

Trägerkatalysatoren auf Polymerbasis für industrielle Olefinpolymerisationsprozesse

Dissertation

zur Erlangung des Grades
'Doktor der Naturwissenschaften'

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz

MATTHIAS KOCH
geboren in Frankfurt am Main

Mainz, im Jahre 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Polyolefine	2
1.1.1	Polyolefine als Hochleistungskunststoffe	3
2	Technische Olefinpolymerisation	7
2.1	Ziegler-Verfahren	7
2.2	Metallocene zur Olefinpolymerisation	9
2.2.1	Metallocenaktivierung	10
2.2.2	Polyolefine mit gezielt eingestellter Mikrostruktur	13
2.3	Moderne industrielle Polyolefinproduktion	18
2.4	Trägerung von Metallocenen	20
3	Zielsetzung der Arbeit	25
4	Polystyrole als Metallocenträger	27
4.1	Konzeptvorstellung	30
4.1.1	Reversible Vernetzung	30
4.1.2	Nichtkovalente Metallocenanbindung	31
4.2	Trägersynthese	33
4.3	Vernetzung der Trägerpolymere 6	39
4.3.1	Untersuchung der Vernetzung an Hand einer Modell- verbindung	39
4.4	Trägerung der Metallocene	41
4.5	Propenpolymerisationen	44
4.5.1	Auswirkungen einzelner Polymerisationsparameter auf das Produkt	46
4.5.2	Vergleiche mit der Literatur	51
4.6	Eigenschaften der Produktteilchen und des Polypropens	53
4.6.1	Mikrostruktur	54
4.7	Verbesserung der Immobilisierungseigenschaften des Trägers	57
4.7.1	Trägersynthese	58
4.7.2	Trägerung	60
4.7.3	Polymerisationen	60

4.8	Polymerisationen in flüssigem Propen	62
4.9	Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse dieses Kapitels	63
5	Verbesserung der Produktmorphologie	65
5.1	Reversibel vernetzte Nanopartikel als Träger	65
5.2	Emulsionspolymerisation	66
5.3	Trägersynthese	68
5.4	Vernetzung der Nanoteilchen und Metallocenimmobilisierung	69
5.5	Propenpolymerisationen	70
5.6	Ethenpolymerisationen	72
5.6.1	Variation einzelner Polymerisationsparameter	73
5.6.2	Vergleiche mit anderen Systemen	76
5.7	Polymereigenschaften	78
5.8	Polymerisationsverlauf	80
5.9	Copolymerisationen	82
5.9.1	Produkteigenschaften	82
5.9.2	Aktivitätsverlauf	87
5.10	Zusammenfassung	88
6	Nanopartikel mit PEO-Ketten	91
6.1	Funktionalisierte Nanoteilchen zur Metallocenträgerung in einem einzigen Syntheseschritt	91
6.2	Trägersynthese	93
6.3	Vernetzung und Trägerung	94
6.4	Ethenpolymerisationen	95
6.5	Morphologie und Produkteigenschaften	96
6.6	Zusammenfassung	97
7	MAO-freie Aktivierung	99
7.1	Trägersynthese	102
7.1.1	Synthese von Tris(pentafluorophenyl)boran (17)	103
7.1.2	Trägerfunktionalisierung	104
7.2	Trägerung	106
7.3	Polymerisationen	106
7.4	Polymereigenschaften	108
7.5	Zusammenfassung	109
8	Zusammenhänge zwischen Träger- und Produktmorphologie	111
8.1	Meßmethode	111
8.1.1	Niederspannungs-REM	112
8.2	Untersuchung der Träger 6 und 9 aus löslichen Polystyrolen	114
8.3	Untersuchung der Latexpartikel und ihrer Produkte	119
8.4	Zusammenfassung	123

9 Untersuchungen zur Fragmentierung	127
9.1 Untersuchung der Folientransparenz der Produkte	127
9.1.1 Untersuchung der mit vollständig reversibel vernetzten Katalysatoren hergestellten Polyolefine	128
9.1.2 Untersuchung der mit partiell reversibel vernetzten Katalysatoren hergestellten Polyolefine	128
9.2 Untersuchungen mit Hilfe farbiger Trägermarkierungen	129
9.2.1 Synthese der Farbstoffe	130
9.2.2 Synthese der farbstoffmarkierten Trägerpolymere 22 bis 24 und Metallocenträgerung	133
9.2.3 Polymerisationen	133
9.2.4 Untersuchung von Filmen der eingefärbten Produkte .	134
9.2.5 Vergleiche der verschiedenen eingefärbten Trägersysteme	141
9.3 Zusammenfassung	142
10 Zusammenfassung	143
11 Experimenteller Teil	147
11.1 Allgemeines und Apparatives	147
11.2 Synthese der Monomere und anderer niedermolekularer Stoffe	148
11.2.1 Dimethylfulven [1, 2]	148
11.2.2 Tris-pentafluorophenylboran (17) [3]	149
11.2.3 Benzyl- α,α -dimethyl-cyclopentadien (7)	150
11.2.4 Benzyl- α,α -dimethyl-alkohol (10)	150
11.2.5 3-Styrylperylene (19) [4]	151
11.2.6 3,9-Distyrylperylene (20)	152
11.2.7 (N,N'-Di(3-vinyl-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-(4-isooctyl-phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-diimid (Divinyl-TPhIO-PDI, 21)	154
11.3 Polystyrole	155
11.3.1 Poly(p-bromstyrol-co-p-cholrmethylstyrol-co-styrol) (4)	155
11.3.2 Poly(p-bromstyrol-co-p-methoxymethylstyrol-co-styrol) (5)	156
11.3.3 Poly(p-(cyclopentadienyldimethyl)methylstyrol-co-p-methoxymethylstyrol-co-styrol) (6)	157
11.3.4 Poly(p-bromstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)	159
11.3.5 Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)	159
11.3.6 Versuchte Synthese von Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol) aus Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)	160
11.3.7 Poly(p-bromstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol)	161

11.3.8	Versuchte Synthese von Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol) aus Poly(p-bromstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol)	161
11.3.9	Poly(p-bromstyrol-co-styrol) (8)	162
11.3.10	Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-(hydroxydimethyl)methylstyrol-co-styrol) (9)	163
11.3.11	Latexbasierte Trägerpolymere mit Cyclopentadienylgruppen (12)	164
11.3.12	PEO-funktionalisierte Latexteilchen (14)	164
11.3.13	Farbstoffmarkierte Polymere (22 bis 24)	164
11.4	Katalysatoren	164
11.4.1	Metallocenträgerung auf den löslichen Polymeren 6 und 9	164
11.4.2	Metallocenträgerung auf den Latexteilchen 12 und 14	166
11.4.3	Boraktivierte Katalysatoren	167
A	Reaktor Aufbau und -bedienung	169
A.1	Ethenpolymerisation bei 40 bar	169
A.1.1	Durchführung einer Polymerisation	169
A.1.2	Automatische Meßwerterfassung und Reaktorsteuerung	170
A.2	Polypropenreaktor	174
A.2.1	Durchführung einer Polymerisation	174
A.2.2	Automatische Meßwerterfassung	175
B	Auswertung der Kristallinitätsmessungen	179
B.1	Grundlagen	179
B.2	JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades	181
C	Bildtafeln	189
D	Publikationen und Patente	191
D.1	Publikationen	191
D.2	Patente	192
	Danksagung	201

Kapitel 1

Einleitung

Mitte der siebziger Jahre wurde eine Prognose zur Entwicklung der Polymerproduktion für die kommenden Jahrzehnte aufgestellt. Danach sollte der Anteil an Spezialpolymeren wie zum Beispiel Poly(Acrylnitril-co-Butadien-co-Styrol) (ABS) oder Polymethacrylat (PMMA) bis zum heutigen Tage etwa ein Drittel betragen (Abbildung 1.1)¹. Es war eine Zeit, in der Kunststoffe zunehmend alt hergebrachte Materialien in allen Bereichen verdrängten. Man war der Ansicht, Kunststoffe für nahezu jede Anwendung entwickeln zu können. Betrachtet man heute die Weltproduktion und Verwendung von

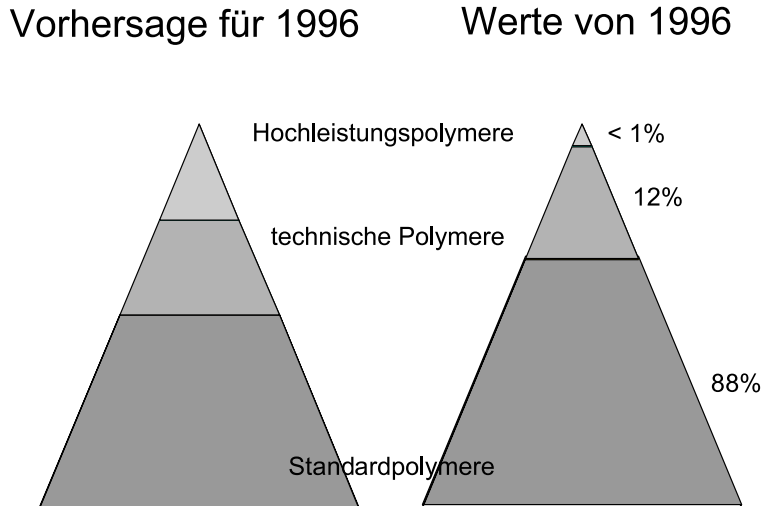


Abbildung 1.1: 1975 Vermutete und tatsächliche Entwicklung der Polymerproduktion (Quelle: Borealis).

Polymeren, stellt man fest, daß es zwar einen drastischen Zuwachs gegeben hat und auch heute noch immer mehr Werkstoffe durch Polymere ersetzt

¹Nach Borealis, Februar 1999

werden, die Anteile der unterschiedlichen Kunststoffe am Markt allerdings, von welchen man vor einem viertel Jahrhundert ausgegangen war, sind völlig andere. Hochleistungspolymere machen nur die Spitze der Pyramide in Abbildung 1.1 aus. Die breite Basis wird von preiswerten Materialien wie Polyethen (PE), Polypropen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) gebildet. Der Kostenfaktor spielt hier eine entscheidende Rolle, und nur die preiswerte Massenproduktion hat den unglaublichen Siegeszug der Kunststoffe ermöglicht.

1.1 Polyolefine

Eine wichtige Rolle bei den Standardkunststoffen spielen Polyolefine. Sie bestehen ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen und werden daher auch als ‚schnittfestes Erdöl‘ bezeichnet. Polyethen wurde bereits vor dem zweiten Weltkrieg von der I.C.I. in Großbritannien nach einem Hochdruckverfahren hergestellt. Der Prozeß basiert auf einem radikalischen Mechanismus und erzeugt hochverzweigtes Polyethen mit relativ schlechten Materialeigenschaften. Die Entdeckung der metallkatalysierten Normaldruckpolymerisation durch Karl Ziegler und Giulio Natta ermöglichte erstmals die Produktion linearer Polyolefine, welche viel bessere Materialeigenschaften, wie zum Beispiel eine höhere Reißfestigkeit [5] aufwiesen und somit zum Sieges-

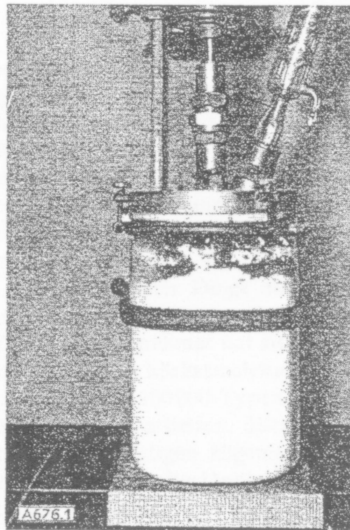


Abbildung 1.2: Eine der ersten Normaldruck-Olefinpolymerisationen – durchgeführt in einem Marmeladenglas [5].

zug dieser Kunststoffklasse entscheidend beitragen. Ziegler-Polyolefine sind preiswert herzustellen und haben einen festen Platz am Kunststoffmarkt.

Durch ihre niedrige Glasübergangstemperatur sind sie bei Raumtemperatur bruchfest und elastisch und lassen sich gut zu Folien verarbeiten. Angefangen von Einkaufstüten bis hin zu Flaschen und anderen Verpackungen reicht ihr Einsatz im täglichen Leben.

1.1.1 Polyolefine als Hochleistungskunststoffe

Die industriellen Verwendungen stellen sehr unterschiedliche Anforderungen an polymere Werkstoffe, wobei der Preis eine entscheidende Rolle spielt. In vielen Bereichen der Massenproduktion werden keine hohen Materialanforderungen gestellt, und die Wahl kann auf preiswerte und in großer Menge produzierbare Produkte fallen. Allerdings gibt es auch eine ganze Reihe von Anwendungen, in denen hohe Anforderungen an das Material gestellt werden. Ein Beispiel ist die Verpackungsindustrie. Fasermaterialien etwa sollen bereits bei geringer Dicke eine hohe Reißfestigkeit aufweisen; gleiches gilt für Folien, wobei dort zusätzlich eine hohe Transparenz gewünscht wird. Materialien für Behälter sollen eine hohe Festigkeit aufweisen und gleichzeitig schlagzäh sein. Dies sind gegenläufige Eigenschaften, die sich nicht leicht in einem Material vereinen lassen, da gewöhnlich eine gesteigerte Verformungsstabilität mit einem spröderen Material erkaufte wird. Eine wichtige Rolle spielen hierbei Kristallinitätsgrad, Glasübergang sowie Schmelzpunkt des Materiales.

Mit der Entwicklung der Metallocene als Katalysatoren für die Polyolefinsynthese ergaben sich plötzlich ganz neue Möglichkeiten, die Produkteigenschaften zu beeinflussen. Man war erstmals in der Lage, Polymere mit gezielt eingestellter Mikrostruktur zu erzeugen [19]. Polypropen besteht zum Beispiel aus einer Kohlenstoffkette mit sich abwechselnden CH – H- und CH – CH₃-Einheiten. Die Stellung von zwei Methylgruppen zueinander wird von der Ausrichtung eines neu hinzukommenden Propenmoleküles bestimmt, welches während der Polymerisation die wachsende Polymerkette verlängert. Einfluß auf die Monomerausrichtung kann man durch die Wahl geeigneter Metallocene nehmen. Über diese Taktizitätssteuerung kann man direkt die Kristallinität der Produkte beeinflussen. Auch bei Polyethen, das nur aus CH₂-Einheiten besteht, kann die Kristallinität beeinflußt werden. Dies geschieht durch den Einbau von Comonomeren, der sich durch gezielte Wahl der Metallocene genauer steuern läßt als mit Ziegler-Katalysatoren [20]. Somit kann die Palette der Polyolefine und damit auch der möglichen Anwendungen stark erweitert werden. Im Allgemeinen sind Metallocen-Polyolefine den Ziegler-Produkten in der Reißfestigkeit überlegen [21]. Abbildung 1.3 demonstriert diese Aussage auf eindrucksvolle Weise an Hand einer mit Metallocenen hergestellten Polyethenfolie. Hohe Festigkeit und hohe Zähigkeit ließen sich bisher nur durch Mischen verschiedener Produkte entweder bei der Herstellung oder der Verarbeitung erreichen. Ein Beispiel sind sogenannte Schlagzähmodifizierungen bei Polystyrol mittels Polybutadien. Polystyrol



Abbildung 1.3: Aus einem Werbeprospekt der Elenac, Ludwigshafen: Demonstration der Reißfestigkeit einer mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Polyethenfolie.

besitzt eine Glasübergangstemperatur um 100°C und ist damit sehr brüchig, während Polybutadien eine gummiartige Konsistenz hat. Durch Herstellung von Blöcken aus Styrol und Butadien lassen sich beide Eigenschaften vereinen. Bei passendem Verhältnis erhält man ein relativ hartes Material, das durch den intrinsischen elastischen Polybutadienanteil Schlagenergien absorbieren kann ohne zu brechen.

Derartige Eigenschaftenkombinationen erreicht man direkt mittels der engen Molekulargewichtsverteilung von Metallocen-Polyethen zusammen mit dem wohl definierten Einbau langkettiger Verzweigungen durch Comonomere. Verwendet man verschiedene Katalysatoren, die unterschiedliche Produkte erzeugen gleichzeitig im Polymerisationsreaktor, ergeben sich sogenannte *reactor blends* mit einer besseren Vermischung der unterschiedlichen Produkte als es nachträglich auf mechanischem Wege möglich wäre [22]. Zum Beispiel lassen sich hohe Dehnbarkeit bei gleichzeitiger Durchdrückfähigkeit oder besonders hohe Festigkeit bei guter Verarbeitbarkeit erreichen [23]. Hauptanwendungen für Metallocen-Copolymere sind Hochleistungsfolien für die Verpackung von Schwerlastgütern sowie Spezialverpackungen.

Allerdings ist die Produktion von Metallocen-Polyolefinen heute noch teurer als die der etablierten Ziegler-Produkte, und für viele Anwendungen reichen die Eigenschaften letzterer völlig aus. In Bereichen, in denen Materialien jedoch sehr stark beansprucht werden, haben Metallocen-Produkte einen deutlichen Vorteil. So lassen sich mit diesem Material beispielsweise Scharniere aus einem einzigen Stück herstellen (Abbildung 1.4).

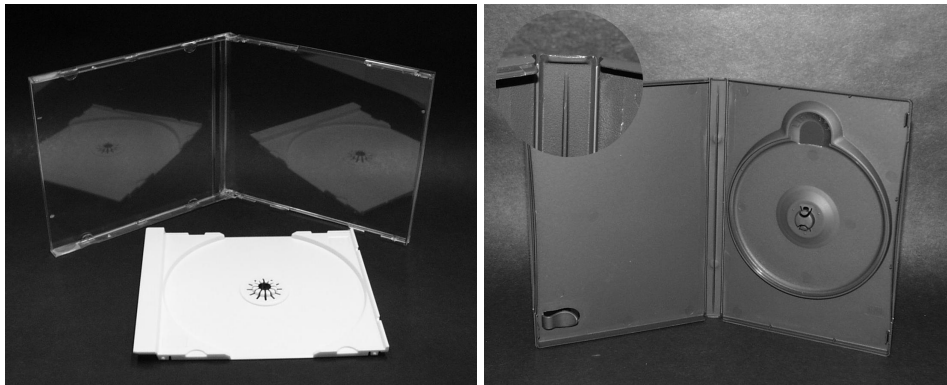


Abbildung 1.4: Im Gegensatz zu einer herkömmlichen, mehrteiligen CD-Hülle aus brüchigem Polystyrol (links) erlaubt Metalocen-Polypropylen durch seine Biegefähigkeit bei gleichzeitiger Reißfestigkeit eine Produktion in einem einzigen Stück inklusive der Scharniere (kleines Bild rechts), wie sie bei DVD-Verpackungen angewendet wird.

Ein Problem bei der industriellen Anwendung der Metallocene liegt in einer besonderen Eigenschaft: Sie sind löslich, und eine homogene Polymerisation erzeugt Polyolefin in Form leichten Staubes. Neben den Lösungsmittelmengen, die bei der Polymerisation benötigt werden, bereitet auch die Handhabung eines staubförmigen Produktes Schwierigkeiten. Ziegler-Systeme hingegen werden immer heterogen eingesetzt. Dies geschieht entweder in Suspension oder lösungsmittelfrei in Gasphasenreaktoren. Das Produkt fällt nicht als Staub an, sondern in Form harter Partikel in Millimetergröße.

Schon seit längerem ist man deshalb bemüht, Metallocene zu immobilisieren und ihre positiven Eigenschaften mit denen der Ziegler-Katalysatoren zu verbinden [24, 12]. Am häufigsten wird hierzu Silica verwendet, aber auch andere anorganische wie organische Materialien werden in der Literatur erwähnt. Allen Trägerungsmethoden gemein ist der Umstand, daß die Aktivität des heterogenisierten Metallocenes (die produzierte Menge Polyolefin pro Mol Übergangsmetall) drastisch gegenüber dem homogenen sinkt. Ein Faktor von 100 und mehr ist hierbei typisch. Die Produktivität eines Katalysators (die produzierte Menge Polyolefin pro Katalysatormenge) ist nicht nur für die Wirtschaftlichkeit eine Schlüsselgröße. Da der Katalysator vom

Produkt nicht abgetrennt wird, hat die Produktivität einen direkten Einfluß auf den Gehalt an ‚Fremdstoffen‘ im Produkt. Ziegler-Systeme haben typische Produktivitäten von 20000 bis 30000 Gramm Polymer pro Gramm Katalysator, das heißt in 20 bis 30 Kilogramm Polyolefin befindet sich ein Gramm Katalysator (hauptsächlich anorganisches Trägermaterial). Bei einem heterogenen Metallocen-System mit einer Produktivität um 5000 liegt das Verhältnis bereits bei einem Gramm in nur fünf Kilogramm Produkt. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verteilung des Trägermaterials im Polyolefin. Können die Trägerteilchen während der Polymerisation fragmentieren und sind sie schließlich homogen im Produkt verteilt, so haben sie einen geringeren Einfluß auf die Materialeigenschaften als schlecht fragmentierte, größere Trägerpartikel. Insbesondere wenn diese als Streuzentren fungieren, wirkt sich das negativ auf die Transparenz von Folien aus. Hier können Polymerträger helfen, den Anteil anorganischer Materialien im Produkt zu senken, zu einer besseren ‚Verträglichkeit‘ zwischen Träger und Produkt zu führen sowie die Materialeigenschaften zu verbessern.

Wohltätig ist des Feuers Macht,
Wenn sie der Mensch bezähmt, bewacht.

SCHILLER, Das Lied von der Glocke

Kapitel 2

Technische Olefinpolymerisation

Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen sind das auf einem radikalischen Mechanismus beruhende Hochdruckverfahren der I.C.I., das Ziegler-Verfahren mit dem verwandten Phillips-Prozeß sowie die metallocenkatalysierte Polymerisation.

Das Hochdruckverfahren, welches etwa 1930 technisch zum Einsatz kam, liefert durch seinen radikalischen Mechanismus hauptsächlich hochverzweigte Polyethene geringer Dichte, sogenanntes *low-density-polyethene* (LDPE) [5]. Verfahrensbedingt ist eine Steuerung der Produkteigenschaften nur in sehr geringem Maße möglich. Die erhaltenen Polymere sind hauptsächlich für preiswerte Massenwaren geeignet.

Am weitesten verbreitet sind Herstellungsverfahren nach dem von Karl Ziegler entdeckten Katalyseprozeß sowie Entwicklungen daraus. Die Entdeckung wurde –wie viele andere auch– mehr durch Zufall gemacht. Anfang der fünfziger Jahre war bereits bekannt, daß mit Aluminiumalkylen unter bestimmten Bedingungen eine Oligomerisierung von Ethen möglich ist. Bei einem der Experimente bewirkten Spuren kolloidalen Nickels, die sich unbeabsichtigt im Reaktionsgefäß befanden, eine starke Beschleunigung der Reaktion. Daraufhin wurde das Periodensystem systematisch nach noch wirksameren Verbindungen durchsucht, bis man schließlich mit Titan-tetrachlorid eine Substanz fand, welche die Ethenpolymerisation bei Normaldruck in größeren Mengen ermöglichte ¹.

2.1 Ziegler-Verfahren

Ein Ziegler-Katalysator wird durch Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Magnesiumchlorid hergestellt. Dabei wird das Titan chemisch an den Träger

¹Ein unterhaltsamer Bericht über dieses am Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mühlheim entwickelte ‚Normaldruck-Polyethylen-Verfahren‘ findet sich in [5].

gebunden, der somit einen direkten Einfluß auf das aktive Zentrum hat. Durch Unregelmäßigkeiten der Magnesiumchloridoberfläche entstehen unterschiedliche aktive Zentren, da die Bindungsmöglichkeiten auf einer glatten Oberfläche anders sind als an Kristallkanten und Bruchstellen (Abbildung 2.1). Diese unterschiedlichen aktiven Zentren (man spricht hier von *multi site*-Katalysatoren) haben unterschiedliche Polymerisationseigenschaften. Dadurch werden Polyolefinketten unterschiedlicher Länge gebildet, was zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung führt. Polydispersitäten von acht bis zwölf sind typisch für derartige Systeme.

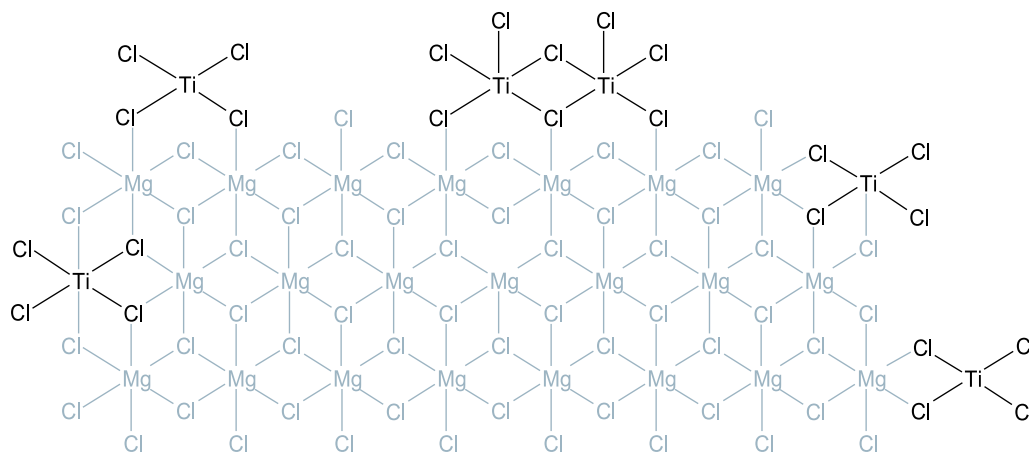


Abbildung 2.1: Aktive Zentren eines Ziegler-Katalysators.

Die Dichte des Produktes läßt sich beim Ziegler-Verfahren durch gezieltes Beimengen höherer α -Olefine wie 1-Hexen und 1-Octen steuern. Im Gegensatz zum Hochdruckverfahren wird hier Polyolefin mit definierten Kurzkettenverzweigungen, sogenanntes *linear-low-density-polyethylene* (LLDPE), erhalten. Es hat einen niedrigeren Kristallinitätsgrad als das als *high-density-polyethylene* (HDPE) bezeichnete lineare Homopolymer und somit eine höhere Transparenz, außerdem ist es auf Grund seines niedrigeren Schmelzpunktes leichter zu verarbeiten. Mit steigendem α -Olefinanteil bekommt das Material zunehmend gummiartigen Charakter.

Der Einbau dieser Comonomere geschieht statistisch, wobei die Einbauwahrscheinlichkeit durch das Katalysatorzentrum bestimmt wird. Die unterschiedlichen aktiven Zentren eines Zieglersystemes haben auch unterschiedliche Einbauwahrscheinlichkeiten, wobei diejenigen, welche höhermolekulares Polyolefin erzeugen, das Comonomer mit höherer Frequenz einbauen. Neben der breiten Molekulargewichtsverteilung ergibt sich also auch ein –in Abbildung 2.2 dargestellter– ungleichmäßiger Comonomereinbau.

Gleiches gilt auch für das verwandte Phillips-Verfahren. Es basiert auf silicageträgertem Chrom (Abbildung 2.3). Da auch hier das aktive Zentrum

der Ziegler-Systeme. Daher versuchte man, diese in Form löslicher Systeme, quasi als Ausschnitte eines Ziegler-Katalysators, zu synthetisieren. Ein einfaches System dieser Art ist ein Sandwichkomplex aus einem Titanzentrum zwischen zwei Cyclopentadienylliganden.

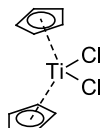


Abbildung 2.4: Ein Titanocen als Modell für ein aktives Zentrum eines Ziegler-Katalysators.

Neben Titanocenen fand man mit Zircono- und Hafnocenen unter den Metallocenen früher Übergangsmetalle weitere polymerisationsaktive Verbindungen [25]. Dies führte zur Entdeckung einer völlig neuen Katalysatorklasse. Durch ihre definierte Struktur handelt es sich bei ihnen um sogenannte ‚*single site*-Katalysatoren‘, das heißt, die aktiven Zentren sind alle dieselben und haben somit auch dieselben Polymerisationseigenschaften. Dieses Phänomen stellt einen großen Vorteil gegenüber der uneinheitlichen Oberfläche eines Ziegler-Katalysators dar.

2.2.1 Metallocenaktivierung

Aus NMR-Untersuchungen weiß man, daß es sich bei der aktiven Metallocenspezies wohl um eine kationische Verbindung handeln muß [26, 27, 28, 29]. Ein Cokatalysator hat die Aufgabe, diese aus der Metallocenverbindung zu generieren. Erst damit entsteht der eigentliche polymerisationsaktive Katalysator, und jene Verbindung ist auch gemeint, wenn in dieser Arbeit von ‚Katalysator‘ gesprochen wird. Im Gegensatz dazu bezeichnet ‚Metallocen‘ eine nichtaktivierte Verbindung.

Die in Abbildung 2.5 dargestellte Aktivierung ist auf unterschiedliche Arten denkbar. So kann sie durch oxidative Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung [30, 31] oder deren Protolyse [32, 33, 34, 35] sowie durch Alkyl- oder Halogenidabstraktion mittels Lewis-Säuren [36, 37] erfolgen. Wichtig für ein aktives System ist jedoch nicht die Erzeugung des Kations alleine, auch das Gegenion und die daraus resultierenden Eigenschaften des Ionenpaares (ob es sich um ein Kontaktionenpaar, ein solvenssepariertes solches oder um freie Ionen handelt) üben einen beträchtlichen Einfluß auf die Aktivität eines Katalysators aus.

Die bei Ziegler-Systemen als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle erwiesen sich bei den Metallocenen als wenig wirksam. Erst die Entdeckung des Methylaluminoxanes (MAO) durch Kaminsky und Sinn [38] verhalf den Metallocenen zu Aktivitäten, wie sie von den Ziegler-Katalysatoren

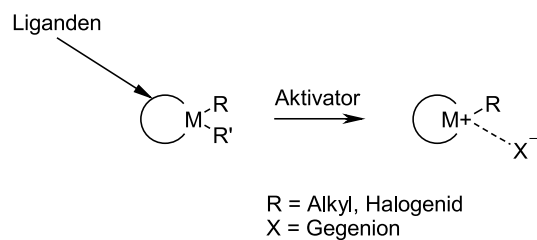


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Metallocenaktivierung.

bekannt waren. Sie war eher einem Zufall zu verdanken als gezielter Suche: Es war bis dahin bereits bekannt, daß aus Metallocen und Aluminiumalkyl bestehende Systeme in Gegenwart geringer Spuren von Wasser eine erhöhte Aktivität zeigen [39, 40, 41]. Ein drastischer Anstieg konnte jedoch festgestellt werden, als zufällig eine deutliche Menge Wasser in eine Lösung von Biscyclopentadienyl-titaniumdimethyl (Abbildung 2.4) und Trimethylaluminium (TMA) gelangte [19]. Dies war wohl auf die Bildung von MAO in der Polymerisationslösung zurückzuführen, welches nämlich durch die partielle Hydrolyse von TMA entsteht und die Summenformel $(\text{CH}_3\text{OAl})_n$ hat. Die genaue Struktur wie auch die Wirkungsweise waren lange Zeit unbekannt [42, 43]. Nach neueren Untersuchungen geht man von der in Abbildung 2.6 unten dargestellten käfigartigen Verbindung aus, welche das Metallocen umschließt [6].

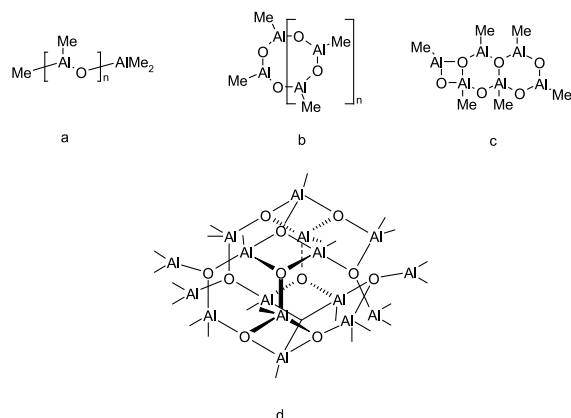


Abbildung 2.6: Vermutete Strukturen für MAO. a: Einfaches Kettenmodell, b und c: Ringförmige Strukturen, d: von Sinn vorgeschlagene Käfigstruktur [6].

MAO ist pyrophor. Als teilweise hydrolysiertes Metallalkyl reagiert es mit weiterem Wasser heftig unter Bildung von Methan. Die dabei freiwerdende Wärme reicht für eine Selbstentzündung aus. Zur Darstellung von MAO kann

man TMA kontrolliert mit Wasser oder Eis reagieren lassen. Der zu diesem Zweck von Sinn konstruierte Bandreaktor [44] lagert an einem gekühlten Stahlband durch Sublimation eine dünne Eisschicht an. Das eisbedeckte Band wird durch TMA-Lösung geführt. Das bei der Reaktion zwischen dem Eis und TMA gebildete MAO bleibt auf dem Band haften und wird nach dem Verlassen der Lösung vom Band abgeschabt. Das Band durchläuft dann eine Kühlkammer und kann daraufhin neues Eis aufnehmen. Das Eis reagiert vollständig mit dem TMA, so daß keine weitere Hydrolyse des gebildeten MAOs möglich ist. Mit dieser Apparatur läßt sich MAO kontinuierlich auf verhältnismäßig einfache Art erzeugen.

Die Aktivierung von Metallocenen mit MAO verläuft vermutlich in drei Stufen [19, 45]. Ausgehend von einem Dihalogenid (etwa Biscyclopentadienylzirconiumdichlorid, Cp_2ZrCl_2) wird nach der Komplexbildung des Metallocenes ein Halogenidligand abstrahiert und durch eine Methylgruppe ersetzt. Auf diese Monoalkylierung folgt eine weitere Halogenidabstraktion unter Bildung des aktiven kationischen Metallocenkomplexes [46] (Abbildung 2.7).

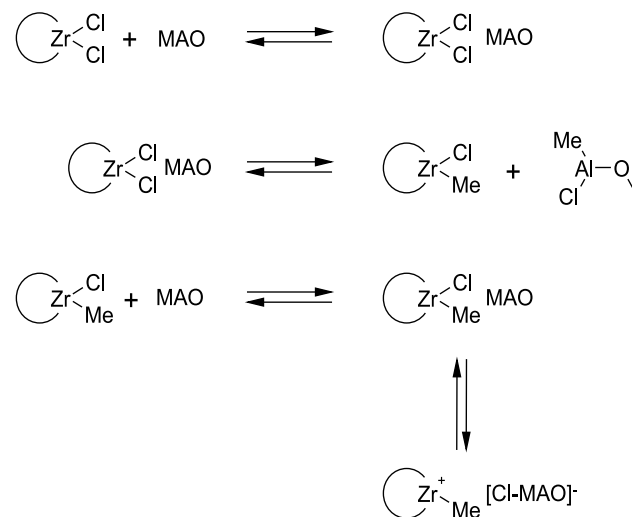


Abbildung 2.7: Bildung des aktiven Katalysators mit MAO [7].

Zur Aktivierung von Metallocenen sind große MAO-Überschüsse notwendig. Insbesondere in Lösung liegen sie zwischen dem Tausend- und Zehntausendfachen. Dies macht den Cokatalysator zum Hauptkostenfaktor bei der Katalysatorproduktion, nicht etwa das Metallocen. Bei geträgerten Systemen war es möglich, das Verhältnis von MAO zum Metallocen um über eine Zehnerpotenz zu senken, dennoch ist der Überschuß auch hier beträchtlich.

Eine weitere Methode der Metallocenaktivierung, die mit äquivalenten Aktivator Mengen auskommt, wird später noch vorgestellt (Abschnitt 7, Seite 99).

2.2.2 Polyolefine mit gezielt eingestellter Mikrostruktur

Schnell erkannte man die weitreichenden Möglichkeiten der MAO-aktivierten Metallocene, auch Kaminsky-Sinn-Katalysatoren genannt. Durch Variation der Ligandenstruktur ergaben sich nahezu unbegrenzte Möglichkeiten, Einfluß auf das Polymerisationsverhalten zu nehmen. Brintzinger und Kaminsky veröffentlichten 1985 mit Ethylen-bisindenyl-zirconiumdichlorid und Ethylen-bistetrahydroindenyl-zirconiumdichlorid zwei chirale, C_2 -symmetrische Zirconocene mit verbrückten Ligandensystemen (Abbildung 2.8) [8, 47, 9]. Durch die starre Geometrie konnte die chirale Information in die Komplexe eingebaut werden. Im Gegensatz zum Dicyclopentadienyl-zirconiumdichlorid erzeugen derartige C_2 -symmetrische Metallocene isotaktisches Polypropylen. Die Mikrostruktur des Polypropylen läßt sich durch die Ligandenstruktur in

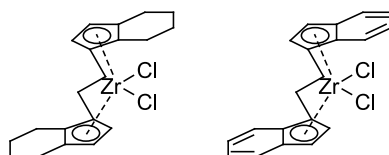


Abbildung 2.8: Ethenyl(tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid und Ethenyl(indenyl)zirconiumdichlorid. Von Brintzinger und Kaminsky vorgestellte, verbrückte Zirconocene [8, 9].

weitem Rahmen beeinflussen. In Abbildung 2.9 sind verschiedene Zirconocene mit den von ihnen erzeugten Polypropylen-Mikrostrukturen dargestellt. Dabei bestimmt der räumliche Anspruch der Liganden die Ausrichtung eines die Polymerkette verlängernden Propenmoleküles. Achirale Metallocene haben keine ausrichtende Funktion, was die Bildung ataktischer Polymere zur Folge hat. Bei chiralen Metallocenen bestimmt deren Symmetrie die Mikrostruktur des Produktes. Darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

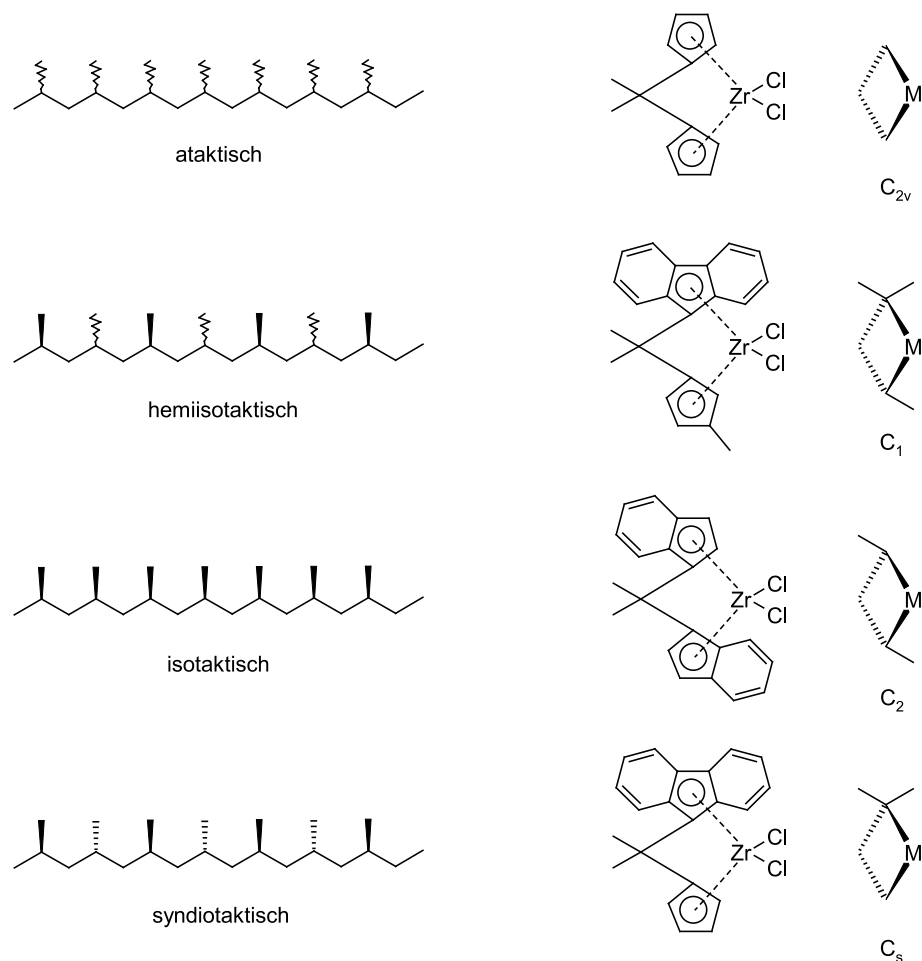


Abbildung 2.9: Die Taktizität von Metallocen-Polypropenen wird durch die Ligandenstruktur des Metallocens bestimmt. Wird keine Monomerkoordinationsrichtung bevorzugt (C_{2v}), entsteht ataktisches Polypropen. Bei C_1 -symmetrischen Komplexen kann –abhängig von der Substituentengröße– auch isotaktisches Produkt entstehen (siehe Text).

Polymerisationsmechanismus

Um Rückschlüsse von der Metallocenstruktur auf die Taktizität des Polypropenes ziehen zu können, muß man verstehen, wie die Polymerkette aufgebaut wird. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die aktive Spezies ist ein kationischer Komplex mit einer freien Koordinationsstelle, an welche sich das Monomer anlagert. Als nächster Schritt wird ein viergliedriger Übergangszustand angenommen [10, 48, 49]. An dessen Ende ist die wachsende Polymerkette vom Metallzentrum auf das Monomer übergegangen und

um zwei Kohlenstoffeinheiten verlängert worden. Sie befindet sich nun an der Stelle, an welcher sich das Monomer angelagert hatte; ihre ursprüngliche Koordinationsstelle am Metallzentrum ist dafür frei. Die Position für ein neu hinzukommendes Monomer wechselt also mit jedem Polymerisationsschritt.

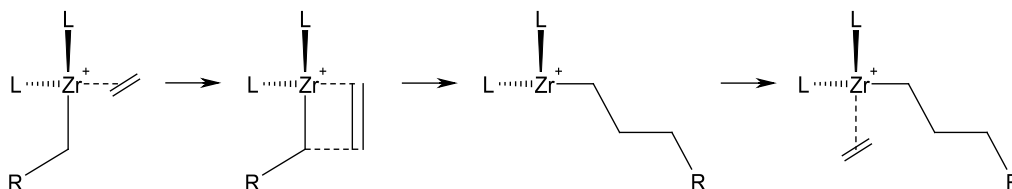


Abbildung 2.10: Kettenwachstumsmechanismus für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation nach Cossee [10].

Ein entlang der Doppelbindung nicht rotationssymmetrisches und senkrecht zu ihr nicht spiegelsymmetrisches Monomer wie zum Beispiel Propen kann auf vier verschiedene Arten an das aktive Zentrum koordinieren (Abbildung 2.11). Zum einen kann es zu sogenannten Kopf-Kopf- (zwei Methylgruppen sind direkt benachbart) beziehungsweise Kopf-Schwanz-Verknüpfungen (ein tertiärer Kohlenstoff der Kette folgt auf einen sekundären) kommen, wobei erstere sehr selten sind. Polypropylene bestehen also nahezu ausschließlich aus einem steten Wechsel sekundärer und tertiärer Kohlenstoffatome. Zum anderen gibt es zwei Möglichkeiten der Ausrichtung der Methylgruppen; die Richtung ist beliebig, wenn nicht sterische Faktoren eine bestimmte Koordination bevorzugen.

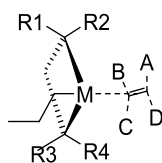


Abbildung 2.11: Koordinationsmöglichkeiten für ein Propenmolekül an das aktive Metallocenzentrum. Die tatsächliche Position (A, B, C, D) der Methylgruppe wird durch die Liganden bestimmt.

Wenn durch die Struktur des Metallocenes keine Ausrichtung der Methylgruppe gegenüber einer anderen bevorzugt wird, wenn also der sterische Anspruch wie bei einem C_{2v} -symmetrischen Metallocen überall gleich ist, wird nicht zwischen einer nach oben oder nach unten gerichteten Methylgruppe unterschieden – es entsteht ein ataktisches Produkt.

Die Indenylliganden des in Abbildung 2.12 dargestellten C_2 -symmetrischen Metallocenes beeinflussen die Koordination eines Propenmoleküles derart, daß die Methylgruppe nicht in den vom Benzolring beanspruchten Raum zeigt; bei der ersten Insertion ist dies nach unten. Beim folgenden Polymerisationsschritt zeigt die Polymerkette zur anderen Seite, der freie Raum befindet sich nun oben, weswegen das Monomer mit der Methylgruppe nach oben koordiniert. Durch diese bei jedem Polymerisationsschritt wechselnden Vorzugsrichtungen ergibt sich bei gleichzeitigem Positionswechsel ein isotaktisches Polymer mit zur gleichen Seite ausgerichteten Methylgruppen [50].

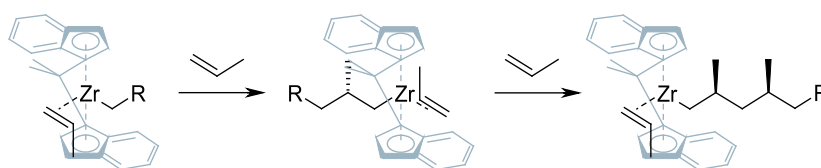


Abbildung 2.12: Entstehung von isotaktischem Polypropen.

C_s -symmetrische Metallocene, wie das in Abbildung 2.13 dargestellte System [51], haben für die beiden Koordinationsstellen die gleiche Vorzugsrichtung der Monomerkoordination. Die Koordination erfolgt aus beiden Richtungen bevorzugt mit der Methylgruppe in den freien Raum nach unten, was durch die gleichzeitige ‚Drehung‘ der wachsenden Polymerkette zu einer Ausrichtung der Methylgruppen zu unterschiedlichen Seiten, also zu einem syndiotaktischen Polypropen führt [52, 53, 54].

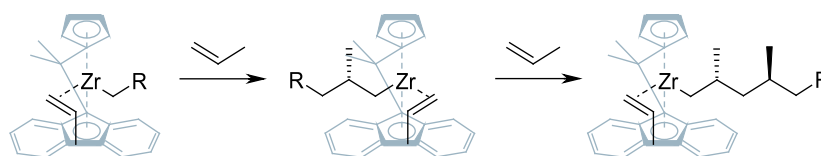


Abbildung 2.13: Entstehung von syndiotaktischem Polypropen.

Führt man am Cyclopentadienylliganden eine Methylgruppe ein [55], ist die Koordination auf der linken Seite (in Abbildung 2.14) für eine nach unten wie nach oben zeigende Methylgruppe gleichermaßen gehindert; es kommt nicht zur Bevorzugung einer Richtung. Im nächsten Polymerisationsschritt, bei dem die Koordination auf der anderen Seite erfolgt, wirkt die sterische Hinderung der Methylgruppe, welche die Koordinationsrichtung des Monomeres vorgibt. Es entsteht also ein hemiisotaktisches Polypropen mit alternierend statistischer und determinierter Ausrichtung der Methylgruppen [56]. Eine weitere Vergrößerung des Substituenten am Cyclopentadienylring zu einer tert.-Butylgruppe führt zur Bildung von isotaktischem Material.

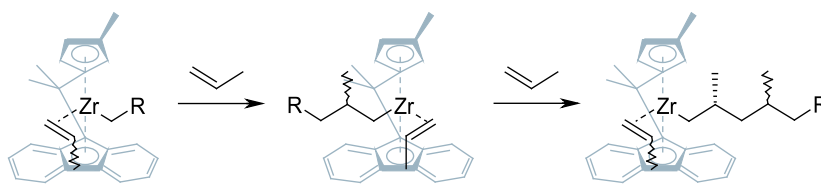


Abbildung 2.14: Entstehung von hemiisotaktischem Polypropen.

Waymouth stellte 1995 ein nicht verbrücktes Metallocen vor, bei dem jedoch die Rotation der sterisch anspruchsvollen Liganden gehemmt ist (Abbildung 2.15) [57, 58, 59]. Die C_2 -symmetrische Form erzeugt isotaktisches Polypropen, die meso-Form ataktisches. Durch den Wechsel zwischen beiden Formen entstehen Polypropene mit isotaktischen und ataktischen Blöcken. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur führt zu einer leichteren Überwindung der Rotationsbarriere und somit einem schnelleren Wechsel der beiden Blöcke. Derartige Blockpolymere haben interessante Materialeigenschaften, da sie aus kristallinem, isotaktischen Material sowie ataktischen, nicht kristallisierenden Bereichen bestehen. Letztere verleihen ihm eine gewisse, vom amorphen, ataktischen Anteil abhängende Elastizität. Da diese Blöcke gemeinsam in derselben Polymerkette auftreten, können sie sich nicht entmischen.

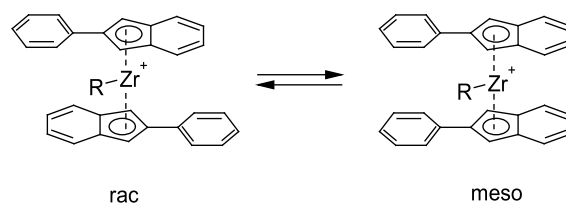


Abbildung 2.15: Wechsel zwischen isotaktischen und ataktischen Blöcken durch wechselnde Metallocensymmetrien.

Mit den oben beschriebenen Metallocenen lassen sich also aus ein und demselben Monomer Polymere mit höchst unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Die Eigenschaften der Produkte unterscheiden sich drastisch auf Grund der unterschiedlichen Fähigkeit zur Kristallisation. Je regelmäßiger eine Polymerkette aufgebaut ist, desto weniger Defekte haben die Kristallite und desto größer sind sie. Somit hat syndiotaktisches Polypropen einen sehr hohen Schmelzpunkt von über 160°C , während ataktisches nur eine wachsartige Konsistenz zeigt. Auch der Einbau von Comonomeren lässt sich durch die Wahl geeigneter Metallocene beeinflussen. Damit hat diese Katalysatorklasse entscheidende Vorteile gegenüber den Ziegler-Systemen. Durch die Gleichheit der aktiven Zentren (Stichwort: *single site*-Katalysator)

ergeben sich eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung sowie ein gleichmäßiger Comonomereinbau und dadurch verbesserte Materialeigenschaften gegenüber Ziegler-Produkten. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch nicht-metallocenartige Komplexe, wie zum Beispiel Iminverbindungen später Übergangsmetalle wie Eisen, Cobalt, Nickel oder Platinmetallen [60, 61, 62].

2.3 Moderne industrielle Polyolefinproduktion

Betrachtet man die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorteile der Metallocene, könnte man meinen, sie seien die Hauptstütze der industriellen Produktion aller Arten von Polyolefinen. Doch dem ist bei weitem nicht so, denn Metallocene haben durch ihre Löslichkeit gegenüber Ziegler-Systemen einen entscheidenden Nachteil. Dies mag zuerst verwunderlich klingen, versucht der Chemiker doch im Allgemeinen, Verbindungen durch verschiedene Substituenten löslich zu machen, um eine bessere Reaktivität zu erreichen.

Der Grund liegt in der Art des Polymerproduktes sowie in den Anforderungen industrieller Produktion. Theoretisch produziert jedes Metallocen in Lösung eine wachsende, jedoch unlösliche Polymerkette. Mit fortschreitender Polymerisation erhält man eine zunehmend dicker werdende Suspension, deren feste Bestandteile sich an Gefäßwänden anlagern können. Dieses sogenannte ‚*reactor fouling*‘ kann bei größeren Anlagen schnell zum Totalausfall führen. Industriell gibt es nur ein Verfahren, welches dem durch Polymerisationstemperaturen oberhalb des Produktschmelzpunktes begegnet; allerdings kommen hier keine Metallocene im klassischen Sinne zum Einsatz, sondern sogenannte ‚*constrained geometry*‘-Katalysatoren [63, 64, 65] (Abbildung 2.16), die eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit haben. Es bleibt jedoch noch das Problem der großen Lösungsmittelmengen, die für eine Polymerisation in Lösung notwendig sind. Außerdem fällt das Produkt als feiner Staub an, der neben der schlechten Handhabbarkeit auch eine sehr geringe Schüttdichte aufweist, was ein hohes Lagervolumen zur Folge hat.

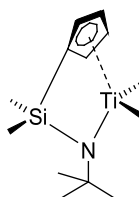


Abbildung 2.16: Beispiel für einen ‚*constrained geometry*‘-Katalysator.

Abbildung 2.17 zeigt die Aufteilung des Polyolefinmarktes von 1998 auf die unterschiedlichen Polyolefintypen². Polypropen (PP), HDPE und LDPE

²Nach Phillip Townsend Associates, Inc.

beanspruchen jeweils etwa ein Viertel des Marktes. Das qualitativ schlechtere, aber billigere LDPE wird besonders für Anwendungen eingesetzt, bei denen es nicht auf mechanische Stabilität ankommt. Außerdem läßt es sich leichter verarbeiten als HDPE. Auch die LLDPEs lassen sich leichter verarbeiten als lineares PE, allerdings ist ihre Produktion durch das Beimengen von Comonomeren aufwendiger.

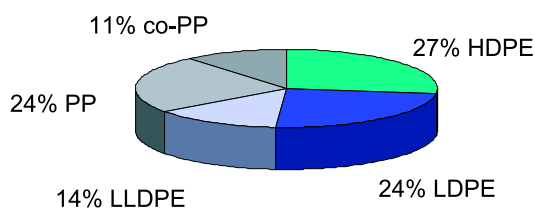


Abbildung 2.17: Anteile an der Gesamtpolyolefinproduktion (72 Millionen Tonnen) 1998 (Quelle: Phillip Townsend Associates, Inc.).

Bei allen Produkten spielen Ziegler-Katalysatoren die wichtigste Rolle. Sie lassen sich in Suspension wie auch lösungsmittelfrei in Gasphasenreaktoren einsetzen. Die Produkte fallen als rieselfähiges Granulat mit relativ hoher Schüttdichte an. Das gefürchtete *reactor fouling* kann bei diesen heterogenen Systemen nicht auftreten. Die Gründe dafür liegen in der Struktur der Katalysatorpartikel sowie dem Partikelwachstumsmechanismus. Die polymerisationsaktiven Titanverbindungen befinden sich an der Oberfläche eines porösen Magnesiumchloridträgers. Das im Laufe der Polymerisation an ihnen entstehende Polyolefin erzeugt einen zunehmenden mechanischen Druck, welcher schließlich zum Fragmentieren des Trägers führt. Das Polyolefin hält die Fragmente jedoch zusammen und verhindert ein völliges Zerfallen. Dieses Modell wurde von Yermakov 1970 vorgestellt [66] und ist als sogenanntes ‚*multi grain model*‘ für Ziegler-Systeme heute allgemein akzeptiert (Abbildung 2.18). Es ist auch auf andere Katalysatoren übertragbar, bei denen auf Grund einer hohen Trägerporosität die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers schneller als dessen Verbrauch bei der Polymerisation ist. So entsteht aus einem etwa $50\ \mu\text{m}$ großen Katalysatorpartikel genau ein Produktpartikel einer Größe von etwa 1 mm, abhängig von der Produktivität

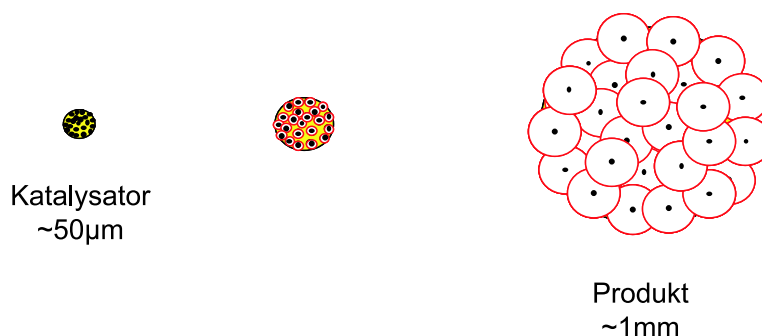


Abbildung 2.18: ‚Multi grain model‘ für das Partikelwachstum auf sehr porösen Trägern.

des Katalysators. Diese gibt an, wieviel Gramm Polyolefin sich bei gegebenen Polymerisationsbedingungen pro Gramm Katalysator herstellen lassen. Für typische Industrieprozesse liegen diese Werte zwischen 10000 und 30000 Gramm Polyethen pro Gramm Katalysator.

Das Produkt wird von den anorganischen Substanzen (hauptsächlich Magnesiumchlorid) nicht abgetrennt. Bei den oben angegebenen Produktivitäten ergibt sich ein Katalysatorgehalt von 33 bis 100 ppm – für die allermeisten Anwendungen vernachlässigbar klein. Die Magnesiumchloridpartikel sind hierbei so klein, daß sie keinerlei Streuzentren für sichtbares Licht bilden und somit auch die Transparenz des Materiales nicht negativ beeinflussen.

2.4 Trägerung von Metallocenen

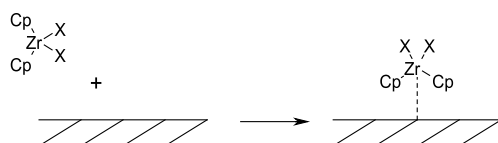
Um diese prozeßtechnischen Vorteile der Ziegler-Natta-Katalysatoren auf die chemisch überlegenen Metallocensysteme zu übertragen, sind große Anstrengungen unternommen worden, die löslichen Komplexe zu immobilisieren. An den Träger werden hierbei hohe Anforderungen gestellt. Zum einen muß er die Metallocene ausreichend stark binden. Ist dies nicht der Fall, kommt es während der Polymerisation zur Ablösung, dem sogenannten ‚leaching‘. Die dann in Lösung befindlichen Metallocene polymerisieren homogen, was wie oben beschrieben zu staubartigen Produkten bis hin zum *reactor fouling* führen kann. Zum anderen darf die Affinität des Trägers zum Metallocen auch nicht so groß sein, daß er Liganden verdrängt und somit das Metallocen chemisch verändert [11].

Ein anderer wichtiger Punkt ist die Fragmentierbarkeit des Trägers. Zeolithe verfügen beispielsweise über viele Hohlräume und können die Metallocene sehr gut aufnehmen [67, 68], besitzen jedoch ein starres Trägergerüst, dessen Fragmentierbarkeit sehr eingeschränkt ist. Während der Polymerisa-

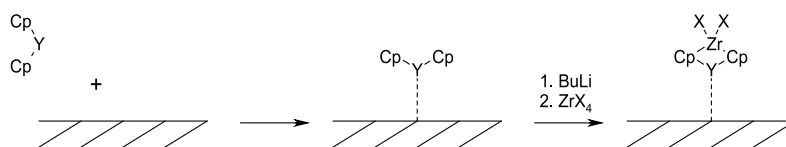
tion können bei derartigen Systemen die inneren Zentren ihre Aktivität nur unvollständig oder gar nicht entfalten, was zu einer niedrigen Gesamtproduktivität führt. Außerdem verbleiben im Produkt relativ große Trägerpartikel, die sich negativ auf die Materialeigenschaften, vor allem die Folientransparenz auswirken [7, 69].

Im Wesentlichen gibt es drei verschiedene Methoden der Trägerung [11]: Ist der Träger in der Lage, die Metallocene von sich aus zu binden (zum

Direkte Anbindung an den Träger



Synthese auf dem Träger



Anbindung über Methylaluminoxan

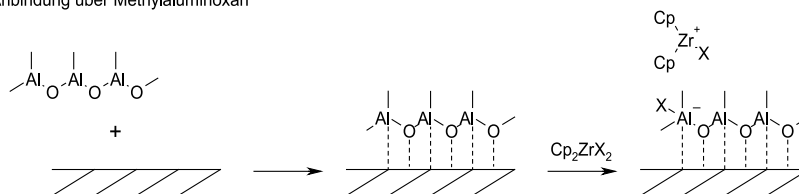


Abbildung 2.19: Wichtigste Methoden der Metallocenträgerung [11].

Beispiel durch Physisorption), können diese so immobilisiert werden. Die Aktivierung erfolgt dann in einem weiteren Schritt. Bei dieser Methode kann eine Vorbehandlung des Trägers notwendig sein. Ebenso ist es denkbar, die Liganden am Träger zu fixieren und darauf das Metallocen aufzubauen [70, 71, 72]. Auch hier ist eine anschließende Aktivierung notwendig. Die gebräuchlichste Methode ist die Reaktion von MAO mit einem Träger, wobei das MAO an diesen gebunden wird. Die anschließende Reaktion mit einem Metallocen erzeugt dann den Katalysator. Verbesserungen bei der Aktivierung können durch vorzeitige Reaktion des Metallocens mit MAO in Lösung erfolgen. Hierbei erreicht man eine maximale Anzahl aktiver Zentren. Eine ganze Reihe von Trägermaterialien anorganischer wie auch organischer Natur wurde bereits untersucht, auch das bei Ziegler-Systemen eingesetzte Magnesiumchlorid [73]. Dabei hat sich Silica bisher als am geeignetsten erwiesen. Es kann so hergestellt werden, daß ein *leaching* minimiert wird und es während der Polymerisation gut fragmentiert. Die Silicaoberfläche enthält

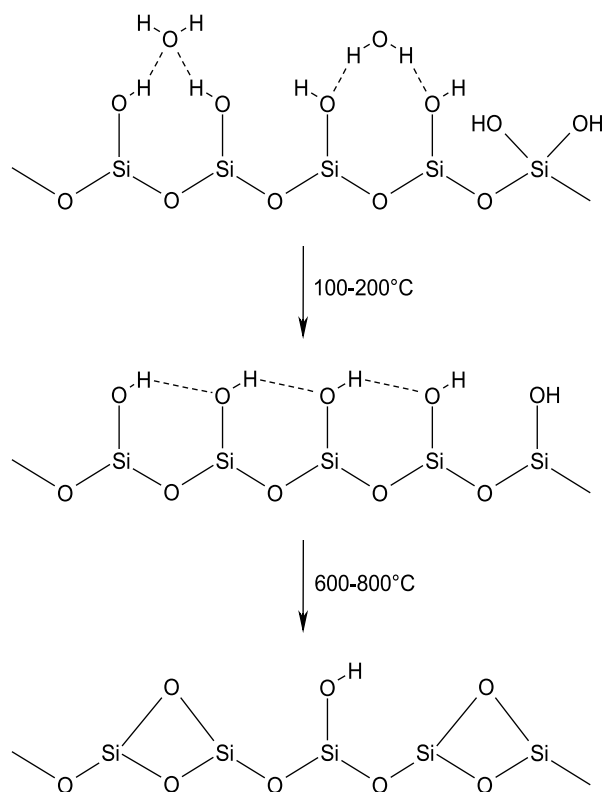


Abbildung 2.20: Deaktivierungsprozeß bei Silicaträgern [12].

gewöhnlich eine ganze Reihe acider Hydroxyfunktionen, welche mit einem Metallocen reagieren können. Um dies zu verhindern, wird sie durch Erhitzen und Reaktion mit Aluminiumalkylen (MAO, TMA) ‚deaktiviert‘. Durch das Erhitzen wird, wie in Abbildung 2.20 dargestellt, Wasser abgespalten. Verbliebene Hydroxyfunktionen reagieren danach mit den Aluminiumverbindungen. Nach dieser Behandlung reicht die Nucleophilie des Trägers noch aus, um den aktiven MAO-Metallocen-Komplex fest genug zu binden und ein *leaching* zu vermeiden; allerdings ist keine chemische Reaktion mit dem Metallocen mehr möglich.

Die Polymerisationskinetik silicageträgerter Katalysatorsysteme wie auch ihr Fragmentierungsverhalten wurden von Fink eingehend untersucht [74, 75]. Er fand für diesen Katalysortyp bei konstanter Monomerkonzentration ein vom *multi grain*-Modell abweichendes Verhalten: Das Polymer bildet in einer ersten Phase hoher Katalysatoraktivität eine Hülle um das Katalysatorkorn, was zu einem Abfall der Aktivität führt. Das Monomer muß nun durch die Polymerhülle hindurchdiffundieren, um die aktiven Zentren zu erreichen. Nach einiger Zeit platzt diese Hülle durch den mechanischen Druck des darunter gebildete Polymers auf und erlaubt einen besseren Zu-

gang des Monomeres zum Metallocen. Dadurch steigt die Aktivität wieder an. Das Katalysatorkorn fragmentiert dabei von außen nach innen, wobei immer neue Aktivitätszentren freigesetzt werden, und die Polymerisationsgeschwindigkeit bleibt verhältnismäßig konstant.

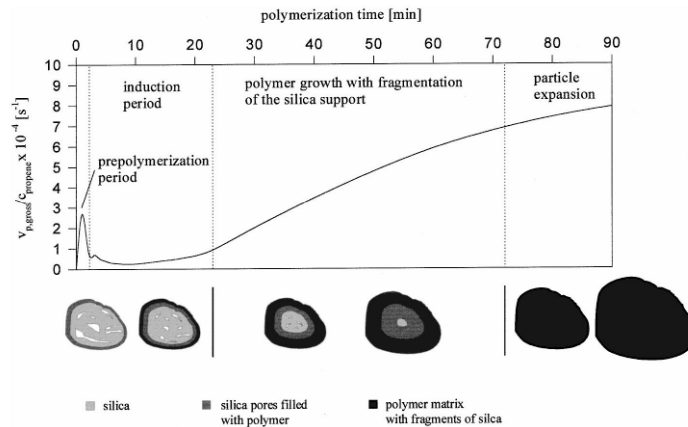


Abbildung 2.21: Partikelwachstum nach dem *particle-growth-model* für silica-geträgte Metallocene [12].

Dieses Modell konnte durch kinetische Untersuchungen wie auch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen belegt werden (Abbildung 2.22) [12]. Die TEM-Aufnahmen von Katalysatorpartikeln nach un-

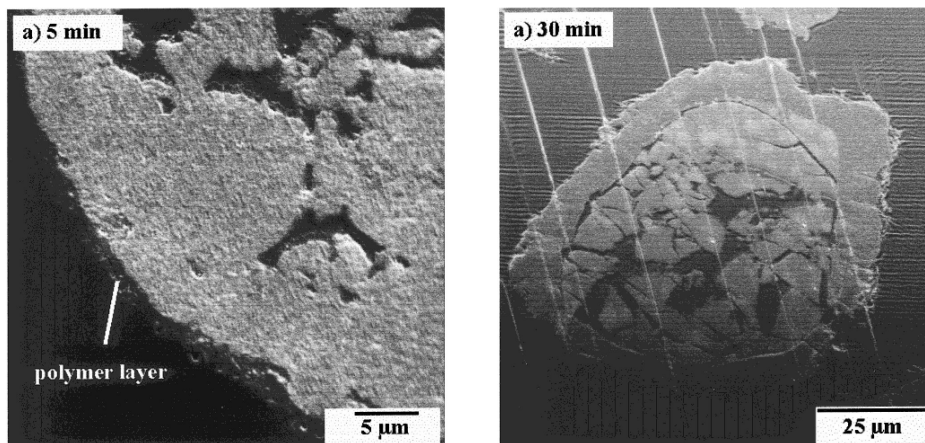


Abbildung 2.22: TEM-Aufnahmen von Katalysatorpartikeln nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten [12].

terschiedlicher Polymerisationszeit zeigen deutlich eine von außen nach innen verlaufende Fragmentierung. Der Unterschied zu den Ziegler-Systemen

ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Trägereigenschaften zurückzuführen. Ein sehr poröses Magnesiumchlorid begünstigt zusammen mit einer hohen Fragmentierbarkeit das Erreichen auch der innenliegenden aktiven Zentren.

Mit Sicherheit ist dieses Polymerisationsverhalten mit einer sukzessiven Freisetzung der aktiven Zentren ein Grund für die niedrigeren Produktivitäten silicageträgerter Metallocene. Sie liegen typischerweise bei etwa 5000 Gramm Polyolefin pro Gramm Katalysator und Stunde und damit nahezu um eine Größenordnung unter denen der aktivsten Ziegler-Katalysatoren. Damit steigt auch der Anteil anorganischen Trägermaterials auf nahezu 1000 ppm. In diesem Bereich können vor allem unvollständig fragmentierte Silicateilchen sehr wohl negativen Einfluß auf die Produktqualität haben. Besonders deutlich wird dies bei der Produktion transparenter Folien. Abbildung 2.23 zeigt ein solches Produkt, bei dem neben größeren Silicafragmenten auch Inhomogenitäten durch Gelbildung zu sehen sind.

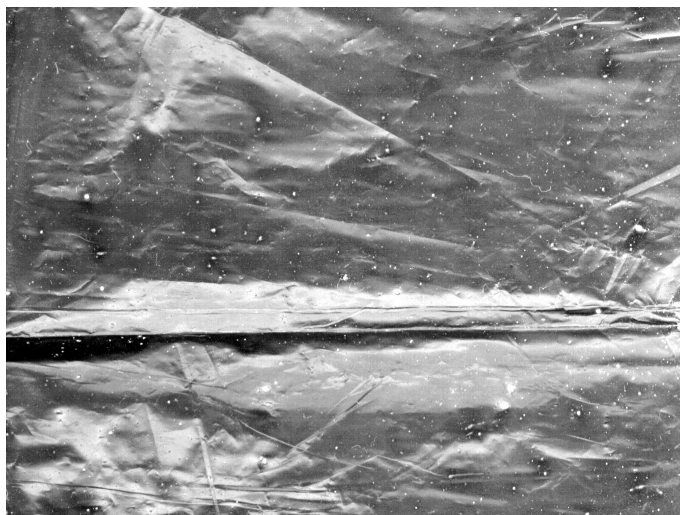


Abbildung 2.23: Inhomogenitäten (helle Flecken) in einer PE-Folie. Ursache hierfür kann eine unvollständige Trägerfragmentierung während der Polymerisation sein.

Alternative, nicht auf Silicamaterialien basierende Träger sind zum Beispiel das aus den Ziegler-Prozessen bekannte Magnesiumchlorid [76] oder Aluminiumverbindungen. In einem kürzlich erschienenen Artikel beschreibt Kaminsky die Trägerung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ auf mesoporösem Aluminiumsilicat MCM-41 und berichtet von einer höheren Syndiospezifität als bei homogenen oder vergleichbaren silicageträgerten Systemen mit diesem Metallocen [77]. Die erreichten Aktivitäten lagen zwischen 4 und 26 (kg PP)/(mol Zr h c(Propen)).

Kapitel 3

”Somehow it seems to fill my head with ideas—only I don’t exactly know what they are!”

OSCAR WILDE, *The Picture of Dorian Gray*

Zielsetzung der Arbeit

Für die Immobilisierung von Metallocenen werden heutzutage fast ausschließlich anorganische Materialien und bei diesen hauptsächlich verschiedene Arten von Silica verwendet. Von organischen Materialien kann man demgegenüber eine Reihe von Vorteilen erwarten. So sollten sie eine bessere ‚Verträglichkeit‘ mit dem Produkt aufweisen und weniger als ‚Fremdkörper‘ wirken. Ein homogen im Polyolefin eingebettetes organisches Trägermaterial könnte bei der Produktion von Folien eine höhere Transparenz zur Folge haben als anorganische Partikel. Weiterhin läßt die breite Palette organischer Materialien eine variable Funktionalisierung zu, so daß Trägermodifikationen im Hinblick auf die im vorangegangenen Kapitel genannten Anforderungen leichter möglich sein sollten. Besonders wichtig ist eine möglichst universelle Verwendbarkeit. Da man zum Erreichen unterschiedlicher Materialeigenschaften mit verschiedenen Metallocenen arbeiten muß, sollten hierbei keine Einschränkungen durch den Träger gemacht werden. Von einer Metallocen-synthese am Träger ist daher abzusehen, vielmehr soll die Anbindung in Analogie zum Silica nichtkovalent erfolgen.

Besonders wichtig ist eine gute Produktmorphologie. Für industrielle Anwendungen sind Produkte in Form eines rieselfähigen Granulates mit Schüttdichten ab 350 g/l erwünscht. Dazu müssen die Trägerpolymere vernetzt sein, um eine homogenartige Polymerisation mit der damit verbundenen Staubbildung zu vermeiden. Um jedoch eine möglichst homogene Verteilung des Trägermaterials im Produkt zu erreichen, ist eine gute Trägerfragmentierbarkeit erforderlich.

Im Rahmen dieser Arbeit soll also ein Trägersystem gefunden werden,

- welches einfach und unkompliziert auch in größeren Mengen herstellbar ist. Dies kann durch leicht zugängliche Ausgangsmaterialien und wenige Syntheseschritte, die mit hohen Umsätzen ablaufen, erreicht werden. Die Arbeit soll sich daher auf die Funktionalisierung von Polystyrolen konzentrieren.

- Welches universell einsetzbar ist. Die Metallocensynthese soll also nicht am Träger erfolgen. Vielmehr wird eine getrennte Synthese von Träger und Metalloce angestrebt. Der Träger soll hierzu mit Gruppen funktionalisiert werden, die eine nachträgliche Anbindung beliebiger Metalloce ermöglichen.
- Welches eine gute Fragmentierbarkeit besitzt. Dies kann durch ein reversibles Polymernetzwerk als Träger erreicht werden. Die Fragmentierbarkeit wirkt sich positiv auf die Produktivität des Katalysatorsystems sowie die Materialeigenschaften seines Produktes aus. Eine Vernetzung über Cyclopentadienylgruppen mittels der wohlbekannten Diels-Alder-Reaktion erscheint dafür sehr gut geeignet, da hierbei keine Heteroatome beteiligt sind, die mit den Metalloce reagieren könnten.
- Welches bei der Olefinpolymerisation rieselfähige Produkte mit hoher Schüttdichte bildet. Hierauf üben ein ganze Reihe von Parametern, zu der neben der Trägerbeschaffenheit die Beladung des Trägers mit Metalloce, die Art und Menge der Aktivierung und nicht zuletzt auch die Polymerisationsbedingungen gehören, einen Einfluß aus.
- Welches gute Katalysatorproduktivitäten ermöglicht. Diese Forderung ist direkt mit der Fragmentierbarkeit verknüpft, allerdings spielen auch die Wahl des Metalloce sowie weitere Polymerisationsparameter eine entscheidende Rolle.

Kapitel 4

Polystyrole als Metalloenträger

Dieses Kapitel befaßt sich nach einer kurzen Übersicht wichtiger literaturbekannter Systeme mit der Synthese eines auf löslichem Polystyrol basierenden, reversibel vernetzten Trägers, der Metallocene mit Hilfe nucleophiler Gruppen nichtkovalent immobilisiert. Um zu überprüfen, ob dieses System den Anforderungen aus Kapitel 3 gerecht wird, wurden Polymerisationsversuche durchgeführt, die im hinteren Teil des Kapitels beschrieben werden.

Grundgedanke der Idee zur Metalloenträgerung auf Polymeren ist eine Verbesserung der Produkteigenschaften. Bei einem organischen Träger kann man eine bessere ‚Verträglichkeit‘ zwischen Träger und Produkt erwarten. Polymere bieten ein wesentlich breiteres Spektrum an Funktionalisierungs- und Variationsmöglichkeiten als anorganische Materialien, bei denen bisher hauptsächlich Silica zur Metalloenträgerung verwendet wird. Dadurch bestehen mehr Möglichkeiten, den auf Seite 20 gestellten Anforderungen an einen Metalloenträger (Fragmentierung, Affinität zum MAO-Metalloccen-Komplex und so weiter) gerecht zu werden. So lassen sich thermisch reversible Polymernetzwerke einsetzen, die die Fragmentierung während der Polymerisation erleichtern und somit für eine homogene Trägerverteilung im Produkt sorgen [17]. Durch die Funktionalisierung des Trägers kann er den Bedürfnissen einer guten Metalloccenanbindung angepaßt werden. So bilden nucleophile Gruppen Anknüpfungspunkte für eine nichtkovalente Bindung zwischen ihm und einem MAO-Metalloccen-Komplex [78]. Dieses Konzept wird später noch genauer verdeutlicht werden.

Die Idee der Trägerung auf Polymere ist nicht neu. Die Literatur kennt eine ganze Reihe derartiger Ansätze, bei denen meist divinylbenzolvernetztes Polystyrol zum Einsatz kommt, welches verhältnismäßig einfach herzustellen und zu funktionalisieren ist. Daneben gibt es jedoch auch Ansätze zur Trägerung auf Polyethen [79, 80, 81], divinylbenzolvernetztem Acrylnitril

[82], Poly(methylsiloxan) [83] und anderen¹. Sogar Metallocene mit polymerisationsfähigen Substituenten sind bekannt (Abbildung 4.1) [84, 13, 85]. Sie führen zu einer Selbstimmobilisierung der Metallocene während der Polymerisation.

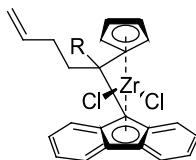


Abbildung 4.1: Die Olefinfunktion in der Brücke führt zu einer Selbstimmobilisierung der Metallocene während der Polymerisation [13].

Wie bereits bei den Silicaträgern angesprochen, ist es notwendig, dem Katalysatorpartikel eine gewisse Größe und einen gewissen Zusammenhalt zu verleihen. Eine Trägerung auf sehr kleinen Partikeln hat nach dem Wachstumsmechanismus die Bildung ebenfalls sehr kleiner, staubartiger Produktpartikel zur Folge, wobei der Unterschied zu einer homogenen Polymerisation zunehmend schwindet, je kleiner das Trägerpartikel ist. Verwendete man anstelle eines Polymernetzwerkes lineares, unvernetztes Polystyrol als Träger, verlief die Polymerisation eher homogen und die Produkte wären entsprechend locker und staubartig. Daher wird im allgemeinen ein durch Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol hergestelltes Polymernetzwerk verwendet, und die daraus resultierenden unlöslichen Teilchen werden in Reaktionen an der Festphase funktionalisiert. Beispiele für derartige Systeme sind in Abbildung 4.2 wiedergegeben. Die oberen beiden basieren auf der Synthese eines Liganden am Träger und anschließender Umsetzung mit Zirconiumtetrachlorid. Die Reaktionen müssen spezifisch verlaufen, da es nicht möglich ist, am Träger gebildete Nebenprodukte abzutrennen. Beim dritten System wird der Ligand als Monomer erzeugt und dann in den Träger einpolymerisiert. Die Vernetzung erfolgt hier bei der Komplexbildung durch das Zirconium. Neben Zirconocenen mit beiden Liganden an der selben Styryleinheit können auch alle Kombinationen von Liganden unterschiedlicher Ketten entstehen. Dies führt auf der einen Seite zu einer Trägervernetzung und auf der anderen zu unterschiedlichen aktiven Zentren am Polymer.

Ein wichtiger Nachteil derartiger Polymernetzwerke als Metallocenträger wurde bisher nur bei den anorganischen Materialien erwähnt: Sie bestehen aus einem kovalenten, irreversiblen Netzwerk, welches eine Trägerfragmentierung nachhaltig hemmt. Wie in vorangegangenen Kapitel bereits ausgeführt, ist jedoch ein Zerfallen des Trägers notwendig, um die volle Aktivität

¹Ein Übersichtsartikel zu Polymerträgern für Polymerisationskatalysatoren ist zur Zeit im Arbeit.

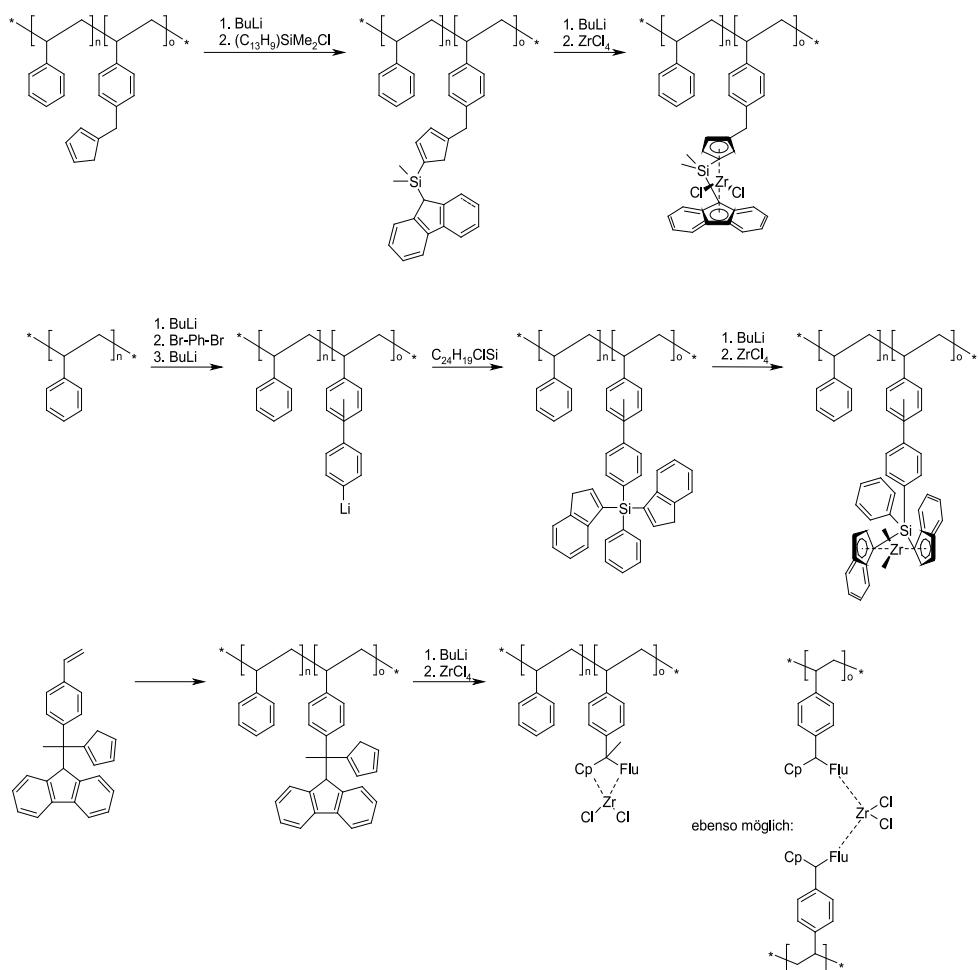


Abbildung 4.2: Beispiele für polymergetragene Metallocenkatalysatoren von Arai [14], Hong [15] und Kitagawa [16].

auch der innenliegenden Metallocene zu erreichen. Dies ist bei divinylbenzolvernetzten Systemen nicht der Fall, und mit steigendem Vernetzungsgrad (also steigendem Divinylbenzolanteil) ist eine sinkende Gesamtaktivität zu erwarten. So liegen die Aktivitäten der drei hier vorgestellten Systeme mit Werten zwischen 20 und 400 (kg Polymer)/(mol Zr bar h) sehr niedrig. Vergleiche mit anderen Systemen sind jedoch schwierig, da neben dem Träger auch die Polymerisationsbedingungen einen großen Einfluß auf die Produktivität haben. Später wird noch in direkten Vergleichen unter identischen Bedingungen der Einfluß der Trägerfragmentierbarkeit verdeutlicht werden.

4.1 Konzeptvorstellung

Wie bereits beschrieben, sollen die beiden Hauptmerkmale der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Träger zum einen ein reversibles Polymernetzwerk sein, welches sowohl als Grundgerüst für die Bildung eines Polyolefinpartikels wirken, als auch die Trägerfragmentierung ermöglichen kann. Zum anderen soll die Metallocenanbindung nichtkovalent erfolgen, um den Einsatz möglichst vieler Metallocene zu ermöglichen.

4.1.1 Reversible Vernetzung

Die wohlbekannt Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Cyclopentadieneinheiten ist thermisch reversibel und kommt ohne Heteroatome aus, welche mit den Metallocenen reagieren könnten. Cyclopentadienylfunktionalisiertes Polystyrol, hergestellt durch Substitution benzylicher Chloride eines entsprechenden Copolymers, wurde bereits erfolgreich als reversibel vernetzbarer Metallocenträger eingesetzt [17]. Der funktionalisierte Träger wurde teilweise mit CpZrCl_3 umgesetzt (Abbildung 4.3). Dadurch erhielt man ein

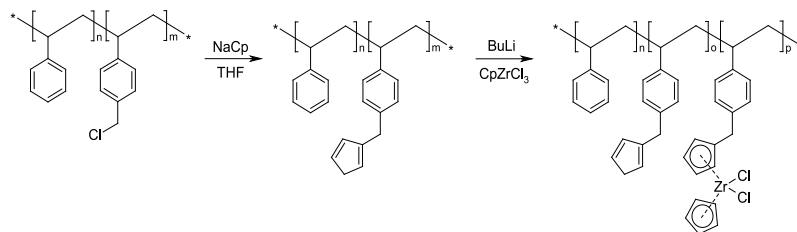


Abbildung 4.3: Metallocensynthese an einem reversibel vernetzbaren Träger [17].

kovalent an den Träger gebundenes Metallocen. Über die verbliebenen Cyclopentadienylgruppen konnte eine Vernetzung der Polymerketten stattfinden (Abbildung 4.4). Bei der Ethenpolymerisation in Hexan bei 40 bar und 70° C wurden mit Werten von über 2000 (kg PE)/(mol Zr bar h) sehr hohe Aktivitäten erreicht [17], wobei kein *reactor fouling* beobachtet werden konnte. Die Produkte fielen als lockere Teilchen von etwa 1 mm Größe mit einem sehr geringen Staubanteil an. Gegenüber den zuvor gezeigten Literaturbeispielen ermöglichte dieses System die Trägerfragmentierung während der Polymerisation. Auch wenn diese nicht explizit nachgewiesen werden konnte, so waren doch die gefundenen Katalysatoraktivitäten deutlich höher als bei den bekannten divinylbenzolvernetzten Systemen [86].

Durch die Metallocensynthese am Träger war dieses System hauptsächlich auf Dicyclopentadienyl-zirconiumdichlorid und ähnliche Komplexe beschränkt. Beispielsweise gelang es nicht, verbrückte Systeme, wie sie für die Taktizitätskontrolle bei der Propenpolymerisation verwendet werden, zu im-

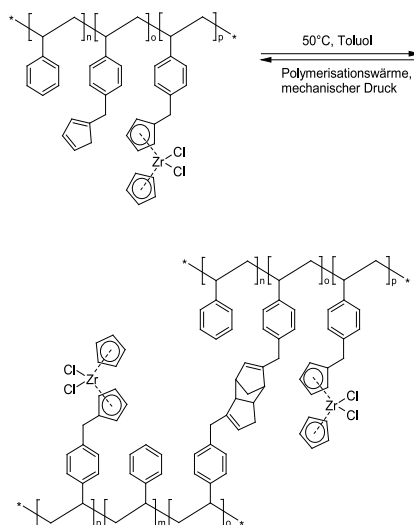


Abbildung 4.4: Reversible Vernetzung mit Cyclopentadienylgruppen.

pletmetieren. Daher sollen die Trägersysteme in dieser Arbeit eine separate Metallocensynthese mit anschließender Immobilisierung erlauben.

4.1.2 Nichtkovalente Metallocenanbindung

Allen oben genannten Methoden gemeinsam ist die Metallocensynthese am Polymerträger. Daraus ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, wenn man kompliziertere Systeme als Dicyclopentadienyl-zirconiumdichlorid verwendet. Die bei der polymeranalogen Synthese entstehenden Nebenprodukte können nicht abgetrennt werden, da sie kovalent an den Träger gebunden sind. So ist es durchaus möglich, daß sich unterschiedliche aktive Spezies bilden, also ein *multi site*-System entsteht. Besonders deutlich wird das am unteren Beispiel in Abbildung 4.2. Ein *multi site*-System führt bei der Polymerisation von Ethen zu einer breiteren Molekulargewichtsverteilung, polymerisiert man hingegen Propen, sind die Auswirkungen bedeutender. Denn die Synthese eines verbrückten chiralen Systemes bildet neben einem racemischen Gemisch beider Enantiomeren immer auch einen gewissen Anteil der meso-Form. Da diese ataktisches Polypropen erzeugt, ist ein solches Katalysatorsystem für eine stereospezifische Polymerisation nicht geeignet. Zudem besitzt ataktisches Polypropen eine sehr begrenzte Mischbarkeit mit iso- oder syndiotaktischem Polymer. Ab einem bestimmten ataktischen Anteil käme es also spätestens bei der Verarbeitung zur Entmischung und Ausbildung von Domänen.

Weiterhin verhindert die relativ aufwendige Synthese verbrückter Metallocene am Polymer die Produktion und den Einsatz im größeren Maßstab.

Deswegen sind solche –akademisch unbestritten interessanten– Katalysatoren für industrielle Anwendungen von geringem Wert.

Für den Einsatz polymerer Trägerkatalysatoren in technischen Prozessen muß ein separat hergestelltes und gereinigtes Metallocen auf einfache Art und Weise mit einem preiswerten, in großen Mengen herstellbaren Träger immobilisiert werden können. Dabei darf für unterschiedliche Metallocene nicht jeweils ein eigener Träger notwendig sein. Eine derartige Diversifizierung würde einen deutlichen Mehraufwand nach sich ziehen. Die Entscheidung für einen Trägertyp fiel daher in Analogie zu Silicaträgern auf ein nucleophil funktionalisiertes Polystyrol, welches ein aktiviertes Metallocen (MAO-Metallocen-Komplex) nichtkovalent bindet.

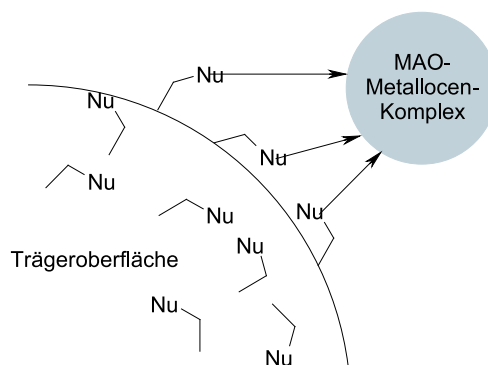


Abbildung 4.5: Konzept der nichtkovalenten Metallocenanbindung durch nucleophile Gruppen am Träger.

Anbindung mittels Methoxygruppen

Methoxygruppen eignen sich auf Grund ihrer Nucleophilie als ‚Anker‘ für die Anbindung eines MAO-Metallocen-Komplexes. Darüber hinaus sind sie weder acide, noch reagieren sie mit dem Metallocen selber. Eine Deaktivierung wie bei hydroxyhaltigen Silicaoberflächen ist daher nicht notwendig; der vernetzte Träger kann direkt mit dem aktivierten Metallocen behandelt werden. Zusammen mit den Cyclopentadienylfunktionen für die reversible Trägervernetzung sollen daher Methoxygruppen die Basis für die ersten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Träger bilden. In Verbindung mit der bewährten Diels-Alder-Vernetzung wurde das in Abbildung 4.6 dargestellte System bereits erfolgreich zur Polymerisation von Propen mit hoher Isospezifität eingesetzt [78].

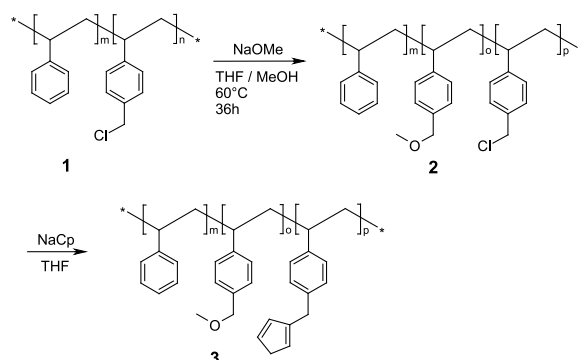


Abbildung 4.6: Synthese eines reversibel vernetzbaren Polymerträgers, bei dem die Metallocenanbindung über nucleophile Methoxygruppen erfolgt.

4.2 Trägersynthese

Die ursprüngliche Methode der partiellen Veretherung eines Styrol-Chlormethylstyrol-Copolymers (Abbildung 4.6) [78] erwies sich wegen der notwendigen Reaktionskontrolle als zu aufwendig, um einen definierten Cyclopentadienylgehalt einstellen zu können. Außerdem erfolgte eine Vernetzung des Trägers bereits bei Raumtemperatur, was für die Einführung des Cyclopentadienes und alle folgenden Schritte niedrige Temperaturen erforderte und somit längere Reaktionszeiten zur Folge hatte.

Das neue, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren besteht aus drei Schritten: Als erstes wird ein **Ausgangspolymer** in radikalischer Polymerisation als Copolymer aus Styrol, p-Chlormethylstyrol und p-Bromstyrol (im Folgenden sind immer die entsprechenden para-Verbindungen gemeint, auch wenn dies nicht explizit angegeben ist) hergestellt. Darauf folgt eine vollständige **Veretherung** der Chlormethylgruppen mit Natriummethanolat und schließlich die Einführung der **Cyclopentadienyleinheiten** über das Bromstyrol. Die Verwendung unterschiedlicher Ausgangsfunktionalitäten (Chlormethylstyrol für die Methoxygruppen und Bromstyrol für die Cyclopentadienyleinheiten) vereinfacht die Synthese, da die Chlormethylgruppen vollständig verethert werden können und im Vergleich zu der in Abbildung 4.6 dargestellten Methode keine aufwendige Reaktionskontrolle mehr notwendig ist [87]. Dadurch läßt sich der Gehalt der jeweiligen Gruppen bereits im ersten Schritt mit der Synthese des Ausgangspolymers genau einstellen. Da die Copolymerisationsparameter der Monomere ähnlich sind (Styrol / p-Bromstyrol: 0,7 / 1,05, Styrol / p-Chlormethylstyrol: 0.622 / 1,12²), er-

²Die Werte entstammen dem ‚Polymer Handbook‘, für welches sie aus unterschiedlichen Quellen zusammengetragen wurden. Quellenabhängig variieren sie leicht, liegen jedoch bei allen Angaben relativ nahe beieinander, was auf ungefähr gleiche Monomerreaktivitäten schließen läßt.

folgt der Einbau statistisch und in den durch das Monomerverhältnis vor der Reaktion eingestellten Anteilen.

Zur Synthese des Ausgangspolymeres wurden die entsprechenden Monomermengen mit dem gleichen Volumen Toluol sowie 0,5 Gew.-% Azobuttersäurenitril (AIBN) für zwei Tage auf 70° C erwärmt. Nach dem Ver-

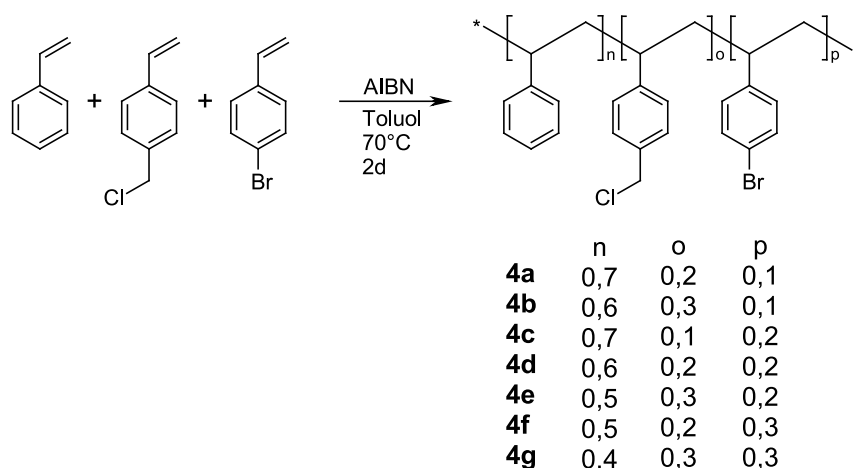


Abbildung 4.7: Synthese der Ausgangspolymere **4** für die Trägersynthesen durch radikalische Copolymerisation von Styrol, p-Chlormethylstyrol und p-Bromstyrol.

dünnen der Reaktionsmischung und Fällen aus Methanol erhielt man die Ausgangspolymere **4a-g** für die folgenden Synthesen in der gewünschten Zusammensetzung. Diese Zusammensetzung wurde NMR-spektroskopisch durch Messungen in Chloroform-d₁ bei 250 MHz überprüft. Das Protonensignal der Methylengruppe der Chlormethylstyroleinheiten liegt im ¹H-NMR-Spektrum als freies Singulett bei $\delta = 4,50$ ppm. Weiterhin finden sich im Aromatenbereich zwei Signale, die bei reinem Polystyrol ein Verhältnis von 3:2 haben (Abbildung 4.9 links). Das Signal bei $\delta = 7,05$ ppm (A) gehört zu den ortho- und para-ständigen Protonen, das bei $\delta = 6,45$ ppm (B) zu den in meta-Position. Es besteht eigentlich aus zwei Signalen, die sich nahezu vollständig überlagern, so daß eine Unterscheidung zwischen substituierten und unsubstituierten Einheiten damit allein nicht möglich ist. Allerdings fehlt bei den substituierten Comonomeren das Proton in para-Position; dementsprechend liegt bei ihnen ein Signalverhältnis von 2:2 vor. Zum linken Signal (A, ortho- und para-Protonen) trägt Styrol (S) also drei Protonen bei, Chlormethylstyrol (CMS) und Bromstyrol (BS) jeweils zwei. Zum rechten Signal (B, meta-Protonen) tragen alle Monomere zwei Protonen bei. Die Aroma-

tensignale setzen sich also folgendermaßen zusammen:

$$\frac{A}{B} = \frac{3S + 2(BS + CMS)}{2S + 2(BS + CMS)} \quad (4.1)$$

Nach Umstellung erhält man für das Verhältnis von Styrol zu den funktionalisierten Monomeren:

$$\begin{aligned} \frac{A}{B} &= \frac{\frac{3}{2}(BS + CMS)}{(BS + CMS)} \\ S(A - \frac{3}{2}B) &= (CMS + BS)(B - A) \\ \frac{S}{CMS + BS} &= \frac{A - \frac{3}{2}B}{B - A} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Vergleicht man das Aromatenintegral B mit dem Signal der zwei Methylenprotonen bei $\delta = 4,50$ ppm (M), erhält man nach

$$\begin{aligned} \frac{B}{M} &= \frac{S + BS + CMS}{CMS} \\ \frac{S + BS}{CMS} &= \frac{B}{M} - 1 \end{aligned} \quad (4.3)$$

das Verhältnis von Styrol und Bromstyrol zu Chlormethylstyrol. Tabelle 4.1 stellt für einige Copolymere die entsprechenden Monomerverhältnisse der NMR-spektroskopisch bestimmten Zusammensetzung gegenüber.

Nr.	BS [mmol]	CMS [mmol]	S [mmol]	AIBN [Gew.-%]	Ausb. [%]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	PDI	BS [%]	CMS [%] (NMR)
	0	0	100	5	85	12000	28000	2,3	0	0
	0	0	100	0,5	70	32000	84000	2,6	0	0
	0	0	100	0,05	35	52000	140000	2,7	0	0
4a	10	20	70	0,5	69	38000	82000	2,2	9	19
4b	10	30	60	0,5	72	36000	84000	2,3	10	28
4c	20	10	70	0,5	74	38000	83000	2,2	19	11
4d	20	20	60	0,5	71	33000	79000	2,4	18	19
4e	20	30	50	0,5	73	36000	86000	2,4	19	27
4f	30	20	50	0,5	69	32000	89000	2,8	28	20
4g	30	30	40	0,5	76	35000	84000	2,4	29	28

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen und Molekulargewichte verschiedener Poly-(p-bromstyrol-co-p-chlormethylstyrol-co-styrol)e (**4a-g**). Gegenüberstellung der eingesetzten Monomermengen und der NMR-spektroskopisch bestimmten Zusammensetzungen.

Die ebenfalls in Tabelle 4.1 wiedergegebenen Molekulargewichte sowie die Molekulargewichtsverteilungen sind abhängig von der AIBN-Menge. Bei einer geringeren Initiatormenge werden höhermolekulare Produkte erhalten;

allerdings sinkt auch der Umsatz, da bei einer zu kleinen Initiatormenge Kettenabbrüche nur in geringerem Maße durch neue Kettenbildungen kompensiert werden können. Verunreinigungen wie zum Beispiel Sauerstoff haben damit einen größeren Einfluß. Für die Synthese der im folgenden verwendeten Polymere erwies sich eine Initiatormenge von 0,5 Gew.-% bezogen auf die Monomermengen mit Blick auf Ausbeute und Molekulargewicht als sinnvoll.

Zur Veretherung von **4** wurde das Copolymer in einer 2:1-Mischung von THF und Methanol zusammen mit Natriummethanolat erwärmt. Da hier die Veretherung bis zum vollständigen Umsatz laufen konnte, war keine ständige Reaktionskontrolle notwendig. Bei einem zehnfachen Methanolatüberschuß war die Reaktion bei 60° C nach 12h abgeschlossen. Durch Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und anschließendes Aufnehmen des Polymers mit wenig Dichlormethan wurde es von dem während der Veretherung gebildeten Natriumchlorid abgetrennt. Das aus Methanol ausgefällte

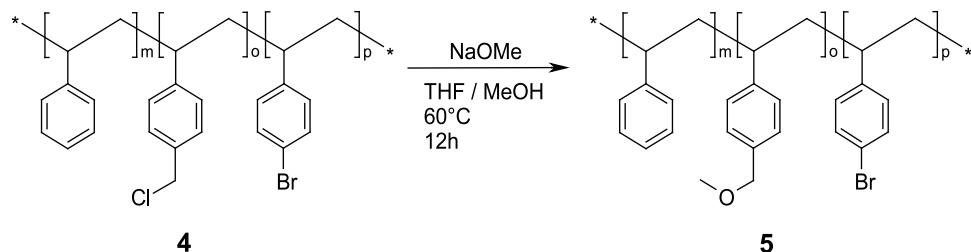


Abbildung 4.8: Einführung der nucleophilen Gruppen durch Veretherung von Benzylchloridgruppen.

und getrocknete Produkt **5** enthielt nun Styrol-, Bromstyrol- und Methoxymethylstyroleinheiten. Die Vollständigkeit des Umsatzes ließ sich an Hand eines ¹H-NMR-Spektrums überprüfen. Das Singulettsignal der Methylengruppe des ehemaligen Chlormethylstyroles war leicht hochfeldverschoben und befand sich nun bei etwa $\delta = 4,35$ ppm. Außerdem war bei $\delta = 3,30$ ppm das Signal der Methylprotonen der Methoxygruppe erkennbar. Bei vollständigem Umsatz betrug das Signalverhältnis von Methylene- zu Methylprotonen 2:3 (Abbildung 4.9).

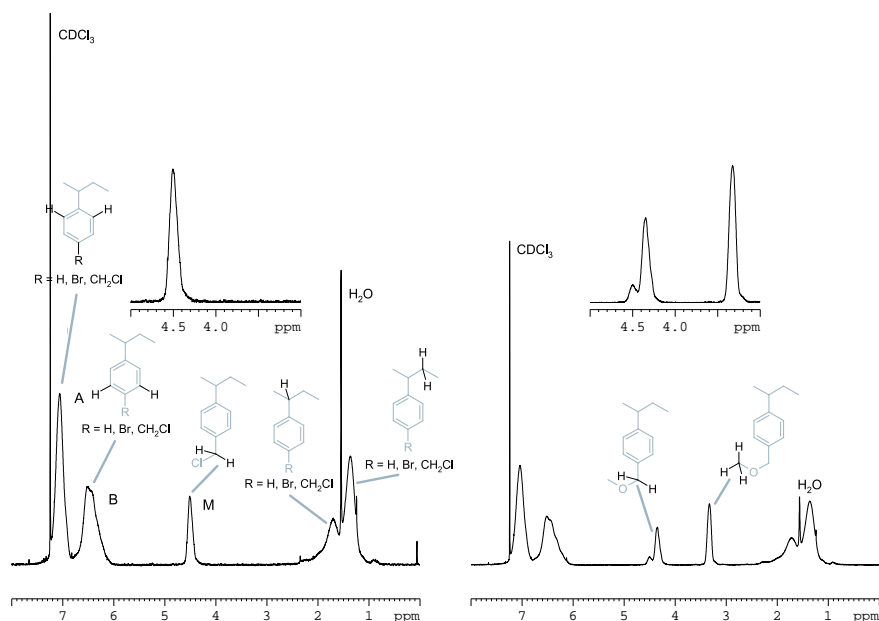


Abbildung 4.9: ¹H-NMR-Spektren des Trägerpolymers. Das Signal der Methylenprotonen bei $\delta = 4,50$ ppm (links) verschwindet während der Veretherung. Das neue Signal entsteht leicht hochfeldverschoben bei $\delta = 4,35$ ppm (rechts). Das Signal der Methylprotonen wird bei $\delta = 3,30$ ppm sichtbar (250 MHz in Chloroform-d₁).

Die Einführung der Cyclopentadienyleinheiten erfolgte nicht mehr wie bei dem in Abbildung 4.3 dargestellten Verfahren mit Cyclopentadienylnatrium, sondern über Dimethylfulven, was die Synthese deutlich vereinfachte. Butyllithium reagiert mit Brombenzol unter Bildung von Phenyllithium, welches in der Lage ist, die exocyclische Doppelbindung des Dimethylfulvens nucleophil anzugreifen. Dabei bildet sich, wie in Abbildung 4.10 gezeigt, eine Lithium-Cyclopentadienidverbindung. Die Reaktion ist durch die aromatische Stabilisierung des negativ geladenen Fünfringes begünstigt und läuft auch bei tiefen Temperaturen rasch ab. Bei der polymeranalogen Reaktion wurde das Nucleophil durch einen Brom-Lithium-Austausch an den Bromstyroleinheiten des Trägers gebildet. Dazu wurde Polymer **5** in THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Nach Zugabe von 1,1 äq Butyllithium erfolgte der Brom-Lithiumaustausch sehr rasch, erkennbar an einer Steigerung der Viskosität und schließlich dem Ausfallen des Polymers. Dadurch wurde eine Reaktion mit Dimethylfulven ermöglicht. Nach der Zugabe von 1,2 äq wurde die Kühlung entfernt. Die Löslichkeit verbesserte sich im Laufe der Aufwärmphase deutlich. Nachdem die Mischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde wenig Methanol zugegeben, um die Anionen zu

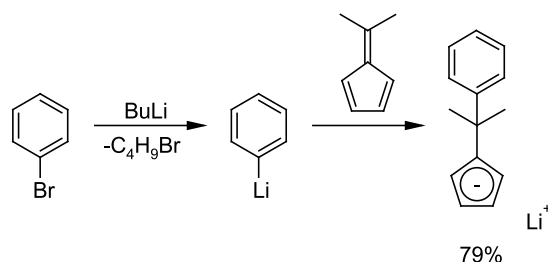


Abbildung 4.10: Umsetzung von Dimethylfulven zu Cyclopentadienid.

neutralisieren. Das Polymer ging daraufhin vollständig in Lösung und wurde aus Methanol ausgefällt. Mittels Elementaranalyse konnte nachgewiesen werden, daß im ersten Reaktionsschritt über 90% der Bromfunktionen mit dem Butyllithium reagierten. Eine genaue Bestimmung des Gesamtumsatzes war hingegen nicht möglich. Zwar ließ sich die Fulvenfunktionalisierung NMR-spektroskopisch qualitativ nachweisen, für eine quantitative Analyse waren die Signale jedoch zu breit und überlagerten sich zu stark.

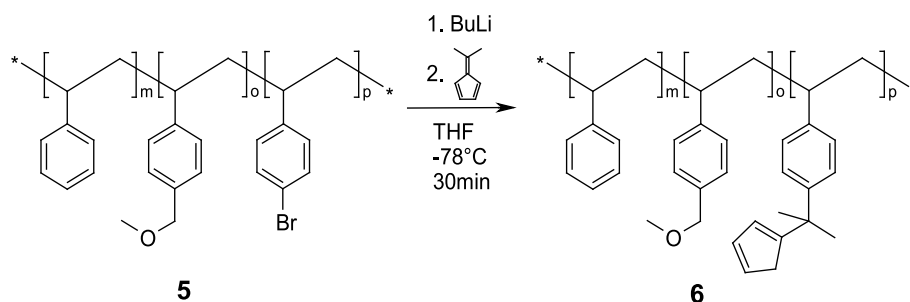


Abbildung 4.11: Einführung der Vernetzerguppen über Dimethylfulven.

Somit konnte Polymer **5** auf einfache und schnelle Weise mit Cyclopentadienyleinheiten funktionalisiert werden. Im Gegensatz zu den bei **3** über Chlor-methylstyrol und Natriumcyclopentadienyl eingeführten Funktionen befinden sich bei **6** zwei zusätzliche Methylgruppen am benzylicen Kohlenstoffatom, wodurch eine Diels-Alder-Reaktion gehemmt wird. Die Vernetzung (analog Abbildung 4.4) verläuft bei Raumtemperatur langsam genug, so daß Polymer **6** auch nach längerer Zeit noch löslich ist. Die aufwendige, bei der auf Seite 32 beschriebenen Methode notwendige Kühlung war nicht mehr nötig.

GPC-Untersuchungen nach jedem einzelnen Reaktionsschritt zeigten keine signifikanten Abweichungen der Molekulargewichte von den in Tabelle 4.1 angegebenen. Daher können Nebenreaktionen, welche die Polymerketten verändern, für die Funktionalisierungsschritte ausgeschlossen werden.

4.3 Vernetzung der Trägerpolymere **6**

Die für die Morphologiekontrolle bei der Olefinpolymerisation wichtige Trägerstabilität wird bei diesem System durch Vernetzung der cyclopentadienylfunktionalisierten Polymerketten erreicht. Die Vernetzung erfolgte durch Erwärmen einer etwa zehnpromzentigen Lösung des jeweiligen Polymers (**6a-g**) in Toluol auf 85° C für mindestens 24 h. Die Viskosität der Lösung stieg hierbei auf Grund der Netzwerkbildung an. Eine Lösung von 250 mg des Polymers **6g** in 25 ml Toluol hatte vor der Vernetzung eine mit einem Kapillarviskosimeter bestimmte Viskosität von 9,253 mSt. Nach 48 h bei 85° C war diese auf 9,417 mSt angestiegen. DSC-Messungen bestätigten diese Ergebnisse. Der Glasübergang lag für Polymer **6g** vor der Vernetzung bei 98° C und danach bei 118° C. Beides deutet auf eine zwar geringe, jedoch deutlich wahrnehmbare Vernetzung der Polymerketten untereinander hin. Tabelle 4.2 listet für einige Träger die Glasübergangspunkte vor und nach der Vernetzung auf.

Nr.	Cp [%]	OMe [%]	Mn [$\frac{g}{mol}$]	Mw [$\frac{g}{mol}$]	PDI	T _{g1} [° C]	T _{g2} [° C]
6a	10	20	38000	82000	2,2	94	104
6b	10	30	36000	84000	2,3	95	105
6c	20	10	38000	83000	2,2	94	114
6d	20	20	33000	79000	2,4	96	116
6e	20	30	36000	86000	2,4	94	115
6f	30	20	32000	89000	2,8	98	117
6g	30	30	35000	84000	2,4	96	118

Tabelle 4.2: Glasübergänge der funktionalisierten Trägerpolymere (**6**) vor und nach der Vernetzung für zwei Tage.

Die Vernetzung machte sich auch durch ein geändertes Lösungsverhalten der Substanzen bemerkbar. Während die unvernetzten Polymere in Toluol und Dichlormethan eine sehr gute Löslichkeit zeigten, lösten sich die nach der Vernetzung getrockneten Substanzen langsamer und nicht mehr vollständig auf. In der Lösung waren auch nach längerem Rühren noch gequollene, nicht gelöste Bestandteile sichtbar.

4.3.1 Untersuchung der Vernetzung an Hand einer Modellverbindung

NMR-spektroskopisch ließ sich die Vernetzung nicht nachweisen, da die dafür in Frage kommenden Protonensignale mit denen des Polystyrols weitgehend zusammenfallen. Sie wurde jedoch an Hand einer Modellverbindung untersucht. Analog zu der oben beschriebenen Reaktion des Copolymers wurde Bromstyrol mit Butyllithium und Dimethylfulven umgesetzt. Hierbei können die in Abbildung 4.12 dargestellten Isomere **7a-c** gebildet wer-

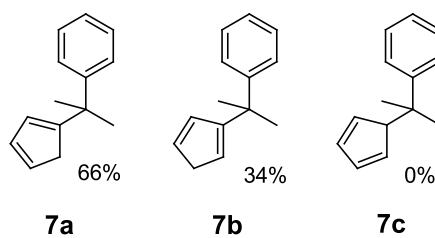


Abbildung 4.12: Mögliche isomere Produkte aus der Reaktion von Phenyllithium und Dimethylfulven und ihre NMR-spektroskopisch bestimmten Anteile.

den, sie wurden mit 79% Ausbeute erhalten. Das in Abbildung 4.13 gezeigte Protonenspektrum läßt die Protonen der benzylicischen Methylgruppen bei $\delta = 1,47$ ppm deutlich erkennen. Die Signale des Fünfringes liegen zwischen $\delta = 6,5$ und $6,0$ ppm für die olefinischen Protonen beziehungsweise $\delta = 3,0$ und $3,5$ ppm für die aliphatischen Protonen. Das Signal bei $\delta = 2,93$ ppm kann der Verbindung **7a**, das bei $\delta = 2,67$ ppm der Verbindung **7b** zugeordnet werden. Sie liegen in einem Verhältnis von etwa 2:1 vor. Verbindung **7c** mit vier olefinischen Ringprotonen und nur einem aliphatischen wurde nicht gefunden.

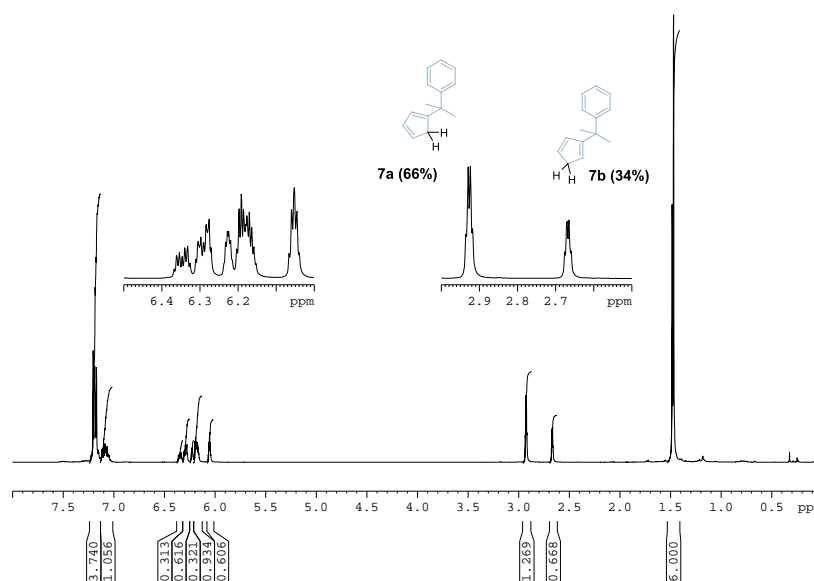


Abbildung 4.13: Protonenspektrum der Modellverbindung für cyclopentadienylhaltiges Polystyrol (250 MHz in Chloroform- d_1).

Die Veränderungen bei der Dimerisierung von **7** wurden ebenfalls durch ^1H -NMR-Messungen untersucht. Hierzu wurde eine 0,2M Lösung von **7** in

Tetrachlorethan-d₂ auf 85° C erwärmt und in regelmäßigen Abständen wurden NMR-Messungen durchgeführt. Die Signale der aliphatischen Protonen des Fünfringes eignen sich wegen ihrer isolierten Lage gut zur Beobachtung der Reaktion. Ihr Integral wurde mit dem von der Dimerisierung unbeeinflussten Signal der Protonen der benzylichen Methylgruppen verglichen. Nach etwa 19 h konnte keine Veränderung zwischen den einzelnen Messungen mehr beobachtet werden, die Reaktion sollte also ihren Gleichgewichtszustand weitgehend erreicht haben.

Diese Zeit läßt sich jedoch nicht auf ein polymeranaloges System übertragen, da unter anderem durch die gehinderte Bewegung der Cyclopentadienylgruppen mit einer deutlich langsameren Dimerisierung zu rechnen ist. Der Dimeranteil betrug etwa 70%, was bedeutet, daß ein deutlicher Anteil als Monomer vorlag. Die Spaltung von Dicyclopentadien erfolgt im Labor normalerweise bei Temperaturen um 160° C, wobei die Monomere destillativ dem Gleichgewicht entzogen werden. Während der Olefinpolymerisation kann man ebenfalls von einer Gleichgewichtsverschiebung zu Gunsten des Monomers ausgehen. Nach einer erfolgten Bindungsspaltung werden die Monomere durch das gebildete Polyolefin daran gehindert, wieder zu dimerisieren. Somit können im Laufe der Polymerisationen immer mehr Vernetzungsstellen gelöst werden, ohne die Möglichkeit, durch erneute Diels-Alder-Reaktion wieder eine Verknüpfung von Trägerteilen herbeizuführen. Durch diese Gleichgewichtsverschiebung sollte der Träger weitgehend fragmentieren.

4.4 Trägerung der Metallocene

Da dieser Träger (**7**) nicht über acide Hydroxygruppen verfügt, ist keine Deaktivierung nötig, wie sie bei Silicatträgern durchgeführt werden muß. Die Toluollösung kann nach der Vernetzung direkt mit dem Metallocen gemischt werden. Typischerweise wurde hierzu eine Lösung von 0,1 mmol Metallocen in 10-15 ml MAO-Lsg. (1,5 M in Toluol) verwendet. Eine Farbänderung zeigte die Bildung des aktiven kationischen Komplexes an. Für die Trägerungsversuche wurden Dimethylsilyl(methylindenyl)zirconiumdichlorid (**MI**), Dimethylsilyl(methylbenzindenyl)zirconiumdichlorid (**MBI**) sowie Dimethylsilyl(phenylindenyl)zirconiumdichlorid (**PI**) verwendet (Abbildung 4.14). Die Metallocene sind gelb gefärbt, während ihre mit MAO gebildeten Kationen eine orangene (**MBI** und **MI**) beziehungsweise himbeerrote (**PI**) Farbe haben. Die Metallocene besitzen unterschiedliche Löslichkeiten. Die des **MBI** ist am schlechtesten, es löst sich in Toluol nur wenig, in Hexan gar nicht, während **PI** die beste Löslichkeit besitzt. In MAO sind die dort gebildeten Kationen aller Metallocene gut löslich.

Wird das vernetzte Trägerpolymer mit der MAO-haltigen Metallocenlösung zusammengebracht, koordinieren die nucleophilen Methoxygruppen mit

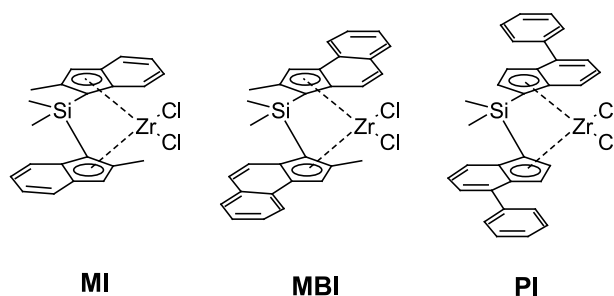


Abbildung 4.14: Für Trägerungsversuche und zur Polymerisation verwendete Metallocene. (Zur Verfügung gestellt durch die BASF AG, Ludwigshafen.)

dem MAO. Der Träger bildet dabei ein hochviskoses ‚koordinatives Netzwerk‘. Eine Trocknung wurde zuerst durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum versucht, wobei sich das Polymer jedoch an den Gefäßwänden anlagerte und nur mit größerem mechanischen Aufwand wieder entfernt werden konnte. Durch Hinzufügen von Hexan unter kräftigem Rühren zu der Mischung aus Träger und Metallocen bildete sich eine Suspension, von der das Lösungsmittel über eine Kanüle abgezogen werden konnte. Das Trägerpolymer war hierbei intensiv gefärbt, während die überstehende Lösung nahezu farblos war. Man kann also davon ausgehen, daß das Metallocen nahezu vollständig an den Träger gebunden wurde. Um dies zu belegen, wurden die Katalysatoren K1 bis K3 mit den drei zur Verfügung stehenden Metallocenen hergestellt und Polymerisationsversuche mit der überstehenden Lösung gemacht. In Tabelle 4.3 sind die Ausbeuten der Polymerisationen mit der zur Trägerung eingesetzten Metallocenlösung solchen mit der überstehenden Lösung gegenübergestellt. Die Aktivitäten der überstehenden Lösung betragen etwa 10%, somit wurden etwa 90% des Metallocenes gebunden.

Kat.	Met.	Ausbeute		Anteil immobilisiert [%]
		Träger Waschlösung [g]	Vergleich	
K1	MBI	3,8	48,0	92
K2	MI	5,4	42,3	87
K3	PI	7,9	63,6	88

Tabelle 4.3: Vergleichspolymerisationen zur Bestimmung der immobilisierten Metallocenmenge der Katalysatoren K1 bis K3. Nach der Trägerung wurden eine entsprechend mit Hexan verdünnte Metallocenlösung sowie die Waschlösung unter gleichen Bedingungen für 30 min zur Propenpolymerisation bei 4 bar und 50° C eingesetzt.

Nach dem Abziehen der Lösung mittels einer Kanüle wurde der Katalysator mit wenig weiterem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eventuell auftretende Polymerklumpen konnten durch Rühren mit einem Magneten zerkleinert werden. Die ‚Beladung‘ des Katalysators wurde durch die Konzentration und die Menge der verwendeten Metallocenlösung eingestellt. Die Beladungen der für die Propenpolymerisationen verwendeten Katalysatoren K1 bis K13 sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben.

Nr.	Metallocensg.			Träger		Beladung $\frac{Zr}{Träger}$ [$\frac{\mu mol}{g}$]
	Typ	Menge [μmol]	MAO [ml]	Nr.	Menge [mg]	
K1	MBI	10	2	6f	200	27
K2	MI	10	2	6f	200	27
K3	PI	10	2	6f	200	27
K4	MBI	100	20	6e	2000	27
K5	PI	100	20	6f	500	44
K6	MBI	100	20	6f	500	44
K7	MBI	50	10	6f	1000	27
K8	MBI	25	5	6f	1000	17
K9	MBI	200	40	6f	1000	44
K10	PI	200	40	6f	1000	44
K11	MBI	50	10	6h	1000	27
K12	MBI	50	10	6i	1000	27
K13	MBI	50	10	6j	1000	27

Tabelle 4.4: Zusammensetzungen der Katalysatoren K1 bis K13. K11 wurde auf einem diviylbenzolvernetzten, K12 und K13 wurden auf einem unvernetzten Polymer immobilisiert.

Das MAO ist für die Anbindung des Metallocenes essentiell. Dies ergab sich aus Trägerungsversuchen, bei denen das Metallocen nicht in MAO, sondern in TMA gelöst wurde. Beim Mischen dieser Lösung mit dem vernetzten Träger wurde keine Gelbildung beobachtet, außerdem behielt die überstehende Lösung die Metallocenfarbe. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes, der nur sehr schwach gefärbt war, wurde dieser Katalysator unter MAO-Zusatz zur Polymerisation eingesetzt. Dabei wurden jedoch nach 30 min nur Spuren von Polyolefin gefunden.

Um Vergleiche zwischen unterschiedlichen Trägersystemen bei der Polymerisation ziehen zu können, wurden noch drei weitere Träger hergestellt: **6i** enthielt keine Cyclopentadienylgruppen, **6j** war zwar mit solchen funktionalisiert, wurde aber nicht vernetzt. Damit sollte untersucht werden, in wie weit sich freie Cyclopentadienyleinheiten auf die Polymerisation auswirken können. **6h** schließlich war ein mit 5% Divinylbenzol irreversibel vernetzter Träger. Sie alle wurden mit 50 μmol MBI in 10 ml MAO-Lösung auf ein Gramm Polymer umgesetzt, was einer Beladung von 20 $\mu mol/g$ entsprach (K11 bis K13 in Tabelle 4.4).

4.5 Propenpolymerisationen

Zur Polymerisation wurden die Katalysatoren K1 bis K13, deren Zusammensetzungen in Tabelle 4.4 wiedergegeben sind, in dem im Anhang beschriebenen Reaktor eingesetzt. Allgemein wird ein Polymerisationsergebnis von vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Die wichtigsten –neben der Art des eingesetzten Metallocenes– sind hierbei Beladung, Aktivierung und Polymerisationstemperatur. Zur Optimierung eines Systemes müssen all diese Parameter einzeln untersucht werden. Als erstes stellte sich heraus, daß die bei der Trägerung verwendete MAO-Menge offensichtlich nicht zur Aktivierung ausreicht. Es wurden nur Spuren von Polypropen erhalten. Als Beispiel hierfür ist PP1 in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Gewöhnlich sind MAO-Metallocen-Verhältnisse von 300-500:1 für Trägerkatalysatoren üblich, jedoch konnten damit keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Es wurde sodann versucht, bei der Katalysatorherstellung mehr MAO einzusetzen, um die Aktivierung zu verbessern. Dies führte jedoch zu einer schlechteren Anbindung des Metallocenes an den Träger – erkennbar an einer intensiveren Färbung der überstehenden Lösung. Wahrscheinlich führte die vergrößerte MAO-Menge zu einer Absättigung der Koordinationsstellen des Trägers, ohne daß Metallocen gebunden wurde.

Da es also nicht möglich war, die Katalysatoren bereits bei der Herstellung mit einer zur Aktivierung ausreichenden Menge MAO auszustatten, wurden sie direkt vor der Polymerisation mit zusätzlichem MAO für 10 min aktiviert. Dies führte –stark abhängig von der Menge zusätzlichen MAOs– zu Aktivitäten zwischen 780 und 2730 (PP2 bis PP7 in Tabelle 4.5).

Nr.	Katalysator		Akt.	Ausbeute		Akt.	Prod.
	Nr.	Menge [mg]		Partikel	Wandbelag		
						$[\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}]$	$[\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}]$
PP1	K4	108	0	0,25	0	40	5
PP2	K4	110	920	3,2	3,1	1110	150
PP3	K4	110	1830	10,2	6,0	2730	350
PP4	K4	128	2360	4,1	1,3	780	100
PP5	K5	132	1520	17,7	9,7	2540	550
PP6	K6	110	460	0	0	0	0
PP7	K6	111	1800	9,1	9,3	1880	400

Tabelle 4.5: Propenpolymerisationen mit den Katalysatoren aus Tabelle 4.4 bei einem Propendruck von 4 bar und einer Temperatur von 50° C über einen Zeitraum von 30 min in Hexan. Die Ausbeuten sind als Partikel und Wandbelag angegeben, was Rückschlüsse auf die relative Stärke von *leaching*-Effekten zuläßt.

Bei allen Reaktionen trat *reactor fouling* auf (bis zu 50%; in den Tabellen sind die Ausbeuten daher getrennt für Partikel sowie Wandbelag und Klumpen angegeben). Es wurde zwar kein Feinstaub, aber es wurden auch

keine einheitlichen Teilchen gebildet, sondern lockere Klumpen, die nicht den Ansprüchen an eine gute Produktmorphologie (hart und gleichmäßig) genügten. Die Produktteilchen waren sehr ungleichmäßig und die Produk-

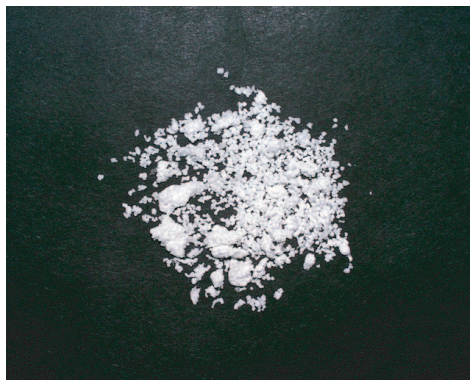


Abbildung 4.15: Abbildung des Produktes PP2 (4 bar, 50° C, 30 min). Die Teilchen sind ungleichmäßig und locker.

tivitäten schlecht reproduzierbar. So lagen Ausbeuten bei Versuchen unter identischen Bedingungen teilweise um 50% auseinander. Diese schlechte Reproduzierbarkeit machte Vergleiche nahezu unmöglich. Es stellte sich heraus, daß ein nicht unerheblicher Teil des Katalysators in der Schleuse hängenblieb. Dies läßt sich auf ein Quellen des Trägers sowie auf ein Lösen des Metallocenes vom Träger durch das MAO zurückführen. Zur Aktivierung wurde eine Lösung von MAO in Toluol verwendet, die ein Quellungsmedium für das Trägerpolymer darstellt und somit zum Verkleben des Trägers in der Reaktorschleuse führte. Außerdem sind MAO-Lösungen gute Lösungsmittel für Metallocene. Auch von Silicatträgern ist bekannt, daß MAO immobilisierte Metallocene von der Trägeroberfläche herunterlösen kann. Daher liegt die Vermutung nahe, daß während der Aktivierungsphase Metallocen vom Träger heruntergelöst wurde und somit gelöst in den Reaktor gelangte. Die Polymerisation verlief dann zum Teil homogen, wodurch das *reactor fouling* hervorgerufen wurde.

Tatsächlich färbte sich eine MAO-Lösung, in der eine geringe Menge des Trägerkatalysators gerührt wurde, nach kurzer Zeit in der Farbe des Metallocenes. Es scheint sich hierbei um ein dynamisches Gleichgewicht zwischen trägergebundenem und freiem MAO-Metallocen-Komplex zu handeln.

Das Ablösen des Metallocenes während der Aktivierungsphase konnte unterbunden werden, indem neben der MAO-Lösung die gleiche Menge Hexan zugesetzt wurde, denn die Löslichkeit der Metallocene ist in Hexan wesentlich geringer als in MAO. Das Hexan verhinderte ebenfalls ein Aufquellen des Trägers. Die Partikel verklebten nicht und ließen sich einfacher und vor allem vollständig in den Reaktor überführen.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche nach Aktivierung mit einer Mischung aus MAO-Lösung und Hexan bestätigen die positive Wirkung einer verminderten Quellung. Allgemein stiegen die Produktivitäten gegenüber den vorangegangenen Versuchen etwa um den Faktor 3 – einfach weil nun der Katalysator vollständig in den Reaktor überführt werden konnte. MBI-basierte Katalysatoren zeigten nahezu kein *leaching* und erzeugten sphärische Partikel einer Größe von etwa 1 μm . Beim besser löslichen PI (K10) trat jedoch weiterhin *leaching* auf. Der Versuch, dies durch eine Verringerung der MAO-Menge zu vermeiden, führte nur zu stark verminderten Aktivitäten (PP18 und PP19). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde deutlich besser. Ausbeuten wurden bei der Wiederholung von Versuchen mit Abweichungen unter 10% erhalten. Damit war es möglich, gezielt einzelne Polymerisationsparameter zu verändern und die Auswirkungen dieser Veränderungen zu beobachten.

4.5.1 Auswirkungen einzelner Polymerisationsparameter auf das Produkt

Um ein geeignetes Verhältnis zwischen MAO und Metallocen für die Aktivierung zu finden, wurden die Experimente PP8 bis PP12 mit dem selben Katalysator (K6) bei unterschiedlichen Aktivierungen durchgeführt und sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Mit steigender Aktivierung war auch bei den hier verwendeten Systemen ein Anstieg der Produktivität zu beobachten. Dieser verlief allerdings nicht linear. Die Untergrenze lag etwa bei einem Verhältnis MAO zu Zirconium von 300 (PP9). Darunter wurde kein Produkt erhalten. Näherte sich das Verhältnis 2000, war die Aktivität so hoch, daß die Polymerisation unkontrollierbar zu werden drohte. Bei PP12 war dies beispielsweise der Fall. Die erzeugte Reaktionswärme konnte vom Kryostaten nicht mehr abgeführt werden, so daß die Reaktion abgebrochen werden mußte. Die auf den Zeitraum von einer Stunde hochgerechnete Aktivität und Produktivität hat hierbei wenig Aussagekraft, da die aktiven Zentren nach kurzer Zeit von der Polymerisationswärme zerstört worden wären. Außerdem wurden bei dieser Polymerisation keine Partikel erzeugt. Eine sinnvolle Aktivierung für die Katalysatoren lag unterhalb von 1000, PP11 (Al/Zr 1030) stellt etwa die Grenze dar. Darüber waren die Systeme zu aktiv und erzeugten hauptsächlich verklumpte Produkte.

Allgemein läßt sich sagen, daß mit steigender Aktivierung eine Verschlechterung der Morphologie einhergeht. Die hochaktiven Systeme produzierten einen höheren Anteil an Klumpen, und die Teilchen waren leichter und weniger gleichmäßig geformt. Das von sich aus aktivere Metallocen PI erzeugte die schlechteste Morphologie, was jedoch auch auf seine bessere Löslichkeit zurückzuführen sein dürfte. Eine höhere Löslichkeit erleichtert das Ablösen des Metallocenes vom Träger während der Polymerisation und führt somit neben einem verstärktem *reactor fouling* dazu, daß der Träger weniger Kon-

Nr.	Katalysator		Akt.	Zeit [min]	Ausbeute		Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]			Partikel	Wandbelag [g]		
PP8	K6	62	0	30	0,7	0	130	20
PP9	K6	58	310	30	16,0	1,4	3680	650
PP10	K6	63	400	30	27,8	2,3	5430	960
PP11	K6	99	1030	30	49,3	7,8	6600	1160
PP12	K6	61	1840	7	0	10,2	8140	1430

Tabelle 4.6: Propenpolymerisationen bei 4 bar und 50° C in Hexan mit unterschiedlichen Katalysatoraktivierungen. Die Aktivierung erfolgte hier mit einer Mischung aus MAO-Lösung und Hexan.

trolle auf die Partikelbildung ausüben kann, da er keinen Einfluß auf die ungebundenen Metallocenmoleküle mehr hat.

Die Polymerisationstemperatur hatte neben der Höhe der Aktivierung einen großen Einfluß auf Katalysatoraktivität und Produktaussehen. Bei PP13 bis PP15 (Tabelle 4.7) wurde der selbe Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt. Eine Erhöhung um 10° C entsprach etwa der doppelten Aktivität, wobei die Steigerung bei höheren Temperaturen geringer ausfiel. Das bei 60° C hergestellte Produkt PP15 unterschied sich deutlich von den bei 40 und 50° C erhaltenen (PP13 und PP14). Das Polypropen war besonders stark verklumpt mit einem relativ hohen Anteil an Wandbelag im Reaktor. Zwar wurde bei dieser Polymerisation mit einem Wert von 13530 (kg PP)/(mol Zr h bar) die höchste Aktivität (abgesehen von der homogenen Polymerisation PP23) erzielt, jedoch auf Kosten der Produktmorphologie. Das Ergebnis ähnelt denen von PP11 und PP12, bei welchen eine große MAO-Menge zur Aktivierung verwendet wurde. Offensichtlich sinkt der morphologiebestimmende Einfluß des Trägers mit steigender Aktivität, unabhängig davon, ob diese durch eine erhöhte Cokatalysatorzugabe oder eine erhöhte Reaktionstemperatur gesteigert wurde.

Nr.	Katalysator		Akt.	Temp. [° C]	Ausbeute		Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]			Partikel	Wandbelag [g]		
PP13	K7	69	680	40	11,9	0,5	3330	360
PP14	K7	54	710	50	21,3	1,3	7750	840
PP15	K7	68	680	60	30,9	18,8	13530	1461

Tabelle 4.7: Propenpolymerisationen bei 4 bar für 30 min in Hexan. Im Gegensatz zu den Experimenten PP8 bis PP12 in Tabelle 4.6 wurde hier die Temperatur variiert.

Die Polymerisationstemperatur hatte außerdem Einfluß auf die Mikrostruktur des Polypropens, wie in Abschnitt 4.6.1 noch mittels NMR-Untersuchungen gezeigt werden wird.

Die Beladung eines Katalysators, also die Anzahl möglicher aktiver Zentren auf einer bestimmten Trägermenge, ist ein sehr wichtiger Parameter bei der Entwicklung heterogener Katalysatorsysteme. Bei den Katalysatoren K7 bis K9 wurden die Beladungen zwischen 17 und 44 $\mu\text{mol Zr/g}$ Katalysator variiert. K10 hatte die gleiche Beladung wie K9, jedoch mit **PI** anstelle von **MBI** (siehe Tabelle 4.4).

Aus einer gesteigerten Beladung folgt eine höhere Produktivität des Katalysators, da sich auf der gleichen Trägermenge mehr aktive Zentren befinden. Die erhaltenen Werte stiegen von 540 über 840 bis auf 1310/h bei PP16, PP14 beziehungsweise PP17 (Tabelle 4.8). Die Aktivität hingegen sinkt, da mit einer höheren Dichte der aktiven Zentren die ‚Konkurrenz‘ um das Monomer zunimmt. Ein einzelnes aktives Metallocen produziert bei einer hohen Beladung also weniger Polymer als bei einer niedrigen. Daher sanken die gefundenen Aktivitäten auch von 8000 über 7750 bis auf 7430 ($\text{kg PP}/(\text{mol Zr h bar})$). Die Aktivität sank, verglichen mit der Erhöhung der Beladung, aber in geringem Maße. K9 hatte gegenüber K8 etwa die 2,6-fache Beladung, der Aktivitätsabfall betrug jedoch nur knapp 10%.

Das bei PP18 und PP19 verwendete **PI** hat bereits von sich aus eine höhere Aktivität als **MBI**. Vergleicht man PP18 mit PP17, bei denen Katalysatorbeladung und Aktivierung ähnlich waren, stellt man eine um etwa 50% höhere Aktivität des Metallocenes fest. Allerdings wurde auch relativ viel verklumptes Produkt gebildet. Dies weist auf *leaching* während der Polymerisation hin. Auch bei der deutlich geringeren Aktivierung von 390 (PP19) wurde noch Wandbelag im Reaktor gefunden, was sich auf die bessere Löslichkeit von **PI** gegenüber **MBI** zurückführen läßt.

Nr.	Katalysator		Akt.	Ausbeute		Akt.	Prod.
	Nr.	Menge [mg]		Partikel	Wandbelag [g]		
PP16	K8	64	650	14,1	3,3	8000	540
PP14	K7	54	710	21,3	1,3	7750	840
PP17	K9	54	700	39,4	5,9	7430	1310
PP18	K10	58	710	44,2	12,2	11130	1960
PP19	K10	56	390	13,9	2,9	3400	600

Tabelle 4.8: Propenpolymerisationen bei 4 bar und 50° C für 30 min in Hexan. Bei diesen Experimenten wurden die Katalysatorbeladungen variiert: PP16: 17, PP14: 27, PP17 bis PP19: 44 $\mu\text{mol/g}$.

Der Trägereinfluß auf die Produktmorphologie wurde mit den Experimenten PP20 bis PP23 untersucht. Der divinylbenzolbasierte Katalysator K11 zeigte bei gleicher Aktivierung wie der vergleichbare reversibel vernetzte K7 nur ein Fünftel der Produktivität (170/h bei PP20 gegenüber 840/h bei PP14 in Tabelle 4.9). Der Grund dafür dürfte wohl das starre Trägernetzwerk sein: Die Produktpartikel waren deutlich kompakter als bei den anderen Versuchen. Die irreversible Divinylbenzolvernetzung behinderte ein Aufbrechen des Trägers und somit die Monomerdiffusion zu den weiter innen liegenden aktiven Zentren. Dadurch waren nicht alle Katalysatorzentren an der Polymerisation beteiligt und die Produktivität fiel entsprechend gering aus. Allerdings war sie noch immer höher als bei dem bereits besprochenen Literaturbeispiel [16], für das eine maximale Produktivität von nur 7/h angegeben wurde.



Abbildung 4.16: Abbildung des Produktes PP20 (4 bar, 50° C, 30 min, divinylbenzolvernetzter Träger). Auf Grund der gehinderten Fragmentierung des divinylbenzolvernetzten Trägers wurden nur kleine, etwa 0,2 mm große, aber relativ harte Partikel gebildet.

PP21 und PP22 wurden mit Katalysatoren aus unvernetztem Polystyrol durchgeführt. Während K12 nur über Methoxygruppen verfügte (30%), handelte es sich bei K13 um einen zusätzlich mit 20% Cyclopentadienylgruppen funktionalisierten Träger. Cyclopentadienyl enthält olefinische Strukturen, die als Konkurrenz zum Monomer an die Metallocene koordinieren könnten. Im ungünstigsten Fall könnte es zu einer Blockade der aktiven Zentren kommen, wenn nach einer Koordination der Fortgang der Polymerisation zum Beispiel aus sterischen Gründen gehemmt wäre. Dies würde sich sofort in verminderten Produktivitäten widerspiegeln.

Die Produktivitäten dieser Katalysatoren waren jedoch mit etwa 1200/h höher als bei entsprechend aktivierten Systemen mit vernetzten Trägern (PP14), allerdings wurden keine Partikel gebildet. Ein Vergleich zwischen PP21 und PP22 läßt keinen Einfluß freier Cyclopentadienylgruppen auf die

Polymerisation erkennen, da die Aktivitäten des Systemes mit wie auch ohne Cyclopentadienylfunktionen mit 1210 gegenüber 1150/h nahezu gleich waren. Die Produkte bestanden aus sehr lockeren Teilchen, allerdings trat überraschenderweise nur wenig *reactor fouling* auf, was wohl auf die recht geringe Aktivierung zurückzuführen sein dürfte. Der Trägereinfluß wurde

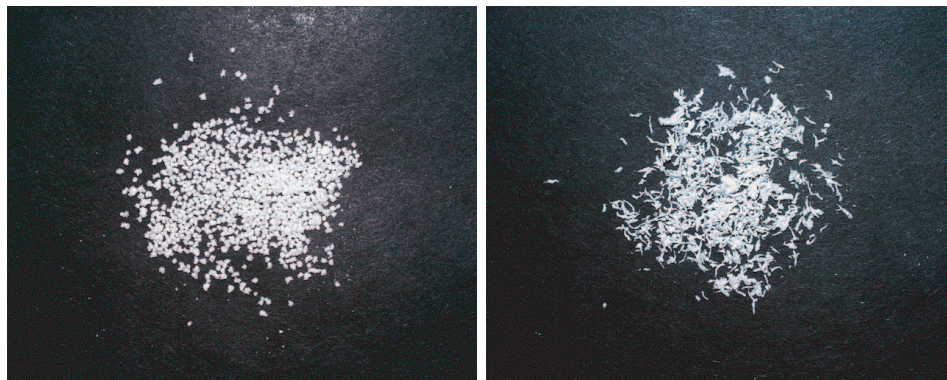


Abbildung 4.17: Abbildung der Produkte PP14 und PP21 (4 bar, 50° C, 30 min). Deutlich ist der Unterschied der Produktmorphologie zwischen einem vernetzten (links) und einem unernetzten Träger (rechts) sichtbar.

bei diesen Experimenten besonders deutlich. Eine fehlende Trägervernetzung führt direkt zu einem geringeren Zusammenhalt der Produktteilchen, wodurch diese locker und ungleichmäßig werden. Vor diesem Hintergrund erreichte das divinylbenzolvernetzte System das beste Ergebnis, da hier der Zusammenhalt am größten war. Auf Grund der Irreversibilität ging dies jedoch auf Kosten der Katalysatorproduktivität.

Das Aussehen der mit den unernetzten Systemen hergestellten Produkte war schon fast mit dem des homogen hergestellten vergleichbar. Die hier erreichte Aktivität lag jedoch deutlich über denen aller heterogenen Polymerisationen. Die dabei verwendete, vergleichsweise hohe MAO-Menge (4000-fache Zirkoniummenge) ist bei homogenen Polymerisationen nötig. Im Gegensatz zu einem geträgerten System, wo sich Metallocen und Aktivator gemeinsam auf dem Träger befinden und damit die lokale Konzentration sehr hoch ist, sind die Komponenten bei einem homogenen Ansatz in der gesamten Lösungsmittelmenge verteilt. Das Produkt lag als feiner Staub vor, sofern es nicht an Reaktorwänden und Rührer haftete. Da der Reaktor bereits nach 10 min vollständig gefüllt war, kann man davon ausgehen, daß sich die Reaktion durch Mangel an Monomer selbst immer stärker behindert hat und die Ausbeute noch höher hätte ausfallen können.

Nr.	Katalysator		Akt.	Zeit	Ausbeute		Akt.	Prod.
	Nr.	Menge [mg]			Partikel	Wandbelag [g]		
PP20	K11	54	720	30	4,6	0	1580	170
PP21	K12	52	730	30	28,4	3,0	11180	1210
PP22	K13	55	720	30	26,5	3,3	10610	1150
PP23	MBI	1 μmol	4000	10	24,0	21,4	68100	-

Tabelle 4.9: Propenpolymerisationen bei 4 bar und 50° C in Hexan mit Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien. PP20: Vernetzt mit 5% Divinylbenzol, PP21: unvernetzt, ohne, PP22 mit freien Cyclopentadienylgruppen, PP23: homogen mit 1 μmol MBI gelöst in MAO.

4.5.2 Vergleiche mit der Literatur

Die Güte eines Katalysators läßt sich am besten durch Vergleiche mit anderen Systemen einschätzen. Allerdings sind solche Vergleiche auf Grund der vielen variierbaren Parameter sehr schwierig. Die obigen Ausführungen haben gezeigt, wie stark sich Veränderungen zum Beispiel der Aktivierung oder der Polymerisationstemperatur auswirken können. Auch spielt bereits die Größe des Reaktors eine Rolle, zumindest was die Reproduzierbarkeit angeht. Erfahrungen bei der BASF AG haben gezeigt, daß sich Experimente in größeren Reaktionsgefäßen (10l) besser reproduzieren lassen als in kleinen (1l oder 250 ml). Direkte Vergleiche unterschiedlicher Katalysatoren sind daher nur möglich, wenn alle anderen Parameter identisch sind. Dennoch sollen hier einige Vergleiche, vor allem mit den zu Beginn des Kapitels vorgestellten, polymergetragerten Metallocenen gezogen werden.

Das in Abbildung 4.2 unten dargestellte System von Kitagawa [16] erreichte mit einem extrem hohen Aluminium-Zirconium-Verhältnis von 17000 eine Aktivität von nur 170 (kgPP)/(molZr h). Mit einer Aktivierung von 3300 lag die Aktivität bei weniger als einem Fünftel davon. Die Polymerisationsbedingungen waren also auf Grund der hohen Aktivierung wesentlich besser, dennoch wurden, verglichen mit den Werten aus den Tabellen oben, nur sehr geringe Aktivitäten erzielt. Ein wichtiger Grund für diese Diskrepanz ist mit Sicherheit die höhere Aktivität der Metallocene **MBI** und **PI** gegenüber dem in dem Literaturbeispiel verwendeten System mit Cyclopentadienyl- und Fluorenylliganden. Aber auch die irreversible Vernetzung des dort verwendeten Trägers dürfte sich negativ auf die Katalysatoraktivität ausgewirkt haben. Die verwendeten MAO-Mengen liegen in einem Bereich, wie er gewöhnlich bei homogenen Polymerisationen zur Anwendung kommt. Offensichtlich konnte erst bei einer derartig drastischen Aktivierung Katalysatoraktivität beobachtet werden.

Die auch im Vergleich mit Silicasystemen, zum Beispiel mit dem von Mülhaupt untersuchten silicageträgerten **MBI** [88], hohen Aktivitäten der un-

tersuchten reversibel vernetzten Systeme lassen auf eine sehr gute Zugänglichkeit der Katalysatorzentren für das Monomer schließen. In Kapitel 9, welches sich mit der Untersuchung der Trägerfragmentierung beschäftigt, ist die Herstellung von Filmen aus den Produkten beschrieben. Sie zeigten keine Inhomogenitäten, die auf größere Trägerpartikel schließen ließen und waren mit dem aus homogen hergestelltem Produkt erzeugten Film identisch.

Die Temperaturverläufe der Reaktionen, die mit den Aktivitätsverläufen korrelieren, zeigten nach einer kurzen heftigen Anfangsphase einen recht gleichmäßigen Verlauf. Sie wurden durch Aufzeichnung der Kryostatentemperatur ermittelt. Aus der Differenz zwischen der Kryostaten- und der Reaktortemperatur ergibt sich die abgeführte Reaktionswärme. Exemplarisch ist der Temperaturverlauf von PP14 in Abbildung 4.18 wiedergegeben. Die bei Silicatträgern auftretende Induktionsperiode [12] konnte nicht beobach-

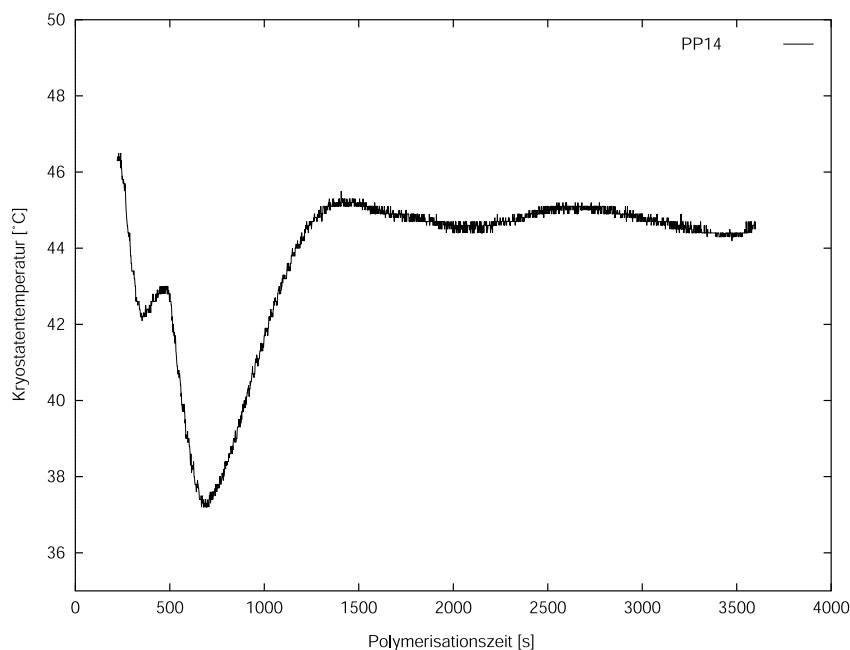


Abbildung 4.18: Temperaturverlauf des Kryostaten für die Polymerisation PP14. Die Reaktortemperatur betrug konstant 50° C. Je niedriger die Temperatur hier, desto mehr Reaktionswärme mußte abgeführt werden und desto höher war die momentane Katalysatoraktivität.

tet werden. Auch dies läßt eine gute Monomerdiffusion und eine rasche und vollständige Fragmentierung vermuten.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sind die Polymerisationsdaten aller obigen Tabellen noch einmal in Tabelle 4.10 gemeinsam wiedergegeben.

Nr.	Katalysator		Akt.	Temp. [° C]	Zeit [min]	Ausbeute		Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				Part.	W-Bel. [g]		
PP8	K6	62	0	50	30	0,7	0	130	20
PP9	K6	58	310	50	30	16,0	1,4	3680	650
PP10	K6	63	400	50	30	27,8	2,3	5430	960
PP11	K6	99	1030	50	30	49,3	7,8	6600	1160
PP12	K6	61	1840	50	7	0	10,2	8140	1430
PP13	K7	69	680	40	30	11,9	0,5	3330	360
PP14	K7	54	710	50	30	21,3	1,3	7750	840
PP15	K7	68	680	60	30	30,9	18,8	13530	1461
PP16	K8	64	650	50	30	14,1	3,3	8000	540
PP17	K9	54	700	50	30	39,4	5,9	7430	1310
PP18	K10	58	710	50	30	44,2	12,2	11130	1960
PP19	K10	56	390	50	30	13,9	2,9	3400	600
PP20	K11	54	720	50	30	4,6	0	1580	170
PP21	K12	52	730	50	30	28,4	3,0	11180	1210
PP22	K13	55	720	50	30	26,5	3,3	10610	1150
PP23	MBI	1 μ mol	4000	50	10	24,0	21,4	68100	-

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Propenpolymerisationen bei 4 bar in Hexan.

4.6 Eigenschaften der Produktteilchen und des Polypropens

Die Schüttdichten der etwa 1 bis 2 mm großen Teilchen liegen mit Werten zwischen 180 und 200 g/l unter dem des mit dem divinylbenzolnetzten Träger hergestellten Polypropens (250 g/l). Allerdings übertreffen sie noch immer die Schüttdichten der mit unvernetzten Systemen hergestellten Produkte (PP21 und PP22) mit 140 g/l sowie das in homogener Polymerisation erzeugte Polypropen (PP23) mit 110 g/l. Somit konnte in dieser Hinsicht durchaus eine Verbesserung der Produkteigenschaften erreicht werden.

Die Partikelgrößen korrelierten mit den Katalysatorproduktivitäten, wobei sehr aktive Systeme nicht nur größere, sondern auch lockerere und weniger gleichmäßig geformte Produktteilchen erzeugten, die sich leichter zerreiben ließen. Die Teilchen bildeten sich offensichtlich durch Zusammenlagerung kleinerer Partikel. Der Durchmesser eines Teilchens steigt bei Verdoppelung des Volumens um den Faktor $\sqrt[3]{2}$. Geht man von gleichen Dichten für Katalysator und Produkt aus, müssten bei einer Produktivität von 1000 und einer Ausgangsgröße von 20-50 μm die Produktteilchen Durchmesser von 200-500 μm haben. Selbst bei einer angenommenen Dichte, die nur halb so hoch ist wie die der Katalysatorpartikel (der Faktor betrüge dann etwa 12,5), käme man nicht annähernd an die gefundenen Partikelgrößen von 2 mm und mehr heran.

Nr.	Mn [$\frac{g}{mol}$]	Mw [$\frac{g}{mol}$]	PDI	Tm [° C]	Schüttd. [$\frac{g}{l}$]
PP1	-	-	-	-	-
PP2	209700	373800	1,78	149,6	120
PP3	226700	410400	1,81	150,5	130
PP4	230700	404800	1,75	150,0	140
PP5	176700	292400	1,65	152,6	130
PP6	-	-	-	-	-
PP7	234500	443100	1,89	148,9	130
PP8	-	-	-	-	-
PP9	224500	403800	1,80	149,2	170
PP10	272600	464200	1,70	150,4	170
PP11	216300	368200	1,64	150,2	160
PP12	85000	281400	3,31	149,5	120
PP13	287500	476400	1,66	152,4	180
PP14	254500	400300	1,57	150,3	170
PP15	205300	395400	1,93	147,4	150
PP16	246500	424600	1,72	149,8	180
PP17	223000	396300	1,78	149,6	150
PP18	216400	387400	1,79	152,5	140
PP19	247400	425700	1,73	151,8	180
PP20	216400	437400	2,02	150,6	250
PP21	247500	403500	1,63	149,2	140
PP22	246300	416300	1,69	149,4	140
PP23	253500	436200	1,72	150,5	110

Tabelle 4.11: Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilung, Schmelzpunkt und als Kriterium der Morphologie die Schüttdichte der hergestellten Polypropene.

4.6.1 Mikrostruktur

Immobilisiert man ein chirales Metallocen auf einer festen Oberfläche, kann dies Einfluß auf die Stereo- und Regioselektivität des Metallocenes haben. Für silicageträgertes **MBI** wurden bei Propenpolymerisationen in Hexan bei 40° C in Gegenwart von TIBA Schmelzpunkte um 145° C gefunden. Mit steigender Polymerisationstemperatur steigen auch die Schmelzpunkte an. Bei homogenen Systemen beobachtet man genau das Gegenteil [88], dort führt eine höhere Polymerisationstemperatur zu geringeren Molekulargewichten und vor allem mehr Irregularitäten (Fehlinsertionen). Man geht davon aus, daß der Träger eine abschirmende Funktion übernimmt, welche die bei homogenen Systemen steigende Zahl von Fehlinsertionen verhindert, wodurch höher kristalline Produkte mit höheren Schmelzpunkten entstehen.

Die polymergeträgerten Katalysatoren erzeugten in einem Temperaturbereich von 40 bis 60° C Polypropen mit Schmelztemperaturen von 152 bis 147° C, wobei die höheren Schmelztemperaturen bei niedrigen Polymerisationstemperaturen erreicht wurden (PP13 bis PP15), also entsprechend einem ungeträgerten Metallocen. Es ist zu vermuten, daß auf Grund der nicht ko-

valenten Anbindung der MAO-Metallocen-Komplex nur lose an den Träger gebunden ist. Die Metallocene sind durch die im Vergleich zu einer Silicaoberfläche beweglicheren Polymerketten sehr mobil, und die Polymerisation verläuft wahrscheinlich in einer eher homogenen Umgebung. Dies zeigt sich auch in den Molekulargewichten und Polydispersitäten, welche den bei der homogenen Polymerisation erhaltenen sehr ähnlich sind. Von Mülhaupt wurden hingegen für silicageträgliches MBI Polypropen mit geringerem Molekulargewicht und höherer Polydispersität gefunden [88]. Die Werte der Silicasysteme lagen also weiter von denen einer homogenen Polymerisation entfernt als die der polymerbasierten Trägerkatalysatoren. Der Polymerträger ist offensichtlich nicht in der Lage, die ‚Abschirmung‘ vorzunehmen, welche die häufigere Bildung von Defekten bei gesteigerter Polymerisationstemperatur verhindert. Die nucleophilen Gruppen verhindern zwar eine Ablösung vom Träger, welche durch die Produktion von Feinstaub aufgefallen wäre, lassen dem Metallocen aber auch eine gewisse Mobilität, so daß die Polymerisationen homogenartig abliefen. Die Trägermobilität dürfte auch für die relativ hohen Aktivitäten verantwortlich sein, da sie den Monomertransport zu den aktiven Zentren erleichtert.

Neben der indirekten und eher qualitativen Bestimmung über die Schmelztemperatur können mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie quantitative Aussagen über die Mikrostruktur getroffen werden. Ewen [89] und Hayashi [90] haben die NMR-Signale im Kohlenstoffspektrum den unterschiedlichen Pentaden des Polypropens zugeordnet. An Hand dieser Daten konnte die Mikrostruktur des Polypropens aufgeklärt werden. Man benötigt hierzu ein integrierbares ^{13}C -NMR-Spektrum. Dies wird im Gegensatz zur Protonenspektroskopie auf Grund der höheren Relaxationszeiten der Kohlenstoffkerne nicht direkt erhalten. Die Relaxationszeiten der Kohlenstoffkerne hängen von ihrer Umgebung ab (Spin-Gitter-Relaxation), was sich in unterschiedlichen Intensitäten widerspiegelt. Weiterhin beeinflusst die Einstrahlung in den Resonanzbereich eines Kernes die Relaxationszeit der Nachbarkerne und damit ebenfalls deren Intensität (sogenannter Kern-Overhauser-Effekt). Eine einfache Möglichkeit, dennoch zu integrierbaren Spektren zu kommen, ist eine verlängerte Zeit zwischen den einzelnen Meßpulsen. Sie muß mindestens so lang sein wie die längste Relaxationszeit der beobachteten Kohlenstoffkerne. Damit verlieren die Spin-Gitter-Relaxation und der Kern-Overhauser-Effekt ihren Einfluß auf die Peakintensitäten. Allerdings erkaufte man sich dies mit verlängerten Meßzeiten auf Grund der Pausen zwischen den Scans.

Für die Messungen wurden 60 mg Polymer im 5 mm NMR-Röhrchen in Tetrachlorethan unter Zuhilfenahme eines Heizgebläses gelöst. Die Messungen wurden bei 130° C in einem Bruker AMX500 Spektrometer durchgeführt. Frequenz: 125 MHz, Anzahl der Pulse: 256, Relaxationszeit: 1,5 s. Eine Vergleichsmessung mit einer deutlich längeren Relaxationszeit von 15 s erbrachte ein Spektrum mit identischen Intensitäten. Daher wurden die 1,5 s als ausreichend angesehen.

In Abbildung 4.19 ist ein Ausschnitt des Spektrums von PP14 mit den Zuordnungen der Pentaden zu den Signalen dargestellt. Man erkennt deutlich

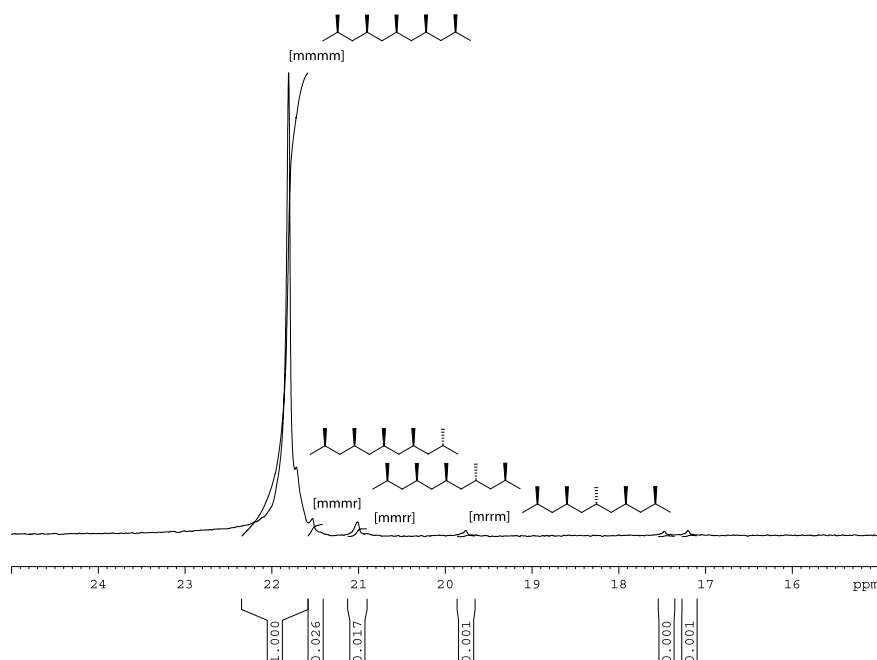


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus einem ^{13}C -NMR-Spektrum von PP14 mit den zu den einzelnen Signalen gehörenden Pentaden.

den hohen Anteil der isotaktischen [mmmm]-Pentade bei 21,8 ppm gegenüber den Pentaden [mmmr] bei 21,5 ppm, [mmrr] bei 21,0 ppm sowie [mrrm] bei 19,8 ppm. Jeder Buchstabe ‚m‘ beziehungsweise ‚r‘ steht für die Stellung zweier benachbarter Methylgruppen zueinander. Bei der ‚m‘-Konformation zeigen sie in die selbe Richtung, während sie bei der ‚r‘-Konformation versetzt stehen. Durch Integration lassen sich die Verhältnisse ermitteln. ^{13}C -NMR-Messungen wurden für die Polymere PP14 und PP23 (homogen) durchgeführt. Bei beiden lag der Anteil von [mmmm]-Pentaden zwischen 94 und 96%. Die Hauptfehlerquellen hierbei sind Linienbreite und Signal-Rausch-Verhältnis im NMR-Spektrum. Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei annehmbaren Meßzeiten zu erhalten, kann man die Konzentration der Probe erhöhen, was dann jedoch zu einer Viskositätssteigerung und damit zur Linienverbreiterung führt. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist also davon abhängig, wie exakt sich das Spektrum integrieren läßt. Mit den oben angegebenen Meßparametern konnte für diese Proben ein Optimum gefunden werden, so daß man von relativ geringen Abweichungen ausgehen kann. Darüber hinaus decken sich die Ergebnisse auch mit den DSC-Messungen, die für die mit den Trägerkatalysatoren hergestellten Produkte ähnliche Schmelz-

punkte und damit Taktizitäten ergaben, wie für das in homogener Polymerisation hergestellte PP23.

4.7 Verbesserung der Immobilisierungseigenschaften des Trägers

Die Polymerisationsexperimente mit den methoxyhaltigen Trägern zeigten, daß diese Funktionalitäten gut zur Immobilisierung von Metallocenen geeignet sind. Allerdings wurde bei höheren Katalysatoraktivitäten unerwünschtes *leaching* festgestellt. Um die Bindung zwischen Träger und Metallocen zu stärken, könnte man die Anzahl der nucleophilen Gruppen erhöhen. Dies ist jedoch nicht unbegrenzt möglich und beeinflußt auch andere Eigenschaften des Trägers, zum Beispiel seine Löslichkeit. Ein anderer Weg besteht in der Verwendung von Funktionalitäten mit höherer Nucleophilie. Es lag daher nahe, anstelle von Methoxy-, Hydroxyfunktionen zu verwenden, wie man sie auch bei Silicatträgern findet. Allerdings müßte der Träger dann wegen der Acidität der Hydroxygruppen mit MAO oder einem Aluminiumalkyl behandelt werden, bevor er mit dem Metallocen zusammengebracht werden könnte. Auf der anderen Seite könnte die Veretherung der chlormethylhaltigen (4) zu den methoxymethylhaltigen (5) Trägern entfallen.

Die radikalische Copolymerisation hydroxyfunktionalisierter Monomere mit Styrol liefert keinen statistischen Einbau. Der Anteil einpolymerisierter hydroxyhaltiger Monomere liegt deutlich unter der eingesetzten Menge [91, 92]. Es ist jedoch möglich, von einem Copolymerisat aus kommerziell erhältlichem Methoxystyrol mit Styrol auszugehen und die Methoxyfunktionen mit Hilfe von Bortribromid, Bromwasserstoff [92, 93] oder Trimethylsilyljodid [94, 95, 93] in Hydroxyfunktionen umzuwandeln.

Problematisch war bei dieser Umsetzung, daß der Träger neben den Hydroxy- auch noch Cyclopentadienylfunktionen enthalten sollte. So ließ sich weder die Etherspaltung neben bereits vorhandenen Cyclopentadienylgruppen durchführen, noch ließen sich diese einführen, wenn zuvor die Methoxy- in Hydroxygruppen umgewandelt waren.

Es wurde daher versucht, die nucleophilen ‚Ankergruppen‘ auf andere Weise und möglichst gemeinsam mit den Cyclopentadienylgruppen einzuführen. Dies gelang durch Umsetzung des lithiierten Trägerpolymers mit einer Mischung aus Dimethylfulven und Aceton (Abbildung 4.20). Letzteres wird hierbei ebenso wie das Dimethylfulven nucleophil angegriffen. Das Produkt dieser Reaktion waren neben den Cyclopentadienylfunktionen benzyliche Hydroxygruppen am Trägerpolymer. Das Verhältnis der beiden Funktionen ließ sich über das Mischungsverhältnis von Aceton und Dimethylfulven einstellen. Da beide Funktionen über Bromstyrol eingeführt wurden, waren bei dieser Umsetzung keine Chlormethylgruppen mehr nötig, weswegen von einem Styrol-Bromstyrol-Copolymer ausgegangen werden konnte.

4.7.1 Trägersynthese

Die Copolymere mit unterschiedlichen Verhältnissen von Styrol (S) und Bromstyrol (BS) (Tabelle 4.12) wurden wieder durch eine radikalische Polymerisation hergestellt. Die entsprechenden Monomermengen wurden in der gleichen Menge Toluol mit 0,5 Gew.-% AIBN für 2 d auf 70° C erwärmt, auf das dreifache Volumen mit Dichlormethan verdünnt und aus Methanol ausgefällt (**8**). Eine Überprüfung der Zusammensetzung war NMR-spektroskopisch über die Aromatenprotonen möglich. Der Aromatenbereich eines Protonenspektrums besteht bei diesen Substanzen aus zwei breiten Signalen bei $\delta = 7,05$ ppm (ortho- und para-Protonen) sowie $\delta = 6,95$ ppm (meta-Protonen). Aus der Integration der beiden Signale erhält man nach Gleichung 4.2 (Seite 35) das Verhältnis substituierter zu unsubstituierten Aromaten und somit den Bromstyrolgehalt. Die Werte sind in Tabelle 4.12 wiedergegeben und stimmen sehr gut mit den eingestellten Monomermengen überein, wie man es angesichts der ähnlichen Copolymerisationsparameter auch erwartet.

Nr.	BS [mmol]	S [mmol]	AIBN [Gew.-%]	Ausb. [%]	M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	PDI	BS [%] (NMR)
8a	100	100	0,5	73	31000	79000	2,6	49
8b	80	120	0,5	72	29000	77000	2,6	38
8c	60	140	0,5	76	32000	82000	2,6	28

Tabelle 4.12: Zusammensetzungen und Molekulargewichte verschiedener Poly-(p-bromstyrol-co-styrol)e.

Die getrockneten Polymere wurden in THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 1,1 äq n-Butyllithium umgesetzt. Die Lithiierung war an einer Viskositätssteigerung und schließlich dem Ausfallen des Polymers erkennbar und nach etwa 10 min abgeschlossen. Sodann wurden gleichzeitig Aceton und Dimethylfulven per Spritze hinzugegeben, zusammen 1,2 äq bezogen auf den Bromgehalt. Nach dem Entfernen der Kühlung war eine leichte Verbesserung der Löslichkeit sichtbar. Nachdem die Temperatur der Mischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde die Reaktion durch Zugabe von wenig Methanol beendet, worauf sich das Polymer **9** vollständig auflöste. Es wurde aus Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Die Molekulargewichte (Tabelle 4.12) änderten sich während der Synthese nicht, was darauf hinweist, daß bei dieser Umsetzung keine Nebenreaktionen zu Vernetzungen oder anderen Modifikationen der Polymerkette führten.

Es wurden Träger mit einem Bromgehalt von 50, 40 und 30% hergestellt und mit Aceton-Dimethylfulven-Verhältnissen von 3:2, 2:2 und 2:1 funktionalisiert (**9a-c**). Es stellte sich heraus, daß mindestens 20, besser 30% der Styroleinheiten Hydroxygruppen tragen sollten, um eine gute Metallocenanbindung zu erreichen. Da aus den vorangegangenen Vernetzungsversuchen

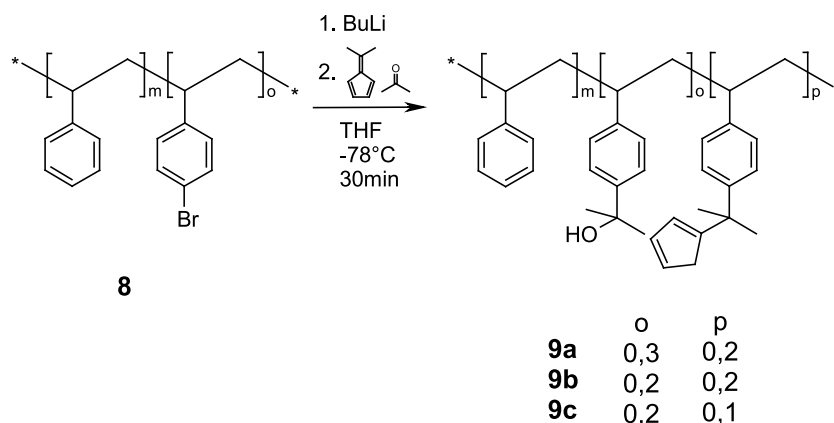


Abbildung 4.20: Parallele Funktionalisierung mit nucleophilen sowie mit Diels-Alder-fähigen Gruppen durch gleichzeitige Reaktion mit Aceton und Dimethylfulven.

bekannt war, daß eine deutliche Viskositätszunahme nach 2 d bei 85° C erst ab einem Cyclopentadienylgehalt von etwa 20% auftritt, wurden die weiteren Träger mit 30% Hydroxy- und 20% Cyclopentadienylgruppen hergestellt.

Wie bei der Cyclopentadienfunktionalisierung der methoxyhaltigen Trägerpolymere **5** kann man von einem nahezu vollständigen Brom-Lithium-Austausch ausgehen. Die Hydroxyfunktionalisierung konnte allerdings ebenso wie die mit Cyclopentadien NMR-spektroskopisch nur an einer Modellverbindung (**10**) nachgewiesen werden. Hierzu wurde Brombenzol in THF bei -78°C mit Butyllithium und anschließend mit Aceton umgesetzt. Nach einer destillativen Reinigung wurde das Produkt mit 88% Ausbeute erhalten. Für die polymeranaloge Reaktion ist allerdings mit einem geringeren Umsatz zu rechnen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Protonensignale der benzyliischen Methylgruppen bei $\delta = 1,47$ ppm sowie das Signal der Hydroxyfunktion bei $\delta = 2,25$ ppm.

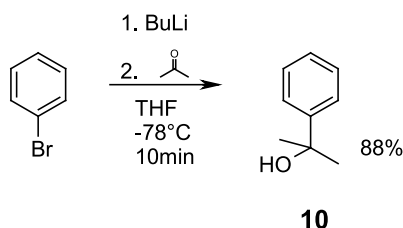


Abbildung 4.21: Modellverbindung für die hydroxyfunktionalisierten Polystyrole.

Bei den Polymeren **9** war das jeweilige Signal der relevanten Protonen von denen der aliphatischen Protonen der Polymerkette überlagert. Im In-

frarotspektrum einer intensiv im Hochvakuum getrockneten Probe konnte jedoch die OH-Funktionalisierung an Hand der charakteristischen breiten OH-Bande bei 3650 cm^{-1} sichtbar gemacht werden. Ein ebenso getrocknetes, unfunktionalisiertes Polymer zeigte diese Bande nicht, so daß man ausschließen kann, diese stamme von Feuchtigkeit in der Probe. So war zumindest ein qualitativer Nachweis der Funktionalisierung möglich.

4.7.2 Trägerung

Die aciden Hydroxygruppen erfordern bei diesem Träger nach der Vernetzung einen zusätzlichen Deaktivierungsschritt, wie er auch bei Silicatträgern notwendig ist. Hierzu wurde der getrocknete Träger mit MAO-Lösung behandelt. Die auftretende Gasentwicklung zeigte die Reaktion mit den Hydroxygruppen an. Da es nicht möglich war, zu überprüfen, wie viele Hydroxygruppen nach einer bestimmten Zeit reagiert hatten, wurde der Träger generell –wie auch bei der Deaktivierung von Silicatträgern üblich– über Nacht mit der MAO-Lösung gerührt.

Das MAO hat auch hier eine netzwerkbildende Funktion, was sich dadurch äußert, daß der Träger beim Mischen mit einer solchen Lösung eine gelartige Konsistenz annimmt. Bei Kontakt mit der Metallocenlösung verhält er sich wie der methoxyfunktionalisierte: Er bindet den MAO-Metallocen-Komplex, die überstehende Lösung ist nahezu farblos.

Nr.	Metallocenlsg.		Menge [mg]	Träger	Beladung $\frac{\text{Zr}}{\text{Träger}}$ [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$]
	Menge [μmol]	MAO [ml]		MAO [ml]	
K14	50	10	750	2	28
K15	50	10	1000	1,1ml TMA 2 m	25
K16	100	20	1000	21	22

Tabelle 4.13: Zur Herstellung der Katalysatoren K14 bis K16 verwendete Mengen von Metallocen **MBI** sowie Träger **9a** mit den zum Lösen des Metallocenes beziehungsweise zur Trägerdeaktivierung verwendeten MAO-Mengen.

Nach dem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum lagen die Katalysatoren K14 bis K16 als feine Pulver vor und konnten direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

4.7.3 Polymerisationen

Die Polymerisationen wurden analog zu den in 4.5 beschriebenen mit zusätzlicher MAO-Aktivierung und Hexan durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 zusammengefaßt. Wie bei den Katalysatoren mit Methoxygruppen zur MAO-Metallocen-Verankerung lagen auch hier die Produktivitäten bei Werten zwischen 500 und 800/h. Auch die erhaltenen Morpholo-

Nr.	Katalysator		Akt.	Ausbeute		Akt.	Prod.
	Nr.	Menge [mg]		Teilchen	Wandbelag [g]		
PP24	K14	42	560	10,8	1,7	5310	600
PP25	K14	48	720	17,6	2,4	7440	830
PP26	K15	50	700	12,4	0,5	5160	520
PP27	K16	48	720	10,8	23,4	16190	1430

Tabelle 4.14: Polymerisationen mit den Katalysatoren K24 bis K27 in Hexan bei 4 bar Propendruck und 50° C.

gien waren durchaus vergleichbar. Eine Ausnahme bildete K16, bei dem zur Deaktivierung eine sehr große MAO-Menge eingesetzt wurde. Obwohl vor der Polymerisation nicht stärker aktiviert wurde als bei PP25 oder PP26, wurde eine extrem hohe Aktivität erreicht, was jedoch auf Kosten der Produktmorphologie ging. Etwa zwei Drittel des Produktes fielen als Klumpen oder Wandbelag an. Trotz der bei der Herstellung verwendeten hohen MAO-Menge wurde ein Großteil des Metallocenes immobilisiert. Bei den methoxyhaltigen Trägern war dies nicht der Fall, wenn ähnlich hohe MAO-Mengen verwendet wurden, und die Katalysatoren zeigten nur sehr geringe Aktivitäten. K15, bei dem TIBA zur Deaktivierung verwendet wurde, zeigte bei gleicher Aktivierung eine geringere Aktivität (PP26) als die anderen Katalysatoren, welche aus mit MAO deaktivierten Trägern hergestellt wurden.

Ein direkter Vergleich zwischen Katalysatoren mit methoxyhaltigen Trägern und den hier verwendeten läßt sich am besten an Hand von PP14 (K7, Tabelle 4.10) und PP25 (K14) ziehen. Hier wurden bei ähnlichen Beladungen von 27 beziehungsweise 28 $\mu\text{mol/g}$ und ähnlichen Polymerisationsbedingungen (Aktivierung jeweils ungefähr 700) auch entsprechende Produktivitäten erreicht. In beiden Fällen wurden gleichmäßige Teilchen und nur sehr wenige Klumpen gebildet. *Reactor fouling* wurde insgesamt außer bei PP27 nicht festgestellt, die Trägerungseigenschaften des hydroxyhaltigen Trägers scheinen also nicht schlechter zu sein. Auch scheinen die Hydroxygruppen nahezu vollständig mit dem Deaktivierungsreagenz zu reagieren, da sonst verminderte Aktivitäten gefunden worden wären. Die Morphologien der Produkte sind ebenfalls vergleichbar. Es wurden hauptsächlich lockere Partikel einer Größe von etwa 1 mm erhalten. Somit konnte bei weitgehend gleichen Polymerisationsergebnissen die Synthese des Trägers deutlich vereinfacht werden. Der zusätzlich erforderlichen Deaktivierung, welche durch einfaches Einwirken von MAO auf den Träger bewerkstelligt wurde, steht eine wesentlich weniger aufwendige Funktionalisierung gegenüber. Der Veretherungsschritt der Chlormethyl- zu Methoxymethylfunktionen dauerte mindestens 12 h und das Trocknen des Produktes vor der Einführung der Cyclopentadienylgruppen nahm noch einmal die gleiche Zeit in Anspruch. Dies konnte durch die kombinierte Synthese mit Dimethylfulven und Acteon komplett entfallen.

4.8 Polymerisationen in flüssigem Propen

Alle oben besprochenen Polymerisationsversuche waren zwar geeignet, den Einfluß einzelner Polymerisationsparameter auf das Polymerisationsergebnis zu bestimmen, ließen aber keine Rückschlüsse auf das Polymerisationsverhalten unter Industriebedingungen zu; dazu unterschieden sich die Polymerisationsbedingungen zu stark. Während hier bei 4 bar in Hexan polymerisiert wurde, kommen industrielle Katalysatoren in flüssigem Propen bei knapp 30 bar zum Einsatz. Dadurch kann man zum einen auf Lösungsmittel verzichten und hat zum anderen die maximal mögliche Monomerkonzentration. Dies fördert die Katalysatoraktivität und kann auch zu höheren Schüttdichten führen. Gewöhnlich sind die Produktpartikel härter als bei Polymerisationen in einem Lösungsmittel.

Um die oben verwendeten Katalysatoren auch unter industrienahen Bedingungen zu testen, bestand die Möglichkeit, einige Experimente in flüssigem Propen bei der BASF AG in Ludwigshafen durchzuführen.

Die Polymerisationen wurden folgendermaßen durchgeführt: Das Propen wurde bei Raumtemperatur flüssig unter Druck in den Reaktor überführt und dabei mittels eines Durchflußmessers die Menge überwacht. Der Katalysator wurde über eine Schleuse mit Argonüberdruck eingeschossen und die Temperatur auf 65° C gesteigert. Dabei baute sich mit den 352 g Propen im 1 l-Autoklaven ein Druck von etwa 27 bar auf.

Nr.	Katalysator		Akt.	Zeit [° C]	Ausbeute		Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrHbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKatg}}$]
	Nr.	Menge [mg]			Teilchen	Wandbelag [g]		
PP28	K5	47	0	30	2,5	0	90	104
PP29	K5	48	710	5	0	13	2740	3250
PP30	K4	45	600	30	5,6	3,4	490	360

Tabelle 4.15: Polymerisationen in 352 g flüssigem Propen bei 27 bar und 65° C.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren enttäuschend. Es wurden nur bei dem Versuch ohne zusätzliche MAO-Aktivierung (PP28) Partikel erhalten, diese waren allerdings sehr klein und leicht zerreibbar und die Ausbeute mit 2,5 g gering. Eine zusätzliche Aktivierung mit MAO führte wie bei den Polymerisationen bei 4 bar mit steigender MAO-Menge zu einer schlechteren Morphologie. Allerdings wurden bereits bei mäßiger MAO-Zugabe keine Partikel mehr erhalten. Die Produkte ähnelten denen, welche bei 4 bar mit MAO / Zr-Verhältnissen von etwa 2000 erhalten wurden (PP12 in Tabelle 4.10). Sie waren locker, teilweise verklumpt und mit geringen Schüttdichten um 150 g/l. Bei PP29 trat zugleich starkes *leaching* auf, was dazu führte, daß die Polymerisation bereits nach 5 min abgebrochen werden mußte. Das Produkt war vollständig zusammengeklumpt.

4.9 Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse dieses Kapitels

Mit der hier vorgestellten Kombination aus reversibler Vernetzung eines Polymerträgers sowie nichtkovalenter Metallocenanbindung ist es gelungen, ein universelles Trägersystem für unterschiedliche, separat synthetisierte Metallocene zu schaffen. Die gefundenen Katalysatoraktivitäten waren, verglichen mit anderen polymerbasierten Systemen sehr hoch, und es trat nur wenig *reactor fouling* auf. Die Vergleichsexperimente mit den unvernetzten Trägern belegten die Notwendigkeit einer Trägervernetzung und zeigten weiterhin, daß die Cyclopentadienylgruppen keinen negativen Einfluß auf die Polymerisation haben.

Die Veränderung einzelner Polymerisationsparameter zeigte sehr deutlich, welch großen Einfluß schon relativ geringe Änderungen haben können. Insbesondere Beladung und Aktivierung wirkten sich sehr stark auf das Polymerisationsergebnis aus. Dabei wurde nicht nur die Katalysatorproduktivität beeinflusst, sondern auch das Aussehen der Produktteilchen. Durch Modifikation von Beladung und Aktivierung war es möglich, eine optimale Kombination zu finden, die unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen zu runden Produktteilchen bei einem geringen Staubanteil führte.

Zur Verbesserung der Immobilisierungseigenschaften wurde die Nucleophilie des Trägers mit Hilfe von Hydroxygruppen erhöht. Dadurch konnte auch die Trägersynthese vereinfacht werden, weil die Hydroxygruppen in einem Schritt zusammen mit den Cyclopentadienylgruppen eingeführt werden konnten. Nach einer Vorbehandlung mit MAO zeigten die Träger eine sehr gute Affinität zum Metallocen. Die Polymerisationsversuche zeigten ähnliche Ergebnisse, wie sie mit den methoxyhaltigen Systemen gefunden wurden. Die hydroxyhaltigen Träger brachten zwar nicht die erhoffte deutliche Verbesserung im Bezug auf *leaching*, stellen aber durch die einfachere Synthese einen Fortschritt dar.

Die Polymerisationsexperimente zeigen aber auch, daß der eingesetzte Träger offensichtlich keine ausreichende Festigkeit hat. Besonders deutlich wurde dies bei den Experimenten in flüssigem Propen. Aber auch in Hexan besitzt der Träger bei höheren Aktivitäten –hier erreicht durch größere MAO-Zugabe– eine nur sehr geringe bis gar keine morphologiebestimmende Funktion mehr. Die Fragmentierung scheint also zu weit zu gehen. Da diese Beobachtungen bei unterschiedlich stark mit Cyclopentadien funktionalisierten Trägern gemacht wurden, sollte der Vernetzungsgrad nur eine untergeordnete Rolle spielen. Eher ausschlaggebend könnte der Umstand sein, daß der Träger während der Polymerisation bis zu den einzelnen Polymerketten zerfallen kann. Dafür spricht auch die Beobachtung ähnlicher Morphologien bei hochaktiven Systemen mit solchen, die unvernetztes Polystyrol als Träger verwenden. Bei der Polymerisation in Hexan bei einem Druck von 4 bar und

mäßiger Aktivierung (MAO / Zr ungefähr 600) verläuft die Polymerisation und damit die Fragmentierung langsam genug, daß die gebildeten Polyolefinketten das Partikel zusammenhalten können und somit eine Staubbildung vermieden wird. Bei höheren Aktivitäten werden lokal höhere Temperaturen erzeugt. Dadurch, wie auch durch das schneller gebildete Polyolefin, sollte die Fragmentierung wesentlich rascher ablaufen, das Trägerteilchen regelrecht auseinandergerissen werden, was in den gefundenen schlechten Morphologien resultiert. Die Verteilung des Trägers im Produkt stellte sich bei den Untersuchungen zur Fragmentierung (Kapitel 9) als homogen heraus, was ebenfalls für eine sehr weitgehende Fragmentierung spricht. Da dies jedoch auf Kosten der Produktmorphologie ging, die ja ebenfalls ein wichtiges Bewertungskriterium darstellt, sollte versucht werden, durch Modifikation des Trägers ein System zu finden, dessen Fragmentierbarkeit zwischen der hier verwendeten und der eines divinylbenzolvernetzten Systemes liegt. Abbildung 4.22 stellt die Produktivitäten einiger ausgewählter Experimente den Schüttdichten der entsprechenden Produkte gegenüber. Der optimale Bereich liegt zwischen den Extremen eines robusten Divinylbenzolnetzwerkes und dem auf löslichem Polystyrol geträgerten Metallocen.

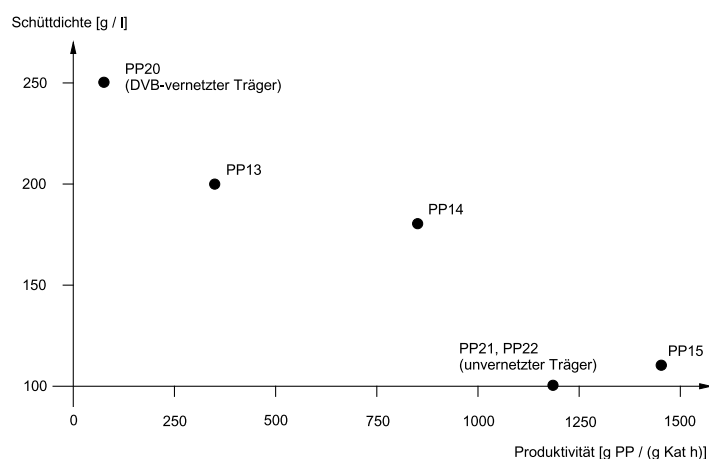


Abbildung 4.22: Schematische Auftragung verschiedener Katalysatorsysteme mit ihren Produktivitäten und Produktmorphologien, repräsentiert durch ihre Schüttdichten. Je weiter sich ein Katalysator in diesem Diagramm rechts oben befindet, desto besser ist er.

Kapitel 5

Verbesserung der Produktmorphologie

Aus den bisher gemachten Erfahrungen läßt sich die Notwendigkeit einer höheren Trägerstabilität ableiten. Der bei höheren Aktivitäten stark abnehmende Einfluß des Trägers auf die Produktmorphologie, welche dann eher der einer Polymerisation mit einem unvernetzten Träger ähnelt, läßt auf eine Fragmentierung bis zu den einzelnen Polymerketten schließen. Eine derartige, nahezu vollständige Fragmentierung sollte unterbleiben. Ganz verhindert werden darf die Fragmentierung jedoch nicht. Man hätte dann eine analoge Situation zu der eines divinylbenzolvernetzten Trägers, der, wie zu Beginn von Kapitel 4 bereits ausgeführt, einen negativen Einfluß auf die Produktivität¹ wie auch die Materialeigenschaften hat. Es müßte also ein Optimum aus hartem Trägermaterial, welches gute Morphologien, aber schlechte Produktivitäten liefert, und einem leicht fragmentierbaren Träger, der hohe Produktivitäten, aber schlechte Morphologien liefert, gefunden werden.

5.1 Reversibel vernetzte Nanopartikel als Träger

Ein Träger, der eine gute Fragmentierbarkeit mit einer ausreichenden Festigkeit vereint, könnte in einem partiell reversiblen Netzwerk gefunden werden. Betrachtet man die Ergebnisse der Untersuchungen Finks an Silicaträgern [75, 74], so stellt man fest, daß bei einer vollständigen Fragmentierung des Trägers, das heißt, wenn die Polymerisation soweit fortgeschritten ist, daß der Träger gleichmäßig im Produkt verteilt ist, Silicapartikel mit einer Größe von etwa 50 nm vorliegen.

Um dieses Konzept auf unser organisches System übertragen zu können, wäre es nötig, harte, möglichst gleichmäßige Polymerteilchen einer Größe um 50 nm zu erzeugen und diese primären Nanopartikel reversibel zu größeren Sekundärteilchen von etwa 50 μm zu vernetzen. Zur Erzeugung der

¹Siehe PP20 in Tabelle 4.10.

Primärpartikel bietet sich die Emulsionspolymerisation an. Hiermit können nanometergroße, runde Teilchen mit einer engen Größenverteilung hergestellt werden. Stellt man ein Copolymer mit Divinylbenzol her, bleiben diese Teilchen stabil und können als Primärpartikel dienen.

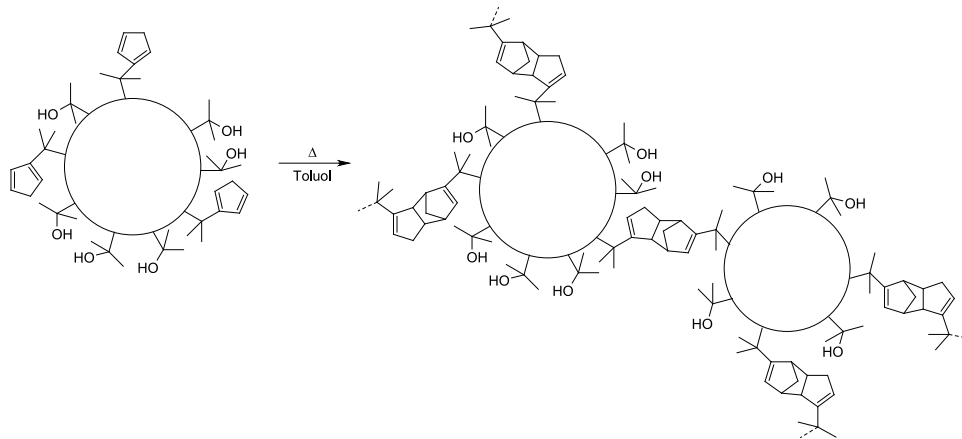


Abbildung 5.1: Konzept eines Trägers aus reversibel vernetzten Nanopartikeln: Die Primärteilchen sind mit Cyclopentadienylgruppen funktionalisiert und werden über diese vernetzt. Das Metallocen wird nur in den Räumen zwischen den Teilchen gebunden, befindet sich jedoch nicht in ihnen. Während der Polymerisation fragmentiert das System, die Nanopartikel bleiben jedoch erhalten.

5.2 Emulsionspolymerisation

Der Ansatz für eine Emulsionspolymerisation besteht im Wesentlichen aus Wasser, einem in Wasser nur schwer löslichen Monomer, einem wasserlöslichen Initiator sowie einem Emulgator. Letzterer bildet im Wasser ab einer bestimmten Konzentration Mizellen (dies ist die sogenannte *critical micell concentration* (CMC)), in die die Monermoleküle hineindiffundieren können. Es liegen dann in der Reaktionsmischung nebeneinander monomergefüllte Mizellen sowie wesentlich größere Monomertröpfchen vor. Die Konzentration der Mizellen liegt etwa acht Größenordnungen über der der Monomertröpfchen. Dadurch ist ihre Gesamtoberfläche wesentlich größer, weswegen ein in der wässrigen Phase durch Zerfall des Initiators entstandenes Radikal mit entsprechend höherer Wahrscheinlichkeit auf eine Mizelle trifft. Die Polymerisation läuft daher fast ausschließlich in den Mizellen und nicht in den Monomertröpfchen ab. Verbrauchtes Monomer wird hierbei durch Diffusion aus den als Vorrat dienenden Monomertröpfchen ständig nachgeliefert. Die dabei gebildeten Latexteilchen wachsen immer weiter an, was zu einem stetigen Bedarf neuer Emulgatormoleküle führt. Schließlich sinkt die

Emulgatorkonzentration unter die CMC, was eine Neubildung von Mizellen und damit weiteren Latexteilchen verhindert. In der zweiten Phase findet die Polymerisation ausschließlich in den bereits vorhandenen Latexpartikeln statt. Es ändert sich also nur noch ihre Größe, jedoch nicht mehr ihre Anzahl. Wenn die gesamte Monomermenge in die Latexteilchen diffundiert ist und die Monomertröpfchen verschwunden sind, nimmt die Monomerkonzentration stetig ab, bis die Reaktion zum Erliegen kommt. Die entstandenen Teilchen mit Größen zwischen 50 und 150 nm sind größer als die ursprünglichen Mizellen, aber kleiner als die Monomertröpfchen. Abbildung 5.2 zeigt eine REM-Aufnahme derartiger Teilchen. Weitere Bilder finden sich in Kapitel 8 ab Seite 111.

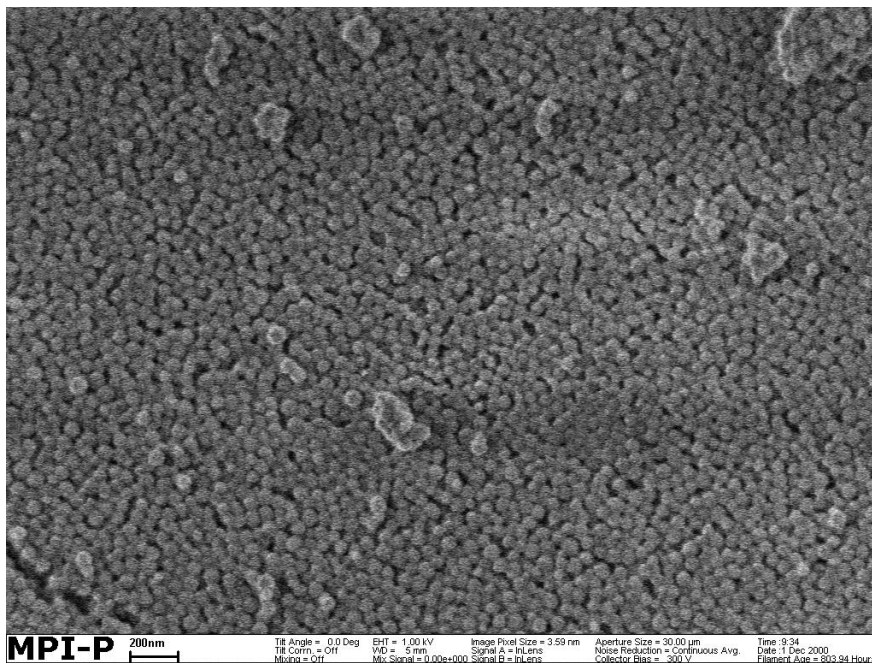


Abbildung 5.2: Mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Latexteilchen aus Styrol, Bromstyrol und Divinylbenzol.

Als Emulgatoren kommen Seifenmoleküle in Frage, die eine hydrophile Carboxygruppe und eine hydrophobe Alkylkette besitzen. Die Größe der gebildeten Teilchen wird durch die Größe der Mizellen bestimmt, welche sich in gewissen Grenzen durch die Wahl des Emulgators sowie dessen Konzentration beeinflussen läßt. Während der Polymerisation hält der Emulgator die Teilchen zusammen und verhindert eine Agglomeration. Die Säuregruppen des Emulgators sind jedoch Katalysatorgifte, daher muß dieser nach der Emulsionspolymerisation abgetrennt werden.

Ohne Emulgator fehlt den Teilchen die äußere Stabilisierung; entfernt man das Lösungsmittel, kann es zur Agglomeration und schließlich Filmbildung kommen. Eine ausreichend starke Vernetzung mit Divinylbenzol stabilisiert die Teilchen quasi von innen und verhindert die Filmbildung. Nach einer Gefriertrocknung sind die so hergestellten Partikel vollständig redispersierbar.

5.3 Trägersynthese

Bei den löslichen Polystyrolen hatte sich ein Copolymer mit etwa gleichen Anteilen von Bromstyrol und Styrol als günstig erwiesen, weswegen diese Zusammensetzung hier beibehalten wurde. Um Teilchen zu erhalten, welche auch ohne Emulgator stabil sind, wurden etwa fünf bis zehn Prozent Divinylbenzol als Vernetzer eingesetzt. Die in Tabelle 5.2 angegebenen Comonomermengen wurden gemischt und zusammen mit einer Mischung aus Wasser, Kaliumhydroxid und Natriumdodecylsulfonat (SDS) für eine Stunde gerührt. Sodann wurde die Mischung auf 60° C erwärmt und die Polymerisation durch Zugabe von $K_2S_2O_8$ gestartet. Nach 24 h wurde die Lösung abfiltriert. Die Reinigung nach der Emulsionspolymerisation war besonders

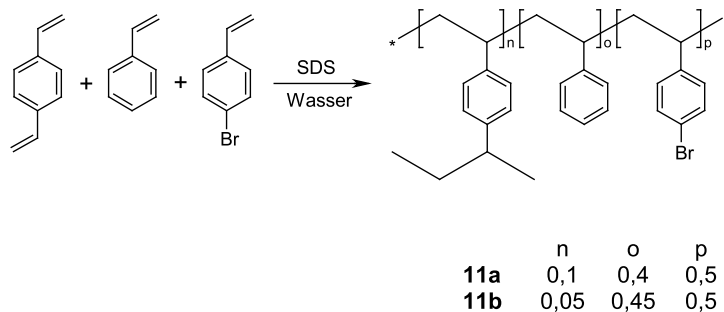


Abbildung 5.3: Synthese etwa 50 nm großer Latexpartikel mittels Emulsionspolymerisation.

wichtig, da sonst die Säurefunktionen der Emulgatormoleküle mit den Metallocenen reagieren würden. Dazu wurden die Partikel in einer Ultrazentrifuge (Ultrafrel-15, Biomax-50K NMWL Membrane) abgetrennt. Nach einer anschließenden Gefriertrocknung fiel das Produkt als feines redispersierbares Pulver an. Diese Emulsionspolymerisationen wurden von Aurelie Falcou durchgeführt.

Die Funktionalisierung erfolgte analog der auf Seite 58 beschriebenen Methode mit Aceton und Dimethylfulven. Die Latexpartikel wurden in THF aufgeschlämmt und auf $-78^{\circ}C$ abgekühlt. Dann wurden n-Butyllithium und nach 15 min Aceton und Dimethylfulven zugegeben. Die Reaktionszeiten wurden allerdings etwas verlängert, um der Unlöslichkeit des Trägers Rech-

Bez.	S [mmol]	BS [mmol]	DVB [mmol]	SDS [mmol]	K ₂ S ₂ O ₈ [mmol]	Größe [nm]	PDI
11a	45	45	10	1,6	0,5	61	0,05
11b	24	24	2,5	0,8	0,25	68	0,01

Tabelle 5.1: Zusammensetzungen der Latexpartikel aus Styrol (S), Bromstyrol (BS) und Divinylbenzol (DVB) sowie verwendete Mengen des Emulgators Natriumdodecylsulfonat (SDS) und des Initiators Kaliumperoxodisulfat.

nung zu tragen. Es konnte mit einer geringeren Lösungsmittelmenge gearbeitet werden, da durch die Unlöslichkeit keine Viskositätserhöhung nach der Lithierung auftrat. Nach der Reaktion wurde die Mischung in die etwa vierfache Menge Methanol gegeben und nahezu bis zur Trockne am Rotationsverdampfer eingengt. Dadurch lagerten sich die Nanopartikel zusammen und wurden filtrierbar. Überschüssiges Dimethylfulven wurde durch mehrmaliges Waschen mit Methanol entfernt und das Polymer **12** sodann im Vakuum getrocknet.

Bez.	Partikel	Cp [%]	OH [%]
12a	11a	20	30
12b	11b	20	30
12c	11b	10	40

Tabelle 5.2: Anteile von Cyclopentadienyl- und Hydroxygruppen an den funktionalisierten Latexpartikeln.

5.4 Vernetzung der Nanoteilchen und Metallocenimmobilisierung

Natürlich ist auch bei diesem Konzept die Bildung eines größeren Trägernetzwerkes notwendig, damit der Katalysator später kompakte Produktteilchen erzeugen kann. Der Unterschied besteht nur darin, daß hier keine einzelnen Polymerketten zu einem Netzwerk verknüpft werden, sondern entsprechend funktionalisierte Nanoteilchen. Ansonsten wurden Vernetzung und Trägerung analog den zuvor beschriebenen, aus löslichem Polystyrol bestehenden Trägersystemen durchgeführt (Seite 60).

Beim Erwärmen in Toluol zeigte sich, daß der Divinylbenzolanteil, welcher bei der Herstellung der Latexteilchen verwendet wurde, einen Einfluß auf die Vernetzbarkeit hat. Die mit 5% Divinylbenzol hergestellten Partikel wiesen eine bessere Vernetzbarkeit auf als die mit 10% hergestellten. Dies könnte auf eine bessere Quellbarkeit und damit höhere Beweglichkeit derjenigen Teilchen mit dem geringeren Divinylbenzolanteil zurückzuführen sein.

Bei der Trägerung der Metallocene erwiesen sich die aus Nanoteilchen bestehenden Träger als vorteilhaft gegenüber löslichen Polymeren, da ein Fällen mit Hexan nicht mehr nötig war. Nach der Zugabe der Metallocenlösung konnte das Lösungsmittel einfach im Vakuum entfernt werden, ohne daß sich an den Glaswänden ein Polymerfilm bildete; vielmehr lag der Katalysator nach kurzem Rühren als Pulver vor. Bei dieser Methode war gewährleistet, daß der Träger genau die eingesetzte Menge an MAO und Metallocen enthielt, da nichts vom Hexan ausgewaschen wurde. Es war somit erstmalig möglich, Katalysatoren mit einem genau definierten Metallocen- und MAO-Gehalt herzustellen und diese auch ‚trocken‘, also ohne zusätzliche Aktivierung, einzusetzen. Bereits die Herstellung der Katalysatoren konnte durch den Einsatz der Nanopartikel also deutlich verbessert werden.

Bez.	Met. Typ	Träger Typ	Beladung $\frac{Zr}{Träger}$ [$\frac{\mu mol}{g}$]	Aktivierung $\frac{Al}{Zr}$ [$\frac{mol}{mol}$]
KL1	MBI	12a	33	300
KL2	MBI	12b	27	450
KL3	MBI	12b	39	325
KL4	MBI	12b	29	375
KL5	MBI	12b	25	361
KL6	MBI	12b	28	325
KL7	PI	12b	28	450
KL8	PI	12b	22	500
KL9	PI	12c	21	554

Tabelle 5.3: Metallocenmengen (Beladung) und MAO-Mengen (Aktivierung) der auf Latexpartikeln basierenden Katalysatoren KL1 bis KL9.

5.5 Propenpolymerisationen

Da bei der Trägerung auf Grund der nicht mehr notwendigen Verwendung von Hexan zum Fällen und Waschen eine größere MAO-Menge verwendet werden konnte, die dann auch tatsächlich auf dem Träger verblieb, wurden Katalysatoren hergestellt, welche die zur Polymerisation erforderliche Menge (MAO / Zr etwa 500) bereits enthielten. Der Einsatz dieser Katalysatoren im Propenreaktor bei 4 bar erbrachte jedoch nur äußerst geringe Produktivitäten (PP31 in Tabelle 5.4). Allerdings waren die Ergebnisse mit einem von der BASF AG zur Verfügung gestellten Trägerkatalysator auf Silicabasis unter den gleichen Bedingungen ähnlich schlecht (PP32).

Daher, und um einen direkten Vergleich zu den auf löslichem Polystyrol basierenden Trägern herstellen zu können, wurden Polymerisationen mit zusätzlicher MAO-Aktivierung durchgeführt. In den folgenden Tabellen sind die Aktivierungen als MAO-Menge bei der Katalysatorherstellung + MAO-

Menge bei der Polymerisation angegeben. Dabei konnten den löslichen Trägern vergleichbare Aktivitäten erzielt werden. Die erhaltenen Morphologien waren durchweg besser, die Teilchen kompakter und gleichmäßiger. Allerdings wurde die Morphologie bei größeren MAO-Mengen (PP34 gegenüber PP35) deutlich schlechter. *Leaching*-Effekte wurden ebenfalls bei höheren Aktivierungen beobachtet. Die Ergebnisse zeigen eine positive Auswirkung der partiellen Fragmentierbarkeit auf die Produktmorphologie. Die Schüttdichten waren etwas besser geworden (230 g/l), aber noch immer relativ niedrig, verglichen mit Werten von über 350 g/l bei industriellen Produkten. Dies lag aber wohl auch an den Polymerisationsbedingungen (relativ niedriger Druck, hohes MAO / Zr-Verhältnis).

Nr.	Kat.		Aktivierung		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]	Kat. [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]	Poly. [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]				
PP31	KL1	73	300	0	30	2,4	500	70
PP32	BASF	60	?	0	30	3,2	?	110
PP33	KL1	76	300	570	30	11,7	3000	390
PP34	KL1	78	300	1100	30	34,8	8800	1160

Tabelle 5.4: Propenpolymerisationen mit den auf Latexpartikeln basierenden Katalysatoren bei 4 bar und 50° C in Hexan. Die Aktivierungen sind als Aktivierung bei der Katalysatorherstellung sowie zusätzliche Aktivierung vor der Polymerisation angegeben.

Auch diese Systeme konnten bei der BASF AG in Ludwigshafen mit Polymerisationen in flüssigem Propen getestet werden. Hier wurden sie ohne zusätzliche MAO-Aktivierung eingesetzt und erbrachten für eine Aktivierung mit Aluminium-Zirkonium-Verhältnissen um 400 vergleichsweise hohe Produktivitäten von bis zu 2000/h (PP35 bis PP37). Neben diesen guten Werten wurden auch erstmals Schüttdichten von 400 g/l erreicht. Darauf wird später bei der Besprechung der Produkteigenschaften noch näher eingegangen. Bei diesen Experimenten konnte also erstmals eine Kombination aus hoher

Nr.	Kat.		Aktivierung		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]	Kat. [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]	Poly. [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]				
PP35	KL2	75	450	0	90	63	800	560
PP36	KL3	63	325	0	60	85	1280	1350
PP37	KL9	68	554	0	30	66	1420	1940

Tabelle 5.5: Propenpolymerisationen mit den auf Latexpartikeln basierenden Katalysatoren bei der BASF AG in flüssigem Propen bei 27 bar und 65° C.

Produktivität und hoher Schüttdichte erreicht werden. Dabei zeigte sich der positive Einfluß einer hohen Monomerkonzentration und eines hohen Po-

lymerisationsdruckes. Offensichtlich ist die Propendiffusion bei 4 bar durch die bereits gebildeten Polymerschichten so langsam, daß die Teilchen nur wenig wachsen können. Eine große MAO-Menge führt zu lockeren Produkten, die die Diffusion weniger behindern. Bei einem Druck von 27 bar hingegen kann das Monomer die aktiven Zentren auch durch eine relativ feste Polyolefinschicht gut erreichen. Die bereits mit den löslichen Trägern gemachte Erfahrung, daß eine verstärkte Aktivierung negativen Einfluß auf Morphologie und Schüttdichte haben kann, wurde auch mit diesem Trägersystem bestätigt. Allerdings konnten erstmals und unter industriellen Bedingungen (flüssiges Propen) Produkte in Form harter und gleichmäßiger Teilchen hoher Schüttdichte erzeugt werden. Bei PP36 waren die Produktteilchen sogar leicht transparent. Dies deutet auf eine sehr hohe Aktivität hin, bei der lokal so hohe Temperaturen entstehen können, daß das Produkt zu schmelzen beginnt. Je stärker die Teilchen verschmelzen, desto transparenter wirken sie. Allerdings werden dabei aktive Zentren derartig eingeschlossen, daß die Monomerdiffusion zum Erliegen kommen kann. Daher ist ein Verschmelzen im Allgemeinen unerwünscht und sollte durch verminderte Beladung und Aktivierung verhindert werden.

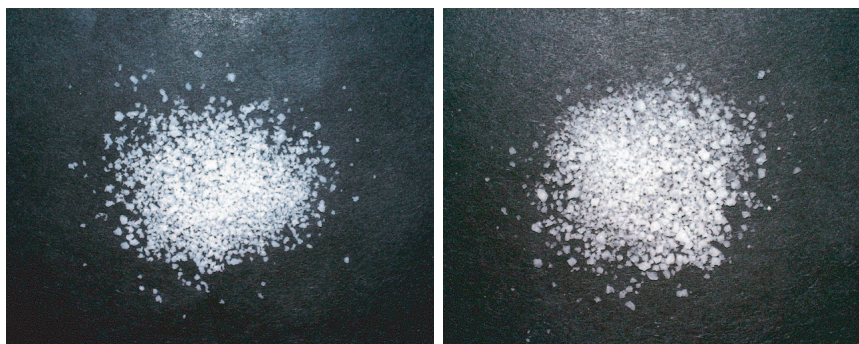


Abbildung 5.4: Mit KL2 und KL3 in flüssigem Propen erzeugte Polypropenpartikel mit einer Schüttdichte von 390 beziehungsweise 380 g/l (Durchmesser 0,5 bis 2 mm). Die rechten Teilchen erscheinen leicht transparent. Dies deutet auf ein Verschmelzen durch eine hohe lokale Temperatur während der Polymerisation hin. Im Anhang finden sich Vergrößerungen der Aufnahmen, auf denen die Unterschiede besser erkennbar sind.

5.6 Ethenpolymerisationen

Im Gegensatz zur Polymerisation in flüssigem Propen war die Herstellung von Polyethen unter industrienahen Bedingungen bei uns zu dieser Zeit möglich. Daher wurden die Katalysatoren im Ethenreaktor bei 40 bar und 70° C

in Isobutan getestet. Sie zeigten hier ohne weitere MAO-Aktivierung sofort gute Produktivitäten bei gleichzeitig sehr guten Morphologien und sehr hohen Schüttdichten von bis zu 460 g/l. Daher wurden von jenem Zeitpunkt an diese Polymerisationsbedingungen als Standardbedingungen zum Testen der Katalysatoren verwendet. Wie bei den Propenpolymerisationen bei 4 bar aus dem vorangegangenen Kapitel, wurden auch hier die Einflüsse der Polymerisationsparameter untersucht.

5.6.1 Variation einzelner Polymerisationsparameter

Bei nachträglicher MAO-Zugabe (Tabelle 5.6) direkt vor der Polymerisation (PE1 bis PE4) konnten teilweise auf das Dreifache gesteigerte Produktivitäten beobachtet werden, die Produkte fielen jedoch als sehr lockere Partikel ähnlich denen an, die bei der Propenpolymerisation erhalten wurden. Ähnliches konnte auch mit dem silicabasierten Katalysator der BASF AG beobachtet werden. Offensichtlich vermögen die Träger die Partikel nur bis zu einer bestimmten Aktivität (und damit Polymerisationsgeschwindigkeit) zusammenzuhalten; darüber kommt es zu einer gesteigerten Fragmentierung, resultierend in einem relativ lockeren Produkt.

Nr.	Katalysator		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE1	KL1	64	30	46	1210	1440
PE2	KL2	72	30	59	1690	1640
PE3	KL3	68	30	48	1010	1410
PE4	BASF	61	10	35	?	3440

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Ethenpolymerisationen bei 36 bar und 70° C in Isobutan. Neben den partiell reversibel vernetzen Trägerkatalysatoren KL1 bis KL3 kam auch ein silicabasiertes System der BASF AG zum Einsatz. Bei allen Experimenten wurde zusätzlich mit 0,5 ml MAO (1,5 m in Toluol) aktiviert.

Zum Vergleich unterschiedlicher Katalysatorbeladungen und Aktivierungen dienten die Experimente PE8 bis PE11 in Tabelle 5.7. Der für PE8 eingesetzte Katalysator KL2 hatte eine Beladung von 27 $\mu\text{mol/g}$ bei einer Aktivierung von 450 und lieferte eine Produktivität von 160/h bei einer Aktivität von 160 (kg PE)/(mol Zr h bar). Der mit 39 $\mu\text{mol/g}$ deutlich höher beladene, aber schwächer aktivierte (325) KL3 hingegen lieferte bei einer Aktivität von nur 130 (kg PE)/(mol Zr h bar) eine höhere Produktivität von 180/h (PE9). Die Schüttdichte von PE9 fiel hierbei mit 460 g/l höher aus als die von PE8 mit 440 g/l. Ähnliches war bei den Polymerisationen PE10 und PE11 zu beobachten. Auch hier war die Schüttdichte des Produktes des geringer aktivierten KL5 höher als die des Produktes von KL4.

Es bestätigte sich die bereits in vorangegangenen Experimenten gefundene Erkenntnis, daß eine stärkere Aktivierung zu einem lockereren Produkt führt. Zur Steigerung der Produktivität ist eine Erhöhung der Beladung einer stärkeren Aktivierung also vorzuziehen.

Nr.	Katalysator		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE8	KL2	75	120	24	160	160
PE9	KL3	83	120	30	130	180
PE10	KL4	60	60	23	370	390
PE11	KL5	43	60	15	390	350

Tabelle 5.7: Ethenpolymerisationen bei 36 bar und 70° C in Isobutan. Vergleiche von Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung und Aktivierung.

Die ‚Standzeit‘ ist eine wichtige Größe für einen Katalysator im industriellen Einsatz, also die Zeit, die er mit annähernd konstanter Produktivität arbeitet. Bei einigen besonders aktiven Systemen konnten zwar sehr hohe Anfangsaktivitäten erzielt werden, nach etwa 20 min fielen sie jedoch immer rascher ab. In industriellen Prozessen beträgt die Polymerisationszeit für Katalysatoren in der Olefinpolymerisation ein bis zwei Stunden. Über diesen Zeitraum sollte die Aktivität nicht nennenswert abfallen. Um dies zu überprüfen, wurden der **MBI**-basierte Katalysator KL1 sowie der **PI**-basierte Katalysator KL7 für unterschiedlich lange Zeiten zur Polymerisation eingesetzt. Die auf eine Stunde umgerechneten Produktivitäten (Tabelle 5.8) zeigen nur geringe Abweichungen. Die Durchschnittsproduktivität von KL7 lag zum Beispiel nach zwei Stunden nur etwa 10% unter der nach 30 min bestimmten. Dies läßt auf einen sehr gleichmäßigen Polymerisationsverlauf schließen, auf den später an Hand von Gasverbrauchsmessungen noch eingegangen wird.

Nr.	Katalysator		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE5	KL1	81	30	37	600	720
PE6	KL1	75	60	51	570	680
PE7	KL1	78	90	78	560	670
PE15	KL7	72	30	19	530	540
PE14	KL7	68	60	39	540	550
PE16	KL7	71	120	68	480	480

Tabelle 5.8: Untersuchung des Polymerisationsverlaufes mit den Katalysatoren KL1 (**MBI**) und KL7 (**PI**) bei 36 bar Ethendruck und 70° C in Isobutan.

Die Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität wurde mit den Experimenten PE12 bis PE14 untersucht (Tabelle 5.9). Zwischen 30 und 50° C hatte sich die Aktivität knapp vervierfacht, zwischen 50 und 70° C betrug der Faktor nur noch knapp 2,5. Bereits bei den Propenpolymerisationen wurde beobachtet, daß die Aktivität mit der Temperatur steigt, der Grad der Steigerung jedoch immer schwächer wird. Auch hier verdoppelt sich bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen die Aktivität bei einer Temperaturerhöhung von 10° C. Mit steigenden Temperaturen vermindert sich jedoch die Aktivitätszunahme. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen haben die aktiven Zentren nur eine begrenzte Stabilität, zum anderen begrenzt das Monomerangebot die maximal erreichbare Aktivität. Eine hohe Polymerisationstemperatur begünstigt außerdem eine ‚Überhitzung‘ des Katalysators, die zum Einschmelzen von aktiven Zentren und somit zum Aktivitätsabfall führt. Dies wurde bereits bei PP36, das in flüssigem Propen hergestellt wurde, beobachtet.

Nr.	Katalysator		Temp. [° C]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE12	KL7	65	30	6	90	90
PE13	KL7	69	50	15	230	230
PE14	KL7	68	70	39	540	550

Tabelle 5.9: Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität bei der Ethenpolymerisation bei 36 bar in Isobutan (Polymerisationszeit: 60 min).

Die Partikelgröße der Produkte ist abhängig von der Größe der Katalysatorpartikel, und letztere wird durch Vermahlen nach dem Trocknen des Katalysators bestimmt. PE17 und PE18 sind jeweils mit dem gleichen Katalysator unter gleichen Bedingungen hergestellt worden, allerdings wurde bei PE18 der Katalysator vor der Polymerisation längere Zeit gerührt und damit wurden sehr kleine Katalysatorpartikel erhalten. Dies führte zu deutlich gesteigerten Aktivitäten, da von Beginn der Polymerisation an mehr aktive Zentren für das Monomer zugänglich waren; der Träger war quasi bereits teilweise fragmentiert. Der Einfluß auf die Größe der Produktpartikel ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben. Die nicht vermahlene Katalysatorpartikel erzeugten bei sehr niedriger aber über den Polymerisationszeitraum von 60 min relativ gleichmäßiger Aktivität sehr große und harte Teilchen. Ihr ungleichmäßiges Aussehen entspricht dem der Katalysatorpartikel. Hingegen erzeugte der selbe Katalysator fein vermahlen kleine Partikel, die entsprechend der hohen Polymerisationsaktivität vergleichsweise locker waren, wie man an Hand der Schüttdichten von 320 g/l für PE17 gegenüber 240 g/l für PE18 leicht erkennen kann. In Kapitel 8 wird an Hand

von REM-Untersuchungen noch genauer auf den Zusammenhang zwischen Katalysator- und Produktteilchen eingegangen.



Abbildung 5.5: Abbildung der Produkte PE17 (Teilchendurchmesser etwa 5 mm) und PE18 (Teilchendurchmesser etwa 0,3 mm). Beide wurden mit dem gleichen Katalysator unter identischen Bedingungen hergestellt. Während die Katalysatorpartikel bei PE17 (links) besonders groß waren, wurde der Katalysator bei PE18 (rechts) vor der Polymerisation fein vermahlen.

Nr.	Katalysator		Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZr/hbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]			
PE17	KL8	50	24	400	480
PE18	KL8B	70	83	1000	1180

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Ethenpolymerisationen bei 36 bar und 70° C für 60 min in Isobutan mit dem selben Katalysator mit unterschiedlichen Partikelgrößen. KL8B wurde vor der Polymerisation fein vermahlen.

5.6.2 Vergleiche mit anderen Systemen

In der Literatur wurden keine polymerbasierten Katalysatorsysteme gefunden, die Teilchen mit Schüttdichten über 400 g/l mit Produktivitäten um 600/h erzeugen können. Hong führte mit seinem in Abbildung 4.2 (Seite 29) wiedergegebenen System Untersuchungen zum Partikelwachstum durch [96]. Es zeigte sich, daß der Katalysator die Form der Partikel mit dem Produkt sehr gut reproduzierte. Es entstanden gleichmäßige, runde und harte Produktteilchen, allerdings waren die Produktivitäten sehr niedrig. Obwohl zur Trägervernetzung nur 2% Divinylbenzol eingesetzt wurden, lagen die erreichten Produktivitäten nur zwischen 15 und 100/h. Allerdings sind derartige Vergleiche immer mit Vorsicht zu betrachten, da viele Faktoren eine Rolle spielen, welche in den Quellen nicht immer erwähnt sind.

Bessere Vergleiche lassen die von Tanja Nemnich im Rahmen ihrer Diplomarbeit gemachten Experimente zu [97]. Von ihr wurden silicabasierte Trägerkatalysatoren mit den selben Materialien hergestellt und in dem selben Reaktor zur Polymerisation eingesetzt wie die Systeme in dieser Arbeit. Ein **MBI**-System mit einer Beladung von $29 \mu\text{mol/g}$ und einer Aktivierung von 340, vergleichbar also mit KL4 bis KL6, erreichte Produktivitäten von 230 bis 660/h. Dies sind Werte, die denen der polymergeträgerten Metallocene entsprechen. Die Polymerisationsergebnisse können sich also durchaus mit denen silicabasierter Systeme messen lassen, wobei nicht nur entsprechend hohe Aktivitäten, sondern auch ähnliche Schüttdichten erreicht wurden.

Um zu überprüfen, in wieweit der neue Träger für die Morphologie ausschlaggebend ist, wurden Ethenpolymerisationen auch mit den auf löslichem Polystyrol basierenden Trägern durchgeführt. Stellvertretend ist in den Tabellen 5.11 und 5.12 PE20 aufgeführt. Obwohl nahezu kein *reactor fouling* auftrat, wurden hauptsächlich kleine, sehr lockere Teilchen erzeugt, obwohl die Partikelgröße des eingesetzten Katalysators bei etwa $40 \mu\text{m}$ lag. Daraus läßt sich klar die morphologiebestimmende Eigenschaft des partiell reversibel vernetzten Trägers erkennen. Ohne die mittels der Latexpartikel vorgegebene Mindestgröße der primären Trägerteilchen ist die Trägerstabilität zu gering, um ein dichtes Produktteilchen zu erhalten. Indirekt ist dies auch ein Hinweis auf die Reversibilität der Diels-Alder-Vernetzung. Würde diese nicht stattfinden, bestünde kein so deutlicher Unterschied zwischen den beiden Trägersystemen.

Daß die mit den partiell fragmentierbaren Katalysatorsystemen bei 4 bar erzeugten Polypropene eine schlechtere Morphologie hatten und nur relativ lockere Teilchen erzeugt wurden, hat seinen Grund eindeutig in der zusätzlichen Aktivierung. Sie war notwendig, um überhaupt annehmbare Produktivitäten zu erzielen. Offensichtlich läßt sich eine Kombination aus guter Morphologie und Produktivität nur bei einem bestimmten Druck erreichen. Nach dem *particle growth model* [75] bildet sich eine Polymerhülle um das Katalysatorpartikel, die eine Diffusionsbarriere für die Monomere darstellt. Anscheinend ist die Diffusion bei 4 bar derartig langsam, daß die Katalysatoraktivitäten ausgesprochen niedrig ausfallen.

Tabelle 5.11 faßt noch einmal alle Ergebnisse der oben diskutierten Experimente sowie die von zwei Vergleichsexperimenten mit einem Industriekatalysator (PE19) und einem nicht auf Nanopartikeln basierenden (PE20) zusammen.

Nr.	Katalysator		Temp. [° C]	Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kg PP}}{\text{mol Zr h bar}}$]	Prod. [$\frac{\text{g PP}}{\text{g Kath}}$]
	Nr.	Menge [mg]					
PE1	KL1	64	70	30	46	1210	1440
PE2	KL2	72	70	30	59	1690	1640
PE3	KL3	68	70	30	48	1010	1410
PE4	BASF	61	70	10	35	?	3440
PE5	KL1	81	70	30	37	600	720
PE6	KL1	75	70	60	51	570	680
PE7	KL1	78	70	90	78	560	670
PE8	KL2	75	70	120	24	160	160
PE9	KL3	83	70	120	30	130	180
PE10	KL4	60	70	60	23	370	390
PE11	KL5	43	70	60	25	650	580
PE12	KL7	65	30	60	6	90	90
PE13	KL7	69	50	60	15	230	230
PE14	KL7	68	70	60	39	540	550
PE15	KL7	72	70	30	19	530	540
PE16	KL7	71	70	120	68	480	480
PE17	KL8	50	70	60	24	400	480
PE18	KL8B	70	70	60	83	1000	1180
PE19	BASF	75	70	60	87	?	1160
PE20	K14	80	70	30	85	1050	1060

Tabelle 5.11: Ergebnisse der Ethenpolymerisationen nanopartikelbasierter Trägerkatalysatoren bei 36 bar Ethendruck. Bei PE1 bis PE4 wurde zusätzlich mit 0,5 ml MAO (1,5 m in Toluol) aktiviert, PE20 wurde mit einem nicht auf Nanopartikeln basierenden Träger durchgeführt und mit 0,2 ml MAO zusätzlich aktiviert. Die Aktivität des BASF-Katalysators konnte wegen der unbekanntenen Beladung nicht bestimmt werden.

5.7 Polymereigenschaften

Tabelle 5.12 listet die Eigenschaften aller in diesem Kapitel besprochenen Experimente zum direkten Vergleich auf. Bemerkenswert sind die hohen Schüttdichten der in flüssigem Propen sowie im Ethenreaktor hergestellten Produkte. Werte bis 460 g/l entsprechen hier durchaus industriellen Anforderungen. (Zum Vergleich: Das Produkt des Silica-Trägerkatalysators der BASF AG erreichte eine Schüttdichte von 410 g/l.) Dabei zeigte sich wieder, daß die Produkte mit den höchsten Schüttdichten von den weniger aktiven Katalysatoren erzeugt wurden (PE8 und PE9). Allerdings erreichten auch Systeme mit Produktivitäten über 1 kg/(g h) (PP39) noch Schüttdichten nahe 400 g/l. Durch Variation von Beladung und Aktivierung lassen sich sicherlich auch bei den Polyethenen noch Steigerungen der Produktivität unter Beibehaltung einer hohen Schüttdichte erzielen. An Hand der bis hierher gewonnenen Erfahrungen müßte bei der Optimierung darauf geachtet werden, daß die Katalysatoren nicht zu stark aktiviert werden. Dies würde sonst

zu lockeren Produkten führen. Eine Steigerung der Produktivität sollte eher durch eine höhere Beladung als mit einer größeren MAO-Menge herbeigeführt werden. Auch spielt die Wahl des zum Einsatz kommenden Metallocens eine Rolle. Die hier verwendeten sind für die Propenpolymerisation optimiert, daher kann man von den daraus hergestellten Katalysatoren keine ähnlich guten Ergebnisse bei der Ethenpolymerisation erwarten, wie sie von ethenoptimierten Metallocenen erreicht werden.

Nr.	Mn [$\frac{g}{mol}$]	Mw [$\frac{g}{mol}$]	PDI	Tm [° C]	Schüttd. [$\frac{g}{l}$]
PP31	224000	403000	1,80	150	-
PP32	287000	420000	1,46	151	-
PP33	294000	414000	1,41	149	230
PP34	254000	418000	1,65	150	180
PP35	239000	423000	1,77	142	390
PP36	221000	402000	1,82	142	380
PP37	243000	437000	1,80	150	380
PE1	280000	870000	3,11	132	220
PE2	310000	940000	3,03	131	180
PE3	270000	900000	3,33	133	210
PE4	290000	980000	3,63	131	220
PE5	270000	840000	3,11	135	430
PE6	230000	820000	3,57	134	380
PE7	310000	930000	3,00	135	400
PE8	250000	940000	3,76	135	440
PE9	360000	1130000	3,14	135	460
PE10	320000	800000	2,50	136	380
PE11	380000	1100000	2,89	136	390
PE12	430000	1260000	2,93	135	430
PE13	390000	1090000	2,79	135	420
PE14	330000	920000	2,79	134	400
PE15	360000	920000	2,56	136	400
PE16	380000	980000	2,58	135	390
PE17	290000	830000	2,86	134	320
PE18	310000	1200000	3,87	136	240
PE19	350000	1220000	3,49	133	410
PE20	320000	980000	3,06	133	220

Tabelle 5.12: Polymereigenschaften

Die Molekulargewichte liegen in dem selben Bereich wie die derjenigen Produkte, die mit auf löslichem Polystyrol basierenden Trägerkatalysatoren hergestellt wurden. Sie dürfen jedoch nicht als absolute Werte aufgefaßt werden und eignen sich nur zum Vergleich der einzelnen Polymerisationen untereinander. Die schlechte Löslichkeit, insbesondere der Polyethenproben, machte eine Bestimmung äußerst schwierig. Die Eichung der GPC-Kurven gegen Polystyrol war ein weiterer Ungenauigkeitsfaktor. Daher sind die Werte hier auf Zehntausender gerundet und sollten nur für Vergleiche von unter gleichen Bedingungen gemessenen Proben herangezogen werden.

Eine verlässlichere Meßgröße bilden die Schmelzpunkte; sie liegen für das bei der BASF AG hergestellte Polypropylen bei Werten von 142° C für **MBI**- und 150° C für **PI**-basierte Katalysatoren. Diese Werte entsprechen denen, die die BASF AG bei unter gleichen Bedingungen mit silicabasierten Systemen erzeugten Produkten gemessen hat. Der Einfluß des Metallocenes auf die Mikrostruktur äußert sich hierbei in der Differenz von 8° C zwischen den Schmelzpunkten der mit **MBI** gegenüber den mit **PI** erzeugten Polypropylenen. Die Taktizitätskontrolle von **MBI** war bei 65° C schlechter als die von **PI**. Demgegenüber lagen die Schmelzpunkte der bei 50° C und 4 bar erzeugten Produkte beider Metallocene gemeinsam um etwa 151° C. Eine NMR-Untersuchung von PP39 ergab daher auch hier einen isotaktischen Anteil von über 95%, wie er bereits für PP14 (Seite 56) gefunden wurde.

Auf Grund der unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen ist ein Vergleich zwischen den mit partiell und vollständig fragmentierbaren Trägersystemen hergestellten Polypropylenen schwierig. Direkt vergleichbar sind jedoch PE1 bis PE19 mit PE20. Außer dem bereits angesprochenen morphologischen Unterschied ähneln sich die Produkte stark in Bezug auf Molekulargewichte und Schmelzpunkt. Der Träger scheint bei der Ethenpolymerisation also nur auf makroskopische Produkteigenschaften (Morphologie, Teilchendichte), nicht jedoch auf die Mikrostruktur einen Einfluß zu haben.

5.8 Polymerisationsverlauf

Die Katalysatoren zeigten eine konstante Aktivität auch über mehrere Stunden hinweg. Die Aktivitäten bei PE14 (60 min) und PE15 (30 min) waren nahezu gleich, erst bei einer Polymerisationsdauer von zwei Stunden (PE16) war ein leichter Abfall der Durchschnittsaktivität festzustellen. Dies ist aus den während der Polymerisation aufgezeichneten Temperaturverläufen des Kryostaten sowie der aufgenommenen Gasmenge ersichtlich. Bei der Nachbearbeitung der vom Auswertungsprogramm gelieferten Rohdaten, die den Gesamtethenverbrauch sowie die Temperaturen des Reaktors und des Kryostaten in Intervallen von einer Sekunde enthalten, wurde die Verbrauchskurve soweit wie möglich geglättet. Die Technik des Büchi Pressflow Controllers ließ dies jedoch nur sehr eingeschränkt zu. Das Verfahren ist in Anhang A beschrieben. Vergleicht man diese Kurven mit den von Fink für Silica-Trägerkatalysatoren veröffentlichten [12], fällt das Fehlen einer ausgeprägten Induktionsperiode auf. Sicherlich spielt hierbei die vergleichsweise hohe Temperatur (Finks Daten wurden bei 40° C aufgenommen) eine Rolle, welche die Diffusion durch die äußere Polymerhülle begünstigt. Allerdings war auch kein deutlicher Anstieg der Aktivität im Laufe der Polymerisation erkennbar. Die Produkte hatten bei kurzen Polymerisationszeiten einen leichten Farbstich des aktiven Katalysators. Dies läßt Katalysatoreinschlüsse vermuten. Sie können entstehen, wenn während der Polymerisation durch

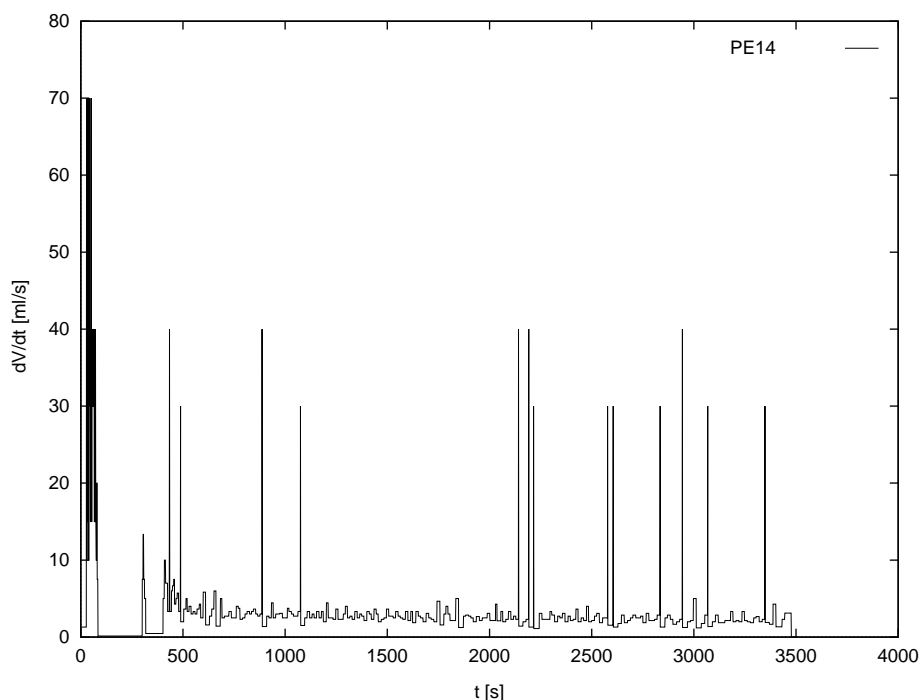


Abbildung 5.6: Auftragung des momentanen Ethenverbrauches gegen die Zeit für die Polymerisation PE14.

hohe Temperaturen am Katalysatorkorn das Polymer schmilzt und dieses einschließt. Wegen der vergleichsweise geringen Polymerisationswärme von etwa 4 K, die der Kryostat bei diesen Reaktionen abführen mußte, war jedoch ein Einschmelzen vermutlich nicht der Grund für die Färbung – zumal auch der konstante Polymerisationsverlauf dagegen sprach. Ein wegen Überhitzung eingeschlossenes System zeigt nach einer sehr hohen Anfangsaktivität einen raschen Aktivitätsabfall, der hier nicht beobachtet wurde. Weiterhin wurden Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen gemacht (PE12 bis PE14 in Tabelle 5.11). Während Einschlüsse durch Verschmelzen bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen weniger häufig auftreten sollten, zeigten die Experimente PE12 bis PE14 alle das gleiche Verhalten.

Wenn es sich nicht um Katalysatoreinschlüsse handelte, sollten die unfragmentierten aktiven Teilchen, welche für die Farbe verantwortlich waren, bei längeren Polymerisationszeiten doch noch vom Monomer erreicht werden können. Tatsächlich war bei den Experimenten PE7 bis PE9 mit Polymerisationszeiten von 90 bis 120 min keine Färbung des Produktes mehr sichtbar. Die um das Katalysatorkorn gebildete Polymerschicht stellt also eine Diffusionsbarriere dar, welche die Polymerisation hemmt, aber nicht vollständig unterbindet. Diese Polymerschicht scheint nie vollständig aufzubrechen, was

sich ansonsten durch einen Anstieg der Aktivität bemerkbar gemacht hätte, wie ihn das *particle growth model* beschreibt [12]. Vielmehr halten sich Fragmentierung und Neubildung der Hülle die Waage, wodurch es zu dem sehr gleichmäßigen Polymerisationsverlauf kommt. Dies ist ein Umstand, der besonders für industriell eingesetzte Katalysatoren wichtig ist, da bei einem gleichmäßigen Verlauf keine plötzlich auftretenden Energiemengen abgeführt werden müssen.

5.9 Copolymerisationen

Es ist bekannt, daß die Beimischung höherer α -Olefine zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung führt [98, 99, 100, 101]. Besonders zu Beginn der Polymerisation kann sie das Fünffache und mehr einer Homopolymerisation mit dem selben Katalysator betragen. Dieser sogenannte Comonomer-Effekt wird darauf zurückgeführt, daß durch die Seitenketten eine weniger regelmäßige Polyolefinstruktur gebildet wird, durch die Monomere leichter hindurchdiffundieren können [102]. Um das Copolymerisationsverhalten der hergestellten Katalysatoren zu testen, wurden verschiedene Mengen 1-Hexen vorgelegt. Dann folgte das Füllen des Reaktors mit Isobutan und das Aufpressen mit Ethen. Der weitere Versuchsablauf erfolgte analog den vorangegangenen Polymerisationen, wie in Anhang A beschrieben.

Nr.	Katalysator		Hexen [ml]	Temp. [° C]	Druck [bar]	Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrHbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]							
PEH1	KL7	54	50	70	32	30	54	2230	2000
PEH2	KL8	50	25	70	32	30	17	970	680
PEH3	KL8	46	30	70	28	30	37	2600	1600
PEH4	KL8	45	35	70	29	30	41	2850	1820
PEH5	KL8	47	50	70	32	60	49	1490	1050
PEH6	KL8	48	50	50	32	30	12	730	510

Tabelle 5.13: Copolymerisationen von Ethen und Hexen mit den Katalysatoren KL7 und KL8.

5.9.1 Produkteigenschaften

Die Copolymere sind weicher als reines Polyethen; bei steigendem Hexengehalt werden sie zunehmend gummiartig. Im Gegensatz zu den Homopolymeren sind sie klar durchscheinend, was auf einen geringen Kristallinitätsgrad und insbesondere auf kleine Kristallite hindeutet [103] (wie unten noch gezeigt werden wird). Diese können nämlich nur dann als Streuzentren für sichtbares Licht wirken, wenn sie größer als dessen Wellenlänge sind. Die Schmelzpunkte (Tabelle 5.14) sinken mit steigendem Hexengehalt, wie man

es von einem weniger kristallinen Polyethen erwartet, und mit Werten knapp über 70°C wird der Bereich der Polymerisationstemperatur erreicht. Dabei

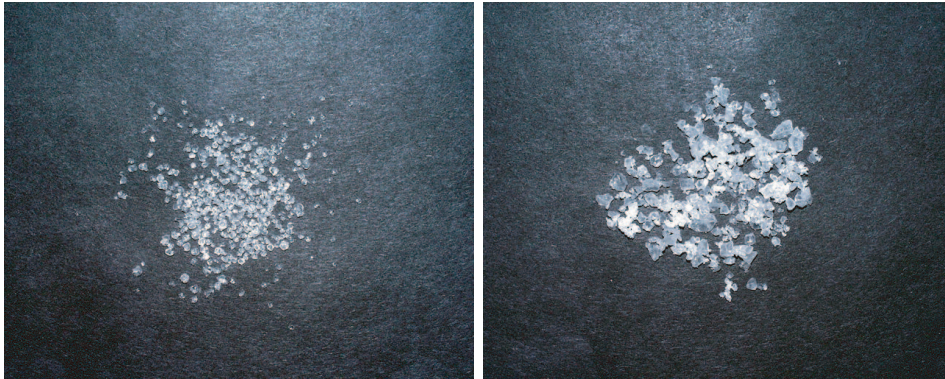


Abbildung 5.7: Abbildung der Produkte PEH3 und PEH5, hergestellt mit dem selben Katalysator. Das linke hat einen Comonomergehalt von 5,8%, das rechte einen von 7,5%. Ein höheres Hexenangebot bei der Polymerisation führt zu einer gesteigerten Aktivität und somit größeren Teilchen. Während die linken harte Kugeln sind, haben die rechten eine gummiartige Struktur.

ist zu beachten, daß die Temperatur am Katalysatorkorn bei den aktiven Zentren deutlich höher sein kann als die gemessene Temperatur im Reaktor. Es ist wenig verwunderlich, daß die Produkte mit hohem Hexengehalt während der Polymerisation zusammenklumpten. Zwar sind einzelne Teilchen noch deutlich erkennbar, doch sind sie geringfügig zu größeren Einheiten verschmolzen. Die bei 50°C durchgeführte Polymerisation (PEH6) erzeugte ein weniger, aber immer noch leicht verklebtes Produkt. Dies zeigt, daß wohl auch bei dieser Polymerisationstemperatur die Schmelztemperatur des Produktes (hier 83°C) zumindest lokal erreicht wurde. Das bei 50°C hergestellte Produkt war das einzige rieselfähige der gesamten Versuchsreihe. Daher konnten von den anderen Produkten auch keine aussagekräftigen Schüttdichten bestimmt werden. Sie sind in Tabelle 5.14 in Klammern angegeben.

Kristallinitätsgrad

Der Kristallinitätsgrad der Proben wurde mittels Röntgenstreuung bestimmt. Eine regelmäßige Struktur, idealerweise ein Einkristall, streut einfallende Röntgenstrahlen in einem bestimmten Winkel, der abhängig ist von der Größe der Elementarzelle, also dem Abstand zwischen den regelmäßigen Strukturen eines Kristalles. Amorphe Substanzen, bei denen die Moleküle willkürlich angeordnet sind, die also keine regelmäßigen Strukturen aufweisen, streuen einfallende Röntgenstrahlen mit verschiedenen Winkeln; es entsteht also kein scharfer Reflex, sondern ein sogenannter Halo, der sich über einen

breiten Bereich erstreckt. Eine teilkristalline Substanz zeigt im Diffraktogramm sowohl einen Halo als auch scharfe Reflexe der kristallinen Bereiche. Die Intensitäten sind dabei proportional zum Anteil dieser Bereiche. Somit lassen sich aus einem Diffraktogramm durch Integration der Flächen die jeweiligen Anteile bestimmen [103].

In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente für reines Polyethen (PE15) sowie ein Copolymer mit 7,5% Hexenanteil (PEH5) einander gegenübergestellt. Deutlich sind die unterschiedlichen Anteile der

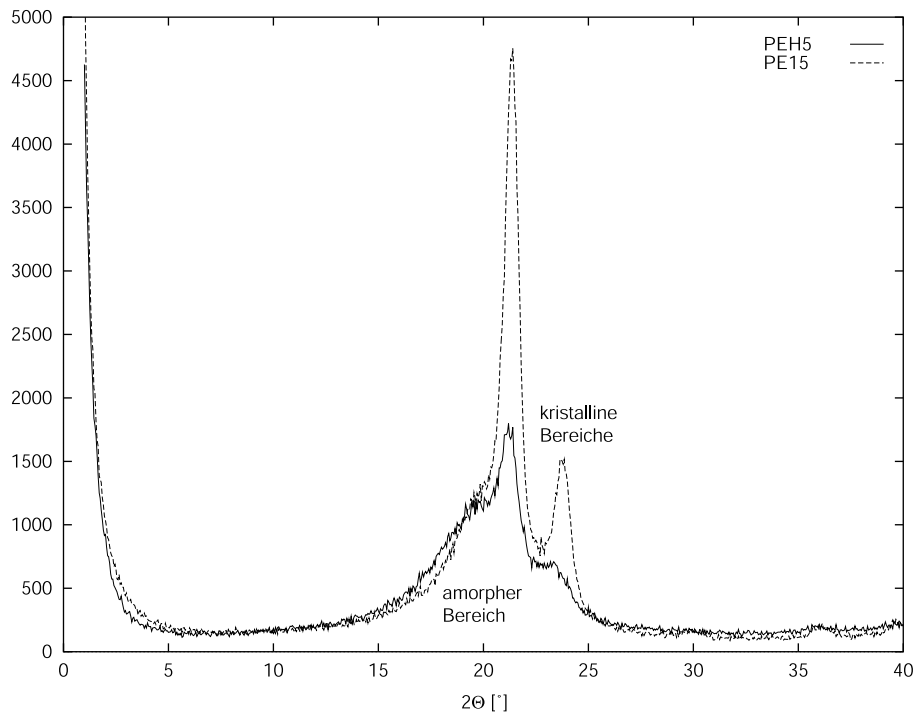


Abbildung 5.8: Röntgendiffraktogramme von reinem Polyethen (PE15) sowie einem Ethen-Hexen-Copolymer mit einem Hexenanteil von 7,5% (PEH5). Deutlich sind die unterschiedlichen Intensitäten der Reflexe der kristallinen Bereiche gegenüber dem amorphen Bereich zu erkennen. Der Kristallinitätsgrad von PE15 beträgt etwa 37%, der von PEH5 etwa 11%.

Fläche für den amorphen Bereich gegenüber der der beiden Signale bei 21 und 24 Grad für den kristallinen Bereich zu erkennen. Die Diffraktogramme können als Überlagerung dreier Gauß-Kurven angesehen werden. Daher wurden zur Auswertung mit Hilfe eines Programmes die Parameter der entsprechenden Kurven ermittelt und diese integriert. Dies ist im Anhang detailliert beschrieben. Die prozentualen Anteile der kristallinen Regionen für die einzelnen Copolymere sind in Tabelle 5.14 wiedergegeben. Für ein Homopolymer liegt er bei etwa 35%. Man erkennt leicht einen Zusammen-

hang zwischen Kristallinitätsgrad und Schmelztemperatur. Je amorpher das Material ist, desto niedriger ist der Schmelzpunkt. Dies bedeutet eine leichtere Verarbeitbarkeit derartiger Copolymere gegenüber dem Homopolymer. Aber auch andere Eigenschaften machen sie für industrielle Anwendungen interessant, wie zum Beispiel ihre Transparenz und Elastizität. Beide Eigenschaften hängen direkt mit dem Kristallinitätsgrad zusammen. Die Transparenz, hervorgerufen durch kleinere Kristallite, wurde bereits erwähnt. Die Elastizität kommt durch die höhere Kettenbeweglichkeit der amorphen Bereiche zustande, die eher Verformungen zulassen, bevor es zum Bruch des Materiales kommt. Durch einen gezielt eingestellten Comonomergehalt läßt sich ein breites Spektrum von Materialeigenschaften abdecken. Verhindert man die Kristallisation vollständig, wie es auch bei ataktischem Polypropen der Fall ist, erhält man wachsartige Produkte, die nur noch wenig mit einem Polyethen-Homopolymer gemein haben.

Mikrostruktur

Die oben gemachten Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf den Comonomergehalt des Produktes zu. Eine genaue Bestimmung ist mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie möglich. Die Polymerkette besteht neben den Endgruppen aus sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen. Diese lassen sich mit Hilfe eines Spinecho-Experimentes leicht unterscheiden. Bei einem Spinecho-Experiment können mit Hilfe einer speziellen Pulsfolge primäre und tertiäre von sekundären und quarternären Kohlenstoffatomen unterschieden werden. Somit können Signale relativ einfach den Kohlenstoffatomen einer geradlinigen Kette beziehungsweise einer Verzweigungsstelle zugeordnet werden. Die Verzweigungsstellen erscheinen nach Randall [104] bei $\delta = 38,0, 35,7$ und $33,6$ ppm. Diese Zuordnung konnte mit dem Spinecho-Experiment bestätigt werden. Signale tertiärer Kohlenstoffatome fanden sich bei $\delta = 38,0$ sowie $35,7$ ppm. Sie entsprechen nach Randall einer Folge von Ethen-Hexen-Ethen beziehungsweise Ethen-Hexen-Hexen. Hexen-Hexen-Hexen-Triaden konnten nicht gefunden werden. Sie treten erst bei höheren Einbauraten in größerem Maße auf.

Nach der Zuordnung der Signale war es möglich, über deren Intensität den Hexengehalt zu bestimmen. Zu jeder Hexeneinheit gehören neben einer tertiären Verzweigung (C_t) und einem primären Kohlenstoffatom am Ende, vier sekundäre Kohlenstoffatome (C_s); zu jeder Etheneinheit gehören zwei sekundäre Kohlenstoffatome. Die Endgruppen der Hauptketten können auf Grund der Kettenlänge vernachlässigt werden. Die Anzahl der Hexeneinheiten ist gleich der Anzahl der tertiären Kohlenstoffatome. Die der Etheneneinheiten ergibt sich aus der Gesamtzahl der sekundären Kohlenstoffatome abzüglich dem Vierfachen der tertiären (dies sind die Methylengruppen der Hexeneinheiten) geteilt durch zwei. Somit erhält man den Hexenanteil aus den Intensitäten der entsprechenden Signale nach:

$$\frac{H}{H + E} = \frac{C_t}{C_t + \frac{C_s - 4C_t}{2}} \quad (5.1)$$

Für die Aufnahme des integrierbaren Spektrums gelten die gleichen Voraussetzungen wie bei der Taktizitätsbestimmung der Polypropylenproben. Abbildung 5.9 zeigt das Spektrum von PEH3 zusammen mit dem Spinecho-Spektrum der selben Substanz und der daraus abgeleiteten Zuordnung der Signale der Verzweigungsstellen.

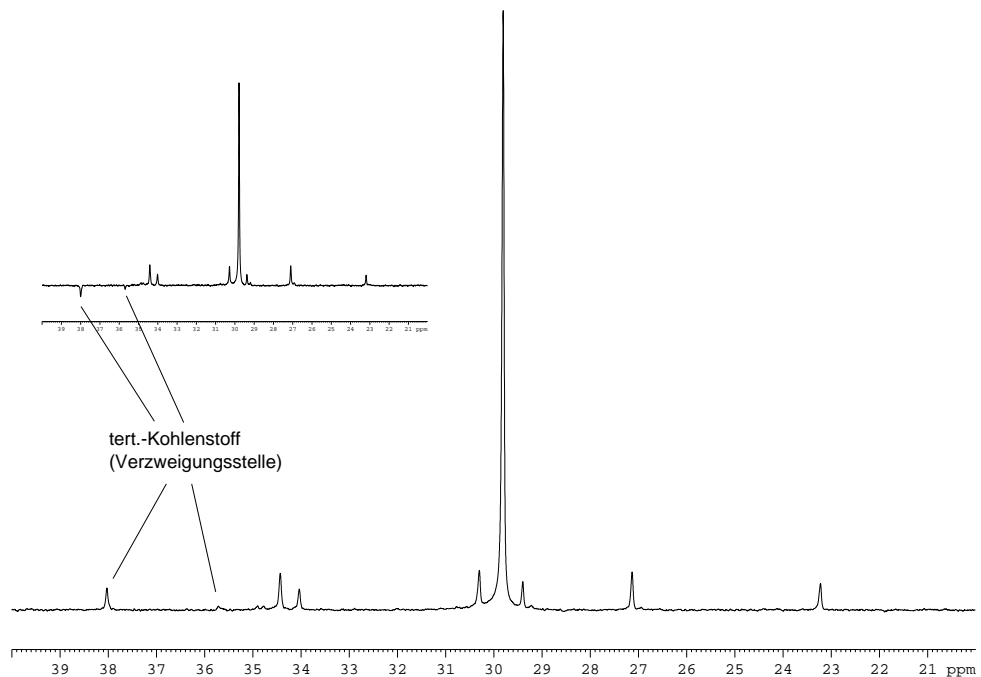


Abbildung 5.9: NMR-Spektren des Ethen-Hexen-Copolymeres PEH3 zur Bestimmung des Hexengehaltes nach Gleichung 5.1 (siehe Text).

Tabelle 5.14 faßt noch einmal alle Untersuchungsergebnisse zusammen. Für die Molekulargewichte gelten die gleichen Einschränkungen wie bei den Ethen-Homopolymeren, sie sind daher entsprechend gerundet.

Nr.	Mn [$\frac{g}{mol}$]	Mw [$\frac{g}{mol}$]	PDI	Tm [° C]	Schüttd. [$\frac{g}{l}$]	Krist. (Röntgen) [%]	Hexen (NMR) [%]
PEH1	240000	790000	3,29	73	(180)	13	7,2
PEH2	220000	680000	3,09	99	(200)	21	3,0
PEH3	350000	980000	4,45	86	(230)	17	5,8
PEH4	370000	740000	2,00	85	(300)	18	5,2
PEH5	290000	720000	2,48	77	(220)	11	7,5
PEH6	180000	680000	3,78	83	390	10	7,4

Tabelle 5.14: Polymereigenschaften der Ethen-Hexen-Copolymere PEH1 bis PEH6. Die Partikel der Produkte PEH1 bis PEH5 waren zusammengeschmolzen und nicht rieselfähig.

5.9.2 Aktivitätsverlauf

Allgemein konnte bei den Copolymerisationen wie erwartet eine erhöhte Aktivität festgestellt werden, deren Stärke von der zugesetzten Hexenmenge abhing. Allerdings blieb sie nicht konstant, sondern fiel mit der Zeit ab. Mit steigender Menge des vorgelegten Hexens wurde dieser Abfall immer rascher, so wurden bei PEH5 mit 50 ml Hexen etwa 90% des Ethenverbrauches in den ersten zehn Minuten des sechzigminütigen Experimentes registriert.

Dieser starke Aktivitätsabfall kann zwei Ursachen haben. Erstens besteht die Möglichkeit, daß aktive Katalysatorzentren während der Polymerisation einschmelzen, also mit einer relativ dicken Polymerschicht bedeckt werden, die eine weitere Monomerdiffusion zu ihnen unterbindet. Begünstigt wird dieses Einschmelzen durch den verglichen mit reinem Polyethen niedrigeren Schmelzpunkt des Copolymers. Außerdem entstehen bei den höheren Aktivitäten, welche bei höherer Hexenkonzentration auftreten, am Katalysatorpartikel höhere Temperaturen, welche ebenfalls ein Einschmelzen begünstigen. Zweitens war die Comonomerkonzentration während der Reaktion nicht konstant. Da das Hexen vorgelegt und kontinuierlich verbraucht wurde, sollte mit sinkender Hexenkonzentration auch der aktivitätssteigernde Comonomer-Effekt nachlassen.

Betrachtete man die gebildeten Teilchen, stellte man an Hand der Farbe fest, daß noch aktiver Katalysator vorhanden war. Allerdings war die Färbung nicht gleichmäßig verteilt wie bei den Ethen-Homopolymeren. Vielmehr war im Zentrum vieler Teilchen –insbesondere der größeren– ein Katalysatorkorn zu sehen. Dies läßt ein Einschmelzen vermuten, insbesondere da die Färbung noch über 24 h nach der Polymerisation zu sehen war. Erst danach hatten die aktiven Zentren mit hineindiffundierter Luft abgereagert. Das bei nur 50° C hergestellte PEH6 zeigte einen weniger starken Abfall der Aktivität. Die Gesamtaktivität war trotz der 20° C geringeren Polymerisationstemperatur auch nur um die Hälfte niedriger als beim Einsatz des selben Katalysators bei 70° C. Nach den Ergebnissen der Ethen-

Homopolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen, für die eine Aktivitätsverdoppelung bei einer Temperaturerhöhung von etwa 10° C gefunden wurde, hätte die Gesamtaktivität bei 20° C höherer Polymerisationstemperatur das Vierfache betragen müssen. Es spricht also vieles dafür, daß die bei der Polymerisation entstehende Wärme nicht schnell genug abgeführt werden konnte und somit insbesondere bei einer Polymerisationstemperatur von 70° C zum Einschmelzen der aktiven Zentren führte.

Anscheinend war die Beladung der Katalysatoren für die Herstellung von Copolymeren zu hoch. Wahrscheinlich führten hohe lokale Temperaturen zu einem Verschmelzen des Produktes, bevor das Katalysatorteilchen fragmentieren konnte. Dadurch kam es zu einem drastischen Aktivitätseinbruch – besonders bei den Experimenten mit einer großen Hexenmenge, der dann keine Fragmentierung mehr zuließ. Dies wurde bei der BASF AG auch an Silica-Systemen mit hohen Aktivitäten beobachtet. Je aktiver der Katalysator ist, desto stärker ist die anfänglich erzeugte Polymerisationswärme und desto stärker ist auch der Aktivitätseinbruch, der auch durch temperaturbedingte Zerstörung der aktiven Zentren auftreten kann.

Industriell werden für die Ethen-Hexen-Copolymerisation andere Metallocene verwendet. Zum Beispiel kommt Bis-(n-Butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid zum Einsatz. Mit diesen, speziell für die Copolymerisation entwickelten Metallocenen mit entsprechender Trägerbeladung sollte sich auch hier ein gleichmäßiger Polymerisationsverlauf erreichen lassen. Dennoch sind die erreichten Produktivitäten, obwohl für die Polypropylenproduktion bestimmte Metallocene Verwendung fanden und hohe Aktivitäten nur zum Beginn der Polymerisationen festgestellt wurden, sehr hoch. Die Produkte wurden in Form gleichmäßiger Teilchen produziert und zeigten trotz niedriger Comonomereinbauten deutliche Unterschiede zu den Ethen-Homopolymeren. Insbesondere konnte der Comonomereinfluß auf den Kristallinitätsgrad und die damit zusammenhängenden Materialeigenschaften wie Transparenz und Elastizität gezeigt werden.

5.10 Zusammenfassung

Unter Verwendung eines partiell reversibel vernetzten Trägers konnten erstmalig Katalysatoren hergestellt werden, die den in Kapitel 3 gestellten Anforderungen in Bezug auf Schüttdichte und Produktivität entsprachen. Die universelle Einsetzbarkeit und die einfache Synthese der vollständig reversibel vernetzten Systeme blieben dabei nicht nur erhalten, sondern die Metallocträgerung konnte auch vereinfacht werden. Durch die von den Latexpartikeln vorgegebene Trägerstruktur war es möglich, durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels nach der Trägerung ein Katalysatorpulver mit genau definierten Metallocen- und MAO-Mengen zu erhalten, wie es auch bei Silica-Systemen geschieht.

Die vergleichsweise schlechten Ergebnisse der Propenpolymerisationen bei 4 bar sind wohl auf den geringen Propendruck und die damit verbundene niedrige Katalysatoraktivität zurückzuführen. Eine Aktivitätssteigerung durch zusätzliche MAO-Zugabe brachte nicht die gewünschten Produktmorphologien. Unter Industriebedingungen bei hohen Monomerdrücken (flüssiges Propen beziehungsweise 40 bar Ethen) wurden jedoch Produkte erhalten, die durchaus vergleichbar waren mit solchen, wie sie bei der BASF AG mit Silica-Systemen erzeugt wurden.

Auch wenn die Produktivitäten mit Werten um 1500/h noch etwa um die Hälfte unter denen industrieller Katalysatoren lagen, konnten die Vorteile dieses partiell reversibel vernetzten Trägersystems, aufgebaut aus harten Nanopartikeln als Primärteilchen, deutlich gemacht werden. Produktivitätssteigerungen sind durch Optimierung von Beladung, Aktivierung und Metallocentyp (besonders bei den Copolymerisationen) wegen der universellen Einsetzbarkeit problemlos möglich. Verglichen mit polymerbasierten Trägerkatalysatoren aus der Literatur lagen die erhaltenen Produktivitäten dennoch deutlich über den dort angegebenen Werten. Dies dürfte auch auf die partielle Reversibilität des Systemes zurückzuführen sein. Die Forderung nach der guten Fragmentierbarkeit konnte allerdings mit den bisher beschriebenen Experimenten nicht direkt bewiesen werden. Untersuchungen dazu werden in Kapitel 9 behandelt.

It is not best to swap horses while crossing
the river.

ABRAHAM LINCOLN

Kapitel 6

Nanopartikel mit PEO-Ketten

Im den beiden vorangegangenen Kaptiteln wurden hydroxyhaltige Trägermaterialien mit MAO deaktiviert und zur Metallocenimmobilisierung eingesetzt. Diese Systeme zeigten ähnliche Immobilisierungseigenschaften wie die methoxyfunktionalisierten. Eine im Vergleich dazu verbesserte Affinität des Trägers zum MAO-Metallocen-Komplex läßt sich beispielsweise durch Polyether erreichen. Erstens enthalten sie eine ganze Reihe von nucleophilen, jedoch nicht aciden Sauerstoffatomen, zweitens sollte eine aus einem Polyether bestehende Seitenkette am Polystyrol bereits durch ihre Länge und Beweglichkeit einen MAO-Metallocen-Komplex besser binden können als direkt am Polystyrol befindliche Methoxy- oder Hydroxygruppen. Erste Experimente dazu wurden bereits während der Diplomarbeit durchgeführt. Dabei wurde versucht, an ein hydroxyhaltiges Polystyrol mit Hilfe von Ethenoxid Seitenketten aus Polyethenoxid (PEO) anzupolymerisieren [78]. Mittlerweile bearbeitet Nikolai Nenov eine Funktionalisierung durch Umsetzung hydroxyhaltiger Träger mit tosylierten Polyethenoxidketten [105].

All diese Ansätze machten es nötig, den Träger in zusätzlichen Reaktionsschritten zu funktionalisieren. Bei löslichen Polystyrolen gelingen die polymeranalogen Reaktionen in guten Ausbeuten, sollen jedoch unlösliche Latexpartikel zum Einsatz kommen, ist mit deutlich längeren Reaktionszeiten und verminderten Umsätzen zu rechnen. Es wäre daher von Vorteil, wenn die Latexpartikel bereits bei ihrer Synthese funktionalisiert werden könnten.

6.1 Funktionalisierte Nanoteilchen zur Metallocen-trägerung in einem einzigen Syntheseschritt

In dem hier vorgestellten Ansatz geht es um die Herstellung von PEO-funktionalisierten Nanoteilchen, die ohne weitere Syntheseschritte als Metal-

locenträger eingesetzt werden können. Spezielle Polyether mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffende lassen sich nämlich als Emulgatoren einsetzen [106]. Sie sind amphiphil und somit in der Lage, die Latexteilchen während der Emulsionspolymerisation zu stabilisieren. Gleichzeitig sind sie metallocenverträglich, was eine Abtrennung des Emulgators nach der Polymerisation überflüssig macht. Vielmehr bleiben sie fest mit den Latexteilchen verbunden und bilden somit eine Hülle aus nucleophilen Ketten. Die Orientierung geschieht bereits während der Emulsionspolymerisation, da sich die amphiphilen Emulgatoren mit ihrem hydrophoben Ende in das Innere der Teilchen und mit ihren hydrophilen Polyethern nach außen ausrichten. Die Polyetherketten haben, wie bereits erwähnt, eine hohe Affinität zu MAO und damit den MAO-Metallocen-Komplexen. Die hohe MAO-Affinität sollte weiterhin zur Ausbildung eines koordinativen Netzwerkes zwischen den einzelnen Primärpartikeln führen, welches zusätzliche Vernetzergruppen überflüssig machen würde.

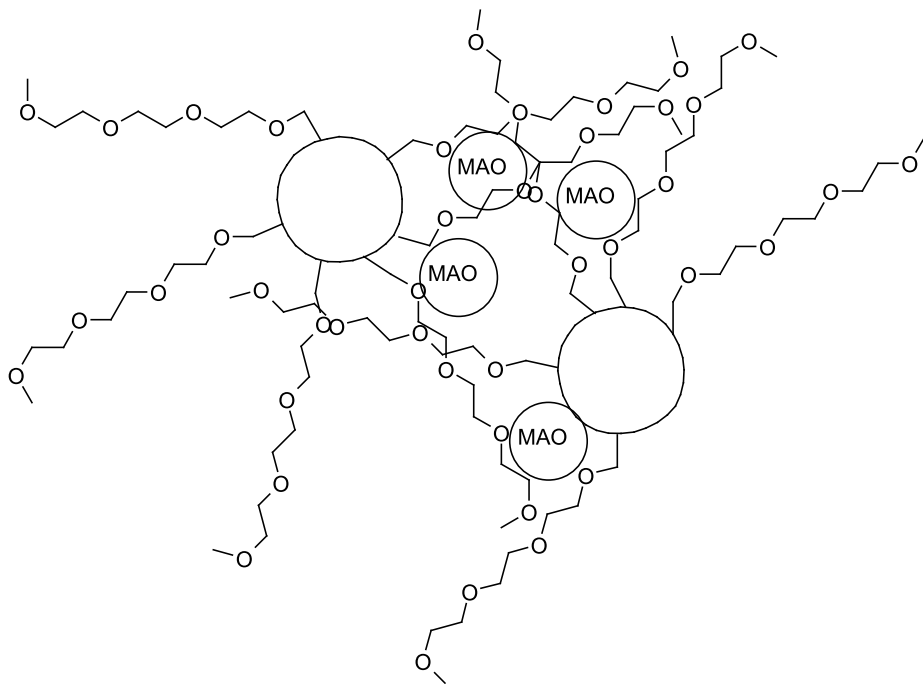


Abbildung 6.1: Konzept für die ‚Vernetzung‘ von PEO-funktionalisierten Latexteilchen durch Koordination mit MAO bei gleichzeitiger Metallocenanbindung und -aktivierung.

Von Aurelie Falcou wurde ein sogenanntes ‚Surfmer‘ synthetisiert. Es wirkt zum einen als Emulgator (**Surfactant**) und lässt sich zum anderen als **Comonomer** in die Latexpartikel einpolymerisieren. Alternativ können auch

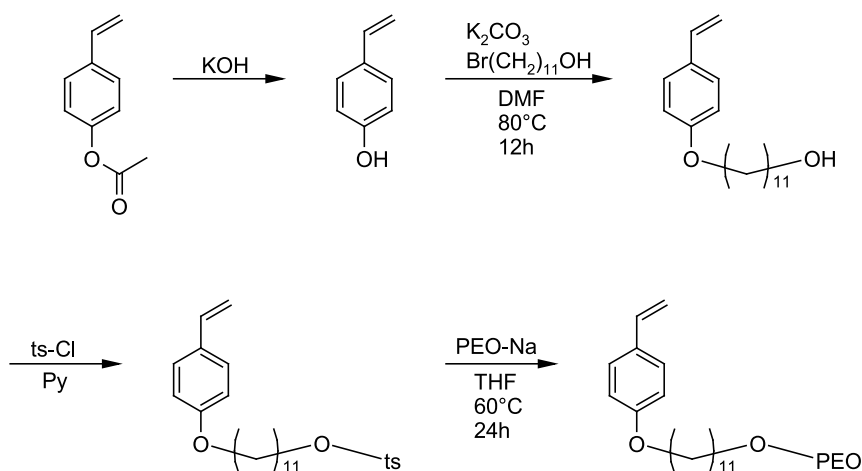


Abbildung 6.2: Von Aurelie Falcou durchgeführte Synthese eines einpolymerisierbaren Emulgators mit PEO-Funktion.

kommerziell erhältliche amphiphile Blockcopolymere aus Polystyrol und Polyethenoxid verwendet werden. Diese besitzen keine polymerisationsfähigen Gruppen und werden nicht kovalent mit den Latexteilchen verbunden. Allerdings können sich Verschlaufungen zwischen dem langen Polystyrolblock und den in den Latexteilchen wachsenden Polymerketten bilden, so daß auch hier eine Fixierung der PEO-Ketten stattfindet. Beide Varianten wurden für die Trägersynthese eingesetzt.

6.2 Trägersynthese

Die Teilchen wurden wie in Kapitel 5 beschrieben von Aurelie Falcou mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Anstelle des dort verwendeten SDS kamen das Surfmer (**13**) beziehungsweise ein Blockcopolymer, bestehend aus einem Polystyrol- (M_n 3100, M_w 4200) und einem Polyethenoxidblock (M_n 11200, M_w 12900), zum Einsatz. Da die Funktionalisierung der Teilchen bereits während der Emulsionspolymerisation durch das Surfmer erfolgte, waren keine weiteren Umsetzungen mehr nötig, und auf Bromstyrol als Comonomer konnte verzichtet werden. Der im Produkt verbleibende Emulgator war für die Vernetzung und Metallocenanbindung verantwortlich. Die Ansätze bestanden also aus Styrol, Divinylbenzol, Surfmer (**13**) bei Träger **14a** beziehungsweise dem Blockcopolymer bei Träger **14b** und Initiator. Die genauen Zusammensetzungen der Ansätze sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben.

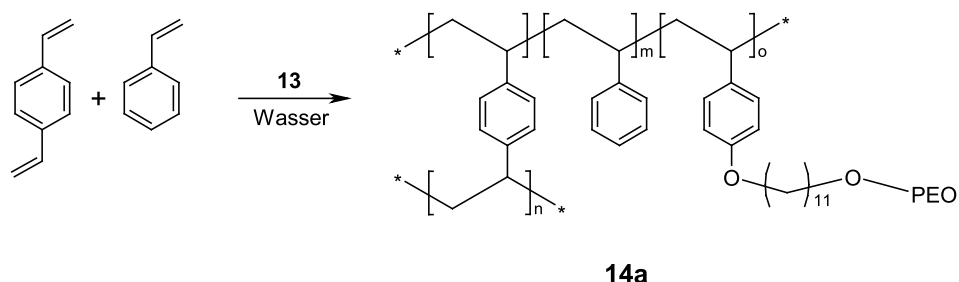


Abbildung 6.3: Synthese der über den Emulgator **13** PEO-funktionalisierten Latexpartikel. Beim Einsatz des Blockcopolymers wird der Emulgator nicht mit einpolymerisiert.

Die mit dem Surfmer (**13**) erzeugten Partikel waren mit etwa 160 nm etwas größer als bei der Verwendung von SDS als Emulgator. Beim Einsatz des Blockcopolymers hatten die Partikel eine Größe von 300 nm, jedoch konnte in beiden Fällen die aufwendige Reinigung entfallen. Die größeren Teilchendurchmesser gegenüber den mit SDS erzeugten Partikeln deuten darauf hin, daß die hier verwendeten Substanzen weniger gute Emulgatoren sind als SDS. Bei Letzterem ist die Hydrophilie der Säurefunktion wesentlich größer als die der PEO-Kette beim Blockcopolymer oder Surfmer. Dadurch können kleinere und stabilere Mizellen gebildet werden.

Nr.	S [mmol]	DVB [mmol]	Emulgator		Durchm. [nm]
			Typ	[mmol]	
14a	6,8	0,6	Surfmer	1,0	160
14b	19,0	1,9	PS-b-PEO	95 mg	300

Tabelle 6.1: Ansätze für die mittels Emulsionspolymerisation hergestellten, PEO-funktionalisierten Latexpartikel. Das eingesetzte Poly(styrol-block-ethenoxid) hatte die Zusammensetzung: PS M_n 3100, M_w 4200, PEO M_n 11200, M_w 12900.

6.3 Vernetzung und Trägerung

Auf Grund der hohen Affinität der PEO-Ketten zum MAO sollte es möglich sein, hier auf die Einführung von Cyclopentadienylfunktionen zu verzichten und die Vernetzung nur über PEO-MAO herzustellen. Der Träger wurde daher direkt mit einer Metallocenlösung behandelt. Eine sofortige Verklumpung deutete auf eine MAO-vermittelte Netzwerkbildung zwischen den Partikeln hin. Allerdings wurde auch eine Gasentwicklung beobachtet, welche durch Reaktion mit Resten von Wasser hervorgerufen worden sein

könnte. Polyethenglycole enthalten auch nach längerem Trocknen im Hochvakuum noch Spuren von Wasser. Um eine Reaktion mit dem Metallocen zu verhindern, wurde bei allen folgenden Experimenten der Träger mit MAO vorbehandelt. Die Mischung aus Träger, MAO und Metallocen wurde gerührt, bis sie ein homogenes Aussehen hatte, und das Lösungsmittel sodann im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein Pulver in der Farbe des aktivierten Metallocenes. Um die Affinität des Trägers an das Metallocen zu testen, wurde das leicht lösliche und daher zum *leaching* neigende **PI** verwendet. Doch auch hier konnte, wie unten gezeigt werden wird, eine sehr gute Immobilisierungswirkung festgestellt werden.

Nr.	Metallocen Typ	Träger Typ	Beladung $\frac{Zr}{Träger}$ [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{mg}}$]	Aktivierung $\frac{Al}{Zr}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]
KP1	MBI	14a	23	534
KP2	MBI	14a	23	534
KP3	PI	14b	28	450

Tabelle 6.2: Zusammensetzungen der mit PEO-funktionalisierten Latexpartikeln hergestellten Katalysatoren KP1 bis KP3. Bei KP2 und KP3 wurde der Träger vor der Metallocenimmobilisierung mit MAO behandelt, um Wasserspuren zu entfernen.

6.4 Ethenpolymerisationen

Die Polymerisationen wurden nach dem üblichen Verfahren (Anhang A) durchgeführt. Der nicht mit MAO vorbehandelte Katalysator KP1 zeigte nur eine sehr geringe Produktivität (PE21) von 120/h. Dies dürfte auf Wasserspuren am Träger zurückzuführen sein, die sich durch einfaches Trocknen nicht vollständig von den PEO-Funktionen entfernen ließen. Der identische KP2, der jedoch mit MAO vorbehandelt wurde, zeigte mit 690/h eine deutlich höhere Produktivität und lag damit im Bereich der cyclopentadienylvernetzten Katalysatorsysteme.

Einen Vergleich von Katalysatoren mit verschiedenen Metallocenen lassen die Experimente PE22 und PE23 zu. Die Aktivität des **PI**-basierten Katalysators KP3 war zwar höher als die des **MBI**-basierten KP2, doch fiel der Unterschied mit 880 gegenüber 840 (kg PE)/(mol Zr h bar) geringer aus als erwartet. Dies mag an der unterschiedlichen Größe der Trägerteilchen gelegen haben. Während diejenigen von KP2 einen Durchmesser von 160 nm aufwiesen, waren die von KP3 mit 300 nm nahezu doppelt so groß. Da sich das Metallocen nur zwischen den Latexpartikeln anlagern kann, war bei KP3 die dafür zur Verfügung stehende Oberfläche geringer, was zu einer weniger homogenen Verteilung geführt haben könnte. Diese stärkere loka-

le Konzentration der aktiven Zentren könnte während der Polymerisation zu einer gegenseitigen Behinderung geführt haben, wie sie bereits bei einer entsprechenden Reihe (PP16 bis PP19, Seite 48) beobachtet wurde.

Besonders wichtig bei der Untersuchung eines neuen Trägers sind die Immobilisierungseigenschaften. Bei keinem der Experimente wurden Folgen eines *leachings* wie Staub- oder Klumpenbildung beobachtet. Die PEO-Ketten scheinen also sehr gut zur Immobilisierung auch des leicht löslichen **PI** geeignet zu sein. Auf die Produktmorphologie soll im Folgenden noch genauer eingegangen werden.

Nr.	Katalysator		Zeit [min]	Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE21	KP1	85	240	42	100	120
PE22	KP2	78	60	54	840	690
PE23	KP3	70	60	62	880	890

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Ethenpolymerisationen PE21 bis PE23 bei 36 bar und 70° C in Isobutan.

6.5 Morphologie und Produkteigenschaften

Ein wichtiger Punkt bei der Bewertung dieser neuen Katalysatoren ist der Vergleich der Produktmorphologien mit denen der Produkte der cyclopentadienylvernetzten Partikel. Obwohl bei diesen Katalysatoren auf Cyclopentadienylgruppen zur Vernetzung der Primärteilchen verzichtet wurde, wurden harte Polymerteilchen hoher Schüttdichten erzeugt, die durchaus mit denen aus Kapitel 5 vergleichbar sind. Die erhaltenen Schüttdichten lagen zwischen 380 und 410 g/l, was im Bereich industrieller Produkte liegt. Es wurden keine lockeren Produkte erhalten, wie sie bei unvernetzten Trägersystemen entstehen. Daraus läßt sich schließen, daß die Kombination PEO-MAO sehr gut geeignet ist, um einen stabilen Verbund der Primärteilchen herzustellen.

Nr.	Mn	Mw	PDI	Tm [° C]	Schüttd. [$\frac{\text{g}}{\text{l}}$]
	[$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	[$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]			
1	270000	790000	2,93	134	410
1	380000	840000	2,21	135	380
1	310000	820000	2,65	135	370

Tabelle 6.4: Polymereigenschaften

Vergleicht man die Produkteigenschaften in den Tabellen 6.4 und 5.12 miteinander, zeigen sich keine größeren Unterschiede in Bezug auf Molekulargewicht, Polydispersität und Schmelzpunkt. Die Polydispersitäten lagen

in beiden Fällen bei etwa 3, die Schmelztemperaturen um 135° C. Die Eigenschaften der Produkte der Katalysatoren mit Cyclopentadienylgruppen unterscheiden sich also nicht von denen der Katalysatoren ohne diese Funktionen.

Wichtig ist auch bei diesem Träger die Fragmentierung. Daher wurden auch hier, wie in Kapitel 9 beschrieben, Filme angefertigt, die jedoch ebenfalls keine sichtbaren Trägerfragmente zeigten; die Fragmentierung scheint auch hier zumindest so vollständig zu sein, daß keine Streuzentren entstehen können, welche zu einer Trübung des Produktes führen würden.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein deutlich vereinfachter Weg der Trägersynthese vorgestellt. Der Träger wird bereits während der Emulsionspolymerisation mit nucleophilen Gruppen funktionalisiert und ist nach der Trocknung ohne weitere Reinigungsschritte sofort einsetzbar. Gerade im Hinblick auf eine Produktion in größeren Mengen ist dies ein entscheidender Vorteil.

Dem gegenüber steht, daß die erhaltenen Latexpartikel größer waren als die mit SDS als Emulgator hergestellten. Dadurch erhöht sich auch die minimale Fragmentgröße im Produkt. Folien zeigten jedoch keine sichtbaren Unterschiede zwischen den Produkten PE21 bis PE23 und einem homogen hergestellten Polyethen.

Die Affinität der PEO-Ketten auf den Primärteilchen zu MAO ist so groß, daß sie für eine Vernetzung ausreicht und Metallocene fest an den Träger gebunden werden. Dennoch ist eine Fragmentierung der Teilchen während der Polymerisation möglich, was sich in den Produktivitäten wie auch der Transparenz von Filmen aus den Produkten widerspiegelt.

Dieses Katalysatorsystem ist von allen bisher vorgestellten am besten für einen industriellen Einsatz geeignet, da es alle Anforderungen wie hohe Produktivitäten bei guten Produktmorphologien mit einer besonders einfachen und eleganten Synthese vereinigt. Emulsionspolymerisationen werden kommerziell in sehr großen Mengen durchgeführt, so daß sich der Träger entsprechend herstellen ließe. Die bei den zuvor besprochenen Systemen notwendigen Funktionalisierungsschritte stellten einen Aufwand dar, der eine Produktion in größeren Mengen kostspielig gemacht hätte. Dieser Träger hingegen ist nach der Emulsionspolymerisation direkt verwendungsfertig und kann analog zu Silicatträgern mit MAO und Metallocen behandelt werden. Somit war es möglich, die verhältnismäßig einfache Trägerung auf Silica auf ein rein organisches System zu übertragen.

Kapitel 7

”My dear boy, the people who love only once in their lives are really the shallow people. What they call their loyalty, and their fidelity, I call either the lethargy of custom or their lack of imagination.”

OSCAR WILDE, *The Picture of Dorian Gray*

MAO-freie Aktivierung

Neben der Aktivierung mit MAO gibt es eine weitere Methode, Katalysatoren hoher Aktivität herzustellen. Das aktive Zirconocenkation wird hierbei von einem nicht koordinierenden Boration stabilisiert. Dies lässt sich durch Reaktion eines methylsubstituierten Metallocenes (zum Beispiel Cp_2ZrMe_2) mit Tris(pentafluorophenyl)boran erreichen [107, 108, 109, 110]. Die Borverbindung abstrahiert hierbei eine Methylgruppe unter Bildung des Ionenpaares. Polymerisationsversuche in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität

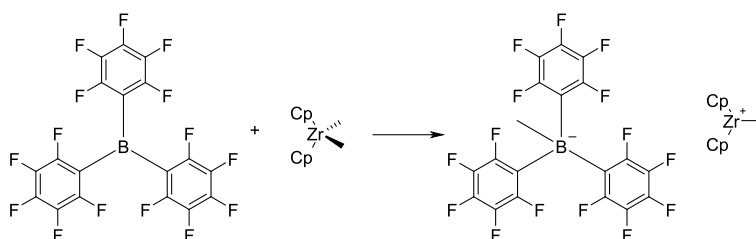


Abbildung 7.1: Bildung einer aktiven Spezies aus einem alkylierten Metallocen und Tris(pentafluorophenyl)boran.

ergaben eine polaritätsabhängige Aktivität. In Dichlormethan wurden deutlich höhere Aktivitäten erreicht als in Toluol oder Hexan [111]. In letzteren Fällen liegen die nicht durch eine Solvathülle stabilisierten Ionen dichter beieinander. Dies behindert die Monomerkoordination an das aktive Zentrum und vermindert die Aktivität des Metallocenes. In Dichlormethan hingegen scheint ein solvenssepariertes Ionenpaar vorzuliegen.

In einem anderen, in Abbildung 7.3 dargestellten Verfahren kommen Tetrakis(pentafluorophenyl)boratverbindungen zum Einsatz – vornehmlich N,N-Dimethylanilinium- [112] oder Tritylsalze. Die aktive Verbindung wird wieder durch Alkylabstraktion erzeugt, und das Borat bildet das Gegenion. Die Aktivitäten waren höher als bei der Aktivierung mit Tris(pentafluorophenyl)boran, und eine Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivität wurde bei diesem

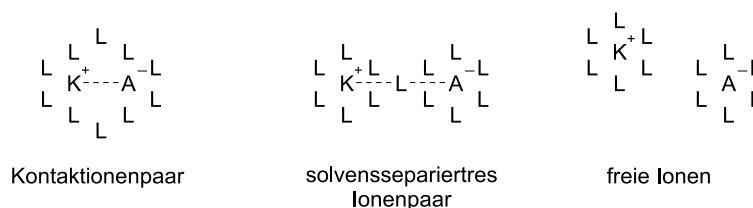


Abbildung 7.2: Ionen können in Lösung auf unterschiedliche Arten vorliegen. Bei einem Kontaktionenpaar befinden sich Kation und Anion direkt nebeneinander und sind von einer gemeinsamen Hülle aus Lösungsmittelmolekülen umgeben. Wird die Bindung zwischen den Ionen über ein Lösungsmittelmolekül hergestellt, spricht man von einem solvensseparierten Ionenpaar. Die Art des Lösungsmittels hat dann einen Einfluß auf Abstand und Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Ionen. Bei freien Ionen sind die einzelnen geladenen Teilchen von eigenen Solvathüllen umgeben. Die Wechselwirkungen unter ihnen sind gleich, es besteht keine explizite Paarbildung.

System nicht beobachtet [111]. Das deutet auf eine äußerst geringe Koordination zwischen Metallocen und Gegenion hin. Wahrscheinlich liegen sie als freie Ionen vor.

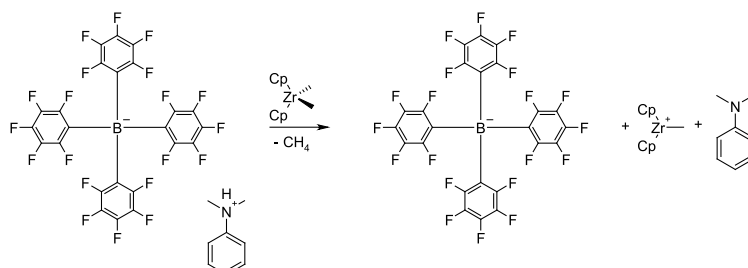


Abbildung 7.3: Bildung einer aktiven Spezies aus einem alkylierten Metallocen und N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ein Vorteil dieser Aktivierungsmethode gegenüber der mit MAO ist der Verzicht auf den pyrophoren Cokatalysator. Die Borverbindungen sind zwar hygroskopisch, aber nicht reaktiv und relativ stabil [113], weswegen sie sich gefahrlos handhaben lassen. Die Verwendung von einem bis zwei Äquivalenten des Aktivators bezogen auf das Metallocen vermindert auch die Menge anorganischen Materials deutlich. (Man bedenke, daß ein Katalysator mit typischer Beladung und Aktivierung, wie er in den Kapiteln 4 bis 6 eingesetzt wurde, etwa zur Hälfte aus MAO besteht!)

So einfach jedoch der Aktivator in der Handhabung ist, so empfindlich ist der aktive Katalysator. Ihm fehlt eine schützende Schicht aus reaktivem

MAO, die mit ‚Katalysatorgiften‘ reagieren könnte, bevor diese das Metallocen erreichen. Die quasi nackten Metallocen-Kationen sind also besonders empfindlich für Verunreinigungen, daher hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Katalysatoren als Suspension zu handhaben.

Außerdem sind die kationischen Komplexe gut löslich, und das Fehlen eines ‚Vermittlers‘ zwischen ihnen und dem Träger begünstigt ein *leaching* während der Polymerisation. MAO bildet relativ starke koordinative Bindungen sowohl zum Metallocen als auch zum Träger aus und kann somit die Immobilisierung unterstützen. Ohne MAO muß das Metallocen ausschließlich von der Struktur (Poren) sowie den Oberflächenfunktionen des Trägers festgehalten werden.

Ein Beispiel für einen polymerbasierten Träger, der von Fréchet publiziert wurde [18], ist in Abbildung 7.4 wiedergegeben. Ausgangsmaterial für die

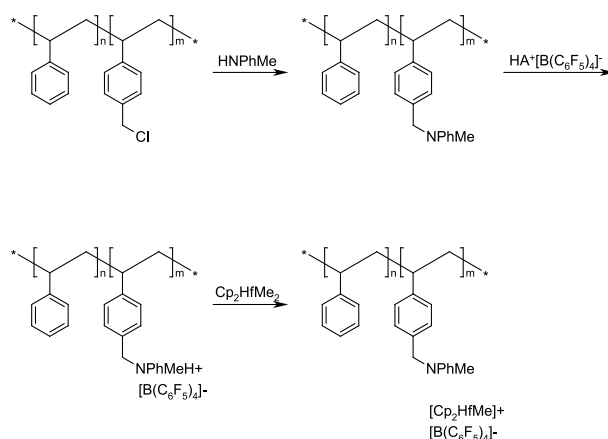


Abbildung 7.4: Von Fréchet vorgestelltes Katalysatorsystem basierend auf divinylbenzolvernetztem Polystyrol und Boraktivierung [18].

Synthese war ein mit 2% Divinylbenzol vernetztes, chlormethylstyrolhaltiges Polystyrolharz. Die Chlormethylfunktionen wurden mittels polymeranaloger nukleophiler Substitution in tertiäre Amine umgewandelt. Nach deren Protonierung hatten sie die gleiche Aufgabe wie das in Abbildung 7.3 gezeigte N,N-Dimethylanilinhydrochlorid. Das Proton reagierte mit einer Alkylgruppe des Metallocenes, wodurch unter Freisetzung von Methan die aktive Spezies gebildet wurde. Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion fungierte als Gegenion, und der gesamte Komplex wurde durch die Wechselwirkung mit dem basischen Stickstoff an den Träger gebunden.

Wie bei einem divinylbenzolvernetzten, starren Trägersystem zu erwarten, erhielt Fréchet nach Polymerisation von Ethen und Hexen mit diesem System gleichmäßige Partikel, die die Form der Ausgangspartikel sehr gut reproduzierten. Die Aktivitäten waren allerdings mit Werten von maximal

500 (kg Polymer)/(mol Zr h bar) nicht besonders hoch. Es ist schwierig, an Hand der in [18] angegebenen Daten Vergleiche mit anderen Systemen zu ziehen, allerdings ist es durchaus möglich, daß die geringe Aktivität auf die Divinylbenzolvernetzung und die daraus resultierende gehemmte Trägerfragmentierung zurückzuführen ist.

Das Problem des *leachings* konnte mit diesem System nicht vollständig unterbunden werden. Der Träger immobilisiert über den Stickstoff beide Komponenten der aktiven Verbindung, das Metallocen-Kation und das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion. Löst sich dieser Komplex während der Polymerisation vom Träger, bleibt er weiterhin polymerisationsaktiv und erzeugt staubartiges Polyolefin. Verglichen mit den MAO-aktivierten Katalysatoren ist es bei den boraktivierten Systemen eine zusätzliche Herausforderung, ein *leaching* der aktiven Spezies zu vermeiden, weil die stark bindende Wirkung des MAOs fehlt.

Es würde bereits genügen, eine der beiden Komponenten der aktiven Spezies, also entweder das Metallocen oder die Borverbindung, kovalent an den Träger binden, um ein *leaching* völlig auszuschließen, da nur beide Komponenten gemeinsam polymerisationsaktiv sind. Bei einer kovalenten Metallocenanbindung führte ein *leaching* des Aktivators dazu, daß die Polymerisation zum Erliegen käme; wäre die anionische Borverbindung kovalent an den Träger gebunden, würde das positiv geladene Metallocen durch die Coulomb-Anziehung an ihn gebunden werden und könnte sich nur lösen, wenn das Kation von einer anderen Verbindung neutralisiert würde. Dadurch verlöre es jedoch seine Polymerisationsaktivität – es könnte zu keiner homogenen Polymerisation kommen.

Eine kovalente Metallocenanbindung ist mit gewissen Schwierigkeiten und Nachteilen verbunden, die bereits zu Beginn dieser Arbeit eingehend geschildert wurden. Daher kam für die Entwicklung eines boraktivierten Systemes nur die zweite Möglichkeit, die einer kovalenten Aktivatoranbindung in Betracht; sie wird in den folgenden Abschnitten geschildert.

7.1 Trägersynthese

Für eine kovalente Anbindung des Aktivators an den Träger sind zwei Verfahren denkbar:

Ein Syntheschema ausgehend vom bekannten hydroxyfunktionalisierten Träger ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Hydroxygruppen werden mit N,N-Dimethylanilin deprotoniert und reagieren sofort mit dem Boran weiter. Man erhält somit ein polymeranaloges Aniliniumsalz (**15**), welches wie oben beschrieben (Abbildung 7.3) ein Metallocen zu aktivieren vermag.

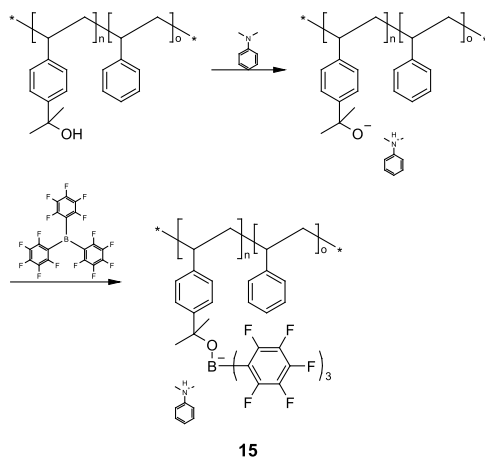


Abbildung 7.5: Syntheschema für einen polymergebundenen Aktivator auf Basis von N,N-Dimethylanilinium-tris(pentafluorophenyl)borat.

Alternativ kann man auch vom bromhaltigen Träger ausgehen (Abbildung 7.6), der nach der Lithiierung mit dem Boran reagiert. Eine Umsetzung des entstandenen Lithiumsalzes mit N,N-Dimethylanilinhydrochlorid oder Tritylchlorid erzeugt auch hier einen polymergebundenen Aktivator (**16**).

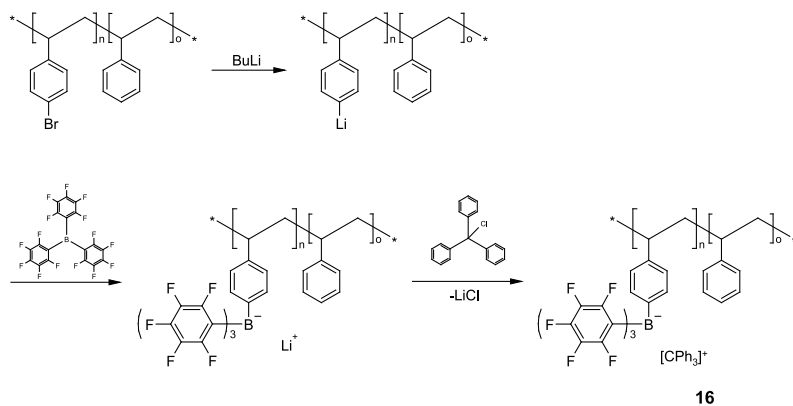


Abbildung 7.6: Syntheschema für einen polymergebundenen Aktivator auf Basis von Trityl-tris(pentafluorophenyl)borat.

7.1.1 Synthese von Tris(pentafluorophenyl)boran (**17**)

In der Literatur wird bei der Synthese des Borans immer wieder auf die Arbeiten von Massey verwiesen [3, 114]. Ausgangsmaterial ist Brompentafluorbenzol, welches nach einem Brom-Lithium-Austausch mit Bortrichlo-

rid umgesetzt wird. Hierbei ist besonders auf die Stöchiometrie zu achten. Ist zuviel Bortrichlorid vorhanden, bilden sich größere Mengen unvollständig phenylierter Produkte, bei einem Borunterschuss wird das Lithiumsalz der tetraphenylierten Verbindung gebildet. Die Aufarbeitung erwies sich als schwierig. Durch häufiges Umkristallisieren aus Hexan konnte ein reines Produkt in etwa zehnpromentiger Ausbeute erhalten werden. In der Literatur sind hingegen 30 bis 50% angegeben [3].

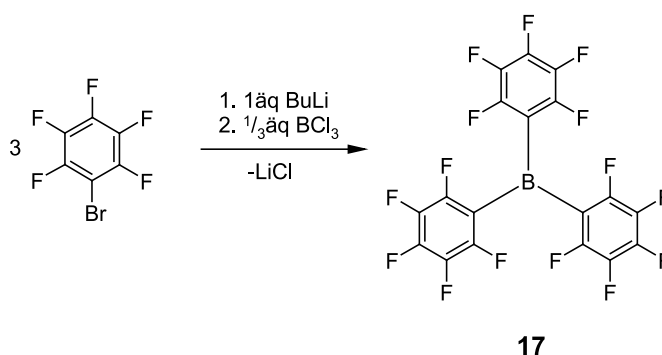


Abbildung 7.7: Syntheschema von Tris(pentafluorophenyl)boran.

Die Reinheit der Substanz läßt sich NMR-spektroskopisch bestimmen. Eventuell unvollständig substituierte Verbindungen sind im Protonenspektrum sichtbar, eine genauere Analyse ist jedoch mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie möglich. Im Spektrum des Rohproduktes waren deutlich das mono-, das di- sowie das trisubstituierte Produkt erkennbar. Abbildung 7.8 zeigt das Spektrum der gereinigten Substanz. Es sind drei Signale im Verhältnis 2:1:2 sichtbar, die den meta- (–133 ppm), para- (–148 ppm) und orthoständigen (–164 ppm) Fluoratomen zuzuordnen sind. Obwohl Bor als elektronenarmes Element eine Verschiebung zu tieferem Feld hervorrufen sollte, ist das Signal bei –133 ppm auf Grund seiner Breite eher den meta-Fluoratomen zuzuordnen, die mehr Koppelungspartner aufweisen als die orthoständigen Fluoratome. Wahrscheinlich sind die Benzolringe nicht planar angeordnet und somit ist die Wechselwirkung mit dem zentralen Boratom gehindert. Der ungleichmäßige Untergrund des Spektrums wurde durch das Probenröhrchen aus Glas hervorgerufen, das ebenfalls Fluor enthält.

7.1.2 Trägerfunktionalisierung

Als Ausgangsmaterial wurden die bewährten hydroxyfunktionalisierten Nanopartikel gewählt, da mit derartigen Trägern bessere Produktmorphologien erhalten wurden als mit löslichen Polystyrolen. Allerdings wurde der Hydroxygehalt geringer gewählt als bei den MAO-aktivierten Systemen, da hier zur Aktivierung höchstens zwei Äquivalente der Borverbindung eingesetzt

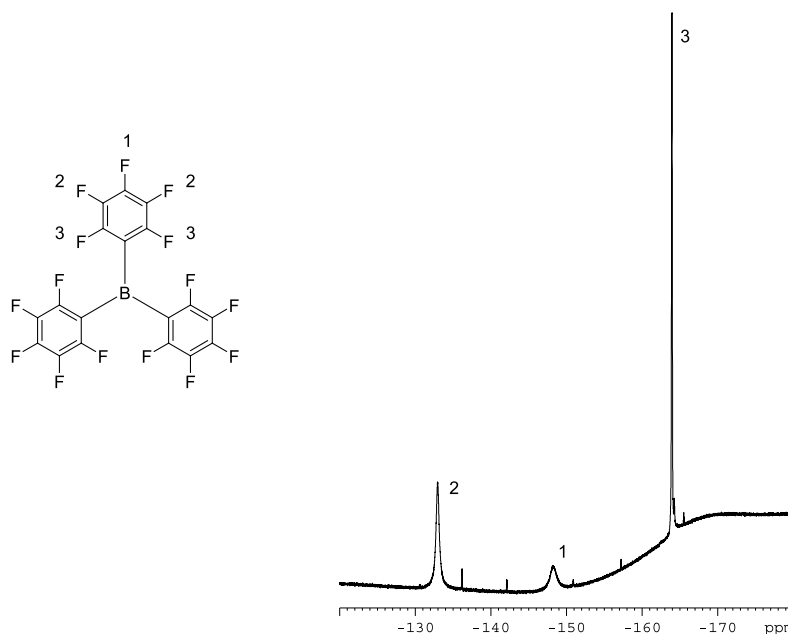


Abbildung 7.8: ^{19}F -NMR-Spektrum von Tris(pentafluorophenyl)boran nach mehrmaligem Umkristallisieren – aufgenommen bei 470 MHz in Hexan. Der ungleichmäßige Untergrund stammt von Fluorverbindungen im Glas des NMR-Probenröhrchens.

werden. Die Latexpartikel **11c** wurden wie in Kapitel 5 beschrieben aus 70% Styrol, 5% Divinylbenzol und 25% Bromstyrol durch radikalische Polymerisation hergestellt und nach der Reaktion mit *n*-Butyllithium mit einer 2:1-Mischung aus Dimethylfulven und Aceton funktionalisiert. Die Teilchen wurden in Toluol suspendiert und für zwei Tage bei 85° C vernetzt. Nach dem Abkühlen wurde ein Teil der Hydroxygruppen wie in Abbildung 7.5 dargestellt mit *N,N*-Dimethylanilin deprotoniert. Abhängig von der gewünschten Aktivatorbeladung wurden 40 bis 325 μmol pro Gramm Träger verwendet. Nach kurzen Rühren wurde eine äquivalente Menge Tris(pentafluorophenyl)boran hinzugegeben und nach einer weiteren Stunde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der somit erhaltene Träger mit Aktivator (**15**) lag als feines Pulver vor und war im Gegensatz zu den MAO-Systemen nicht pyrophor.

7.2 Trägerung

Bringt man ein methylsubstituiertes Metallocen (welches sich *in situ* aus der entsprechenden Halogenverbindung mit einem Aluminiumalkyl bildet) mit dem Träger zusammen, entsteht augenblicklich die aktive Verbindung, die an ihrer intensiv blauen Farbe erkennbar ist. Das Metallocen ist durch die Coulombanziehung zum Aktivator an den Träger gebunden. Eine Ablösung ist nur möglich, wenn der kationische Komplex durch eine andere Substanz neutralisiert wird. Da er dann nicht mehr polymerisationsaktiv ist, kann es zu keiner homogenen Polymerisation kommen. Dies konnte durch ein entsprechendes Experiment gezeigt werden (PE25 in Tabelle 7.2).

Zur Trägerung wurde das Metallocen in TIBA gelöst. Die Wahl fiel auf **MI**, weil dies eine bessere Löslichkeit als das bei den MAO-aktivierten Katalysatoren verwendete **MBI** aufweist, Aktivitäten und Polymereigenschaften jedoch vergleichbar sind. Die Lösung wurde zu einer Suspension des Trägers **15** in TIBA gegeben. Eine sofortige Blaufärbung zeigte die Reaktion zwischen Borat und Metallocen an. TIBA hat hierbei einerseits eine reinigende Wirkung, da es mit Spuren von Feuchtigkeit reagiert und somit einen gewissen Schutz bietet, zum anderen alkyliert es das Metallocen und ist somit auch an der der Bildung der aktiven Spezies beteiligt.

Nr.	Met. Typ	Aktivator $\frac{B}{\text{Träger}}$ [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$]	Beladung $\frac{Zr}{\text{Träger}}$ [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$]	Aktivierung $\frac{B}{Zr}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]
KB1	MI	325	48	6,8
KB2	MI	325	31	10,5
KB3	MI	80	40	2
KB4	MI	40	40	1
KB5	MI	40	400	0,1

Tabelle 7.1: Zusammensetzungen der Katalysatoren KB1 bis KB5. Die Tabelle gibt die Bor- und Zirconiummengen pro Gramm Katalysator an.

Trotz des TIBAs waren die Katalysatoren extrem empfindlich. Dies zeigte sich beim Versuch, den Katalysator zu trocknen. Die Blaufärbung verschwand nach kurzer Zeit. An ein Abwiegen des Pulvers wie bei den MAO-Katalysatoren war gar nicht zu denken. Daher wurden für die Polymerisationsversuche Träger und Metallocenlösung erst unmittelbar vorher zusammengebracht und der Katalysator als Suspension eingesetzt.

7.3 Polymerisationen

Bei diesen Ansätzen ging es hauptsächlich darum, ein Katalysatorsystem zu schaffen, bei dem sich die aktiven Spezies ausschließlich am Träger befinden und nicht durch *leaching* in das Polymerisationsmedium gelangen können.

Um dies zu überprüfen, wurden $40\ \mu\text{mol}$ **MI**, gelöst in 4ml TIBA, in den bereits mit Isobutan gefüllten Reaktor überführt und nachträglich 100 mg Träger mit einem Borgehalt von $4\ \mu\text{mol}$ zugefügt. Das nach einer halben Stunde Polymerisationszeit erhaltene Produkt PE28 wies keinerlei Staubanteil auf, von dem man auf eine teilweise homogene Polymerisation hätte schließen können. Das Produkt war von dem des Vergleichsexperimentes PE27, bei dem vor der Polymerisation $4\ \mu\text{mol}$ Metallocen auf 100 mg Träger aufgebracht worden waren, trotz des zehnfachen Metallocenüberschusses nicht zu unterscheiden.

Die übrigen Polymerisationsversuche wurden nach der üblichen Methode (Trägerung vor der Polymerisation) durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt. Die Katalysatoren waren alle sehr aktiv, wo-

Nr.	Katalysator		Ausb. [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZr/hbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKath}}$]
	Nr.	Menge [mg]			
PE24	KB1	25	33	1530	2640
PE25	KB2	30	35	2090	2330
PE26	KB3	50	47	1310	1880
PE27	KB4	100	52	720	1040
PE28	KB5	100	55	760	1100

Tabelle 7.2: Ethenpolymerisationen mit boraktivierten Katalysatoren bei 70°C und einem Ethendruck von 36 bar für 30 min. Bei PE24 ist die Aktivität auf die Menge des Bors und nicht des Zirconiums bezogen, da hier mit einem zehnfachen Überschuß von Zirconium gegenüber dem Aktivator gearbeitet wurde (siehe Text).

bei ein Bor-Zirconium-Verhältnis von 2:1 ausreichend war. KB4 mit einem äquivalenten Verhältnis zeigte gegenüber KB3 eine um etwa 40% verminderte Aktivität (PE27 beziehungsweise PE26), während größere Aktivator-mengen bei KB1 und KB2 (PE24 und PE25) keine entsprechende Aktivitätssteigerung brachten. PE28 erreichte in etwa die gleiche Ausbeute wie PE27, und dies mit der gleichen Morphologie, obwohl hier die Trägerung *in situ* erfolgte. Auch die vergleichsweise hoch beladenen Systeme KB1 und KB2, die dadurch mit bis zu 2640/h die höchsten Produktivitäten erreichten, produzierten gleichmäßige Partikel.

Allgemein wurden bei allen Experimenten Produkte ohne Staubanteil oder Wandbelag erhalten. Die Schüttdichten waren mit Werten um 300 g/l geringer als bei den MAO-aktivierten Systemen. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen sind die hier verwendeten Systeme aktiver als entsprechende MAO-Katalysatoren, und eine gesteigerte Aktivität geht, wie in mehreren vorangegangenen Experimenten gezeigt, immer mit der Bildung lockererer Teilchen einher. Zum anderen bildet der Träger mit MAO ein koordinatives Netzwerk, das zu einer zusätzlichen Vernetzung führt. Die MAO-freien

Systeme sind einzig auf die Vernetzung mittels der Cyclopentadienylgruppen angewiesen. Dieser geringere Zusammenhalt der Trägerpartikel könnte ebenfalls zu weniger dichten Produktpartikeln geführt haben.

Fréchet erhielt mit seinem divinylbenzolvernetzten System aus Abbildung 7.4 erwartungsgemäß sehr gleichmäßige runde Teilchen bei Aktivitäten um 500 (kg Polymer)/(mol Zr h bar) [18]; wobei zu beachten ist, daß es sich um Ethen-Hexen-Copolymerisationen handelte, die allgemein höhere Aktivitäten zeigen. Diese Aktivitätswerte konnten mit dem reversibel vernetzten Trägerkatalysator sogar in Ethen-Homopolymerisationen deutlich –um das bis zu Vierfache– übertroffen werden.

7.4 Polymereigenschaften

Die Produkteigenschaften sind in Tabelle 7.3 zusammengefaßt. Molekulargewichte und Schmelzpunkte liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte der MAO-aktivierten Systeme. Von der BASF AG, die das Metallocen zur Verfügung gestellt hatte, war zu erfahren, daß die Polymerisationsergebnisse für **MI** und **MBI** in Bezug auf Schmelzpunkt und Molekulargewicht recht ähnlich seien. Dies bestätigte sich in den oben beschriebenen Experimenten. Allerdings gelten für die Genauigkeit der angegebenen Molekulargewichte die bereits in Kapitel 5 erwähnten Einschränkungen. Leider war es nicht möglich, einen der Katalysatoren in flüssigem Propen zu testen; somit stehen für einen Vergleich zwischen MAO- und boraktivierten Systemen nur die Ethenpolymerisationen zur Verfügung. Naturgemäß sind die Polymerisationsergebnisse unterschiedlicher Metallocene bei Ethen wegen der einfacher aufgebauten Monomere ähnlicher als bei Propen. Kleine Unterschiede in der Ligandenstruktur, die sich bei Polypropen auf die Taktizität auswirken, haben bei Polyethen keinen Einfluß. Auch die Aktivierungsmethode kann sich auf die Taktizität und damit den Schmelzpunkt des Produktes auswirken, um dies zu überprüfen, wären jedoch Propenpolymerisationen nötig gewesen.

Nr.	Mn [$\frac{g}{mol}$]	Mw [$\frac{g}{mol}$]	PDI	Tm [° C]	Schüttd. [$\frac{g}{l}$]
PE24	360000	920000	2,56	135	290
PE25	310000	840000	2,71	134	310
PE26	360000	880000	2,44	136	330
PE27	350000	910000	2,60	135	330
PE28	380000	1100000	2,89	135	320

Tabelle 7.3: Polymereigenschaften der Produkte aus den Polymerisationen mit den boraktivierten Katalysatoren KB1 bis KB5.

7.5 Zusammenfassung

Die Aktivierung polymergeträgerter Metallocene mittels Borverbindungen führt, verglichen mit analogen MAO-aktivierten Systemen, zu Katalysatoren mit einem deutlich geringeren Anteil anorganischer Substanzen. Ein zweifacher Überschuß des Aktivators gegenüber dem Metallocen reicht völlig aus, um hohe Aktivitäten zu erzielen. Aber nicht nur die reduzierte Aktivatormenge ist ein Vorteil: Im Gegensatz zu den pyrophoren MAO-haltigen Systemen können die Borverbindungen und die damit hergestellten Katalysatoren gefahrlos gehandhabt werden. Trotz ihrer höheren Empfindlichkeit lassen sie sich bei entsprechender Handhabung, zum Beispiel in Suspension, problemlos zur Polymerisation einsetzen.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde neben den Vorteilen einer Metallocenaktivierung mit Borverbindungen auch die Schwierigkeit der Immobilisierung derartiger Verbindungen angesprochen. Durch die Abwesenheit von MAO, welches sonst als ‚Vermittler‘ zwischen Träger und Metallocen wirkt, neigen MAO-freie Systeme eher zu *leaching* und *reactor fouling*. Mit dem hier gezeigten Ansatz war es auf einfache Weise möglich, basierend auf einem erprobten Träger ein Katalysatorsystem zu schaffen, welches *leaching* unmöglich macht. Die kovalente Aktivatoranbindung verhindert, daß sich der aktive Komplex während der Polymerisation vom Träger löst. Dieser Anspruch konnte experimentell belegt werden. Da jedoch nur der Aktivator und nicht das Metallocen kovalent gebunden ist, bleibt die universelle Einsetzbarkeit des Trägers für unterschiedliche Metallocene bestehen. Die Vorteile der Borverbindungen als Aktivatoren für Metallocene wie ungefährlichere Handhabung, Einsatz in nahezu äquivalenten Mengen sowie hohe Aktivitäten der Katalysatoren sind in diesem Katalysatorsystem durch die kovalente Bindung zwischen Aktivator und Träger vereinigt mit der Eigenschaft eines im Gegensatz zu vielen anderen Systemen nicht mehr möglichen Auswaschens der polymerisationsaktiven Spezies während der Polymerisation.

Darüber hinaus übertrafen die gefundenen Katalysatoraktivitäten die aller bisher synthetisierten, MAO-aktivierten Systeme. Die Aktivitäten eines divinylbenzolvernetzten Trägersystemes [18] wurden um bis zu 300% übertroffen. Dennoch waren die Produkte rieselfähig und nicht verklumpt. Damit stellen die hier vorgestellten Katalysatoren trotz ihrer relativ hohen Empfindlichkeit eine wichtige Alternative zu herkömmlichen MAO-aktivierten Trägerkatalysatoren dar.

”It seems very pretty,” she said when she had finished it, ”but it’s rather hard to understand!”

LEWIS CARROLL, Alice in Wonderland

Kapitel 8

Zusammenhänge zwischen Träger- und Produktmorphologie

Bei den Experimenten der vorangegangenen Kapitel wurden sehr unterschiedliche Produktmorphologien gefunden. Dies konnte teilweise auf die Katalysatoraktivierungen zurückgeführt werden, wobei aktivere Systeme lockere Produkte mit geringeren Schüttdichten erzeugten. Unterschiede wurden jedoch auch zwischen den aus löslichen Polystyrolen (Kapitel 4) und den aus Latexpartikeln hergestellten Trägern (Kapitel 5) festgestellt, was einen direkten Einfluß der **Trägermorphologie** auf die **Produktmorphologie** nahelegt. Auch die Literatur berichtet von derartigen Einflüssen, die dem *particle growth model* [75] entsprechen, nach dem die Trägermorphologie vom Produkt reproduziert wird.

Zur Aufklärung derartigen Zusammenhänge wurden Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahmen der Träger sowie der daraus hergestellten Produkte gemacht, mit denen genaue Strukturbetrachtungen möglich waren. Im Folgenden werden Aufnahmen zu den einzelnen Trägersystemen besprochen; daran schließt sich eine vergleichende Diskussion mit Produktbeispielen an.

8.1 Meßmethode

Mit der Rasterelektronenmikroskopie ist es im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich, dreidimensionale Strukturen zu erkennen. Es handelt sich um eine Oberflächenanalysemethode. Prinzipiell wird ein Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, und die von der Probe reflektierten beziehungsweise emittierten Elektronen werden mit einem Photomultiplier detektiert. Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe treten mehrere Phänomene auf. Neben der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlen sowie eines Bremsstrahlspektrums werden die Elektronen

teilweise elastisch gestreut (*backscattering*). Außerdem werden durch die Energie des auftreffenden Strahles Elektronen aus den Hüllen der Probenatome geschlagen und als sogenannte Sekundärelektronen emittiert (*secondary electron emission, SEI*). Abbildung 8.1 zeigt an Hand eines Schnittes die Bereiche der unterschiedlichen Emissionen für eine isolierende Polymerprobe.

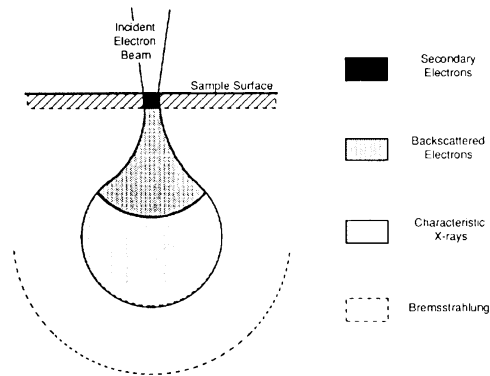


Abbildung 8.1: Darstellung der einzelnen, unterschiedliche Arten von Elektronen emittierenden Zonen einer Probe im REM.

Gewöhnlich wird der Elektronenstrahl von einer Wolframspitze erzeugt. Mit steigender Beschleunigungsspannung verbessert sich die Auflösung des Gerätes, da die Elektronen dann eine kürzere Wellenlänge besitzen und chromatische Fehler deutlich reduziert werden. Gewöhnliche Arbeitsspannungen liegen um 25 keV.

Derartige Spannungen können, insbesondere bei nichtleitenden Polymerproben, zu Problemen führen. Da sie sich relativ leicht aufladen, ist eine Beschichtung mit einem leitenden Material, in der Regel Gold oder Graphit, notwendig. Eine derartige Goldschicht hat typischerweise eine Dicke von 10 bis 20 nm und kann gewisse feine Oberflächenstrukturen überdecken. Zum anderen werden die Effekte der Aufladung nur gemindert, nicht jedoch vollständig beseitigt. Bei längerer Betrachtung der selben Stelle, insbesondere bei hohen Auflösungen, können durch die Aufladung hervorgerufene helle Streifen im Bild sichtbar werden oder die Probeteilchen sich auf Grund der gegenseitigen Abstoßung bewegen. Außerdem können die Proben durch den Elektronenstrahl beschädigt werden.

8.1.1 Niederspannungs-REM

Aus Abbildung 8.1 lassen sich die Herkunftsbereiche der einzelnen Emissionen erkennen. Die Quelle der Sekundärelektronen ist auf den geringsten Bereich beschränkt. Sie geht bis zu einer Tiefe von etwa 20 nm, wodurch sich

mit den Sekundärelektronen die beste Auflösung erzielen läßt. Die weiteren in Abbildung 8.1 dargestellten Herkunftsbereiche gehen deutlich tiefer in das Material hinein. Bis auf die der Sekundärelektronen ist diese Tiefe von der Beschleunigungsspannung des auftreffenden Elektronenstrahles abhängig. Der Herkunftsbereich der Sekundärelektronen läßt sich nur verkleinern, wenn die gesamte Wechselwirkungstiefe geringer als 20 nm wird [115]. Dazu müßte die Beschleunigungsspannung sehr stark verringert werden, was auf Grund der höheren Wellenlängen zu starken chromatischen Fehlern führen würde, die keine höheren Auflösung erlauben würden. Die Lösung dafür liegt in der Verwendung einer anderen Kathode.

Setzt man an Stelle der herkömmlichen Wolframkathode eine Spitze aus einem Wolfram-Einkristall ein, lassen sich bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen von 1 keV äußerst hohe Auflösungen erzielen. Der Strahl dieser *field emission gun* (FEG) ist wesentlich stärker fokussiert und hat eine um drei Größenordnungen höhere ‚Helligkeit‘ [116]. Dadurch sind die bei niedrigen Energien und somit größeren Wellenlängen auftretenden Abweichungen wesentlich geringer als bei herkömmlichen Geräten.

Besonders für die Untersuchung von Polymeren bietet die Niederspannungs-Rasterelektronenmikroskopie deutliche Vorteile. Neben den höheren Auflösungen ist wegen der verminderten Probenaufladung keine Beschichtung notwendig, und eine Beschädigung der Probe wird stark reduziert.

Abbildung 8.2 zeigt schematisch den Aufbau des für die Untersuchungen verwendeten Gerätes LEO 1530 Gemini. Es besitzt zusätzlich zum üblichen,

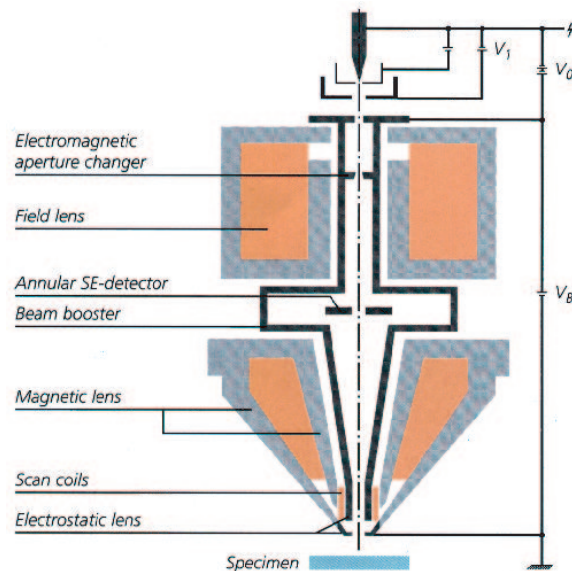


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der LEO-Gemini *field emission gun* (Quelle: LEO).

seitlich angebrachten Elektronendetektor einen weiteren ringförmigen Detektor, der sich zentral am Ende des Beschleunigers befindet. Er erlaubt einen Blick direkt von oben auf die Probe, was die Bildung von ‚Schatten‘ verhindert, die bei Verwendung eines seitlichen Detektors entstehen. Die Bilder vermitteln dadurch allerdings weniger räumlichen Eindruck, was sich durch Mischen der Signale beider Detektoren kompensieren läßt.

8.2 Untersuchung der Träger 6 und 9 aus löslichen Polystyrolen

Die hier untersuchten Träger wurden aus den löslichen Polystyrolen **4** und **8** hergestellt. Die funktionalisierten Trägerpolymere **6** beziehungsweise **9** wurden als Lösung in Toluol vernetzt und bildeten zusammen mit MAO eine gelartige Substanz (Kapitel 4). Die Partikelbildung erfolgte durch Ausfällen nach der Vernetzung. Bei den meisten der hergestellten Träger wurde Hexan zur MAO-Metallocen-Lösung gegeben, bis der Träger zusammen mit dem gebundenen Metallocen ausfiel. Oftmals wurde der getrocknete Katalysator zusätzlich durch Rühren mit einem Magneten zerkleinert, was zu sehr unterschiedlichen Teilchengrößen führte, die bereits mit bloßem Auge unterscheidbar waren. Versuchsweise wurde daher die MAO-Metallocen-Lösung in Hexan gegeben, um gleichmäßigere Teilchen zu erhalten. Tatsächlich war es danach nicht mehr notwendig, die Katalysatorpartikel zu vermahlen; allerdings führte diese Methode, bei der deutlich mehr Hexan zum Einsatz kam, offensichtlich zu einem größeren Verlust von MAO und Metallocen. Die Produktivitäten der auf diese Weise hergestellten Katalysatoren lag um bis zu 50% unter den erwarteten Werten. Im Folgenden werden die Feinstrukturen der nach diesen beiden Methoden hergestellten Katalysatoren beschrieben.

Bei Hexanzugabe zu einer Mischung aus dem vernetzten Träger **6**, MAO und Metallocen bildeten sich relativ große Brocken neben etwas feinem Staub, der (wie sich bei den REM-Aufnahmen bestätigte) durch ausgefallenes MAO entstanden war. Die Brockenbildung ist darauf zurückzuführen, daß die Mischung bei Hexanzugabe zusammenklumpt. Dieses Agglomerat konnte erst durch Rühren nach dem Trocknen vollständig zerkleinert werden. Dies hatte die Bildung ungleichmäßiger Teilchen mit einer sehr breiten Größenverteilung zur Folge. Während der Katalysator teilweise bereits sehr fein vermahlen war, waren zum anderen Teil noch größere Klumpen vorhanden.

Zur Untersuchung der Morphologie des Polystyrols wurden REM-Aufnahmen von gefällten Polystyrolen ohne MAO gemacht, welches feine Strukturen überdeckt hätte. Abbildung 8.3 zeigt auf diese Weise hergestellte Polystyrolpartikel. Man erkennt die Struktur, bestehend aus vielen aneinandergelagerten Polystyrolkugeln. Typisch für ein gefälltes Polymer ist deren

breite Größenverteilung. Weiterhin erkennt man eine sehr lockere Kugelpackung, die relativ große Zwischenräume zur Monomerdiffusion läßt. Bei der Polymerisation in einem Nichtlösungsmittel wie Hexan oder Isobutan kann man davon ausgehen, daß die Struktur des trockenen Trägers weitgehend erhalten bleibt und keine Quellung der Polystyrolkugeln auftritt. Der Träger sollte also, abgesehen vom hier fehlenden MAO, bei der Polymerisation genauso aussehen wie auf den REM-Bildern.

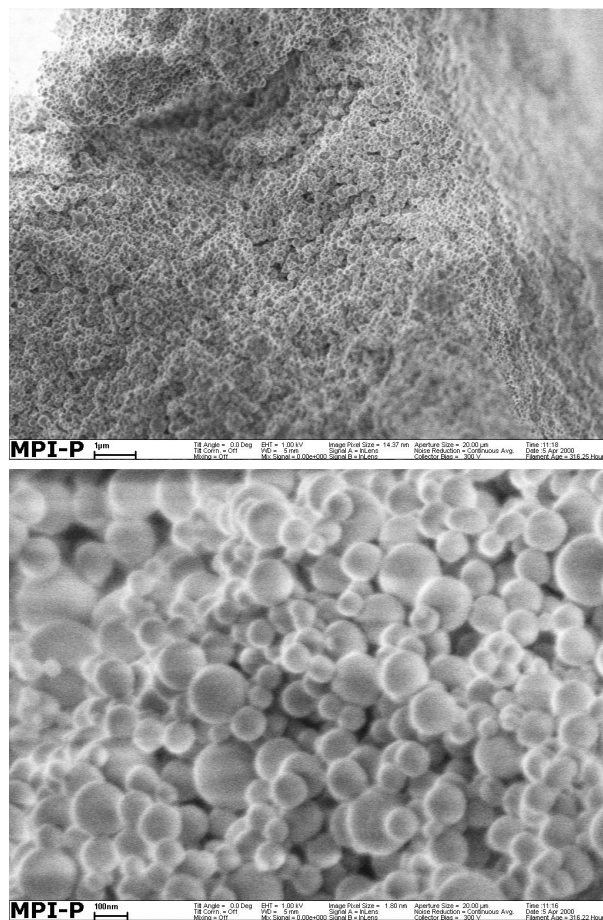


Abbildung 8.3: REM-Aufnahmen eines mit Hexan ausgefüllten Polystyrolträgers.

Die Größe der Katalysatorpartikel wird hauptsächlich durch den Grad der Vermahlung nach dem Trocknen bestimmt. Sie hat direkten Einfluß auf die Aktivität des Katalysators sowie das Aussehen des von ihm erzeugten Produktes. In Abbildung 8.4 sind Katalysatorpartikel vor und nach dem Vermahlen einander gegenübergestellt. Die Auswirkungen der Katalysatorkorngröße auf die Größe der Produktpartikel wurden bereits in Abbildung 5.5 dargestellt und werden weiter unten noch einmal verdeutlicht werden.

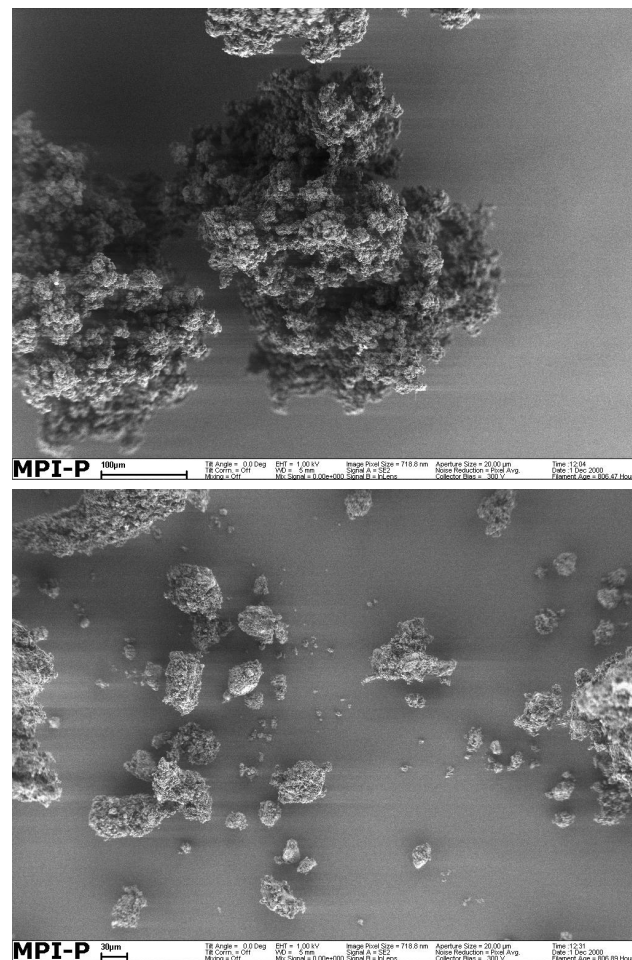


Abbildung 8.4: Größenvergleich von Katalysatorpartikeln vor und nach dem Vermahlen.

Die Aktivität der kleineren Partikel war deutlich höher, was auf eine bessere Zugänglichkeit der aktiven Zentren zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Produkte macht den Einfluß der Ausgangspartikel deutlich. Mit den größeren Partikeln wurden auch deutlich größere Produktteilchen mit einem Durchmesser von etwa 2 mm erzeugt. Die höhere Aktivität der kleinen Katalysatorpartikel führte hingegen bei der Polymerisation von Propen zu einem sehr lockeren Produkt mit uneinheitlicher Morphologie. Staubbildung wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet. Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, führt eine sehr hohe Aktivität zu einer verminderten Schüttdichte und lockeren Produkten. Dabei spielt es keine Rolle, ob diese Aktivitätssteigerung durch eine erhöhte MAO-Konzentration oder kleinere Katalysatorpartikel hervorgerufen wurde.

Weiterhin erkennt man in Abbildung 8.4 die lockere Struktur der durch Fällung erzeugten Katalysatorpartikel. Nach der Theorie des Partikelwachstumsmechanismus wird die Morphologie der Katalysatorpartikel in den Produktteilchen reproduziert. Somit sollte die lockere Katalysatorstruktur ebenfalls ein Grund für die niedrigen Schüttdichten der mit diesen Katalysatoren erzeugten Produkte sein.

Bei der Fällung in Hexan, also umgekehrt zum eben beschriebenen Fall, entstanden direkt sehr kleine Katalysatorpartikel mit Durchmessern unter 20 nm und machten ein Vermahlen nach dem Trocknen überflüssig. Die Feinstruktur dieser Teilchen ist mit der in Abbildung 8.3 gezeigten weitgehend identisch. Sie bilden einen porösen Verbund und zeigen eine breite Größenverteilung.

Die Polymerisation lieferte wie bei dem in Abbildung 8.4 unten gezeigten Katalysator kleine und leichte Produktpartikel, allerdings blieb die Aktivität trotz gleicher Mengen eingesetzter MAOs und Metallocenes deutlich (um etwa 50%) hinter der erwarteten zurück. Ein Grund dafür könnte ein größerer Metallocenverlust während des Ausfällens sein, als er bei der oben beschriebenen Zugabe von Hexan vorkommt. In letzterem Fall schützt das Verklumpen den Träger vor Metallocenverlust durch Auswaschen, ein Schutz, welcher beim Ausfällen durch Hinzufügen der Träger-MAO-Metallocen-Mischung in eine größere Menge Hexan nicht gegeben ist.

Die lockere Struktur der Produktteilchen, welche sich in geringen Schüttdichten um 150 g/l widerspiegelt, läßt sich bis in ihre Feinstruktur verfolgen. Auf Grund der Produktivitäten bei der Propenpolymerisation in Hexan müßten die Produktteilchen etwa die acht- bis zwölfwache Größe der Katalysatorpartikel besitzen. Da sie jedoch wesentlich größer sind, kann es sich nur um eine Zusammenlagerung mehrerer Polypropenpartikel handeln. Abbildung 8.5 zeigt ein Polypropenteilchen in unterschiedlichen Auflösungen. Das Polymer bildet eine blumenkohlartige Feinstruktur, die sich über die gesamte Partikeloberfläche erstreckt. Man erkennt eine sehr lockere Struktur, ähnlich der makroskopischen Morphologie. Die Agglomerate dieser Partikel sind ähnlich locker.

Für die geringen Schüttdichten der Polyolefinprodukte sind also mehrere Umstände verantwortlich:

1. Die ausgefällten Katalysatorpartikel sind, egal ob das Hexan zur Trägerlösung gegeben wurde oder umgekehrt, sehr locker. Dies ist aus den REM-Aufnahmen klar zu ersehen. Nach dem *particle growth model* wird die Struktur des Katalysators vom Polyolefin reproduziert; die Folge davon ist, daß die mit diesen Katalysatoren hergestellten Produktteilchen ebenfalls eine lockere Struktur haben.

8.3 Untersuchung der Latexpartikel und ihrer Produkte

Durch die Verwendung partiell reversibel vernetzter Polymere als Träger (Abschnitt 5) konnte die Produktmorphologie deutlich verbessert werden. Sie wurden nicht durch Vernetzung einzelner löslicher Polymerketten, sondern aus harten, unlöslichen, nanometergroßen Partikeln (**12**) gebildet. Durch die Vernetzung dieser Partikel untereinander über Cyclopentadienylgruppen und die Wechselwirkung zwischen nucleophilen Oberflächenfunktionen und MAO entstanden die Katalysatorträger.

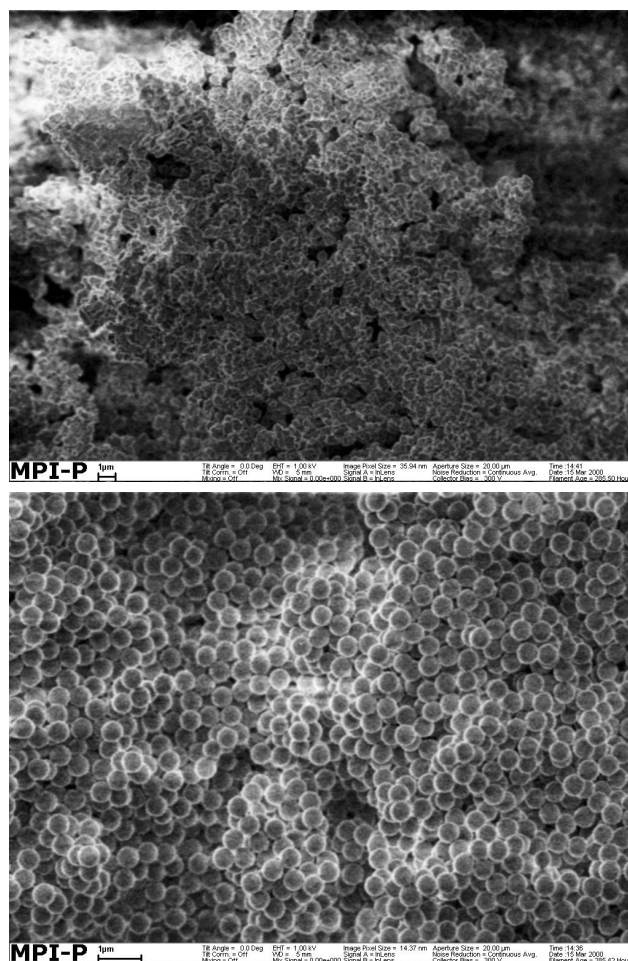


Abbildung 8.6: REM-Aufnahmen eines Polymerträgers, bestehend aus reversibel vernetzten Latexteilchen.

Wie die aus löslichen Polymeren hergestellten Träger bestehen auch diese aus locker gepackten Polystyrolkugeln. Bei stärkerer Vergrößerung ze-

gen die REM-Aufnahmen jedoch einen deutlichen Unterschied in der Partikel-
feinstruktur zu den aus löslichem Polystyrol aufgebauten Systemen. Wie in
Abbildung 8.6 unten sichtbar, bestehen die Partikel aus sehr gleichmäßi-
gen Polystyrolteilchen enger Größenverteilung. Diese Teilchen werden nicht
durch einen Fällungsprozeß eines Gels, sondern bereits während der Emulsi-
onspolymerisation (beschrieben in Kapitel 5) gebildet, was ihre Größe kon-
trollierbar macht. Außerdem sind sie intern mit Divinylbenzol vernetzt und
somit hart und stabil.

Nach der Trägerung wurde der Katalysator nicht ausgefällt, sondern das
Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, was zu einem kompakteren Aus-
sehen der Katalysatorteilchen führte als bei den oben besprochenen ausge-
fällten Systemen. Durch Rühren war es möglich, den beim Trocknen gebil-

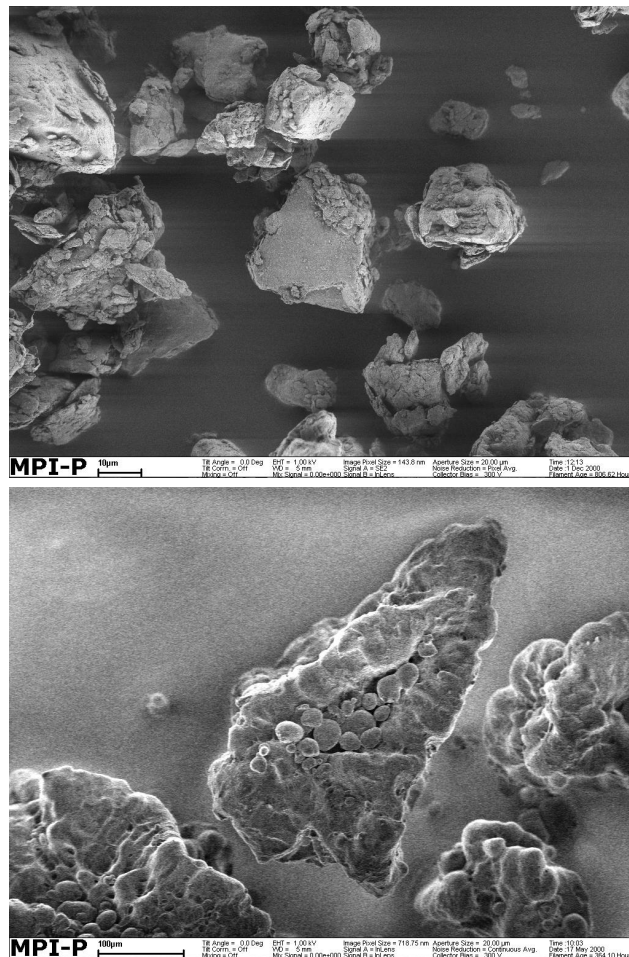


Abbildung 8.7: Auf Latexpartikeln basierender Katalysator mit einer Korngröße
von 10 bis 20 μm mit seinem Produkt PE11, Produktivität: 580/h.

deten lockeren Klumpen aufzubrechen; dadurch entstanden die eigentlichen Katalysatorpartikel.

Auch hier wurden Katalysatoren unterschiedlicher Korngröße hergestellt und unter Beibehaltung aller anderen Parameter zur Polymerisation eingesetzt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8.7 und 8.8 wiedergegeben, die die Katalysatoren ihren Produkten gegenüberstellen. Bereits die Katalysatorpartikel haben ein kompakteres Aussehen als die in Abbildung 8.4 wiedergegebenen. Daraus entstehen nach dem *particle growth model* auch kompaktere Produktteilchen, wie es im unteren Teil der jeweiligen Abbildung gut zu sehen ist.

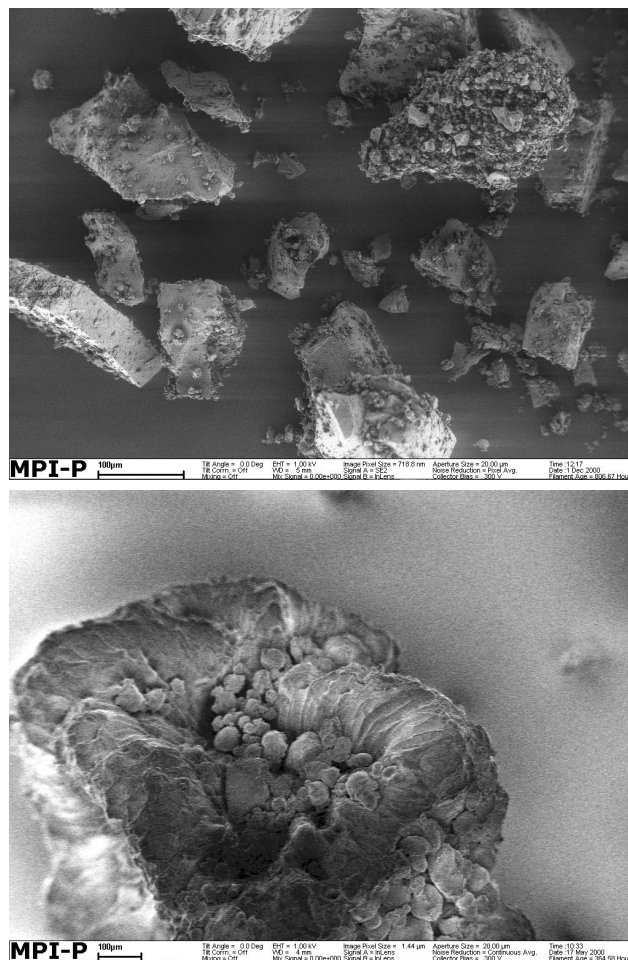


Abbildung 8.8: Auf Latexpartikeln basierender Katalysator mit einer Korngröße von 50 bis 100 μm mit einem Produkt PE10, Produktivität: 390/h.

Wie bei den auf löslichem Polystyrol basierenden Trägern war bei kleinerer Korngröße eine erhöhte Aktivität festzustellen, allerdings weisen die

Produktteilchen nahezu gleiche Schüttdichten von knapp 400 g/l auf. In den Abbildungen 8.7 und 8.8 ist sehr gut die Korrelation der Formen von Katalysator- und Produktteilchen zu sehen. Kleine Katalysatorpartikel erzeugen kleine Produktteilchen unter Beibehaltung ihrer äußeren Form. Obwohl

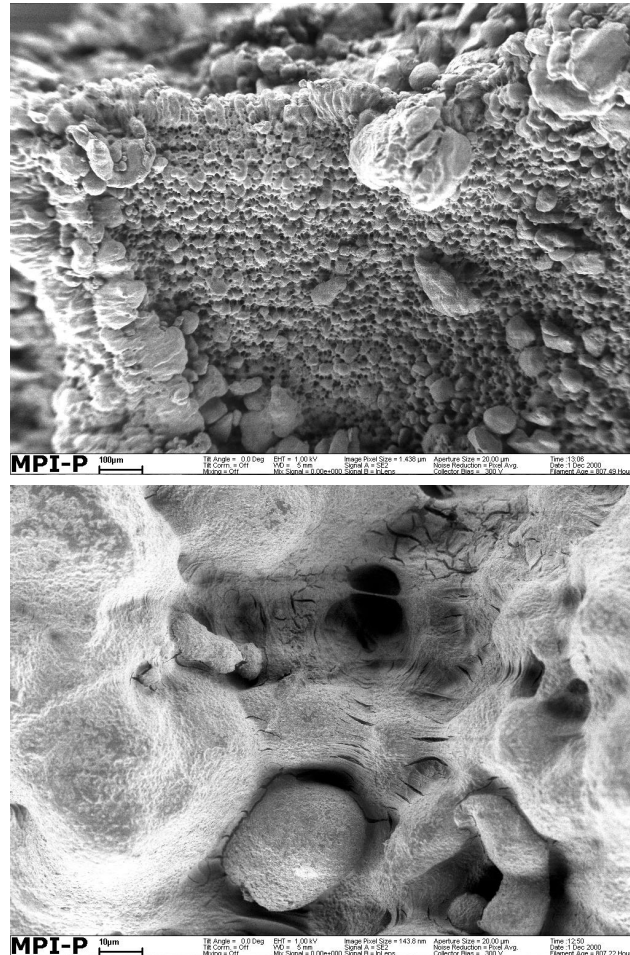


Abbildung 8.9: Die Polyethenpartikel bestehen aus einer dichten Packung kleiner Teilchen, die, wie in der Vergrößerung unten zu erkennen, fest durch Polyethen miteinander verbunden sind. Die Kügelchen könnten um einzelne Trägerfragmente herumgewachsen sein.

die Produktivität der kleineren Partikel (PE11) höher war als die der großen (PE10), wurden auf Grund der kleineren Katalysatorpartikel auch kleinere Produktteilchen gebildet. Beide Polymerisationen wurden über den Zeitraum von einer Stunde durchgeführt. Nimmt man gleiche Dichten für Katalysator und Produkt an, wovon man wegen der kompakt aufgebauten Teilchen des Produktes in guter Näherung ausgehen kann, müßte sich der Teil-

chendurchmesser bei PE11 um $\sqrt[3]{580} \approx 8,3$ und bei PE10 um $\sqrt[3]{390} \approx 7,3$ vergrößert haben. Diese Werte stimmen gut mit den aus den REM-Aufnahmen ersichtlichen Teilchengrößen der beiden Katalysatoren und ihrer Produkte überein. Man kann also davon ausgehen, daß hier tatsächlich ein Katalysatorteilchen genau ein Produktteilchen gebildet hat und es zu keinen Zusammenlagerungen gekommen ist. Lockere Produkte, wie sie mit den in Abbildung 8.4 dargestellten Katalysatoren erhalten wurden, erzeugten die latexbasierten Systeme erst bei zusätzlicher MAO-Aktivierung, wenn der Trägerzusammenhalt durch die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit nicht mehr gegeben war.

Bei stärkerer Vergrößerung der Produktteilchen (Abbildung 8.9) stellt man fest, daß sie aus kugelförmigen Gebilden bestehen, die durch Polyolefinfäden zusammengehalten werden. Hierbei dürfte es sich um Trägerfragmente handeln, welche, jedes für sich, Ausgangspunkt für ein kleines Teilchen wurden, die jedoch vom bereits gebildeten Polyethen während der fortschreitenden Polymerisation zusammengehalten wurden und somit einen festen Verbund zu bilden vermochten. Die Morphologie ähnelt auch in ihrer Feinstruktur sehr stark derjenigen, die bei Vergleichsexperimenten mit Silicaträgern erhalten wurden. Vergleicht man Abbildungen 8.9 und 8.5 miteinander, wird der Unterschied zwischen dem dichten, mit einem partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysator hergestellten Produkt zu dem lockeren, mit einem vollständig reversibel vernetzten System erzeugten Polymer deutlich.

Bei verstärkter MAO-Zugabe wurde der Trend deutlich, daß Träger nur eine bestimmte maximale Aktivität verkraften. Wird diese überschritten, wird der Träger regelrecht auseinandergerissen. Dies konnte mit einem industriellen, von der BASF AG zur Verfügung gestellten Silica-Trägerkatalysator bestätigt werden. Während er unter normalen Bedingungen harte sphärische Partikel erzeugte, ging diese Morphologie bei zusätzlicher MAO-Zugabe verloren – es wurden größere, aber lockerere, popcornähnliche Produkte erhalten.

Eine Vekleinerung der Katalysatorteilchen hatte ebenfalls einen aktivitätssteigernden Effekt, allerdings wurden mit den latexbasierten Systemen wie erwartet kleinere Produktteilchen mit einer ähnlichen Dichte gebildet, die in ihrer Form den Katalysatorpartikeln entsprachen; die mit löslichem Polystyrol synthetisierten Trägerkatalysatoren erzeugten hingegen wesentlich leichtere, lockerere Teilchen. Auch dies zeigt, daß der Trägerzusammenhalt bei den latexbasierten Systemen besser war.

8.4 Zusammenfassung

Allen Trägern, egal ob durch Vernetzung löslicher Polystyrolketten oder aus nanometergroßen Latexteilchen gebildet, sind eine breite Größenverteilung

der Katalysatorpartikel sowie eine undefinierte Form derselben gemeinsam. Ursache hierfür ist die Partikelbildung durch Vermahlen. Mit dieser Methode läßt sich naturgemäß keine definierte Partikelgeometrie erzeugen. Dementsprechend hatten auch die Produktteilchen, sofern sie aus einem einzigen Katalysatorpartikel gebildet wurden, kein sphärisches Aussehen, wie es von entsprechenden Silicasystemen bekannt ist. Auch die Größenverteilung war relativ breit. Eine Siebanalyse der Produkte PE10 und PP36, hergestellt mit nanoteilchenbasierten Trägerkatalysatoren, zeigte die in Abbildung 8.10 wiedergegebene Verteilung.

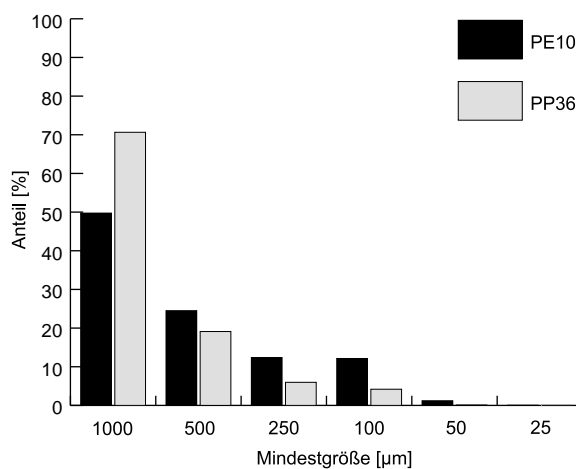


Abbildung 8.10: Größenverteilung der Produktpartikel von PE10 (Abbildung 8.8) und PP36 (ermittelt durch Siebanalyse).

Die großen, sphärischen Teilchen der Propenpolymerisationen in Hexan mit den auf löslichem Polystyrol basierenden Katalysatoren stammen von Zusammenlagerungen mehrerer Produktteilchen. Ihre Größe variiert außerdem stark mit der Rührgeschwindigkeit. Die eigentlichen Produktpartikel sind wesentlich kleiner und bilden nur einen lockeren Verbund, woraus die geringen Schüttdichten der Produkte resultieren. Der Träger muß in der Lage sein, das sich bildende Polyolefin zusammenzuhalten. Nur so kann ein dichtes Partikel entstehen. Die vollständig fragmentierbaren Träger aus löslichen Polystyrolen sind dazu offenbar nicht in der Lage, was durch diese Morphologieuntersuchungen gezeigt werden konnte. Die vergleichsweise hohen MAO-Mengen, welche bei den Propenpolymerisationen in Hexan notwendig waren, waren wohl mit dafür verantwortlich, daß der Träger das gebildete Polyolefin nicht zusammenzuhalten konnte.

Die aus harten Latexpartikeln aufgebauten, partiell fragmentierbaren Katalysatorsysteme erzeugten Produkte mit deutlich besseren Morphologien. Eine erhöhte MAO-Aktivierung hatte auch hier die Bildung lockerer Parti-

kel zur Folge, jedoch führte dies nicht zu einem völligen Verschwinden des Zusammenhaltes.

Die Morphologie des Katalysators wurde entsprechend dem *particle growth model* reproduziert. Die mit Latexpartikeln aufgebauten Trägerkatalysatoren hatten ein deutlich kompakteres Aussehen als die aus löslichem Polystyrol hergestellten. Dementsprechend waren auch ihre Produkte kompakt und von hoher Dichte. Außerdem fand keine Zusammenlagerung einzelner Partikel statt – aus einem Katalysatorkorn wurde auch genau ein Produktteilchen, das die Form des Katalysatorpartikels reproduzierte.

”To define is to limit.”

Kapitel 9

OSCAR WILDE, *The Picture of Dorian Gray*

Untersuchungen zur Fragmentierung

Die Fragmentierbarkeit wurde immer wieder als wichtiges Kriterium für ein gutes Trägersystem genannt. Hinweise auf einen tatsächlich stattfindenden Fragmentierungsprozeß gaben beispielsweise die Katalysatoraktivitäten, welche deutlich über denen vergleichbarer divinylbenzolnetzter Katalysatoren lagen. Allerdings waren dies keine direkten Beweise für eine Fragmentierung. Daher soll in diesem Kapitel näher auf den Fragmentierungsfortschritt im Laufe der Polymerisation mit unterschiedlichen Trägermaterialien eingegangen werden.

9.1 Untersuchung der Folientransparenz der Produkte

Erste Hinweise auf eine Fragmentierung sollten Vergleiche zwischen homogen hergestellten Folien sowie solchen aus Produkten der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Katalysatorsysteme geben. Die homogen hergestellten Polyolefine wurden zusätzlich nach der Polymerisation für 24 h in salzsaurem Methanol kräftig gerührt, um die Aluminiumverbindungen zu entfernen, welche aus dem bei der Polymerisation eingesetzten TIBA und MAO entstanden waren.

Zur Herstellung der Folien stand eine beheizbare Presse zur Verfügung. In industriellen Prozessen werden Folien in Walz- oder Blasverfahren hergestellt, wozu jedoch größere Mengen notwendig wären. Daher kam für diese Experimente nur die Verwendung einer Presse in Frage. Etwa 100 mg Polyolefin wurden zwischen zwei Kaptonfolien in der Presse bei 180° C und leichtem Druck für 15 min aufgeschmolzen. Sodann wurde der Druck auf 30 kN erhöht und für 5 min aufrechterhalten. Danach wurde das Preßgut in kaltem Wasser rasch abgekühlt. Dies sollte die Bildung eines klaren, amorphen Materials begünstigen. Schließlich interessierten bei diesen Untersuchungen

nicht Trübungen, welche durch kristallines Polyolefin, sondern durch darin befindliche Fremdstoffe hervorgerufen wurden.

9.1.1 Untersuchung der mit vollständig reversibel vernetzten Katalysatoren hergestellten Polyolefine

Es wurden neben Folien aus homogen hergestellten Polyolefinen auch solche aus den Polypropenen PP14, PP18, dem mit einem divinylbenzolvernetzten Katalysator hergestellten PP20 und dem mit einem unvernetzten Katalysator hergestellten PP21 sowie dem Polyethen PE20 angefertigt.

Wie bei isotaktischem Polypropen beziehungsweise linearem Polyethen zu erwarten, waren die Folien auf Grund von Kristallitbildungen leicht getrübt. Diese Trübung wurde vom Polyolefin selbst hervorgerufen und war in dem selben Maße bei den aus homogen hergestellten Produkten angefertigten Folien zu beobachten. Inhomogenitäten, wie sie von Trägerteilchen hervorgerufen werden, konnten hingegen nur bei der aus PP20 hergestellten Folie beobachtet werden. Hier waren deutlich kleine, stark trübe Punkte erkennbar, die man sogar fühlen konnte. Alle anderen Folien waren augenscheinlich nicht von den trägerlosen zu unterscheiden. Die Produkte, die mit unvernetzten wie auch die, die mit cyclopentadienylvernetzten Katalysatoren hergestellt wurden, ergaben homogen aussehende Folien ohne sichtbare Trägerfragmente. Die einzig vom divinylbenzolvernetzten Katalysator stammenden Inhomogenitäten sind mit Sicherheit auf unfragmentiertes Trägermaterial zurückzuführen. Die etwa 50 μm großen Katalysatorpartikel, welche bei der Polymerisation nahezu unverändert bleiben, wirken als Fremdkörper und können die Kristallbildung bei Erstarren initiieren. Dadurch würden die Inhomogenitäten in der Folie größer, als die eigentlichen Katalysatorpartikel es waren.

9.1.2 Untersuchung der mit partiell reversibel vernetzten Katalysatoren hergestellten Polyolefine

Hierfür wurden Folien aus dem in flüssigem Polypropen hergestellten PP36 sowie den Polyethenen PE1, PE8, PE14, den mit unterschiedlichen Katalysatorkorngrößen hergestellten PE17 und PE18 sowie dem mit einem Silicasystem erzeugten PE19 angefertigt.

Die aus PP36 hergestellte Folie war absolut identisch mit denen, die aus Produkten vollständig reversibel vernetzter Katalysatoren gemacht wurden. Auch die aus PE1, welches mit zusätzlicher MAO-Aktivierung erzeugt wurde und eine hohe Produktivität von knapp 1500/h aufwies, war völlig homogen.

Leichte Inhomogenitäten zeigten sich jedoch bei der Folie aus PE8. Bei dieser Polymerisation wurde eine Produktivität von 160/h gemessen. Die Folie wies einzelne Flecken mit verstärkter Trübung auf. Dies deutet auf eine ungleichmäßige Trägerverteilung im Produkt hin. Da der Katalysator

wenig aktiv war, hat wahrscheinlich trotz der langen Polymerisationszeit von 120 min keine vollständige Fragmentierung stattgefunden. Außerdem ist das Verhältnis zwischen Katalysator und Polyolefin hier mit 1:320 relativ hoch.

Die Folie aus PE14, welches mit einer höheren Produktivität von 550/h hergestellt wurde, wies zwar auch die eben angesprochen Flecken auf, allerdings in wesentlich geringerem Ausmaß. Obwohl die Polymerisationsdauer hier nur 60 min betrug, scheint die Fragmentierung auf Grund der höheren Aktivität weiter vorangeschritten zu sein. Das Verhältnis von Katalysator zu Polyethen beträgt hier 550:1.

Bei PE17 wurden ähnliche Polymerisationsergebnisse erzielt wie bei PE14, weswegen die daraus hergestellten Folien auch sehr ähnlich waren. Die Folie aus PE18, bei dem der Katalysator vor der Polymerisation fein vermahlen wurde, zeigte hingegen keinerlei Inhomogenitäten. Dies wird mehrere Gründe haben. Zum einen natürlich fragmentieren kleine Katalysatorpartikel während einer Polymerisation schneller als größere, zum anderen wird dadurch aber auch eine höhere Produktivität erzielt. Neben der besseren Fragmentierung ist also auch die Trägermenge im Produkt geringer. Das Verhältnis von Katalysator zu Polyolefin beträgt hier 1180:1.

Das mit dem von der BASF AG zur Verfügung gestellten, silicabasierten Katalysator mit einer ähnlichen Produktivität von 1160/h erzeugte PE19 zeigte in seiner Folie ebenfalls keinerlei Inhomogenitäten. Auch hier kann man von einer guten Fragmentierung und Verteilung ausgehen, zumindest insoweit, daß keine für das Auge sichtbaren Fehler in der Folie entstanden.

9.2 Untersuchungen mit Hilfe farbiger Trägermarkierungen

Die oben besprochenen Experimente lieferten einen ersten Eindruck von der Fragmentierbarkeit der Träger und konnten zeigen, daß diese bei den cyclopentadienylvernetzten Systemen (vollständig oder partiell) deutlich stärker als bei dem divinylbenzolvernetzten Vergleichssystem stattfand. Um jedoch einen besseren Eindruck von der Verteilung des Trägers im Produkt zu bekommen und die Ergebnisse auch besser visualisieren zu können, wäre es angebracht, den Träger farbig zu markieren. Dieses Verfahren wurde bereits von Martin Stork, Andreas Herrmann und Tanja Nemnich für kombinatorische Experimente angewandt [86]. Dabei wurden mehrere Katalysatoren mit unterschiedlichen Perylenfarbstoffen markiert und gleichzeitig zur Polymerisation eingesetzt. Die Produkte waren entsprechend der Markierung ihrer Katalysatoren gefärbt. Mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie konnten sogar dreidimensionale Bilder erstellt werden, die den Farbstoff im Produkt zeigten. Tanja Nemnich hat während ihrer Diplomarbeit eingehende Untersuchungen zur Stabilität der Perylenfarbstoffe unter den Bedingungen einer Olefinpolymerisation gemacht [97]. Es stellte sich heraus, daß nicht

nur reines Perylen, sondern auch Verbindungen mit sterisch abgeschirmten Imidfunktionen (Abbildung 9.1) ausreichend stabil waren und keinen Einfluß auf die Polymerisation nahmen. Daher wurden derartige Farbstoffe für die Fragmentierungsuntersuchungen eingesetzt. Alle diese Farbstoffe sind fluoreszierend und leuchten bei entsprechender Anregung stark genug, um sie auch in relativ geringer Konzentration noch wahrnehmen zu können. Sie

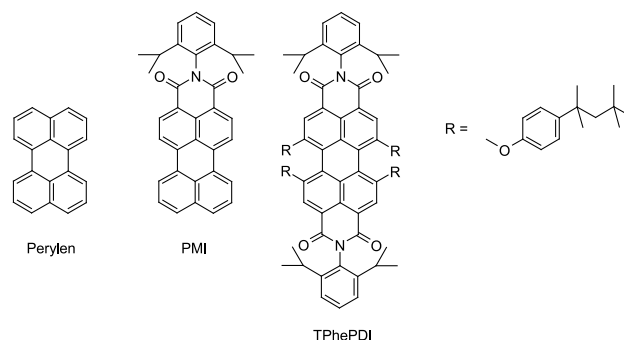


Abbildung 9.1: Beispiele für Perylenfarbstoffe, die sich zum Einfärben der Katalysatoren verwenden lassen.

eignen sich daher ideal zur Markierung des Trägers, der nach der Polymerisation nur noch sehr verdünnt im Produkt vorliegt. Stellt man, wie oben beschrieben, Folien aus den Produkten dieser farbstoffmarkierten Trägerkatalysatoren her, lassen sich die Trägerfragmente unter UV-Licht klar vom farblosen, nicht fluoreszierenden Polyolefin unterscheiden.

9.2.1 Synthese der Farbstoffe

Damit nach der Olefinpolymerisation der sichtbare Farbstoff auch tatsächlich die Position des Trägers markiert, darf er nicht im Produkt migrieren, sollte also fest mit dem Träger verankert sein. Es bot sich an, dies durch direktes Einpolymerisieren in das Trägerpolymer zu bewerkstelligen. Daher mußten die Farbstoffe mit polymerisierbaren Gruppen, bevorzugt Styroleinheiten, funktionalisiert werden (Abbildung 9.2).

Ausgehend von Perylen synthetisierte Andreas Herrmann nach einer Monobromierung eine entsprechende Verbindung (**19**) mittels einer Suzuki-Kupplung von Phenylvinylboronsäure [4] (Abbildung 9.3). Diese sollte als Comonomer bei der Herstellung der Trägerpolymere für die vollständig reversibel vernetzten Trägerkatalysatoren **22** verwendet werden. Zur Synthese wurde 1 g Monobromperylen in 500 ml heißem Toluol gelöst und zusammen mit 2 äq Phenylvinylboronsäure in einer 2:1-Mischung aus 2n-Kaliumcarbonatlösung und Ethanol sowie 10 mol-% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium für 2 d unter Lichtausschluß refluxiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromo-

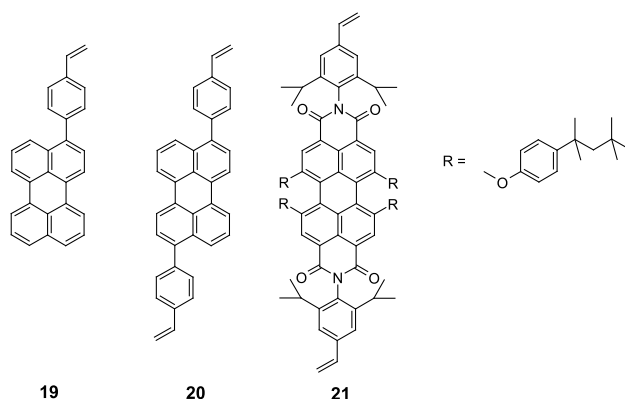


Abbildung 9.2: Für die Trägermarkierung verwendete Farbstoffe mit radikalisch polymerisierbaren Funktionen.

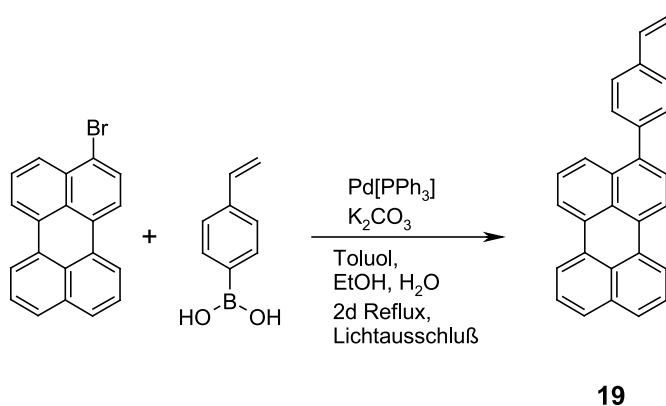


Abbildung 9.3: Funktionalisierung von Monobromperylen mit Styrol.

matographisch. Das Produkt wies eine ähnlich schlechte Löslichkeit auf wie das Monobromperylen, was die Reinigung zeitlich aufwendig machte. Auch bei der Herstellung der Trägerpolymere mittels radikalischer Polymerisation in Toluol machte sich die schlechte Löslichkeit von **19** negativ bemerkbar. Obwohl sie in relativ viel Toluol durchgeführt wurde, konnte hinterher über die Hälfte des eingesetzten Farbstoffes zurückgewonnen werden. Dennoch sollte dieser Farbstoff verwendet werden, da es sich um einen reinen Kohlenwasserstoff handelt, der somit eine besonders hohe Stabilität unter den Bedingungen der Olefinpolymerisation zeigt; bei der mit MAO eine basische und gleichzeitig alkylierende Substanz präsent ist. Dies wurde von Martin Stork es in seiner Arbeit bereits bestätigt [86].

Bei der Herstellung der Latexpartikel wurden die Farbstoffe **20** und **21** mit zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppen verwendet (Abbildung 9.2

Mitte und links). Sie waren auf Grund der einfacheren Zugänglichkeit zu Dibromierten Perylenen leichter zu synthetisieren und wurden gemeinsam mit Divinylbenzol als Vernetzer der Nanopartikel eingesetzt. Bei ersten Experimenten mit Distyrylperylen (**20**) stellte sich allerdings heraus, daß dies wegen der schlechten Löslichkeit für eine Emulsionspolymerisation ungeeignet war. Der Einbau des Farbstoffes lag bei weniger als 10% und damit noch deutlich unter den 50%, die bei der Polymerisation in Toluol erreicht wurden. Daher wurde für die Latexpartikel ein anderes, besser lösliches Perylen verwendet (N,N'-Di(3-brom-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-(4-isooctyl-phenoxy)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, Dibrom-TPhIO-PDI). Seine beiden Bromfunktionen wurden mittels einer Stille-Kuppelung vinyliert (Abbildung 9.4). Hierzu wurden 2,5 g des Ausgangsproduktes in 100 ml Toluol zusammen mit 1,2 äq Tributyl(vinyl)zinn und 2 mol-% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium für 24 h refluxiert. Die Reinigung erfolgte ebenfalls durch Säulenchromatographie. Das Produkt (**21**) zeigte eine wesentlich bessere Löslichkeit, was zu einem deutlich höheren Einbau bei der Emulsionspolymerisation führte. Mit dieser Verbindung konnten erfolgreich eingefärbte Latexteilchen hergestellt werden.

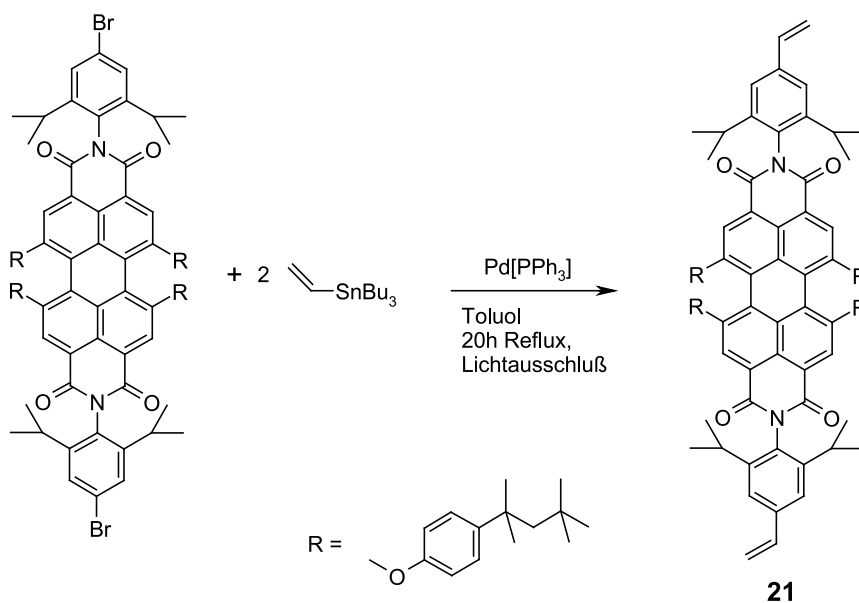


Abbildung 9.4: Vinylierung von N,N'-Di(3-brom-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-(4-isooctyl-phenoxy)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (Dibrom-TPhIO-PDI).

9.2.2 Synthese der farbstoffmarkierten Trägerpolymere **22** bis **24** und Metallocenträgerung

Die Trägersynthese erfolgte analog zu den in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Verfahren mittels AIBN-initiiertes, radikalischer Polymerisation, wobei zusätzlich 1% Farbstoff als weiteres Comonomer zugesetzt wurde. Tabelle 9.1 faßt alle farbstoffmarkierten Trägerpolymere mit den verwendeten Perylenderivaten zusammen.

Nr.	S [%]	BS [%]	DVB [%]	Farbstoff	Polymerisation
22	49	50	0	19	Lösung
23	49	45	5	20	Lösung
24	49	50	0	21	Emulsion

Tabelle 9.1: Zusammensetzungen der eingefärbten Trägerpolymere. Farbstoffgehalt 1%.

Die Trägerpolymere wurden nach der üblichen Methode (Kapitel 4 beziehungsweise 5) mit n-Butyllithium sowie einer 2:1-Mischung aus Aceton und Dimethylfulven funktionalisiert und getrocknet.

Damit die mit den Farbstoffen hergestellten Katalysatoren repräsentativ für die vorher verwendeten nicht markierten waren, wurden exakt die gleichen Trägerungsverfahren angewendet. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Katalysatoren mit einer Beladung von $33 \mu\text{mol MBI}$ und einem Aluminium-Zirconium-Verhältnis von 300 hergestellt.

Der lösliche Träger **22** wurde zur Vernetzung in Toluol gelöst (1 g in 10 ml) und für zwei Tage auf 85°C erwärmt. Die viskose Lösung wurde zur Deaktivierung der Hydroxygruppe über Nacht mit MAO gerührt und daraufhin mit der MAO-Metallocen-Lösung versetzt. Nach Hexanzugabe fiel der Träger zusammen mit dem Metallocen aus. Die nahezu farblose Lösung darüber wurde mit einer Kanüle entfernt und der erhaltene Katalysator KF1 nach einmaligem Waschen im Vakuum getrocknet.

Die funktionalisierten Latexpartikel **24** wie auch die divinylbenzolvernetzten Trägerteilchen **23** wurden als Suspension in Toluol vernetzt und ebenfalls mit MAO-Lösung vorbehandelt. Nach Zugabe der MAO-Metallocen-Lösung wurde das Lösungsmittel direkt im Vakuum entfernt. Die erhaltenen Katalysatoren (KF2, divinylbenzolvernetzt und KF3, latexbasiert) lagen als farbige, leicht bewegliche Pulver vor.

9.2.3 Polymerisationen

Da –abgesehen von den bei der BASF AG durchgeführten Experimenten in flüssigem Propen– nur bei der Ethenpolymerisation bei 70 bar in Isobutan Partikel erhalten wurden, die mit den Produkten industrieller Trägerkatalysatoren

lysatoren vergleichbar sind, wurden die Experimente mit den eingefärbten Katalysatoren ebenfalls im Ethenreaktor durchgeführt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 9.2 wiedergegeben.

Nr.	Katalysator		Zeit [min]	Ausbeute [g]	Akt. [$\frac{\text{kgPP}}{\text{molZrhbar}}$]	Prod. [$\frac{\text{gPP}}{\text{gKatg}}$]
	Nr.	Menge [mg]				
PE29	KF1	62	60	12	140	160
PE30	KF2	74	60	1300	1540	
PE31	KF3	70	15	16	910	910
PE32	KF3	72	45	52	980	990
PE33	KF3	69	135	118	740	750

Tabelle 9.2: Ethenpolymerisationen mit den farbstoffmarkierten Katalysatoren bei 36 bar und 70° C in Isobutan. Bei PE29 wurde der Katalysator zusätzlich mit 0,5 ml MAO (1,5 m in Toluol) aktiviert.

Wie bereits von Tanja Nemnich festgestellt [97], hatten die Farbstoffe keinen negativen Einfluß auf die Polymerisationsergebnisse. Ein Vergleich zwischen den Experimenten PE31 bis PE33 und PE5 bis PE7 aus Kapitel 5 zeigt, daß ähnlich aktivierte Katalysatoren auch ähnliche Polymerisationsaktivitäten hatten, unabhängig von der Farbstoffmarkierung.

Die produzierten Partikel fluoreszierten unter einer UV-Lampe deutlich in der Farbe des entsprechenden Perylenes. Bereits hier waren Unterschiede zwischen den einzelnen Trägerkatalysatoren zu erkennen. Während das Produkt PE29 des vollständig reversibel vernetzten Katalysators KF1 (Träger **22**) in Form lockerer Teilchen vorlag, die eine sehr gleichmäßige Färbung aufwiesen, waren bei den Partikeln des divinylbenzolvernetzten Katalysators KF2 neben großen farblosen Bereichen einzelne intensiv leuchtende Punkte zu erkennen. Die Teilchen des latexbasierten Katalysators waren recht gleichmäßig gefärbt, was auch hier auf eine gute Verteilung des Trägers im Produkt schließen läßt. Genauere Aussagen ließen jedoch erst die daraus produzierten Filme zu.

9.2.4 Untersuchung von Filmen der eingefärbten Produkte

Zur Herstellung der Filme wurden wie zuvor etwa 100 mg Polyolefin bei 180° C und leichtem Druck für 15 min aufgeschmolzen und dann für 5 min bei 30 kN gepreßt. Im Folgenden sind die Folien der einzelnen Produkte abgebildet; in Anhang C befinden sich vergrößerte Farbabbildungen, die die Trägerverteilung besser erkennen lassen. Die Aufnahmen wurden mit einer Digitalvideokamera in einem abgedunkelten Raum gemacht, während die Folien mit einer UV-Lampe beleuchtet wurden. Die Fragmente des markierten Trägers leuchteten dabei deutlich auf, während trägerfreie Polyolefinbereiche dunkel blieben.

Produkt des aus löslichem Polystyrol hergestellten Trägerkatalysators KF1

Ohne UV-Bestrahlung war die Polyethenfolie des Katalysators KF1 klar und völlig homogen. Unter UV-Licht zeigte sich eine ebenfalls homogene, über die gesamte Folie verteilte Fluoreszenz (Abbildung 9.5). Dies bedeutet eine absolut gleichmäßige Verteilung des Trägers in den Polyolefinpartikeln. Da die Teilchen ohne Extrusion in die Presse gegeben wurden, muß die Trägerverteilung bereits bei der Polymerisation stattgefunden haben, ansonsten hätte man zumindest farbige Domänen erkennen müssen. Dies war jedoch nicht der Fall; also muß das Trägernetzwerk während der Polymerisation zerfallen sein. Unfragmentierte Bereiche wären in der Folie als leuchtende Punkte aufgefallen.

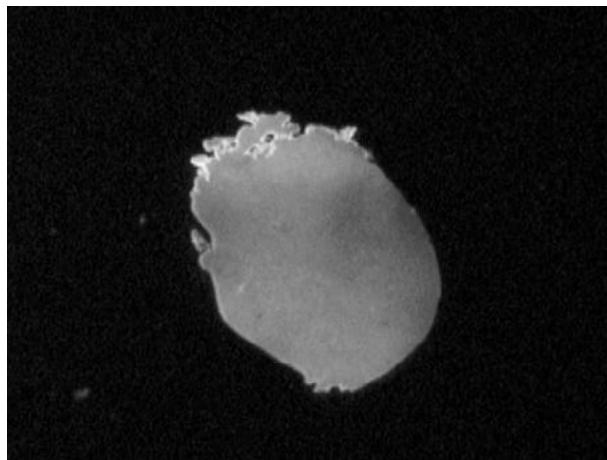


Abbildung 9.5: Folie aus dem Produkt des fluoreszenzmarkierten Katalysators KF1.

Produkt des divinylbenzolvernetzten Trägerkatalysators KF2

Bereits ohne UV-Licht waren Inhomogenitäten des divinylbenzolvernetzten Trägers in der Polyethenfolie erkennbar. Die Folie sah trüb aus und war stellenweise völlig undurchsichtig. Unter UV-Licht leuchteten diese undurchsichtigen Stellen sehr stark. Dort befand sich also besonders viel unfragmentiertes Trägermaterial. Eine geringfügige Fragmentierung scheint allerdings stattgefunden zu haben, da um diese Trägerdomänen auch relativ feine leuchtende Partikel erkennbar waren.

Die Abbildung 9.6 macht den Unterschied zum reversibel vernetzten Träger deutlich; ein Unterschied, der sich auch in der Produktivität widerspiegelte. Während das reversibel vernetzte System eine Produktivität von 1540/h erreichte, kam das divinylbenzolvernetzte gerade einmal auf 160/h. Dadurch ist natürlich das Verhältnis zwischen Träger und Produkt bei letzterem auch wesentlich höher, was sich ebenfalls störend auf die Transparenz auswirkt. Der Hauptstörfaktor ist jedoch die Größe der Trägerteilchen, die sich mit bloßem Auge deutlich erkennen lassen.

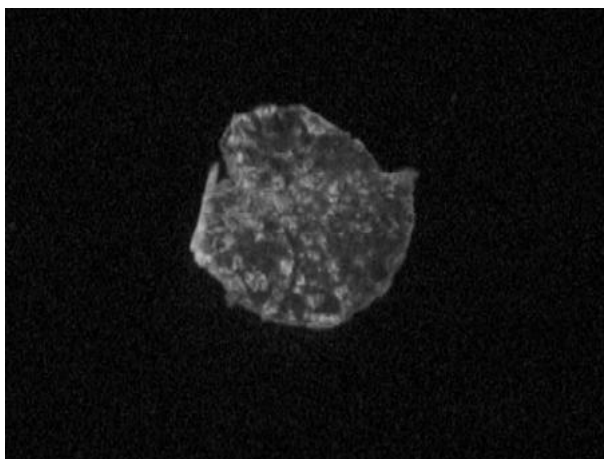


Abbildung 9.6: Folie aus dem Produkt des divinylbenzolvernetzten Katalysators KF2.

Produkte des partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysators KF3

Die aus den drei Produkten PE31 bis PE33 hergestellten Folien machen den Einfluß der Polymerisationszeit deutlich. Die entsprechenden Polymerisationen wurden nach 15, 45 beziehungsweise 135 min abgebrochen. Nach 15 min war der Träger noch sehr wenig fragmentiert; die Folie ähnelte stark derjenigen, die aus dem Produkt des divinylbenzolvernetzten Katalysators KF2 (PE30) hergestellt wurde. Inhomogenitäten in Form trüber Stellen waren bei Tageslicht deutlich erkenn- und auch fühlbar. Unter UV-Licht sah man kräftig leuchtende Flecken mit hohen Trägerkonzentrationen in dem ansonsten nur schwach leuchtenden Polymer (Abbildung 9.7).

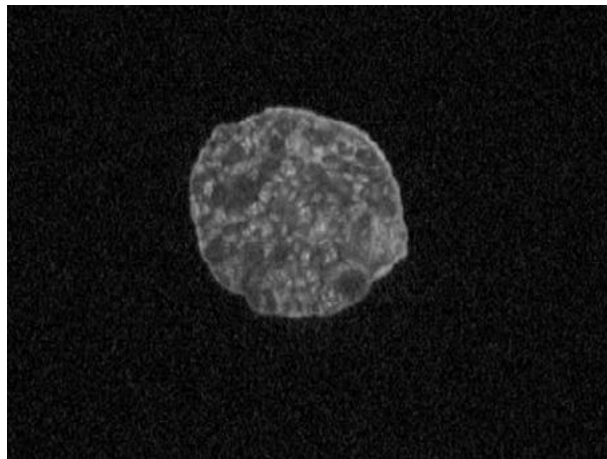


Abbildung 9.7: Folie des Produktes PE31 eines partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysators. Die Polymerisation wurde nach 15 min abgebrochen.

Der Fortschritt der Fragmentierung war bereits nach 45 min Polymerisationszeit zu erkennen (PE32). Zwar waren noch immer Stellen erhöhter Trägerkonzentration zu sehen, jedoch waren diese weniger deutlich ausgebildet als im vorangegangenen Fall. Das Polyethen zwischen diesen Bereichen war dafür stärker gefärbt, was auf eine Verteilung der feinen Trägerfragmente im Produkt hindeutet. Die Farbkonzentration insgesamt war geringer, da nach der längeren Polymerisationszeit etwa die dreifache Menge Polyethen gebildet wurde und die Verdünnung des Trägers somit höher war. Die Aufnahme der Folie ist in Abbildung 9.8 wiedergegeben.

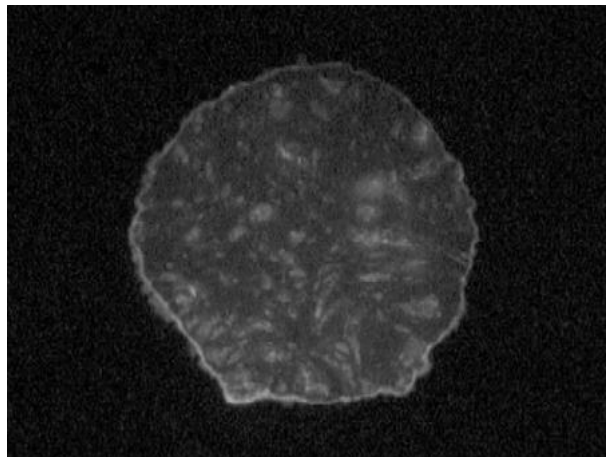


Abbildung 9.8: Folie des Produktes PE32 des gleichen Katalysators wie in Abbildung 9.7 nach 45 min Polymerisationszeit.

Nach 135 min Polymerisationszeit konnte man von einer nahezu vollständigen Fragmentierung sprechen. Die Folie war bei Tageslicht nicht mehr von einer aus homogen hergestelltem Polyethen bestehenden unterscheidbar; unter UV-Licht war eine homogene Verteilung des Farbstoffes zu erkennen. In Abbildung 9.9 sieht man noch einige stärker leuchtende Punkte. Hierbei könnte es sich um Trägerreste handeln, ansonsten ist die Verteilung, besonders im Vergleich mit den beiden vorher gezeigten Abbildung, sehr gleichmäßig.

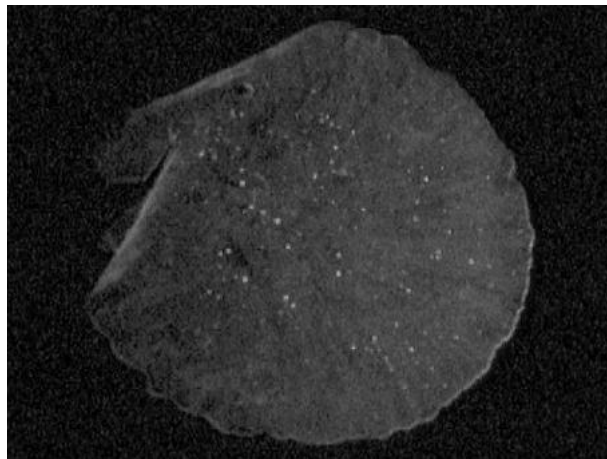


Abbildung 9.9: Folie des Produktes PE33 des gleichen Katalysators wie in Abbildung 9.7 diesmal nach 135 min Polymerisationszeit.

Produkt eines silicageträgerten Metallocenes

Zum Vergleich wurde eine weitere Folie aus einem von Tanja Nemnich im Rahmen ihrer Diplomarbeit hergestellten Polyethen gepreßt. Bei dem von ihr verwendeten Katalysator handelte es sich um silicageträgertes **MBI**, das für 90 min zur Polymerisation eingesetzt wurde. Die Folie zeigte bei Tageslicht nur die von den Polyethenkristalliten hervorgerufene leichte Trübung, war also wie die von PE29 mit einer aus homogen hergestelltem Polyethen gepreßten identisch. Unter UV-Licht waren Bereiche stärkerer und schwächerer Einfärbung, jedoch keine größeren Partikel zu erkennen. Die farbigen Bereiche bestanden vielmehr aus vielen sehr kleinen Fragmenten. Man kann also davon ausgehen, daß der Silicaträger während der Polymerisation gleichmäßig fragmentierte. Nur die Verteilung diese Fragmente scheint nicht homogen zu sein.

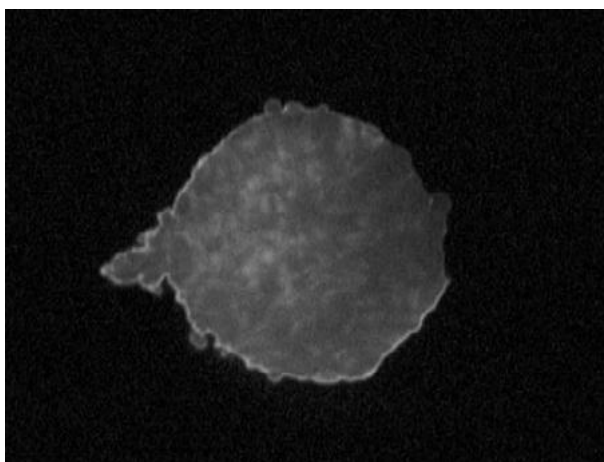


Abbildung 9.10: Folie des Produktes eines Silica-Trägerkatalysators. Die Silicafragmente sind zwar nicht gleichmäßig in der Folie verteilt, aber sehr klein und ohne UV-Licht nicht zu erkennen.

9.2.5 Vergleiche der verschiedenen eingefärbten Trägersysteme

Ein Vergleich der einzelnen Folien untereinander zeigt eindeutig, daß die mit Cyclopentadienylgruppen vollständig reversibel vernetzten Träger während der Olefinpolymerisation am besten fragmentieren. Da der Farbstoff als Copolymer in den Träger eingebunden wurde, ist die in der Folie sichtbare gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes zu einer ebenso gleichmäßigen Verteilung der Trägerfragmente äquivalent. Die Fragmente sind mindestens so klein, daß sie nicht als Streuzentren wirken können. Ansonsten wäre die Folie stärker getrübt als eine trägerfreie. Dies war jedoch nicht der Fall; die Folien waren mit dem aus homogen hergestelltem Polyolefin identisch. Die Polymerisationszeit für dieses Produkt betrug 60 min. Die Fragmentierung der vollständig reversibel vernetzten, aus löslichen Polystyrolen aufgebauten Trägerkatalysatoren scheint bereits nach dieser Zeitspanne vollständig stattgefunden zu haben. Eine derartig leichte Fragmentierung ist wohl auch der Grund für die lockere Produktmorphologie, weil der Träger einen nur geringen Zusammenhalt bietet. Wahrscheinlich ist für diesen Katalysator ein Wachstumsmechanismus gültig, der eher dem *multi grain model* entspricht, bei dem die Polymerisation bereits von einem frühen Stadium an im gesamten Katalysatorteilchen stattfindet und nicht schichtweise von außen nach innen.

Demgegenüber gehorchen die partiell reversibel vernetzten, aus Latexpartikeln aufgebauten Trägerkatalysatoren eher Finks *particle growth model*. Die Teilchen fragmentieren langsam von außen nach innen. In den Filmen finden sich in einem frühen Stadium der Polymerisation große Trägerteilchen umgeben von relativ wenig fragmentiertem Material. Im weiteren Polymerisationsverlauf verschiebt sich dieses Verhältnis immer stärker in Richtung feiner Trägerfragmente. Verglichen mit den löslichen Trägerpolymeren vermögen die partiell reversibel vernetzten das wachsende Polyolefinteilchen besser zusammenzuhalten, was zu den höheren Schüttdichten der Produkte dieser Katalysatoren führt. Einen ähnlichen Zusammenhalt und vergleichbare Produktmorphologien bietet auch ein divinylbenzolvernetzter Träger. Allerdings ist eine Fragmentierung hier nahezu unmöglich. Auch nach einer Stunde Polymerisationszeit zeigte die Folie des entsprechenden Produktes PE30 die gleichen Inhomogenitäten, die bei dem partiell reversibel vernetzten System bis zu einer Polymerisationszeit von 15 min zu sehen waren, im weiteren Verlauf aber verschwanden.

Das zum Vergleich herangezogene Silicasystem zeigte nach 90 min Polymerisationszeit wie der latexbasierte Katalysator KF3 eine weit fortgeschrittene Fragmentierung in sehr kleine Bruchstücke. Die Folie wies allerdings keine homogene Farbverteilung auf. Anscheinend war die Konzentration der Trägerfragmente in den Zentren der Partikel höher als an deren Rändern. Dies sollte jedoch bei industriellen Prozessen keine Rolle spielen, da beim auf die

Polymerisation folgenden Extrusionsprozeß eine gründliche Durchmischung stattfindet.

9.3 Zusammenfassung

Bereits aus den bei den Olefinpolymerisationen gefundenen Produktivitäten ließen sich Rückschlüsse auf das Fragmentierungsverhalten der Trägerkatalysatoren ziehen. So lag die Vermutung nahe, daß hohe Produktivitäten bei ansonsten gleichen Polymerisationsbedingungen durch eine bessere Trägerfragmentierung hervorgerufen wurden. Auch die Folientransparenz der Polymerisationsprodukte ließ Rückschlüsse auf die Größe der Trägerfragmente zu. Zumindest ließen sich Aussagen darüber treffen, ob die Transparenz der Materialien durch schlecht fragmentierte Träger beeinflußt wurde. Doch erst die Markierung der Träger brachte eine Antwort auf die Frage, wo sich der Träger im Produkt befindet. Erleichtert wurde die Untersuchungen durch den einfachen Zugang zu Farbstoffen, die bereits im Hinblick auf die Markierung von Polymerisationskatalysatoren erprobt waren. Dadurch konnten rasch farbstoffmarkierte Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Die als Copolymere fest in die Träger eingebundenen Farbstoffe machten eine Migration im Polyolefin unmöglich, wodurch eine eindeutige Bestimmung der Trägerverteilung an Hand der Farbstoffverteilung möglich war. Die hohe UV-Aktivität der verwendeten Perylene ließ auch kleine Mengen in Verdünnungen von etwa 1:100000 noch deutlich in den Filmen der Produkte erkennen und ermöglichte die Aufnahme von Bildern mit einer Digitalvideokamera.

Mit dieser Methode war es erstmals möglich, die Fragmentierung des Trägers nachzuweisen und zu visualisieren. Neben den indirekten Beweisen mit Hilfe der Katalysatorproduktivitäten konnte gezeigt werden, daß die Vernetzung der Träger tatsächlich reversibel ist. Die Unterschiede zwischen divinylbenzolvernetzten, partiell reversibel und vollständig reversibel vernetzten Systemen waren sehr deutlich. Während erstere auch nach 60 min Polymerisationszeit nur sehr geringe Anzeichen einer Fragmentierung erkennen ließen, zeigten die partiell reversiblen, latexbasierten Netzwerke eine Fragmentierung, die weitgehend dem *particle growth model* entspricht. Die vollständig reversiblen Netzwerke hingegen fragmentierten sehr rasch zu äußerst kleinen, gleichmäßig über das Produkt verteilten Teilchen.

Die Untersuchungen belegen, daß die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren der Forderung einer guten Fragmentierbarkeit nachkommen. Weitergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet wären durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie möglich. Dadurch ließen sich die Trägerfragmente direkt in den Produktpartikeln sichtbar machen, wodurch noch bessere Aussagen über den Fragmentierungsprozeß möglich sein sollten.

Kapitel 10

Wer immer strebend sich bemüht,
Den können wir erlösen.

GOETHE, Faust II

Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die folgenden Forderungen an ein Katalysatorsystem genannt, welches für industrielle Prozesse geeignet sein könnte:

- Universelle Einsetzbarkeit.
- Hohe Produktivitäten.
- Gute Fragmentierbarkeit.
- Gute Produktmorphologie.
- Einfache Synthese.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trägersysteme auf Basis von Polystyrol nach unterschiedlichen Konzepten hergestellt und in Propen-, Ethen- sowie Ethen-Hexen-Polymerisationen getestet. Die bei diesen Tests gemachten Beobachtungen führten zu konzeptionellen Änderungen bei der Trägersynthese, um den Forderungen an ein gutes Katalysatorsystem zunehmend zu entsprechen. Angefangen von methoxyfunktionalisierten löslichen Polystyrolen, mittels Cyclopentadienylgruppen vernetzt, bis hin zum latexbasierten Träger, der nach einstufiger Synthese zur Metallocenimmobilisierung verwendet werden konnte, wurden die Produkteigenschaften stetig verbessert.

Die universelle Einsetzbarkeit konnte durch das Konzept der nichtkovalenten Metallocenbindung erreicht werden, welches auf alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysatorsysteme angewendet wurde. Die Verwendung nucleophiler, nicht acider Funktionen in Form von Methoxygruppen, deaktivierter Hydroxygruppen sowie Polyethern ermöglichte die einfache Immobilisierung unterschiedlicher Metallocene. Da die Etherfunktionen gegenüber vielen Verbindungen inert sind, sollten sich neben Metallocenen auch andere Katalysatoren immobilisieren lassen.

Bereits die ersten in Kapitel 4 vorgestellten Systeme erreichten sehr hohe Produktivitäten. Die Träger ließen durch ihre Struktur sowie ihre Fähigkeit

zur Fragmentierung eine schnelle Monomerdiffusion und damit hohe Metallocenaktivitäten zu. Die Trägerfragmentierung ging dabei so weit, daß das Polystyrol homogen im Polyolefin verteilt war. Allerdings waren die Produktmorphologien eher schlecht, was auf eine zu leichte Fragmentierbarkeit zurückgeführt wurde. Es stellte sich heraus, daß der Träger den wachsenden Polyolefinpartikeln einen gewissen Zusammenhalt geben muß, damit hohe Schüttdichten für die Produkte erreicht werden können. Dies führte zum Konzept partiell reversibler Netzwerke.

Mit Trägern, die nicht mehr vollständig fragmentieren können, war es erstmals möglich, der Forderung nach einer guten Produktmorphologie zu entsprechen. Dies wurde erreicht, indem die Träger nicht mehr als Netzwerke löslicher Polymerketten, sondern aus unlöslichen Latexpartikeln aufgebaut wurden. Die etwa 50 nm großen Latexpartikel wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und stellten die untere Grenze für die Trägerfragmentierung dar. Aus diesen Nanopartikeln wurden durch reversible Vernetzung die Katalysatorpartikel mit Größen um 50 μm gebildet.

Ethen- und Propenpolymerisationen mit den latexbasierten Katalysatoren erbrachten Produkte mit Schüttdichten über 400 g/l bei Produktivitäten bis 1500 Gramm Produkt pro Gramm Katalysator und Stunde. Bei Ethen-Hexen-Copolymerisationen wurden sogar Produktivitäten über 2500/h erreicht. Diese Katalysatoren vereinten damit hohe Produktivitäten mit guten Morphologien und hoben sich damit von divinylbenzolvernetzten, nicht fragmentierbaren Systemen ab. Dabei waren sie genauso universell einsetzbar wie die aus löslichen Polystyrolen hergestellten Systeme.

Die breite Funktionalisierbarkeit der Polystyrole – ein Vorteil gegenüber anorganischen Materialien – war auch bei den Latexpartikeln gegeben. In verschiedenen Experimenten wurden erfolgreich die Hydroxygruppen der Latexpartikel entweder direkt mit MAO deaktiviert, mit PEO-Ketten funktionalisiert (Nikolay Nenov) oder es wurde über Tris(pentafluorophenyl)boran ein kovalent gebundener Aktivator für MAO-freie Polymerisationen synthetisiert. Dieser trägerfixierte Aktivator führte bei Ethenpolymerisationen zu sehr hohen Produktivitäten von über 2500/h. Das Konzept der kovalenten Aktivatorbindung machte ein Ablösen polymerisationsaktiver Komplexe vom Träger während der Polymerisation unmöglich.

Neben Produktivität und Produktmorphologie spielt für einen möglichen industriellen Einsatz auch der Syntheseaufwand eine entscheidende Rolle. In dieser Hinsicht gelang mit der einstufigen Synthese PEO-funktionalisierter Latexpartikel ein deutlicher Fortschritt. Durch die Verwendung nichtionischer Emulgatoren mit Polyetherketten konnten in einem einzigen Syntheseschritt Latexteilchen erzeugt werden, die nach dem Trocknen ohne weitere Umsetzungen direkt mit einer MAO-Lösung und einem Metallocen behandelt werden konnten. Die PEO-Funktionen bildeten dabei koordinative Bindungen zum MAO-Metallocen-Komplex, was zum einen zur Immobilisierung und zu einer reversiblen Vernetzung der Latexteilchen untereinander führte.

Diese Katalysatoren zeigten im Hinblick auf Produktivität und Produktmorphologie die gleichen guten Ergebnisse wie die entsprechenden cyclopentadienylvernetzten Katalysatoren, wobei ihre Synthese deutlich vereinfacht werden konnte.

Die Fragmentierbarkeit aller Systeme konnte schließlich durch farbige Trägermarkierungen nachgewiesen werden. Es zeigte sich eine deutliche Überlegenheit zu divinylbenzolvernetzten Systemen. Die Fragmentierung sowie die Verteilung der Fragmente im Produkt ist mit Silicakatalysatoren vergleichbar. Die latexbasierten Systeme mit ihren hervorragenden Produktmorphologien, insbesondere die einfach zu synthetisierenden PEO-funktionalisierten Nanopartikel sind daher eine gute Alternative zu Silicaträgern, wenn der Anteil anorganischer Substanzen im Produkt möglichst gering sein soll. Nach unserem Wissen gibt es zur Zeit keinen organischen Träger, mit dem sich Katalysatoren herstellen lassen, die die hier gezeigten guten Morphologien mit derartig hohen Produktivitäten vereinen. Somit sind die partiell reversiblen Polymernetzwerke, bei denen harte Primärteilchen die sekundären Katalysatorpartikel bilden, das organische Trägermaterial, welches industrielle Anforderungen am besten erfüllt. Darüber hinaus garantiert der einfache Herstellungsprozeß, bei dem die Katalysatorpartikel gemeinsam aus primären Trägerteilchen und aktiviertem Metallocen gebildet werden, eine absolut homogene Metallocenverteilung und somit einen sehr gleichmäßigen Polymerisationsverlauf.

Kapitel 11

He felt keenly conscious how barren all intellectual speculation is when separated from action and experiment.

OSCAR WILDE, *The Picture of Dorian Gray*

Experimenteller Teil

11.1 Allgemeines und Apparatives

Alle Experimente, welche die Handhabung metallorganischer und carboionischer Verbindungen sowie radikalische Reaktionen umfaßten, wurden unter Argonatmosphäre und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Das Argon wurde über eine Deoxygenierungskolonnen (BASF R3-11) mit zwei nachgeschalteten Trocknungskolonnen (Molsieb 4Å) geleitet. Hexan, THF und Toluol wurden durch Destillation über Kalium-Natrium-Legierung getrocknet, Methanol durch Auflösen von Natrium und anschließendes Abdestillieren.

MAO wurde von der CK Witco, Bergkamen bezogen, alle anderen Chemikalien von Aldrich (sofern nicht anders angegeben).

Die analytischen Messungen wurden an den nachfolgend aufgeführten Geräten durchgeführt.

DSC: Mettler Digital Scanning Calorimeter 300 bei einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$.

EI-Masse: VG Trio 2000 mit vorgeschaltetem HP 5890 Series II Gaschromatograph.

FD-Masse: VG ZAB 2-SE-FPD Sektorfeldmassenspektrometer.

GPC: Die Molekulargewichtsverteilungen der Polystyrole wurden mit einer Waters Anlage bei Raumtemperatur in THF bestimmt, die Polyolefine wurden in einer Waters GPC2000 Hochtemperaturanlage in Trichlorbenzol bei 135° C vermessen. Die Kalibrierung erfolgte in beiden Fällen gegen Polystyrolstandards.

IR: Nicolet 320 FT-IR.

NMR: Bruker DXP 250 beziehungsweise AMX 500.

REM: LEO 1530 Gemini.

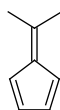
TGA: Mettler 500 Thermogravimetric Analyzer.

In den Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

Abkürzung	Substanz
BS	p-Bromstyrol
(Cp)(dM)MS	p-(Cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol
CMS	p-Chlormethylstyrol
DVB	Divinylbenzol
HS	p-Hydroxystyrol
(H)(dM)MS	p-(Hydroxy)(dimethyl)methylstyrol
MMS	p-Methoxymethylstyrol
MS	p-Methoxystyrol
S	Styrol

11.2 Synthese der Monomere und anderer niedermolekularer Stoffe

11.2.1 Dimethylfulven [1, 2]



Ansatz

66,11 g, 1 mol Cyclopentadien

58,08 g, 1 mol Aceton

68,23 g, 1,2 mol, 1,2 äq Natriummethanolat 95%

300 ml Methanol

Das Methanolat wurde im Methanol gelöst und eine Lösung des Cyclopentadienes im Aceton langsam zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelrot.

Nach 20 min Rühren wurden 300 ml Wasser hinzugefügt und das Produkt im Scheidetrichter abgetrennt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat lieferte eine Vakuumdestillation bei 96-103° C eine klare, orangefarbene Flüssigkeit.

Ausbeute

64,0 g (61% d. Th.)

EI-Massenspektrum:

106 (m^+), 91 ($m^+ - \text{CH}_3$).

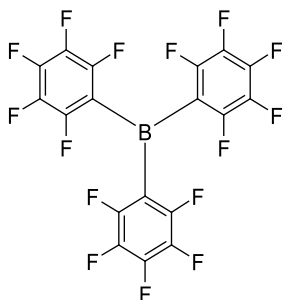
^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

6,53-6,46 (m, 4H, CH), 2,19 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR-Spektrum (62,86 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

150,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 142,8 ($\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}$), 131,0 ($\text{CH} - \text{C} - \text{CH}$), 120,9 ($\text{CH} - \text{C} - \text{CH}$), 23,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

11.2.2 Tris-pentafluorophenylboran (17) [3]



Ansatz

30 mmol, 7,73 g, 3,90 ml Pentafluorophenylbromid

30 mmol, 18,75 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan)

300 ml Hexan

10 mmol, 10 ml Bortrichlorid (1 M in Hexan)

Das Pentafluorophenylbromid wurde im Hexan auf -78°C abgekühlt und tropfenweise unter Rühren mit dem Butyllithium versetzt. Nach 10 min wurde das Aceton-Trockeneis-Bad gegen ein Eisbad ausgetauscht und, nachdem sich die Mischung erwärmt hatte, die Bortrichloridlösung zugegeben. Die Reaktion setzte sofort ein, wobei farbloses Lithiumchlorid ausfiel. Dieses wurde durch Filtration über eine Fritte entfernt und das Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Das leicht bräunliche Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan gereinigt, bis schließlich reines Trispentafluorophenylboran als nahezu farbloser, stark hygroskopischer Feststoff erhalten wurde.

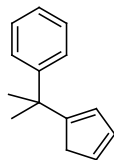
Ausbeute

580 mg (11% d. Th., neben einfach und zweifach substituierten Produkten)

^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz, Hexan) δ [ppm]:

-133 (bs, m-F), -148 (bs, p-F), -164 (bs, o-F).

11.2.3 Benzyl- α,α -dimethyl-cyclopentadien (7)



Ansatz

5 mmol, 786 mg Brombenzol

5 mmol, 3,13 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan)

5,5 mmol, 584 mg Dimethylfulven

50 ml Hexan

Zur auf -78°C abgekühlten Mischung aus Brombenzol und Hexan wurde unter kräftigem Rühren das Butyllithium gespritzt. Nach 10 min wurde das Dimethylfulven zugegeben, nach weiteren 10 min die Kühlung entfernt und, nachdem die Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wenig Methanol zugegeben. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine anschließende Vakuumdestillation lieferte das Produkt als gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute

730 mg (79% d. Th.)

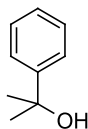
EI-Massenspektrum:

184 (m^+).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,12-7,02 (2m, 5H, arom.), 6,38-6,03 (5m, 3H, olefinisch, Isomerengemisch), 2,93/2,67 (2s, 2H, CH_2 Cp-Ring, Isomerengemisch), 1,47 (s, 6H, CH_3).

11.2.4 Benzyl- α,α -dimethyl-alkohol (10)



Ansatz

5 mmol, 786 mg Brombenzol
 5 mmol, 3,13 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan)
 5,5 mmol, 319 mg Aceton
 50 ml Hexan

Zur auf -78°C abgekühlten Mischung aus Brombenzol und Hexan wurde unter kräftigem Rühren das Butyllithium getropft. Nach 10 min wurde das Aceton zugegeben, nach weiteren 10 min die Kühlung entfernt und, nachdem die Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wenig Methanol zugegeben. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine anschließende Vakuumdestillation lieferte das Produkt als gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute

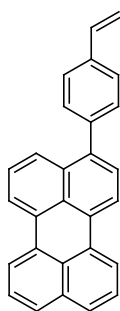
600 mg (88% d. Th.)

EI-Massenspektrum:

136 (m^+).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,12-7,02 (2m, 5H, arom.), 2,25 (bs, 1H, OH), 1,47 (s, 6H, CH_3).

11.2.5 3-Styrylperylen (19) [4]**Ansatz**

2 mmol, 662 mg 3-Bromperylen
 4 mmol, 0,59 g Phenylvinylboronsäure
 20 ml Kaliumcarbonat (2 M in Wasser)
 0,2 mmol, 230 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
 10 ml Ethanol

500 ml Toluol

Das Bromperylene wurde im heißen Toluol gelöst, die Phenylvinylboronsäure in einer Mischung aus der Kaliumcarbonatlösung und dem Ethanol. Diese beiden Lösungen wurden zusammen mit dem Palladiumkatalysator unter Lichtausschluß für zwei Tage refluxiert.

Nach der Reaktion wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch in einer 3:1-Mischung aus Hexan und Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute

616 mg (87% d. Th.) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt:

223° C.

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3050, 2922, 1388, 1261, 1163, 1034, 991, 904, 853, 844, 811, 767.

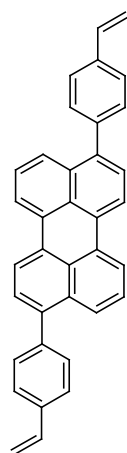
FD-Massenspektrum:

$m/z = 354$ (100%) (m^+).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm]:

8,17-8,13 (m, 4H), 7,74 (d, $^3J = 8,55$ Hz, 1H), 7,65 (d, $^3J = 8,55$ Hz, 2H), 7,50 (d, $^3J = 7,95$ Hz, 2H), 7,46-7,37 (m, 6H), 6,77 (dd, $^3J = 11,0$ Hz, $^3J = 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH} = \text{CH}_2$), 5,82 (d, $^3J = 17,7$ Hz, 1H, $\text{trans-CH} = \text{CH}_2$), 5,29 (d, $^3J = 11,0$ Hz, 1H, $\text{cis-CH} = \text{CH}_2$).

11.2.6 3,9-Distyrylperylene (20)



Ansatz

2 mmol, 662 mg Dibromperylen (zur Verfügung gestellt von der BASF-AG, Gemisch von 1,5- und 1,6-Dibromperylen)

8 mmol, 1,18 g Phenylvinylboronsäure

40 ml Kaliumcarbonat (2 M in Wasser)

0,4 mmol, 460 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 ml Ethanol

500 ml Toluol

Die Synthese wurde analog zu der des 3-Styrylperylenes (**19**) durchgeführt.

Ausbeute

767 mg (84% d. Th.) orangegelber Feststoff

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 350° C.

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3050, 2923, 1389, 1262, 1165, 1035, 992, 854, 846, 825, 812.

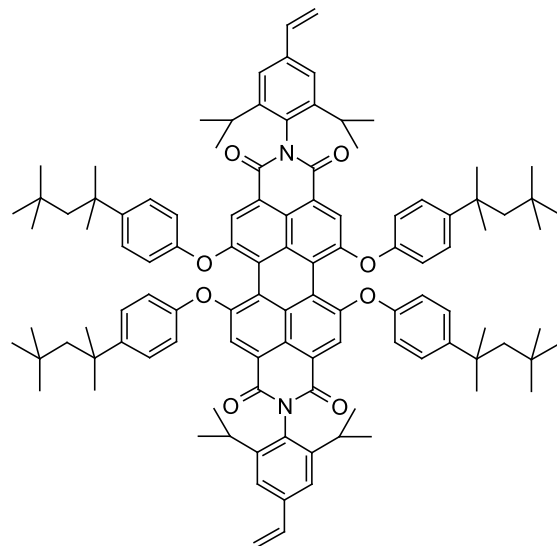
FD-Massenspektrum:

m/z = 456 (100%) (m⁺).

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm]:

8,17-8,13 (m, 4H), 7,73 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H), 7,60 (d, ³J = 8,5 Hz, 4H), 7,48-7,33 (m, 8H), 6,77 (dd, ³J = 11,0 Hz, ³J = 17,7 Hz, 2H, CH = CH₂), 5,82 (d, ³J = 17,7 Hz, 2H, trans-CH = CH₂), 5,29 (d, ³J = 11,0 Hz, 2H, cis-CH = CH₂).

11.2.7 (N,N'-Di(3-vinyl-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-(4-isooctyl-phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-diimid (Divinyl-TPhIO-PDI, 21)



Ansatz

2 mmol, 3,37 g (N,N'-Di(3-brom-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-(4-isooctyl-phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (Dibrom-TPhIO-PDI)

4,8 mmol, 1,57 g Tributyl(vinyl)zinn 97%

96 μ mol, 111 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

100 ml Toluol

Das Perylen wurde zusammen mit dem Vinylierungsreagenz im Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe des Palladiumkatalysators wurde die Mischung unter Lichtausschluß für 24 h refluxiert. Das Produkt wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch mit einer 1:1-Mischung aus Hexan und Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute

2,6 g (82% d. Th.) tiefroter Feststoff

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 350° C.

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet	82,09	9,04	1,77
gefunden	81,86	9,19	1,69

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3100, 3080, 3040, 3010, 2920, 2840, 1950, 1890, 1800, 1710, 1690, 1580, 1490, 1410, 760, 710.

FD-Massenspektrum:

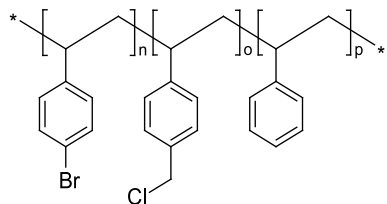
$m/z = 1578$ (100%) (m^+).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm]:

8,13 (s, 4H, Pos. 2, 5, 8, 11), 7,59 (s, 4H), 7,24 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 8H, O - Ph - C), 6,87 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 8H, O - Ph - C), 6,77 (dd, $^3J = 11,0$ Hz, $^3J = 17,7$ Hz, 2H, CH = CH₂), 5,82 (d, $^3J = 17,7$ Hz, 2H, trans-CH = CH₂), 5,29 (d, $^3J = 11,0$ Hz, 2H, cis-CH = CH₂), 2,60 (sep, $^3J = 7,6$ Hz, 4H, Ph - CH - (CH₃)₂), 1,68 (s, 8H, C - CH₂ - C), 1,32 (s, 24H, Ph - C - (CH₃)₂), 1,06 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 24H, Ph - CH - (CH₃)₂), 0,89 (s, 36H, CH₂ - CH₃).

11.3 Polystyrole

11.3.1 Poly(p-bromstyrol-co-p-cholrmethylstyrol-co-styrol) (4)



Ansätze

Nr.	BS		CMS		S		DVB	
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]
4a	10	1,83	20	3,05	70	7,29	0	0
4b	10	1,83	30	4,58	60	6,25	0	0
4c	20	3,66	10	1,53	70	7,29	0	0
4d	20	3,66	20	3,05	60	6,25	0	0
4e	20	3,66	30	4,58	50	5,21	0	0
4f	30	5,49	20	3,05	50	5,21	0	0
4g	30	5,49	30	4,58	40	4,17	0	0
4h	20	3,66	30	4,58	45	4,69	5	0,65
4i	0	0	30	4,58	70	7,29	0	0

In einem trockenen, argongefüllten 100 ml Schlenkrohr wurden die Monomere vorgelegt und mit der gleichen Menge Toluol verdünnt. Nach der Zugabe von 60 mg AIBN wurde der Kolbeninhalt in flüssigem Stickstoff eingefroren und für 10 min Vakuum angelegt. Danach wurde der Kolben mit Argon belüftet und aufgetaut. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt, um Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Danach wurde der Kolben für 48 h auf 70° C erwärmt. Die Mischung wurde dabei sehr viskos. Am Ende der Reaktionszeit und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit etwa der doppelten Menge Dichlormethan verdünnt

und aus der zwanzigfachen Menge Methanol ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° C lag das Produkt als lockeres farbloses Pulver vor.

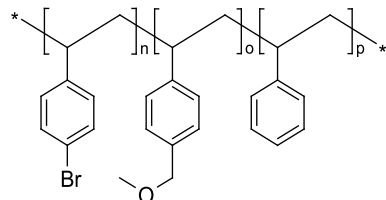
Ausbeuten

Nr.	Ausbeute		M_n	M_w	PDI	BS	CMS
	[g]	[%]	$\left[\frac{g}{mol}\right]$	$\left[\frac{g}{mol}\right]$		[%]	(NMR)
4a	8,4	69	38000	82000	2,2	9	19
4b	9,1	72	36000	84000	2,3	10	28
4c	9,2	74	38000	83000	2,2	19	11
4d	9,2	71	33000	79000	2,4	18	19
4e	9,8	73	36000	86000	2,4	19	27
4f	9,4	69	32000	89000	2,8	28	20
4g	10,8	76	35000	84000	2,4	29	28
4h	9,8	72	nicht bestimmt da unlöslich				
4i	8,4	71	32000	82000	2,6	19	28

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,00 (bs, 3H, arom.), 6,50, 6,40 (2bs, 2H, arom.), 4,43 (bs, 2H, Ph – CH_2 – Cl), 1,76 (bs, 1H, Ph – CH – CH_2), 1,36 bs (2H, Ph – CH – CH_2).

11.3.2 Poly(p-bromstyrol-co-p-methoxymethylstyrol-co-styrol) (5)



Ansätze

Nr.	NaOMe	
	[mmol]	[g]
5a	82	4,4
5b	118	6,4
5c	40	2,2
5d	77	4,2
5e	112	6,0
5f	7,3	3,9
5g	105	5,7
5h	110	6,0
5i	126	6,8

5 g **4** wurden in einem argongefüllten 500 ml Schlenkkolben in 250 ml trockenem THF gelöst. Dazu kamen nacheinander 125ml trockenes Methanol und 10 eq Natriummethanolat. Diese Mischung wurde über Nacht auf 60° C erwärmt. Eine bereits nach kurzer Zeit eingetretene Trübung wurde durch

das bei der Veretherung gebildete Natriumchlorid hervorgerufen. Sodann wurde das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, um auf diese Weise das Natriumchlorid abzutrennen. Anschließendes Ausfällen aus 500 ml Methanol und Trocknen im Vakuum bei 60° C lieferten das Produkt als lockeres farblores Pulver.

Beim unlöslichen Polymer **5h** wurden die Reaktionszeiten verdreifacht.

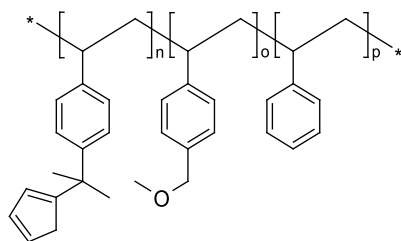
Ausbeuten

Nr.	Ausbeute		M_n [$\frac{g}{mol}$]	M_w [$\frac{g}{mol}$]	PDI
	[g]	[%]			
5a	4,2	85	36000	81000	2,3
5b	4,3	87	35000	84000	2,4
5c	4,4	89	37000	84000	2,3
5d	4,2	86	32000	79000	2,5
5e	4,2	85	36000	86000	2,4
5f	4,3	88	33000	88000	2,7
5g	4,2	86	36000	85000	2,4
5h	4,8	97	nicht bestimmt da unlöslich		
5i	4,2	85	36000	84000	2,3

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,02 (bs, 3H, arom.), 6,53, 6,43 (2bs, 2H, arom.), 4,35 (bs, 2H, Ph – CH_2 – O),
3,32 (bs, 3H, O – CH_3), 1,76 (bs, 1H, Ph – CH – CH_2),
1,38 bs (2H, Ph – CH – CH_2).

11.3.3 Poly(p-(cyclopentadienyldimethyl)methylstyrol-co-p-methoxymethylstyrol-co-styrol) (6)



Ansätze

Nr.	n-BuLi 1,6 m		Dimethylfulven	
	[mmol]	[ml]	[mmol]	[mg]
6a	2,3	1,4	2,5	262
6b	2,2	1,4	2,4	252
6c	4,4	2,8	4,8	510
6d	4,2	2,7	4,6	491
6e	4,1	2,5	4,5	474
6f	6,0	3,7	6,5	695
6g	5,8	3,6	6,3	671
6h	4,1	2,5	4,4	469

2,5 g **5** wurden in 250 ml THF gelöst und im Acteon-Trockeneis-Bad auf -78°C abgekühlt. Auf die Zugabe von 1,1 eq n-Butyllithium unter Rühren fiel das Polymer teilweise aus, was zu einer Trübung der zuvor klaren Lösung führte. Nach 10 min wurden 1,2 eq Dimethylfulven zugegeben und nach weiteren 10 min Rühren das Kältebad entfernt. Während der Aufwärmphase verbesserte sich die Löslichkeit des Polymers stetig – die Reaktionsmischung wurde wieder klarer. Nach etwa 1 h hatte das Gemisch Raumtemperatur erreicht; die Lösungsmittelmenge wurde am Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml reduziert und das Polymer aus 500 ml Methanol ausgefällt. Mehrmaliges Umfällen mit Dichlormethan und Methanol beseitigte gelbe Fulvenreste im Produkt, das daraufhin bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet wurde.

Beim unlöslichen Polymer **6h** wurden die Reaktionszeiten verdreifacht.

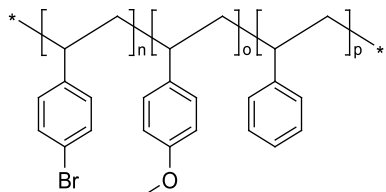
Ausbeuten

Nr.	Ausbeute		M_n [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	M_w [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	PDI
	[g]	[%]			
6a	2,0	78	35000	81000	2,3
6b	2,0	78	35000	83000	2,4
6c	2,1	82	37000	84000	2,3
6d	2,2	86	31000	79000	2,5
6e	2,1	82	34000	85000	2,5
6f	2,0	79	33000	89000	2,7
6g	2,2	84	36000	84000	2,3
6h	2,4	96	nicht bestimmt da unlöslich		

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,02 (bs, 3H, arom.), 6,53, 6,43 (2bs, 2H, arom.), 4,35 (bs, 2H, Ph – CH_2 – O), 3,32 (bs, 3H, O – CH_3), 1,80 (bs, Ph – C – $(\text{CH}_3)_2$), 1,76 (bs, 1H, Ph – CH – CH_2), 1,38 bs (2H, Ph – CH – CH_2).

11.3.4 Poly(p-bromstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)



Ansatz

20 mol, 3,66 g p-Bromstyrol

30 mmol, 4,03 g p-Methoxystyrol

50 mmol, 5,21 g Styrol

60 mg AIBN

Die Synthese wurde analog zu der von **4** (Abschnitt 11.3.1) durchgeführt.

Ausbeute

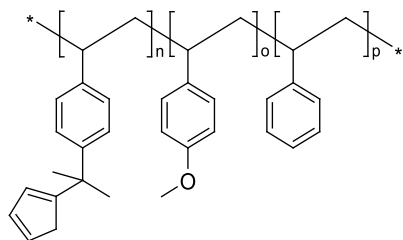
9,3 g (72% d. Th.)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm]:

7,06 (bs, 3H, arom.), 6,58, 6,47 (2bs, 2H, arom.), 3,74 (bs, 3H, Ph – O – CH₃),

1,84 (bs, 1H, Ph – CH – CH₂), 1,42 (bs, 2H, Ph – CH – CH₂).

11.3.5 Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)



Ansatz

2,5 g Poly(BS-co-MS-co-S) (3,9 mmol BS)

4,3 mmol, 2,7 ml n-BuLi (1,6 M in Hexan)

4,7 mmol, 499 mg Dimethylfulven

250 ml THF

Die Synthese wurde analog zu der von **5** (Abschnitt 11.3.2) durchgeführt.

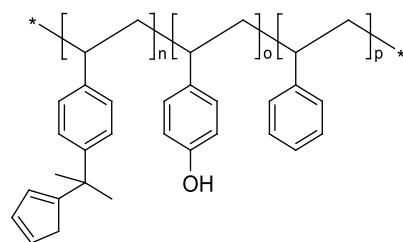
Ausbeute

1,9 g (76% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,06 (bs, 3H, arom.), 6,58, 6,47 (2bs, 2H, arom.), 3,74 (bs, 3H, Ph – O – CH_3), 1,88 (bs, Ph – C – (CH_3)₂), 1,84 (bs, 1H, Ph – CH – CH_2), 1,42 (bs, 2H, Ph – CH – CH_2).

11.3.6 Versuchte Synthese von Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol) aus Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-methoxystyrol-co-styrol)



Ansatz

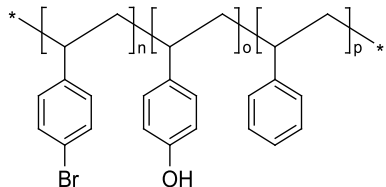
1 g Poly((Cp)(dM)MS-co-MS-co-S) (2,2 mmol MS)

11 mmol, 2,8 g Bortribromid

40 ml Dichlormethan

Das Polymer wurde in einem 100 ml Schlenkkolben in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0° C abgekühlt. Dazu wurden unter kräftigem Rühren die 5 eq Bortribromid, gelöst in 10 ml Dichlormethan, mit einer Spritze langsam zugetropft. Bereits bei Zugabebeginn wurde die Mischung dunkel und wurde mit steigender Bortribromidmenge immer viskoser. Die Viskosität blieb auch nach Methanolzugabe erhalten; das Polymer fiel als ein einziger Klumpen aus Methanol aus. Es wird vermutet, daß eine Reaktion zwischen dem Bortribromid und den Cyclopentadienylgruppen stattgefunden hat. Dies wurde durch ein Vergleichsexperiment mit Lösungen von Bortribromid und Cyclopentadien bestätigt.

11.3.7 Poly(p-bromstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol)



Ansatz

2,5 g Poly(BS-co-MS-co-S) (3,9 mmol MS)

19,5 mmol, 4,9 g Bortribromid

100 ml Dichlormethan

Das Polymer wurde in einem 250 ml Schlenkkolben in 80 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0° C abgekühlt. Dazu wurden unter kräftigem Rühren die 5 eq Bortribromid, gelöst in 20 ml Dichlormethan, mit einer Spritze langsam zugegeben. Nach 1 h wurden vorsichtig 10 ml Methanol zugegeben (heftige Reaktion!), das Polymer aus 400 ml Methanol ausgefällt und bei 60° C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute

1,9 g (82% d.Th.)

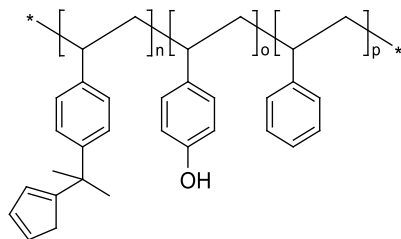
¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm]:

7,06 (bs, 3H, arom.), 6,58, 6,47 (2bs, 2H, arom.), 1,84 (bs, 1H, Ph – CH – CH₂), 1,42 (bs, 2H, Ph – CH – CH₂).

Molekulargewichte:

M_n: 34000, M_m: 79000, PDI: 2,32

11.3.8 Versuchte Synthese von Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol) aus Poly(p-bromstyrol-co-p-hydroxystyrol-co-styrol)



Ansatz

2,5 g Poly(BS-co-HS-co-S) (1,6 mmol BS, 2,4 mmol HS)

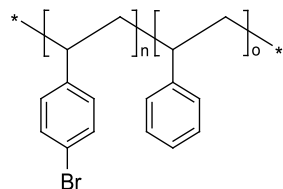
4,4 mmol, 2,8 ml n-BuLi (1,6 M in Hexan)

1,9 mmol, 202 mg Dimethylfulven

250 ml THF

1 g des Polymers wurden in 100 ml THF gelöst und im Aceton-Trockeneis-Bad auf -78°C abgekühlt. Auf die Zugabe von 1,1 eq (bezogen auf BS und HS) n-Butyllithium unter Rühren fiel das Polymer aus, was zu einer Trübung der zuvor klaren Lösung führte. Nach 10 min wurden 1,2 eq (bezogen auf BS) Dimethylfulven zugegeben und nach weiteren 10 min Rühren wurde das Kältebad entfernt.

Die Viskosität der Mischung steigerte sich im Laufe des Aufwärmens. Auch ein Neutralisieren der anionischen Spezies durch Methanolzugabe änderte daran nichts. Offensichtlich fanden in größerem Maße vernetzende Nebenreaktionen statt.

11.3.9 Poly(p-bromstyrol-co-styrol) (8)**Ansätze**

Nr.	BS		S	
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]
8a	100	18,3	100	10,4
8b	80	14,6	120	12,5
8c	60	10,9	140	14,6

Die Synthesen wurden analog zu der von **4** (Abschnitt 11.3.1) durchgeführt, wobei 140 mg AIBN verwendet wurden.

Ausbeuten

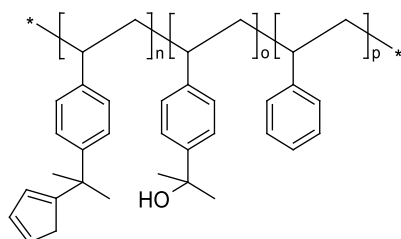
Nr.	Ausbeute		M_n [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	M_w [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	PDI	BS [%] (NMR)
	[g]	[%]				
8a	21,0	73	31000	79000	2,6	49
8b	19,5	72	29000	77000	2,7	38
8c	19,4	76	29000	77000	2,7	38

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm]:

7,06 (bs, 3H, arom.), 6,58, 6,47 (2bs, 2H, arom.), 1,84 (bs, 1H, Ph – CH – CH_2),

1,42 (bs, 2H, Ph – CH – CH_2).

11.3.10 Poly(p-(cyclopentadienyl)(dimethyl)methylstyrol-co-p-(hydroxydimethyl)methylstyrol-co-styrol) (9)



Ansätze

Nr.	n-BuLi 1,6 m		Aceton		Dimethylfulven	
	[mmol]	[ml]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]
9a	9,6	6,0	4,2	243	6,3	665
9b	8,1	5,1	4,4	257	4,4	469
9c	6,5	4,0	2,3	136	4,7	498

2,5 g des Polymers **8** wurden in 250 ml THF gelöst und im Aceton-Trockeneis-Bad auf -78°C abgekühlt. Auf die Zugabe von 1,1 eq n-Buthyllithium unter Rühren fiel das Polymer teilweise aus, was zu einer Trübung der zuvor klaren Lösung führte. Nach 10 min wurden gleichzeitig 0,8 eq Dimethylfulven und 0,4 eq Aceton zugegeben und nach weiteren 10 min Rühren das Kältebad entfernt. Während der Aufwärmphase verbesserte sich die Löslichkeit des Polymers stetig – die Reaktionsmischung wurde wieder klarer. Nach etwa 1 h hatte das Gemisch Raumtemperatur erreicht; die Lösungsmittelmenge wurde am Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml reduziert und das Polymer aus 500 ml Methanol ausgefällt. Mehrmaliges Umfällen mit Dichlormethan und Methanol beseitigte gelbe Fulvenreste im Produkt, das daraufhin bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeuten

Nr.	Ausbeute		M_n	M_w	PDI
	[g]	[%]	$[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$	$[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$	
9a	2,1	86	32000	79000	2,4
9b	2,2	89	30000	78000	2,6
9c	2,2	88	29000	76000	2,6

11.3.11 Latexbasierte Trägerpolymere mit Cyclopentadienylgruppen (12)

Die als Ausgangssubstanzen für die Funktionalisierung verwendeten Latexpartikel **11** wurden von Aurelie Falcou zur Verfügung gestellt und analog zu den löslichen Polymeren **8** (Abschnitt 11.3.10) mit Aceton und Dimethylfulven funktionalisiert. Wegen der Unlöslichkeit der Partikel wurden die Reaktionszeiten verdoppelt.

Nr.	Nr.	Partikel		n-BuLi 1,6 m		Aceton		Dimethylfulven		Ausbeute	
		[mg]	% BS	[mmol]	[ml]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[g]	[%]
12a	11a	500	45	1,8	1,1	1,1	147	0,8	85	420	86
12b	11b	500	48	1,8	1,1	1,1	147	0,8	85	430	88
12c	11b	500	48	1,8	1,1	1,1	147	0,8	85	390	79
12d	11c	500	25	1,3	0,8	0,3	47	1,1	117	400	82

11.3.12 PEO-funktionalisierte Latexteilchen (14)

Die Latexpartikel wurden von Aurelie Falcou mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und ohne weitere Modifikationen zur Metallocenimmobilisierung eingesetzt.

11.3.13 Farbstoffmarkierte Polymere (22 bis 24)

Die Synthese wurde ebenfalls von Aurelie Falcou analog zu der von **11** durchgeführt, wobei 1% des jeweiligen Farbstoffes **19** bis **21** zugesetzt wurde. Anschließend wurden sie wie **12** mit Aceton und Dimethylfulven funktionalisiert.

11.4 Katalysatoren

Die MAO-aktivierten Katalysatoren wurden alle nach dem gleichen Schema hergestellt, wobei nur zwischen den löslichen Polymeren **6** und **9** sowie den Latexteilchen **12** und **14** als Träger unterschieden wurde. Im getrockneten Zustand konnten sie unter Lichtausschluß mehrere Wochen ohne Aktivitätsverlust gelagert werden.

Die boraktivierten Katalysatoren wurden wegen ihrer hohem Empfindlichkeit durch Mischen der Metallocenlösung mit dem Träger direkt vor der Polymerisation hergestellt.

11.4.1 Metallocenträgerung auf den löslichen Polymeren **6** und **9**

Die folgende Tabelle listet alle aus den Trägern **6** und **9** hergestellten Katalysatoren zusammen mit den für die Herstellung verwendeten Mengen und den

daraus resultierenden Beladungen auf. Die Katalysatoraktivierung erfolgte durch MAO-Zugabe direkt vor der Polymerisation.

Nr.	Träger			Metallocenlsg. in MAO			Beladung $\frac{Zr}{Träger}$ $[\frac{\mu mol}{g}]$
	Nr.	Menge [mg]	MAO [ml]	Typ	c [$\frac{mmol}{l}$]	Menge [ml]	
K1	6f	200	0	MBI	5	2	27
K2	6f	200	0	MI	5	2	27
K3	6f	200	0	PI	5	2	27
K4	6e	2000	0	MBI	5	20	27
K5	6f	500	0	PI	5	20	44
K6	6f	500	0	MBI	5	20	44
K7	6f	1000	0	MBI	5	10	27
K8	6f	1000	0	MBI	5	5	17
K9	6f	1000	0	MBI	5	40	44
K10	6f	1000	0	PI	5	40	44
K11	6h	1000	0	MBI	5	10	27
K12	6i	1000	0	MBI	5	10	27
K13	6j	1000	0	MBI	5	10	27
K14	9a	750	2	MBI	5	10	28
K15	9a	1000	1,1ml TMA 2 m	MBI	5	10	25
K16	9a	1000	21	MBI	5	20	22

Vernetzung der Trägerpolymere **6** und **9**

Zur Vernetzung wurde das jeweilige im Hochvakuum getrocknete Polymer in einem Schlenkrohr in der zehnfachen Menge Toluol gelöst. Diese Lösung wurde daraufhin unter langsamem Rühren für 2 d auf 85°C erwärmt. Die Diels-Alder-Reaktion zwischen den polymergebundenen Cyclopentadienylgruppen war an Hand einer Viskositätssteigerung während dieser Zeit verfolgbar.

Deaktivierung der Hydroxygruppen der Träger **9**

Die hydroxyfunktionalisierten Träger (**9**) enthielten im Gegensatz zu den methoxyfunktionalisierten Trägern (**6**) acide Gruppen, welche vor der Metallocenimmobilisierung deaktiviert werden mußten. Hierzu wurde die nach der Vernetzung abgekühlte Polymerlösung direkt mit MAO-Lösung versetzt und über Nacht gerührt. Die verwendete Menge ist in der Tabelle oben in der Spalte ‚MAO‘ angegeben.

Metallocenimmobilisierung

Die Metallocene wurden in MAO gelöst. Diese Lösung wurde direkt zu dem im Schlenkrohr vernetzten und wenn nötig deaktivierten Polymerträger gegeben. Durch die Wechselwirkung zwischen den nucleophilen Ankergruppen des Trägers und dem MAO erhöhte sich die Viskosität dabei sehr stark. Nach etwa 2 h kräftigem Rühren wurde der Träger zusammen mit dem Metallocen durch Zugabe des fünffachen Volumens an Hexan ausgefällt. Dabei

bildeten sich intensiv orange (**MBI** und **MI**) beziehungsweise rot (**PI**) gefärbte Klumpen. Die überstehende Hexanlösung wurde mit einer Kantile entfernt, der Feststoff mit neuem Hexan gespült und dann unter leichtem Rühren im Hochvakuum getrocknet.

11.4.2 Metallocenträgerung auf den Latexteilchen **12** und **14**

Die folgende Tabelle listet alle aus den Trägern **12** und **14** hergestellten Katalysatoren zusammen mit den für die Herstellung verwendeten Mengen und den daraus resultierenden Beladungen und Aktivierungen auf:

Nr.	Träger		Metallocenlsg. in MAO			Beladung	Aktivierung	
	Nr.	Menge [mg]	MAO [ml]	Typ	c [mmol]	Menge [ml]	$\frac{Zr}{Al}$ Träger [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$]	$\frac{Al}{Zr}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]
KL1	12a	500	4	MBI	10	4	33	300
KL2	12b	250	3,5	MBI	6,7	3,5	27	450
KL3	12b	200	2	MBI	6,7	4,5	39	325
KL4	12b	500	4	MBI	6,7	6	29	375
KL5	12b	400	2	MBI	6,7	3,3	25	361
KL6	12b	500	2	MBI	6,7	4,5	28	325
KL7	12b	200	4	PI	10	2	28	450
KL8	12b	200	2,8	PI	10	2	22	500
KL9	12c	200	3,5	PI	10	1,3	21	554
KP1	14a	200	0	MBI	6,6	5,7	23	534
KP2	14a	200	3,3	MBI	6,6	2,4	23	534
KP3	14b	200	4	PI	10	2	28	450

Vernetzung der cyclopentadienylfunktionalisierten Latexpartikel **12**

Zur Vernetzung wurde das jeweilige im Hochvakuum getrocknete Polymer in einem Schlenkrohr in der doppelten Menge Toluol aufgeschlämmt und unter langsamem Rühren für 2 d auf 85° C erwärmt.

Trägerdeaktivierung

Die hydroxyfunktionalisierten Träger (**12**), aber auch die PEO-funktionalisierten (**14**), wurden vor der Metallocenimmobilisierung mit MAO behandelt. Bei letzteren war dies notwendig, um Spuren von Wasser von den PEO-Ketten zu entfernen. Hierzu wurde das vernetzte Polymer in Toluol (bei den cyclopentadienylfunktionalisierten Teilchen **12**) beziehungsweise das trockene Polymer (bei den PEO-funktionalisierten Partikeln **14**) mit MAO-Lösung über Nacht gerührt. Die verwendete Menge richtete sich nach der gewünschten Aktivierung (siehe Tabelle).

Metalloccenimmobilisierung

Eine Metallocenlösung in MAO wurde in der entsprechenden Menge zu den deaktivierten Trägern gegeben und die Mischung für 2 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Zurück blieb ein lockerer Feststoff, der sich durch kurzes Schütteln und Rühren mit einem Magneten leicht zu einem Pulver zerkleinern ließ.

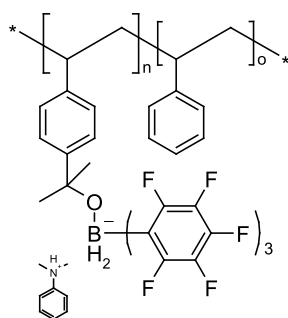
11.4.3 Boraktivierte Katalysatoren

Für die Herstellung der Träger mit borbasiertem Aktivator wurden hydroxyfunktionalisierte Latexteilchen (**12d**) verwendet.

Trägervernetzung

Zur Vernetzung wurde das im Hochvakuum getrocknete Polymer **12d** in einem Schlenkrohr in der doppelten Menge Toluol aufgeschlämmt und unter langsamem Rühren für 2 d auf 85° C erwärmt.

Synthese des trägergebundenen Aktivators 15



Nr.	Träger		N,N-Dimethylanilin		Tris(pentafluorophenyl)boran		Beladung [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$]
	Nr.	Menge [mg]	[μmol]	0,01 m [ml]	[μmol]	0,01 m [ml]	
KB1	12d	200	65	6,5	65	6,5	325
KB2	12d	200	65	6,5	65	6,5	325
KB3	12d	200	16	1,6	16	1,6	80
KB4	12d	200	8	0,8	8	0,8	40
KB5	12d	200	8	0,8	8	0,8	40

Die Hydroxygruppen der vernetzten Latexteilchen wurden mit der oben angegebenen Menge N,N-Dimethylanilin in Toluol versetzt und für etwa 10 min gerührt. Daraufhin kam eine äquivalente Menge des Borans, ebenfalls in Toluol, hinzu. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Metallocenimmobilisierung

Die Metallocenimmobilisierung geschah durch Mischen einer Suspension des Trägers in Hexan mit einer Metallocenlösung in TIBA. Dabei bildete sich augenblicklich der intensiv blau gefärbte aktive Komplex. Diese Suspension wurde sofort vollständig zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisationen

Die Durchführung der Polymerisationen ist ausführlich im folgenden Kapitel ‚Reaktoraufbau und -bedienung‘ beschrieben. Die Polymerisationsergebnisse und analytischen Daten finden sich in tabellarischer Form in den jeweiligen Kapiteln.

Das Verhalten von Gates hatte mir
bewiesen, daß ich auf ihn und seine
Gefährten nicht zu zählen brauchte.

KARL MAY, Winnetou III

Anhang A

Rekoraufbau und -bedienung

Martin Stork baute im Rahmen seiner Doktorarbeit den Reaktor zur Ethenpolymerisation auf. Meine Aufgabe bestand in der Programmierung der Meßwerterfassung. Ein weiterer Teil der Arbeit befaßte sich mit der Planung sowie dem Aufbau eines Reaktors zur Propenpolymerisation bei Drücken bis 6 bar. Auch hierzu wurden Programme zur Meßwerterfassung und -auswertung geschrieben.

Das vorliegende Kapitel beschreibt nun die beiden Reaktoren sowie die Durchführung der Polymerisationen; danach werden die Programme vorgestellt.

A.1 Ethenpolymerisation bei 40 bar

Planung und Konzeption des Reaktors sind in den Arbeiten von Martin Stork [86] und Tanja Nemnich [97] ausführlich beschrieben, weswegen hier nur kurz auf ein Schema zum Verständnis der nachfolgenden Beschreibungen eingegangen werden soll.

A.1.1 Durchführung einer Polymerisation

Abbildung A.1 zeigt den zur Ethenpolymerisation verwandten Reaktor.

Vor einer Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 80° C Stickstoff durch den Reaktor (1) sowie die Schleuse (3) geleitet. Nach dieser Ausheizphase wurde der Reaktor auf 40° C abgekühlt und TIBA sowie eventuell Hexen als flüssiges Comonomer zugegeben. Währenddessen wurde die Druckbürette (2) mit Isobutan gefüllt und sodann wurden 400 ml (bei vorgelegtem flüssigen Comonomer entsprechend weniger) in den Reaktor überführt. Ebenso wurde das Spülrohr (4) mit etwa 20 ml Isobutan gefüllt.

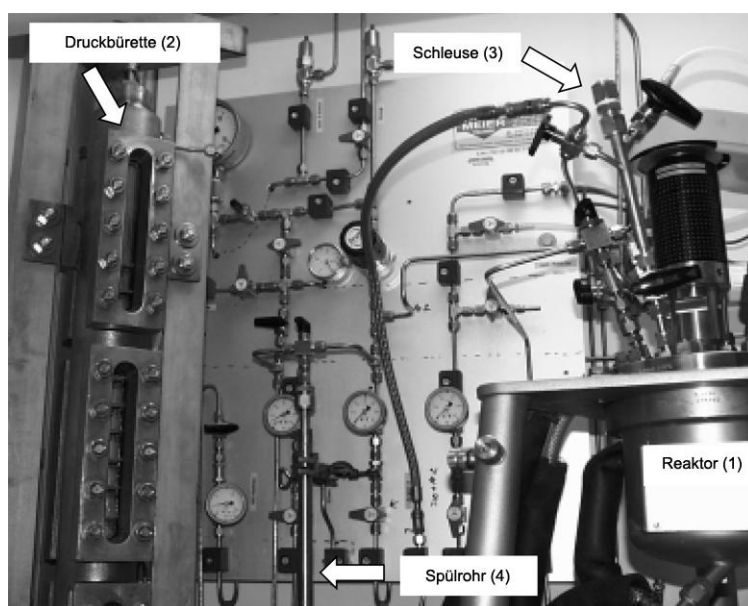


Abbildung A.1: Reaktor für die Ethenpolymerisation.

Der so vorbereitete Reaktor wurde auf 70°C aufgeheizt und über den Pressflow Controller ein Ethendruck im Reaktor von 36 bar aufgebaut. Der Katalysator wurde im Argon-Gegenstrom in die Schleuse (3) gefüllt, und diese wie auch das Spülrohr (4) mit 50 bar Argon aufgepreßt. Zum Einschleusen des Katalysators wurde die Verbindung zwischen Spülrohr und Schleuse und danach die zum Reaktor geöffnet. Durch den Überdruck sowie das im Spülrohr enthaltene Isobutan wurde der Katalysator in den Reaktor überführt. Der Reaktordruck stieg dabei um etwa 2 bar an. Dieser Vorgang wurde ein zweites Mal durchgeführt, um sicherzustellen, daß der Katalysator vollständig in den Reaktor überführt worden war.

Nach der vorgesehenen Reaktionsdauer wurde die Polymerisation durch Schließen der Ethenzufuhr und Ablassen des Reaktordruckes beendet. Da das Isobutan bei Normalbedingungen gasförmig ist, konnte das Produkt direkt im trockenen Zustand erhalten werden.

A.1.2 Automatische Meßwerterfassung und Reaktorsteuerung

Um Daten über den Polymerisationsverlauf zu erhalten, wurden verschiedene Meßwerte aufgezeichnet. Der für die Gaszuführung verwendete Büchi Pressflow Controller (bpc 9901) lieferte über eine serielle Schnittstelle Werte für den momentanen Reaktordruck sowie die insgesamt verbrauchte Gasmenge. Über das gleiche Interface war es möglich, den Gasfluß zu starten oder zu stoppen. Somit konnte die Polymerisation von einem Computer aus

überwacht, und wenn nötig konnte in den Reaktionsablauf eingegriffen werden. Über eine weitere serielle Schnittstelle des Thermostaten (Julabo ATS2) wurden die Temperaturwerte des Reaktors und des Thermostaten bereitgestellt. Weiterhin konnte darüber die Solltemperatur eingestellt werden. Beide Geräte verwenden zwar die gleiche serielle Schnittstelle, die Meßwertprotokolle sowie ihre Bereitstellung sind jedoch sehr unterschiedlich. Der Büchi Pressflow Controller liefert in wählbaren Intervallen von einer, zehn oder 100 Sekunden einen Datenstring der folgenden Form:

```
00000047.300036.30
```

Er hat immer die gleiche Länge und enthält an festgelegten Positionen alle vom Gerät zur Verfügung gestellten Informationen. In der umgekehrten Richtung wird ein ähnlicher Datenstring erwartet, der bei Bedarf Funktionen des Pressflow Controllers steuert.

Der Analog-Digital-Wandler (A-D-Wandler) des Thermostaten hingegen stellt die Daten auf ein explizites Kommando bereit und zwar getrennt für die Reaktor-Isttemperatur, die Reaktor-Solltemperatur sowie die momentane Kryostatentemperatur. Die Abfrage aller drei Werte erfordert also drei Kommandos hintereinander:

```
0001  
0002  
0003
```

wobei nur die Länge von genau vier Zeichen sowie das letzte Zeichen, welches die Nummer des abgefragten Kanals angibt, von Bedeutung sind. Auf ähnliche Weise läßt sich die Solltemperatur über ein Kommando an den D-A-Wandler verändern.

Als Steuerrechner wurde eine Digital MicroVAX 3800 unter VMS gewählt. Dies geschah aus mehreren Gründen: Erstens erfolgte der gesamte Datentransfer über serielle Schnittstellen, von denen die MicroVAX eine ausreichende Anzahl zur Verfügung stellt. Zweitens erfordert die Steuerung eines Reaktors ein äußerst zuverlässiges Betriebssystem. VMS stellt durch seine hohe Betriebssicherheit sowie sein sehr gutes Prozeßmanagement eine ausgezeichnete Plattform für diese Aufgabe dar. Auch auf einer Maschine mit relativ geringer Rechenleistung war somit eine reibungslose Steuerung mehrerer Reaktoren nebeneinander möglich. Die Steuerung selbst wurde mit einer speziell für derartige Aufgaben konzipierten Software, dem DEC Real-Time Integrator (RTI), realisiert. Damit lassen sich komplette Prozeßabläufe mit Hilfe von Flußdiagrammen programmieren.

Der Aufbau des Steuerprogrammes ist in Abbildung A.2 schematisch wiedergegeben. Als Zeitbasis dient das Signal des Büchi Pressflow-Controllers, dessen Intervall auf eine Sekunde eingestellt wurde. Der Empfang dieses Signals über die serielle Schnittstelle TXA0: löst die Abfrage der drei Meßwertkanäle des Thermostaten auf der zweiten seriellen Schnittstelle TXA1:

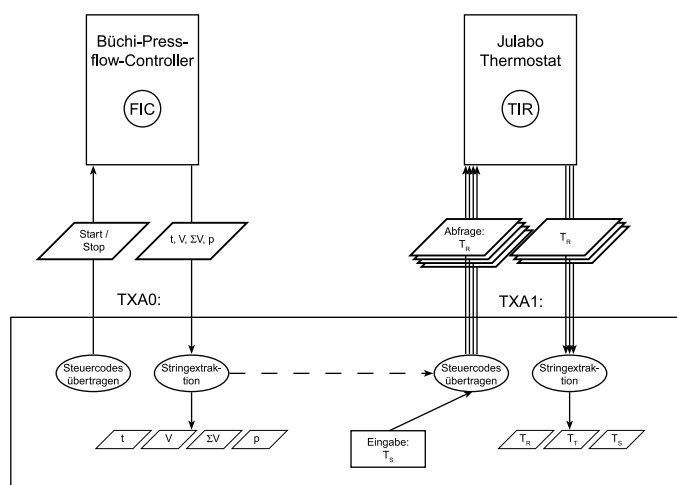


Abbildung A.2: Schematische Darstellung des Programms zur Steuerung des Ethenreaktors.

aus. Alle empfangenen Rohdaten werden direkt in eine Datei gespeichert. Gleichzeitig werden aus ihnen die Meßwerte extrahiert, auf dem Bildschirm mittels virtueller Instrumente (siehe Abbildung A.3) wiedergegeben und im Klartext in einer Datei zur späteren Auswertung abgelegt. Ein Ausschnitt aus einer derartigen Datei ist im folgenden wiedergegeben:

Laufzeit	T-Reaktor	T-Therm.	T-soll	V	p
0	70.1	71	70	47.3	39.6
0	70.1	71	70.1	47.3	39.6
0	70.1	71	70	47.3	39.7
1	70.1	71	70	3.000e-02	39.8
2	70.3	70.8	70	0.1	39.9
3	70.3	70.5	70	0.17	40
4	70.3	70.3	70	0.24	39.8
5	70.3	70.1	70	0.3	39.9
6	70.3	70	70.1	0.37	40.1
7	70.4	69.8	70	0.4	40
8	70.5	69.9	70	0.4	40

Die in Abbildung A.3 wiedergegebene Programmoberfläche erlaubt neben der Kontrolle des Gasflusses auch das Einstellen der Reaktionstemperatur. Bei Bedarf kann somit direkt in den Ablauf eingegriffen werden. Normalerweise wurde die Temperatur jedoch zu Versuchsbeginn eingestellt und dann nicht mehr verändert.

Der Meßrechner selbst war nicht mit einer Möglichkeit zur grafischen Darstellung ausgestattet. Die Steuerung konnte von einem beliebigen, unabhängigen System im Haus über das Netzwerk erfolgen. Somit war der Meßrech-

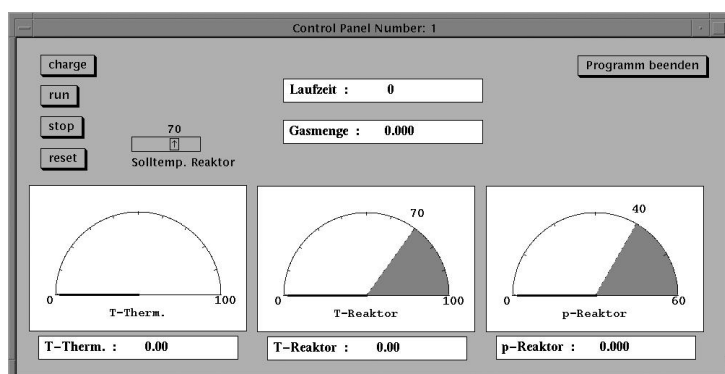


Abbildung A.3: Programmoberfläche zur Bedienung des Propenreaktors.

ner nicht mit grafischen Ausgaben oder Nachbearbeitung befaßt und der Bediener standortunabhängig.

Aus den aufgenommenen Daten wurde nach Versuchsende eine Kurve des Momentanverbrauches als Volumen pro Zeiteinheit, aufgetragen gegen die Versuchszeit, erzeugt. Dies geschah durch Bildung der ersten Ableitung nach der Zeit vom aufgezeichneten Gesamtverbrauch. Hierbei stellte sich jedoch eine Unzulänglichkeit des Büchi Pressflow-Controllers heraus. Bauartbedingt erzeugt er keinen konstanten Gasstrom, sondern führt das Ethen schubweise zu. Dadurch ergibt sich eine treppenförmige Kurve für die Auftragung der Gesamtgasmenge. Der entsprechende Momentanverbrauch schwankt also zwischen Null und der Menge, welche bei einem Schub vom Controller in den Reaktor befördert wurde. Um dies zu kompensieren, mußte die verbrauchte Gasmenge über einen größeren Zeitraum gemittelt werden.

Eine weitere Schwierigkeit brachte die zum Reaktionsbeginn relativ stark schwankende Reaktortemperatur. Nach dem Einschießen des Katalysators entstand immer eine relativ große Wärmemenge, die von Kryostaten abgeführt werden mußte. Dies führte dazu, daß sehr rasch gekühlt wurde und die Reaktortemperatur unter den Sollwert fiel, worauf wieder geheizt werden mußte. Auf Grund der Trägheit der Apparatur war es nicht möglich, durch Einstellungen am Kryostaten derartige Überschwinger zu vermeiden. Die Temperaturänderungen im Reaktor wirkten sich jedoch auf den Druck aus. So führte der anfängliche Temperaturanstieg zu einem Druckanstieg über den Sollwert hinaus, was den Pressflow-Controller dazu veranlaßte, kein weiteres Ethen zuzuführen. Demgegenüber war die Zufuhr bei der darauf folgenden verstärkten Kühlperiode besonders hoch. Daher zeigen alle Verbrauchskurven einen hohen Anfangspeak mit darauffolgender Nullinie, die jedoch nicht als Induktionsperiode fehlinterpretiert werden darf.

Die Auswertung geschah mit Hilfe eines FORTRAN-Programmes, die Ausgabe der Kurven im HPGL- oder PostScript-Format mittels GnuPlot.

A.2 Polypropylenreaktor

Der Reaktor sollte für Propenpolymerisationen in einem Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol ausgelegt sein, wobei das Propen gasförmig zudosiert werden sollte. Der Dampfdruck des Propenes von etwa 15 bar bei Raumtemperatur begrenzte somit den Einsatzdruckbereich. Dadurch war es möglich, neben einem Stahlgefäß auch einen Glasbehälter einzusetzen, mit dem sich eventuelles *reactor fouling* beobachten ließe. Der Glasbehälter hatte einen zulässigen Maximaldruck von 12 bar, weswegen die Anlage mit einer Berstscheibe auf 9 bar abgesichert wurde.

Insgesamt wurden vier Gaszuleitungen vorgesehen:

- Eine 5 bar Stickstoffleitung zum Spülen des Reaktors während der Ausheizphase.
- Eine 1 bar Argonleitung, ebenfalls zu Spülzwecken.
- Eine 50 bar Argonleitung zum Einschleusen des Katalysators.
- Eine Propenleitung.

Der Stickstoff wurde der Hausleitung entnommen und nicht weiter gereinigt, da er nur zum Ausheizen verwendet wurde.

Das Argon wurde über ‚Oxisorb-‘ und ‚Hydrosorb-‘ Patronen von Messer Griesheim gereinigt.

Das Propen wurde von der BASF AG in Polymerisationsqualität bezogen und ohne weitere Reinigung über einen Druckminderer zugeführt. Damit konnte während der Polymerisation ein konstanter Druck aufrechterhalten werden.

A.2.1 Durchführung einer Polymerisation

Dieser Abschnitt beschreibt die Durchführung einer Propenpolymerisation in Hexan bei 50° C. Abbildung A.4 zeigt ein Bild des Reaktors.

Der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 80° C geheizt und dabei Stickstoff durch den Reaktor (1) und die Schleuse (2) hindurchgeleitet. Nach einer Stunde wurde die Temperatur auf 50° C gesenkt, der Stickstofffluß gestoppt und Argon durch Schleuse (2) und Reaktor (1) geleitet. Wenn die Temperatur 50° C erreicht hatte, wurden Hexan und TIBA im Argon-Gegenstrom in den Reaktor überführt. Danach wurde der Argonzufluß gestoppt und Propen eingeleitet, wobei der Rührer eingeschaltet wurde. Die Sättigungsphase bis zu einem Druck von 4 bar dauerte etwa 20 min. Nachdem der Druck erreicht war, wurde am Druckminderer der Propendruck auf 5 bar erhöht. Die Schleuse (2) wurde mit Katalysator und eventuellen Zusätzen über Ventil 3 beschickt, während durch das ebenfalls geöffnete Ventil 4 ein Argon-Gegenstrom floß. Danach wurden alle Ventile an der Schleuse geschlossen.



Abbildung A.4: Reaktor zur Propenpolymerisation.

Nach einer eventuellen Aktivierungsphase wurde die Schleuse mit Hochdruckargon über die Ventile 5 und 6 aufgepreßt. Zum Einschießen wurde nur Ventil 6 geschlossen, wodurch das im Schlauch zur Schleuse befindliche Argon ebenfalls zum Einschießen benutzt wurde. Dies entsprach etwa einem Druckanstieg von 1 bar im Reaktor. Nach dem Einschießen wurde die Propenzufuhr über Ventil wieder geöffnet und mit Hilfe des Druckminderers ein Reaktordruck von 5 bar gehalten. Von diesem Gesamtdruck entfielen 4 bar auf das zuvor eingefüllte Propen und der Rest auf das zum Einschießen verwendete Argon.

Beendet wurde die Reaktion durch Schließen der Propenzufuhr und Ablassen des Druckes.

A.2.2 Automatische Meßwerterfassung

Die anfängliche Ausstattung ließ nur die Erfassung der Temperaturen von Reaktor und Kryostat zu. Aus dem Verlauf der Kryostatentemperatur konnten jedoch Rückschlüsse auf den Aktivitätsverlauf gezogen werden. Der vom Kryostatenhersteller Julabo gelieferte A-D-Wandler, der bereits beim Ethenreaktor zum Einsatz kam, lieferte die einzelnen Meßwerte nur auf explizite Kommandos. Daher sollte beim Propenreaktor auf den Einsatz des kommerziell erhältlichen Gerätes verzichtet werden. Stattdessen kam eine von der Elektronikwerkstatt umgesetzte Eigenkonstruktion zum Einsatz, die alle Meßwerte parallel auslesen kann und in einem einzigen Meßwertstring

an den Rechner übergibt. Der Meßwertstring wurde nach Empfang eines Kommandos vom Steuerrechner an diesen zurückgesendet und enthielt die Werte für die Reaktortemperatur, die Kryostatentemperatur sowie die momentane Solltemperatur. Die Steuerung erfolgte wiederum durch eine RTI-Applikation (Abbildungen A.5 und A.6), die die Meßwerte aus dem String extrahierte und zusammen mit der seit dem Start vergangenen Zeit speicherte. Wie beim Ethenreaktor war auch hier eine nachträgliche Änderung der Reaktor-Solltemperatur möglich.

Das Programm verwendet die rechnerinterne Uhr als Zeitbasis und fragt im Abstand von einer Sekunde die Meßwerte ab. Während dieser Abfrage wird gleichzeitig die momentan eingestellte Reaktor-Solltemperatur an den Kryostaten gesendet.

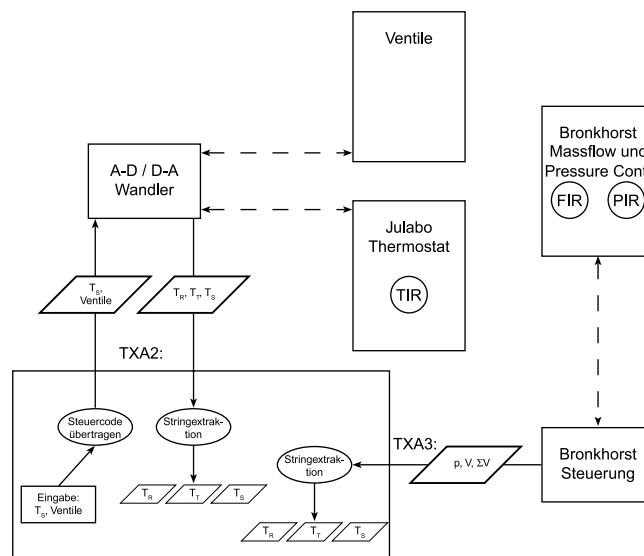


Abbildung A.5: Schematische Darstellung des Programmes zur Steuerung des Propenreaktors.

Um später einmal genauere kinetische Untersuchungen mit diesem Reaktor durchführen zu können, wurden zusätzlich Meßgeräte für den Gasverbrauch eingebaut. Wegen der schlechten Erfahrungen mit dem Pressflow-Controller von Büchi kam hier ein anderes System zur Anwendung. Die Firma Bronkhorst BV, Niederlande liefert Massflow-Meter in unterschiedlichen Bauarten. Sie erlauben im Gegensatz zur Büchi-Lösung einen konstanten Gasfluß. Allerdings ist der Meßbereich, auf den sich die Geräte eichen lassen, zu klein, um den gesamten in Frage kommenden Bereich abzudecken. Der durchschnittliche Gasverbrauch, der sich aus der Ausbeute ergibt, lag bei etwa 30g/h, konnte jedoch zu Beginn der Reaktion leicht das Zehnfache betragen und war im weiteren Verlauf entsprechend geringer. Daher wur-

den drei Massflow-Meter mit Meßbereichen von 500 bis 50, 100 bis 10 und 50 bis 5 g/h parallel in die Zuführungsleitung geschaltet und mit elektrisch gesteuerten Ventilen (V1 bis V3) versehen. Zu Beginn der Reaktion ist der Weg durch den Flußmesser für die größte Durchflußmenge geöffnet. Sobald der Gasfluß so gering wird, daß er aus dem Meßbereich herausläuft, wird auf den Durchflußmesser mit dem nächstniedrigeren Meßbereich geschaltet. Eine Überschneidung der Meßbereiche verhindert dabei ein ‚Zittern‘ der Ventile, sollte der Wert einmal auf der Grenze zwischen zwei Meßbereichen verharren (Hystereseschleife). Die von Bronkorst gelieferte Elektronik übernimmt hierbei nicht nur das Aufsummieren des Gesamtverbrauches, sondern liefert im Gegensatz zum Büchi-Gerät auch den Momentandurchfluß. Diese Meßkomponente wurde mit einem Pressure-Controller gekoppelt, der aus einem Druckaufnehmer und einem elektrischen Regelventil besteht. Er mißt den Druck im Reaktor und regelt ihn bei Bedarf über das Ventil. Diese Methode erlaubt eine wesentlich genauere Einstellung des Reaktordruckes als zuvor mit dem Druckminderer alleine. Außerdem war es damit möglich, die Reaktion komplett mit dem Computer zu steuern, also auch den Gasfluß.

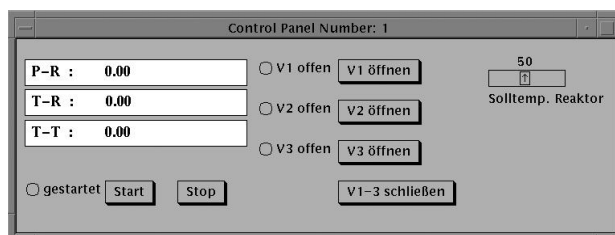


Abbildung A.6: Programmoberfläche zur Steuerung des Propenreaktors.

Um einen vom Computer unabhängigen Betrieb gewährleisten zu können, sind alle Ventile auch direkt am Reaktor bedienbar. Ebenso lassen sich sämtliche Einstellungen direkt an der Anlage durchführen.

”It is only the sacred things that are worth touching, Dorian.”

OSCAR WILDE, The Picture of Dorian Gray

Anhang B

Auswertung der Kristallinitätsmessungen

B.1 Grundlagen

Bei den in Kapitel 5 beschriebenen Röntgenuntersuchungen zur Bestimmung der Kristallinitätsgrade wurden Diffraktogramme ähnlich den in Abbildung 5.8 wiedergegebenen erhalten. Wichtig für die Bestimmung des Kristallinitätsgrades einer Probe sind die Flächen unter dem von den amorphen Bereichen stammenden Halo sowie unter den beiden kristallinen Peaks. Sie lassen sich jeweils durch Gauss-Kurven annähern, die sich mathematisch mittels

$$a_1 e^{-\frac{a_2 - x^2}{a_3}} + c \quad (\text{B.1})$$

darstellen lassen, wobei der Parameter a_1 die Höhe der Kurve, a_2 die Position und a_3 die Breite der Verteilung angibt. Die Konstante c steht für die Höhe der ‚Grundlinie‘ der Kurve. So läßt sich durch Verändern der einzelnen Parameter die Kurve an den Verlauf der Meßwerte anpassen.

Da es sich bei der Gesamtmenge der Meßwerte um eine Überlagerung mehrerer Kurven handelt, läßt sich die Approximation am einfachsten ‚optisch‘ durchführen. Dazu trägt man die Meßwerte in einem Diagramm zusammen mit einer Gauss-Kurve auf und verändert die Parameter der Kurve so lange, bis sie möglichst gut mit dem entsprechenden Bereich der Meßwerte zur Deckung kommt. So lassen sich nacheinander die Parameter a_1 bis a_3 der einzelnen Kurven bestimmen und daraus die Flächen unter den Kurven für den amorphen und die kristallinen Bereiche berechnen.

Die Fläche unter der Kurve in den Grenzen von 0 bis x erhält man nach

$$\sqrt{a_3} \int_0^x e^{-t^2} dt a_1 \quad (\text{B.2})$$

mit

$$t = \frac{x - a_2}{\sqrt{a_3}}$$

Das Integral $\int_0^x e^{-t^2} dt$ lässt sich durch

$$\int_0^x e^{-t^2} dt = \sum_{n=0} -1^n \frac{t^{2n+1}}{n!(2n+1)} \quad (\text{B.3})$$

ausdrücken, was eine numerische Auswertung ermöglicht.

Ein erstes Programm zur Flächenberechnung wurde in FORTRAN geschrieben und die Anpassung der Parameter mit einem externen Funktions- und Datenplotter (GnuPlot) durchgeführt. Um eine interaktive Anpassung der Kurvenparameter mit sich direkt anschließender Berechnung der Flächen und des Kristallinitätsgrades zu realisieren, erfolgte die endgültige Programmierung in JAVA. Dadurch war auch der Einsatz auf einer breiteren Palette von Computersystemen möglich.

Das Programm plottet die gemessenen Werte als Kurve aus und erlaubt eine interaktive Bestimmung der oben genannten Parameter. Danach werden die Schnittpunkte der Kurven der kristallinen Bereiche mit der des amorphen Bereiches und somit deren Integrationsgrenzen bestimmt. Die Flächen ergeben sich nach Gleichung B.2 sowie der Näherung B.3 und daraus ergibt sich der Kristallinitätsgrad.

B.2. JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades¹⁸¹

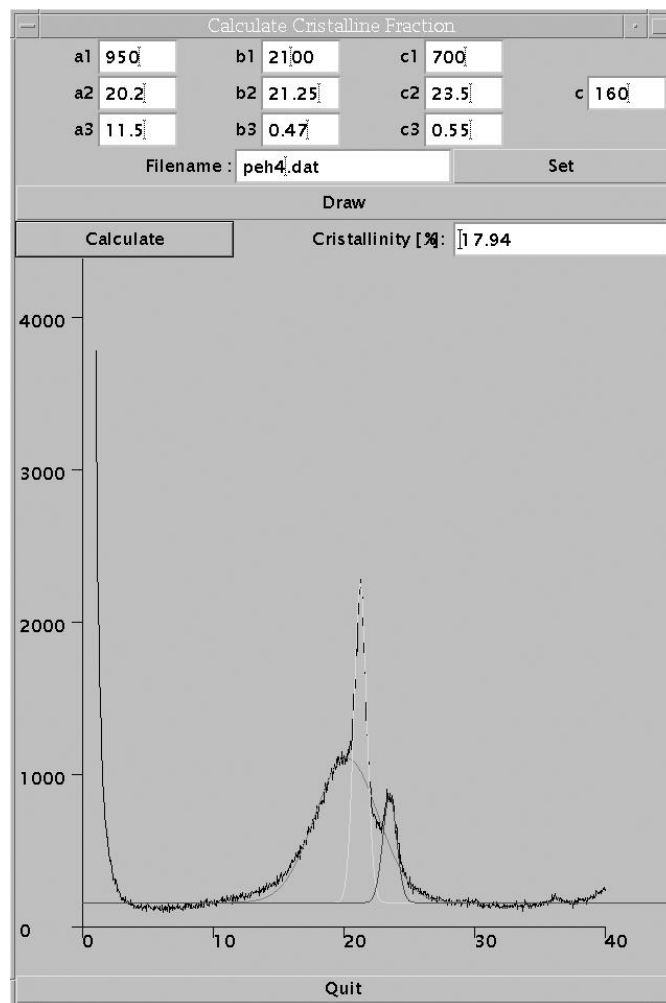


Abbildung B.1: Oberfläche des Programmes zur Kristallinitätsgradbestimmung.

B.2 JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades

```
// calculate.java
// calculates cristalline fraction

import java.io.*;
import java.util.*;
import java.math.*;
import java.awt.*;

class calculate extends Frame {
```

```
    final String
//set decimal separator to . or ,
    DECIMAL=".";
    final int
//boundaries of text and draw area
    lb = 10,
    rb = 30,
    gb = 250,
    sb = 60,
    b = 50;
    boolean
    maxset = false,
    startset = false;
    int
//window size
    width,
    height,
//drawing coordinates
    xd,
    yd,
    xdold=0,
    ydold=0;
    float
//function parameters
    a1 = 0,
    a2 = 0,
    a3 = 0,
    b1 = 0,
    b2 = 0,
    b3 = 0,
    c1 = 0,
    c2 = 0,
    c3 = 0,
    c = 0,
//function values
    x,
    y,
    xold=0,
    yold=0,
//maximum values in data file
    xmax=0,
    ymax=0;
    double
//size of amorphous and cristalline region
    amorphr,
    cristr;
    String
//read from file
    line;
    Button
    bd = new Button("Draw"),
    bc = new Button("Calculate"),
    bq = new Button("Quit");
    TextField
```


B.2. JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades¹⁸³

```
ta1 = new TextField("0", 10),
ta2 = new TextField("0", 10),
ta3 = new TextField("0", 10),
tb1 = new TextField("0", 10),
tb2 = new TextField("0", 10),
tb3 = new TextField("0", 10),
tc1 = new TextField("0", 10),
tc2 = new TextField("0", 10),
tc3 = new TextField("0", 10),
tc = new TextField("0", 10),
cris = new TextField("0", 10),
filename = new TextField(".dat", 20);

//conversion of a string containing numbers to a float value
public float StringToFloat(String s) {
    String left = "", right = "";
    char[] array = new char[s.length()];
    double value=0.0;

    StringTokenizer st = new StringTokenizer(s, DECIMAL);
    if (!s.startsWith(DECIMAL)) left = st.nextToken();
    if (st.hasMoreTokens()) right = st.nextToken();
    for (int i = 0; i < left.length(); i++)
        value = value+((double)left.charAt(i)-48)*Math.pow(10,left.length()-i-1);
    for (int i = 0; i < right.length(); i++)
        value = value+((double)right.charAt(i)-48)*Math.pow(10,-(i+1));
    return (float)value;
}

//first intersection between two gauss functions
public double s1(double a1, double a2, double a3, double b1, double b2, double b3) {
    return (2*b2/b3-2*a2/a3-2*Math.sqrt((-2*b2*a2-Math.log(a1/b1)*a3+a2*a2+Math.log(a1/b1)*
    b3+b2*b2)/(b3*a3)))/(2*(1/b3-1/a3));
}

//second intersection between two gauss functions
public double s2(double a1, double a2, double a3, double b1, double b2, double b3) {
    return (2*b2/b3-2*a2/a3+2*Math.sqrt((-2*b2*a2-Math.log(a1/b1)*a3+a2*a2+Math.log(a1/b1)*
    b3+b2*b2)/(b3*a3)))/(2*(1/b3-1/a3));
}

//x!
public double fac(int x) {
    double result=1;

    for(int i=1; i<=x; i++) {
        result=result*i;
    }
    return result;
}

//numerical integration of a gauss function
public double integ(double b) {
    double result=b, oldresult;
```

```

int n=0;

do {
    oldresult = result;
    n=n+1;
    result = result+Math.pow(-1,n)*Math.pow(b,2*n+1)/(fac(n)*(2*n+1));
}
while (Math.abs(result-oldresult)>0.001);
return result;
}

//area under one curve
public double area(double a1, double a2, double a3, double b) {
    return Math.sqrt(a3)*integ((b-a2)/Math.sqrt(a3))*a1;
}

//area under the amorphous curve
public double amorph(double a1, double a2, double a3) {
    return area(a1,a2,a3,rb)-area(a1,a2,a3,lb);
}

//area under the cristalline curves
private double crist(double a1, double a2, double a3, double b1, double b2, double b3) {
    double s1=s1(a1,a2,a3,b1,b2,b3), s2=s2(a1,a2,a3,b1,b2,b3);
    return (area(b1,b2,b3,s2)-area(a1,a2,a3,s2))-(area(b1,b2,b3,s1)-area(a1,a2,a3,s1));
}

//window layout
public calculate() {
    setTitle("Calculate Cristalline Fraction");
    Panel p1 = new Panel();
    p1.setLayout(new GridLayout(1,8));
    p1.add(new Label("a1", Label.RIGHT));
    p1.add(ta1);
    p1.add(new Label("b1", Label.RIGHT));
    p1.add(tb1);
    p1.add(new Label("c1", Label.RIGHT));
    p1.add(tc1);
    p1.add(new Label("", Label.RIGHT));
    p1.add(new Label("", Label.RIGHT));
    Panel p2 = new Panel();
    p2.setLayout(new GridLayout(1,8));
    p2.add(new Label("a2", Label.RIGHT));
    p2.add(ta2);
    p2.add(new Label("b2", Label.RIGHT));
    p2.add(tb2);
    p2.add(new Label("c2", Label.RIGHT));
    p2.add(tc2);
    p2.add(new Label("c", Label.RIGHT));
    p2.add(tc);
    Panel p3 = new Panel();
    p3.setLayout(new GridLayout(1,8));
    p3.add(new Label("a3", Label.RIGHT));
    p3.add(ta3);
}

```

B.2. JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades 185

```
p3.add(new Label("b3", Label.RIGHT));
p3.add(tb3);
p3.add(new Label("c3", Label.RIGHT));
p3.add(tc3);
p3.add(new Label("", Label.RIGHT));
p3.add(new Label("", Label.RIGHT));
Panel p4 = new Panel();
p4.setLayout(new GridLayout(1,3));
p4.add(new Label("Filename :", Label.RIGHT));
p4.add(filename);
p4.add(new Button("Set"));
Panel p5 = new Panel();
p5.setLayout(new GridLayout(1,3));
p5.add(new Button("Calculate"));
p5.add(new Label("Cristallinity [%]: ", Label.RIGHT));
p5.add(crist);
Panel p = new Panel();
p.setLayout(new GridLayout(6,1));
p.add(p1);
p.add(p2);
p.add(p3);
p.add(p4);
p.add(new Button("Draw"));
p.add(p5);
add("North", p);
add("South", new Button("Quit"));
}

//if window closed, terminate program
public boolean handleEvent(Event evt) {
    if(evt.id == Event.WINDOW_DESTROY)
        System.exit(0);
    else
        return super.handleEvent(evt);
    return true;
}

//handling of mouse events
public boolean action(Event evt, Object arg) {
    a1 = StringToFloat(ta1.getText());
    a2 = StringToFloat(ta2.getText());
    a3 = StringToFloat(ta3.getText());
    b1 = StringToFloat(tb1.getText());
    b2 = StringToFloat(tb2.getText());
    b3 = StringToFloat(tb3.getText());
    c1 = StringToFloat(tc1.getText());
    c2 = StringToFloat(tc2.getText());
    c3 = StringToFloat(tc3.getText());
    c = StringToFloat(tc.getText());

//open file
if(arg.equals("Set")) {
    File dataFile = new File(filename.getText());
```

```

//if file exists...
try {
    FileReader dataReader = new FileReader(dataFile);
    BufferedReader in = new BufferedReader(dataReader);
    maxset = true;
    startset = false;

//...set maximum values for scaling of drawing area and starting point for drawing
try {
    while ((line = in.readLine()) != null) {
        StringTokenizer st = new StringTokenizer(line);
        x = StringToFloat(st.nextToken());
        if (x > xmax) xmax = x;
        y = StringToFloat(st.nextToken());
        if (y > ymax) ymax = y;
        if (!startset) {
            xold = x;
            yold = y;
            startset = true;
        }
    }
}
catch (IOException e) {
    System.out.println("IO error");
}
}
catch (IOException e) {
    System.out.println("File not Found");
}
}

//draw data and functions
if(arg.equals("Draw")) {
    repaint();
}

//calculate cristalline fraction
else if(arg.equals("Calculate")) {
    amorphr=amorph(a1,a2,a3);
    cristr=crist(a1,a2,a3,b1,b2,b3)+crist(a1,a2,a3,c1,c2,c3);
    crist.setText(((double)Math.round(cristr/(cristr+amorphr)*10000)/100+""));
}

//terminate program
else if(arg.equals("Quit"))
    System.exit(0);
else
    return super.action(evt, arg);
return true;
}

//drawing part
public void paint(Graphics g) {
    double cx, cy;

```

B.2. JAVA-Quellcode des Programmes zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades¹⁸⁷

```
//set drawing area
width = size().width-20;
height = size().height-20;

//if file opened (maxset=true), draw data
if (maxset) {
//draw axes
g.setColor(Color.black);
g.drawLine(sb, height-10-b, width-sb+10, height-10-b);
g.drawLine(10+sb, height-b, 10+sb, gb-10);
int xsstep = (int)(Math.pow(10,(int)(Math.log(xmax)/Math.log(10))));
int xlstep = (int)xmax/xsstep;
int xdstep = (int)Math.round(xsstep*(width-(2*sb))/xmax);
for(int i = 0; i <= xlstep; i++) {
g.drawLine(i*xdstep+sb+10, height-10-b, i*xdstep+sb+10, height-b);
g.drawString(i*xsstep+"", i*xdstep+sb+10, height-b+10);
}
int ysstep = (int)(Math.pow(10,(int)(Math.log(ymax)/Math.log(10))));
int ylstep = (int)ymax/ysstep;
int ydstep = (int)Math.round(ysstep*(height-b-gb)/ymax);
for(int i = 0; i <= ylstep; i++) {
g.drawLine(sb, height-b-10-i*ydstep, sb+10, height-b-10-i*ydstep);
g.drawString(i*ysstep+"", sb-50, height-b-i*ydstep);
}

//draw data
xdold = (int)Math.round(xold*(width-(2*sb))/xmax);
ydold = (int)Math.round(yold*(height-b-gb)/ymax);
File dataFile = new File(filename.getText());
try {
FileReader dataReader2 = new FileReader(dataFile);
BufferedReader in2 = new BufferedReader(dataReader2);
try {
while ((line = in2.readLine()) != null) {
StringTokenizer st = new StringTokenizer(line);
xd = (int)Math.round(StringToFloat(st.nextToken())*(width-(2*sb))/xmax);
yd = (int)Math.round(StringToFloat(st.nextToken())*(height-b-gb)/ymax);
g.drawLine(xdold+10+sb, (height-10-b)-ydold, xd+10+sb, (height-10-b)-yd);
xdold = xd;
ydold = yd;
}
}
catch (IOException e) {
System.out.println("IO error");
}
}
catch (IOException e) {
System.out.println("File not Found");
}

//draw amorphous function
g.setColor(Color.red);
xdold = 0;
```

```

yold = (int)Math.round(c*(height-b-gb)/ymax);
for(xd = 0; xd <= width; xd++) {
    cx = xd*xmax/(width-(2*sb));
    cy = a1*Math.exp(-1/a3*(a2-cx)*(a2-cx))+c;
    yd = (int)Math.round(cy*(height-b-gb)/ymax);
    g.drawLine(xold+10+sb, (height-10-b)-yold, xd+10+sb, (height-10-b)-yd);
    xold = xd;
    yold = yd;
}

//draw 1st cristalline function
g.setColor(Color.green);
xold = 0;
yold = (int)Math.round(c*(height-b-gb)/ymax);
for(xd = 0; xd <= width; xd++) {
    cx = xd*xmax/(width-(2*sb));
    cy = b1*Math.exp(-1/b3*(b2-cx)*(b2-cx))+c;
    yd = (int)Math.round(cy*(height-b-gb)/ymax);
    g.drawLine(xold+10+sb, (height-10-b)-yold, xd+10+sb, (height-10-b)-yd);
    xold = xd;
    yold = yd;
}

//draw 2nd cristalline function
g.setColor(Color.blue);
xold = 0;
yold = (int)Math.round(c*(height-b-gb)/ymax);
for(xd = 0; xd <= width; xd++) {
    cx = xd*xmax/(width-(2*sb));
    cy = c1*Math.exp(-1/c3*(c2-cx)*(c2-cx))+c;
    yd = (int)Math.round(cy*(height-b-gb)/ymax);
    g.drawLine(xold+10+sb, (height-10-b)-yold, xd+10+sb, (height-10-b)-yd);
    xold = xd;
    yold = yd;
}
}
}

public static void main(String[] args) {
    Frame c = new calculate();
    c.resize(640,960);
    c.show();
}
}

```

Anhang C

Bildtafeln

”My dear boy, no woman is a genius. Women are a decorative sex. They never have anything to say, but they say it charmingly. Women represent the triumph of matter over mind, just as men represent the triumph of mind over morals.”

OSCAR WILDE, The Picture of Dorian Gray

Auf den folgenden Seiten sind einige Abbildungen aus dem Text vergrößert und teilweise farbig wiedergegeben.

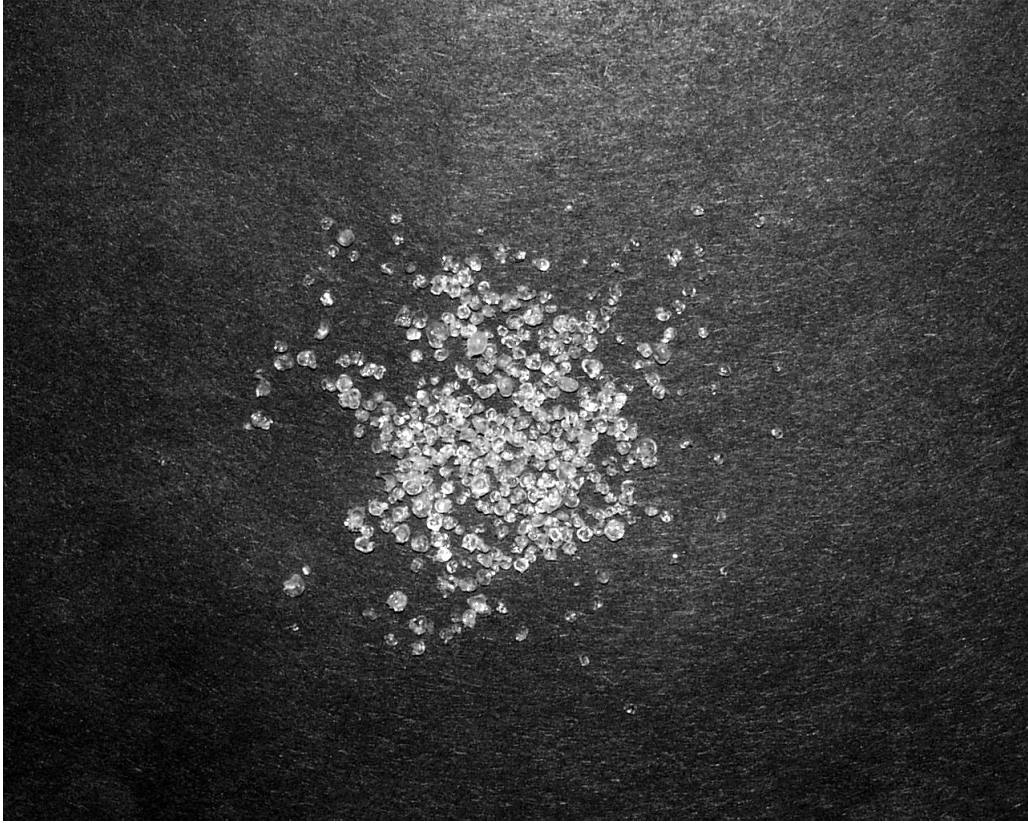
Bildtafel	Beschreibung
I	Abbildung 5.4, Seite 72 Mit KL2 in flüssigem Propen erzeugte Polypropenpartikel mit einer Schüttdichte von 390 g/l (Durchmesser 0,5 bis 2 mm).
II	Abbildung 5.4, Seite 72 Mit KL3 in flüssigem Propen erzeugte Polypropenpartikel mit einer Schüttdichte von 380 g/l (Durchmesser 0,5 bis 2 mm). Die Teilchen erscheinen leicht transparent. Dies deutet auf ein Verschmelzen durch eine hohe lokale Temperatur während der Polymerisation hin.
III	Abbildung 5.7, Seite 83 Abbildung des Produktes PEH3 mit einen Comonomergehalt von 5,8%.
IV	Abbildung 5.7, Seite 83 Abbildung der Produktes PEH5 mit einen Comonomergehalt von 7,5%.
V	Abbildung 9.5, Seite 135 Folie aus dem Produkt des fluoreszenzmarkierten Katalysators KF1.
VI	Abbildung 9.6, Seite 136 Folie aus dem Produkt des divinylbenzolvernetzten Katalysators KF2.
VII	Abbildung 9.7, Seite 137 Folie des Produktes PE31 eines partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysators. Die Polymerisation wurde nach 15 min abgebrochen.
VIII	Abbildung 9.8, Seite 138 Folie des Produktes PE31 eines partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysators. Die Polymerisation wurde nach 135 min abgebrochen.
IX	Abbildung 9.9, Seite 139 Folie des Produktes PE31 eines partiell reversibel vernetzten Trägerkatalysators. Die Polymerisation wurde nach 15 min abgebrochen.
X	Abbildung 9.10, Seite 140 Folie des Produktes eines Silica-Trägerkatalysators. Die Silicafragmente sind zwar nicht gleichmäßig in der Folie verteilt, aber sehr klein und ohne UV-Licht nicht zu erkennen.



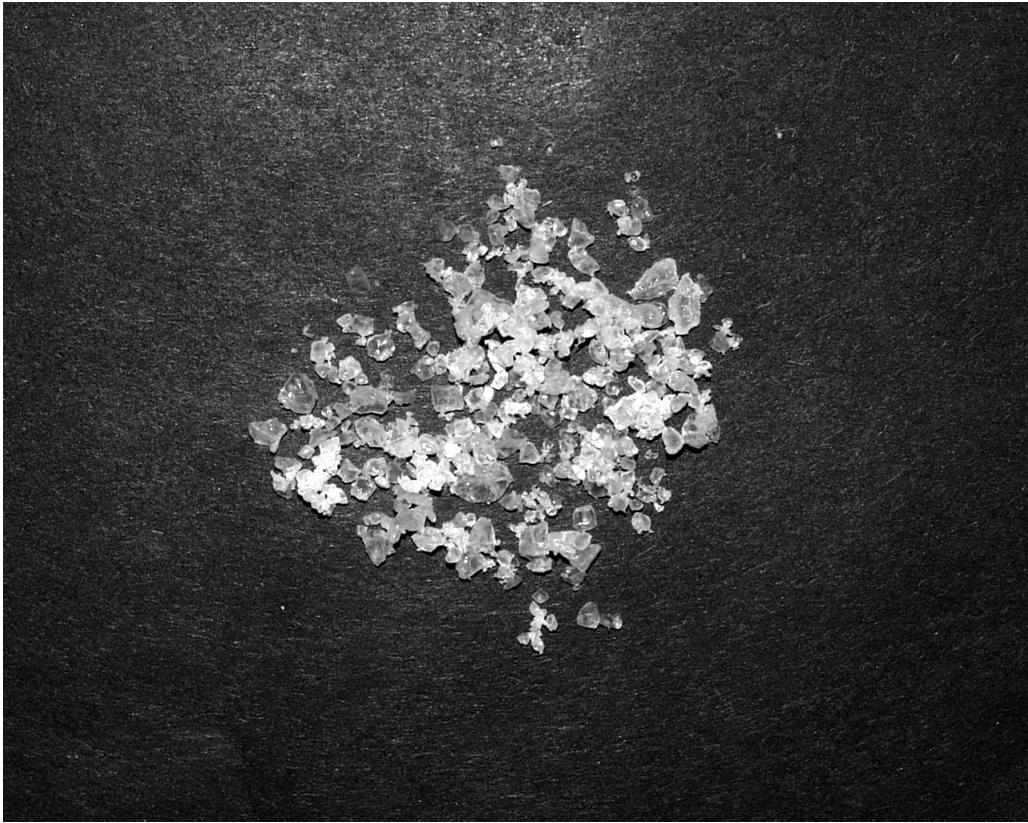
Tafel I



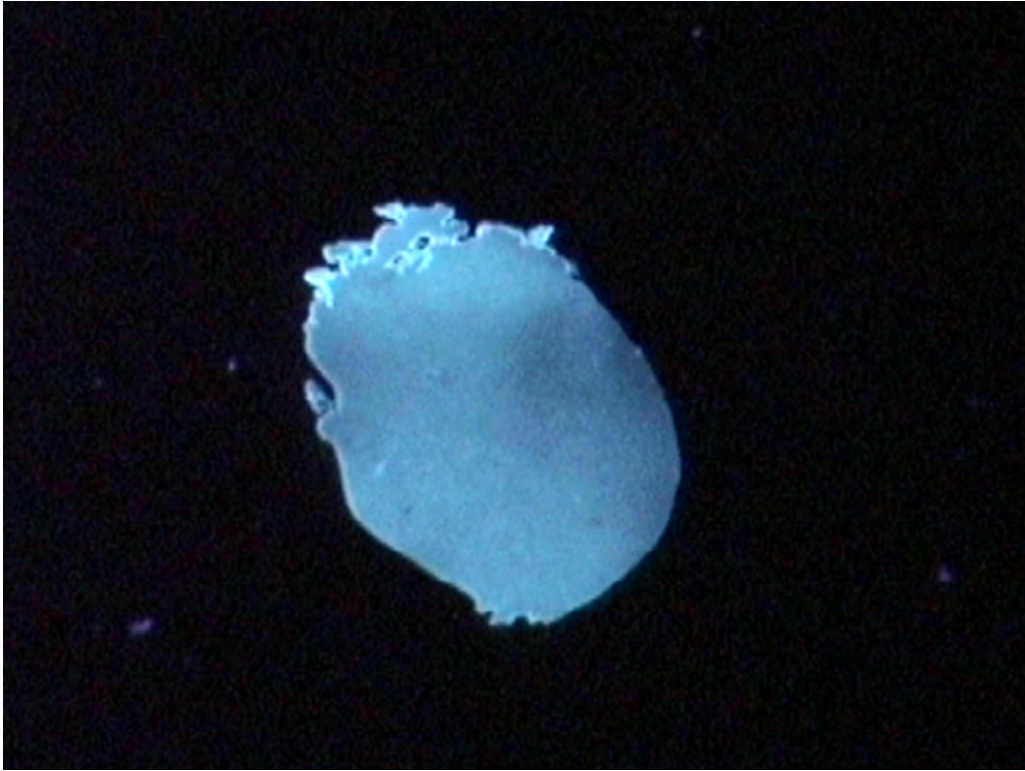
Tafel II



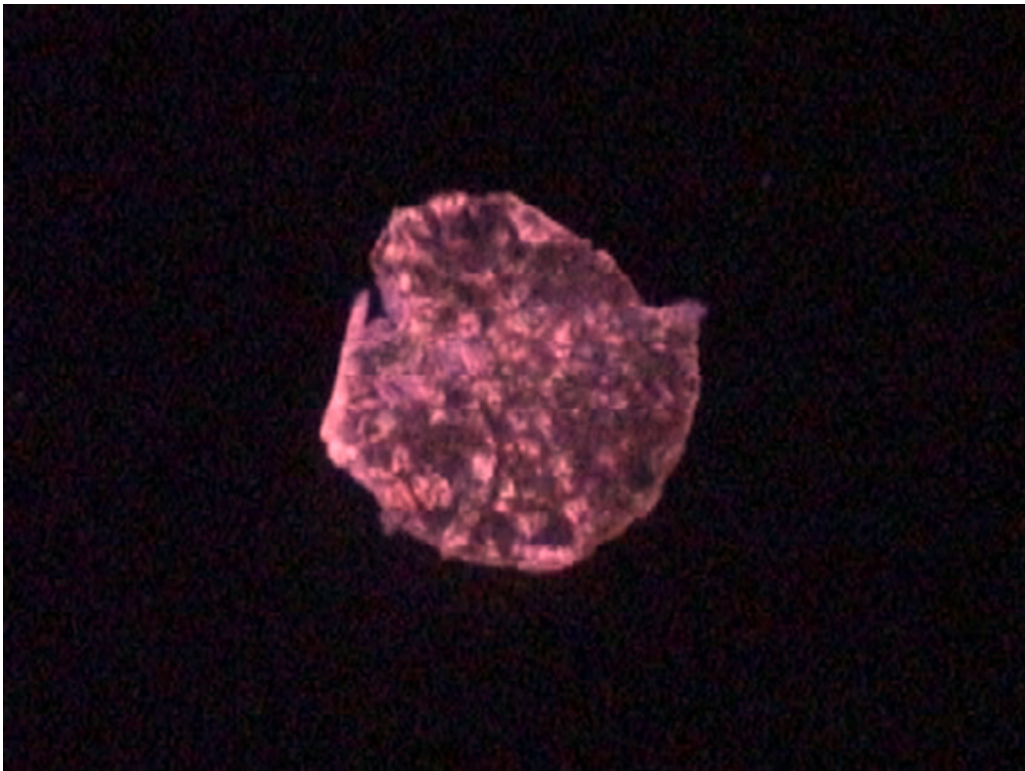
Tafel III



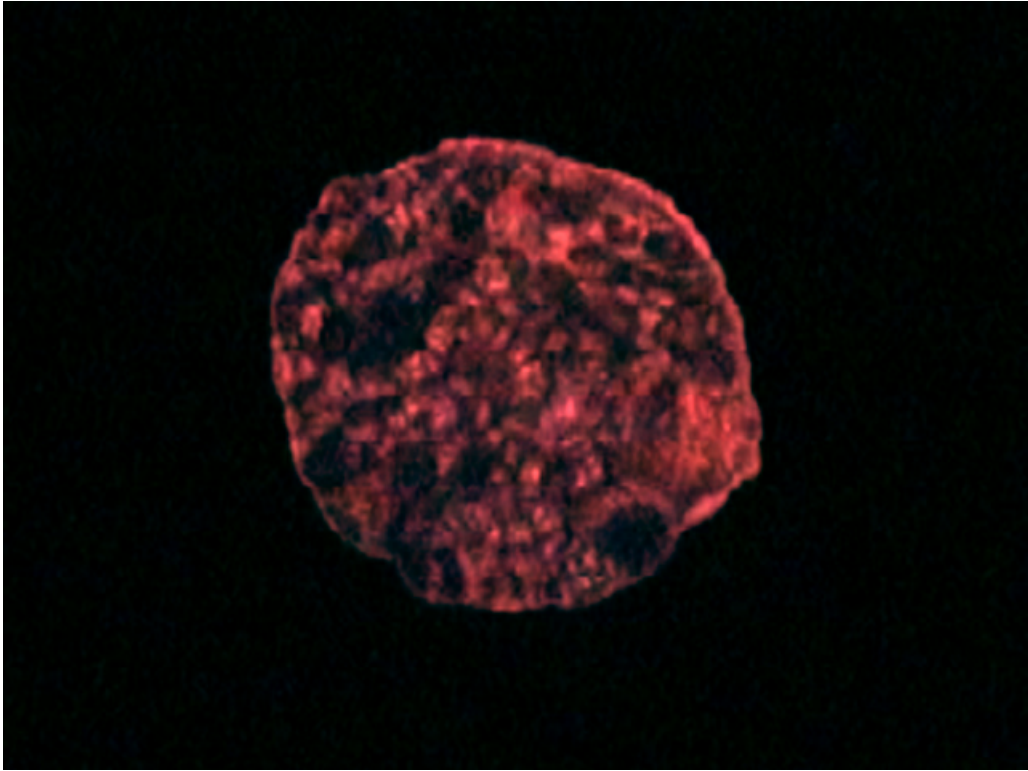
Tafel IV



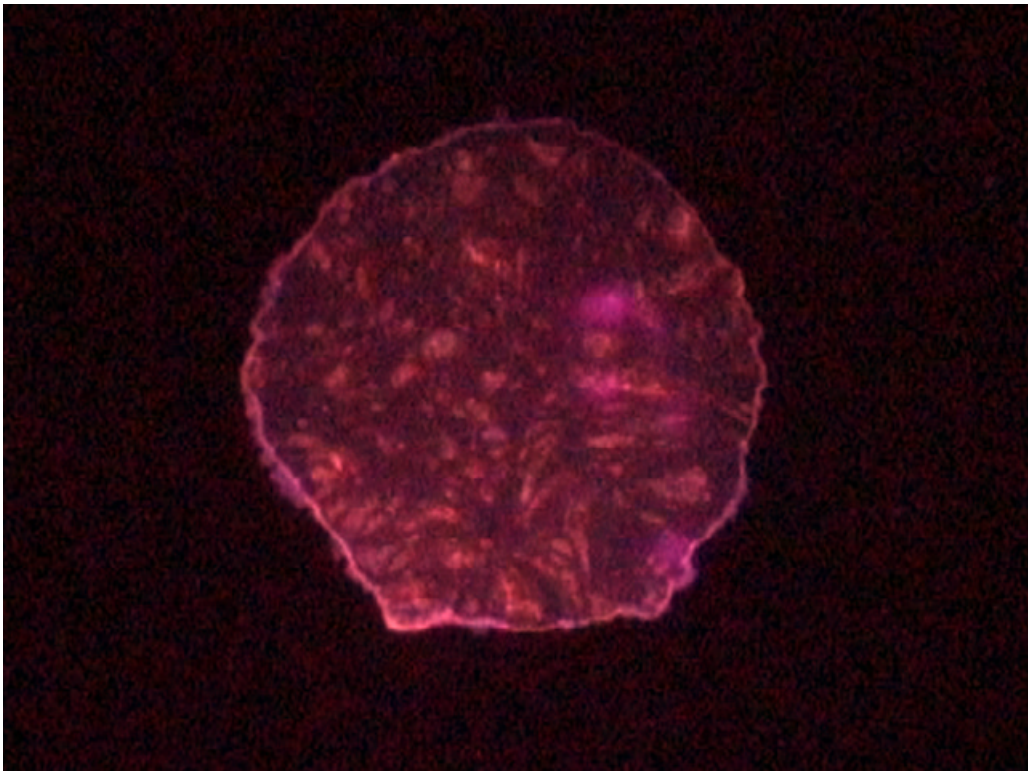
Tafel V



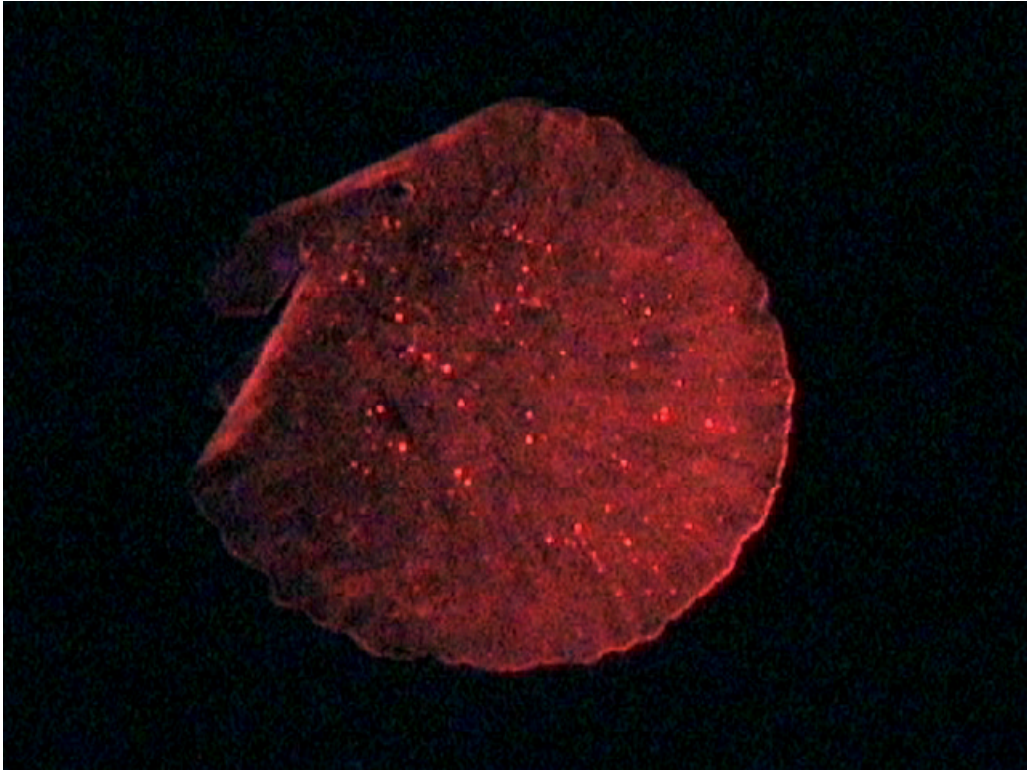
Tafel VI



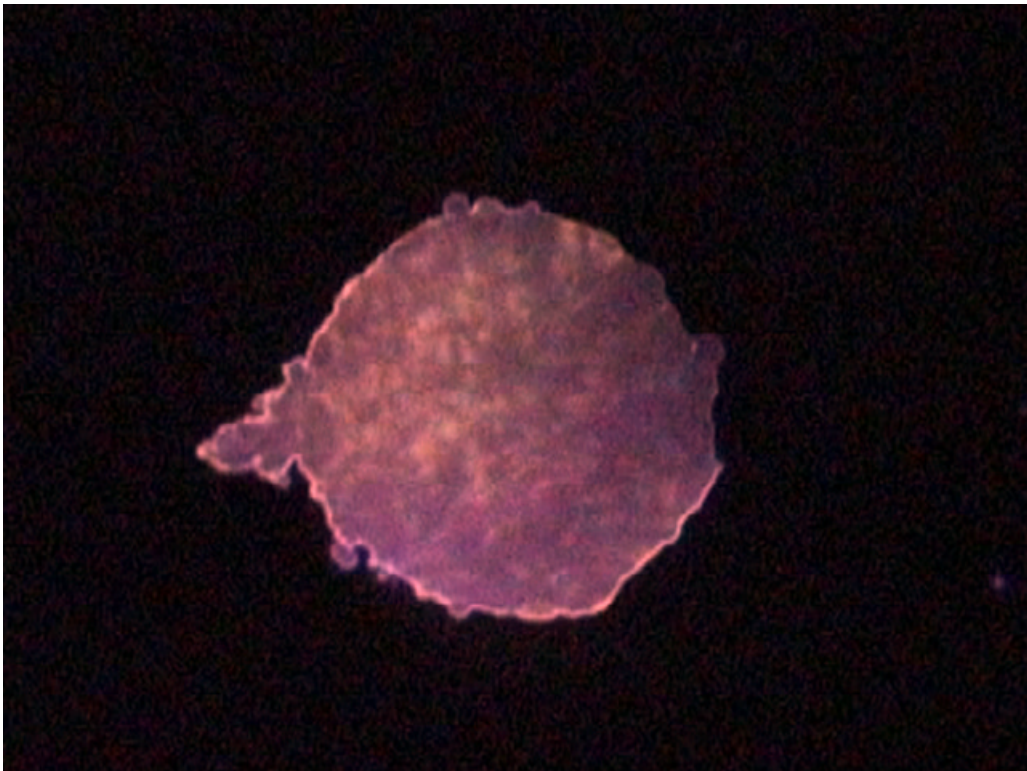
Tafel VII



Tafel IIX



Tafel IX



Tafel X

Anhang D

Wer kann was Dummes, wer was Kluges
denken,
Das nicht die Vorwelt schon gedacht?

GOETHE, Faust II

Publikationen und Patente

D.1 Publikationen

M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief *Macromol. Rapid Commun.* 20, 210-213 (1999).

M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius *Macromolecules* 33, 7713-7717 (2000).

M. Klapper, M. Koch, M. Stork, N. Nenov, K. Müllen *Reversibly Crosslinked Polystyrene as a Support for Metallocenes Part I: Covalently Bonded Metallocenes and Functionalized Supports* in 'Organometallic Catalysts for Synthesis and Polymerization 2000', Springer, Berlin, Heidelberg, New-York: 2001.

M. Koch, M. Klapper, K. Müllen *Reversibly Crosslinked Polystyrene as a Support for Metallocenes Part II: Non-covalent Bonding for the Immobilization* in 'Organometallic Catalysts for Synthesis and Polymerization 2000', Springer, Berlin, Heidelberg, New-York: 2001.

N. Nenov, M. Koch, A. Falcou, M. Klapper, K. Müllen *Pol. Bull.* angenommen.

M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen *Macromol. Rapid Commun.* eingereicht.

D.2 Patente

M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief, M.O. Christen *Patent* WO 99-60035.

M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius *Patent* DE 19927766.

M. Koch, M. Klapper, N. Nenov, A. Falcou, K. Margit-Puri, K. Müllen *Patent* eingereicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Thiele, J. *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 666–673.
- [2] Thiele, J.; Balhorn, H. *Ann. d. Ch.* **1906**, *348*, 1–15.
- [3] Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [4] Herrmann, A. *Rylenfarbstoffe in nanoskopischen Systemen - Synthese, Charakterisierung und Anwendung*, Thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2000.
- [5] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [6] Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27–52.
- [7] Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347–1376.
- [8] Wild, F. R. P. W.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.
- [9] Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- [10] Cossee, P. *Tetrahedron Lett.* **1960**, *12*, 12–16, 17–21.
- [11] Jenny, C.; Maddox, P. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1998**, *3*, 94–103.
- [12] Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377–1390.
- [13] Welch, M. B.; Alt, H. G.; Pfeifer, B.; Palackal, S. J.; Glass, G. L.; Pettijohn, T. M.; Hawley, G. R.; Fahey, D. R. *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 147151.
- [14] Arai, T.; Ban, H.; Uozumi, T.; Soga, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 229.

- [15] Hong, S. C.; Ban, H. T.; Kishi, N.; Jin, J.; Uozumi, T.; Soga, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1393–1397.
- [16] Kitagawa, T.; Uozumi, T.; Soga, K.; Takata, T. *Polymer* **1997**, *38*, 615–620.
- [17] Stork, M.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Gregorius, H.; Rief, U. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 210–213.
- [18] Roscoe, S. B.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F.; Dias, A. J. *Science* **1998**, *280*, 270–273.
- [19] Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907–3945.
- [20] Yano, A.; Hasegawa, S.; Kaneko, T.; Sone, M.; Sato, M.; Akimoto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542–1553.
- [21] Suhm, J.; Heinemann, J.; Wörner, C.; Müller, P.; Stricker, F.; Kressler, J.; Okuda, J.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **1998**, *129*, 1–28.
- [22] Heinemann, J.; Reichert, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 423–430.
- [23] “High Performance Polyethylen”, *Kunststoffe* 87, 1997.
- [24] Abbenhuis, H. C. L. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1125–1127.
- [25] Yano, A.; Yamada, S.; Akimoto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1356–1362.
- [26] Tritto, I.; Méalares, C.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P. *Makromol. Chem.* **1997**, *198*, 3963–3977.
- [27] Tritto, I.; Donetti, R.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1247–1252.
- [28] Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845–3854.
- [29] Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 558–567.
- [30] Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780–782.
- [31] Chen, Y.-X.; Fu, P.-F.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5958–5963.

- [32] Bochmann, M.; Wilson, L. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610–1611.
- [33] Bochmann, M.; Wilson, L. M.; Hursthouse, M. B.; Short, R. L. *Organometallics* **1987**, *6*, 2556–2563.
- [34] Horton, A. D.; de With, J.; van der Linden, A. J.; van de Weg, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2672–2674.
- [35] Horton, A. D.; de With, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5424–5436.
- [36] He, M.-Y.; Xiong, G.; Toscano, P. J.; Borwell, R. L. J.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 641–652.
- [37] Toscano, P. J.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 653–659.
- [38] Andresen, A.; Cordes, H.-G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689–690.
- [39] Long, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5312–5315.
- [40] Long, W. P.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953–1957.
- [41] Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, *169*, 163–176.
- [42] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Hoker, H., Eds.; *Alumoxanes, Macromolecular Symposia 97*, ; Huthig & Wepf, 1995.
- [43] Reddy, S. S.; Sivaram, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309–367.
- [44] Bliemeister, J.; Hagendorf, W.; Harder, A.; Heitmann, B.; Schimmel, I.; Schmedt, E.; Schnuchel, W.; Sinn, H.; Tikwe, L.; von Thienen, N.; Urlass, K.; Winter, H.; Zarncke, O. The Role of MAO-Activators. In *Ziegler Catalysts*; Fink, G.; Mühlaupt, R.; Brintzinger, H. H., Eds.; Springer: Heidelberg, 1995.
- [45] Kaminsky, W.; Strubel, C. *J. Mol. Catal.* **1998**, *128*, 191–200.
- [46] Cam, D.; Giannini, U. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049–1055.
- [47] Wild, F.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- [48] Arlmann, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99–104.
- [49] Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–88.
- [50] Ewen, J. A.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544–6545.

- [51] Ewen, J. A.; Zambelli, A.; Longo, P.; Sullivan, J. M. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 71–73.
- [52] Longo, P.; Proto, A.; Grassi, A.; Ammendola, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4624–4625.
- [53] Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784–1790.
- [54] Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*,.
- [55] Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253–295.
- [56] Guerra, G.; Cavallo, L.; Moscardi, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4834–4845.
- [57] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, *267*, 217–219.
- [58] Lin, S.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8283–8290.
- [59] Petoff, J. L. M.; Myers, C. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7984–7989.
- [60] Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2120–2130.
- [61] Laine, T. V.; Lappalainen, K.; Liimatta, J.; Aitola, E.; Löfgren, B.; Leskelä, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 487–491.
- [62] Ittel, S. D.; Johnson, L. K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203.
- [63] Juvaste, H.; Pakkanen, T. T.; Iiskola, E. I. *Organometallics* **2000**, *19*, 1729–1733.
- [64] Walter, P.; Trinkle, S.; Suhm, J.; Mäder, D.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 604–612.
- [65] Sinnema, P.-J.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 562–566.
- [66] Yermakov, *Plast. Massy.* **1970**, *9*, 7.
- [67] Woo, S. I.; Ko, Y. S.; Han, T. K. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 489–494.
- [68] Woo, S. I.; Ko, Y. S.; Han, T. K.; Park, J. W.; Huh, W. S. Olefin polymerization catalyzed over zeolite-supported metallocene catalysts. In *Metallocenes '96*; : , 1996.

- [69] Tait, P. J. P.; Monteiro, M. G. K.; Yang, M.; Richardson, J. L. . In *Proceedings of MetCon 1996*; : , 1996.
- [70] Soga, K.; Kim, H. J.; Shiono, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3347–3360.
- [71] Soga, K. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 249–258.
- [72] Soga, K. *Macromol. Symp.* **1996**, *101*, 281–288.
- [73] Fregonese, D.; de Noto, V.; Peloso, A.; Bresadola, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2122–2126.
- [74] Bonini, F.; Fraaije, V.; Fink, G. *J. Polym. Sci. A* **1995**, *33*, 2393–2402.
- [75] Steinmetz, B.; Tesche, B.; Przybyla, C.; Zechlin, J.; Fink, G. *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 392–399.
- [76] Soga, K.; Arai, T.; Uozumi, T. *Polymer* **1997**, *38*, 4993–4995.
- [77] Kaminsky, W.; Strübel, C.; Lechert, H.; Genske, D.; Woo, S. I. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 909–912.
- [78] Koch, M. “Reversible Vernetzung funktionalisierter Polystyrole und Trägerung von Metallocenen zur Olefinpolymerisation”, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 1998.
- [79] Sugano, T. *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 276900.
- [80] Morikawa, M.; Sano, A.; Shimizu, H. *Chem. Abstr.* **1995**, *124*, 30648.
- [81] Herrmann, H.-F.; Bachmann, B.; Hierholzer, B.; Spaleck, W. *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 192572.
- [82] Kumamoto, S.; Shirashi, H.; Imai, A. *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 277940.
- [83] Köppl, A.; Alt, H. G.; Schmidt, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 351.
- [84] Jung, M.; Alt, H. G.; Welch, M. B. *Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 205241.
- [85] Diefenbach, S. P. *Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 19437.
- [86] Stork, M. *Trägerfixierte Metallocene für die heterogene Olefinpolymerisation*, Thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 1998.
- [87] Koch, M.; Stork, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Gregorius, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713–7717.

- [88] Jüngling, S.; Koltzenburg, S.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci. A* **1997**, *35*, 1–8.
- [89] Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- [90] Hayashi, T.; Inoue, Y.; Chûjô, R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2675–2684.
- [91] Kato, M. *J. Polym. Sci. A* **1969**, *7*, 2175–2184.
- [92] Iwabuchi, S.; Nakahira, T.; Inohana, A.; Uchida, H.; Kojima, K. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1983**, *21*, 1877–1884.
- [93] Yang, Z.; Pelton, R. *Macromol. Rapid Commun* **1998**, *19*, 241–246.
- [94] Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 968–969.
- [95] Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3761–3763.
- [96] Hong, S. C.; Teranishi, T.; Soga, K. *Polymer* **1998**, *39*, 7153–7157.
- [97] Nemnich, T. “Kombinatorisches Testverfahren von Silica-getragerten Metallocenkatalysatoren zur heterogenen Polymerisation von Olefinen”, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2000.
- [98] Naga, N.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1466–1472.
- [99] Byun, D.-J.; Shin, D.-K.; Kim, S. Y. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 419–422.
- [100] Kim, J. D.; Soares, J. B. P. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 347–350.
- [101] Kim, I.; Zhou, J.-M.; Won, M.-S. *J. Polym. Sci. A* **1999**, *37*, 737–750.
- [102] Przybyła, C.; Tesche, B.; Fink, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 328–332.
- [103] Quijada, R.; Navárez, A.; Rojas, R.; Rabgliati, F. M.; Galland, G. B.; Mauler, R. S.; Benavente, R.; Pérez, E.; Pereña, J. M.; Bello, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1306–1310.
- [104] Randall, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, *C29*, 201.
- [105] Nenov, N.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K. *Polymer Bull.* **2001**, eingereicht,.
- [106] Lin, S.-Y.; Capek, I.; Hsu, T.-J.; Chern, C.-S. *J. Polym. Sci. A* **1999**, *37*, 4422–4431.

- [107] Pellecchia, C.; Proto, A.; Longo, P.; Zambelli, A. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 277–281.
- [108] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [109] Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci. A* **1994**, *32*, 2387–2393.
- [110] Beck, S.; Brintzinger, H. H.; Suhm, J.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 235–239.
- [111] Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3239–3240.
- [112] Yano, A.; Kaneko, T.; Sato, M.; Akimoto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2127–2135.
- [113] Ishihara, K.; Hanaki, N.; Funahashi, M.; Miyata, M.; Yamamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1721–1730.
- [114] Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218–225.
- [115] Butler, J. H.; Joy, D. C.; Bradley, G. F.; Krause, S. J. *Polymer* **1995**, *36*, 1781–1790.
- [116] Vezie, D. L.; Thomas, E. L.; Adams, W. W. *Polymer* **1995**, *39*, 1761–1779.

