [%]	N [%]	O [%]
Berechnet	89,08	7,39	3,03	0,15	0,35
Gefunden	88,92	7,37	n.d.	n.d.	n.d.

6.10.5 Poly(styrol-co-styrylperylenmonoimid-co-cyclopentadienylstyrol) **61**

Ansatz:



Polymer **60**: 3,00 g (2,88 mmol Cl)
 Natrium: 1,10 g (47,8 mmol)
 Cyclopentadien: 1,50 g (22,7 mmol)
 THF: 70 ml

Durchführung wie 6.7.2. Ausbeute: 2,68 g.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz):

δ [ppm] = 7,35 – 6,02 (b, arom.), 3,70 – 2,23 (b, PhCH_2Cp), 2,33– 0,70 (b, PhCHCH_2)

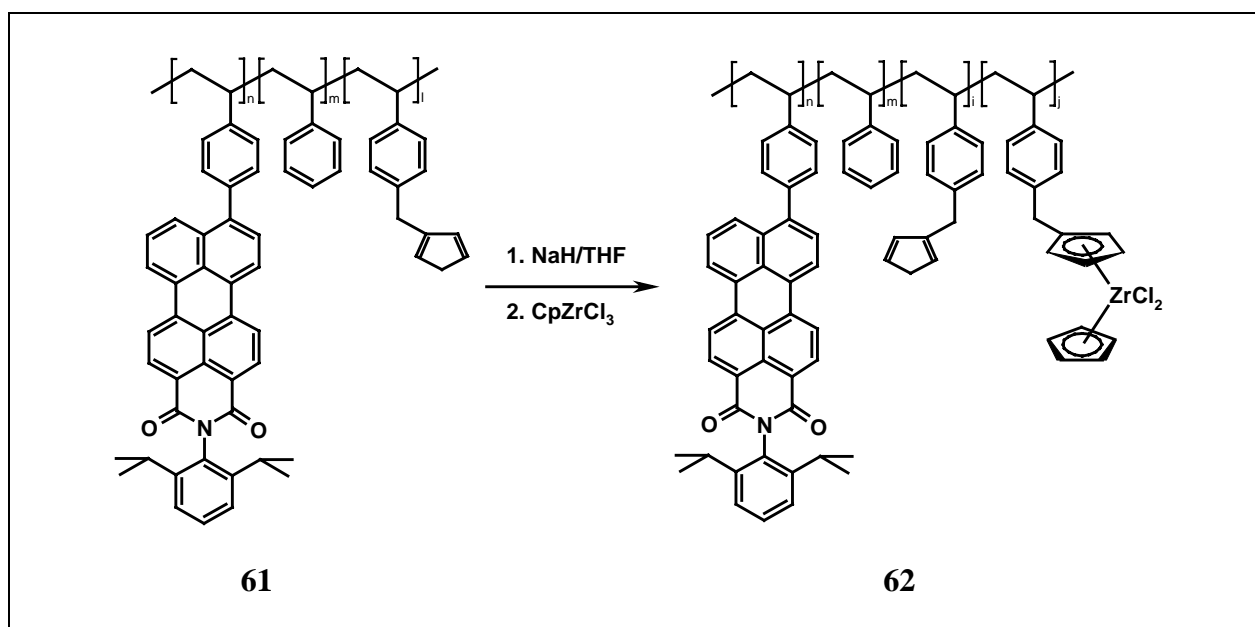
IR (KBr-Preßling [cm^{-1}]):

3081, 3059, 3024, 2921, 2848, 1601, 1486, 1452, 1407, 1358, 1072, 1009, 820, 757, 698, 538

Elementaranalyse:

	C	H	N	O
	[%]	[%]	[%]	[%]
Berechnet	91,89	7,63	0,15	0,34
Gefunden	91,86	7,43	n.d.	n.d.

6.10.6 Poly(styrol-co-styrylperylenmonoimid-co-cyclopentadienylstyrol-co-zirconocenylstyrol) **62**



Ansatz:

Polymer **61**: 1,50 g

NaH: 6,6 mg (300 μmol)

CpZrCl₃: 39 mg (150 μmol)

Durchführung: 1,50 g Polymer **61** werden in 80 ml THF bei Raumtemperatur gelöst und entgast. Es werden 6,6 mg NaH gelöst in 10 ml THF bei -5°C zugetropft. Nach 12 Stunden werden 7,8 ml einer Lösung von 50 mg CpZrCl₃ in 10 ml THF zugetropft. Nach 12 Stunden wird der Ansatz aus 750 ml Hexan ausgefällt, abfiltriert, mit 100 ml Hexan gewaschen und 24 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 1,34 g.

Bestimmung des Zirconium-Gehaltes des Katalysators **62** durch ICP-MS

Katalysator	Zr-Gehalt aus Einwaage μmol [Zr] / g [Kat]	Zr-Gehalt* mg [Zr] / Kg [Kat]	Zr-Gehalt* %	Zr-Gehalt* μmol [Zr] / g [Kat]
62	100	9022	0,90	98,90

*durch ICP-MS

6.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Trägerung von Zirconocen-Katalysatoren auf Silica und Chromophor-Dotierung

Zu einer Suspension von Silica/MAO (Witco TA 02794/HL/04, MAO-Gehalt: 24 % w/w) in Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung des Zirconocens in Toluol unter Zusatz von MAO gegeben. Es wird 12 Stunden gerührt, abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Zur Markierung wird der Katalysator Silica/MAO/Zirconocen in Toluol resuspendiert und eine Lösung des jeweiligen Fluoreszenzfarbstoffes zugetropft. Der Farbstoff wird dabei komplett auf dem Träger physisorbiert, was daran erkennbar wird, daß die Farbstofflösung vollständig entfärbt wird. Es wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen, wobei die Waschlösung farblos bleibt. Der Katalysator wird 48 Stunden im Vakuum getrocknet und ohne weitere Behandlung oder Zugabe von weiterem Aktivierungsreagenz in der Polymerisation eingesetzt. Die jeweiligen Beladungen der eingesetzten Zirconocene und Chromophore wird an den entsprechenden Stellen im Hauptteil spezifiziert.

- ¹ Paige Marie Morse in C&EN, 11-16, July 6, 1998
- ² Recycling of Polymers, Macromolecular Symposia 135 J. Kahovec (Ed.), Wiley-VCH (1998)
- ³ R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 41, 1341 (1993)
- ⁴ K. S. Whiteley, T. G. Heegs, H. Koch, R. L. Mawer, M. Immel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, R. Hawkins, G. Schulz (eds.), VCH Weinheim, Vol. A21, 487 (1992)
- ⁵ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67, 426 und 541 (1955)
- ⁶ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955)
- ⁷ P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem Int. Ed. Eng.* 19, 857 (1980)
- ⁸ K. Ziegler, *Angew. Chem.* 76, 545 (1964)
- ⁹ M. P. McDaniel, *Adv Catal.* 33, 47 (1985)
- ¹⁰ C. E. Maraden, *Plast. Rupper Compos. Proc. Appl.* 21, 193 (1994)
- ¹¹ E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, C. A. Smith, R. C. Zeigler, in *Ziegler Catalysts*, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 413, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ¹² G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2975 (1957)
- ¹³ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5072 (1957)
- ¹⁴ A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88, 689-690 (1976)
- ¹⁵ W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88, 688-689 (1976)
- ¹⁶ R. Mülhaupt, *Novel Polyolefin Materials and Processes: Overview and Prospects*, in *Ziegler Catalysts*, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 35, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ¹⁷ M. Aulbach, F. Küber, *Ch. i. u. Z.* 4, 197 (1994)
- ¹⁸ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, S. 317 (1986)
- ¹⁹ *Synthetic, Structural and Industrial Aspects of Stereospecific Polymerization*, Hrsg.: I. Tritto, U. Giannini, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 89 (1995):
- a) A. Guyot, R. Spitz, C. Journaud, O. Eisenstein, S. 39
- b) E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, M. Galimberti, L. Barino, R. Scordamaglia, S. 73
- ²⁰ J. Suhm, J. Heinemann, C. Wörner, P. Müller, F. Stricker, J. Kressler, J. Okuda, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.* 129, 1 – 28 (1998)
- ²¹ H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107, 1255 (1995)
- ²² M.O. Kristen, *Top. Catal.* 1999, 7, 89
- ²³ P. J. T. Tait, G. H. Zohuri, A. M. Kells, I. D. McKenzie, in *Ziegler Catalysts*, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 343, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ²⁴ Y. I. Yermkov, V. Zakharov, *Adv. Catal.* 24, 173 (1975)
- ²⁵ S. Floyd, K.Y. Choi, T.W. Taylor, W.H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 2231 (1986)
- ²⁶ F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33, 2393 (1995)
- ²⁷ B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Prybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachr. a. d. Chem.* 48, 12 (2000)

- ²⁸ Grace/Davison, Schotland Business Research, Inc, Metallocenes Europe'98, S. 123
- ²⁹ M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1224 (1997)
- ³⁰ A. B. Furtek, R. S. Shinomoto, WO95/23816
- ³¹ S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer, A. J. Dias, Science 280, 270 (1998)
- ³² M. Antberg, L. Böhm, J. Rohrmann, EP 0 372 414 B1
- ³³ B. Pfeifer, W. Milius, H. G. Alt, J. Organomet. Chem. 553, 205 (1998)
- ³⁴ M. Antberg, H.-F. Herrmann, J. Rohrman, EP 0 496 193 A1
- ³⁵ T. Kitagawa, T. Uozumi, K. Soga, T. Takata, Polymer 38, 615 (1997)
- ³⁶ S.C. Hong, H. T. Ban, N. Kishi, J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, Macromol. Chem. Phys. 199, 1393 (1998)
- ³⁷ S.C. Hong, T. Teranishi, K. Soga, Polymer, Vol. 39, No. 26, 7153 (1998)
- ³⁸ O. Diels, K. Alder, Ann. Chem. 460, 98 (1928)
- ³⁹ Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, I. Flemming, VCH Weinheim (1988)
- ⁴⁰ C. D. Diakoumakos, J. A. Mikroyannidis, J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 30, 2559 (1992)
- ⁴¹ X. He, V. R. Sastri, Makromol. Chem., Rapid Com. 9, 191 (1988)
- ⁴² S. Wegner, T. Horn, U. Scherf, K. Müllen, Polym. Prep. 33, 190 (1992)
- ⁴³ W. J. Bailey, J. Economy, M. E. Hermes, J. Org. Chem. 27, 3295 (1962)
- ⁴⁴ K. Blatter, A. D. Schlüter, Macromol. 22, 3506 (1989)
- ⁴⁵ H. Haita, S. Bouffi, A. Gandini, Eur. Polym. J. 33, 1203 (1997)
- ⁴⁶ S. H. Kusefoglul, J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 22, 2551 (1984)
- ⁴⁷ J. P. Kennedy, K. F. Kastner, J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 17, 2055 (1979)
- ⁴⁸ H. S. Patel, B. D. Lad, Makromol. Chem. 190, 2055 (1989)
- ⁴⁹ H. Ritter, R. Sperber, C. M. Weissshuhn, Macromol. Chem. 194, 1721 (1993)
- ⁵⁰ C. Gousse, A. Gandini, P. Hodge, Macromol. 31, 314 (1998)
- ⁵¹ T. Brand, Dipolmarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1997
- ⁵² T. Brand, M. Klapper, Designed Monomers and Polymers, Vol. 2, No. 4, 287 (1999)
- ⁵³ M. Miura, F. Akutsu, T. Usui, Y. Ikebukuro, K. Nagakubo, Makromol. Chem. 186, 473 (1985)
- ⁵⁴ J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, J. Chem. Phys. 5, 682 (1937)
- ⁵⁵ G. A. Benford, A. Wassermann, J. Chem. Soc. 362 (1939)
- ⁵⁶ G. R. Schultze, Oel, Kohle, Erdoel, Teer 14, 113 (1938)
- ⁵⁷ Detailliertere Untersuchungen wurden durchgeführt von M. Koch, Diplomarbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1999
- ⁵⁸ *inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Diemer, AK Heumann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ⁵⁹ Büchi Laborautoklavenzubehör: Ankerrührer klein: 46.10060.0000; Blattrührer niedrig: 46.10004.000
- ⁶⁰ F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. 33, 2393 (1995)
- ⁶¹ S. V. D. Ven, „Polypropylene and other polyolefins“, Seite 154, Elsevier, Amsterdam (1990)

- ⁶² J. Bliemeister, W. Hagedorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. von Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarnck: „The rhole of MAO-Activators“ in: Ziegler Catalysts, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 57, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ⁶³ W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, Makromol. Chem. Rapid. Commun. 4, 417 (1983)
- ⁶⁴ W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 3, 377 (1986)
- ⁶⁵ N. Herfert, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1992
- ⁶⁶ R. Schubbe, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1994
- ⁶⁷ V. Fraaije, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1995
- ⁶⁸ S. C. Hong, H. T. Ban, N. Kishi, J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, Macromol. Chem. Phys. 199, 1393-1397 (1998)
- ⁶⁹ C. Janiak, in „Metallocenes“, A. Togni, R. L. Halterman (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim 1998, S. 572
- ⁷⁰ K. Soga, M. Kaminaka, Makromol. Chem. 194, 1745 (1993)
- ⁷¹ I. Tritto, C. Mealares, M. C. Sacci, P. Locatelli, Macromol. Chem. Phys. 198, 3963 (1997)
- ⁷² C. Janiak, B. Rieger, Angew. Makromol. Chem. 215, 47 – 57, (1994)
- ⁷³ K. Soga, M. Kaminaka, Makromol. Chem. 194, 1745-1755 (1993)
- ⁷⁴ Y. van der Leek, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1996
- ⁷⁵ S. C. Hong, H. T. Ban, N. Kishi, J. Jin, T. Uozomi, K. Soga, Macromol. Chem. Phys. 199, 1393 – 1397 (1998): Run No. 3
- ⁷⁶ M. Kakugo, H. Sadatoshi, J. Sakai, M. Yokoama, Macromolecules 22, 3172, (1989)
- ⁷⁷ L. Noristi, E. Marchetti, G. Baruzzi, P. Sgarzi, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 32, 3047 (1994)
- ⁷⁸ W. D. Niegisch, S. T. Crisafulli, T. S. Nagel, B. E. Wagner, Macromolecules 25, 3910 (1992)
- ⁷⁹ A. Montagna, J. C. Floyd, Hydrocarbon Processing, 57-62, March (1994)
- ⁸⁰ T.J. Pullukat, R. Shinomoto, C. Gillings, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Vol. 27, No. 1 (1998)
- ⁸¹ Ziegler Catalysts, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 387, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ⁸² Private Mitteilung Dr. V. Fraaije, Targor AG
- ⁸³ Private Mitteilung Prof. R. Mülhaupt
- ⁸⁴ Durchgeführt im Analysenlabor der BASF AG, Ludwigshafen
- ⁸⁵ M. Fineman, S. D. Ross, Polym. Sci. 5, 269 (1950)
- ⁸⁶ J. C. Randall, JMS-Rev. Macromol.Chem.Phys. C29, 201 (1989)
- ⁸⁷ T. Uozumi, K. Soga, Makromol. Chem. 193, 823 (1992)
- ⁸⁸ Matthias Koch, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ⁸⁹ A. Wood, E. Chynoweth, Chemical Week 52, May 13 (1992)
- ⁹⁰ L. L. Böhm, D. Bilda, W. Breuers, H. F. Enderle, R. Lecht in Ziegler Catalysts, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, (Eds.) S. 387, Springer-Verlag Berlin (1995)
- ⁹¹ G. R. Newkome, C. N. Moorefield and F. Vögtle, Dendritic Molecules, VCH Verlag, Weinheim, (1998)
- ⁹² A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, Chem. Rev. 99 (7):1665-1688 (1999)
- ⁹³ D. A. Tomalia, A. D. Naylor, W. A. Goddard, Angew. Chem. 102,119 (1990)
- ⁹⁴ A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, Chem.-Rev. 99(7):1747-1785, 1999

- ⁹⁵ G. R. Newkome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* 99(7):1689-1746, 1999
- ⁹⁶ R. A. T. M. Abbenhuis, J. Boersma, G. vanKoten, *Acc. Chem. Res.* 31(7):423-431, 1998
- ⁹⁷ Frank Morgenroth, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998
- ⁹⁸ F. Morgenroth, E. Reuter, K. Müllen, *Angew. Chem.*, 1997, 109, 647-649. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 631-634.
- ⁹⁹ F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron*, 1997, 53, 15349-15366.
- ¹⁰⁰ F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 1207-1211.
- ¹⁰¹ U.-M. Wiesler, V. Enkelmann., Müllen K., in preparation
- ¹⁰² F. Morgenroth, A. J. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Comm*, 1998, 1139
- ¹⁰³ U.-M. Wiesler, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ¹⁰⁴ Die Dendrimergröße wurde von Tanja Weil mit dem Softwarepaket Cerius2 und dem MM2-Kraftfeld bestimmt.
- ¹⁰⁵ U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, K Müllen, *Macromolecules*, submitted
- ¹⁰⁶ Analoge Fulven-Chemie am Polymer wird von Matthias Koch durchgeführt, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ¹⁰⁷ Uwe Wiesler, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz konnte mit NMR-Spektren, Massenspektren in Abhängigkeit von der Laserleistung sowie Dampfdruckosmometrie zeigen, daß das Dendrimer XXY eine Reinsubstanz darstellt und ein „Arm“ im MALDI-TOF Massenspektrum-TOF Massenspektrometer abgespalten wird.
- ¹⁰⁸ Grace/Davison, Schotland Business Research, Inc, *Metallocenes Europe`98*, S. 123
- ¹⁰⁹ Tanja Weil, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ¹¹⁰ M. Stork, U.-M. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen, *PMSE*, 80, S. 8-9 (1999)
- ¹¹¹ Andreas Herrmann, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- ¹¹² T. G. Webber, *Coloring of Plastics*, Wiley Interscience, New York (1979)
- ¹¹³ H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)
- ¹¹⁴ N. S. Allen, J. F. McKellar, *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science Publishers, London (1980)
- ¹¹⁵ J. F. Babek, *Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*, Wiley, Chichester (1987)
- ¹¹⁶ N. S. Allen, J. F. McKellar, *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science Publishers, London (1979)
- ¹¹⁷ B. Ranby, J. F. Rabek, *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley Interscience, New York (1975)
- ¹¹⁸ H. Quante, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* 197, 4029 (1996)
- ¹¹⁹ U. Rohr, Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1999
- ¹²⁰ a) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 1993, 93, 449
b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* 1991, 3, 129
- ¹²¹ B. M. Kraszovitskii, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim 1988

- ¹²² C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry Part 2*, W. H. Freeman (1980) S. 433 - 465
- ¹²³ T. G. Dewey, Ed., *Biophysical and Biochemical Aspects of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Publishing (1991)
- ¹²⁴ a) G.H.W. Buning, in *Organic Materials for Photonics-Science and Technologie*, (Hrsg.: G. Zerbi), North-Holland, Amsterdam 1993, 367
b) N.J. Long, *Angew.Chem.* 1995, 107, 37
- ¹²⁵ A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature*, 392, 261-264 (1998)
- ¹²⁶ M. Schneider, *Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, 1998
- ¹²⁷ Andreas Herrmann, *Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz*
- ¹²⁸ Die Styrylderivate von Perylen (SPer, **54**) und PMI (SPMI, **56**) wie auch die Copolymere Poly(styrol-co-SPer) und Poly(styrol-co-SPMI) wurde von Andreas Herrmann, *Dissertation Uni Mainz*, dargestellt und für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.
- ¹²⁹ Filterkombination: BP: 436, FT: 460, LP: 470
- ¹³⁰ B. Steinmetz, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*, 1999
- ¹³¹ F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* 33, 2393-2402 (1995)
- ¹³² Priv. Mitteilung W. Trabesinger
- ¹³³ R. Goretzki, G. Fink, B. Tesche, B. Steinmetz, R. Rieger, W. Utzick, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem*, Vol. 37, 677 (1999)
- ¹³⁴ W. D. Niegisch, S. T. Crisafulli, T. S. Nagel, B. E. Wagner, *Macromolecules* 1992, 25, 3910
- ¹³⁵ G. Jung (Ed.), *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries*, VCH Weinheim, 1996
- ¹³⁶ S. M. Senkan, *Nature* 1998, Vol 394, 350-353
- ¹³⁷ M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2961 - 2965
- ¹³⁸ S. Brocchini, K. James, V. Tangpasuthadol, J. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 4553
- ¹³⁹ X.-D. Xiang, X. Sung, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schulz, *Science* 1995, 268, 1738
- ¹⁴⁰ C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2393-2396
- ¹⁴¹ A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem.* 19, 2788 (1998)
- ¹⁴² M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, No. 19, 2647
- ¹⁴³ P Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, No. 4, 484
- ¹⁴⁴ T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, No. 23, 3272
- ¹⁴⁵ S. B. Roscoe, J. M. J. Fréchet, J. F. Walzer, A. J. Dias, *Science*, Vol 280, 270 (1998)
- ¹⁴⁶ W. H. Weinberg, E. W. McFarland, I. Goldwasser, T. Boussie, H. Turner, J. A. M van Beek, V. Murphy, T. Powers, WO 99/05318