

**Untersuchungen zu Synthese, Charakterisierung und  
Modifizierungsmöglichkeiten von Copolymeren des Propylens  
mit nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Diolefinen**

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplom-Chemiker Steffen Bornemann  
geb. am 09.02.1971 in Brehna

Gutachter:

1. Prof. Dr. M. Arnold
2. Prof. Dr. B. Voit

Halle (Saale), den 4. April 2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000008258**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008258>]

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1997 bis Oktober 2001 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Ich danke meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. M. Arnold, für die Möglichkeit, auf diesem interessanten Arbeitsgebiet Forschungen zu betreiben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arnold für die allzeitige, großzügige Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Frau Dipl.-Chem. J. Knorr sowie den Herren Dr. F. Köller, Dr. S. Poser und Dr. T. Menke gilt mein Dank für die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Den Herren Dr. T. Schimmel, Dipl.-Chem. T. Heinze, Dipl.-Chem. A. Meinecke, Dipl.-Chem. M. Schiewek und Dipl.-Chem. M. Häußler danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit auf experimentellem Gebiet.

Herrn Dr. E. Brauer möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Diskussion zur Interpretation der Ergebnisse der Hochtemperatur-GPC danken.

Herrn Prof. B. Iván danke ich für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der carbokationischen Polymerisation.

Dem Team um Herrn Dr. D. Ströhl möchte ich für die NMR-Aufnahmen sowie den zahlreichen Hinweisen zu ihrer Interpretation danken.

Frau G. Kohlmann möchte ich für die Durchführung von DSC- und GPC-Messungen danken.

Herrn Dr. T. Lüpke, Frau Busch sowie Frau Altmann danke ich für die Durchführung zahlreicher DSC-Messungen.

Frau Dr. Z. Funke danke ich für die Unterstützung bei den Kontaktwinkelmessungen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Technische Polymerchemie“ möchte ich für die außerordentlich gute Zusammenarbeit und das stets angenehme Arbeitsklima danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Innovationskolleg „Neue Polymermaterialien“) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gilt mein Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Vielen Dank meiner Frau Yvonne für die tatkräftige Unterstützung und die Geduld.

## Publikationen

- M. Arnold, S. Bornemann, T. Schimmel, T. Heinze  
"Modified poly(propylen)es by copolymerization with nonconjugated dienes and additional chemical reactions"  
*Macromolecular Symposia* 2002, **181 (1)**, 5-16
- G. Dlubek, D. Bamford, A.Rodriguez-Gonzalez, S. Bornemann, J. Stejny, B. Schade, M.A. Alam, M. Arnold  
"Free Volume, glass transition, and degree of branching in metallocene-based propene/ $\alpha$ -olefin copolymers: Positron lifetime, density, and differential scanning calorimetry studies"  
*Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2002, **40 (5)**, 434-53
- K. Busse, J. Kressler, H. Kausche, M. Arnold, J. Knorr, S. Bornemann  
„Morphology of poly(1-olefin)s from poly(1-octene) to poly(1-eicosene)“  
*Macromolecular Materials and Engineering* 2001, **286**, 350-4
- M. Arnold, B. Schade, O. Henschke, S. Bornemann  
„Eigenschaftsmodifizierung von Poly(propylen) durch Copolymerisation mit höheren 1-Olefinen“  
*Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 2001, **54 (6)**, 300-7
- M. Arnold, S. Bornemann, J. Knorr, T. Schimmel  
"Metallocene catalyzed copolymerization of propene with mono- and diolefins", in:  
R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.),  
"Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium"  
Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2001; p. 353-64
- G. Dlubek, D. Bamford, A.Rodriguez-Gonzalez, K. Petters, C. Hübner, S. Bornemann, T. Lüpke, O. Henschke, J. Stejny, M.A. Alam, M. Arnold  
"Local free volume and glass transition in propylene/ $\alpha$ -olefin copolymers with a defined length and number of branches"  
*Materials Science Forum (Proceedings of the 12. Int. Conf. on Positron Annihilation)* 2001, 303-5
- M. Arnold, S. Bornemann, J. Knorr, F. Köller, T. Schimmel  
"Metallocene Catalysis as key for modified olefin homo- and copolymers"  
*Polymer Preprints* 2000, **41(1)**, 50-1
- J. Knorr, S. Bornemann, T. Schimmel, M. Arnold  
"Propene/ $\alpha$ -olefin and  $\alpha,\omega$ -diene copolymers: comparison of structure and properties"  
*Polymer Preprints* 2000, **41(1)**, 468-9
- M. Arnold, J. Knorr, F. Köller, S. Bornemann  
"Modified Polypropenes via Metallocene Catalysis"  
*Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 1999, **A36(11)**, 1655-81
- M. Arnold, S. Bornemann, F. Köller, T.J. Menke, J. Kressler  
"Synthesis and characterization of branched polypropenes obtained by metallocene catalysis"  
*Macromolecular Chemistry and Physics* 1998, **199**, 2647-53

## Ausgewählte Präsentationen

S. Bornemann, J. Knorr, M. Arnold

"Durch Metallocenkatalyse zu modifizierten Polyolefinen"

Mikrosymposium "Katalyse & Polymere"

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 17. Oktober 2001, Halle, Germany

M. Arnold, S. Bornemann, T. Schimmel, T. Heinze

"Modified poly(propylen)es by copolymerization with nonconjugated dienes and additional chemical reactions"

Österreichische Polymertage, September 2001, Leoben, Austria

S. Bornemann, T. Schimmel, T. Heinze, M. Arnold

"Polypropenes with cyclic structure segments"

Polymerwerkstoffe 2000, September 2000, Halle, Germany

G. Dlubek, D. Bamford, A. Rodriguez-Gonzalez, S. Bornemann, T. Lüpke, K. Petters,

O. Henschke, C. Hübner, J. Stejny, M. A. Alam, M. Arnold

"Local Free Volume in Relation to Glass Transition and Degree of Branching of Polyethylene and Metallocene-based Propylene/1-Olefin Copolymers: A Positron Lifetime Study"

Polymerwerkstoffe 2000, September 2000, Halle/Saale, Germany

M. Arnold, S. Bornemann, J. Knorr, F. Köller, T. Schimmel

"Metallocene catalysis as key for modified olefin homo- and copolymers"

219<sup>th</sup> National Meeting of the ACS, März 2000, San Francisco, California

S. Bornemann, M. Arnold

"Propylen/ $\alpha,\omega$ -Dien-Copolymere als Vorstufen für Neue Polymermaterialien"

Seminar des DFG-Innovationskolleg „Neue Polymermaterialien durch gezielte Modifizierung der Grenzschichtstrukturen/Grenzschichteigenschaften in heterogenen Systemen“, November 1999, Merseburg, Germany

S. Bornemann, F. Köller, M. Arnold

"Poly(propylen)-Blends mit speziellen Phasenvermittlern"

9. Problemseminar: Polymermischungen „Moderne Methoden zur Charakterisierung von Polymerblends“, März 1999, Merseburg, Germany

M. Arnold, J. Knorr, F. Köller, S. Bornemann

"Modified Polypropenes via Metallocene Catalysis"

17. Hermann-Mark-Symposium, November 1998, Vienna, Austria

S. Bornemann, M. Arnold

"Neuartige, stark verzweigte Poly(propylen)materialien via Metallocenkatalyse"

Seminar des DFG-Innovationskolleg „Neue Polymermaterialien durch gezielte Modifizierung der Grenzschichtstrukturen/Grenzschichteigenschaften in heterogenen Systemen“, Oktober 1998, Wittenberg, Germany

F. Köller, S. Bornemann, M. Arnold

"Poly(propylen)-Copolymere mit unterschiedlich strukturierten 1-Olefinen"

Polymerwerkstoffe '98, September 1998, Merseburg, Germany

## Ausgewählte Poster

G. Dlubek, S. Bornemann, K. Petters, T. Lüpke, D. Bamford, J. Stejny, C. Hübner, O. Henschke, M.A. Alam, M. Arnold

„Local free volume and glass transition in propylene/ $\alpha$ -olefin copolymers with a defined length and number of branches“

Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2001, Abt. Physikalische Chemie/ Polymere, März 2001, Berlin, Germany

S. Bornemann, T. Heinze, T. Schimmel, M. Arnold

„Propylen/Diolefin-Copolymere als Ausgangsprodukte für funktionelle Polyolefine“

Makromolekulares Kolloquium, Februar 2001, Freiburg i. Br., Germany

M. Arnold, S. Bornemann, J. Knorr, and T. Schimmel

„Metallocene catalyzed copolymerization of propene with mono- and diolefins“

OCOP 2000, Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization, Juni 2000, Oslo, Norway

J. Knorr, S. Bornemann, T. Schimmel, M. Arnold

„Propene/ $\alpha$ -olefin and  $\alpha,\omega$ -diene copolymers: Comparison of structure and properties“

219<sup>th</sup> National Meeting of the ACS, März 2000, San Francisco, California

S. Bornemann, T. Schimmel, A. Meinecke, M. Schiewek, M. Arnold

„Untersuchungen zur Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Propen mit nicht-konjugierten Dienen“

GDCh-Vortragstagung „Maßgeschneiderte Polymere“ mit Posterschau

März 2000, Merseburg, Germany

M. Arnold, J. Knorr, S. Bornemann, T. Schimmel

„Modifizierte Poly(propylen)e durch Metallocenkatalyse“

GDCh-Vortragstagung „Maßgeschneiderte Polymere“ mit Posterschau

März 2000, Merseburg, Germany

J. Knorr, S. Bornemann, M. Arnold, J. Amir, H. Kausche, J. Kressler

„Synthese und Kristallisationsverhalten langkettiger Poly(1-olefine)“

GDCh-Vortragstagung „Maßgeschneiderte Polymere“ mit Posterschau

März 2000, Merseburg, Germany

S. Bornemann, M. Arnold

„The influence of differently branched side chains on the properties of propene copolymers“

Workshop and Conference on Modern Polyolefins, November 1998, Merseburg, Germany

T.J. Menke, H. Kausche, E. Börner, J. Kreßler, S. Bornemann, M. Arnold

„The ratio of the alpha to the beta-phase in isothermally crystallized propene/1-olefin copolymers“

Workshop and Conference on Modern Polyolefins, November 1998, Merseburg, Germany

F. Köller, S. Bornemann, M. Arnold

„Poly(propylen)-Copolymere mit unterschiedlich strukturierten 1-Olefinen“

Polymerwerkstoffe '98, September 1998, Merseburg, Germany

F. Köller, S. Bornemann, M. Arnold

„Metallocene catalyzed synthesis of poly(propylen)e graft copolymers with well-defined side branches“

PAT'97, 4<sup>th</sup> International Symp. on Polymers for Adv. Technologies

August / September 1997, Leipzig, Germany

## Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen

AFM	Atomic force microscopy
$B(C_6F_5)_3$	<i>tris</i> -(Pentafluorophenyl)boran
c.u.	Zyklisch insertierte Diolefineinheiten
$c_{Dien}$	Konzentration an Diolefin (mol/l)
$c_{Kat}$	Konzentration an Katalysator (mol/l)
CO	Kohlenmonoxid
$c_{Pr}$	Konzentration an Propylen (mol/l)
DEPT	Distorsionless enhancement by polarization transfer
DSC	Differential scanning calorimetry
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
EPS	Expandierbares Poly(styren)
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	High-density Poly(ethylen)
LDPE	Low-density Poly(ethylen)
LLDPE	Linear low-density Poly(ethylen)
MAO	Methylaluminoxan
m-CPBA	m-Chlorperbenzoesäure
MOD	7-Methyl-1,6-octadien
$M_n$	Zahlenmittlere Molmasse (kg/mol)
$M_w$	Gewichtsmittlere Molmasse (kg/mol)
$M_w/M_n$	Molmassenverteilung
n.c.u.	Nichtzyklisch insertierte Diolefineinheiten
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
PE	Poly(ethylen)
PET	Poly(ethylenterphthalat)
PIB	Poly(isobutylen)
PMCP	Poly(methylencyclopentan)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PP	Poly(propylen)
PS	Poly(styren)
PUR	Poly(urethan)
PVC	Poly(vinylchlorid)
$T_g$	Glasübergangstemperatur (°C)
$T_m$	Schmelzpunkt (°C)
$T_{Pol}$	Polymerisationstemperatur (°C)
$t_{Pol}$	Polymerisationszeit (h)
$X_c$	Kristallinitätsgrad (%)

CBT	Dimethylsilyl-(tert-butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)titaniumdichlorid
EBI	<i>rac</i> -Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumdichlorid
EBI-Hf	<i>rac</i> -Ethylenbis(1-indenyl)hafniumdichlorid
IpFluCp	Isopropyl(cyclopentadienyl)(1-fluorenyl)zirconiumdichlorid
MBI	<i>rac</i> -Dimethylsilylbis(2-methylbenzo(e)indenyl)zirconiumdichlorid
SBI	<i>rac</i> -Dimethylsilylbisindenyl-zirconiumdichlorid

## Inhaltsverzeichnis

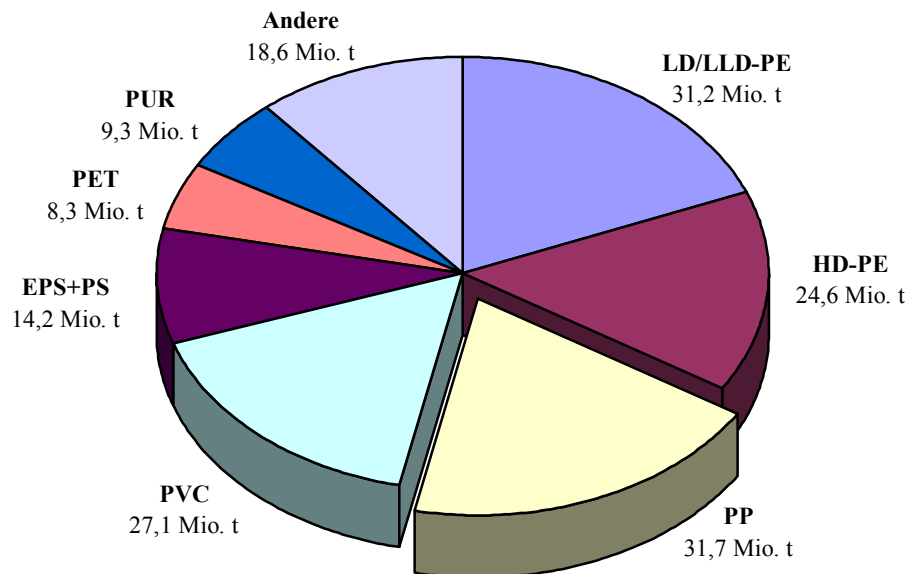
1. Einleitung und Zielstellung
2. Theoretischer Teil
  - 2.1. Poly(propylen) – eine Einführung
  - 2.2. Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen
    - 2.2.1. Ziegler-Natta-Katalysatoren
    - 2.2.2. Metallocenkatalysatoren
    - 2.2.3. „Post-Metallocene“ - Neue Katalysatoren für die Olefinpolymerisation
    - 2.2.4. Neuartige Polymerstrukturen durch moderne Katalysatoren
  - 2.3. Variationsvielfalt auf Propylen basierender Polymere
    - 2.3.1. Statistische Copolymere
    - 2.3.2. Funktionelle Polyolefine, Block- und Pfropfcopolymere
3. Ergebnisse und Diskussion
  - 3.1. Übergangsmetallkatalysierte Propylenpolymerisation
  - 3.2. Untersuchungen zur Homopolymerisation nichtkonjugierter Diolefine
    - 3.2.1. Homopolymerisation des 1,5-Hexadiens
    - 3.2.2. Homopolymerisation des 1,7-Octadiens
    - 3.2.3. Homopolymerisation des 1,9-Decadiens
    - 3.2.4. Vergleich des Polymerisationsverhaltens nichtkonjugierter, linearer Diolefine
    - 3.2.5. Produkteigenschaften der synthetisierten Poly(diolefin)e
  - 3.3. Synthese von Propylen/Diolefin-Copolymeren
    - 3.3.1. Copolymerisation von Propylen mit nichtkonjugierten, linearen Diolefinen unter Verwendung eines „Constrained Geometry“-Katalysators
    - 3.3.2. Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien unter Verwendung verschiedener isospezifischer Metallocenkatalysatoren
    - 3.3.3. Copolymerisation von Propylen mit 7-Methyl-1,6-octadien
  - 3.4. Modifizierungsmöglichkeiten ausgehend von Propylen/Diolefin-Copolymeren
    - 3.4.1. Epoxidierung
    - 3.4.2. Verzweigte Poly(propylen)e
    - 3.4.3. Pfropfcopolymere auf Basis von Propylen/Diolefin-Copolymeren



4. Experimenteller Teil
  - 4.1. Polymerisationsapparatur
    - 4.1.1. Beschreibung der durchgeführten Versuche
    - 4.1.2. Metallocenkatalysierte Homo- und Copolymerisation
    - 4.1.3. Epoxidierung von Propylen/Diolefin-Copolymeren
    - 4.1.4. Pfropfcopolymere ausgehend von Propylen/Diolefin-Copolymeren
  - 4.2. Verwendete Chemikalien
    - 4.2.1. Argon
    - 4.2.2. Lösungsmittel
    - 4.2.3. Monomere
    - 4.2.4. Katalysatoren
  - 4.3. Analytische Methoden
    - 4.3.1. Gelpermeationschromatographie
    - 4.3.2. Kernresonanzspektroskopie
    - 4.3.3. Thermische Analyse
    - 4.3.4. Kontaktwinkelmessungen
5. Zusammenfassung
6. Summary
7. Literaturverzeichnis

## 1. Einleitung und Zielstellung

Als *STAUDINGER* in den 30'er Jahren des vergangenen Jahrhunderts erstmals von „Makromolekülen“ sprach<sup>1</sup>, konnte niemand vorhersehen, welch gigantisches Marktpotential diese Jahre später erlangen würden. Im Jahre 2002 wurden weltweit über 160 Millionen Tonnen Kunststoffe verbraucht. Dabei decken die als „Standardkunststoffe“ bezeichneten Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(vinylchlorid) und Poly(styren) etwa 80% des gesamten Marktes ab<sup>2,3</sup>.



**Abb. 1.** Weltjahresverbrauch an Kunststoffen im Jahre 2002 (nach <sup>2</sup>).

Unter den Standardkunststoffen nimmt Poly(propylen) (PP) mit einem Weltjahresverbrauch von etwas mehr als 30 Millionen Tonnen einen herausragenden Platz ein. Obwohl schon im Jahre 1873 von *BERTHELOT*<sup>4</sup> über die Polymerisation des Propylens berichtete, wurde erst durch die grundlegenden Arbeiten von *ZIEGLER*<sup>5</sup> und *NATTA*<sup>6</sup> zur koordinativen Olefinpolymerisation mit Übergangsmetallkomplexen der wirtschaftliche Durchbruch dieses Kunststoffes eingeleitet<sup>7</sup>.

Günstiger Preis, geringe Materialdichte, breites Leistungsspektrum und hohe Dauergebrauchstemperatur<sup>8</sup> machen PP interessant für verschiedenste Anwendungen<sup>9</sup>, sei es als Spritzgussteil, Faser oder Film etwa für Verpackungsmaterial<sup>10</sup>, in der Automobil-<sup>11</sup> und Elektroindustrie<sup>12</sup>, der Medizin<sup>13</sup>, bei Textilien<sup>14</sup> oder im Haushalt<sup>15</sup>. Ein weiterer Aspekt für das ungebrochene Interesse an diesem Kunststoff ist dessen relativ problemlose Wiederverwertbarkeit<sup>16</sup>, wobei neben werkstofflichem und rohstofflichem Recycling auch energetische Verwertung in Frage kommt<sup>17</sup>.

Eine Ursache für die immense Wachstumssteigerung des PP liegt in der stetigen Entwicklung geeigneter Polymerisationskatalysatoren. In jüngerer Zeit spielen hierbei Metallocene eine herausragende Rolle. Obwohl seit den 50'er Jahren bekannt<sup>18</sup>, galten diese Systeme aufgrund ihrer schlechten Aktivität lange Zeit als uninteressant für Polymerisationen. Erst nach den Entdeckungen von *REICHERT*<sup>19</sup>, dass das für ein Katalysatorgift gehaltene Wasser die Polymerisation von Ethylen mit einem Metallocen beschleunigen kann, wurden weitergehende Untersuchungen an diesen Systemen unternommen. *BRESLOW* erkannte, daß dimere Aluminoxane aufgrund ihrer starken Lewis-Acidität aktive Cokatalysatoren darstellen<sup>20</sup>. Daraufhin entwickelten *SINN* und *KAMINSKY* mit dem Methylaluminoxan (MAO) einen hochaktiven Cokatalysator für die Olefinpolymerisation<sup>21</sup>, was als Geburtsstunde der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation angesehen wird. Die Verwendung *ansa*-verbrückter Metallocenkomplexe durch *BRINTZINGER*<sup>22</sup> und *EWEN*<sup>23</sup> erlaubte nun auch die Synthese stereospezifischer Polyolefine mit dieser Katalysatorklasse. Führt der Einsatz der *meso*- und *rac*-Form des Ethylenbis(1-indenyl)titan(IV)-dichlorid in der Propylenpolymerisation noch zu einem Gemisch aus isotaktischen und ataktischen Polymerketten, so waren durch das isomer reine *rac*-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirconium(IV)-dichlorid hochisotaktische Polymere zugänglich<sup>24</sup>.

In der Arbeitsgruppe „Technische Polymerchemie“ wurden in den letzten Jahren intensive Forschungen zur Synthese von Propylencopolymeren durchgeführt. Dabei lassen sich durch Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen Polymerketten mit verschiedensten Strukturelementen herstellen.

Thermische und mechanische Eigenschaften werden deutlich von Art und Gehalt des eingebauten  $\alpha$ -Olefins beeinflusst. Während ein zunehmender Gehalt an linearen Seitenketten in Propylencopolymeren zu einer Absenkung von Schmelzpunkt, Kristallinität und Glasübergangstemperatur führt, wird die Polymerkette bei Einbau cyclischer Monomereinheiten zunehmend steifer, was sich z.B. in einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur äußert.

Ungesättigte Kautschuke wie Naturkautschuke, Polybutadien, Styren-Butadien-Kautschuk oder auch Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) sind Beispiele für funktionelle Polymere. Im Gegensatz dazu erschwert der gesättigte Charakter des Poly(propylen)s seine chemische Modifizierung. Die Schaffung reaktiver Stellen entlang der Polymerkette ist somit die Voraussetzung zur funktionellen Ausrüstung, sei es zur Erhöhung der Polarität oder etwa zur Ausrüstung mit Antioxidantien.

### *Zielstellung*

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Copolymerisation des Propylens mit nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Diolefinen Polyolefine mit seitenständige Doppelbindungen zu synthetisieren.

Metallocene sind in der Lage, Comonomere statistisch in einer Polymerkette zu insertieren. Ausgehend von den Erkenntnissen der Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen<sup>25,26</sup> sollen Reaktionsbedingungen erarbeitet werden, unter denen auch Propylen/Diolefin-Copolymere mit definierter Zusammensetzung zugänglich sind. Wie in der Literatur beschrieben, konkurrieren die Cyclopolymerisation und der olefinische Einbau sowohl bei der Homo- als auch bei der Copolymerisation nichtkonjugierter, linearer  $\alpha,\omega$ -Diolefine. Dabei wird im Allgemeinen die Cyclopolymerisation als die dominierende Reaktion angesehen. Gelingt es aber nun, diese Form der Polymerisation einzuschränken, so wäre die Synthese der angestrebten Polymerstrukturen möglich.

Der Einfluss der Kettenlänge des verwendeten Diolefins auf Polymerisationsverhalten, Zyklisierungsselektivität und thermische Eigenschaften soll sowohl in der Homo- als auch in der Copolymerisation mit Propylen untersucht werden.

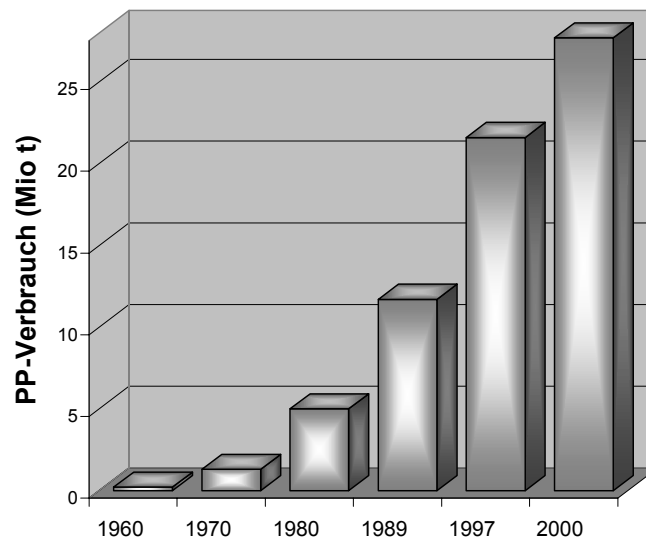
Eine weitere Zielstellung der Arbeit bestand in der Erarbeitung möglicher Modifizierungsreaktionen an den seitenständigen Doppelbindungen der zuvor synthetisierten Propylen/Diolefin-Copolymeren. Dazu sollten sowohl nachträgliche Reaktionen an den seitenständigen Doppelbindungen der Propylen/Diolefin-Copolymere als auch der Einsatz dieser Copolymere als Grundkomponenten für verzweigte Poly(propylen)e untersucht werden.

Untersuchungen zur Anwendungsmöglichkeit modifizierter Propylen/Diolefin-Copolymere als Grundkomponente von Pfcopolymeren waren ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1. Poly(propylen) – eine Einführung

„Mülheimer Mischkatalysatoren“<sup>27</sup> nannte *ZIEGLER* die von ihm entwickelten Katalysatorsysteme zur „Herstellung von hochmolekularen Polyäthylen“<sup>28</sup>, welche heute als Ziegler-Natta-Katalysatoren bezeichnet werden. Erst mit der Entwicklung dieser Katalysatorsysteme ergab sich die Möglichkeit, gezielt auch isotaktisches PP herzustellen, was als Ausgangspunkt für einen bemerkenswerten industriellen Höhenflug gilt<sup>29</sup>. Bereits im Jahre 1957, also nur 2 Jahre nach Veröffentlichung der grundlegenden Forschungsarbeiten von *ZIEGLER* und *NATTA*, startete die industrielle Produktion<sup>30</sup>. Bis in das Jahr 2000 hinein lagen dabei die jährlichen Produktionssteigerungsraten bei 5-10%. Von großer Bedeutung war die stetige Verfügbarkeit von Propylen in großen Mengen<sup>31</sup> und zu günstigen Preisen<sup>32</sup>.



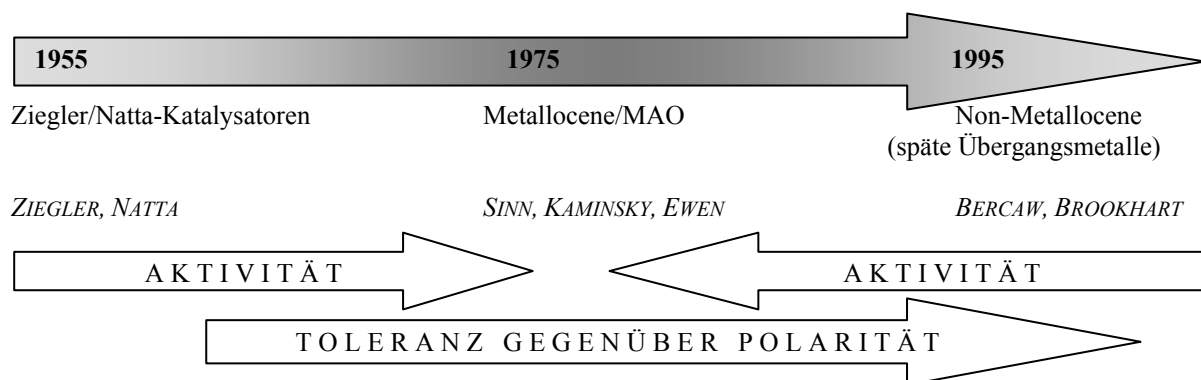
**Abb. 2.** Entwicklung des Weltjahresverbrauches an Poly(propylen) (nach <sup>2,33</sup>).

Immense Investitionen führten zur Installation immer neuer, größerer Anlagen<sup>34</sup>. Erste Warnungen, wonach die Inbetriebnahme dieser Neuanlagen die Nachfragesteigerung deutlich überschreiten würde, wurden bereits im Jahre 1998 laut<sup>35</sup>. Bis zum Jahre 2000 nahm der Druck auf die Produzenten soweit zu, daß es zur Marktberreinigung durch Globalisierung<sup>36</sup>, damit verbundenem Preiskampf und in der Folge auch zur vorübergehenden Stilllegung erster Anlagen kam<sup>37</sup>.

Die gegenwärtige Stagnation des PP-Verbrauches auf überaus hohem Niveau zeigt, daß es von herausragender Bedeutung ist, innovative Produktentwicklung insbesondere auf dem Gebiet der Massenkunststoffe zu betreiben. Die Nachfrage nach Poly(propylen)materialien

mit definiert einstellbaren Eigenschaften, z.B. Propylencopolymeren, ist weiterhin ungebrochen<sup>38</sup>.

Wie bereits in Kapitel 1 kurz angerissen, liegt dem Verbrauchswachstum an PP eine kontinuierliche Entwicklung geeigneter Polymerisationskatalysatoren zugrunde. Auf diese soll im Folgenden – unter besonderer Berücksichtigung der Metallocene – eingegangen werden. In Abbildung 3 sind herausragende Entwicklungen auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation dargestellt, welche im nachfolgenden Kapitel ausführlich beschrieben werden.



**Abb. 3.** Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation<sup>39</sup>.

## 2.2. Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen

### 2.2.1. Ziegler-Natta-Katalysatoren

Propylen lässt sich auf verschiedene Art polymerisieren<sup>40</sup>. Die ersten Versuche zur Polymerisation dieses Monomeren reichen bis ins 19. Jahrhundert zurück<sup>4,41</sup>. Amorphe Substanzen von öliger oder wachsartiger Konsistenz waren die resultierenden Produkte bei diesen ersten, nach kationischem Mechanismus ablaufenden Polymerisationen. Auch waren die Molmassen der Polymere nur niedrig<sup>42</sup>. Erste Hinweise auf die Ausbildung kristalliner Polymere wurden erst viel später erhalten<sup>43</sup>. Während die dabei von Standard Oil eingesetzten Molybdänoxidkatalysatoren keine praktische Bedeutung für die Olefinpolymerisation mehr haben, besitzen Chromkatalysatoren (Phillips-Katalysatoren) auch heute industrielles und akademisches Interesse, besonders bei der Ethylenpolymerisation<sup>44</sup>.

Die gegenwärtig wichtigsten Katalysatoren für die Propylenpolymerisation setzen sich aus Verbindungen von Übergangsmetallen der IV. Nebengruppe des Periodensystems zusammen. Während Titan hierbei sowohl als Zentralatom in Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch in

verschiedenen Metallocenen in Erscheinung tritt, sind Zirconium und Hafnium nur für letztere interessant.

Die Polymerisation mit auf Titan(III)- oder -(IV)-chlorid basierenden Ziegler-Natta-Katalysatoren ist der Polyinsertion zuzuordnen. Häufig wird auch der Begriff „komplexkoordinative Polymerisation“ verwendet, da der eigentlichen Insertion (dem Wachstumsschritt) eine Koordinierung des Monomeren am Katalysatorkomplex vorausgeht<sup>45</sup>. Eine Besonderheit ist dabei, daß die Katalysatorkomplexe an jedem Elementarschritt der Polymerisation teilnehmen und diesen beeinflussen können<sup>46</sup>, was die Voraussetzung für eine stereospezifische Polymerisation darstellt.

Die Kristallisation des PP wird durch die Konfiguration des Makromoleküls bestimmt. Durch die stereospezifische Beeinflussung der Polymerisation durch den Katalysatorkomplex kann die planare Substituentenanordnung im Propylen ( $sp^2$ -Kohlenstoffatom) in eine tetragonale Anordnung im Polymer ( $sp^3$ -Kohlenstoffatom) überführt werden<sup>47</sup>. *NATTA* prägte für die Konformationen des PP die Begriffe ataktisch, isotaktisch und syndiotaktisch (Abb. 8). Aus industrieller Sicht besitzt aber nur das isotaktische PP herausragende Bedeutung.

Seit ihrer Einführung haben die Ziegler-Natta-Katalysatoren eine rasante Entwicklung erfahren. Bei den heutzutage eingesetzten, hochaktiven Komplexen spricht man inzwischen von der 4. Generation dieser Systeme<sup>48</sup>.

Bei der 1. *Katalysatorgeneration* (eingeführt 1957) verwendete man  $\beta$ -Titan(III)-chlorid in Verbindung mit  $AlEt_2Cl$ . Das damit erhaltene, pulverförmige PP besteht zu 90% aus isotaktischen Bestandteilen. Durch die geringe Polymerisationsaktivität von etwa  $4 \text{ kg}_{PP}/\text{g}_{Ti}$  war eine Abtrennung der ataktischen Anteile und der Katalysatorreste unumgänglich<sup>49</sup>.

Katalysatoren der 2. *Generation* zeichneten sich durch eine erhöhte Polymerisationsaktivität und geringere Anteile an ataktischem PP aus. Erreicht wurde dies durch den Zusatz externer Donatoren (Ether, Amine oder Ester), welche vermutlich eine Zerstörung von Kristallaggregaten bewirken, resultierend in einer größeren Katalysatoroberfläche<sup>50</sup>.

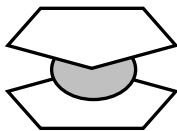
Einen weiteren Durchbruch bei der Aktivität der Ziegler-Natta-Katalysatoren erzielte man um 1968, als man zur Trägerung der aktiven Katalysatorkomponente auf Magnesiumchlorid überging (3. *Generation*)<sup>51</sup>. Magnesiumchlorid weist die gleichen Gitterkonstanten wie das  $\beta$ -Titan(III)-chlorid auf<sup>52</sup>. Auch hier verhindern extern zugesetzte Donatoren eine Aggregation der Katalysatorpartikel. Im Gegensatz zu den früheren Generationen erhält man nun spherische Polymerpartikel. Aufgrund der weiteren Erhöhung der Polymerisationsaktivität auf

15 bis 30 kg<sub>PP</sub>/g<sub>Ti</sub> war es von nun an nicht mehr notwendig, die Katalysatorreste aus dem Produkt zu entfernen<sup>53</sup>. Der isotaktische Anteil betrug >90%.

Gänzlich auf eine Aufarbeitung des erhaltenen PP verzichtet man bei der 4. Generation der Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die Polymerisationsaktivität konnte weiter gesteigert werden (bis zu 60 kg<sub>PP</sub>/g<sub>Ti</sub>), der Anteil an isotaktischem PP beträgt etwa 98%<sup>54</sup>. In den letzten Jahren wurden diese Katalysatoren insofern verfeinert, daß die Zugabe externer Donatoren nicht mehr notwendig ist. Die heutzutage erreichbaren Polymerisationsaktivitäten betragen bis zu 150 kg<sub>PP</sub>/g<sub>Ti</sub><sup>55</sup>.

### 2.2.2. Metallocenkatalysatoren

Erstmals wurden Metallocene im Jahre 1951 hergestellt, als unabhängig voneinander MILLER



**Abb. 4.** Sandwichstruktur.

und *TEBOTH*<sup>56</sup> sowie *KEALY* und *PAUSON*<sup>57</sup> die Verbindung Dicyclopentadienyleisen – das erste Ferrocen – synthetisierten. Die Struktur dieser Verbindung konnte daraufhin von *FISCHER* sowie *WILKINSON* als „Doppelkegel“- bzw. „Sandwich“-Struktur aufgeklärt werden (Abb. 4)<sup>58</sup>.

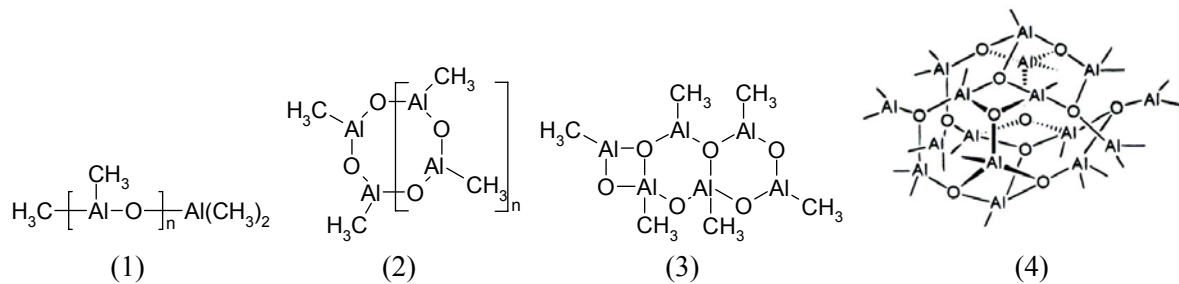
Obwohl, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, wenige Jahre nach ihrer Entdeckung die Metallocene (insbesondere von Elementen der IV. Nebengruppe) auf ihr Polymerisationsvermögen in der Olefinpolymerisation untersucht wurden, dauerte es noch viele Jahre, bis durch die Entwicklung geeigneter Cokatalysatoren diese Übergangsmetallkomplexe praktische Bedeutung erlangen konnten. Da erst durch den sogenannten „MAO-breakthrough“ die Metallocenverbindungen in der Olefinpolymerisation ihre heutige Bedeutung erlangten, soll im Folgenden zuerst auf die Entwicklung der Cokatalysatoren eingegangen werden.

*Cokatalysatoren für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation.* Natürlich lassen sich Metallocene der Struktur Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> oder Cp<sub>2</sub>M(CH<sub>3</sub>)Cl (Cp = Cyclopentadienyl, M = Ti, Zr, Hf) auch durch Aluminiumalkyle zur Polymerisation des Ethylens aktivieren<sup>59</sup>, aber erst durch Aktivierung mit MAO wird es möglich, mit diesen Metallocenen oder auch mit solchen der Grundstruktur Cp<sub>2</sub>M(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Propylen sowie auch andere Olefine zu polymerisieren<sup>60</sup>.

Alkylaluminoxane sind oligomere Verbindungen bestehend aus –Al(R)–O–-Subeinheiten (R= Alkyl). Die kontinuierliche Hydrolyse von Trimethylaluminium führt zum MAO mit der allgemeinen Strukturformel [–Al(CH<sub>3</sub>)–O–]<sub>n</sub> (n ≈ 5-20)<sup>61</sup>. Dabei ist bis heute die eigentliche Struktur des MAO nicht vollständig aufgeklärt. Die Vorschläge (Abb. 5) reichen von



eindimensionalen, linearen Ketten (1) über Ring- (2) oder zweidimensionalen Strukturen (3) bis hin zu dreidimensionalen Clustern (4)<sup>62</sup>. Dabei erscheint die Existenz von Käfigstrukturen nach heutigem Wissensstand gegenüber linearen oder zyklischen Strukturen wahrscheinlicher<sup>63</sup>.



**Abb. 5.** Strukturvariationen zur Beschreibung des Methylaluminoxan (MAO)<sup>62,64</sup>.

Die Wirkungsweise des MAO beruht auf drei verschiedenen, nicht zu trennenden Funktionen<sup>65</sup>: Es wirkt **(a)** als Alkylierungsmittel für das Übergangsmetall, **(b)** als Lewis-Säure, welche die Ausbildung eines Koordinationspaares durch Abstraktion eines Alkyl- oder Halogenliganden am Übergangsmetallkomplex bewirkt, sowie **(c)** als Scavenger, der Verunreinigungen im Reaktionsmedium beseitigt.

Wie sich aus verschiedenen Untersuchungen zeigt, ist ein deutlicher MAO-Überschuß für das Erreichen einer guten Polymerisationsaktivität erforderlich<sup>66</sup>. So ist in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation ein MAO/Metallocen-Verhältnis von  $10^3:1$  bis  $10^4:1$  üblich<sup>67</sup>.

Der Einsatz des MAO ist mit einer Reihe von Nachteilen verbunden<sup>62</sup>:

- Der hohe Überschuß führt zu hohen Produktkosten sowie Problemen bei der Entfernung von Cokatalysatorresten.
- MAO weist eine nur geringe Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln sowie eine begrenzte Lagerungsdauer in Lösung auf.
- Durch den unvermeidlichen Gehalt an Trimethylaluminium im MAO kann die Polymerisation nachteilig beeinflusst werden.

Diese Nachteile bewirkten eine intensive Forschung zur Suche nach Alternativen. Die partielle Hydrolyse von Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium führt zu Aluminoxanen, welche besser in Aliphaten löslich sind, allerdings die Olefinpolymerisation deutlich weniger aktivieren können als MAO<sup>68</sup>. Dem MAO vergleichbare Aktivitäten erhält man bei Einsatz eines Methylaluminoxans aus *tris*-Isooctylaluminium<sup>69</sup>. Die Präparation eines modifizierten Aluminoxans (MMAO) durch kontrollierte Hydrolyse einer Mischung aus

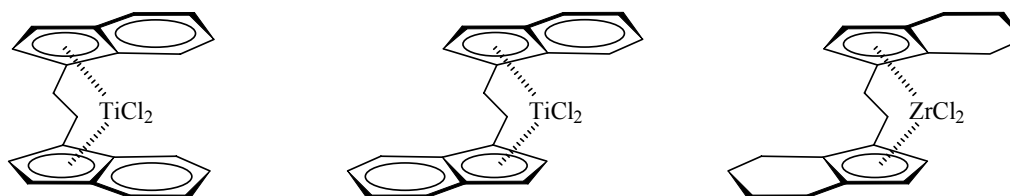
Trimethylaluminium und Triisobutylaluminium verbessert ebenfalls Löslichkeit und Polymerisationsverhalten. Eine Verfeinerung dieses Prozesses resultiert in einem MAO, welches aufgrund des geringen Restgehaltes an Trimethylaluminium höhere Aktivitäten in der metallocenkatalysierten Ethylenpolymerisation ermöglicht<sup>70</sup>.

Verschiedene Untersuchungen zum Einsatz alternativer, MAO-freier Katalysatorsysteme wurden durchgeführt. Vom gegenwärtigen Entwicklungsstand betrachtet kommt dabei verschiedenen Boranen die größte Bedeutung zu<sup>71</sup>. Vor etwa 10 Jahren entdeckten *MARKS*<sup>72</sup> und *EWEN*<sup>73</sup> unabhängig voneinander, dass das Fluorarylboran *tris*-(Pentafluorphenyl)boran  $B(C_6F_5)_3$  in der Lage ist, alkylierte Zirconocene zu komplexieren. Das entstehende Zirconocen-Kation ist ein hervorragender Katalysator für die Olefinpolymerisation<sup>74</sup>. Entscheidender Vorteil gegenüber MAO ist, daß bereits geringe Mengen zur Erzeugung des polymerisationsaktiven Zirconocen-Kations ausreichend sind. Inzwischen wurden verschiedenste Borane synthetisiert und auf ihr Verhalten gegenüber Metallocenen hin untersucht<sup>75</sup>. Die Zugabe von Aluminiumalkylen zu mit Ammoniumsalzen des  $B(C_6F_5)_3$  (z.B.  $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ ) komplexierten Zirconocendiaminen<sup>76</sup> zeigt, daß eine breite Variation hinsichtlich Polymerisationsaktivität und Stereospezifität erreicht werden kann<sup>77</sup>.

Ein weiterer Entwicklungsweg auf der Suche nach neuen, effizienten Cokatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen wurde kürzlich aufgezeichnet. Die hierbei verwendeten Cokatalysatoren bestehen aus zwei Komponenten, welche für sich allein die Polymerisation kaum fördern. Im beschriebenen Falle werden Organylaluminiumhalogenide (wie z.B.  $AlEt_2Cl$  oder  $Al_2Et_3Cl_3$ ) und Dialkylmagnesiumverbindungen vom Typ  $MgR_2$  ( $R = \text{butyl, hexyl etc.}$ ) als Komponenten genutzt. Vorteil dieser Methode soll sein, daß hierbei billige Stoffe in geringen Mengen als Cokatalysator in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können<sup>78</sup>.

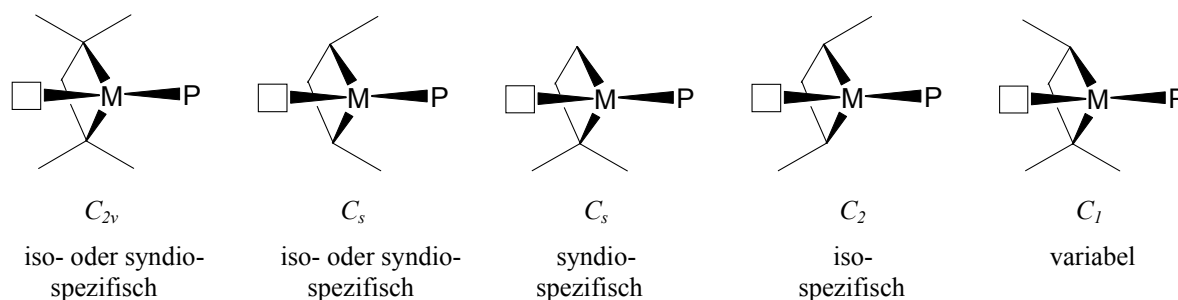
*Entwicklung von Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation.* Die ersten Metallocene, welche für die Olefinpolymerisation mit MAO als Cokatalysator getestet wurden, waren aspezifischer Natur, d.h. es war mit ihnen nicht möglich, PP mit einer stereoregularen, einheitlichen Kettenstruktur zu synthetisieren<sup>79</sup>. Solche unterschiedlich substituierten Dicyclopentadienylzirconium-(IV)-dichlorid-Derivate (**G** in Abb. 8) werden heute hauptsächlich für die Polymerisation des Ethylens eingesetzt<sup>80</sup>. Erst mit der Entwicklung der *ansa*-Metallocene nach 1980 war der Weg frei für die metallocenkatalysierte Synthese von isotaktischem PP<sup>24</sup>.

Durch die Verbrückung der Liganden wird deren Beweglichkeit stark eingeschränkt und die Geometrie um das Zentralatom fixiert. Dies hat zur Folge, dass das Zentralatom nur von einer Seite her zugänglich ist, der Komplex besitzt eine stereoselektive Vorzugsrichtung bei der Insertion – die notwendige Voraussetzung für eine stereospezifische Polymerisation des Propylens<sup>81</sup>.



**Abb. 6.** Die ersten *ansa*-Metallocene zur Synthese von isotaktischem Poly(propylen). Ethylenbis(1-indenyl)titan(IV)-dichlorid<sup>23</sup> in *meso*- (*links*) und *racemo*-Form (*Mitte*) sowie *rac*-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium(IV)-dichlorid (*rechts*)<sup>24</sup>.

Ausgehend von den ersten verbrückten *ansa*-Metallocenen<sup>23,79</sup> (Abb. 6) wurde eine Vielzahl an Untersuchungen zum Einfluß der Struktur des Metallocens auf das Polymerisationsverhalten durchgeführt<sup>82</sup>. Damit waren die Grundlagen geschaffen für die Erarbeitung eines Symmetriemodells zur Erklärung der Zusammenhänge zwischen Komplexsymmetrie und Polymerkettentaktizität, welches von einer Einteilung der Metallocene in 5 generelle Symmetrieklassen ausgeht (Abb. 7). Somit ist die Stereospezifität eines Metallocenkatalysators in der Polymerisation von Propylen oder höheren  $\alpha$ -Olefinen vorhersagbar.



**Abb. 7.** Symmetrieklassifizierung für stereospezifische Metallocene auf der Grundlage ihrer Ligandengeometrie, sowie daraus resultierende Stereoselektivität in der Olefinpolymerisation<sup>83,84</sup>.

In den etwa 20 Jahren seit Einführung der Metallocene als Polymerisationskatalysatoren wurde eine unüberschaubare Vielfalt an verschiedenen chiralen Metallocenen entwickelt. Untersuchungen zum Einfluß von Ligandstrukturen oder Substituenteneffekten auf Katalysatoraktivität und Polymereigenschaften sind inzwischen weit fortgeschritten und erlauben die Entwicklung von Katalysatoren für die Synthese von Polymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Verschiedene Modifizierungen der Struktur des Metallocens sind möglich:

1. *Zentralatom*: Vergleicht man *ansa*-Metallocene der Elemente der Titangruppe, so stellt man eine Abnahme der Polymerisationsaktivität sowie eine Zunahme der erreichbaren Polymermolmassen vom Titan zum Hafnium fest, was mit der Verstärkung der zwischen Metall und Kohlenstoff bestehenden  $\sigma$ -Bindung korreliert<sup>84</sup>. Dennoch konnten Titanocene keine praktische Bedeutung erlangen, da diese Metallocene schnell zu inaktiven Verbindungen reduziert werden<sup>85</sup>. So haben sich heute hauptsächlich die Zirconocene als Polymerisationskatalysatoren etablieren können.

2. *Verbrückung*: Die Verbrückung der Liganden ist verantwortlich für den Öffnungswinkel des Metallocens und somit von entscheidender Bedeutung für die Polymerisationsaktivität. Verschieden verbrückte *ansa*-Metallocene wurden inzwischen hergestellt und hinsichtlich ihres Polymerisationsverhaltens untersucht. Bei Ersatz der Ethylenbrücke durch eine Dimethylsilylgruppe vergrößert sich dieser Winkel, das Zentralatom wird zugänglicher<sup>86</sup>, was wohl von Belang für die Synthese von Polymeren mit höheren Molmassen ist<sup>87</sup>. Ein Austausch der  $\text{SiMe}_2$ -Brücke durch eine  $\text{CMe}_2$ -Brücke führt zu einer Absenkung der Stereospezifität<sup>88</sup>, der Einsatz einer größeren Brücke wie z.B.  $(\text{Me}_2\text{Si})_2$  verringert den Öffnungswinkel derart, daß eine Propylenpolymerisation kaum noch möglich ist<sup>89</sup>. Die allgemein besten Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Stereospezifität werden bei Verwendung ethylen- oder dimethylsilyl-verbrückter *ansa*-Metallocene erzielt<sup>90,91</sup>.

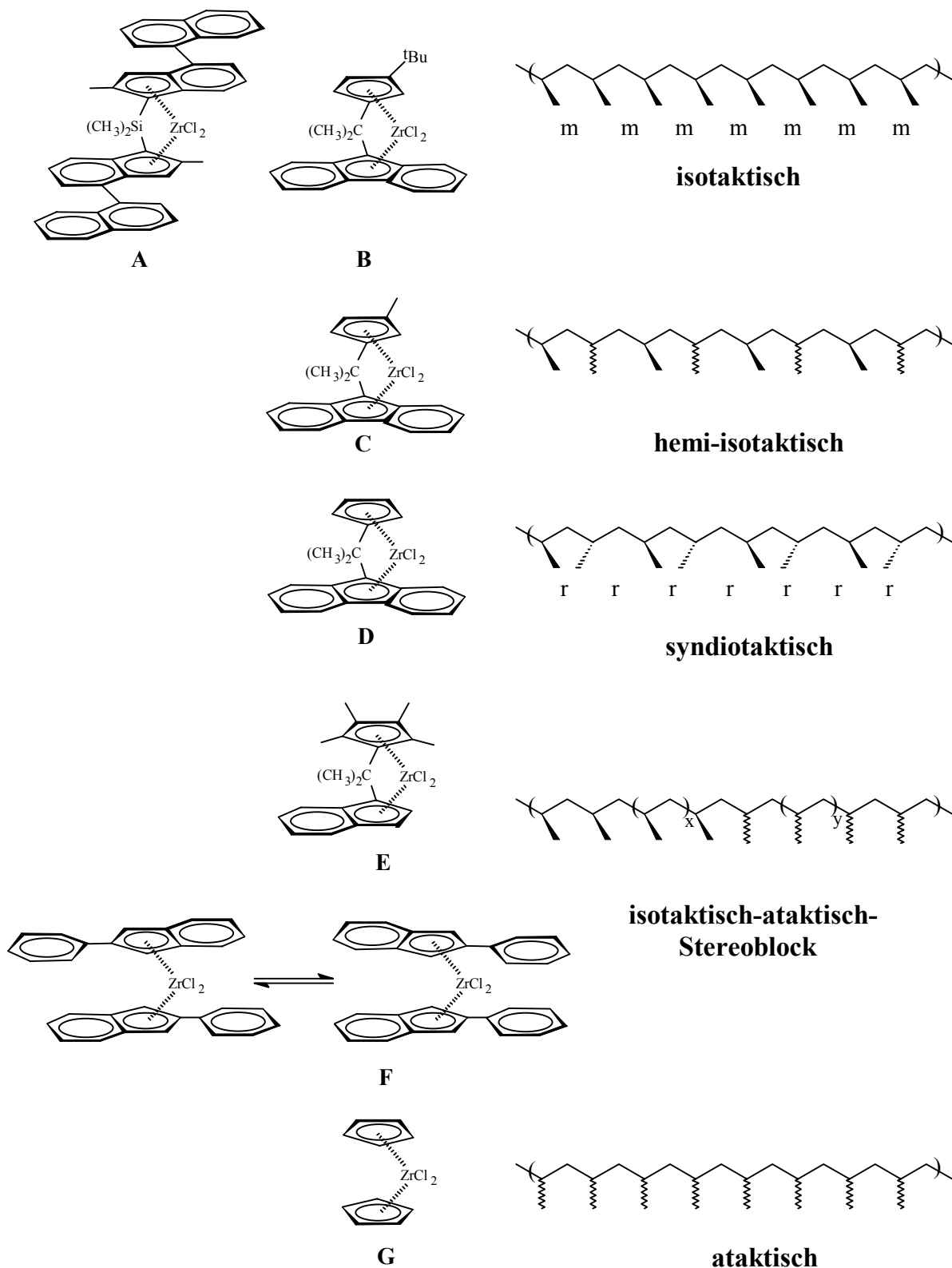
3. *Ligandenauswahl*: Bereits die vollständige Dehydrierung der Tetrahydroindenylgruppe erzeugt ein System, welches sich durch eine deutliche Aktivitätssteigerung auszeichnet<sup>67,92</sup>. Als Ursache hierfür wird die schwächere Koordination des MAO mit  $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  angesehen.

Die Kombination unterschiedlicher Liganden führt zu Katalysatorsystemen mit völlig veränderter Stereospezifität. So wird durch Verbrückung einer Cyclopentadienyl- mit einer Fluorenyleinheit ein Precursor zugänglich, welcher zur Synthese von syndiotaktischem PP (s-PP) einsetzbar ist (**E** in Abb. 8)<sup>93</sup>. Obwohl schon seit etwa 1960 bekannt<sup>94</sup>, erlauben erst

Metallocene die Synthese dieses Materials mit einer [rrrr]-Wiederholsequenz von >99%. Gegenüber isotaktischem PP zeichnet sich das syndiotaktische durch eine höhere UV-Beständigkeit aus, was z.B. medizinische Anwendungen (sterilisierbare Materialien) ermöglicht<sup>95</sup>.

4. *Substituenten am Liganden*: Durch Einbringen einer Methylgruppe in 2-Position am Indenylliganden lassen sich Kettenabbruchreaktionen durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung wirkungsvoll unterbinden, was eine Erhöhung der Molmassen der synthetisierten Polymere zur Folge hat<sup>96,97</sup>. Außerdem kann damit der notwendige MAO-Überschuß reduziert werden<sup>98</sup>. Durch das Anbringen weiterer Substituenten wird die Elektronendichte des Zentralatoms beeinflusst<sup>97</sup>. So erzeugt ein 2-Methyl-4-naphthyl-substituiertes Bisindenylzirconium-(IV)-dichlorid (**A** in Abb. 8) Polymere mit einer sehr hohen Molmasse (annähernd 1 Mio. g/mol) und hervorragend hoher Isotaktizität (99%)<sup>99</sup> bei einer Aktivität, die um den Faktor 40 höher ist als bei herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Der Einfluß von Substituenten läßt sich am Beispiel der Verbindungen **B**, **C** und **D** (Abb. 8) besonders deutlich demonstrieren: Ein großer, sperriger Ligand wie eine *tert*-Butyl-Gruppe (**B** in Abb. 8) ergibt ein Metallocen, welches bevorzugt isotaktisches PP produziert<sup>100</sup>. Reduziert man die Ligandengröße (**C** in Abb. 8), so wird das Metallocen auch über die zweite Koordinationsseite her für die Polymerisation zugänglich<sup>101</sup>. Die Konformation des synthetisierten PP ist somit hemi-isotaktisch<sup>102</sup>. Entfernt man hingegen den Substituenten, so kreiert man ein Katalysatorzentrum, welches in der Lage ist, das schon beschriebene syndiotaktische PP zu erzeugen (**D** in Abb. 8)<sup>93</sup>.

5. *Asymmetrische Liganden*: Neben den bereits beschriebenen Poly(propylen)en verschiedener Taktizität gibt es noch eine weitere Konformation, welche sich aus isotaktischen und ataktischen Sequenzfolgen zusammensetzt: das sogenannte Stereoblock-PP. Dieses Material, erstmals beschrieben von *NATTA*<sup>103</sup>, zeigt sowohl thermoplastische als auch elastomere Materialeigenschaften<sup>104</sup>. Durch Metallocenkatalyse ist dieser kommerziell sehr interessante Kunststoff auf verschiedenen Wegen erhältlich. Setzt man Metallocene mit asymmetrischen Liganden ein (**E** in Abb. 8), so läßt sich Stereoblock-PP mit relativ geringem Schmelzpunkt erhalten<sup>105</sup>. Ein anderer Ansatz beruht auf den sogenannten „Oszillierenden Katalysatoren“, entwickelt von *WAYMOUTH* und *COATES*<sup>106</sup>. Die hierzu verwendeten, unverbrückten Metallocene bestehen aus einem aspezifischen und einem isospezifischen Rotamer (**F** in Abb. 8). Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen ist es nun möglich, thermoplastisch-elastomeres PP mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen<sup>84</sup>.



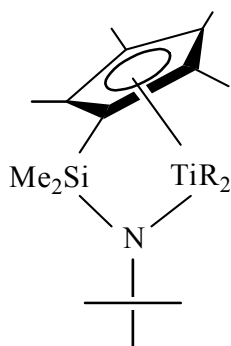
**Abb. 8.** Stereospezifische Metallocene und daraus resultierende Kettenstrukturen des PP. Zur Erklärung der relativen Stereochemie zwischen den insertierten Propyleneinheiten (m und r) wird der Formalismus nach *BOVEY* genutzt<sup>107</sup>.

Über das Auftreten von blockartigen isotaktischen PP-Sequenzen bei Polymerisationstemperaturen deutlich unter 0 °C berichtete schon EWEN im Jahre 1984<sup>23</sup>. Allerdings verlor das von ihm verwendete unverbrückte  $Cp_2TiPh_2$  (Grundstruktur analog **G** in Abb. 8) das isospezifische Polymerisationsvermögen bei höheren Temperaturen. Offensichtlich hängt die Stereoregularität von der relativen Zeitdauer der Umlagerung der Liganden des Metallocens im Vergleich zur Wechselzeit des Monomeren ab. Bei tiefer Temperatur ist das unverbrückte Metallocen demnach starrer, was eine erhöhte Stereoregularität bewirkt.

### 2.2.3. „Post-Metallocene“ - Neue Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

Mit der Entwicklung der *ansa*-Metallocene war die Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation noch nicht beendet. Inzwischen sind von fast allen Elementen der ersten Übergangsreihe aktive Komplexe für die Polymerisation von Olefinen bekannt<sup>108</sup>. Die Suche nach weiteren Katalysatoren begründet sich hierbei aus der Anforderung heraus, eine immer bessere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu haben. Desweiteren wird intensiv nach Verbindungen gesucht, welche in der Lage sind, auch polare Monomere mit akzeptabler Aktivität zu polymerisieren, besser als dies mit Metallocenen möglich ist.

„Constrained Geometry“-Katalysatoren. In vorderster Linie dieser Entwicklung stehen die



**Abb. 9.** Halbsandwich-Amido-Verbindung.

Halbsandwich-Amido-Katalysatoren, auch „Constrained Geometry“-Katalysatoren genannt. Über die Synthese verbrückter Amido-Cyclopentadienylliganden berichteten erstmals BERCAW und SHAPIRO<sup>109</sup> im Jahre 1990. Gegenüber den *ansa*-Metallocenen zeichnen sich solche Übermetallkomplexe durch einen leichteren Zugang eines Olefins zum Zentralatom aus. Erreicht wird dies, indem ein methylierter Cyclopentadienyl-Ligand der *ansa*-Metallocene durch eine weniger sperrige Amido-Gruppe ersetzt wird.

Auf der Grundlage dieser Struktur begann eine intensive Forschung insbesondere in den USA, welche dazu führte, daß im Sommer 1990 innerhalb von nur zwei Wochen sowohl von Dow Chemical als auch Exxon Chemical Basispatente auf diesem Gebiet angemeldet wurden<sup>110</sup>. Inzwischen werden diese Verbindungen als der Grundstein einer völlig neuen Generation von Polymerisationskatalysatoren bezeichnet. Verschiedenste Amido-Komplexe von Metallen der Titangruppe konnten inzwischen synthetisiert werden<sup>107,111</sup>.

Anwendung finden „Constrained Geometry“-Katalysatoren besonders bei der Homo- und Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen. Bei der Copolymerisation von Ethylen und 1-Octen mit Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)-*tert*-butylamidotitan(IV)-dichlorid (*CBT*, Abb.9) in Kombination mit MAO wurde eine überraschend hohe Einbaurrate für das 1-Octen beobachtet. Bei Vorlage von 75 mol-% des langkettigen  $\alpha$ -Olefins im Ausgangsgemisch wurde ein Comonomergehalt von 44 mol-% im Ethylen/1-Octen-Copolymer detektiert<sup>112</sup>. Diese hohen Einbauraten für langkettige  $\alpha$ -Olefine konnten bisher weder mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren noch mit Metallocenen realisiert werden<sup>113</sup>.

Auch Propylen/1-Octen-Copolymere können mit *CBT*/MAO im gesamten Zusammensetzungsbereich synthetisiert werden. Allerdings sind die Einbauraten für den „Constrained Geometry“-Katalysator nicht signifikant besser als für isospezifische oder syndiospezifische Metallocene<sup>114</sup>.

Die Copolymerisation von Ethylen und Styren<sup>115</sup> mit Halbsandwich-Amido-Verbindungen wurde ebenso beschrieben wie neuartige Polyolefinelastomere der Struktur Poly(ethylen-*ter*-propylen-*ter*-*p*-methylstyren)<sup>116</sup>.

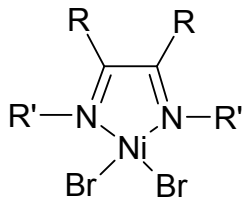
Von besonderem industriellen Interesse sind langkettenverzweigte Polyethylene, da diese die vorteilhaften Materialeigenschaften von PE hoher Dichte (HDPE) mit einer guten Verarbeitbarkeit kombinieren<sup>117</sup>. Bei der Ethylenpolymerisation mit Halbsandwich-Amido-Komplexen können durch Reinsertion bereits abgebrochener Polymerketten solche Langkettenverzweigungen entstehen<sup>118</sup>. Zur definierten Einstellung der Kristallinität und damit besseren Verarbeitbarkeit solcher Materialien werden auch höhere  $\alpha$ -Olefine (insbesondere 1-Hexen und 1-Octen) als Comonomer eingesetzt<sup>119</sup>.

Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdenmetalle sind neben der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen oder Styren auch in der Lage, Acrylate zu polymerisieren<sup>120</sup>. Dabei wurden durch sequentielle Monomerdosierung sogar Polymere vom Typ Poly(styren-*block-tert*-butylacrylat) erhalten<sup>121</sup>.

Olefinpolymerisationen unter Einsatz methylierter, mit Boranen aktivierter Halbsandwich-Amid-Komplexe bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>122</sup> erfüllen die Kriterien der „lebenden“ Polymerisation, d. h. es findet kein Abbruch der existierenden Polymerketten statt<sup>123</sup>.



*Diimin-Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe.* Eisen, Nickel oder Palladium galt bis



**Abb. 10.**  
Nickel-Diimin-Komplex.

vor wenigen Jahren kein nennenswertes Interesse, wenn es um die Polymerisation von Olefinen ging, handelte es sich doch bei Verbindungen dieser Metalle oftmals um wirkungsvolle Katalysatorgifte für konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren. Dies änderte sich erst, als 1995 *BROOKHART*<sup>124</sup> neuartige Ni(II)- und Pd(II)-Diimin-Komplexe vorstellte, welche mit MAO oder anderen Lewis-Säuren aktiviert in der Lage sind, verschiedenste

Monomere zu polymerisieren (Abb. 10)<sup>125</sup>. Ausgangspunkt für das zugrunde liegende Konzept waren Untersuchungen, wonach Verbindungen der späten Übergangsmetalle zwar eine geringere Oxophilie aufweisen als konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren, es aber in der Regel mit solchen Verbindungen nur zu einer Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen kommt<sup>126</sup>.

Interessante Effekte werden beim Einsatz von Diimin-Komplexen beobachtet<sup>127</sup>. So erscheint die lebende Polymerisation von Olefinen mit diesen Katalysatorsystemen selbst bei Temperaturen von etwa 5 °C unproblematisch<sup>128</sup>. Durch sequentielle Monomerdosierung sind Polyolefinblockcopolymere zugänglich<sup>129</sup>. Selbst die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium<sup>130</sup> oder der Einsatz von Acrylamid<sup>131</sup> als Comonomer für die Ethylencopolymerisation wurde beschrieben.

Hauptaugenmerk der Untersuchungen gilt neben der Synthese von langkettenverzweigtem PE<sup>124</sup> der Copolymerisation des unpolaren Ethylens mit  $\alpha$ -Olefinen, Cycloolefinen und polaren Comonomeren wie Kohlenmonoxid (CO) oder Acrylaten<sup>132</sup>. Für die meisten auf Titan basierenden Katalysatoren ist CO ein potentiell Gift. Pd(II)-Diimin-Komplexe hingegen können alternierende Olefin/CO-Copolymere erzeugen<sup>133</sup>. Ein hoher Gehalt an Propylen macht Polyketone elastisch<sup>134</sup>, durch Copolymerisation von CO und höheren  $\alpha$ -Olefinen lassen sich Materialien mit gezielt einstellbarer Hydrophilie erzeugen<sup>135</sup>.

Hochverzweigtes PE mit Esteralkyl-Seitenketten kann durch Copolymerisation von Ethylen mit Methylacrylat erhalten werden. Die so zugänglichen Copolymere sind amorphe Materialien mit bis zu 100 Verzweigungen pro 1000 C-Atome in der Polymerkette<sup>136</sup>.

Inzwischen wurden auch Eisen- und Cobalt-Diimin-Komplexe synthetisiert und erfolgreich in Polymerisationen getestet<sup>137</sup>. Bei DuPont wurden inzwischen erste Untersuchungen zur großtechnischen Anwendung von Diimin-Komplexen der späten Übergangsmetalle im bestehenden Versipol<sup>TM</sup>-Prozeß durchgeführt<sup>138</sup>.

Ähnliche Systeme, basierend auf Bis(ylid)-Komplexen der zweiwertigen Metalle Nickel und Palladium, sind in der Lage, ungewöhnliche Polymerstrukturen zu erzeugen. So sind Polyspiroketale durch alternierende Copolymerisation von CO mit Ethylen oder höheren  $\alpha$ -Olefinen zugänglich<sup>139</sup>. Wie unempfindlich diese Katalysatorkomplexe sind, zeigt sich an der Verwendung von Methanol als Reaktionsmedium – ein Lösungsmittel, welches eigentlich zum Abbruch von Polymerisationen eingesetzt wird.

#### **2.2.4. Neuartige Polymerstrukturen durch moderne Katalysatoren**

Zur Abschätzung des Leistungspotentials moderner Katalysatorentwicklungen sei auf das Profil herkömmlicher Ziegler-Natta-Katalysatoren eingegangen. Diese Katalysatoren, welche heutzutage für die Synthese von vielen Millionen Tonnen Kunststoffen pro Jahr eingesetzt werden, zeichnen sich durch ihr Vermögen aus, stereoreguläre Polymere bei hoher Katalysatoraktivität herzustellen<sup>140</sup>. Der Anteil an aktiven Zentren in den Katalysatorpartikeln ist allerdings nur gering (etwa 20-25% bei heutigen Ziegler-Natta-Katalysatoren)<sup>123</sup>. Die Inhomogenität der aktiven Katalysatorzentren äußert sich in einer breiten Molmassenverteilung der erhaltenen Polymere. Weiterhin werden aufgrund ausgeprägter Aktivitätsunterschiede bei der Insertion Copolymere mit blockartiger Struktur erhalten, in welchen das Comonomer bevorzugt in niedermolekularen Polymerketten eingebaut wird<sup>141</sup>.

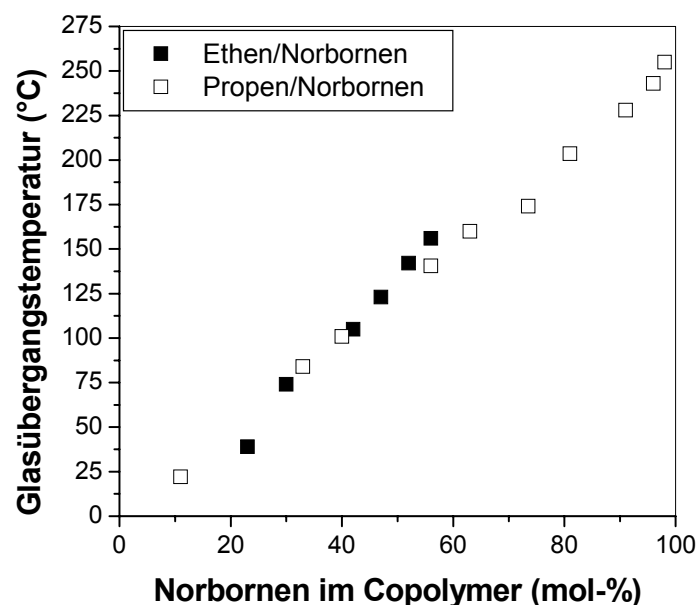
Diese Nachteile herkömmlicher Ziegler-Natta-Katalysatoren können durch den Einsatz der in jüngster Zeit entwickelten Metallocen-Katalysatoren oder deren Nachfolgern überwunden werden. Sehr enge Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  2-3 versus 5-10), geringe extrahierbare Bestandteile (0,1% gegenüber 2-3%), um 30% höherer E-Modul bei gleichzeitig geringeren Werten für Schmelzpunkt und Kristallinität charakterisieren das Potential der *ansa*-Metallocene<sup>89,142</sup>. Die heute zur Verfügung stehenden „Single-Site“-Katalysatoren erlauben die Herstellung von Polymeren mit gezielt einstellbaren Materialeigenschaften<sup>143,144</sup>. Begründet ist dies im Vorliegen sehr einheitlicher katalytisch-aktiver Zentren<sup>145</sup>. Das Potential umfaßt die Kontrolle von Stereochemie, Comonomereinbau, Morphologie, Molmassen und -verteilung und Langkettenverzweigung<sup>146</sup>.

Die Vorteile gegenüber konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren führten zur Entwicklung neuartiger, bis dahin in dieser Form nicht zugänglicher Polymermaterialien wie statistische Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere, syndiotaktisches Polystyrol, Cycloolefin-Copolymere<sup>147</sup> oder syndiotaktisches PP<sup>148</sup> (siehe S. 11).

Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere<sup>149</sup> bereichern die Palette der erhältlichen „linear low density“-Polyethylene (LLDPE). Der statistische, einheitliche Einbau der  $\alpha$ -Olefine ergibt Materialien, welche sich durch eine höhere Transparenz auszeichnen, was besonders bei Folien gefragt ist<sup>144,150</sup>.

Syndiotaktisches Polystyrol (s-PS), ein hochkristallines Material mit einem Schmelzpunkt von etwa 275 °C, läßt sich unter Verwendung von Halb-Sandwich-Katalysatoren herstellen<sup>151</sup>. Gute Resistenz gegen Wärme und Chemikalien erlauben ein breites Anwendungsspektrum dieses Polymers<sup>152</sup>.

Im Gegensatz zu konventionellen Katalysatoren sind Metallocene in der Lage, Cycloolefine unter Ringerhalt zu polymerisieren<sup>153</sup>. Verschiedene Cycloolefine wurden in der Copolymerisation mit Ethylen<sup>154</sup> und Propylen<sup>155</sup> eingesetzt. Durch den Einbau der Cycloolefine werden Materialien mit hoher Glasübergangstemperatur zugänglich (Abb. 11)<sup>156</sup>, welche inzwischen auch kommerziell erhältlich sind<sup>157</sup>. Aufgrund hoher Transparenz, Reinheit und Blutverträglichkeit, verbunden mit geringen Schrumpfwerten und niedrigem dielektrischem Verlustfaktor finden diese Materialien z. B. in der Medizin oder als Folien für Kondensatoren Verwendung<sup>158</sup>.



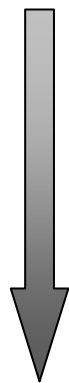
**Abb. 11.** Glasübergangstemperatur von Copolymeren des Ethylens<sup>159</sup>(■) bzw. Propylens<sup>160</sup> (□) mit Norbornen als Funktion des Cycloolefingehaltes im Copolymer.

### 2.2.5. Industrielle Anwendungen moderner Katalysatoren

Nach der großen Euphorie, welche die Metallocene vor einigen Jahren entfachten, stellte sich die Frage, ob diese Katalysatoren in der Lage sind, auch unter technischen Bedingungen die in sie gestellten Erwartungen zu erfüllen. Wie bereits beschrieben (Kap. 2.2.1.), werden bei den gängigen Verfahren der Olefinpolymerisation geträgerte Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet. Da auch Metallocene erfolgreich geträgert werden können, stand ihrer Produktionseinführung nichts mehr im Wege<sup>161</sup>.

Der erste Prozeß basierend auf der Metallocentechnologie wurde bereits im Jahre 1986 in die Produktion überführt. Das Produkt, erhältlich von Uniroyal unter dem Handelsnamen Trilene™, ist ein niedermolekulares Poly(ethylen)<sup>162</sup>. Weitere Prozesse folgten in immer kürzeren Abständen. Auch in bestehenden Verfahren konnten neue Katalysatorsysteme erfolgreich integriert werden<sup>163</sup>.

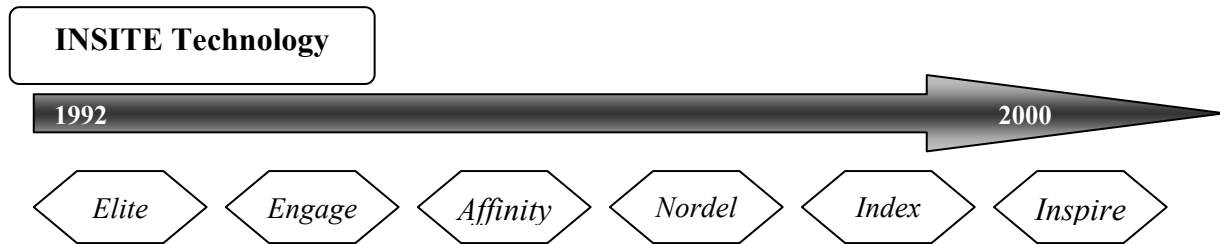
**Tab. 1.** Kommerzielle Nutzung moderner Katalysatoren auf der Basis von Metallocenen (MCN) oder „Constrained Geometry“-Katalysatoren (CGC)<sup>39</sup>.



Jahr	Firma	Produkt	Katalysatortyp
1986	Uniroyal	low MWPE	MCN
1991	Exxon	VLDPE	MCN
1993	Dow	VLDPE	CGC
1993	Dow	LLDPE	CGC
1994	Exxon	LLDPE	MCN
1995	Exxon/ Hoechst	isotaktisches PP	MCN
1996	Exxon	HDPE/ LLDPE	MCN
1997	DuPont/ Dow	EPDM	CGC

Als ein Beispiel für die Möglichkeiten, welche sich durch die modernen Katalysatoren in der Olefinpolymerisation ergeben, sei auf die von der Firma Dow Chemical 1992 vorgestellte Insite-Technologie verwiesen<sup>109,119</sup>. Bei dieser Technologie handelt es sich um einen Lösungsprozeß. Die Verwendung von „Constrained Geometry“-Katalysatoren erlaubt hierbei die Synthese der verschiedensten Polymere. Durch die Existenz nur einer polymerisationsaktiven Spezies ist die präzise Kontrolle der molekularen Architektur und somit der mechanischen Eigenschaften der Produkte möglich. Inzwischen werden Polymere mit einer Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften auf dem Markt angeboten (Abb. 12)<sup>164</sup>. Sie umfassen Ethylen-Copolymere (a) mit variablem Gehalt an höheren  $\alpha$ -Olefinen (*Elite*<sup>®</sup>, *Affinity*<sup>®</sup>, *Engage*<sup>®</sup>)<sup>165</sup>, (b) mit Styren (*Index*<sup>®</sup>)<sup>166</sup>, sowie (c) -Terpolymere mit Propylen und

Dienen resultierend in kautschukartigen Polyolefinen (*Nordel*<sup>®</sup>)<sup>167</sup>. Seit 2000 wird weiterhin ein Poly(propylen) (*Inspire*<sup>®</sup>)<sup>168</sup> für Blasfolien angeboten.



**Abb. 12.** Die Insite-Technologie, entwickelt von Dow Chemical, als Beispiel für die Kommerzialisierung auf Metallocenen basierender Polyolefine.

## 2.3. Variationsvielfalt auf Propylen basierender Polymere

### 2.3.1. Statistische Copolymere

Isotaktisches PP wird beschrieben als zugfester, steifer und harter Kunststoff mit niedriger Dichte, hohem Schmelzbereich und hoher Dauergebrauchstemperatur<sup>169</sup>. Allerdings beschränkt die Glasübergangstemperatur von etwa 0 °C die Anwendungsmöglichkeiten beträchtlich. Gängigste Methode der Eigenschaftverbesserung ist die Copolymerisation mit Ethylen, was zu Materialien führt, welche je nach Ethylengehalt als RACO (random copolymer) oder Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) zu bezeichnen sind<sup>144</sup>. Der Zusatz von nichtkonjugierten Dienen wie 5-Ethyliden-2-norbornen oder 1,4-Hexadien führt zu den Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken (EPDM)<sup>82,170</sup> und erlaubt eine nachträgliche Vulkanisierung. Ist mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren nur eine recht begrenzte Variation der Polymereigenschaften durch Ethylen/Propylen-Copolymerisation möglich, so entfalten Metallocene gerade hier ihr volles Leistungspotential und schließen die vorhandenen Lücken in der Zusammensetzung der Ethylen-Propylen-Copolymere. Dabei können moderne Katalysatoren wie Metallocene neben schon bekannten Materialien solche mit völlig neuen Eigenschaftskombinationen herstellen<sup>171</sup>.

*Statistische Propylen/α-Olefin-Copolymere.* Durch Variation der Polymerkettenstruktur lassen sich die Materialeigenschaften von Polyolefinen gezielt einstellen. Sehr anschaulich lassen sich die durch Copolymerisation erzielbaren Eigenschaftsänderungen am Beispiel von Ethylen/α-Olefin-Copolymeren aufzeigen. Die Einführung geringer Mengen α-Olefin führt vom Polyethylen hoher Dichte (HDPE) zum kurzkettenverzweigten LLDPE<sup>172</sup>. Als Funktion

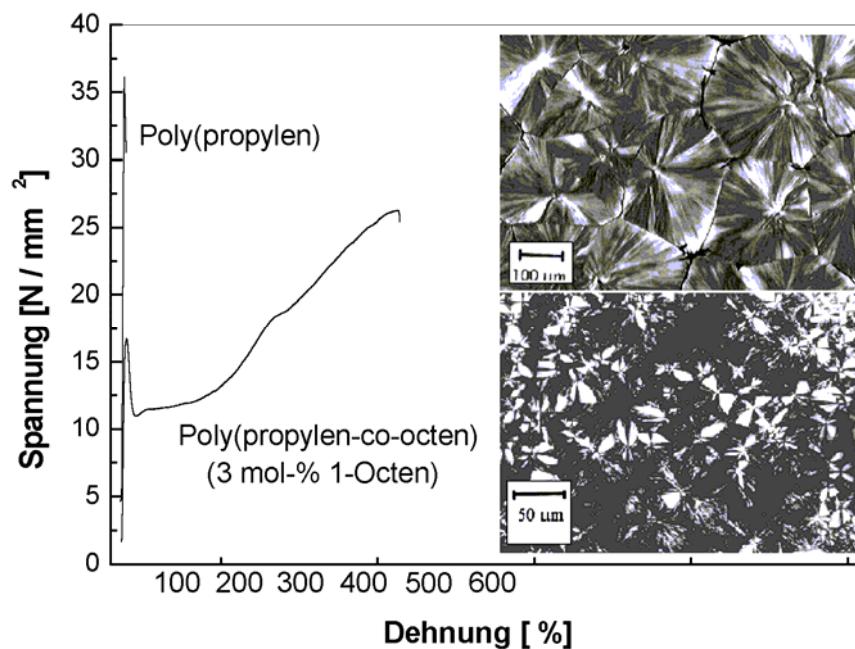
des Comonomergehalts wird eine Absenkung der Dichte des LLDPE erreicht, gleichzeitig erhalten die Materialien zunehmend elastischere Eigenschaften. Im Jahre 1997 wurden weltweit mehr als 12 Millionen Tonnen LLDPE hergestellt<sup>173</sup>. Typische Comonomere sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen<sup>142</sup> oder das verzweigte 4-Methyl-1-penten<sup>174</sup>.

Auch PP kann durch Kurzkettenverzweigungen in Struktur und Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Die Copolymerisation des Propylens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen durch Metallocenkatalyse wurde in der Literatur beschrieben<sup>25,175</sup>. Dabei ist es möglich, Copolymere im gesamten Zusammensetzungsbereich zu synthetisieren<sup>25</sup>. Allerdings wird in der Copolymerisation mit Propylen eine Abnahme der Reaktivität des  $\alpha$ -Olefins mit zunehmender Kettenlänge beobachtet<sup>176</sup>.

Die Zusammensetzung der Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere bestimmt deren thermisches und mechanisches Verhalten sowie ihre Morphologie. Der Einbau eines Comonomeren bewirkt eine Aufweitung des Kristallgitters, was zur Störung der Kristallisationsfähigkeit und damit zu einer Abnahme von Schmelztemperatur und Kristallinität führt. Dabei wirkt dieser Effekt unabhängig von der Kettenlänge des  $\alpha$ -Olefins<sup>177</sup>. Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere mit einem Comonomergehalt von 15 mol-% und mehr sind im Allgemeinen amorphe Materialien. Lediglich bei Propylen/4-Methyl-1-penten-Copolymeren werden Abweichungen beobachtet. Da Poly(4-methyl-1-penten) ein semikristallines Polymer ist<sup>178</sup>, weisen auch mit  $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-Benzo(e)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  (MBI) in Kombination mit MAO synthetisierte Propylen/4-Methyl-1-penten-Copolymere mit hohem Comonomergehalt Schmelzpunkte auf. Diese steigen als Funktion des Comonomergehaltes bis auf 225 °C für das Poly(4-methyl-1-penten) an<sup>179</sup>.

Der Einfluß der Zusammensetzung von Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren auf ihr mechanisches Verhalten kann anhand von Zugversuchen dargestellt werden. Auch hier kann eine klare Beeinflussung von Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Reißdehnung mit Zunahme des Comonomergehalts festgestellt werden. Für ein isotaktisches Metallocen-PP werden hohe Werte für Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit bei geringer Reißdehnung gemessen. Der Einbau eines Comonomers reduziert sowohl Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit, wohingegen Das Dehnvermögen der Polymermaterialien immens gesteigert wird. Dabei läßt sich ein deutlicher Einfluß der Kettenlänge des  $\alpha$ -Olefins belegen<sup>26</sup>. In Abb. 13 wird der Zusammenhang zwischen Comonomergehalt, Mechanik und Morphologie für ein PP und ein Propylen/1-Octen-Copolymer mit einem Comonomergehalt von 3 mol-% verglichen. Es läßt sich ein deutlich veränderter Verlauf des Zugversuches erkennen. Wie bereits beschrieben führt der Einbau des Comonomeren zu einer Abnahme von E-Modul und Zugfestigkeit.

Allerdings kann für das Copolymer eine Reißdehnung von mehr als 300% (gegenüber ca. 15% für PP) gemessen werden, d.h. das Material läßt sich um mehr als das Dreifache strecken, bevor es zum Materialversagen kommt. Die Veränderung des mechanischen Verhaltens geht mit einer Änderung der Morphologie einher. Das Comonomer wirkt offenbar analog einem Nukleierungsmittel<sup>180</sup>, es erhöht die Anzahl der Kristallisationskeime. Somit wird eine Vielzahl an kleinen Sphäroliten beobachtet.



**Abb. 13.** Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Poly(propylen) und einem Propylen/1-Octen-Copolymer (3 mol-% Octen) und zugehörige übermolekulare kristalline Strukturen im polarisierten Licht<sup>114</sup>.

*Propylen/ $\alpha,\omega$ -Diolefin-Copolymere.* Die Homo- oder Copolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diolefinen ermöglicht die Synthese von ungesättigten Polymermaterialien, welche für weitere Modifizierungsreaktionen, wie z.B. Vernetzung, von Bedeutung sein können.

Konjugierte  $\alpha,\omega$ -Diolefine wie 1,3-Butadien lassen sich durch Halbsandwich-Katalysatoren polymerisieren<sup>181</sup>. Auch über die Synthese von entsprechenden Ethylencopolymeren wurde bereits berichtet<sup>182</sup>. Ethylen/Propylen/1,3-Butadien-Terpolymere ( $\alpha,\omega$ -Diolefingehalt < 5 mol-%) lassen sich durch Metallocenkatalyse herstellen<sup>183</sup>. Im Gegensatz hierzu dominieren für die Copolymerisation von Propylen mit konjugierten  $\alpha,\omega$ -Diolefinen auf Vanadium<sup>184</sup> oder Titan<sup>185</sup> basierende Katalysatoren.

Schon 1958 beschrieb *MARVEL* die Polymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine, dabei kamen als Monomere die Homologen von 1,5-Hexadien bis 1,21-Docosadien zum Einsatz<sup>186</sup>. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren die resultierenden Polymere sowohl zyklische Struktursegmente als auch lineare Seitenketten, welche sowohl terminale als auch interne Doppelbindungen enthalten, aufwiesen. Auch bei Verwendung höherer  $\alpha,\omega$ -Diolefine wurden Zyklisierungsreaktionen beobachtet, wobei aber nicht festgestellt werden konnte, ob diese Reaktionen intra- oder intermolekular erfolgten. Generell wurde allerdings mit zunehmender Kettenlänge des  $\alpha,\omega$ -Diolefins eine abnehmende Zyklisierungstendenz registriert<sup>187</sup>.

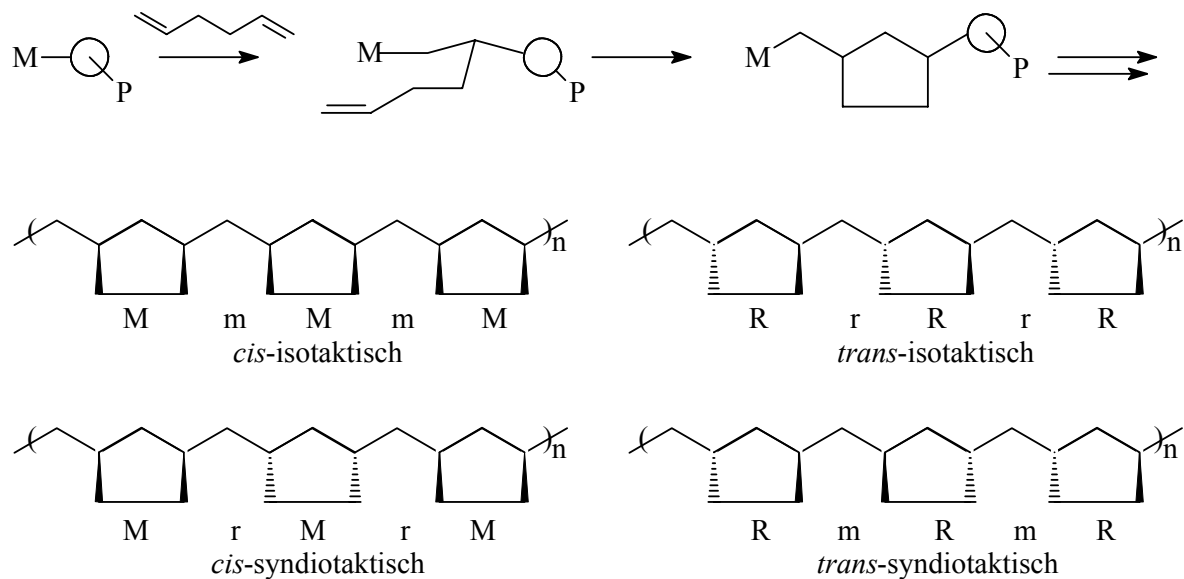
Das erste Beispiel für eine reine Cyclopolymerisation wurde im Jahre 1957 von *BUTLER* beschrieben<sup>188,189</sup>. Ausgangspunkt war hierbei die von *STAUDINGER* aufgestellte Hypothese, wonach die Polymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine stets zu vernetzten Polymeren führen sollte<sup>190</sup>, was *BUTLER* zur Synthese unlöslicher quarternärer Ammoniumsalze durch Polymerisation ungesättigter Diallylalkylammoniumverbindungen nutzen wollte. Dabei konnten jedoch weder Vernetzung noch das Auftreten freier Doppelbindungen im Produkt festgestellt werden, was sich später durch die Bildung zyklischer Strukturen erklären ließ.

Bei den ersten Untersuchungen zur Homopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diolefinen verschiedener Kettenlänge durch Ziegler-Natta-Katalysatoren zeigte sich, dass der Kettenaufbau überwiegend unter Ausbildung zyklischer Strukturen erfolgt<sup>191</sup>. Bis zum heutigen Tage wurde Cyclopolymerisation für verschiedene weitere Monomere beschrieben<sup>192</sup>.

*WAYMOUTH* untersuchte das Polymerisationsverhalten verschiedener Metallocen-Katalysatoren anhand der Homopolymerisation von 1,5-Hexadien<sup>193</sup>. Es zeigte sich, daß bei geringen Monomerkonzentrationen die Synthese des Poly(methylen-1,3-cyclopentan) (PMCP) möglich ist. Die zyklischen Einheiten im PMCP erlauben vier verschiedene Mikrostrukturen (Abb. 14), optisch aktive Metallocene wie (*R,R*)-Ethylen-1,2-bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-zirconium(IV)-1,1'-bi-2-naphtholat erlauben die enantioselektive Synthese chiraler Makromoleküle<sup>194,195</sup>. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass durch Variation von Metallocen und Polymerisationsbedingungen das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Strukturen gezielt eingestellt werden kann.

Durch die Aktivierung acetamidinbasierender Halbsandwich-Zirconocene mittels Boranen sind „lebende“ Polymerisationskatalysatoren zugänglich, mit denen mikrophasenseparierende, blockartige Polymerstrukturen synthetisiert werden konnten, welche aus Poly(1-hexen) und PMCP-Segmenten bestehen<sup>196</sup>.





**Abb. 14.** Mechanismus der Cyclopolymerisation des 1,5-Hexadiens und daraus resultierende Mikrostrukturen des Poly(methylen-1,3-cyclopentan) (PMCP)<sup>193</sup>.

Das Polymerisationsverhalten von Metallocenen unterschiedlicher Stereoselektivität wurde von *SHIONO* am Beispiel der Polymerisation des 1,7-Octadiens untersucht<sup>197</sup>. Dabei wurde festgestellt, daß die Zyklisierungsselektivität (a) bei Temperaturenniedrigung sowie (b) in der Reihenfolge isospezifisch > aspezifisch > syndiospezifisch abnimmt. Desweiteren wird speziell für den verwendeten aspezifischen Katalysator eine hohe Tendenz zur Ausbildung intramolekularer Doppelbindungen beobachtet.

Zur metallocenkatalysierten Copolymerisation von Olefinen mit  $\alpha,\omega$ -Diolefinen gibt es bisher wenig Literatur. Die Copolymerisation verschiedener  $\alpha,\omega$ -Diolefine mit Ethylen bzw. Propylen zeigte, dass in Propylen/Diolefin-Copolymeren höhere Diolefingehalte vorliegen, was mit der im Vergleich zum Ethylen geringeren Aktivität des Propylens in der metallocenkatalysierten Polymerisation begründet wurde<sup>198</sup>.

Propylen/1,5-Hexadien-Copolymere konnten in einem sehr breiten Zusammensetzungsbereich mit iso- bzw. syndiospezifischen Metallocenen, aktiviert mit Triisobutylaluminium und Pentafluorophenylboranen, synthetisiert werden<sup>199</sup>. Dabei wiesen die mit dem syndiospezifischen Metallocen hergestellten Propylen/1,5-Hexadien-Copolymere einen höheren Comonomergehalt auf. Der Anteil der unter Cyclopolymerisation insertierten Comonomereinheiten lag stets deutlich über 90%. Die Metallocene zeigten sowohl in der Homo- wie auch in der Copolymerisation eine ähnliche *cis/trans*-Stereoselektivität. Auch für

mit MAO aktivierte Metallocene wurden die aufgestellten Beobachtungen der Propylen/1,5-Hexadien-Copolymerisationen im Wesentlichen bestätigt. Zusätzlich ließ sich zeigen, dass Metallocene offenbar einen Teil ihrer Stereospezifität in der Copolymerisation mit Diolefinen verlieren. Beim Vergleich von Propylen-Copolymeren mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien zeigt sich eine veränderte Zyklisierungsselektivität der verwendeten Metallocene. Generell nimmt die Zyklisierungsrate beim 1,7-Octadien ab. Dabei war zu beobachten, dass das syndiospezifische Metallocen weniger 1,7-Octadien unter Cyclopolymerisation insertierte<sup>200</sup>.

Von praktischem Interesse sind nichtkonjugierte  $\alpha,\omega$ -Diolefine bei der Herstellung von EPDM, einem Kunststoff von hoher technischer Bedeutung z.B. bei Kabelisolierungen<sup>201</sup>. Durch Einsatz der Metallocene lassen sich die mechanischen Eigenschaften und die Reinheit dieser Produkte verbessern<sup>202</sup>.

Eine effiziente Methode zur Unterdrückung der Cyclopolymerisation ist die Abschirmung einer Doppelbindung, was sich z.B. durch Verwendung asymmetrisch substituierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine wie 7-Methyl-1,6-octadien oder Isocitronellen in der Copolymerisation mit Propylen realisieren läßt<sup>203</sup>. Derivatisierung, ausgehend von der freien Doppelbindung, führte zu epoxy-funktionalisierten Propylencopolymeren, welche für die Synthese von Poly(propylen)-*graft*-Poly(styren) genutzt werden konnten<sup>204</sup>.

### **2.3.2. Funktionelle Polyolefine, Block- und Pfropfcopolymere**

Obwohl Polyolefine in den letzten Jahrzehnten einen sehr starken Produktions- und Anwendungsaufschwung erlebten, limitiert das Fehlen jeglicher polarer Gruppen ihr Potential. Deshalb wurden verschiedene Lösungsansätze erarbeitet, um funktionelle Gruppen in diese Polymere einzubringen.

Prinzipiell unterscheidet man zum Einbringen funktioneller Gruppen zwei verschiedene Ansätze<sup>205</sup>:

1. die chemische Modifizierung an bereits gebildeten Polymerketten, sowie
2. die Copolymerisation von Olefinen mit Monomeren, welche funktionelle Gruppen besitzen.

Die Produkte dieser Modifizierungsreaktionen können als Ausgangsverbindungen für Pfropfcopolymere dienen. Durch Modifizierung an Endgruppen hingegen eröffnet sich die Möglichkeit, Blockcopolymere zu synthetisieren.

Chemische Reaktionen an bereits existierenden PP-Ketten haben sich inzwischen bei der nachträglichen Modifizierung von Polyolefinen etabliert<sup>206</sup>. Oftmals finden solche Modifizierungsreaktionen an der Oberfläche von Poly(propylen)materialien statt. Als mögliche Arten der Oberflächenmodifizierung sind z.B. das Aufpropfen polarer Monomere, die kontrollierte Oxidation sowie die Plasmabehandlung bekannt.

Durch Zugabe von Maleinsäureanhydrid (MSA) kann die Affinität des Poly(propylen)s zu Adhäsiven verbessert werden. Eine Verstärkung dieser Affinität wird erreicht, wenn das MSA auf die Poly(propylen)kette aufgepfropft wird, dabei kann die Pfropfreaktion durch Bildung freier Radikale initiiert werden. Erzeugen lassen sich die Radikalstellen photochemisch oder durch zerfallende Peroxide<sup>207</sup>. Der Prozeß der Bildung freier Radikale ist allerdings sehr schwierig zu beherrschen, da die erzeugten Radikalstellen auch eine Kettenspaltung hervorrufen können, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Poly(propylen)s auswirkt<sup>208</sup>.

Neben den chemischen Modifizierungsmethoden werden auch rein physikalische Verfahren eingesetzt. Durch Behandlung der Oberfläche des Poly(propylen)s mittels Corona- oder Plasmabestrahlung lassen sich ebenfalls reaktive Stellen an den Polymerketten erschaffen<sup>209</sup>.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedenste Untersuchungen zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit polaren Monomeren unter Verwendung von Metallocenen durchgeführt<sup>210</sup>. Dabei gibt es unter Verwendung der Metallocene zwei verschiedene Ansätze:

1. direkte Copolymerisation von Olefinen mit funktionellen Monomeren,
2. das Einführen von Schutzgruppen.

Umfangreich untersucht wurde die Copolymerisation von Ethylen bzw. Propylen mit sauerstoffhaltigen, funktionalisierten Comonomeren. Die Strukturen einiger Comonomere, welche hierbei eingesetzt wurden, sind in Abb. 15 dargestellt.

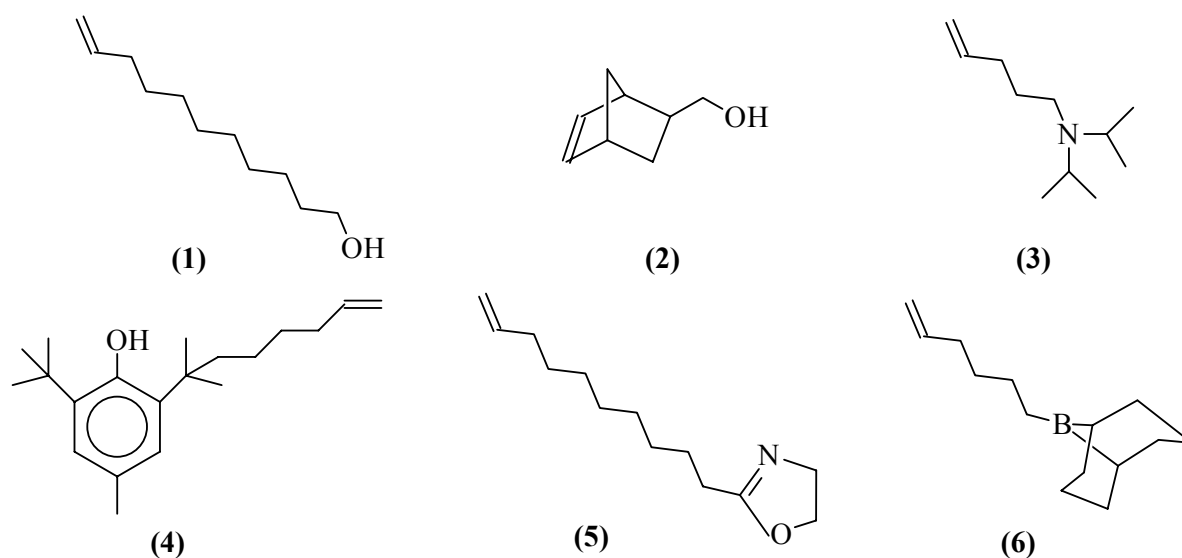
Die Copolymerisation von Ethylen und 10-Undecen-1-ol (**1** in Abb. 15) wurde unter Verwendung verschiedener Metallocene beschrieben, ein Einbau von bis zu 8 mol-% ließ sich detektieren<sup>211</sup>. Eine solch hohe Einbaurrate konnte mit Norbornenyl-2-methanol (**2** in Abb. 15) und 5-(*N,N*-Diisopropylamino)-1-penten (**3** in Abb. 15) unter analogen Polymerisationsbedingungen nicht beobachtet werden<sup>212</sup>. Detektierbare Einbauraten konnten

auch für weitere hydroxy-, säure- oder esterfunktionalisierte Monomere ermittelt werden<sup>213</sup>. Der Einsatz solcher Copolymere als Phasenvermittler in Blends aus PE und Poly(amid)-6 beeinflusst anscheinend sowohl Schlagfestigkeit als auch Zugfestigkeit<sup>214</sup>.

Das Phenolderivat 6-*tert*-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol (**4** in Abb. 15) ließ sich unter Verwendung verschiedener Metallocene mit Ethylen copolymerisieren. Die resultierenden Produkte sollen als polymere Antioxidantien Verwendung finden<sup>215</sup>.

Die Synthese von Propylen-Copolymeren mit Oxazolinderivaten wie 2-(9-Decenyl)-1,3-oxazolin (**5** in Abb. 15) unter Verwendung isospezifischer Metallocene wurde ebenfalls beschrieben. Allerdings waren nur Comonomergehalte < 1 mol-% nachweisbar<sup>216</sup>.

11-Chloro-1-undecen konnte in statistischen Copolymeren mit 1-Hexen und ebenso in Terpolymeren mit Ethylen und Propylen insertiert werden. Die Terpolymerisation erfolgte unter Katalysierung durch Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>217</sup>.



**Abb. 15.** Einige polare Comonomere, welche in der metallocenkatalysierten Olefincopolymerisation verwendet wurden. (1) 10-Undecen-1-ol, (2) 5-Norbornenyl-2-methanol, (3) 5-(*N,N*-Diisopropylamino)-1-penten, (4) 6-*tert*-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol, (5) 2-(9-Decenyl)-1,3-oxazolin, (6) 5-Hexenyl-9-borabicyclo[3.3.1.]nonan.

Aminofunktionalisierte Olefine wie 5-(*N,N*-Dimethylamino)- oder 5-(*N,N*-Diisopropylamino)-1-penten lassen sich sowohl mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch mit Zirconocenen homo-<sup>218</sup> bzw.- mit höheren  $\alpha$ -Olefinen copolymerisieren<sup>219</sup>. Untersuchungen zur Spacerlänge ergaben, daß mindestens 3 Kohlenstoffe zwischen den funktionellen Gruppen vorhanden sein sollten, um ausreichende Polymerisationsaktivitäten zu

erhalten<sup>218,220</sup>. Amido- und aminofunktionalisierte 10-Undecensäurederivate konnten in geringen Mengen in Ethylen- oder Propylencopolymere eingebaut werden<sup>221</sup>. Zum Schutz der Aminofunktion bei Verwendung von MAO als Cokatalysator kann diese z.B. mit Trimethylsilylgruppen abgeschirmt werden<sup>222</sup>.

Boran-funktionalisierte Polyolefine gelten als hervorragende Precursor für weitere Folgereaktionen. Schon aus der herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalyse war bekannt, daß Verbindungen wie 5-Hexenyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**6** in Abb. 15) homo- als auch copolymerisiert werden können<sup>223</sup>. Die Copolymerisation dieses Borans mit Ethylen oder Propylen wurde anfangs ebenfalls unter Verwendung von  $\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$  durchgeführt<sup>224</sup>, erst später kamen Metallocene wie  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  oder  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in Kombination mit MAO zum Einsatz<sup>225</sup>. Durch Sauerstoff wird die Borangruppe im Polymer angegriffen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methylmethacrylat (MMA) kann eine Polymerisation gestartet werden, was zu Pfropfcopolymeren des Typs Poly(olefin)-*graft*-PMMA führt<sup>226</sup>. Weiterhin beschrieben wurde die Synthese von Polyolefin-Pfropfcopolymeren mit Poly(caprolacton)- oder Poly(vinylalkohol)-Seitenästen<sup>227</sup>. Diese Methode des Starts einer Polymerisation von einer funktionellen Gruppe einer existierenden Polymerkette wird als „*grafting from*“ bezeichnet. Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Synthese von EPDM-*graft*-PMMA durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) ausgehend von bromierten EPDM-Polymerketten<sup>228</sup>.

Im Gegensatz zur „*grafting from*“-Technik werden bei der „*grafting onto*“-Methode vorgebildete, mit funktionellen Endgruppen ausgerüstete Ketten auf funktionalisierte Grundketten aufgepfropft. So wurde Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) auf PP durch UV-Strahlung aufgepfropft<sup>229</sup>. Die entstehenden Pfropfcopolymere sollen die thermische Stabilität von Baumwoll- oder Seidenfasern verbessern<sup>230</sup>. PP-Oberflächenmodifizierung durch Propylen/*tert*-Butylacrylat-Blockoligomere, welche in das PP hinein diffundieren und dort kovalent verankert werden, wird ebenfalls dieser Methode zugeordnet<sup>231</sup>. Auch über die Synthese von oligomerem, oxazolin-terminiertem PP, welches anschließend auf Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere aufgepfropft wurde, konnte berichtet werden<sup>232</sup>.

Eine weitere, elegante Methode zur Herstellung von Pfropfcopolymeren stellt die Makromonomermethode dar<sup>205,233</sup>. Als Makromonomere werden lineare Polymerketten mit Molmassen bis 20 kg/mol, welche eine funktionelle Endgruppe besitzen, bezeichnet. Ihre Herstellung erfolgt bevorzugt unter Verwendung von Techniken der anionischen<sup>234</sup>, carbokationischen<sup>235</sup> oder Gruppentransferpolymerisation<sup>236</sup>. Somit sind Makromonomere mit definierten Molmassen, enger Molmassenverteilung und hohem Grad an Funktionalität

zugänglich. Die Ausrüstung solcher Makromonomere mit einer polymerisationsfähigen funktionellen Gruppe erfolgt entweder über den Initiator oder über Kettenabbruchreagenzien, wobei nur die erstgenannte Methode eine vollständige Ausrüstung der Makromonomere mit einer Funktionalität garantiert<sup>237</sup>.

Metallocen- oder Halbsandwich-Katalysatoren erlauben die Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit verschiedensten, olefinisch ausgestatteten Makromonomeren. So wurde die Copolymerisation von kurzkettigen PP-Makromonomeren mit Ethylen beschrieben<sup>238</sup>. Wie auch bei der Synthese von langkettenverzweigtem PE konnte dabei bei Verwendung eines „Constrained Geometry“-Katalysators die höchste Einbaurrate (bis zu 5 mol-% PP) erreicht werden<sup>239</sup>. So sind Poly(propylen)-Pfropfcopolymere zugänglich, welche aus einer isotaktischen Grundkette und ataktischen Seitenästen bestehen<sup>240</sup>.

PS-Makromonomere mit Allyl-<sup>241</sup> oder Norbornenyl-Terminierung<sup>242</sup> wurden für die Synthese von PP/PS-Pfropfcopolymeren verwendet. Dabei zeigt sich mit zunehmender Kettenlänge des Makromonomeren ein zunehmender Einfluß auf Reaktivität und Einbau.

Im Gegensatz zu Pfropfcopolymeren kommt die Synthese von Blockcopolymeren normalerweise nicht ohne die Anwendung spezieller, aufwendiger Polymerisationstechniken aus. Als gängiges Polymerisationsverfahren hat sich dabei die lebende Polymerisation erwiesen, da hierbei eine sequentielle Monomerdosierung möglich ist, was zur Bildung von Blockpolymeren führt<sup>243</sup>. Allerdings ist diese Methode für Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren sehr stark limitiert. Über erste Erfolge bei der kontrollierten Blockcopolymerisation von höheren  $\alpha$ -Olefinen mit polaren Monomeren wie Methylmethacrylat oder  $\epsilon$ -Caprolacton unter Verwendung von Lanthanocenen ohne Cokatalysatorzusatz wurde inzwischen berichtet<sup>244</sup>. Durch den Einsatz der „Post“-Metallocene, für die die lebende Polymerisation beschrieben wird, sind hier sicher in Zukunft interessante Produkte zu erwarten (siehe 2.2.3.).

### **3. Ergebnisse und Diskussion**

#### **3.1. Übergangsmetallkatalysierte Propylenpolymerisation**

Das Polymerisationsvermögen der Metallocene umfasst inzwischen eine Vielzahl von Monomeren<sup>245</sup>. Diese lassen sich dabei entweder homopolymerisieren, oder sie dienen als Comonomer zur Synthese von Ethylen- oder Propylencopolymeren mit maßgeschneiderten Materialeigenschaften.

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Halbsandwich-Amido-Titanverbindungen und Metallocene anhand der Propylenpolymerisation vorgestellt werden. Diese Versuche sollen zur Abschätzung des Polymerisationsverhaltens, der Polymerisationsaktivitäten und der Polymereigenschaften und somit als Grundlage für die folgenden Untersuchungen zur Synthese von Homo- und Copolymeren nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolfine dienen.

➤ *Synthese von Poly(propylen)en durch Halbsandwich-Titanocene*

Halbsandwich-Titanocene, sogenannte „Constrained Geometry“-Katalysatoren, sind aufgrund ihrer offenen Struktur in der Lage, nur ataktische Poly(propylen)e zu erzeugen. Verglichen mit isotaktischem Poly(propylen) besitzt diese Konformation einen sehr geringen Marktanteil. In der Vergangenheit war es stets Ziel bei der Optimierung herkömmlicher Ziegler-Natta-Katalysatoren, den ataktischen PP-Anteil am Produkt möglichst gering zu halten. Neuentwickelte ataktische Poly(propylen)e geben diesen Materialien erstmals die Möglichkeit, als eigenständige Materialien auf dem Markt aufzutreten<sup>246</sup>. Da diese ataktischen Poly(propylen)e durch elastomere Eigenschaften charakterisiert werden, wären entsprechende Propylen/Diolefin-Copolymere ideale Materialien für eine Weichphasenmodifizierung von Thermoplasten.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde das Halbsandwich-Titanocen Dimethylsilyl(*tert*-butylamido)-(tetramethylcyclopentadienyl)titaniumdichlorid (*CBT*) eingesetzt (Abb. 9 auf Seite 14).

Wie bereits berichtet (siehe Kap. 2.2.3.), ist *CBT* in Kombination mit MAO in der Lage, sehr hohe Comonomergehalte in eine sich bildende Polymerkette zu insertieren. Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit das Leistungsvermögen dieses aspezifische „Constrained-Geometry“-

Katalysators in der Propylen/Diolefin-Copolymerisation untersucht werden. Die Ergebnisse der Vorversuche zur Propylenpolymerisation sind in Tab. 2 dargestellt.

**Tab. 2.** Propylenpolymerisation unter Verwendung von *CBT*/MAO.

Probe	$c_{\text{kat}}$ (mol/l)	$c_{\text{Pr}}$ (mol/l)	$T_{\text{Pol}}$ (°C)	Akt. <sup>1)</sup>	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
aPP CBTcl -30	1,6 E-5	4	-30	10	118	1,5	0
aPP CBTcl 0		1,4	0	170	86	1,7	0
aPP CBTcl 30		0,5	30	2.590	59	1,7	-1
aPP CBTcl 50			50	4.200	50	1,6	-1
aPP CBTcl 70	4 E-5		70	5.370	12	1,7	-3

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$

Wie anhand der in Tab. 2 dargestellten Ergebnisse ersichtlich, zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von *CBT* von der gewählten Temperatur. Erst ab einer Polymerisationstemperatur von 30 °C werden hohe Polymerisationsaktivitäten bei der Polymerisation des Propylens erhalten.

Charakteristisch für die mit *CBT* synthetisierten Poly(propylen)e ist eine recht enge Molmassenverteilung, dabei hatten interessanterweise weder Polymerisationstemperatur noch Monomerangebot einen signifikanten Einfluß auf die Molmassenverteilung. Es wurden Poly(propylen)e mit einer zahlenmittleren Molmasse von etwa 10 kg/mol bis 120 kg/mol erhalten, dabei nimmt die Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur ab.

Ein Einfluß der Polymerisationsparameter auf die Lage des Glasübergangs konnte nicht festgestellt werden. Alle mit *CBT* hergestellten Poly(propylen)e besitzen eine für diesen Polymertyp charakteristische Glasübergangstemperatur im Bereich von ca. -5 °C bis 0 °C.

Die nachfolgenden Versuche (Tab. 3) waren auf die Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration von *CBT* auf Polymerisationsaktivität und Molmasse der Poly(propylen)e fokussiert. Dazu wurde bei zwei verschiedenen Propylenkonzentrationen (0,5 und 1 mol/l) die eingesetzte Katalysatorkonzentration im Bereich von 4 E-6 bis 8 E-5 mol/l variiert.

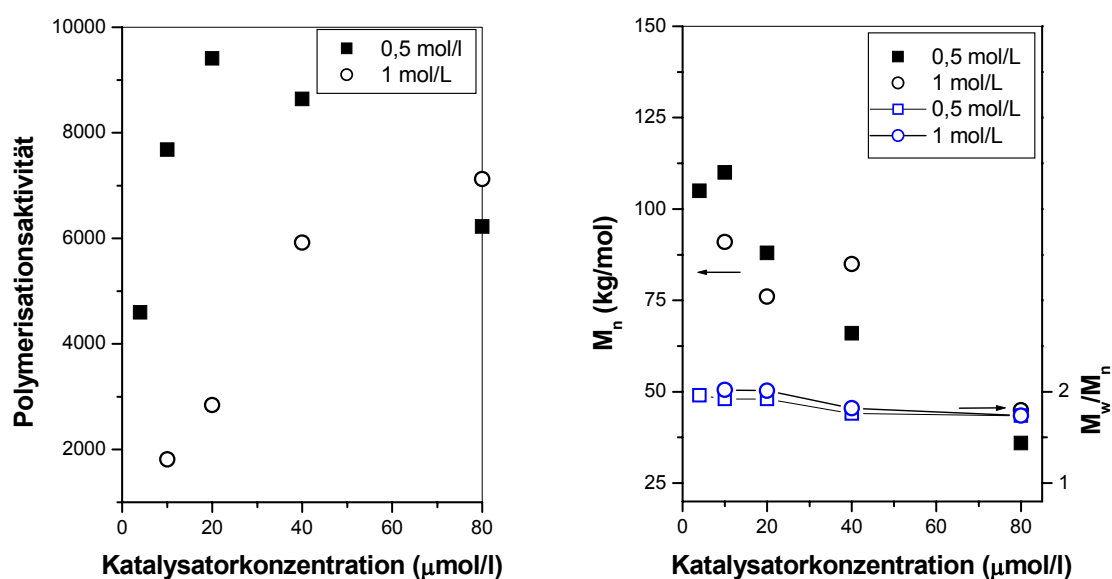


**Tab. 3.** Propylenpolymerisation unter Variation von Monomer- und Katalysatorkonzentration.

(Polymerisationstemperatur 50 °C)

Probe	$c_{\text{Kat}}$ (mol/l)	$c_{\text{Pr}}$ (mol/l)	Aktivität <sup>1)</sup>	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$
aPP CBT 0.4-L	4 E-6	0,5	4.600	105	2,0
aPP CBT 1-L	1 E-5		7.700	110	1,9
aPP CBT 2-L	2 E-5		9.400	88	1,9
aPP CBT 4-L	4 E-5		8.600	66	1,8
aPP CBT 8-L	8 E-5		6.200	36	1,7
aPP CBT 1-H	1 E-5	1	1.800	91	2,0
aPP CBT 2-H	2 E-5		2.800	76	2,0
aPP CBT 4-H	4 E-5		5.900	85	1,8
aPP CBT 8-H	8 E-5		7.100	45	1,7

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$



**Abb. 16.** Abhängigkeit von Polymerisationsaktivität (*links*) und Molmasse/-verteilung (*rechts*) von der Katalysatorkonzentration für Propylenkonzentrationen von 0,5 und 1 mol/l.

(Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ )

Die graphische Auftragung der Polymerisationsaktivität als Funktion der Katalysatorkonzentration spiegelt ein ungewohntes Bild wieder (Abb. 16, *links*). Bei einer

geringen Propylenkonzentration von 0,5 mol/l nimmt die Aktivität mit zunehmender Katalysatormenge zu, um nach Durchlaufen eines Maximalwertes wieder abzufallen. Möglicherweise wird hier ein zu geringes Monomer : Katalysator-Verhältnis erreicht, das einer weiteren Aktivitätssteigerung entgegenwirkt. Diese Vermutung kann durch die Beobachtung, dass bei einer Monomerkonzentration von 1 mol/l ein gleichmäßiger Aktivitätsanstieg auch bei höheren Katalysatorkonzentrationen verzeichnet wurde, gefestigt werden. Warum allerdings bei der höheren Monomerkonzentration generell geringere Polymerisationsaktivitäten erhalten werden, kann vorerst nicht eindeutig erklärt werden.

In Abbildung 16 (*rechts*) werden Molmassen und –verteilungen der synthetisierten ataktischen Poly(propylen)e dargestellt. Mit zunehmender Katalysatorkonzentration wurden Poly(propylen)e mit geringeren zahlenmittleren Molmassen erzeugt. Dabei konnte kein signifikanter Unterschied bei den beiden gewählten Monomerkonzentrationen festgestellt werden. Die Molmassenverteilungen lagen bei allen Polymeren in einem einheitlichen, engen Bereich von 1,7 bis 2.

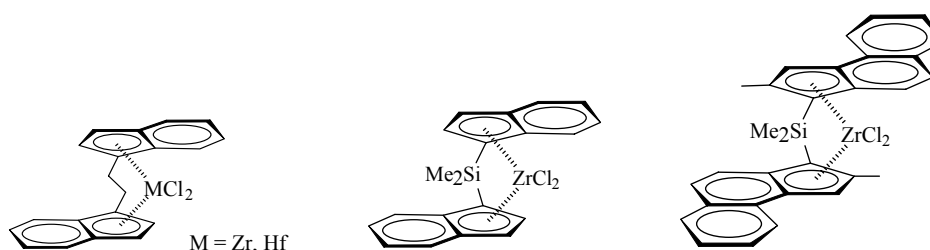
➤ *Synthese von Poly(propylen)en durch isospezifische Metallocene*

Im Jahre 2002 wurden in Europa 59.000 t Poly(propylen) durch Metallocene hergestellt<sup>247</sup>. Dies entspricht zwar weniger als 1 % des Gesamtmarktes für Poly(propylen), zeigt aber dennoch das industrielle Potenzial dieser Katalysatoren, welche sich gegen die über Jahrzehnte etablierten konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren behaupten müssen.

Zur Untersuchung der Propylenpolymerisation wurden verschiedene isospezifische Metallocenkatalysatoren eingesetzt:

- *rac*-Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumdichlorid (**EBI**),
- *rac*-Ethylenbis(1-indenyl)hafniumdichlorid (**EBI-Hf**),
- *rac*-Dimethylsilylbisindenyl-zirconiumdichlorid (**SBI**),
- *rac*-Dimethylsilylbis(2-methylbenzo(e)indenyl)zirconiumdichlorid (**MBI**).

Die entsprechenden Strukturen der Metallocene sind in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 18).



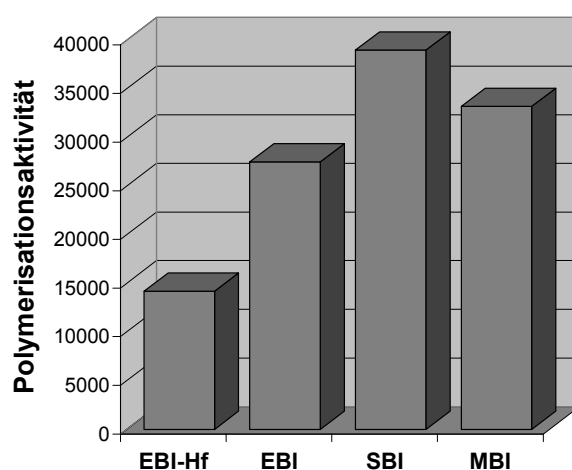
**Abb. 18.** Strukturen der verwendeten isospezifischen Metallocenen zur Synthese von Poly(propylen): *EBI* (Zr- bzw. Hf-Form), *SBI*, *MBI* (von links nach rechts)

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Propylenpolymerisation zusammengefasst. Alle erfassten Versuche wurden bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C durchgeführt. Die Konzentration des Katalysators betrug  $1 \text{ E}^{-5} \text{ mol/l}$ , die des Propylens  $0,67 \text{ mol/l}$ .

**Tab. 4.** Propylenpolymerisation unter Verwendung isospezifischer Metallocene. (Polymerisationstemperatur 50 °C)

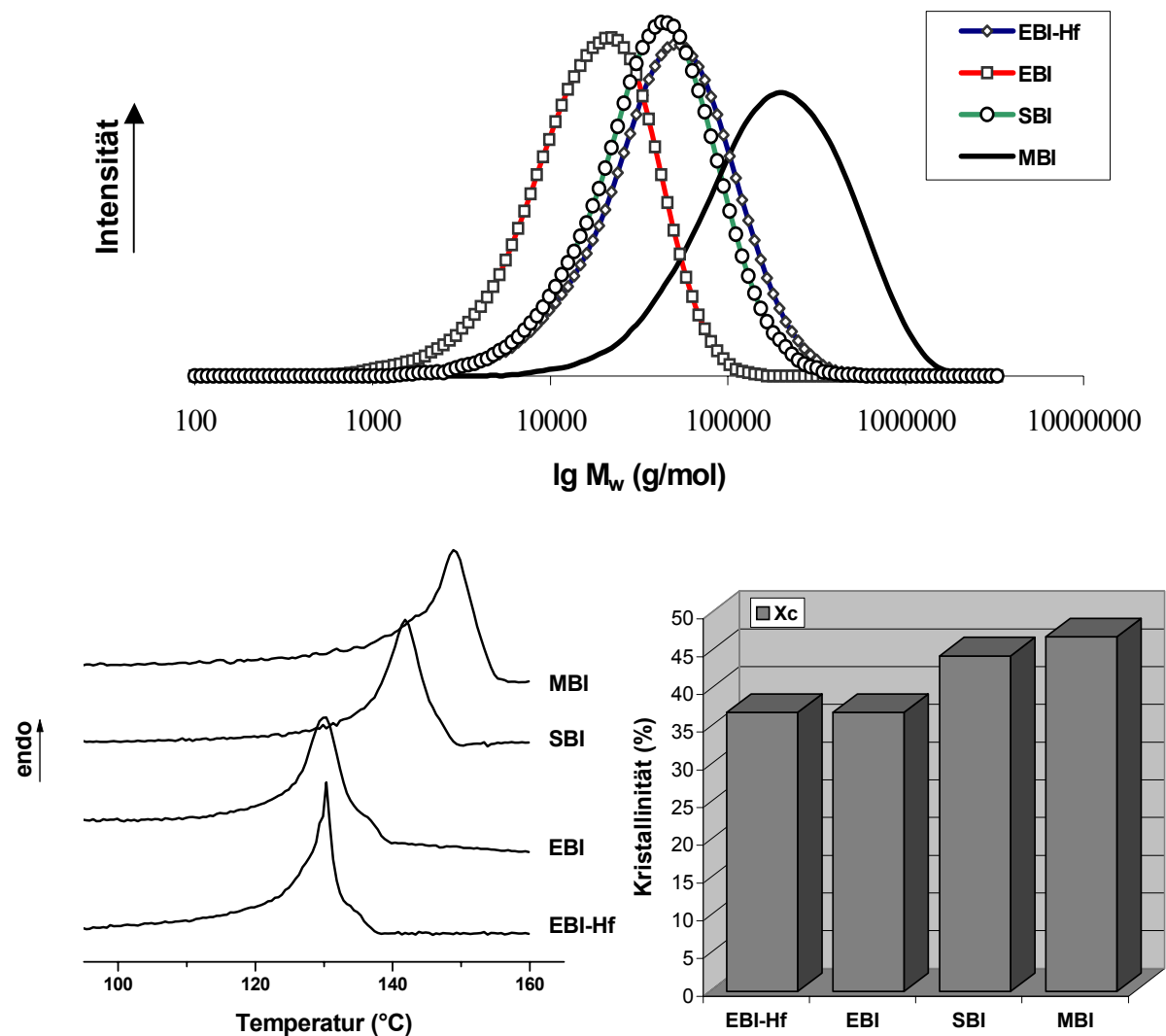
Probe	Metallocen	Aktivität <sup>1)</sup>	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)
iPP 1	EBI-Hf	14.200	63	2,2	132	36,6
iPP 2	EBI	27.500	22	2,0	132	35,7
iPP 3	SBI	39.000	52	2,0	144	44,5
iPP 4	MBI	33.200	263	2,4	152	46,8

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}} / \text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l}_{\text{Monomer}}$



**Abb. 19.** Polymerisationsaktivität (in  $\text{kg}_{\text{Polymer}} / \text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l}_{\text{Monomer}}$ ) bei der Propylenpolymerisation unter Verwendung isospezifischer Metallocene.

In Abbildung 19 wird die Polymerisationsaktivität für die verschiedenen Metallocene wiedergegeben. Wie bereits im theoretischen Teil beschrieben, lässt sich diese wie auch die Eigenschaften der Polymere gut anhand der Struktur des Metallocens beschreiben. Eine nur geringe Polymerisationsaktivität wies das Hafnocen *EBI-Hf* auf. Der Austausch des Zentralatoms durch Zirconium (*EBI*) bewirkt eine deutliche Aktivitätssteigerung, allerdings waren die Molmassen der erhaltenen Poly(propylen)e geringer. Ersetzt man die Ethylen- durch eine Dimethylsilyl-Verbrückung, so gelangt man zu Metallocenen (*SBI* und *MBI*), mit denen Polymere mit höherer Molmasse bei gleichzeitig erhöhter Polymerisationsaktivität zugänglich waren.



**Abb. 20.** GPC-Chromatogramme (*oben*), DSC-Aufheizkurven (*unten links*) sowie Kristallinität (*unten rechts*) der mit verschiedenen Metallocenen hergestellten Poly(propylen)e.

Unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen wurden mit den verschiedenen Metallocenen isotaktische Poly(propylen)e mit sehr unterschiedlicher Molmasse hergestellt. Die Molmassenverteilung aller synthetisierten Polymere lag im für diese Katalysatoren typischen Bereich von 2 bis 2,5. In Abbildung 20, *oben*, sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme der Poly(propylen)e dargestellt. Charakteristisch für alle untersuchten Poly(propylen)e war, dass diese nicht einer idealen Gauß-Verteilung folgen, sondern eine niedermolekulare Flanke aufweisen (Abb. 20, *oben*)<sup>248</sup>. Dieser erhöhte Anteil an kurzkettingen Makromolekülen kann wohl Verunreinigungen im Polymerisationsansatz zugeschrieben werden, welche einen vorzeitigen Abbruch der Polymerketten bewirkten.

Die thermischen Eigenschaften der semi-kristallinen isotaktischen Poly(propylen)e lassen sich durch DSC-Messungen charakterisieren. In Abb. 20 (*unten links*) sind die entsprechenden Kurvenverläufe dargestellt. Charakteristisch für alle Polymere war ein scharfer, recht enger Schmelzpeak. Dabei zeigten sich charakteristische Unterschiede. So wiesen die mit den ethylenverbrückten Metallocenen hergestellten isotaktischen Poly(propylen)e Schmelzpunkte von ca. 132 °C auf, während mit silylverbrückten Metallocenen höherschmelzende Materialien erhalten wurden. Das mit *MBI* hergestellte isotaktische Poly(propylen) besaß mit 152 °C den höchsten gemessenen Schmelzpunkt.

Mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren lassen sich isotaktische Poly(propylen)e mit Schmelzpunkten von ca. 160 – 170 °C herstellen. Die Schmelzpunkte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Poly(propylen)e liegen etwa 15 bis 30 °C niedriger, was mit dem Vorliegen kürzerer isotaktischer Blockstrukturen im Polymer erklärt wird<sup>249</sup>. Auch die Kristallinität (Abb. 20, *unten rechts*), welche bei den synthetisierten isotaktischen Poly(propylen)en zwischen 35 und 47 % liegt, ist generell niedriger als bei mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Poly(propylen)en.

Die dargestellten Ergebnisse sollten das unterschiedliche Verhalten verschiedenster homogener Katalysatoren in der Propylenpolymerisation aufzeigen. Das Halbsandwich-Titanocen *CBT* kann unter verschiedensten Bedingungen zur Synthese löslicher, ataktischer Poly(propylen)e verwendet werden, dabei sind Polymere mit unterschiedlichsten Molmassen und enger –verteilung zugänglich.

Im Vergleich dazu zeigen die isospezifischen Metallocene deutliche Unterschiede hinsichtlich Polymerisationsaktivität und Eigenschaften der erhaltenen Polymere. So zeichnen sich die eingesetzten silylverbrückten Metallocene gegenüber den ethylenverbrückten Katalysatoren

durch höhere Polymerisationsaktivitäten aus. Die Charakterisierung der erhaltenen Poly(propylen)e zeigte, dass Poly(propylen)e mit unterschiedlichsten Eigenschaften herstellbar waren. Somit stehen verschiedene Katalysatorsysteme für die Untersuchungen zur Homo- und Copolymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine zur Verfügung, worüber im folgenden Kapitel berichtet wird.

### 3.2. Untersuchungen zur Homopolymerisation nichtkonjugierter Diolefine

Das erste Beispiel für Cyclopolymerisation wurde 1957 von *BUTLER* anhand der Polymerisation ungesättigter quaternärer Ammoniumsalze beschrieben<sup>188,189</sup>. Bis zum heutigen Tage wurde diese Art der Polymerisation für verschiedene Monomere beschrieben.

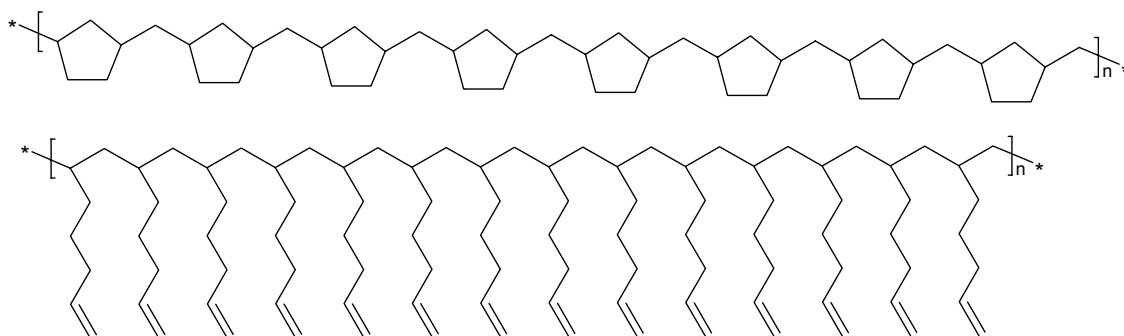
Bei der Polymerisation von Diolefinen können drei konkurrierende Reaktionen auftreten:

1. Die Insertion nur einer Doppelbindung eines nichtkonjugierten Diolefins in der wachsenden Polymerkette führt zu einem Polymer mit seitenständigen Doppelbindungen.
2. Der Insertion der ersten Doppelbindung des Monomeren kann intramolekular die Insertion der zweiten Doppelbindung folgen, ein Polymer mit zyklischen Strukturelementen entsteht.
3. Die freie Doppelbindung in der Seitenkette kann intermolekular in eine weitere Polymerkette inseriert werden, was verzweigte Polymerstrukturen entstehen lässt, welche asymmetrischen Sternpolymeren vergleichbar sind<sup>250</sup>.

Die Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien mit Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde erstmals von *MARVEL* beschrieben<sup>186</sup>. Dieses Monomer wurde bis heute mehrfach für die Cyclopolymerisation verwendet. So beschrieb *WAYMOUTH* die enantioselektive Synthese chiraler Polymere, wenn das Kettenwachstum ausschließlich durch Zyklisierungsreaktionen erfolgt<sup>195,251</sup>. Allerdings war nicht in allen Fällen eine quantitative Cyclopolymerisation zu beobachten. Der Befund, daß nicht alle Monomereinheiten in einer Polymerkette in zyklisierter Form vorliegen<sup>252</sup>, war der Ausgangspunkt für die hier durchgeführten Untersuchungen. Es sollten Polymerisationsbedingungen erarbeitet werden, unter denen eine Zyklisierung möglichst in den Hintergrund gedrängt werden kann. Diese Erkenntnisse dienten als Grundlage für die Synthese von Propylen/Diolefin-Copolymeren, über welche im weiteren Verlauf berichtet wird.

### 3.2.1. Homopolymerisation des 1,5-Hexadiens

Mögliche Grenzstrukturen, welche aus der Polymerisation des 1,5-Hexadiens resultieren, werden in Abb. 21 dargestellt. Dabei wird die Struktur eines Poly(1,5-hexadien)s in der Regel als ein Poly(methylencyclopentan) beschrieben (Abb. 21, *oben*)<sup>193</sup>. Im Gegensatz dazu entsteht bei einer Polymerisation ohne Zyklisierung ein ungesättigtes Poly(1,5-hexadien), wie in Abb. 21, *unten*, dargestellt wird.



**Abb. 21.** Mögliche Grenzstrukturen des Poly(1,5-hexadien)s.  
Poly(methylencyclopentan) (*oben*) sowie unverzweigtes Poly(1,5-hexadien) (*unten*)

Die Polymerisation des 1,5-Hexadiens wurde unter Variation von Katalysatortyp, Polymerisationstemperatur und Diolefinkonzentration untersucht. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Mikrostruktur des Poly(1,5-hexadien)s von den genannten Einflussfaktoren. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Eine ausschließlich unter Zyklisierung verlaufende Polymerisation konnte bei keinem Versuch beobachtet werden. Die Zyklisierungsrate lag, in Abhängigkeit von Katalysator und Polymerisationsbedingungen, in einem breiten Bereich von 63 % bis 95 %.

Bei Verwendung des aspezifischen Halbsandwich-Titanocens *CBT* bei Raumtemperatur zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Zyklisierungsgrades von der Ausgangsmonomerkonzentration. Eine hohe Monomerkonzentration führte im Falle des 1,5-Hexadiens zu einer deutlichen Abnahme des Cyclopentangehaltes im Polymer. Die Polymerisationstemperatur spielte dabei für das Zyklisierungsverhalten eine anscheinend untergeordnete Rolle. Sowohl bei 25 °C als auch bei 0 °C wurden vergleichbare Gehalte an nichtzyklischen Einheiten im synthetisierten Polymer bestimmt. Allerdings führte die Polymerisation bei -30 °C in Verbindung mit einer sehr hohen Monomerkonzentration zu einem Produkt mit mehr als 30 mol-% ungesättigten Monomereinheiten.

**Tab. 5.** Metallocenkatalysierte Homopolymerisation von 1,5-Hexadien. $(c_{\text{Kat}} = 2 \text{ E-5 mol/l})$ 

Probe	Metallocen	$c_{\text{Dien}}$ (mol/l)	$T_{\text{Pol}}$ (°C)	Aktivität 1)	cis/trans	-CH=CH <sub>2</sub> 2) (mol-%)	-CH=CH- 3) (mol-%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
PHD 13	CBT	0,1	25	12,1	55 : 45	3,2	0,6	14	6,1	35
PHD 14		0,25		3,1	57 : 43	3,9	0,8	13	1,6	29
PHD 15		0,5		3,7	55 : 45	8,5	2,0	23	6,1	36
PHD 16		1,0		1,5	54 : 46	14,7	1,7	16	3,2	20
PHD 17		0,5	0	5,1	56 : 44	9,0	1,8	15	2,1	34
PHD 18		1,0	0	1,7	55 : 45	18,3	3,6	21	4,0	23
PHD 19		1,5	-30	0,2	56 : 44	27,5	6,1	10	1,9	11
PHD 20		MBI	1,0	25	0,2	52 : 48	34,7	2,7	44	2,2
PHD 21	IpCpFlu	1,0	25	13,3	46 : 54	10,1	<0,5	21	14,5	18

1) Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ; 2) ermittelt aus <sup>13</sup>C-NMR Spektren; 3) ermittelt durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie



Die Ursache für die Abnahme der Polymerisationsaktivität bei höheren Diolefinkonzentrationen könnte in der Ausbildung stabiler Komplexe liegen. Diese Vermutung wurde in der Literatur bereits beschrieben<sup>82d,253</sup>.

Neben der 1,2-Insertion, der Cyclopolymerisation und der Vernetzung wurde bei der Polymerisation linearer, unverzweigter Diolefine eine weitere Form der Insertion beschrieben, welche zur Ausbildung von Doppelbindungen in der Polymergrundkette  $-\text{CH}=\text{CH}-$  führt. In der Literatur wird die Bildung dieser Vinylengruppen am Beispiel der metallocenkatalysierten Homopolymerisation des 1,7-Octadiens als 2,1-Addition mit nachfolgender  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung beschrieben<sup>197</sup>. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde auch bei den Poly(1,5-hexadien)en die Existenz dieser internen Doppelbindungen festgestellt. Die höchsten Anteile  $-\text{CH}=\text{CH}-$  wurden bei den mit *CBT* synthetisierten Poly(1,5-hexadien)en gefunden. Dabei stieg dieser Anteil noch mit sinkender Polymerisationstemperatur. Wahrscheinlich wird bei niedrigen Temperaturen die Wasserstoffübertragung erleichtert.

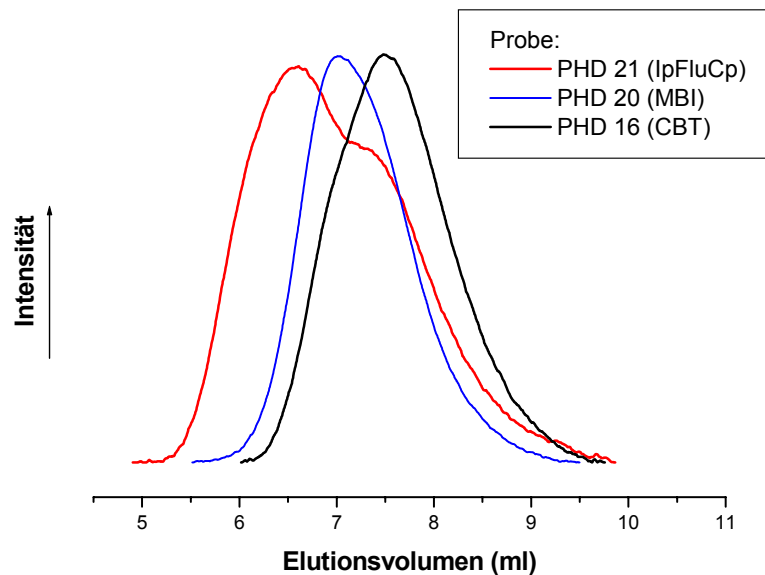
Verglichen mit dem aspezifischen Halbsandwich-Titanocen *CBT* zeigten sowohl das isospezifische Zirconocen *MBI* als auch das syndiospezifische *IpFluCp* ein deutlich verändertes Polymerisationsverhalten. Auffallend war dabei die geringe Polymerisationsaktivität des *MBI*, allerdings wies die Probe *PHD 20* einen sehr hohen Gehalt an 1,2-insertierten Monomereinheiten auf. Anscheinend wird der Ringschluss bei der Cyclopolymerisation des 1,5-Hexadiens durch die Struktur des isospezifischen *MBI* behindert.

Eine überaus hohe Polymerisationsaktivität wurde für *IpFluCp* beobachtet, wahrscheinlich aufgrund seiner sehr zugänglichen Struktur. Unter den Versuchsbedingungen wurde ein hoher Anteil von etwa 90 mol-% des Monomers unter Zyklisierung insertiert.

Typisch für eine metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation ist die Abnahme der Molmasse mit steigender Polymerisationstemperatur<sup>96</sup>. Im Gegensatz dazu wird bei der Polymerisation des 1,5-Hexadien bei  $-30\text{ °C}$  die geringste Molmasse gemessen. Offenbar wird bei niedriger Temperatur der Abbruchschritt besonders begünstigt.

In Abbildung 22 sind die GPC-Kurven von unter gleichen Polymerisationsbedingungen hergestellten Poly(1,5-hexadien)en dargestellt. Dabei lässt sich anhand der Molmassen der Produkte feststellen, dass das syndiospezifische Metallocen *IpFluCp* aufgrund seiner relativ offenen Struktur in der Lage ist, die freien Doppelbindungen des gebildeten Poly(1,5-hexadien)s intermolekular zu insertieren, was zu verzweigten Produkten mit einer breiten,

bimodalen Molmassenverteilung führte. Poly(1,5-hexadien) mit einer relativ hohen, eng verteilten Molmasse wurde bei Verwendung des Metallocens *MBI* erhalten. Die geringste Molmasse weist das mit *CBT* hergestellte Poly(1,5-hexadien) *PHD 16* auf.



**Abb. 22.** GPC-Kurven für Poly(1,5-hexadien)e, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Bei der Charakterisierung des thermischen Verhaltens der Poly(1,5-hexadien)e zeigte sich der Einfluss der Polymerstruktur auf die Lage der Glasübergangstemperatur. Ein hoher Gehalt an zyklischen Strukturen in der Polymerkette führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Dementsprechend weist die Probe *PHD 19*, welche den höchsten Gehalt an freien Doppelbindungen besitzt, die mit 11 °C niedrigste gemessene Glasübergangstemperatur auf, während für die mit *CBT* synthetisierten Poly(1,5-hexadien)e mit hoher Zyklisierungsrate (z.B. *PHD 13*, *PHD 14*) deutlich höhere Glasübergangstemperaturen gemessen wurden.

### 3.2.2. Homopolymerisation des 1,7-Octadiens

Ergebnisse zur Oligomerisierung von 1,7-Octadien mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}^{254}$  sowie zur Homopolymerisation unter Verwendung verschiedener Metallocene<sup>197</sup> wurden bereits veröffentlicht. Dabei zeigte sich, daß die Zyklisierungsselektivität durch die Wahl von Katalysatorsystem und Polymerisationsbedingungen beeinflusst werden kann.

Aufgrund der beschriebenen geringen Polymerisationsaktivität des 1,7-Octadiens wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen bei erhöhter Monomerkonzentration und verlängerter Polymerisationsdauer durchgeführt (24 Stunden bei Verwendung von *MBI* bzw. *IpFluCp*, 80 Stunden bei *CBT*). Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in Tab. 6 zusammengefasst.

**Tab. 6.** Ergebnisse der 1,7-Octadienhomopolymerisation unter Verwendung verschiedener Metallocene (Polymerisationstemperatur 25 °C).

Probe	Metallocen	$c_{\text{kat}}$	$c_{\text{Dien}}$	Akt.	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$M_n$	$M_w/M_n$	$T_g$
		(mol/l)	(mol/l)	<sup>1)</sup>	<sup>2)</sup> (mol-%)	<sup>3)</sup> (mol-%)			
POD 9	CBT	3 E-5	5,8	0,2	76	<0,5	13,6	2,8	-33
POD 10	MBI	1 E-5	2,1	0,5	80	<0,5	38,6	2,2	-25
POD 11	IpCpFlu	1 E-5	2,1	1,7	97	1,8	78,8	8,5	-47

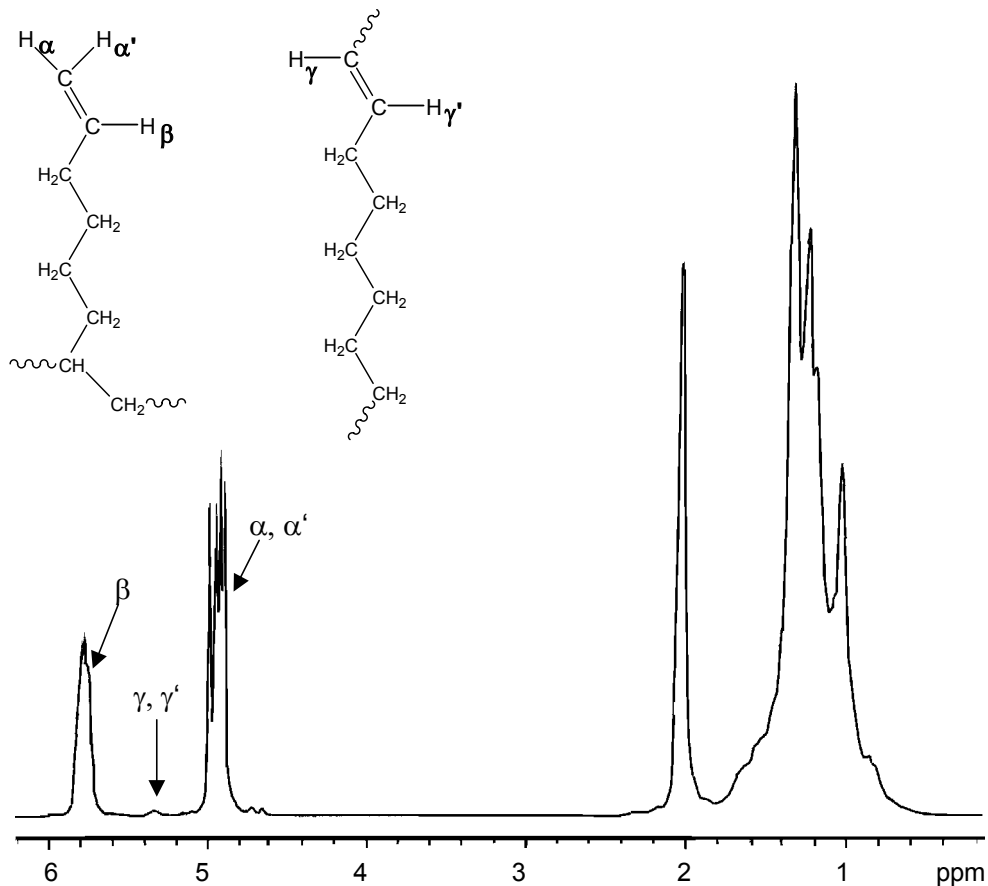
<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ; <sup>2)</sup> ermittelt aus <sup>13</sup>C-NMR Spektren

<sup>3)</sup> ermittelt durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie

Im Vergleich zum 1,5-Hexadien ist die Zyklisierungstendenz bei 1,7-Octadien deutlich schwächer ausgeprägt. So wurden von *CBT* und *MBI* etwa 80 mol-% des Monomeren ohne Zyklisierung inseriert, bei Verwendung des Metallocens *IpFluCp* fand nahezu keine Cyclopolymerisation statt.

Abbildung 23 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Poly(1,7-octadien), erzeugt mit *IpFluCp*. Sehr stark ausgeprägt sind die Signale der zu den Doppelbindungen gehörenden Wasserstoffatome (4,9 ppm für =CH<sub>2</sub> bzw. 5,8 ppm für =CH-) sowie das Signal der Protonen, welche zur CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung gehören (2 ppm).

Die Verschiebung in Nachbarschaft zu den Signalen der olefinischen H-Atome bei 5,4 ppm wird den Vinylengruppen –CH=CH– zugeordnet, deren Auftreten bei den synthetisierten Poly(1,7-octadien)en nur bei Verwendung des syndiospezifischen Metallocens *IpFluCp* nachgewiesen wurde.



**Abb. 23.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Poly(1,7-octadien) *POD11*

Auch bei den synthetisierten Poly(1,7-octadien)en korreliert die Mikrostruktur der Polymere mit den resultierenden thermischen Eigenschaften. Aufgrund des sehr geringen Gehaltes an zyklischen Monomereinheiten in der Polymerkette wurden Polymere erhalten, welche sich eher mit Poly( $\alpha$ -olefin)en denn Cyclopolymeren vergleichen lassen. Beispielsweise wurde für die Probe *POD 11* eine Glasübergangstemperatur von  $-47\text{ °C}$  ermittelt, für Poly(1-octen)e werden in der Literatur Werte von ca.  $-65\text{ °C}$  angegeben<sup>255</sup>. Für die Poly(1,7-octadien)e *POD 9* und *POD 10*, welche einen etwas höheren Anteil an zyklischen Monomereinheiten in der Polymerkette besitzen, wurden höhere Glasübergangstemperaturen von  $-33\text{ °C}$  bzw.  $-25\text{ °C}$  gemessen. Der Unterschied von 8K, bei ähnlicher Mikrostruktur der Polymerketten, dürfte auf die unterschiedlichen Molmassen der beiden Poly(1,7-octadien)e zurückzuführen sein.

### 3.2.3. Homopolymerisation des 1,9-Decadiens

Obwohl schon Mitte der 50`er Jahre erstmals über die Möglichkeit der Polymerisation des 1,9-Decadien berichtet wurde<sup>187</sup>, beschreiben bisher nur wenige Publikationen die Homopolymerisation dieses Diolefin<sup>198</sup>.

Zur vergleichenden Untersuchung des Einflusses des Katalysatortyp auf die Mikrostruktur der Poly(1,9-decadien)e wurden wiederum Polymerisationsexperimente mit einem aspezifischen (*CBT*), einem isospezifischen (*MBI*) sowie einem syndiospezifischen Metallocen (*IpFluCp*) durchgeführt. Die Ergebnisse der Homopolymerisationen sind in Tab. 7 (*CBT*) und Tab. 8 (*MBI*, *IpFluCp*) zusammengefasst.

Wie Tabelle 8 zu entnehmen ist, wurde bei der Homopolymerisation des 1,9-Decadiens unter Verwendung von *CBT* systematisch das Katalysator/Diolefin-Verhältnis erhöht. Es kann gezeigt werden, dass Poly(1,9-decadien) mit einem niedrigen Anteil zyklischer Einheiten im Polymer bei Verwendung einer niedrigen Katalysatorkonzentration in Kombination mit einer hohen Monomerkonzentration zugänglich ist (*PDD 1*). Demgegenüber war es möglich, durch Erhöhung der Monomerkonzentration die Zyklisierungsrate deutlich zu senken, ein Poly(1,9-decadien) mit etwa 70 mol-% olefinisch insertierten Monomereinheiten wurde erhalten (Probe *PDD 3*).

**Tab. 7.** 1,9-Decadienhomopolymerisation mit *CBT*  
(Polymerisationstemperatur 25 °C)

Probe	$c_{\text{kat}}$ (mol/l)	$c_{\text{Dien}}$ (mol/l)	Akt. 1)	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2) (mol-%)	$-\text{CH}=\text{CH}-$ 3) (mol-%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
PDD 1	4 E-5	0,22	27,8	39,3	<0,5	16	2,7	13
PDD 2	2 E-5	0,5	3,5	53,6	1,6	15	3,2	-
PDD 3	1 E-5	1,0	9,6	69,0	1,4	47	2,6	-6

1) Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ; 2) ermittelt aus <sup>13</sup>C-NMR Spektren

3) ermittelt durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie

Die Molmassen der Poly(1,9-decadien)e wurden durch GPC-Messungen bestimmt. Hierbei zeigte sich, daß bei hoher Monomerkonzentration und niedriger Polymerisationstemperatur die höchsten Molmassen erzielbar sind. Weiterhin lassen die gemessenen Molmassen die Vermutung zu, daß ein Zusammenhang zwischen hohem Anteil an zyklischen Einheiten und niedriger Molmasse besteht. Dieser Effekt konnte ebenfalls bei der Homopolymerisation

zyklischer Olefine durch Metallocenkatalyse beobachtet werden, wo oftmals Produkte mit niedriger Molmasse erhalten werden<sup>160</sup>.

Die bestimmten Molmassenverteilungen lagen zwischen 2,5 und 3,5. Dies läßt darauf schließen, daß es mit dem Metallocen *CBT* nur relativ schwer möglich war, eine freie Doppelbindung intermolekular in eine weitere Polymerkette einzubauen, Verzweigungsreaktionen waren somit eher die Ausnahme.

Verglichen mit *CBT* zeigten *MBI* und *IpFluCp* eine deutlich geringere Zyklisierungsselektivität bei der Polymerisation von 1,9-Decadien (Tab. 8). Offenbar führt die hohe Symmetrie der Metallocene dazu, daß der Ringschluß behindert wird. Somit war es möglich, Polymere mit mehr als 90 mol-% freien Doppelbindungen im Polymer zu erhalten. Im Falle von *IpFluCp* war die geringe Zyklisierungsselektivität zusätzlich mit einer sehr hohen Polymerisationsaktivität verbunden. Wie bereits bei der Homopolymerisation des 1,5-Hexadiens wurde bei Verwendung des Metallocens *MBI* hingegen nur eine geringe Polymerisationsaktivität beobachtet. Als nachteilig erwies sich, daß die Polymere mit einem hohen Grad an freien Doppelbindungen zur Ausbildung von Verzweigungen bzw. Vernetzung neigen. Die somit erhaltenen Produkte erwiesen sich damit z.T. als partiell unlöslich.

**Tab. 8.** Polymerisation von 1,9-Decadien mit den Metallocenen *MBI* und *IpCpFlu*  
( $c_{\text{Kat}} = 1 \text{ E-5 mol/l}$ ;  $T_{\text{pol}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Probe	Metallocen	$c_{\text{Dien}}$ (mol/l)	Akt. 1)	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2)	$-\text{CH}=\text{CH}-$ 3)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
				(mol-%)	(mol-%)			
PDD 5	MBI	1	1,7	74,5	1,3	65	1,9	-21
PDD 6		1,75	8,1	91,0	4,9	- <sup>4)</sup>	-	-49
PDD 7	IpCpFlu	1	21,9	87,2	<0,5	147	9,8	-33
PDD 8		1,75	15,0	>95	<0,5	- <sup>4)</sup>	-	-64

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ; <sup>2)</sup> ermittelt aus  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren;  
<sup>3)</sup> ermittelt durch  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie; <sup>4)</sup> unlöslich in Tetrahydrofuran

Auf der Grundlage der vorausgehend beschriebenen Untersuchungen eröffnet sich also durch Variation des Katalysatortypes die Möglichkeit der Synthese von Polydiolefinen mit gezielt einstellbarer Kettenstruktur und Doppelbindungsgehalt. Während die Metallocenkatalysatoren *MBI* und *IpFluCp* zur Synthese von Poly(1,9-decadien)en mit einem hohen Grad an seitenständigen Doppelbindungen führten, entstanden mit dem „Constrained Geometry“-

Katalysator *CBT* Poly(1,9-decadien)e, bei denen die Diolefine vorwiegend in zyklischer Form eingebaut waren.

#### **3.2.4. Vergleich des Polymerisationsverhaltens nichtkonjugierter, linearer Diolefine**

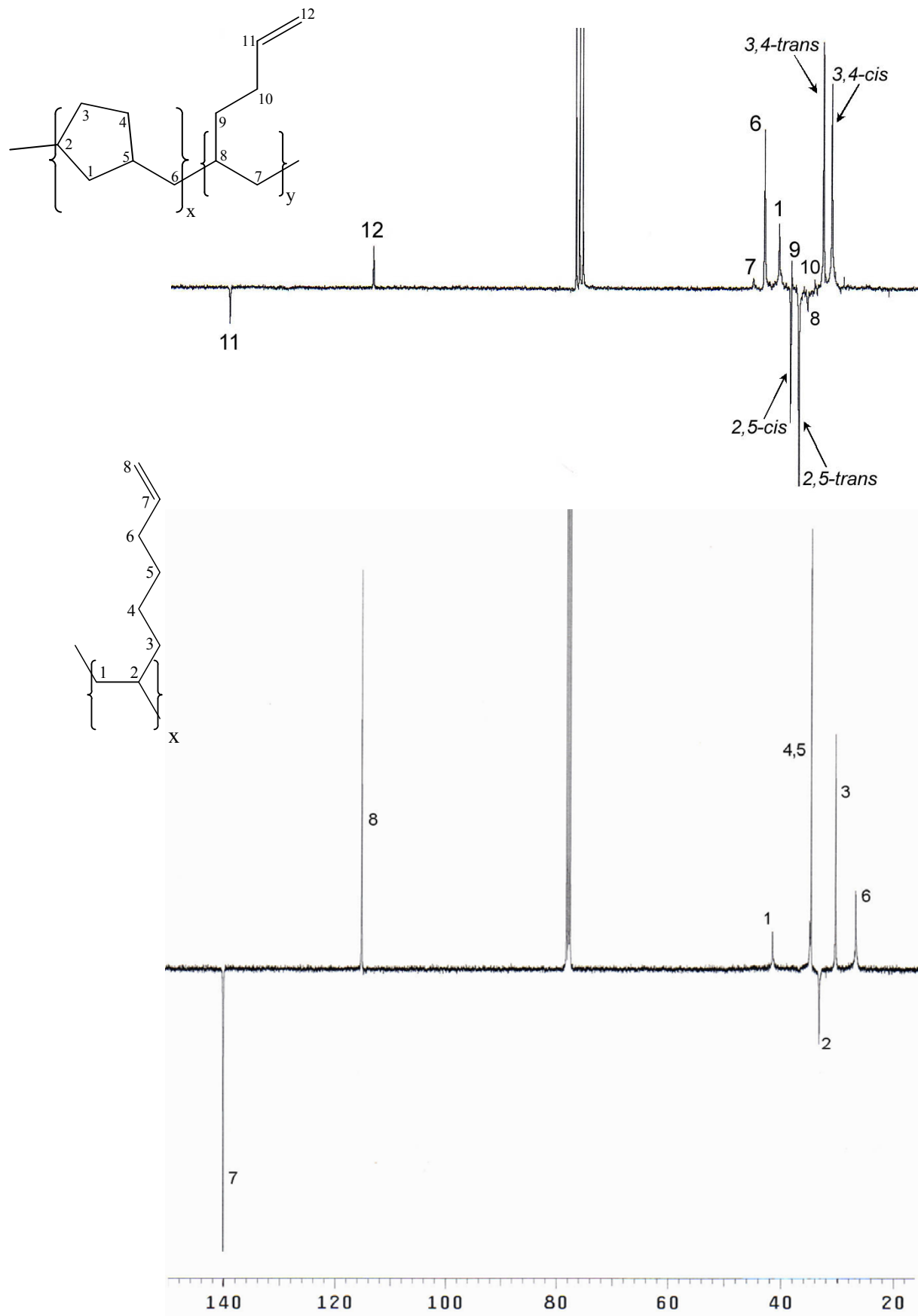
Das Polymerisationsverhaltens nichtkonjugierter Diolefine wurde unter Variation von Diolefintyp, Art des Katalysators sowie der Polymerisationsbedingungen untersucht. Ausgehend von den erhaltenen Polymerisationsergebnissen lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

##### ➤ *Art des Diolefins*

Bei Verwendung von 1,5-Hexadien wird der überwiegende Anteil des Monomeren zyklisiert, das Produkt kann als ein Poly(methylencyclopentan) mit einer begrenzten Anzahl nicht-zyklisch insertierter Monomere, welche als seitenständige Doppelbindungen vorliegen, betrachtet werden. Lediglich bei sehr hoher Monomerkonzentration, verbunden mit einer niedrigen Polymerisationstemperatur, ließ sich die Cyclopolymerisation wirkungsvoll unterdrücken.

Verwendet man längerkettige Diolefine für die Homopolymerisation, so tritt die Cyclopolymerisation mehr und mehr in den Hintergrund. Ursache hierfür könnte sein, dass aufgrund der Ringspannung die Ausbildung von 5- und 6-Ringen besonders begünstigt ist<sup>256</sup>. Eine weitere Ursache für die geringere Zyklisierungstendenz bei der Homopolymerisation längerkettiger Diolefine könnte in der höheren Symmetrieanforderung liegen, die diese Ringe aufgrund ihrer nichtplanaren Struktur verlangen.

In Abb. 24 werden die DEPT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Poly(1,5-hexadien) *PHD 15* und Poly(1,7-octadien) *POD 11* gegenübergestellt. Im Poly(1,5-hexadien) liegen etwa 90 % der Dieneinheiten in zyklisierter Form vor, während beim Poly(1,7-octadien) nahezu keine zyklischen Dieneinheiten nachweisbar sind. Entsprechend weisen die NMR-Spektren gravierende Unterschiede auf. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Konformationen im Poly(methylencyclopentan) weist das Spektrum des Poly(1,5-hexadien)e eine erhöhte Anzahl an Einzelpeaks auf, während für das Spektrum des Poly(1,7-octadien)s eine geringe Anzahl an Peaks charakteristisch ist, vergleichbar mit dem Spektrum eines Poly-( $\alpha$ -olefins).



**Abb. 24.** DEPT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Poly-(1,5-hexadien) *PHD 15* (oben) und Poly-(1,7-Octadien) *POD 11* (unten).

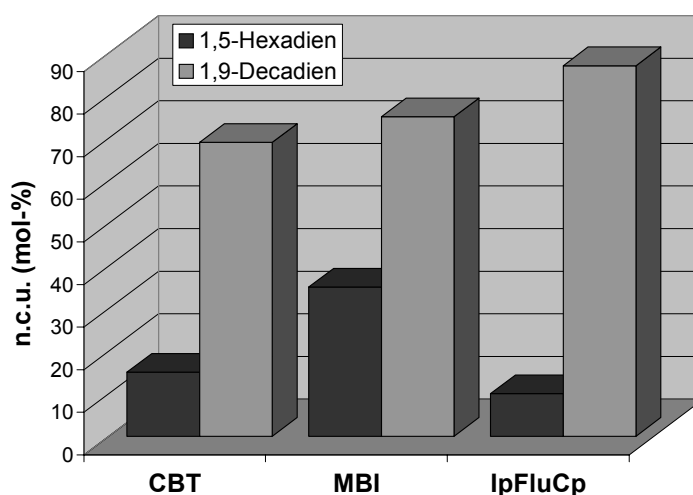


### ➤ *Polymerisationsbedingungen*

Von entscheidender Bedeutung für die Synthese von Polydiolefinen mit gezielter Mikrostruktur ist die Wahl des geeigneten Monomer/Katalysator-Verhältnisses. Eine hohe Monomerkonzentration reduzierte den Anteil an zyklischen Strukturen im Polymer. Durch Herabsetzen der Katalysatorkonzentration konnte ein ähnlicher Effekt erzeugt werden. Zur Synthese von Polydiolefinen mit einem hohen Anteil an freien Doppelbindungen ist deshalb die Polymerisation bei hoher Monomer- und gleichzeitig niedriger Katalysatorkonzentration vorteilhaft.

### ➤ *Wahl des Katalysators*

Das Verhältnis zwischen zyklisiertem und nichtzyklisiertem Monomereinbau hängt sehr stark vom verwendeten Metallozentyp ab. Vergleicht man die verschiedenen Metallocene unter gleichen Polymerisationsbedingungen, so stellt man für 1,5-Hexadien die folgende Zyklisierungstendenz fest:  $IpFluCp > CBT > MBI$ . Bei der Polymerisation der längerkettigen Diolefine 1,7-Octadien und 1,9-Decadien hingegen wird ein anderes Zyklisierungsverhalten beobachtet:  $CBT > MBI > IpFluCp$  (Abb. 25). Offensichtlich ist ein isospezifischer Metallocenkatalysator wie *MBI* aufgrund seiner hohen Symmetrie nicht in der Lage, Diolefine mit einem hohen Grad an Zyklisierung zu polymerisieren. Im Gegensatz dazu zeigt ein offenerer Katalysator wie der aspezifische *CBT* ein höheres Vermögen zur Ausbildung zyklischer Strukturen.



**Abb. 25.** Einfluß des Katalysatortyps auf die Zusammensetzung von Polydienen (n.c.u. – Gehalt an nicht zyklisierten Monomereinheiten)

### 3.2.5. Produkteigenschaften der synthetisierten Polydiene

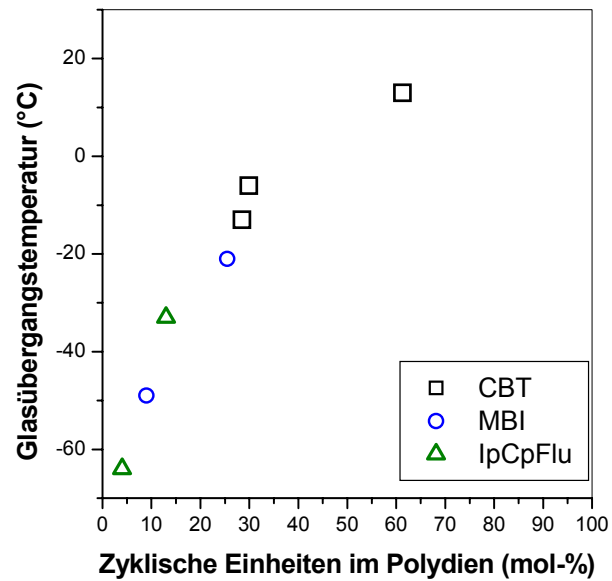
Die Variation von Monomertyp, Katalysator und Polymerisationsbedingungen erlaubt die Synthese von Polymermaterialien mit verschiedensten Eigenschaften:

Es wurden Polydiolefine mit sehr unterschiedlichen Molmassen hergestellt. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der Molmasse vom Katalysatorsystem sowie von den Konzentrationsverhältnissen. Die Molmassen der Polydiene, die mit dem aspezifischen *CBT* hergestellt wurden, sind deutlich geringer als die der mit *MBI* und *IpFluCp* hergestellten Polymere. Eine Erhöhung des Monomerangebots führte tendenziell zu Polydienen mit höherer Molmasse.

Ebenfalls abhängig vom verwendeten Katalysatorsystem ist die Molmassenverteilung der Polydiene. Die Verwendung des Zirconocens *IpFluCp* führt offenbar zu verzweigten Polymeren mit sehr breiter Molmassenverteilung, dabei konnte kein Unterschied zwischen den eingesetzten Monomeren festgestellt werden. Hingegen wurden bei Verwendung von *CBT* und *MBI* Polymere mit deutlich engeren Molmassenverteilungen erhalten. Diese Werte lassen sich durchaus mit den aus der Olefinpolymerisation für diese Katalysatorklasse bekannten Werten vergleichen<sup>96,257</sup>.

Aufgrund des Polymerisationsmechanismus ist neben dem Verbleib der freien Doppelbindung in der Seitenkette auch eine Ausbildung von Vinylengruppen durch auftretende intramolekulare  $\beta$ -Hydridumlagerung möglich<sup>197</sup>. Nach Untersuchung der Produkte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass die Bildung von Vinylengruppen nur selten auftrat. Lediglich bei niedrigen Polymerisationstemperaturen wurde das Auftreten höherer Gehalte an Vinylengruppen festgestellt.

Bei der Charakterisierung der Polydiene zeigte sich ein starker Einfluß der Kettenstruktur auf deren thermisches Verhalten. Beim Poly(1,5-hexadien), welches hauptsächlich aus zyklischen Struktursegmenten aufgebaut ist, führt die Verminderung des Gehalts an zyklischen Einheiten erwartungsgemäß zu einem Absinken der Glasübergangstemperatur. Demgegenüber bestehen Poly(1,7-octadien) und Poly(1,9-decadien) zum überwiegenden Anteil aus nichtzyklischen Monomereinheiten. Diese Polymere können somit mit Homopolymeren höherer  $\alpha$ -Olefine verglichen werden. In Abb. 26 wird die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen vom Gehalt an zyklischen Einheiten für Poly(1,9-decadien) dargestellt.



**Abb. 26.** Glasübergangstemperatur von Poly(1,9-decadien)en als Funktion vom Gehalt zyklischer Einheiten im Polymer.

In den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass durch geeignete Auswahl von Monomer, Katalysator und Polymerisationsbedingungen in der Homopolymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine Polymermaterialien mit unterschiedlichsten Strukturen zugänglich sind. Die Cyclopolymerisation, bei der Homopolymerisation des 1,5-Hexadien der dominierende Polymerisationsschritt, wurde bei Verwendung längerkettiger Homologer in den Hintergrund gedrängt, Poly(dien)e mit einem hohen Gehalt an seitenständigen Doppelbindungen waren darstellbar.

Inwieweit diese Ergebnisse auf die Copolymerisation des Propylens mit nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefinen übertragen werden kann, wird im folgenden Kapitel berichtet.

### 3.3. Synthese von Propylen/Diolefin-Copolymeren

Unter Verwendung der Metallocenkatalyse lassen sich Olefine mit nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefinen copolymerisieren. Dabei erfolgt die Insertion des Diolefins nach vorliegendem Erkenntnisstand bevorzugt unter Cyclopolymerisation. Eine kontrollierte Unterdrückung dieser Ausbildung zyklischer Strukturen wurde bisher weder bei der Homopolymerisation unverzweigter, nichtkonjugierter Diolefine noch bei deren Copolymerisation mit Ethylen oder Propylen beschrieben. Gelingt dies aber, so sollte sich die Möglichkeit ergeben, Polymere mit variablem Gehalt an seitenständigen Doppelbindungen darzustellen.

Eine alternative Methode ist die Verwendung verzweigter Diolefine wie 7-Methyl-1,6-octadien oder Isocitronellen<sup>203</sup>. Bei diesen Monomeren ist eine Doppelbindung dermaßen abgeschirmt, daß sie nicht vom polymerisationsaktiven Zentrum unter Zyklisierung in die Polymerkette eingebaut werden kann.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Homopolymerisation von 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien und 1,9-Decadien zeigte sich, dass durch Wahl der Monomere und Polymerisationsbedingungen Polymere mit sehr unterschiedlichen Strukturen zugänglich sind, dabei konnte bei geeigneten Bedingungen die Cyclopolymerisation effizient unterdrückt werden.

Im folgenden Kapitel wird nun darüber berichtet, inwieweit die bisher anhand der Homopolymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine aufgestellten Korrelationen auf Synthese, Struktur und Eigenschaften von Propylen/Diolefin-Copolymeren übertragbar sind.

Als Comonomere dienen die bereits in der Homopolymerisation eingesetzten Diolefine. Die Copolymerisationen sollten unter Verwendung aspezifischer und isospezifischer Katalysatoren erfolgen. Auf den Einsatz eines syndiospezifischen Metallocens wurde verzichtet, da dieser Katalysator bei den Untersuchungen zur Homopolymerisation nichtkonjugierter, linearer Diolefine einen deutlicher Hang zur intermolekularen Verzweigung offenbarte, was in der Synthese von Copolymeren nicht erwünscht ist.

Mit den synthetisierten Propylen/Diolefin-Copolymeren sollten Materialien geschaffen werden, bei denen reaktive Stellen entlang der Polymerkette vorliegen, welche für nachfolgende Modifizierungsreaktionen genutzt werden können.

### 3.3.1. Copolymerisation von Propylen mit nichtkonjugierten, linearen Diolefinen unter Verwendung eines „Constrained Geometry“-Katalysators

#### Copolymerisation von Propylen mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien

Die grundlegenden Untersuchungen zur Copolymerisation des Propylens mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien erfolgten unter Verwendung des Metallocens *CBT* bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C. Die Auswahl des Halbsandwich-Titanocens *CBT* erfolgte, da dieser „Constrained Geometry“-Katalysator in der Copolymerisation des Propylens mit  $\alpha$ -Olefinen für ein sehr gutes Einbauverhalten bekannt ist. Wie sich in den vorherigen Untersuchungen zur Homopolymerisation der linearen, nichtkonjugierten Diolefine zeigte, sind auch mit *CBT* Polydiene zugänglich, bei denen die Cyclopolymerisation zurückgedrängt wurde.

Die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Für beide verwendeten Diolefine wurde ein überaus gutes Einbauverhalten beobachtet. Es ist möglich, Copolymere mit einem beliebig hohen Gehalt an Comonomer zu synthetisieren. In Abb. 27 (*oben*) wird dies in einem Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation des Propylens mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien dargestellt.

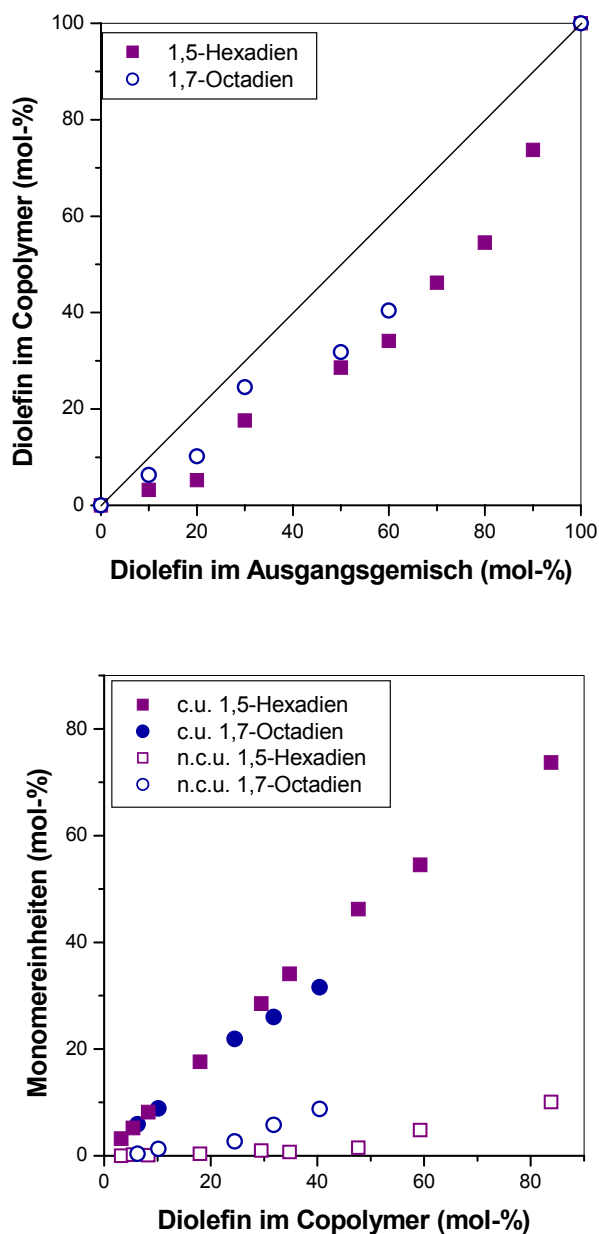
In Abbildung 27 (*unten*) werden für beide Comonomere die Gehalte an zyklischen (c.u.) und nichtzyklischen (n.c.u.) Monomereinheiten dargestellt. Dabei zeigte sich, daß die Insertion eines 1,5-Hexadienmoleküls fast quantitativ durch Cyclopolymerisation erfolgt. Erst bei hohen Gehalten an Diolefin im Copolymer waren größere nichtzyklische Anteile im Copolymer nachzuweisen. Dabei ließ sich auch bei Erhöhung des Monomerangebots am Katalysator [Probe *P(P-co-HD)10*] keine übermäßige Abnahme der Zyklisierungstendenz beobachten.

Vergleicht man die Copolymerisation des Propylens mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien, so stellt man einen ähnlich hohen Gehalt an zyklischen Monomereinheiten im Copolymer auch bei Verwendung des längerkettigen Diolefins fest. Interessanterweise wurden aber auch Copolymere mit bis zu 10 mol-% nichtzyklischer Diolefineinheiten erhalten. Bei der Probe *P(P-co-OD)20*, welche bei einer sehr hohen Monomerkonzentration hergestellt wurde, überwog sogar der Anteil an nicht durch Zyklisierung inseriertem Comonomer.

**Tab. 9.** Copolymerisation von Propylen mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien unter Verwendung von *CBT*.

Probe	Comonomer	[Pr]:[Dien] 3) (mol:mol)	c <sub>Pr</sub> (mol/l)	c <sub>Dien</sub> (mol/l)	Akt. 4)	Dien im Copolymer (mol-%)	c.u. 5) (mol-%)	n.c.u. 6) (mol-%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
P(P-co-HD) 90 <sup>1)</sup>	1,5-Hexadien	<b>90/10</b>	0,39	0,04	1800	3,2	3,2	0,0	43	1,8	-1
P(P-co-HD) 85 <sup>1)</sup>		<b>85/15</b>	0,39	0,07	1360	8,3	8,2	0,1	37	2,2	-1
P(P-co-HD) 80 <sup>1)</sup>		<b>80/20</b>	0,39	0,10	1825	5,4	5,2	0,2	58	2,4	0
P(P-co-HD) 70 <sup>1)</sup>		<b>70/30</b>	0,39	0,17	625	18,0	17,6	0,4	43	4,5	2
P(P-co-HD) 50 <sup>1)</sup>		<b>50/50</b>	0,27	0,27	500	29,5	28,5	1,0	25	5,6	8
P(P-co-HD) 40 <sup>1)</sup>		<b>40/60</b>	0,12	0,19	650	34,8	34,1	0,7	31	3,3	5
P(P-co-HD) 30 <sup>1)</sup>		<b>30/70</b>	0,12	0,29	340	47,7	46,2	1,5	28	5,2	12
P(P-co-HD) 20 <sup>1)</sup>		<b>20/80</b>	0,12	0,50	375	59,3	54,5	4,8	n.d.	n.d.	19
P(P-co-HD) 10 <sup>2)</sup>		<b>10/90</b>	0,12	1,12	190	83,8	73,7	10,1	36	4,5	23
P(P-co-OD) 90 <sup>1)</sup>	1,7-Octadien	<b>90/10</b>	0,52	0,06	170	6,3	5,9	0,4	47	5,4	2
P(P-co-OD) 80 <sup>1)</sup>		<b>80/20</b>	0,60	0,15	130	10,2	8,9	1,3	34	2,8	7
P(P-co-OD) 70 <sup>1)</sup>		<b>70/30</b>	0,60	0,26	30	24,5	21,8	2,7	39	2,4	16
P(P-co-OD) 50 <sup>1)</sup>		<b>50/50</b>	0,60	0,60	1	31,8	26,0	5,8	21	10,5	n.d.
P(P-co-OD) 40 <sup>1)</sup>		<b>40/60</b>	0,60	0,90	5	40,4	31,6	8,8	14	2,7	14
P(P-co-OD) 20 <sup>1)</sup>		<b>20/80</b>	0,60	2,40	2	63,5	30,2	33,3	17	2,5	n.d.

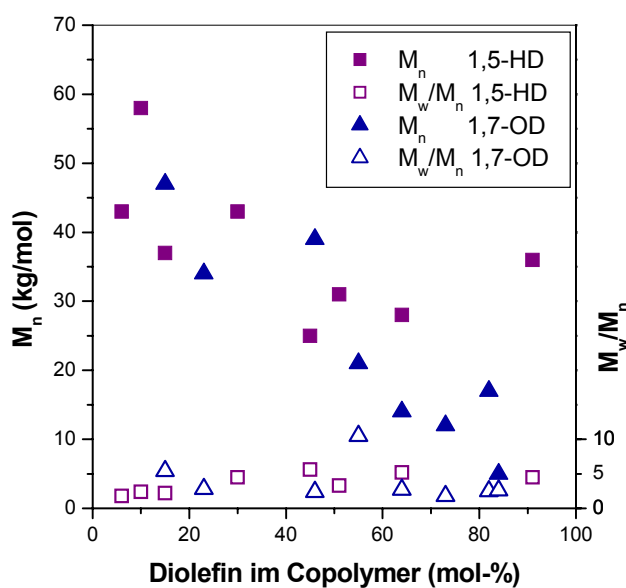
<sup>1)</sup> c<sub>Kat</sub> = 4 E-5 mol/l; <sup>2)</sup> c<sub>Kat</sub> = 8 E-6 mol/l; <sup>3)</sup> Molverhältnis Propylen/Diolefin; <sup>4)</sup> Polymerisationsaktivität in kg<sub>Polymer</sub>/mol<sub>Ti</sub>\*h\*mol/l<sub>monomer</sub>; <sup>5)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>6)</sup> nichtzyklisierte Diolefineinheiten



**Abb. 27.** Copolymerisationsdiagramm (*oben*) sowie Gehalt an zyklischen (c.u.) und nichtzyklischen (n.c.u.) Monomereinheiten im Copolymer (*unten*) für die Copolymerisation des Propylens mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien.

Deutlich unterscheiden sich die nichtkonjugierten Diolefine 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien bei der Copolymerisation des Propylens hinsichtlich ihrer Polymerisationsaktivität. Bei der Propylen/1,5-Hexadien-Copolymerisation wird eine allmähliche Abnahme der Aktivität mit steigender Dienkonzentration festgestellt. Eine solche Abnahme der Polymerisationsaktivität wurde schon bei der Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen beobachtet<sup>176</sup>. Bei Verwendung von 1,7-Octadien als Comonomer wird allerdings eine starke Abnahme der

Polymerisationsaktivität schon bei geringen Comonomerzusätzen festgestellt, welche derzeit nicht erklärt werden kann. Die geringe Polymerisationsaktivität verhinderte die Synthese von Copolymeren mit hohem 1,7-Octadienanteil. Ein ähnlich starker Abfall der Polymerisationsaktivität wurde auch bei der Copolymerisation des Propylens mit 7-Methyl-1,6-Octadien festgestellt (siehe Kap. 3.3.3.). Um dennoch bei der Copolymerisation mit 1,7-Octadien größere Produktmengen zu erreichen, wurde, wie bereits bei der Homopolymerisation, die Polymerisation bei einer höheren Monomerkonzentration durchgeführt.



**Abb. 28.** Zahlenmittlere Molmassen  $M_n$  und Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  für Propylen-copolymere mit 1,5-Hexadien (1,5-HD) und 1,7-Octadien (1,7-OD).

Bei der Charakterisierung der Molmassen der Copolymere zeigte sich eine stetige Abnahme der zahlenmittleren Molmassen  $M_n$  mit zunehmendem Diolenfingehalt im Copolymer. Es wurden Molmassen von ca. 15 bis 60 kg/mol für die Copolymere bestimmt. Dabei liegen die Molmassen der Propylen/1,5-Hexadien-Copolymere geringfügig über denen der Propylen/1,7-Octadien-Copolymere, obwohl letztere prinzipiell bei einer höheren Monomerkonzentration synthetisiert wurden. Die Molmassenverteilungen liegen etwa im Bereich von 2 bis 10 (Abb. 28). Dies läßt bei einigen Produkten auf intermolekulare Insertion freier Doppelbindungen schließen, resultierend in Verzweigungen.



### **Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien**

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass durch Einsatz längerkettiger Dolefine die auftretende Cyclopolymerisation zurückgedrängt werden kann. Ausgehend von diesem Ergebnis sollte nun untersucht werden, inwieweit der Einsatz von 1,9-Decadien in der Copolymerisation mit Propylen die Möglichkeit eröffnen kann, Polymere mit einem noch niedrigerem Gehalt an zyklischen Strukturen und gleichzeitig hohem Gehalt an freien Doppelbindungen in der Polymerkette zu erzeugen. Dazu wurde die Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien bei unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen untersucht. Die Ergebnisse werden nachfolgend zusammengefasst und diskutiert.

#### ➤ Einflussfaktor Polymerisationstemperatur

Zur Darstellung des Einflusses der Polymerisationstemperatur wurde bei verschiedenen Propylen/1,9-Decadien-Monomerverhältnissen das Polymerisationsverhalten in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C untersucht, wie in Tab. 10 dargestellt wird.

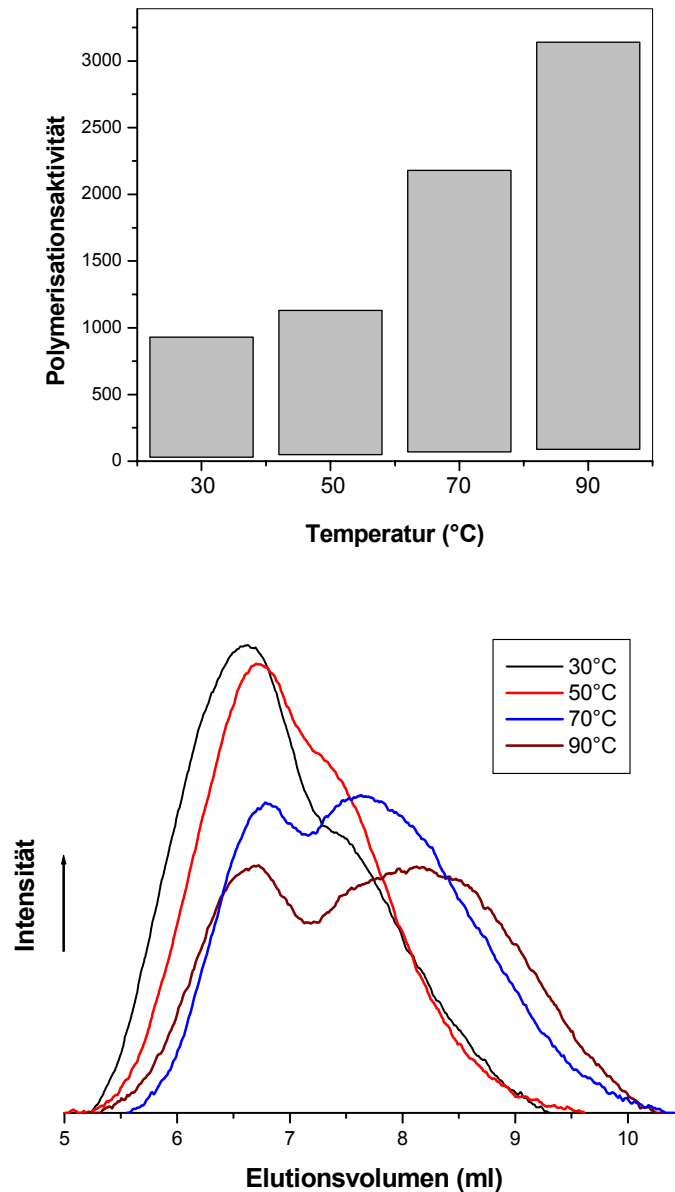
**Tab. 10.** Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisation bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur.

( $c_{\text{Propylen}} = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $c_{\text{Diolfen}} = \text{variabel}$ ;  $c_{\text{kat}} = 2 \text{ E-5 mol/l}$ )

Probe	$T_{\text{Pol}}$ (°C)	[Pr]:[DD] 1) (mol:mol)	Akt. 2)	Dien- gehalt <sup>3)</sup> (mol-%)	c.u. 4) (mol-%)	n.c.u. 5) (mol-%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
P(P-co-DD)92.1	30	92/8	420	5,7	4,0	1,7	47	8,0	3
P(P-co-DD)92.2	50		1200	5,6	3,3	2,3	15	4,6	3
P(P-co-DD)85.1	50	85/15	1270	6,8	4,1	2,7	28	3,4	-
P(P-co-DD)85.2	70		570	10,2	7,3	2,9	10	5,1	-
P(P-co-DD)80.1	50	80/20	580	15,8	8,5	7,3	13	8,1	3
P(P-co-DD)80.2	70		930	13,5	8,5	5,0	12	17,0	10
P(P-co-DD)80.3	90		780	16,3	11,4	4,9	7	9,6	4
P(P-co-DD)70.1	30	70/30	930	14,1	9,4	4,7	58	6,9	20
P(P-co-DD)70.2	50		1130	16,8	4,1	12,7	41	4,9	4
P(P-co-DD)70.3	70		2180	19,3	11,1	8,2	10	11,9	9
P(P-co-DD)70.4	90		3140	16,3	9,0	7,3	14	16,3	8

<sup>1)</sup> Molverhältnis Propylen/1,9-Decadien, <sup>2)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ;

<sup>3)</sup> Diolefingehalt im Copolymer; <sup>4)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>5)</sup> nichtzyklisierte Diolefineinheiten



**Abb. 29.** Polymerisationsaktivität (in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{h}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ) (*oben*) und GPC-Chromatogramme (*unten*) von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.  
(Propylen : 1,9-Decadien = 70 : 30)

Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur im Allgemeinen zu einer Steigerung der Polymerisationsaktivität führt (Abb. 29, *oben*). Gleichzeitig wird allerdings beobachtet, dass die erhaltenen Copolymere zunehmend breitere Molmassenverteilungen aufweisen, was als Indiz für eine zunehmende intermolekulare Verzweigung gewertet werden kann (Abb. 29, *unten*). Dabei werden bei Polymerisationstemperaturen von 70 bzw. 90 °C sogar Copolymere mit einer bimodalen Molmassenverteilung erhalten. Vermutet wird eine durch die

höhere Polymerisationsaktivität hervorgerufene Verarmung an Monomer, was zu einer zunehmenden Insertion auch der freien, bisher nicht zyklisierten Doppelbindung des Diolefins in eine wachsende Polymerkette führen kann.

Interessanterweise wird beobachtet, dass bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C die Zyklisierung offenbar besonders stark unterdrückt wird. So wurden bei dieser Polymerisationstemperatur Copolymere erhalten, bei denen das Verhältnis zwischen nichtzyklisierten und zyklisierten Diolefinmonomeren zu Gunsten der olefinisch insertierten Monomere verschoben ist. Dieser Effekt war bei höheren Diolefingehalten im Ausgangsgemisch besonders ausgeprägt. So wurden etwa zwei Drittel des 1,9-Decadiens in der Probe *P(P-co-DD)70.2* ohne Cyclopolymerisation insertiert.

#### ➤ *Einflussfaktor Monomerkonzentration*

Aus der Literatur zur enantioselektiven Polymerisation von 1,5-Hexadien zu Poly(methylencyclopentan)<sup>193</sup> und den bisher beschriebenen Versuchen zur Homo- und Copolymerisation von Diolefinen kann geschlussfolgert werden, dass für eine hohe Zyklisierungsrate eine geringe Diolefinkonzentration in Verbindung mit hoher Katalysatorkonzentration notwendig ist. Insofern sollte untersucht werden, ob diesem Effekt in der Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisation durch Variation der Monomerkonzentration entgegengewirkt werden kann. In Tab. 11 werden die Ergebnisse der durchgeführten Copolymerisationsversuche unter Variation der Gesamtmonomerkonzentration aufgelistet.

**Tab. 11.** Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisationen unter Variation der Gesamtmonomerkonzentration ( $T_{\text{pol}} = 50 \text{ °C}$ ;  $c_{\text{kat}} = 2 \text{ E-5 mol/l}$ ).

Probe	[Pr]:[DD] 1) (mol:mol)	$\Sigma c_{\text{Mon.}}$ (mol/l)	Akt. 2)	Dien- gehalt <sup>3)</sup> (mol-%)	c.u. 4) (mol-%)	n.c.u. 5) (mol-%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
P(P-co-DD)90.1	<b>90/10</b>	0,56	1900	6,0	2,3	3,7	28	10,6	7
P(P-co-DD)90.2		1,12	1500	5,3	1,5	3,8	29	7,7	1
P(P-co-DD)85.1	<b>85/15</b>	0,59	1270	6,8	4,1	2,7	28	3,4	-
P(P-co-DD)85.3		1,18	530	8,9	2,5	6,4	17	2,6	-

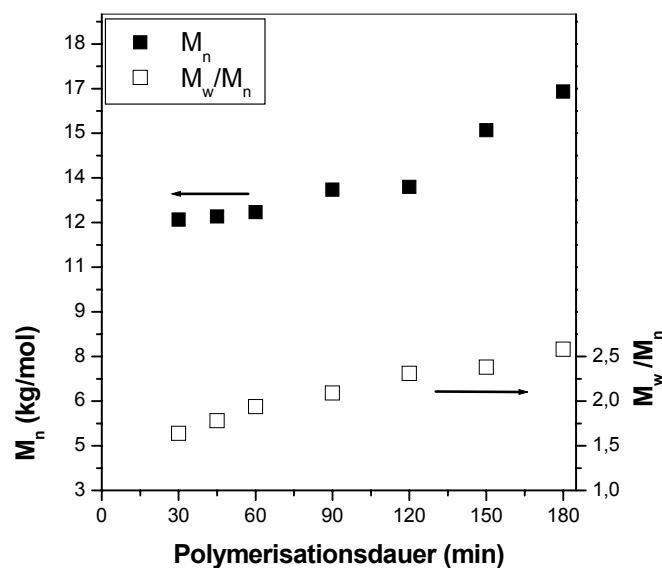
<sup>1)</sup> Molverhältnis Propylen/1,9-Decadien; <sup>2)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ;

<sup>3)</sup> Diolefingehalt im Copolymer; <sup>4)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>5)</sup> nichtzyklisierte Diolefineinheiten

Unter den gewählten Monomerverhältnissen war ein guter Einbau des Diolefins in die Propylen/Diolefin-Copolymere zu verzeichnen. Eine geringe Monomerkonzentration, wie bei  $P(P\text{-}co\text{-}DD)90.1$  bzw.  $P(P\text{-}co\text{-}DD)85.1$ , bedingt eine höhere Zyklisierungsrate, während eine Erhöhung des Monomerangebots zu einer starken Reduzierung der zyklischer Monomereinheiten in den Propylen/Diolefin-Copolymeren führt.

Die Verdopplung des Monomerangebots war neben der Reduzierung der Zyklisierungsrate offenbar auch für die Ausbildung von Copolymeren mit einer engeren Molmassenverteilung ausschlaggebend, wie anhand der Ergebnisse in Tab. 11 deutlich wird. Dabei ist aber die niedrige Molmasse von  $P(P\text{-}co\text{-}DD)85.3$  sicher auf die hier verzeichnete geringe Polymerisationsaktivität zurückzuführen.

In Abb. 30 ist die Entwicklung von Molmasse und -verteilung über die Polymerisationsdauer für  $P(P\text{-}co\text{-}DD)85.3$  aufgetragen. Mit zunehmender Dauer kommt es zur Zunahme sowohl der Molmasse als auch der Molmassenverteilung. Allerdings kann gezeigt werden, dass es möglich ist, unter den gewählten Polymerisationsbedingungen Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung zu synthetisieren.



**Abb. 30.** Entwicklung von zahlenmittlerer Molmasse  $M_n$  und Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer für die Probe  $P(P\text{-}co\text{-}DD)85.3$

➤ ***Untersuchungen zur Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisation unter Variation des Monomerverhältnisses***

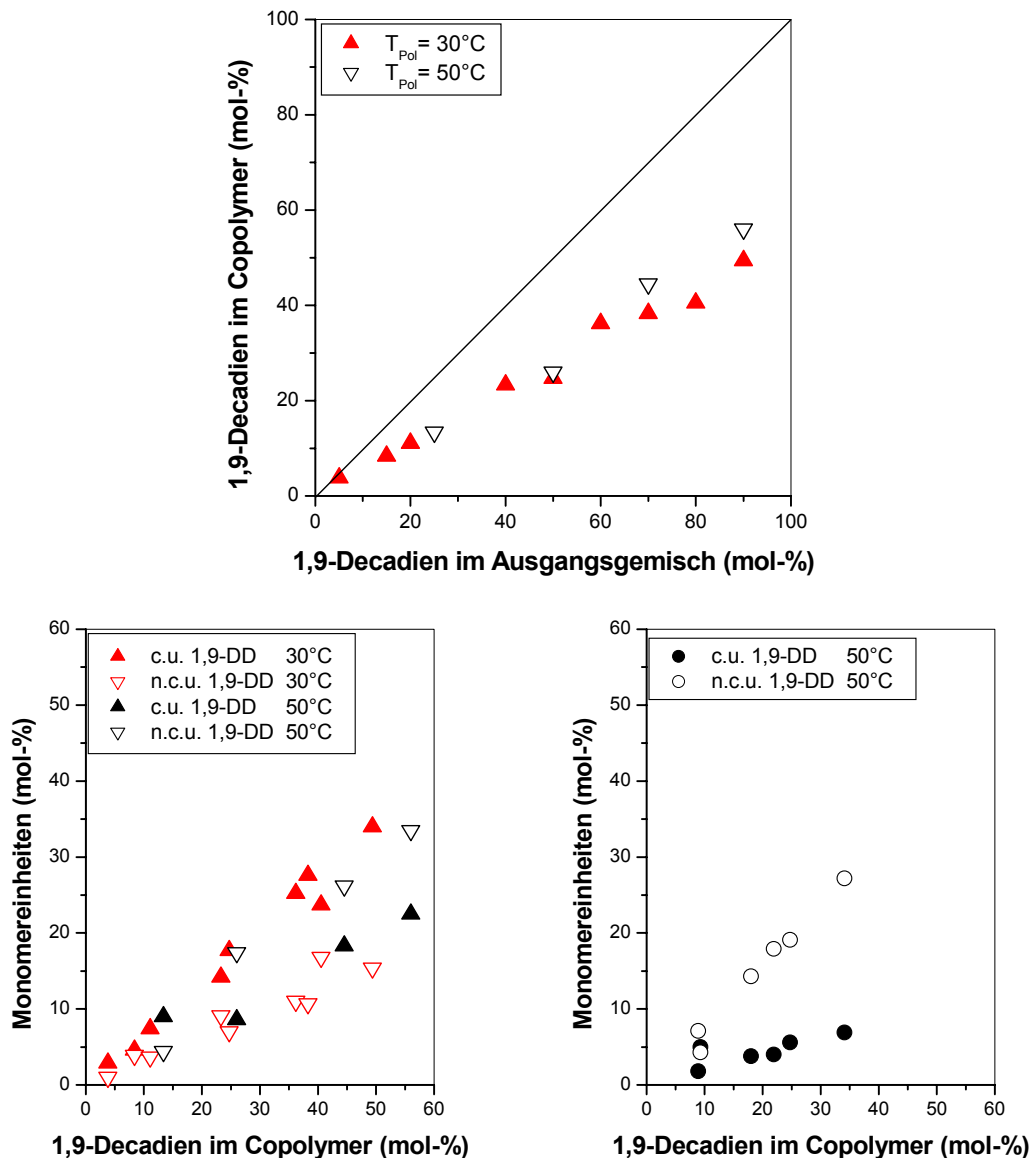
Das Ziel der weiteren Untersuchungen bestand in der Erarbeitung geeigneter Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien unter dem Gesichtspunkt der Synthese von Copolymeren mit einem hohen Grad an freien, seitenständigen Doppelbindungen. Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen sollten weitere Polymerisationen bei 30 °C und 50 °C unter Variation des Monomerverhältnisses durchgeführt werden, da sich aus den vorangegangenen Untersuchungen zeigte, daß in diesem Temperaturbereich Zyklisierungsreaktionen effizient unterdrückt werden konnten. Dazu wurde das Monomerverhältnis über den gesamten Zusammensetzungsbereich variiert. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tab. 12 (Seite 62) aufgelistet.

Anhand der Zusammensetzung der Copolymere konnte ein Copolymerisationsdiagramm für das System Propylen/1,9-Decadien erstellt werden (Abb. 31, *oben*).

Bei beiden gewählten Polymerisationstemperaturen wurde ein prinzipiell gleicher Einbau des Comonomeren in die wachsende Polymerkette detektiert. Es war möglich, Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit verschiedenstem Gehalt an Diolefin zu synthetisieren. Eine Veränderung des Comonomereinbaus war erst zu verzeichnen, als die Monomerkonzentration erhöht wurde, wie den in Tab. 13 dargestellten Werten zu entnehmen ist. Die dort zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Gesamtmonomerkonzentration generell zu einer geringeren Insertionsrate für das 1,9-Decadien führte, wofür allerdings noch keine Erklärung gefunden wurde.

In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur konnte eine Beeinflussung der Zyklisierungselektivität des verwendeten „Constrained Geometry“-Katalysator für die Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisation beobachtet werden, wie in Abb. 31 (*unten*) dargestellt wird. Das Einbauverhalten des 1,9-Decadiens verhielt sich bei den gewählten Polymerisationstemperaturen nahezu konträr: Während bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C der Einbau des Diolefins bevorzugt unter Zyklisierung verlief, konnte bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C – wie bereits beschrieben – ein verändertes Einbauverhalten für das Diolefin beobachtet werden (Abb. 31, *unten links*). Hier wurde eine Abnahme der Zyklisierungsrate beobachtet, der überwiegende Anteil des insertierten Diolefins lag unzyklisiert vor. Eine weitere Zurückdrängung der Cyclopolymerisation wurde beobachtet, wenn die Copolymerisation bei einer hohen Gesamtmonomerkonzentration durchgeführt wird

(Abb. 31, unten rechts). Bei diesen Versuchen wurden Propylen/1,9-Decadien-Copolymere erhalten, welche über einen sehr hohen Anteil an freien Doppelbindungen verfügen.



**Abb. 31.** *Oben:* Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisationsdiagramm (30 °C und 50 °C).  
*Unten:* Anteil an zyklischen und nichtzyklischen Diolefineinheiten im Copolymer (*links:* Vergleich für 30 °C und 50 °C, *rechts:* erhöhte Monomerkonzentration bei 50 °C).

Unter den gewählten Polymerisationsbedingungen war es möglich, Propylen/1,9-Decadien-Copolymere herzustellen, bei denen die Zyklisierungsreaktion nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Somit sind prinzipiell Propylen/Diolefin-Copolymeren mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Seitenketten zugänglich.

**Tab. 12.** Ergebnisse der Propylen/1,9-Decadien-Copolymerisation bei 30 °C und 50 °C (Katalysatorkonzentration = 4 E-5 mol/l)

Probe	T <sub>Pol</sub> (°C)	[Pr]:[DD] 2) (mol-%)	c <sub>Pr</sub> (mol/l)	c <sub>Dien</sub> (mol/l)	Akt. 3) (mol/l)	Diengehalt 4) (mol-%)	c.u. 5) (mol-%)	n.c.u. 6) (mol-%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
P(P-co-DD) 95 <sup>1)</sup>	30	<b>95/5</b>	0,39	0,02	800	3,9	2,9	1,0	108	4,2	0
P(P-co-DD) 85 <sup>1)</sup>		<b>85/15</b>	0,39	0,07	225	8,5	4,6	3,9	87	6,4	9
P(P-co-DD) 80 <sup>1)</sup>		<b>80/20</b>	0,39	0,10	270	11,1	7,4	3,7	109	10,3	11
P(P-co-DD) 60		<b>60/40</b>	0,27	0,18	100	23,3	14,2	9,1	68	13,9	37
P(P-co-DD) 50		<b>50/50</b>	0,12	0,12	160	24,7	17,7	7,0	73	5,5	57
P(P-co-DD) 40		<b>40/60</b>	0,12	0,19	100	36,2	25,2	11,0	40	6,5	71
P(P-co-DD) 30		<b>30/70</b>	0,07	0,16	110	38,3	27,6	10,7	34	5,4	75
P(P-co-DD) 20		<b>20/80</b>	0,07	0,27	70	40,5	23,7	16,8	25	7,4	59
P(P-co-DD) 10		<b>10/90</b>	0,02	0,16	60	49,4	34,0	15,4	18	3,2	-
P(P-co-DD) 75B	50	<b>75/25</b>	0,30	0,10	520	13,4	9,0	4,4	12	3,9	-
P(P-co-DD) 50B		<b>50/50</b>	0,12	0,12	210	26,0	8,6	17,4	13	1,8	36
P(P-co-DD) 30B		<b>30/70</b>	0,07	0,16	500	44,5	18,3	26,2	7	2,6	44
P(P-co-DD) 10B		<b>10/90</b>	0,02	0,16	150	56,0	22,5	33,5	6	2,8	40
P(P-co-DD) 85A	50	<b>85/15</b>	0,5	0,09	460	8,9	1,8	7,1	75	3,1	6
P(P-co-DD) 70A		<b>70/30</b>	0,5	0,21	480	9,3	5,0	4,3	40	10,4	6
P(P-co-DD) 55A		<b>55/45</b>	0,5	0,41	540	18,1	3,8	14,3	34	15,8	5
P(P-co-DD) 40A		<b>40/60</b>	0,5	0,75	300	21,9	4,0	17,9	18	4,5	0
P(P-co-DD) 25A		<b>25/75</b>	0,5	1,5	170	24,7	5,6	19,1	22	4,5	2
P(P-co-DD) 10A		<b>10/90</b>	0,5	4,5	50	34,1	6,9	27,2	16	2,9	0

<sup>1)</sup> c<sub>Kat</sub> = 1 E-5 mol/l, [Al]:[Ti]=2.000; <sup>2)</sup> Molverhältnis Propylen/1,9-Decadien; <sup>3)</sup> Polymerisationsaktivität in kg<sub>Polymer</sub>/mol<sub>Ti</sub>\*h\*mol/l<sub>Monomer</sub>;

<sup>4)</sup> Diolefingehalt im Copolymer; <sup>5)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>6)</sup> nichtzyklisierte Diolefineinheiten

### ***Vergleich des Polymerisationsverhaltens verschiedener Diolefine und Eigenschaften von ataktischen Propylen/Diolefin-Copolymeren***

Wurde auf den vorangehenden Seiten die Synthese verschiedener Propylen/Diolefin-Copolymere beschrieben, so soll nun ein allgemeiner Vergleich des Polymerisationsverhaltens der Diolefine sowie der Eigenschaften der verschiedenen ataktischen Propylen/Diolefin-Copolymere gezogen werden. Dazu werden im Folgenden die Ergebnisse der Copolymerisation des Propylens mit 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien und 1,9-Decadien hinsichtlich des Polymerisationsverhaltens, der Polymerisationsaktivität sowie der molekularen bzw. thermischen Eigenschaften der erhaltenen Copolymere untersucht.

Als Vergleich sollen Propylen/1-Octen-Copolymere dienen, welche ebenfalls mit dem für die Propylen/Diolefin-Copolymerisation verwendeten „Constrained Geometry“-Katalysator hergestellt wurden<sup>242</sup>. Die Insertion des 1-Octens führt zu Copolymeren mit Hexyl-Seitenketten. Diese können hinsichtlich ihrer Polymerkettenstruktur mit statistischen Propylen/1,7-Octadien-Copolymeren verglichen werden, bei deren Synthese keine Zyklisierungs- und Vernetzungsreaktionen stattfanden.

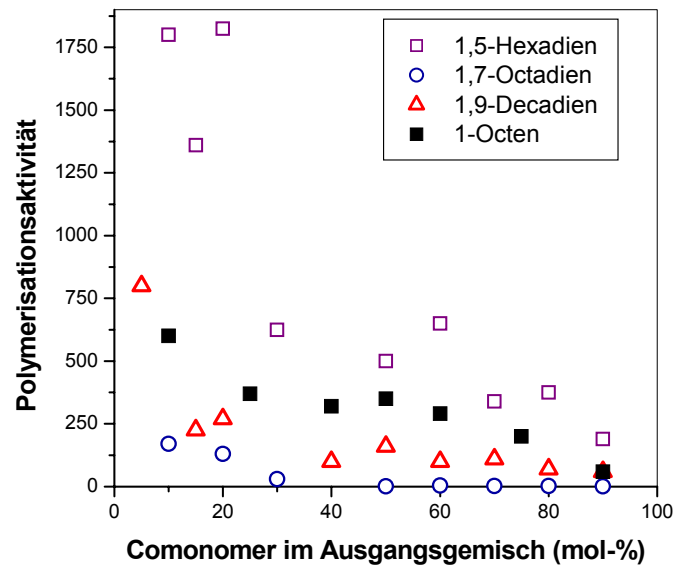
Das Polymerisationsverhalten nichtkonjugierter Diolefine wurde in der Copolymerisation mit Propylen unter Variation von Diolefintyp, Art des Katalysators sowie der Polymerisationsbedingungen untersucht. Ausgehend von den erhaltenen Polymerisationsergebnissen lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

#### **➤ *Polymerisationsaktivität***

Von besonderem technischen Interesse ist die Polymerisationsaktivität. In Abb. 32 wird diese für den „Constrained Geometry“-Katalysator in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis für die Copolymerisation von Propylen mit den verschiedenen Diolefinen dargestellt (*offene Symbole*). Als Vergleich wurden Werte für die Copolymerisation von Propylen mit 1-Octen hinzugefügt (*geschlossene Symbole*)<sup>242</sup>.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Zunahme des Dienanteils im Ausgangsgemisch eine Verringerung der Polymerisationsaktivität des Katalysators nach sich zieht, wie bereits anhand der Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen nachgewiesen werden konnte<sup>258</sup>.





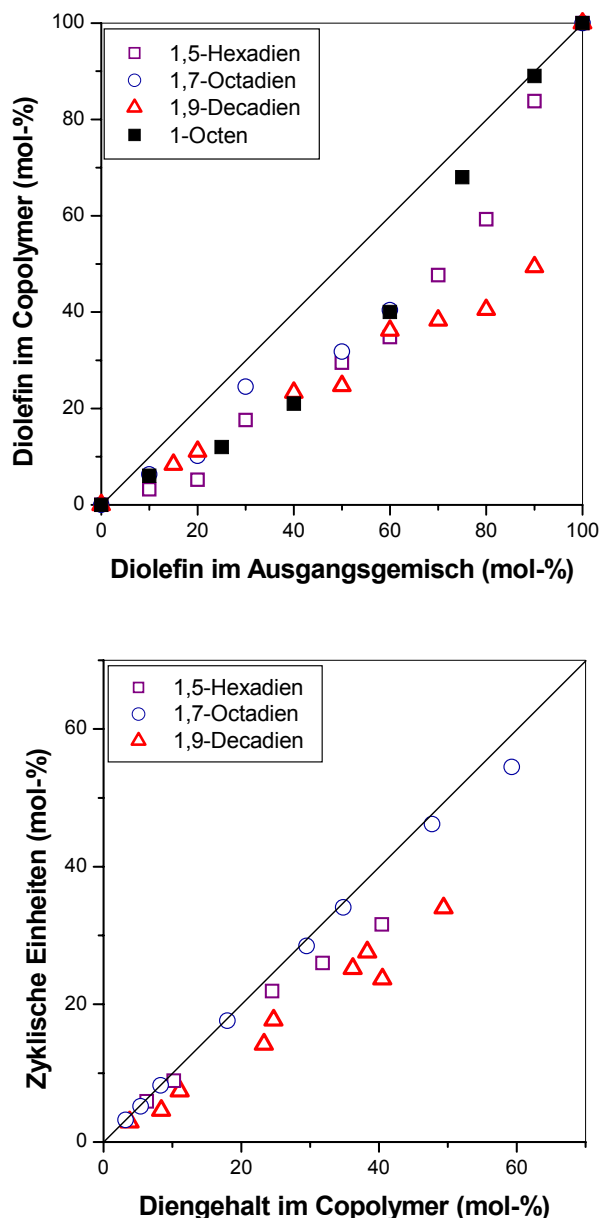
**Abb. 32.** Polymerisationsaktivität (in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{c}_{\text{Monomer}}$ ) als Funktion des Comonomergehaltes für die Copolymerisation von Propylen mit Diolefinen bzw. 1-Octen bei 30 °C.

Beim Einsatz von 1,5-Hexadien wurden die höchsten Polymerisationsaktivitäten ermittelt. Diese Aktivitäten liegen noch über den Werten für die Copolymerisation von Propylen mit 1-Octen. Hingegen konnte bei Verwendung von 1,7-Octadien nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität detektiert werden. Beim Einsatz von 1,9-Decadien wurden wieder höhere Werte für die Polymerisationsaktivität erreicht. Ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen kann allerdings noch keine Erklärung für die ungewöhnlich niedrigen Aktivitäten bei Verwendung des 1,7-Octadiens gegeben werden.

#### ➤ *Zusammensetzung der Copolymere*

Aus der Bestimmung der molekularen Zusammensetzung der verschiedenen Copolymere lässt sich ein Copolymerisationsdiagramm erstellen. Für die Propylen-Copolymere mit Diolefinen bzw. 1-Octen, welche unter Verwendung des „Constrained Geometry“-Katalysator hergestellt wurden, wird dies in Abb. 33 (*oben*) dargestellt. Generell wird ein hoher Anteil des zur Verfügung stehenden Diolefins in die wachsende Polymerkette inseriert.

Vergleicht man die verschiedenen Diolefine, so kann ein relativ hoher Einbau von 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien festgestellt werden. Verglichen damit wird 1,9-Decadien schlechter inseriert, besonders bei hohen Gehalten im Ausgangsgemisch. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit aus der Literatur bekannten Werten zur metallocenkatalysierten Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen<sup>26</sup>.



**Abb. 33.** Copolymerisationsdiagramm (*oben*) und Anteil zyklischer Diolefeinheiten (*unten*) für die Copolymerisation des Propylens mit verschiedenen Diolefinen bzw. 1-Octen bei 30 °C.

Die graphische Darstellung der unter Zyklisierung insertierten Diolefeinheiten erweist sich als Methode der Wahl zur Beschreibung der Zyklisierungsselektivität bei Verwendung unterschiedlicher Diolefine (Abb. 33, *unten*). 1,5-Hexadien wurde nahezu ausschließlich unter Zyklisierung copolymerisiert. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei Verwendung des 1,7-Octadiens beobachtet. Hingegen wird bei Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren ein reduzierter zyklisierter Comonomeranteil beobachtet. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen, besonders Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration, war es sogar

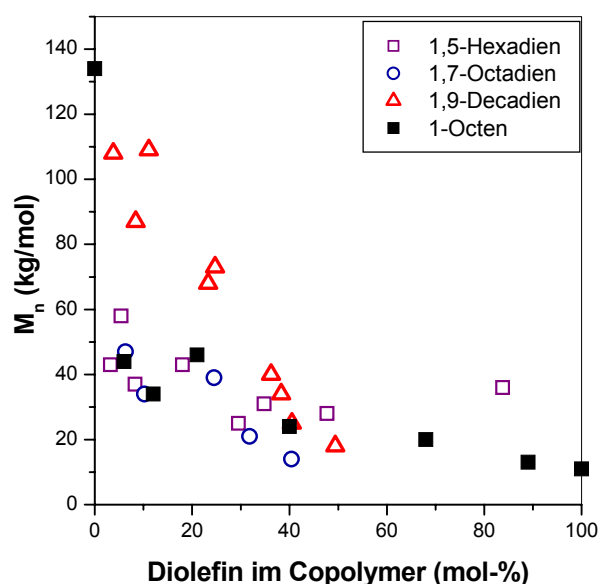
möglich, Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit überwiegend nichtzyklischen Diolefineinheiten zu synthetisieren, wie in Abb. 33, *unten*, dargestellt wird.

Für die verringerte Zyklisierungstendenz des 1,9-Decadien können zwei Ursachen verantwortlich sein:

- 1) Aufgrund verringerter Ringspannung ist die Bildung von 5-, 6- oder 7-Ringen begünstigt<sup>256</sup>.
- 2) Die Dauer für die Bewegung der freien Doppelbindung zum katalytisch aktiven Zentrum wird mit zunehmender Kettenlänge des Diolefins zunehmen. In dieser Zeit kann bereits die Koordination eines weiteren Monomermoleküls am Zentralatom des Katalysatorkomplexes erfolgen.

#### ➤ *Molekulare Eigenschaften*

Wie bereits anhand der Copolymerisation von Propylen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen nachgewiesen werden konnte, werden beim Zusatz größerer Mengen Comonomer im Polymerisationsansatz Copolymere mit zunehmend niedrigeren Molmassen erhalten<sup>176</sup>. Wie in Abb. 34 ersichtlich ist, gelten diese Gesetzmäßigkeiten auch für Propylen/Diolefin-Copolymere. Allerdings ist zu bemerken, dass die Molmassenverteilungen der Propylen/Diolefin-Copolymere im Allgemeinen breiter sind als bei Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, welche unter ähnlichen Bedingungen synthetisiert wurden.



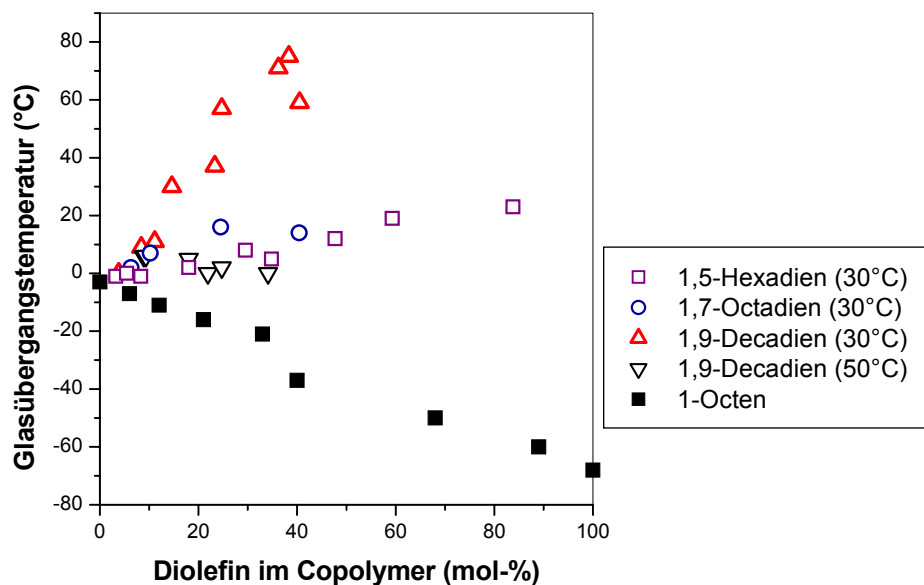
**Abb. 34.** Zahlenmittlere Molmassen von Propylen-Copolymeren mit Diolefinen (*offene Symbole*) bzw. 1-Octen (*geschlossene Symbole*).

„Constrained Geometry“-Katalysatoren sind bekannt für ihre Fähigkeit, auch inaktive Polymerketten mit endständigen Doppelbindungen in eine wachsende Polymerkette einzubauen. Dies findet insbesondere bei der Herstellung langkettenverzweigter Poly(ethylen)e Anwendung<sup>80</sup>. Diese Fähigkeit führt bei Propylen/Diolefin-Copolymeren zum vereinzelt Auftreten von Langkettenverzweigungen, was sich in einer breiteren Molmassenverteilung widerspiegelt. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen konnte das Auftreten dieser Langkettenverzweigungen jedoch gezielt beeinflusst werden, so dass auch mit diesem „Constrained Geometry“-Katalysator Propylen/Diolefin-Copolymere mit enger Molmassenverteilung synthetisierbar waren (siehe Abb. 30 auf Seite 60).

### ➤ *Thermische Eigenschaften*

Aufgrund des Katalysatortyps ist es mit *CBT* nur möglich, ataktische Polymere ohne kristalline Bereiche zu erhalten. Da keine Kristallisation beobachtet werden kann, beschränkt sich somit die thermische Charakterisierung der Polymere auf die Untersuchung des Glasübergangs.

In Abb. 35 ist die Glasübergangstemperatur der Copolymere als Funktion des Comonomergehalts im Polymer dargestellt.



**Abb. 35.** Glasübergangstemperaturen von Propylencopolymeren mit Diolefinen (*offene Symbole*) sowie 1-Octen (*geschlossene Symbole*) bestimmt durch DSC-Messungen.

Während der Einbau linearer Seitenketten zu einer Erniedrigung der Kettensteifigkeit und damit zur Absenkung der Glasübergangstemperatur führt (Propylen/1-Octen-Copolymere), wird die

Lage des Glasübergangs bei Propylen/Diolefin-Copolymeren entscheidend vom Verhältnis zwischen zyklisierten und unzyklisierten Diolefineinheiten bestimmt.

Die Glasübergangstemperatur von Propylen/Diolefin-Copolymeren wird durch die folgenden Faktoren beeinflusst:

- Gehalt an Diolefin im Propylen/Diolefin-Copolymer
- Verhältnis zwischen zyklisierten (c.u.) und nicht zyklisierten (n.c.u.) Diolefineinheiten im Copolymer,
- Größe und Anzahl der zyklischen Diolefineinheiten im Copolymer,
- auftretende Verzweigungen.

Ein Einbau zyklischer Strukturen bewirkt eine Kettenversteifung resultierend in einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Dies wurde bereits anhand der Copolymerisation von Cycloolefinen mit Ethylen<sup>153</sup> oder Propylen<sup>160</sup> nachgewiesen. Die hier gemessenen Glasübergangstemperaturen bestätigen diese Literaturdaten. Durch Zyklisierung des 1,9-Decadiens werden in den Copolymeren mittelgroße Ringe mit 9 C-Atomen erhalten (Cyclononan). Die Zyklisierung von 1,7-Octadien hingegen führt zu Copolymeren mit kleineren Ringen bestehend aus 7 C-Atomen (Cycloheptan). Diese kleineren Ringe bewirken einen geringeren Anstieg der Glasübergangstemperatur der Copolymere. Ein Vergleich mit den Produkteigenschaften der Propylen/1,5-Hexadien-Copolymere, bei welchen Ringe mit nur 5 C-Atomen (Cyclopentan) vorliegen, stützt diese Feststellung.

Der Einfluß des Verhältnisses der zyklisierten zu den nichtzyklisierten Diolefineinheiten auf die Glasübergangstemperatur lässt sich sehr gut anhand der Propylen/1,9-Decadien-Copolymere zeigen. Wie sich bei der Charakterisierung der synthetisierten Propylen/1,9-Decadien-Copolymere feststellen ließ, wurde bei 30 °C der überwiegende Anteil des Comonomers unter Cyclopolymerisation inseriert. Das Vorliegen dieser großen Ringe bewirkt eine starke Erhöhung der Glasübergangstemperatur als Funktion des 1,9-Decadiengehaltes. Demgegenüber wurden bei einer Variation der Polymerisationsbedingungen (50 °C, erhöhte Monomerkonzentration) Copolymere erhalten, bei denen die Zyklisierung zurückgedrängt wird. Die Glasübergangstemperatur dieser Copolymere lag nun aufgrund des veränderten Verhältnisses zwischen nichtzyklisierten und zyklisierten 1,9-Decadienmonomeren genau zwischen den Werten für die anderen Propylen/Diolefin-Copolymere und jenen, welche für Propylen/1-Octen-Copolymere gemessen werden.

Anhand der bisher beschriebenen Ergebnisse zur Homo- und Copolymerisation nichtkonjugierter, linearer Diolefine zeigt sich, dass durch Variation von Monomer und

Polymerisationsbedingungen Copolymere mit unterschiedlicher Kettenstruktur und verschiedensten Eigenschaften hergestellt werden können. Verglichen mit 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien eröffnet der Einsatz von 1,9-Decadien in der Copolymerisation mit Propylen die Möglichkeit zur Synthese von Materialien mit hoher Funktionalität.

### ***3.3.2. Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien unter Verwendung verschiedener isospezifischer Metallocenkatalysatoren***

Als ein typischer Standardkunststoff besitzen isotaktische Poly(propylen)e große wirtschaftliche Bedeutung. Hingegen wurde in der Vergangenheit Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren weniger Interesse entgegengebracht, da die zur Verfügung stehenden Ziegler-Natta-Katalysatoren nur bedingt Copolymere mit befriedigender Comonomerverteilung synthetisieren können. Erst mit der Entwicklung der Metallocene als Polymerisationskatalysatoren rücken Propylenocopolymere stärker in den Blickpunkt.

Wurde bei den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen zur Propylen/Diolefin-Copolymerisation ein aspezifischer Katalysator verwendet, so wurden die nun beschriebenen Untersuchungen unter Verwendung isospezifischer Metallocene durchgeführt. Dabei beschränkte sich die Auswahl des Comonomeren nur auf 1,9-Decadien, da gezeigt werden konnte, dass dieses Monomer zu einem hohen Grad ohne Cyclopolymerisation insertiert werden kann.

Die grundlegenden Untersuchungen umfassten Copolymerisationen unter Verwendung der bereits in Kap. 3.1.2. verwendeten Metallocene. Zur Auswahl eines geeigneten isospezifischen Metallocens wurden Copolymerisationsversuche bei einem Propylen/Diolefin-Verhältnis von 80/20 unter standardisierten Polymerisationsbedingungen bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C durchgeführt. Dabei kamen *EBI*, *SBI* und *MBI* zum Einsatz, zum Vergleich wurde auch ein Versuch mit dem aspezifischen *CBT* aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Copolymerisationsversuche werden in Tab. 13 zusammengefasst.

**Tab. 13.** Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien unter Verwendung verschiedener isospezifischer Metallocene. Zum Vergleich wurde ein Versuch mit dem ataktischen *CBT* hinzugefügt. (Polymerisationstemperatur 50 °C)

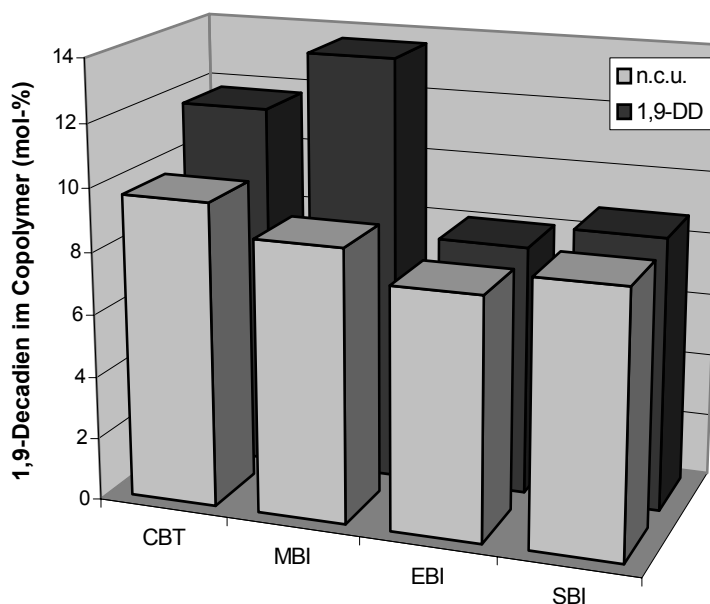
Probe	P(P-co-DD) 80 CBT	P(P-co-DD) 80 MBI	P(P-co-DD) 80 SBI	P(P-co-DD) 80A EBI
Metalocen	<i>CBT</i>	<i>MBI</i>	<i>SBI</i>	<i>EBI</i>
1,9-Decadien im Ausgangsgemisch (mol-%)	20	20	20	20
$t_{\text{Pol}}$ (min)	60	45	30	30
Aktivität <sup>1)</sup>	900	4100	14000	6300
Propylen im Copolymer (mol-%)	88,3	86,4	92,0	91,3
1,9-Decadien im Copolymer (mol-%)	11,7	13,6	8,0	8,7
c.u. <sup>2)</sup> (mol-%)	2,0	4,9	0,3	0,3
n.c.u. <sup>3)</sup> (mol-%)	9,7	8,7	7,7	8,4
$M_n$ (kg/mol)	52	41	38	15
$M_w/M_n$	2,0	2,5	2,8	4,5
$T_g$ (°C)	- 5	- 12	- 9	- 13

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in  $\text{kg}_{\text{Polymer}} / \text{h mol}_{\text{Ti}} \text{ mol/l}_{\text{Monomer}}$ ; <sup>2)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>3)</sup> nicht-zyklisierte Diolefineinheiten

Aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Polymerisationsdauer können die aufgeführten Polymerisationsaktivitäten nicht direkt miteinander verglichen werden. Allerdings zeigt sich – wie auch schon bei der Homopolymerisation des Propylens – dass mit den verwendeten isospezifischen Metallocenen deutlich höhere Aktivitäten zu erzielen sind als mit dem aspezifischen *CBT*. Dabei zeigte *SBI* die höchste Polymerisationsaktivität.

Die mit den verschiedenen Metallocenkatalysatoren erzielten Einbauraten bewegten sich zwischen 8 und 14 mol-% 1,9-Decadien, wobei für *MBI* und das zum Vergleich aufgeführte *CBT* etwas höhere Einbauraten ermittelt wurden (Abb. 36). Überraschenderweise wird bei Verwendung von *SBI* und *EBI* die Cyclopolymerisation des insertierten 1,9-Decadiens nahezu vollständig unterbunden, die c.u.-Werte lagen an der Nachweisgrenze. Hingegen wies *MBI*,

obwohl numerisch 8,7 mol-% 1,9-Decadien in der nichtzyklisierten Form vorliegen, die höchste Zyklisierungstendenz auf.



**Abb. 36.** Zusammensetzung von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren, hergestellt mit verschiedenen isospezifischer Metallocene. Gesamtgehalt an Diolefin (1,9-DD) und Gehalt an nichtzyklisierten Diolefineinheiten (n.c.u.).

Bei allen Copolymerisationen wurden vollständig amorphe Produkte erhalten. Beim Vergleich der Molmassen der Copolymere zeigte sich, dass die dimethylsilyl-verbrückten isospezifischen Metallocene Polymere mit deutlich höheren Molmassen zu erzeugen imstande sind als das ethylenverbrückte *EBI*. Auch weist die Probe *P(P-co-DD) 80 EBI* eine breitere Molmassenverteilung auf. Bei der Propylenpolymerisation wird bei Verwendung von *EBI* eine solch breite Molmassenverteilung nicht beobachtet. Allerdings bestätigen die hier vorliegenden Ergebnisse Literaturdaten der Polymerisation des 1-Pentens, bei denen mit den hier verwendeten Metallocenen Poly(1-pentene) mit Molmassenverteilung hergestellt wurden, welche nahezu identisch zu den hier gefundenen Werten sind<sup>259</sup>.

Ausgehend von den beschriebenen Versuchen wurde für weitere Copolymerisationsversuche das Metallocen *EBI* ausgewählt. Dieses Metallocen erlaubt die Synthese von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren mit einem hohen Grad an freien Doppelbindungen bei gut kontrollierbarer Aktivität.

Es wurden nachfolgend Copolymere des Propylens mit 1,9-Decadien und 1-Decen hergestellt, die Versuchsbedingungen waren den o.g. vergleichbar. Bei allen Versuchen betrug die



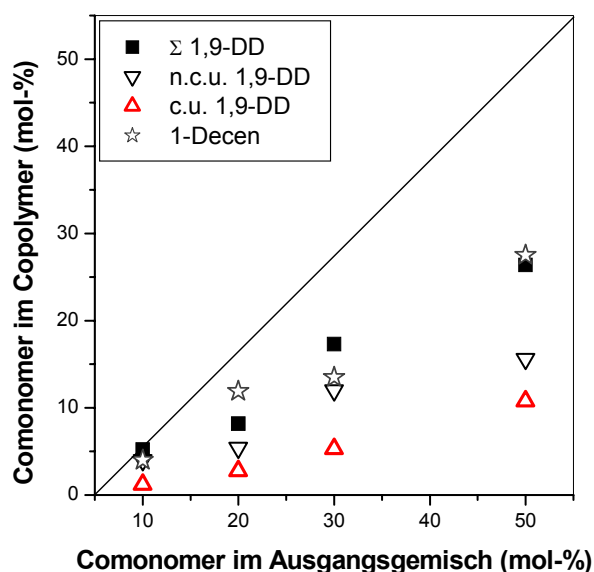
Polymerisationsdauer einheitlich 15 min. bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C (Tab. 14).

**Tab. 14.** Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien (DD) bzw. 1-Decen (DE) unter Verwendung des isospezifischen EBI.

<b>Probe</b>	<b>EBI P(P-co-DD) 90</b>	<b>EBI P(P-co-DD) 80 B</b>	<b>EBI P(P-co-DD) 70</b>	<b>EBI P(P-co-DD) 50</b>
1,9-Decadien im Ausgangsgemisch (mol-%)	10	20	30	50
Aktivität <sup>1)</sup>	18.000	27.900	12.600	12.200
1,9-Decadien im Copolymer (mol-%)	5,2	8,2	17,3	26,4
c.u. <sup>2)</sup> (mol-%)	1,2	2,8	5,3	10,8
n.c.u. <sup>3)</sup> (mol-%)	4,0	5,4	12,0	15,6
M <sub>n</sub> (kg/mol)	n.d.	13	26	32
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	n.d.	4,1	4,8	4,9
T <sub>m</sub> (°C)	96	-	-	-
T <sub>g</sub> (°C)	- 14	- 8	- 13	- 4
<b>Probe</b>	<b>EBI P(P-co-DE) 90</b>	<b>EBI P(P-co-DE) 80</b>	<b>EBI P(P-co-DE) 70</b>	<b>EBI P(P-co-DE) 50</b>
1-Decen im Ausgangsgemisch (mol-%)	10	20	30	50
Aktivität <sup>1)</sup>	7.400	17.100	17.400	9.800
1-Decen im Copolymer (mol-%)	4,0	11,9	13,5	27,5
M <sub>n</sub> (kg/mol)	n.d.	n.d.	17	15
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	n.d.	n.d.	1,8	1,8
T <sub>m</sub> (°C)	100	79	61	-
T <sub>g</sub> (°C)	-	- 24	- 28	- 45

<sup>1)</sup> Polymerisationsaktivität in kg<sub>Polymer</sub> / h mol<sub>Ti</sub> mol/l<sub>Monomer</sub>; <sup>2)</sup> zyklisierte Diolefineinheiten; <sup>3)</sup> nicht-zyklisierte Diolefineinheiten

Bei der Charakterisierung der Propylen/1,9-Decadien-Copolymere zeigte sich, dass sehr wohl Cyclopolymerisation auftritt, wenn auch die Insertion ohne Ringschluß dominiert. Es wurden etwa 60 - 80% der Diolefinmoleküle ohne Zyklisierung inseriert.



**Abb. 37.** Partielles Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien bzw. 1-Decen unter Verwendung des Metallocens *EBI*. Gesamtgehalt an Diolefin (1,9-DD) und Gehalt an zyklisierten (c.u.) sowie nichtzyklisierten Diolefineinheiten (n.c.u.).

Beim Vergleich der Copolymerisationen des Propylen mit 1,9-Decadien und 1-Decen wurde für beide Comonomere eine prinzipiell vergleichbare Einbaurrate beobachtet, was in Abb. 37 in einem partiellen Copolymerisationsdiagramm dargestellt ist. Dabei wurden für Propylen/1,9-Decadien-Copolymere erhöhte Molmassen und breitere –verteilung detektiert, was wohl mit dem Vorliegen von Langkettenverzweigungen zu erklären ist.

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Copolymere zeigen sich auffallende Unterschiede. So sind Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit einem Comonomergehalt von 8,2 mol-% bereits amorph, während Propylen/1-Decen-Copolymere mit 13,5 mol-% 1-Decen noch einen detektierbaren Schmelzbereich besitzen.

Gravierende Unterschiede erkennt man bei der Untersuchung des Glasübergangs. Bei den Propylen/1-Decen-Copolymeren führt der Einbau zunehmender Mengen des Olefins zu einer stetigen Absenkung des Glasübergangs, wie dies bereits für Copolymere des Propylens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen bekannt ist<sup>25</sup>. Hingegen bewirkt das Vorliegen von Ringen in den Copolymeren eine weniger deutliche Absenkung der Glasübergangstemperatur. Besonders

zeigte sich dies beim Vergleich der Copolymere *EBI P(P-co-DD) 50* und *EBI P(P-co-DE) 50*, welche einen vergleichbaren Comonomergehalt von ca. 27 mol-% besitzen. Bei *EBI P(P-co-DE) 50* bewirken die linearen Seitenketten des 1-Decen eine Absenkung der Glasübergangstemperatur auf  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei *EBI P(P-co-DD) 50* hingegen liegen die 1,9-Decadieneinheiten im Copolymer zu etwa 16 mol-% in nichtzyklischer Form vor, während die verbleibenden etwa 11 mol-% Diolefin in zyklischer Form vorliegen. Die Anwesenheit dieser Ringstrukturen in der Polymerkette bewirkt eine deutliche Versteifung der Ketten resultierend in einer im Vergleich zur Probe *EBI P(P-co-DE) 50* um ca. 40 K erhöhten Glasübergangstemperatur ( $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3.3. Copolymerisation von Propylen mit 7-Methyl-1,6-octadien

In Kapitel 3.4 werden Modifizierungsmöglichkeiten an Propylen/Diolefin-Copolymeren vorgestellt. Eine der Modifizierungsreaktionen stellt eine Pfropfcopolymerisation dar. Die für diese Reaktion notwendigen Initiatoren sollten durch Funktionalisierung von Copolymeren des Propylen mit dem verzweigten 7-Methyl-1,6-octadien (MOD) zugänglich sein. Dabei sollten die Copolymerisationen durch Metallocenkatalyse erfolgen, da diese Katalysatoren eine gleichmäßige, statistische Verteilung des Comonomers über die gesamte Polymerkette gewährleisten.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Propylen/Diolefin-Copolymerisationen ist bei Verwendung linearer, asymmetrisch substituierter  $\alpha,\omega$ -Diolefine wie MOD keine Cyclopolymerisation möglich.

Aufgrund der Abwesenheit zyklischer Diolefineinheiten im Copolymer ähneln Propylen/MOD-Copolymere hinsichtlich ihrer Eigenschaften eher Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren.

In Tab. 15 sind die Ergebnisse der Copolymerisation von Propylen und MOD zusammengefasst. Für die Copolymerisationen wurde *MBI* als Katalysator ausgewählt, da mit diesem Metallocen, wie bereits beschrieben, Copolymere des Propylens mit Diolefinen mit ausreichender Polymerisationsaktivität, guten Einbauraten und vergleichsweise hohen Molmassen synthetisierbar sind.

**Tab. 15.** Copolymerisation von Propylen und 7-Methyl-1,6-octadien

Probe	[Pr]:[MOD] <sup>1)</sup> (mol:mol)	$\Sigma$ $c_{\text{Monomer}}$ (mol/l)	$c_{\text{Kat}}$ (mol/l)	Akt. <sup>2)</sup>	MOD- gehalt <sup>3)</sup> (mol-%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
P(P-co-MOD)85.1	<b>85 / 15</b>	0,6	2 E-5	72	7,7	n.d.	n.d.	-14
P(P-co-MOD)80.2	<b>80 / 20</b>	1,25	4 E-5	15	10,6	42	2,20	-25
P(P-co-MOD)75.5	<b>75 / 25</b>	1,33	4 E-5	11	15,1	29	2,24	-28
P(P-co-MOD)75.6		1,07		7	15,5	22	1,90	-29
P(P-co-MOD)75.2		0,67		10	10,6	11	2,10	-25
P(P-co-MOD)75.1			2 E-5	7	11,7	18	2,40	-24

<sup>1)</sup> Molares Verhältnis Propylen/7-Methyl-1,6-Octadien; <sup>2)</sup> Polymerisationsaktivität (in  $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{mol}/\text{l}_{\text{Monomer}}$ ); <sup>3)</sup> 7-Methyl-1,6-Octadien-Gehalt im Copolymer

Ziel der Copolymerisationen war die Synthese löslicher, amorpher Copolymere mit niedrigem Gehalt an Comonomer. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass ab einem Gehalt von etwa 10 mol-% 7-Methyl-1,6-Octadien im Copolymer amorphe Copolymere erhalten werden, wie anhand der Probe *P(P-co-MOD)85.1* gezeigt werden kann, die noch einen Schmelzpunkt von 78 °C aufweist. Die Probe *P(P-co-MOD)80.2* mit einem Comonomergehalt von 10,6 mol-% hingegen besitzt keinen detektierbaren Schmelzpunkt. Da dieses Copolymer allerdings eine recht hohe Molmasse von  $M_n = 42$  kg/mol besitzt, wurde für weitere Untersuchungen zum Einfluß der Gesamtmonomer- als auch Katalysatorkonzentration ein Monomerverhältnis von 75/25 ausgewählt.

Auffallend ist die sehr geringe Polymerisationsaktivität, während ein guter Einbau des Diolefins zu beobachten war. Dabei wurde bei reduzierter Gesamtmonomerkonzentration ein tendentiell geringerer Comonomereinbau und eine stetige Abnahme der Molmassen der Copolymere festgestellt. Eine Erhöhung der Molmassen hingegen konnte durch Verringerung der Katalysatorkonzentration erzielt werden, wie sich beim Vergleich der Proben *P(P-co-MOD)75.2* und *P(P-co-MOD) 75.1* zeigt.

Besonders deutlich wird die Ähnlichkeit der Propylen/MOD-Copolymere mit Olefincopolymeren anhand der Glasübergangstemperaturen. Die bei den synthetisierten Propylen/MOD-Copolymeren gemessenen, mit zunehmendem Diolefingehalt abnehmenden Glasübergangstemperaturen sind eher Copolymeren des Propylen mit 1-Octen zu vergleichen<sup>260</sup>. Interessanterweise liegt die Glasübergangstemperatur der Propylen/7-MOD-Copolymere bei vergleichbarem Comonomergehalt etwa um 5 K niedriger als bei Propylen/1-Octen-Copolymeren, was auf den Einfluss der Verzweigung im MOD zurückzuführen ist.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Copolymerisation von Propylen mit dem nichtkonjugierten, verzweigten 7-Methyl-1,6-octadien wurden Copolymere mit einem definierten Gehalt an freien Doppelbindungen in der Polymerkette synthetisiert. Im Gegensatz zum Polymerisationsverhalten der nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefine kann keine Cyclopolymerisation stattfinden.

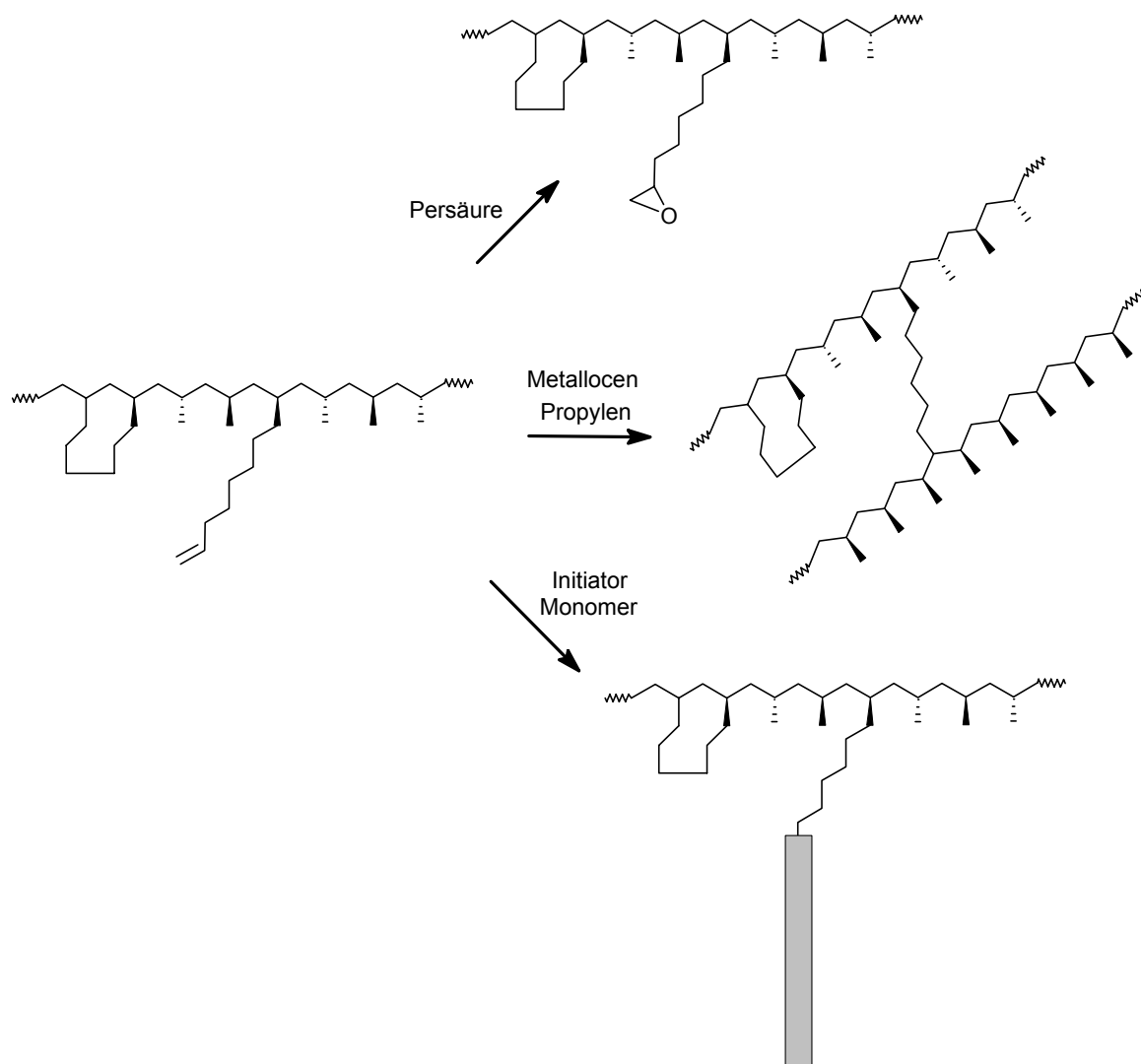
Allerdings wurde bei Verwendung von 7-Methyl-1,6-octadien nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität beobachtet, was das Herstellen größerer Produktmengen stark einschränkt.

Über mögliche Modifizierungsreaktionen an den verschiedenen vorgestellten Propylen/Diolefin-Copolymeren soll nachfolgend berichtet werden.

### 3.4. Modifizierungsmöglichkeiten ausgehend von Propylen/Diolefin-Copolymeren

Im folgenden Kapitel sollen auf der Basis von Propylen/Diolefin-Copolymeren Wege zu verschieden modifizierten Poly(propylen)en beschrieben werden. Das Einbringen funktioneller Gruppen in das unpolare Poly(propylen) ist eine Möglichkeit, das Einsatzfenster dieses Kunststoffes gezielt zu erweitern. Anwendungsbeispiele sind Anfärbbarkeit, Hydrophilie oder verbesserte Phasenanbindung an andere Polymere.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Modifizierungsmöglichkeiten von Propylen/Diolefin-Copolymeren sind schematisch in Abb. 38 dargestellt.



**Abb. 38.** Mögliche Modifizierungsreaktionen ausgehend von Propylen/Diolefin-Copolymeren.

### 3.4.1. Epoxidierung

Die Epoxidierung an Doppelbindungen stellt eine gängige Methode der organischen Chemie dar, um auf schonende Weise funktionelle Gruppen zu erzeugen. Zumeist werden Perbenzoesäure, Peressigsäure, Phthalmonopersäure und vor allem m-Chlorperbenzoesäure verwendet<sup>261</sup>.

Auch in der Polymerchemie findet die Epoxidierung Gebrauch<sup>262</sup>. So wurde die Epoxidierung von z.B. Styren-Butadien-Kautschuk oder Poly(butadien)<sup>263</sup> intensiv untersucht. Auch über die Epoxidierung von Propylen/Diolefin-Copolymeren wurde bereits berichtet<sup>264</sup>.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden einige der synthetisierten ataktischen und isotaktischen Propylen/Diolefin-Copolymere mit unterschiedlichem Doppelbindungsgehalt der Epoxidierung unterzogen. In Tab. 16 sind die Ergebnisse der durchgeführten Epoxidierungen erfasst. Um eine vorzeitige Zersetzung der Persäuren zu vermeiden, wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt.

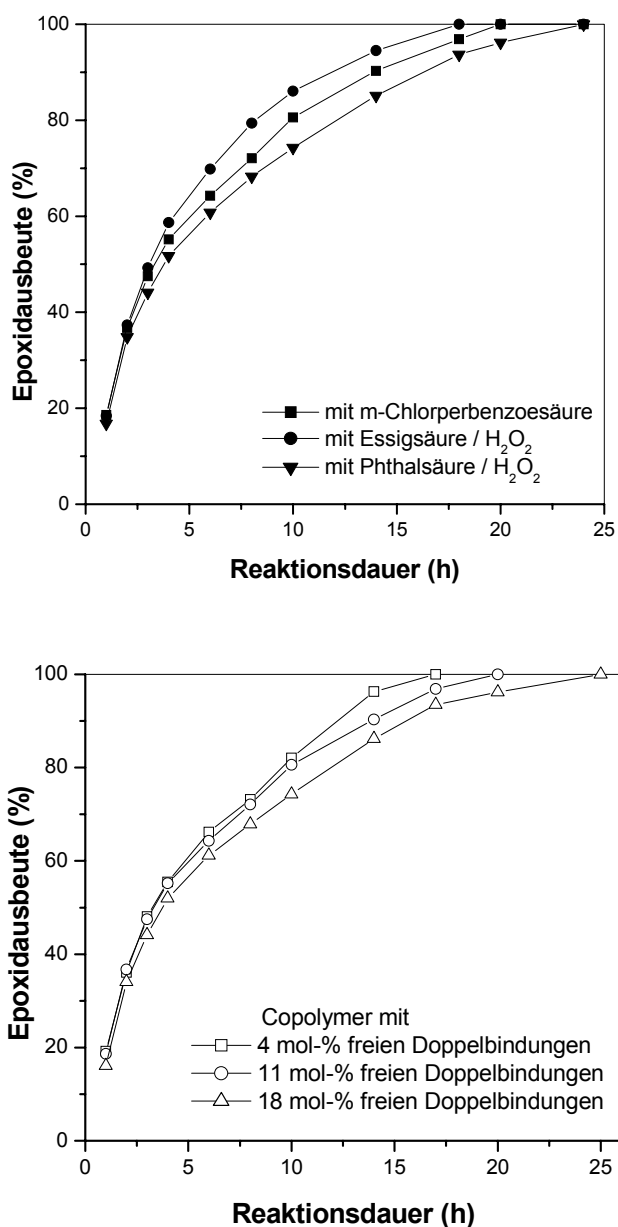
**Tab. 16.** Epoxidierung an verschiedenen Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren mit unterschiedlichem Gehalt an freien Doppelbindungen.

Eingesetztes Polymer	Gehalt an freien Doppelbindungen (mol-%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Agens	Epoxidierungsdauer <sup>1)</sup> (h)
P(P-co-DD) 4 EP	4	39	3,2	m-CPBA	17
				CH <sub>3</sub> COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14
				C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19
P(P-co-DD) 11 EP	11	50	2,8	m-CPBA	20
				CH <sub>3</sub> COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18
				C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24
P(P-co-DD) 18 EP	18	41	3,8	m-CPBA	26
				CH <sub>3</sub> COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24
				C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30
EBI P(P-co-DD) 90	4	n.d.	n.d.	m-CPBA	24
EBI P(P-co-DD) 80 B	5	13	4,1	m-CPBA	24

<sup>1)</sup> Zeitdauer bis zur vollständig erfolgten Epoxidierung

Im Gegensatz zur Epoxidierung mit m-Chlorperbenzoesäure<sup>265</sup> (m-CPBA) entstehen bei

Verwendung von Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und Phthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  die entsprechenden Persäuren *in situ* durch Zusatz von Wasserstoffperoxid<sup>266</sup>. Alle drei erwähnten Reagenzien wurden erfolgreich für die Epoxidierung von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren eingesetzt. Die Probe *EBI P(P-co-DD) 90* lag nur angequollen im Reaktionsmedium vor, was aber der Effizienz der Epoxidierung nicht im Wege stand.



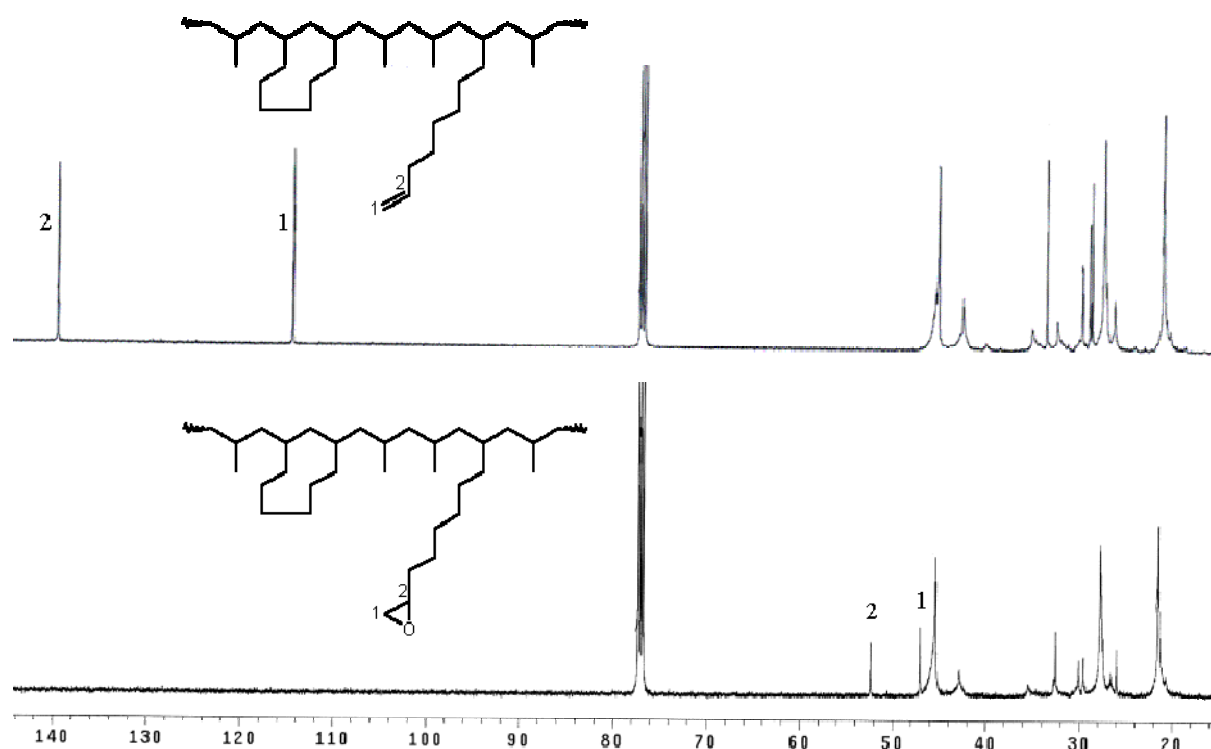
**Abb. 39.** Epoxidierung von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren. Aufgetragen ist die Epoxidausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für verschiedene Epoxidierungsreagenzien (Probe *P(P-co-DD) 11 EP*, oben) sowie für Copolymere mit unterschiedlichem Gehalt an freien Doppelbindungen (unten, Epoxidierungsmittel m-CPBA).



In Abb. 39 (*oben*) wird der zeitliche Verlauf der Epoxidierungen für die verschiedenen Reagenzien dargestellt. Ausgehend von einem Propylen/1,9-Decadien-Copolymer mit einem Gehalt an freien Doppelbindungen von 11 mol-% wurde eine quantitative Epoxidierung nach 18 bis 24 h erreicht. Dabei konnte eine vollständige Epoxidierung mit allen drei verwendeten Epoxidierungsreagenzien erreicht werden.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit unterschiedlichem Gehalt an freien Doppelbindungen im Polymer quantitativ zu epoxidieren (Abb. 39, *unten*). Exemplarisch wird dies für Copolymere mit 4, 11 bzw. 18 mol-% Doppelbindungen unter Verwendung von *m*-CPBA belegt. Dabei ließ sich feststellen, dass sich die notwendige Reaktionsdauer bei Verwendung von Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren mit höheren Doppelbindungsgehalten nur unwesentlich verlängert. Innerhalb eines Zeitraumes von etwa 24 h wurde eine quantitative Epoxidierung erreicht.

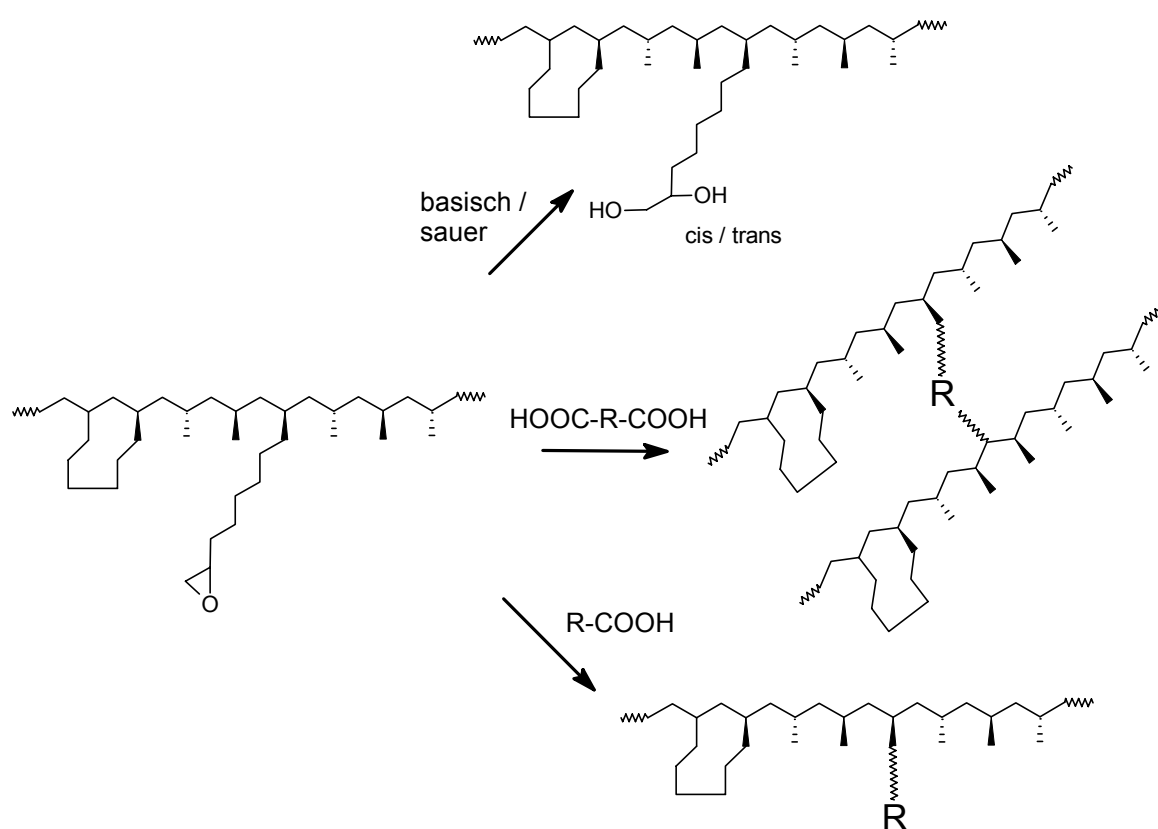
Zur Untersuchung der Epoxidausbeute erweist sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als geeignete Charakterisierungsmethode. Mit ihr kann die Abnahme der in den ungesättigten Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren auftretenden Doppelbindungssignale (Verschiebung 114 ppm  $-\text{CH}=\text{CH}-$  bzw. 140 ppm  $=\text{CH}_2$ ) sowie das gleichzeitige Auftreten der zur Epoxygruppe gehörigen Peaks (Verschiebung 53 ppm  $-\text{CH}-$  bzw. 47 ppm  $-\text{CH}_2-$ ) quantifiziert werden. In Abb. 40 wird dies für ein ungesättigtes (*oben*) und epoxidiertes (*unten*) Copolymer gezeigt.



**Abb. 40.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *P(P-co-DD) 11 EP* vor (*oben*) und nach erfolgter Epoxidierung (*unten*).

Durch die beschriebene Methode ist es möglich, auf Polypropylen basierende Polymermaterialien herzustellen, welche verschiedene Gehalte an Epoxygruppen im Polymer aufweisen. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurden Copolymere mit einem Gehalt von bis zu bis zu 18 mol-% 1,9-Decadien quantitativ epoxidiert.

Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit der Epoxygruppe sind verschiedenste chemische Modifizierungsreaktionen an epoxidierten Propylen/Diolefin-Copolymeren denkbar, wie in Abb. 41 grafisch dargestellt wird. So führt die Ringöffnung durch Hydrolyse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu hydroxy-funktionalisierten Polymeren<sup>267</sup>. Eine weitere denkbare Reaktion der Epoxidgruppen der funktionalisierten Propylen/Diolefin-Copolymere ist die Umsetzung mit Säuregruppen<sup>268</sup>. So wäre z.B. die Umsetzung der epoxidierten Propylen/Diolefin-Copolymere mit mono- oder dicarbonsäureterminierten Polyethylenglykolen denkbar, was zu Pfropfcopolymeren oder netzwerkartigen Strukturen führen kann, bei denen unpolare, polyolefinische Bestandteile mit hydrophilen Segmenten ausgestattet sind<sup>269</sup>.



**Abb. 41.** Mögliche Modifizierungsreaktionen ausgehend von epoxidierten Propylen/Diolefin-Copolymeren

➤ *Oberflächenspannung*

Das Einbringen sauerstoffhaltiger Gruppen in Polyolefine sollte mit einer verbesserten Hydrophilie des Polymeren einhergehen. Hydrophil ausgerüstete Polyolefine finden Anwendung z.B. im Automobil- oder Hygienebereich<sup>270</sup>.

Untersuchen lässt sich eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch Kontaktwinkelmessungen. Über die *YOUNG*-Gleichung<sup>271</sup> lässt sich dabei der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Benetzbarkeit herstellen:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

$\gamma_{sv}$  – Grenzflächenspannung (fest/Gas)       $\gamma_{sl}$  – Grenzflächenspannung (fest/flüssig)

$\gamma_{lv}$  – Grenzflächenspannung (flüssig/Gas)       $\theta$  – Randwinkel.

Es wurden die Kontaktwinkel von verschiedenen isotaktischen Propylen-Copolymeren gemessen und durch Iteration (nach *NEUMANN*) die entsprechenden Oberflächenspannungen berechnet. Neben den epoxidierten Copolymeren wurden auch nichtepoxidierte Propylen/1,9-Decadien- sowie Propylen/1-Decen-Copolymere untersucht. Die entsprechenden Daten werden in Tab. 17 zusammengefasst.

**Tab. 17.** Randwinkel  $\theta$  verschiedener Propylen-Copolymere sowie daraus resultierende Oberflächenspannung  $\gamma_{sv}$ .

Copolymer	Kontaktwinkel (°)	Standardabweichung	Oberflächenspannung (mN/m)
EBI P(P-co-DD) 90	96,7	1,4	24,8
EBI P(P-co-DD) 90, epoxidiert	89,2	1,9	29,4
EBI P(P-co-DD) 80	94,0	1,2	27,2
EBI P(P-co-DD) 80, epoxidiert	90,4	2,8	27,9
EBI P(P-co-DE) 90	94,5	2,2	26,0
EBI P(P-co-DE) 80	95,0	1,6	25,8

An den nichtepoxidierten Polymermaterialien wurden generell Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  gemessen. Dabei wird kein Unterschied zwischen den Propylen-Copolymeren mit 1,9-Decadien und 1-Decen beobachtet. Vergleicht man die Werte der epoxidierten Propylen/1,9-Decadien-Copolymere mit denen der Ausgangsmaterialien, so zeigt sich eine Abnahme der gemessenen Randwinkel. So werden für die Copolymere *EBI P(P-co-DD)90* und *EBI P(P-co-DD)80* nach der Epoxidierung Kontaktwinkel von etwa  $90^\circ$  ermittelt. Im Falle des

Copolymers *EBI P(P-co-DD)90* bedeutet dies eine Absenkung des Kontaktwinkels um ca. 7°, für *EBI P(P-co-DD)90* hingegen wird nur eine Reduzierung des Kontaktwinkels um 4° gemessen. Allerdings muß auf die relativ breite Streuung der Einzelwerte für alle untersuchten Materialien hingewiesen werden, was auf Inhomogenitäten auf der Oberfläche hinweist.

Die Verringerung des Kontaktwinkels geht mit einer Erhöhung der Oberflächenspannung einher. Dabei liegen die Werte der Oberflächenspannung für die nichtepoxidierten Copolymere ausnahmslos im Bereich von etwa 25-27 mN/m. Für die epoxidierten Copolymere, welche einen Gehalt von 4 bzw. 8 mol-% [*EBI P(P-co-DD) 90* bzw. *EBI P(P-co-DD) 80*] Epoxidgruppen besitzen, werden hingegen geringfügig höhere Werte für die Oberflächenspannung ermittelt.

### 3.4.2. *Verzweigte Poly(propylen)e*

Die Methode, zur Modifizierung von Polyolefinen Ausgangsmaterialien mit freien, seitenständigen Doppelbindungen unter Verwendung der Metallocenkatalyse einzusetzen, wurde erstmals 1991 von *LOHSE* et al. beschrieben<sup>272</sup>. Dabei wurde ein Ethylen/Propylen/Diolefin-Terpolymer (EPDM) als Grundkomponente eingesetzt. Die seitenständigen Doppelbindungen der verwendeten Diolefin-Komponente (im speziellen Falle Vinylnorbornen) wurden zur Langkettenverzweigung mit Propylen copolymerisiert. Die so erhaltenen Materialien wurden als Pfropfcopolymere bestehend aus einer EPDM-Grundkette und Seitenästen aus isotaktischem PP beschrieben. Bei diesen Polymerstrukturen dient die freie Doppelbindung des im EPDM verwendeten Diolefins (Vinylnorbornen) nicht als Starter einer eigenständigen Seitenkette, sondern wird in eine wachsende Polymerkette eingebaut. Deshalb ist eine Bezeichnung der erhaltenen Polymerstrukturen als „statistisch langkettenverzweigte Polymere“ dem Begriff „Pfropfcopolymere“ vorzuziehen<sup>250</sup>.

Langkettenverzweigungen spielen im Polyolefinsektor eine große Rolle. Ein Beispiel, welches bereits seit vielen Jahren kommerziell Anwendung findet, ist Polyethylen niedriger Dichte (LDPE). Die Produktion des LDPE erfolgt durch radikalische Hochdruckpolymerisation, die Dichte des LDPE wird gezielt über intramolekulare Kurz- und intermolekulare Langkettenverzweigung gesteuert<sup>273</sup>.

Aber auch „Constrained Geometry“-Katalysatoren können, wie bereits in Kap. 2.2.3 beschrieben, zur gezielten Ausbildung von Langkettenverzweigungen eingesetzt werden. Oftmals ist es dadurch möglich, die rheologischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere gezielt einzustellen.

Im folgenden Teil der Arbeit soll über Untersuchungen zur Synthese von verzweigten Poly(propylen)en berichtet werden, wobei im Gegensatz zu den bisher bekannten Systemen ein ataktisches Propylen/Diolefin-Copolymer als Grundkette verwendet wird. Ziel der gewählten Variante ist das Einbringen amorpher, elastomerer Segmente in eine semikristalline, isotaktische Poly(propylen)-Matrix, also die Herstellung weichphasenmodifizierter Poly(propylen)e. Durch die kovalente Verknüpfung sollte eine hervorragende Vermischung ataktischer und isotaktischer Anteile gewährleistet sein. Dies könnte als Alternative zu kommerziellen thermoplastisch-elastomeren Polyolefinen angesehen werden, bei welchen durch mehrere Polymerisationsschritte Materialien bestehend aus isotaktischer Poly(propylen)matrix und darin eingebetteten Polyolefinelastomeranteilen hergestellt werden<sup>274</sup>.

Es wurden für die Untersuchungen zur Synthese von verzweigten Poly(propylen)en verschiedene ataktische Propylen/Diolefin-Copolymere mit unterschiedlichen Gehalten an freien Doppelbindungen im Copolymer synthetisiert (Tab. 18).

**Tab. 18.** Ataktische Propylen/Diolefin-Copolymere mit verschiedenem Gehalt an Doppelbindungen für die Synthese verzweigter Poly(propylen)e.

Probe	Dien	n.c.u. (mol-%)	c.u. (mol-%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
P(P-co-OD)90.3	1,7-Octadien	1,0	4,7	53	5,0	0
P(P-co-DD)90.1	1,9-Decadien	3,7	2,3	28	3,4	n.d.
P(P-co-DD)85.3		6,4	2,5	29	7,7	1
P(P-co-DD)60.2		13,1	10,8	58	6,9	20

Die freien Doppelbindungen der synthetisierten ataktischen Propylen/Diolefin-Copolymere wurden in einem separaten zweiten Polymerisationsschritt als Verknüpfungsstellen für die Synthese verzweigter Poly(propylen)e genutzt (siehe Abb. 38). Dazu wurden die ataktischen Propylen/Diolefin-Copolymere der Propylenpolymerisation zugegeben. Eine sehr geringe Propylenkonzentration von 0,12 mol/l wurde gewählt, die isospezifischen Metallocene *EBI* bzw. *MBI* in Kombination mit MAO dienten als Katalysator. Durch Kontrolle des Propylenverbrauchs wurde der Gehalt an ataktischer Komponente variiert.

Die Ergebnisse dieser Polymerisationsexperimente zur Synthese verzweigter Poly(propylen)e sind in Tab. 19 zusammengefasst.

**Tab. 19.** Verzweigte Poly(propylen)e mit ataktischen und isotaktischen Sequenzen, hergestellt durch metallocenkatalysierte Polymerisation von Propylen unter Zusatz doppelbindungshaltiger Propylen/Diolefin-Copolymere.

Probe	Metallocen		T <sub>Pol</sub> (°C)	Propylen/Diolefin-Copolymer			
	Typ	c <sub>Kat</sub> (mol/l)		eingesetzt	Gehalt im Rohprod. <sup>1)</sup> (Gew.-%)	Gehalt im Produkt <sup>1)</sup> (Gew.-%)	Umsatz (%)
N (P-OD) 15	MBI	3 E-5	50	P(P-co-OD) 90.3	15	11	70
N (P-OD) 25					26	19	68
N (P-OD) 40					41	31	66
N (P-DD90) 15	EBI	4 E-5	30	P(P-co-DD) 85.3	16	16	100
N (P-DD90) 20					20	19	> 90
N (P-DD85) 15	EBI	4 E-5	30	P(P-co-DD) 90.1	14	14	> 90
N (P-DD85) 40					35	35	100
N (P-DD60) 15	MBI	2 E-5	30	P(P-co-DD) 60.2	15	13	88
N (P-DD60) 30		4 E-5			36	33	92
N (P-DD60) 40		2 E-5			46	43	93
N (P-DD60) 50		1 E-5			54	54	100

<sup>1)</sup> Gehalt an ataktischem Propylen/Diolefin-Copolymer im Produkt vor bzw. nach Extraktion mit Toluol

Zur Ermittlung des Anteils an nicht umgesetztem Propylen/Diolefin-Copolymer wurden die erhaltenen Rohprodukte einer Extraktion bei Raumtemperatur (Toluol) unterzogen. Dabei zeigte sich, dass aus den Materialien, zu deren Synthese Propylen/1,7-Octadien-Copolymere als Ausgangsmaterialien verwendet wurden, bereits bei Raumtemperatur größere Anteile herausgelöst werden konnten, die Umsetzung also nur zu einem relativ geringen Grad erfolgte (ca. 65 – 70 % Umsatz). Aus den Materialien, welche auf Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren basierten, ließen sich bei Raumtemperatur keine Bestandteile extrahieren, was eine weitere Extraktion bei 100 °C erforderlich machte. Interessanterweise konnten allerdings auch bei dieser Temperatur nur relativ geringe Anteile aus dem Produkt abgetrennt werden. Dies belegt den hohen Einbaugrad des ataktischen Copolymers in die gebildeten Polymere.

Die ermittelten Umsetzungsraten für die Propylen/Diolefin-Copolymere lag zwischen ca. 65 bis 70 % bei Verwendung von Propylen/1,7-Octadien-Copolymeren sowie oberhalb 90%, wenn als ataktische Komponente Propylen/1,9-Decadien-Copolymere zum Einsatz kamen.

Der Unterschied im Einbauverhalten bei den Copolymeren zwischen 1,7-Octadien und 1,9-Decadien könnte in der verlängerten Seitenkette in den Propylen/1,9-Decadien-Copolymeren

zu finden sein, was eine bessere Zugänglichkeit der freien Doppelbindung während der Polymerisation erlauben würde.

Die hergestellten Polymere können in erster Näherung (unter Vernachlässigung des Gehaltes an 1,7-Octadien bzw. 1,9-Decadien) als „verzweigte Poly(propylen)e“ beschrieben werden, die sowohl ataktische und isotaktische Sequenzen enthalten.

Eine Untersuchung der hergestellten verzweigten Polymere mittels GPC erwies sich als nicht realisierbar, da in den Proben vorhandene Gel- und Mikrogelanteile zur Filterverstopfung führten. Dies deutet darauf hin, dass es neben der Ausbildung von Verzweigungen auch zu Vernetzungsreaktionen kam. Beim Vergleich der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Propylen/Diolefin-Copolymeren mit den aus den Produkten herausextrahierten Bestandteilen zeigt sich, dass diese Extrakte eine höhere Molmasse besitzen, es sich also um modifizierte Propylen/Diolefin-Copolymere mit einem geringen Gehalt an Verzweigungen handeln muß. Sowohl Produkte als auch Extrakte können als inhomogene Mischung von Polymeren mit verschiedenem Gehalt an Verzweigung bzw. Vernetzung angesehen werden.

Die thermischen Eigenschaften der erhaltenen verzweigten Poly(propylen)e sind in Tab. 20 zusammengefasst. Untersucht mittels DSC wurden sowohl das erhaltene Rohprodukt als auch die durch nachfolgende Extraktion erhaltenen Bestandteile dieses Rohproduktes (wiedergegeben als *Produkt* und *Extrakt*). Zum Vergleich wurden die thermischen Eigenschaften der mit den Metallocenen *EBI* und *MBI* synthetisierten, isotaktischen Poly(propylen)e angefügt (siehe Kap. 3.1).

In Abbildung 42 sind exemplarisch Aufheizkurven der synthetisierten Polymere *N (POD) 15* und *N (POD) 25* dargestellt. Im Vergleich zum Poly(propylen) führte das Einbringen ataktischer Propylen/Diolefin-Copolymere zu einer leichten Absenkung des Schmelzpunktes, während der Kristallinitätsgrad bereits deutlich reduziert war (Abb. 42, *oben*). Charakteristisch für die hergestellten Materialien ist das Vorliegen eines engen Schmelzbereiches. Die zum Vergleich aufgenommene DSC-Kurve des Propylen/Diolefin-Copolymeren *P(P-co-OD) 90.3* hingegen beweist dessen vollkommen amorphe Beschaffenheit, ein Schmelzverhalten war nicht zu beobachten.

Beim Vergleich der Aufheizkurven des Rohproduktes mit denen der Extraktionsprodukte zeigt sich das Vorliegen einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung, wie anhand der Probe *N (P-DD60) 15* in Abb. 42, *unten*, dargestellt wird. So wurde beobachtet, dass das aus dem Rohprodukt abgetrennte Extrakt durchaus nicht vollständig amorph ist. Es wies einen

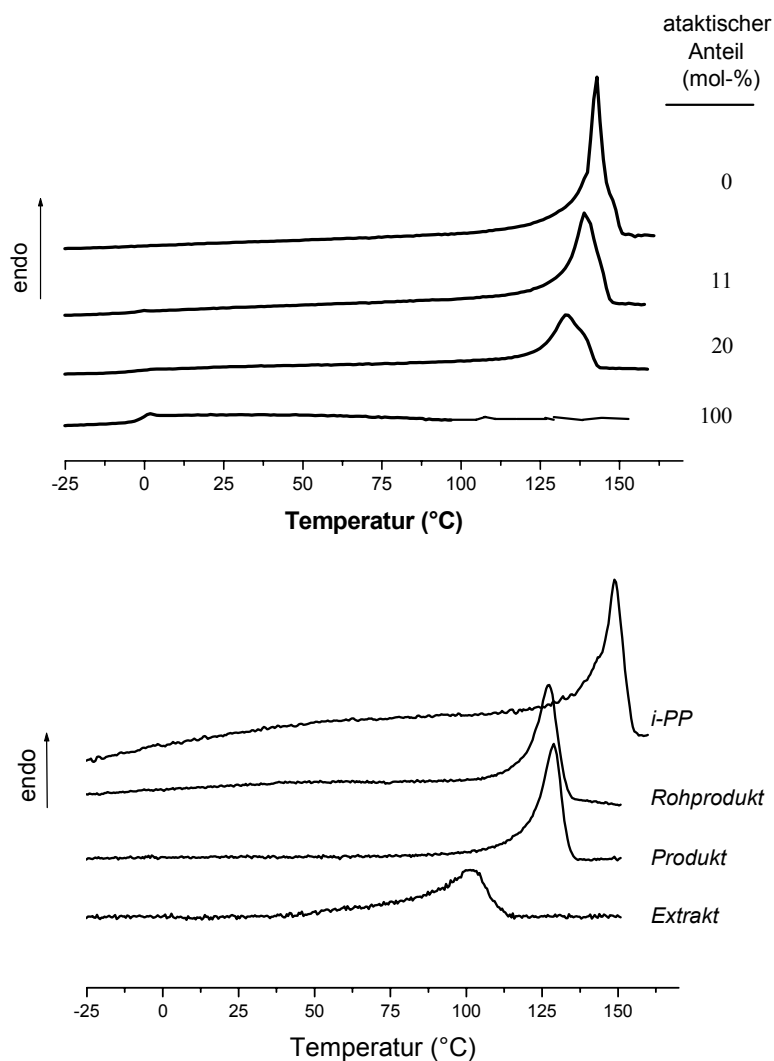
breiten Schmelzbereich auf, die ermittelte Gesamtkristallinität lag bei etwa 18%. Roh- und Endprodukt wiesen ein ähnliches thermisches Verhalten auf.

**Tab. 20.** Thermische Eigenschaften der synthetisierten verzweigten Poly(propylen)e und ihrer Fragmente.

Probe	Metal- locen		Produkt- anteil (%)	ataktischer Anteil (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
iPP	EBI				n.d.	132	36
iPP	MBI				-7	152	47
N (P-OD) 15	MBI	<i>Rohprodukt</i>	100	15	-4	139	41
		<i>Produkt</i> <sup>1)</sup>	96	11	-	141	37
		<i>Extrakt</i> <sup>1)</sup>	4	100	-9	105	3
N (P-OD) 25		<i>Rohprodukt</i>	100	16	-1	140	29
		<i>Produkt</i> <sup>1)</sup>	93	19	-1	143	31
		<i>Extrakt</i> <sup>1)</sup>	7	100	-4	105	1
N (P-OD) 40		<i>Rohprodukt</i>	100	41	-5	133	24
		<i>Produkt</i> <sup>1)</sup>	90	31	-	139	22
		<i>Extrakt</i> <sup>1)</sup>	10	100	0	- <sup>3)</sup>	- <sup>3)</sup>
N (P-DD90) 15	EBI	<i>Rohprodukt</i>	100	16	-	124	35
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	99	16	-	123	31
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	1	100	-10	94	17
N (P-DD90) 20		<i>Rohprodukt</i>	100	20	-	118	23
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	99	19	-	118	25
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	1	100	-8	88	12
N (P-DD85) 15	EBI	<i>Rohprodukt</i>	100	14	-4	123	26
N (P-DD85) 40		<i>Rohprodukt</i>	100	35	-16	79	6
N (P-DD60) 15	MBI	<i>Rohprodukt</i>	100	15	-	129	27
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	98	13	-	127	27
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	2	100	-	102	18
N (P-DD60) 30		<i>Rohprodukt</i>	100	36	-	134	27
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	97	33	-	132	25
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	3	100	-	103	24
N (P-DD60) 40		<i>Rohprodukt</i>	100	46	-	131	17
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	97	43	-	133	18
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	3	100	-	99	13
N (P-DD60) 50		<i>Rohprodukt</i>	100	54	-	132	16
		<i>Produkt</i> <sup>2)</sup>	100	54	-	135	19
		<i>Extrakt</i> <sup>2)</sup>	0	-	-	-	-

<sup>1)</sup> Extraktion bei Raumtemperatur; <sup>2)</sup> Extraktion bei 100 °C; <sup>3)</sup> vollständig amorph





**Abb. 42.** Oben: DSC-Aufheizkurven der synthetisierten verzweigten Poly(propylen)e  $N(POD) 15$  und  $N(POD) 25$  mit unterschiedlichem ataktischen Gehalt (MBI-katalysiert). Unten: DSC-Aufheizkurve der Probe  $N(P-DD60) 15$  (Rohprodukt, Produkt und Extrakt) sowie von  $iPPI$  (isotaktisches PP).

Typisch für die synthetisierten Materialien war die nur geringe Abnahme des Schmelzpunkts mit zunehmendem Gehalt an ataktischem Propylen/Diolefin-Copolymer. Auch schmelzen die Materialien in einem engen Temperaturbereich. Dies deutet darauf hin, dass die hergestellten Materialien wohl kaum mit blockartigen Polyolefinelastomeren, sondern eher mit heterophasischen Polyolefinen (random heterophasic copolymer, RAHECO), welche auch als Reaktorblends bezeichnet werden, vergleichbar sind<sup>275</sup>. Die stetige Abnahme der Kristallinität belegt aber eine zunehmende Behinderung des Kristallwachstums mit zunehmendem Anteil an ataktischem Propylen/Diolefin-Copolymer, wie dies auch bei statistischen Propylen/Olefin-Copolymeren sowie Blendsystemen beobachtet wird.

In der Literatur wurde beschrieben, dass verschiedenste Metallocene zur Synthese von elastomeren Poly(propylen)en genutzt werden können<sup>276</sup>. Die beschriebenen Poly(propylen)e bestehen aus verschieden langen, blockartigen Sequenzen. Diese Sequenzen sind wechselseitig amorph/kristallin, was als Ursache für die elastomeren Eigenschaften angesehen wird. Die so zugänglichen elastomeren Poly(propylen)e weisen oftmals nur eine sehr geringe Kristallinität auf. Ein weiteres Charakteristikum der genannten Polymere ist ein sehr breiter Schmelzbereich, welcher ebenfalls auf das Vorliegen vieler unterschiedlicher Polymersequenzen hindeutet. Dies wird besonders bei den sogenannten „elastomeren Stereoblock-Poly(propylen)en“ deutlich, die unter Verwendung „oszillierender Katalysatoren“ hergestellt werden (siehe auch Kap. 2.2.2). Bei diesen wird ein Aufschmelzen der Poly(propylen)e über einen Bereich von bis zu 100 K beschrieben<sup>277</sup>. Vergleicht man die so beschriebenen Materialien mit den im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Polymerstrukturen, so schmelzen letztere in einem deutlich engeren Temperaturbereich. Als nachteilig bei der hier vorgestellten Methode erweist sich aber, dass sie nicht als einstufige Polymerisation durchgeführt werden kann und zudem zu teilvernetzten Produkten führt.

Aufgrund der guten Flexibilität bei gleichzeitig geringer Dichte (ca. 0,9 g/cm<sup>3</sup>) kommen thermoplastisch-elastomere Poly(propylen)e für Anwendungen z.B. als Schäume im medizinischen Bereich oder im Automobilbau in Betracht<sup>278</sup>. Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymermaterialien wurde festgestellt, dass diese ein sehr sprödes Verhalten aufweisen. Dies ist wahrscheinlich auf die Vernetzung der Polymere zurückzuführen.

Das Ziel der beschriebenen Versuche bestand in der Synthese von blendartigen Strukturen bestehend aus ataktischen, weichen Strukturen sowie isotaktischen, harten Poly(propylen)-Segmenten. Dabei sollte durch kovalente Verknüpfungen der freien Doppelbindungen der Propylen/Diolefin-Copolymere an die wachsende Poly(propylen)-Grundkette eine Phasenanbindung erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die gewünschten Polymerstrukturen zu realisieren sind, allerdings erwiesen sich die resultierenden Produkte als sehr spröde, was wahrscheinlich auf Vernetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Es empfiehlt sich, in weiteren Untersuchungen den Anteil an freien Doppelbindungen im Propylen/Diolefin-Copolymer deutlich zu reduzieren. Bei einer etwaigen Umsetzung dieser Methode unter Verwendung ausschließlich isospezifischer Metallocene als Katalysatoren ist die Synthese von Terpolymeren ratsam, um für die Grundkette Polymere mit ausreichend elastomeren Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

### 3.4.3. Pfropfcopolymere auf Basis von Propylen/Diolefin-Copolymeren

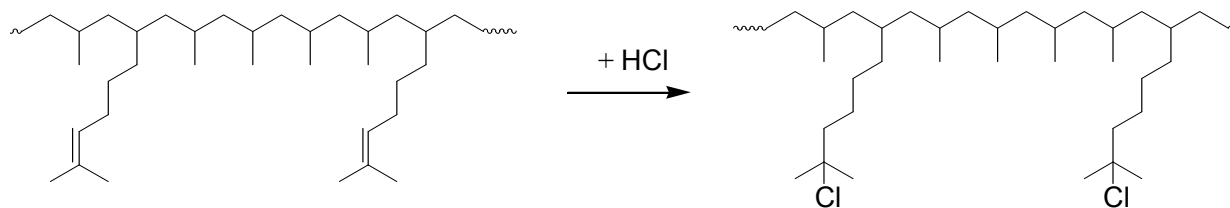
Pfropfcopolymere mit Poly(propylen)-Grundkette sind unter Verwendung verschiedener Syntheserouten zugänglich (siehe Kap. 2.3.2.).

Die Möglichkeit der Synthese von Poly(propylen)-*graft*-Poly(isobutylen) durch Verwendung der *Makromonomermethode* wurde bereits beschrieben<sup>260,279</sup>. Es zeigte sich, dass bei Verwendung des Zirconocens MBI der Einbau von bis zu ca. 12 Gew.-% Poly(isobutylen) in das Pfropfcopolymer gelingt. Somit können Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge und Seitenkettenanzahl dargestellt werden. Allerdings ist der Erfolg dieser Methode auf Poly(isobutylen)-Makromonomere mit einer Molmasse kleiner 10.000 g/mol beschränkt. Es wurde postuliert, dass beim Einsatz der hergestellten Materialien als Phasenvermittler in Poly(propylen)/Elastomer-Blends bereits eine veränderte Morphologie der Blends beobachtet werden kann, was auf eine partielle Mischbarkeit der kurzen Seitenketten der PP/PIB-Pfropfcopolymere mit der Poly(propylen)-Matrix zurückführen sein könnte. Allerdings wurden die mechanischen Eigenschaften solcher Blends nicht wesentlich beeinflusst.

Bei der „*Grafting from*“-Methode nutzt man an einer bereits gebildeten Polymerkette vorhandene bzw. geschaffene Startzentren für die Polymerisation eines zweiten Monomeren, was zur Ausbildung von Pfropfästen führt<sup>280</sup>. Diese Methode wurde bereits zur Herstellung von Poly(isobutylen)-Pfropfpolymeren beschrieben, wobei als Grundkette u.a. Poly(vinylchlorid)<sup>281</sup> oder Poly(styren)<sup>282</sup> dienten.

Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit Propylen/Diolefin-Copolymere als Startermoleküle für die carbokationische Polymerisation des Isobutylens dienen können.

Ein gebräuchlicher Initiator für die carbokationische Polymerisation des Isobutylens ist 2,4,4-Trimethyl-2-chlorpentan (TMPCl), zugänglich durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 2,4,4-Trimethyl-1-penten<sup>283</sup>. Ließe sich diese Reaktion auch an Propylen/7-Methyl-1,6-Octadien-Copolymeren anwenden, so stünden funktionelle, auf einem Propylen/Diolefin-Copolymer basierende Makroinitiatoren für die Isobutylenpolymerisation zur Verfügung (siehe Abb. 43).

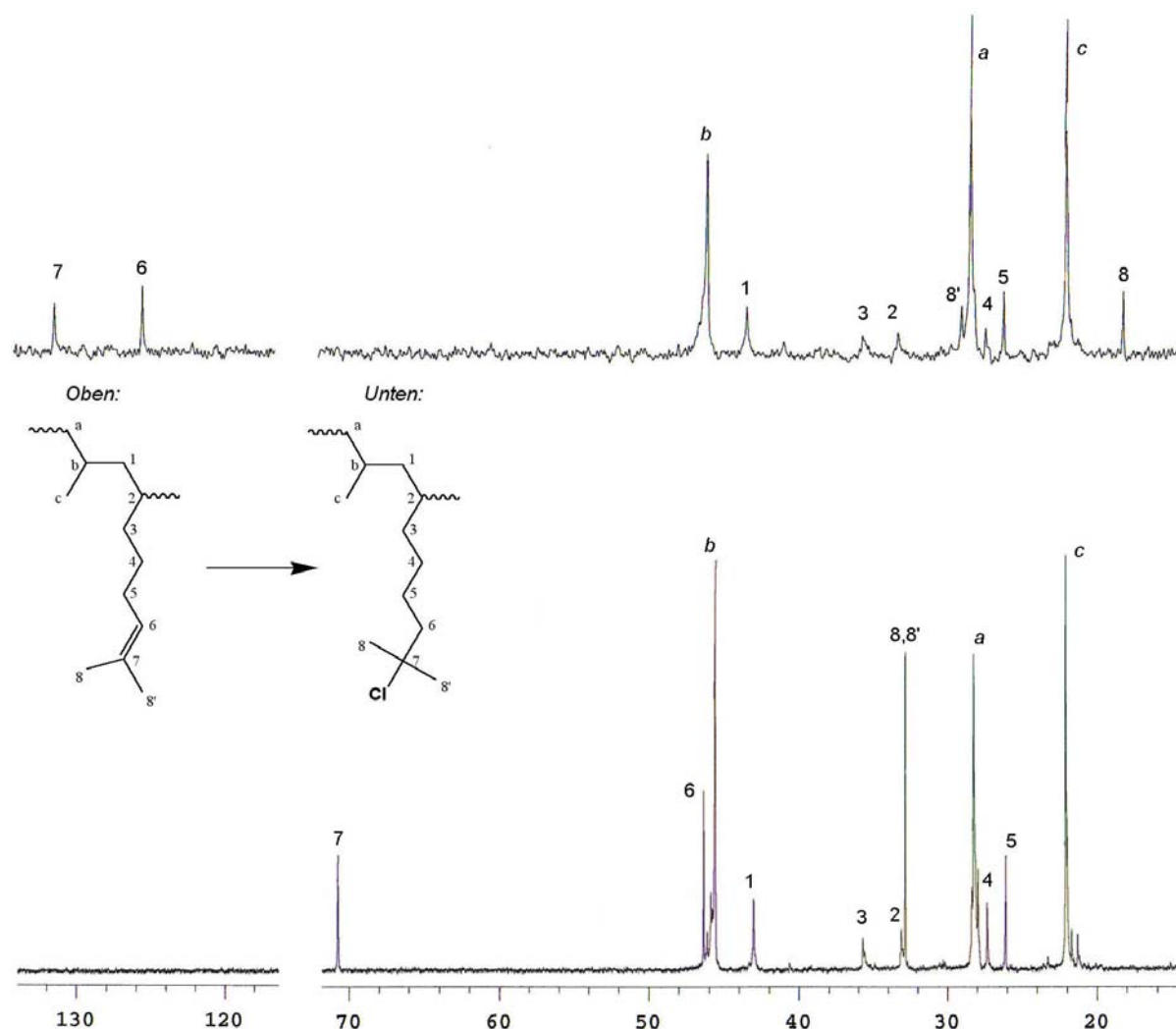


**Abb. 43.** Darstellung von Makroinitiatoren für die carbokationische Polymerisation von Isobutylen auf der Basis von Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren.

Da zur Hydrochlorierung an freien Doppelbindungen Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymere im gelösten Zustand notwendig sind, wurde aus der Reihe der synthetisierten Copolymere das amorphe Copolymer *P(P-co-MOD)75.5* mit einem Comonomergehalt von 15,1 mol-% ausgewählt (vergleiche Kap. 3.3.3.). Wie bereits beschrieben, ist die in der Seitenkette verbleibende Doppelbindung sterisch soweit abgeschirmt, dass weder Zyklisierung noch Verzweigungsreaktionen stattfinden können.

Die Hydrochlorierung der freien Doppelbindungen der Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymere erfolgte mittels Chlorwasserstoff. Der Erfolg der Umsetzung ließ sich durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen. Abb. 44 zeigt die entsprechenden Aufnahmen der Probe *P(P-co-MOD)75.5* vor und nach der Hydrochlorierung. Es verschwinden die Peaks der C-Atome der Doppelbindung (C-Atome 6 und 7) sowie der benachbarten Methylgruppen (C-Atome 8 und 8'). Nach Anlagerung des Chlorwasserstoffs an die Doppelbindungen werden für die genannten C-Atome Peaks mit völlig veränderter Verschiebung detektiert.

Wie den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Abb. 44 zu entnehmen ist, erfolgt die Hydrochlorierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen quantitativ. Die Anlagerung des Chlorwasserstoffs an die Doppelbindung lässt sich dabei durch die Markownikow-Regel beschreiben<sup>284</sup>, d.h. das Halogenatom wird an das wasserstoffärmere C-Atom gebunden.



**Abb. 44.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren  $P(P\text{-}co\text{-}MOD)75.5$  vor (*oben*) und nach Hydrochlorierung (*unten*).

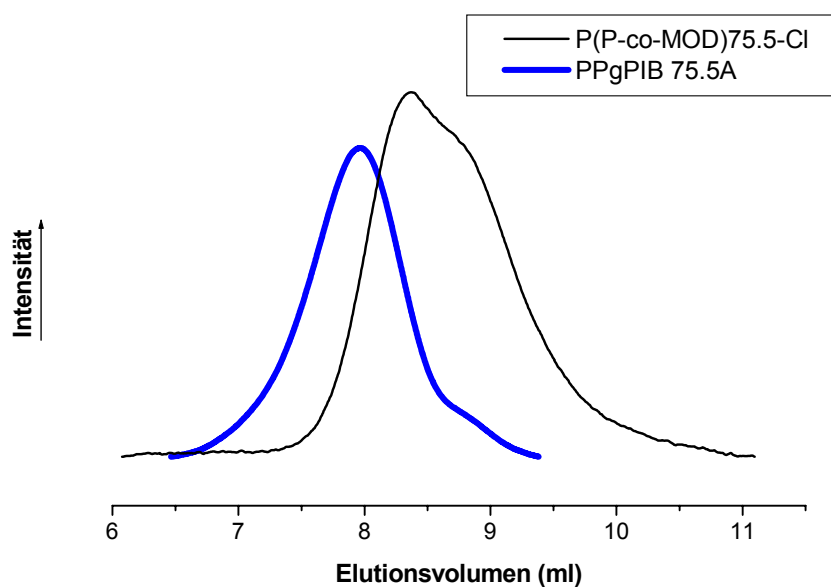
Die Polymerisation des Isobutylen, ausgehend von den funktionalisierten Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren, wurde unter Verwendung von Titan-tetrachlorid als Katalysator durchgeführt<sup>285</sup>. Dazu wurde die entsprechende Menge des Copolymeren im Polymerisationsansatz (Methylenchlorid/n-Hexan) gelöst und die Polymerisation des Isobutylen durchgeführt. Hergestellt wurde ein Produkt mit einem Poly(isobutylen)-Gehalt von etwa 81 Gew.-%, der Gehalt an Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymer im Produkt betrug 19 Gew.-% (siehe Tab. 21).

**Tab. 21.** Anwendung der „*Grafting from*“-Methode zur Herstellung von Poly(propylen)/Poly(isobutylen)-Pfropfcopolymeren.

Bezeichnung	Eingesetzte Mengen		Poly(propylen)- <i>graft</i> -Poly(isobutylen)			
	P(P-co-MOD) 75.5-Cl (g)	Isobutylen (g)	PIB- Gehalt <sup>1)</sup> (Gew.-%)	Pfropf- gehalt <sup>2)</sup> (Gew.-%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PPgPIB 75.5A	2	8,8	81	19	105	1,7

<sup>1)</sup> Poly(isobutylen) im Endprodukt; <sup>2)</sup> P(P-co-MOD) im Endprodukt

Der Erfolg der „*Grafting from*“-Methode lässt sich durch GPC-Messungen überprüfen. In Abbildung 45 wird die GPC-Kurve des synthetisierten Produktes der des als Ausgangsmaterial eingesetzten, funktionalisierten Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren gegenübergestellt.



**Abb. 45.** GPC-Diagramme des synthetisierten Poly(propylen)/Poly(isobutylen)-Pfropfcopolymeren *PP-g-PIB 75.5A* und des zugehörigen funktionalisierten Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymers *P(P-co-MOD)75.5-Cl*.

Der Vergleich des GPC-Diagrammes von *PP-g-PIB 75.5A* mit dem als Initiator verwendeten, funktionalisierten Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren *P(P-co-MOD)75.5-Cl* weist einen Zuwachs der zahlenmittleren Molmassen von 29 kg/mol auf 105 kg/mol aus. Dies kann als Beleg dafür gewertet werden, dass *P(P-co-MOD)75.5-Cl* wie erwartet als Initiator für die kationische Isobutylenpolymerisation fungiert. Folgt man der Annahme, dass die

Polymerisation des Isobutylens nur von kationischen Startzentren aus erfolgen kann, so ist die Umsetzung als erfolgreich anzusehen. Auch das Vorliegen einer einheitlichen Kurvenform weist auf die Bildung von Pfropfcopolymeren hin.

Unter der Annahme, dass ausschließlich Pfropfcopolymere gebildet wurden, ergibt sich für *PP-g-PIB 75.5A* ein Pfropfgrad von 3,5 (Verhältnis von gepfropftem Monomer und Gesamtmenge des polymerisierten Monomeren).

Zusammenfassend wird festgestellt, dass durch Verwendung der „*Grafting from*“-Methode offenbar Poly(propylen)/Poly(isobutylen)-Pfropfcopolymere zugänglich sind. Weiterführende Untersuchungen zur carbokationischen Polymerisation des Isobutylens ausgehend von funktionalisierten Propylen/Diolefin-Copolymeren waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht möglich.

## **4. Experimenteller Teil**

### **4.1. Polymerisationsapparatur**

Die Polymerisationsversuche wurden in 500 ml-Doppelmantel-Metallautoklaven durchgeführt. Die Homo- und Copolymerisationen des Propylens erfolgten dabei in einem TLA 30 (Fa. Brintzer, ehem. VEB Medizintechnik Leipzig), ein Autoklav der Fa. Büchi wurde für die in Kapitel 3.4 beschriebenen Polymerisationen verwendet. Ausgestattet sind diese Autoklaven mit einem Doppelmantel zur Kühlung bzw. Heizung, einem Rührer, einem Druckmanometer, einem Temperaturfühler, einem Ablassventil, einer Einspritzvorrichtung mit Serumkappenverschluß und einem Kapillarsystem zur Gaszu- und -ableitung. Die Temperierung erfolgte mit einem Thermostat oder Kryostaten.

Die Dosierung des Propylen erfolgte am TLA 30 über eine Druckeinstellung sowie im Autoklaven der Firma Büchi über eine Gasdosierung „bpc 6002“. Flüssige Komponenten wurden mit Hilfe der Spritzentechnik im Inertgasgegenstrom in den Autoklaven eingebracht.

### **4.2. Beschreibung der durchgeführten Versuche**

#### ***4.2.1. Metallocenkatalysierte Homo- und Copolymerisation***

Vor Beginn der Polymerisation wurde der Autoklav mehrfach evakuiert und mit Argon befüllt. Danach wurde der Reaktor mit 100 ml Toluol und etwa 5 ml einer etwa 10%-igen MAO-Lösung gespült. Nach Ablassen der Spüllösung wurde der Autoklav erneut sekuriert und anschließend mit Inertgas befüllt.

Die Zugabe des Lösungsmittels, der benötigten MAO-Lösung sowie des Comonomeren erfolgte gegen leichten Argonüberdruck mittels Spritzentechnik. Anschließend wurde der Propylendruck eingestellt und das Reaktionsgefäß temperiert. Die Polymerisation wurde durch Zugabe des Katalysators, gelöst in Toluol oder einer 10%-igen MAO-Lösung, gestartet. Ein konstanter Propylendruck während der Polymerisation wurde durch Nachregulierung bzw. die Gasdosierung gewährleistet. Probenahme erfolgte durch das Ablassventil am Autoklavenboden.

Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Einleiten des Reaktionsgemisches in salzsaures Methanol. Das Produkt fiel als Niederschlag aus und wurde nach Abfiltrieren im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.



### Polymerisationsansätze

Für alle Polymerisationen wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, die Gesamtfüllmenge des Reaktors betrug 250 ml. Sofern nicht entsprechend anders beschrieben, betrug das Verhältnis MAO : Metallocen 1.000 : 1.

#### a) *Propylen-Homopolymerisation*

Die Propylenhomopolymerisation unter Verwendung aspezifischer Metallocene wurde bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen durchgeführt. Wie den entsprechenden Tabellen zu entnehmen ist, wurden verschiedene Konzentrationen an Monomer und Katalysator verwendet.

Die Propylenhomopolymerisation unter Verwendung isospezifischer Metallocene erfolgte bei 30 °C. Dabei wurden die Konzentrationen an Propylen sowie Katalysator variiert. Bei diesen Polymerisationen betrug das Verhältnis MAO : Metallocen etwa 2.000 : 1.

#### b) *Diolen-Homopolymerisation*

Die Homopolymerisation der nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Dioline erfolgte unter Argon in einem 100 ml-Flask, in welchen die entsprechenden Mengen Lösungsmittel, Diolen, Katalysator und Cokatalysator eingefüllt wurden. Die Gesamtfüllmenge betrug jeweils 50 ml.

#### c) *Propylen/Diolen-Copolymere*

Die Bedingungen und eingesetzten Konzentrationen zur Synthese von Propylen/Diolen-Copolymeren unter Verwendung des aspezifischen Titanocens *CBT* sind den entsprechenden Tabellen zu entnehmen.

Der nachfolgende Polymerisationsansatz wurde zur Synthese der Propylen/Diolen-Copolymeren durch isospezifische Metallocene verwendet, weiterhin auch zur Copolymerisation von Propylen und 1-Decen. Lediglich bei der Copolymerisation des Propylens mit 7-Methyl-1,6-octadien wurden abweichende Konzentrationen gewählt (s. dort).

Gesamtmonomerkonzentration	1 mol/l
Comonomer	entsprechend Monomerverhältnis variiert
Metallocen	$1 \cdot 10^{-5}$ mol/l
MAO : Metallocen	etwa 1.000 : 1
Polymerisationstemperatur	50 °C

#### d) *Verzweigte Poly(propylen)e*

Propylen	0,12 mol/l
Propylen/Diolen-Copolymer	variabel

Metallocen	variabel
MAO : Metallocen	etwa 1.000 : 1
Polymerisationstemperatur	30 bzw. 50 °C

#### **4.2.2. Epoxidierung von Propylen/Diolefin-Copolymeren**

Zur Umsetzung des ausgewählten Propylen/Diolefin-Copolymer wurde eine doppelte Menge an Peroxisäure, bezogen auf den Gehalt an freien Doppelbindungen im Copolymer, eingesetzt. Das Copolymer wurde bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und die Reaktion durch Zugabe der entsprechenden Peroxisäure gestartet. Nach beendeter Umsetzung erfolgte die Aufarbeitung der Produkte wie bereits beschrieben.

Die Verfolgung der Epoxidierung erfolgte mittels Kernresonanzspektroskopie.

#### **4.2.3. Pfropfcopolymere auf Basis von Propylen/Diolefin-Copolymeren**

Die Synthese der Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymere erfolgte wie vorn beschrieben. Ausgehend von den Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymeren erfolgte die Synthese des Initiators durch Hydrochlorierung der Doppelbindungen<sup>283</sup>. Dazu wurde das Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymer bei Raumtemperatur in ca. 200 ml Toluol gelöst und über einen Zeitraum von etwa 8 h trockener Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Der Erfolg der Umsetzung wurde durch Kernresonanzspektroskopie überprüft.

Die carbokationische Polymerisation von Isobutylene erfolgte in einem 1 l-Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Argonzuleitung und Serumkappenverschluß versehen war. Die Lagerung des Methylenchlorids und des n-Hexans sowie die Durchführung der Polymerisation erfolgten unter Argon.

Die benötigte Menge Initiator (Propylen/7-Methyl-1,6-octadien-Copolymer) wurde im Kolben vorgelegt und in 100 ml n-Hexan gelöst. In den Kolben wurden anschließend 60 ml Methylenchlorid sowie der Coinitiator 2,2'-Bipyridyl ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l) gegeben. Nach Abkühlen des Kolbens auf  $-78$  °C wurde Titan-tetrachlorid in das Reaktionsgefäß gespritzt. Nun erfolgte sofort mit einer Spritze die tropfenweise Zugabe des vorher in einem Vorratsgefäß kondensierten Isobutylens. Die Reaktion wurde nach 30 min. durch Zugabe von 50 ml Methanol abgebrochen. Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde diese zu 500 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Nach Zugabe von 100 ml n-Hexan und Phasentrennung wurde das Rohprodukt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel getrennt und dann erneut in 150 ml n-Hexan gelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 1 l Methanol getropft. Anschließend wurde das Produkt auf gleiche Weise wieder gelöst und in 1 l Aceton gefällt. Nach erneutem Lösen in 500 ml n-Hexan, Waschen mit dest.

Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat erfolgte die Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Säule: gefüllt mit Molsieb 3 A, Kieselgel und Aluminiumoxid). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Endprodukt erhalten.

### **4.3. Verwendete Chemikalien**

#### **4.3.1. Argon**

Aufgrund der Empfindlichkeit der verwendeten Substanzen gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff wurden alle experimentellen Arbeiten unter Schutzgas durchgeführt. Das dazu verwendete Argon (Fa. Linde AG) wurde zur Entfernung von Feuchtigkeit und Sauerstoff über eine Gasreinigung (Oxisorb-Patrone der Fa. Messer-Griesheim) geleitet.

#### **4.3.2. Lösungsmittel**

Toluen wurde von der Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH in vorgetrockneter Form erhalten. Seine Aufbereitung für die Polymerisation erfolgte durch Ketylierung (Natrium/Benzophenon).

n-Hexan (Fa. Fluka) wurde zur Entfernung olefinischer Bestandteile 48 h am Rückfluß mit konz. Schwefelsäure erhitzt, abdestilliert, über Magnesiumsulfat getrocknet und von Calciumhydrid unter Argon destilliert.

Die Reinigung des Methylenchlorid (Fa. Fluka) erfolgte durch Destillation von Calciumhydrid.

#### **4.3.3. Monomere**

Propylen (Fa. Linde AG) wurde mit einer Hydrosorb-Patrone (Messer-Griesheim) getrocknet. Diolefine (Fa. Fluka) wurden über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor ihrer Verwendung unter Inertgasatmosphäre destilliert.

Isobutylene (BASF) wurde zur Reinigung über eine Trockensäule (Aldrich) geleitet, bevor es in ein Vorratsgefäß kondensiert wurde.

#### **4.3.4. Katalysatoren**

Die verwendeten Metallocene waren kommerziell zugänglich (Fluka, Sigma-Aldrich, Witco), *rac*-Dimethylsilylbis[2-methylbenzo(e)indenyl]zirconiumdichlorid (MBI) wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Alle Metallocene wurden unter Schutzgas in einer Glovebox aufbewahrt und abgefüllt.

MAO (Fa. Witco) wurde als 10 %-ige Lösung in Toluol eingesetzt (mittlere Molmasse etwa 1000 g/mol). Tri(n-octyl)aluminium (Witco) und Tris(pentafluor-phenyl)boran (Sigma-Aldrich) wurden wie geliefert eingesetzt.

#### **4.4. Analytische Methoden**

##### **4.4.1. Gelpermeationschromatographie**

Die Bestimmung der Molmassen und -verteilungen erfolgte an einem Gerät der Fa. Knauer bei Raumtemperatur. Elutionsmittel war Tetrahydrofuran, als Trennsäulen dienten PSS linear und PSS 10<sup>4</sup>A. Bei Raumtemperatur unlösliche Proben wurden an einem Hochtemperaturgerät (Fa. Knauer) mit 1,2,4-Trichlorbenzen als Elutionsmittel bei 135 °C vermessen (Trennsäulen 500, 104, 105 und 106).

##### **4.4.2. Kernresonanzspektroskopie**

Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und DEPT-Spektren (Distorsionless enhancement by polarization transfer) der Polymere wurden mit einem Gerät der Fa. Varian bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl<sub>3</sub>. Bei Raumtemperatur unlösliche Polymerproben wurden bei 120 °C in deuteriertem Dichlorethan als Lösungsmittel untersucht. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit der „inverse gated decoupling“-Methode aufgenommen.

##### **4.4.3. Thermische Analyse**

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Polymere erfolgte durch Geräte der Fa. Perkin-Elmer (DSC 2 und DSC 7). Eine Probenmenge von ca. 5 – 10 mg wurde eingesetzt, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min, die Abkühlrate 20 K/min. Es wurden zwei Aufheizungen durchgeführt und die zweite Aufheizkurve ausgewertet. Zur Auswertung des Schmelzpunkts diente das Peakmaximum, die Kristallinität wurde aus der Schmelzenthalpie berechnet<sup>286</sup>.

##### **4.4.4. Kontaktwinkelmessungen**

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurden aus den zu untersuchenden Materialien bei 230 °C Platten mit einer Dicke von 4 mm gepresst. Auf der Oberfläche dieser Platten wurden anschließend die Kontaktwinkelmessungen an einem Krüss G40-Gerät durchgeführt. Als Testflüssigkeit diente bidestilliertes Wasser. Der Kontaktwinkel wurde beidseitig am liegenden Tropfen bei einer Temperatur von 20 °C ermittelt.

## **5. Zusammenfassung**

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, durch Copolymerisation des Propylens mit nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Diolefinen seitenständige Doppelbindungen in Polyolefine einzuführen sowie Anwendungsmöglichkeiten solcher Propylen/Diolefin-Copolymere für die Darstellung modifizierter Poly(propylen)-Materialien aufzuzeigen.

Für die Copolymerisation des Propylens wurden die nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefine 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien und 1,9-Decadien sowie das nichtkonjugierte, verzweigte 7-Methyl-1,6-octadien ausgewählt.

In Experimenten zur Homopolymerisation der nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefine wurden verschiedenste Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf das Polymerisationsverhalten sowie die Zyklisierungsselektivität untersucht. Es zeigte sich, dass die Auswahl des  $\alpha,\omega$ -Diolefins entscheidend ist für die Mikrostruktur des erhaltenen Polydiens. So führte die Homopolymerisation des 1,5-Hexadiens zum Polymethylencyclopentan, welches nur einen äußerst geringen Anteil an nicht zyklisierten Monomereinheiten aufweist. Im Gegensatz dazu trat die Cyclopolymerisation bei Verwendung der längerkettigen Diolefine 1,7-Octadien und 1,9-Decadien zunehmend in den Hintergrund.

Außer vom Diolefin hängt das Verhältnis zwischen zyklisiertem und nichtzyklisiertem Einbau des Monomeren stark vom verwendeten Metallocentyp ab. Bei der Homopolymerisation des 1,5-Hexadiens wurde die folgende Abstufung in der Zyklisierungstendenz festgestellt: IpFluCp > CBT > MBI. Demgegenüber konnte bei der Polymerisation der längerkettigen Diolefine 1,7-Octadien und 1,9-Decadien eine andere Zyklisierungsabstufung beobachtet werden: CBT > MBI > IpFluCp.

Ein weiterer Einflussparameter ist die Wahl des geeigneten Monomer/Katalysator-Verhältnis. Eine hohe Monomerkonzentration bzw. eine geringe Katalysatorkonzentration bewirkten stets eine Verringerung des Anteils an zyklischen Strukturen im Polymer.

In der Copolymerisation des Propylens mit den nichtkonjugierten, linearen  $\alpha,\omega$ -Diolefinen 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien und 1,9-Decadien unter Verwendung des aspezifischen Katalysatorsystems CBT/MAO ließen sich die bei der Homopolymerisation gefundenen Erkenntnisse bestätigen. So erfolgte die Insertion von 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien auch in der Copolymerisation mit Propylen überwiegend unter Cyclopolymerisation. Dabei konnten aber bereits bei Verwendung von 1,7-Octadien höhere Gehalte an ausschließlich olefinisch insertierten Diolefinmonomeren festgestellt werden. Bei der Copolymerisation des Propylens mit 1,9-Decadien wurden durch geeignete Variation von Polymerisationstemperatur und Konzentrationsverhältnissen Polymerisationsbedingungen gefunden, bei welchen die Zyklisierung eine untergeordnete Rolle spielt. Somit war die Möglichkeit geschaffen, Propylencopolymere mit einem variablen Gehalt an freien, seitenständigen Doppelbindungen zu synthetisieren, bei welchen die freien Doppelbindungen für nachträgliche Modifizierungsreaktionen zur Verfügung gestellt werden können.

Beim Vergleich der Eigenschaften von mit CBT/MAO synthetisierter Propylen/Diolefin-Copolymeren mit denen von Propylen-Copolymeren mit höheren  $\alpha$ -Olefinen zeigten sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. So führte der Zusatz größerer Mengen eines

Comonomers generell zu einer Absenkung der Polymerisationsaktivität. Dabei wurden beim Einsatz von 1,5-Hexadien die geringsten Aktivitätsverluste ermittelt, die Werte lagen aber noch über denen der Copolymerisation von Propylen mit 1-Octen. Hingegen wurde bei Verwendung von 1,7-Octadien nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität ermittelt, beim Einsatz von 1,9-Decadien hingegen wieder höhere Aktivitäten.

Das thermische Verhalten, insbesondere die Glasübergangstemperatur, von Propylen/Diolefin-Copolymeren wird von folgenden Faktoren bestimmt: Verhältnis zwischen olefinisch und zyklisch insertierten Monomereinheiten, Größe und Gehalt an zyklischen Diolefineinheiten im Copolymer sowie auftretende Verzweigungen.

Ausgehend von den vorherigen Ergebnissen wurde die Copolymerisation von Propylen mit 1,9-Decadien unter Verwendung verschiedener isospezifischer Metallocene untersucht. Dabei zeigte sich, dass durch Variation des Metallocens verschieden strukturierte Copolymere zugänglich sind, z.T. wurden sogar Copolymere mit nahezu ausschließlich olefinisch insertierten Diolefinmolekülen erhalten. Die entsprechenden Copolymere zeigen eine enge Verwandtschaft zu Propylen/1-Decen-Copolymeren.

Auch das nichtkonjugierte, verzweigte 7-Methyl-1,6-Octadien wurde mit Propylen copolymerisiert. Aufgrund der sterischen Beschaffenheit dieses Monomeren steht hierbei nur eine Doppelbindung für die Copolymerisation zur Verfügung, die zweite verbleibt in der Seitenkette. Damit waren Propylen/7-Methyl-1,6-Octadien-Copolymere mit einem definierten Doppelbindungsgehalt und ohne zyklische Diolefineinheiten in der Polymerkette zugänglich.

Als Anwendungsmöglichkeiten von Propylen/Diolefin-Copolymeren wurden (a) die nachträgliche chemische Reaktion an den freien, seitenständigen Doppelbindungen sowie (b) der Einsatz dieser Copolymere als Grundkomponente für verzweigte Poly(propylen)e untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Epoxidierung an den seitenständigen Doppelbindungen der Propylen/Diolefin-Copolymere unter schonenden Bedingungen quantitativ erfolgt. Die somit erzeugten Materialien wiesen eine im Vergleich zu den Ausgangspolymeren tendenziell erhöhte Oberflächenspannung auf.

Beim Zusatz von Propylen/Diolefin-Copolymeren zur metallocenkatalysierten Propylenpolymerisation waren die verwendeten Metallocene in der Lage, die freien, seitenständigen Doppelbindungen der Propylen/Diolefin-Copolymere in wachsende PP-Ketten einzubauen. Die erhaltenen Polymere sind als verzweigte Poly(propylen)e mit sowohl ataktischen und isotaktischen Sequenzen zu beschreiben. Charakteristisch für diese Produkte war ein im Vergleich zum isotaktischen PP nur geringfügig veränderter Schmelzpunkt bei reduzierter Kristallinität. Allerdings wurde bei den synthetisierten Produkten das Auftreten von Vernetzungen festgestellt, welche sich in einer Versprödung der Materialien zeigten.

Der Einsatz von modifizierten Propylen/7-Methyl-1,6-Octadien-Copolymeren als Pfropfgrundlage für die carbokationische Polymerisation des Isobutylens wurde untersucht. Dazu wurden die freien, seitenständigen Doppelbindungen eines Propylen/7-Methyl-1,6-Octadien-Copolymers hydrochloriert. Ausgehend von den so geschaffenen Initiatorzentren konnte Isobutylen auf das Rückgratpolymer aufgepfropft werden, wie anhand eines Molmassenzuwachses belegt werden konnte.

## **6. Summary**

The aim of this work was the development of propene based polymers having pendant double bonds. For that reason, the nonconjugated  $\alpha,\omega$ -diolefins 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene and 1,9 decadiene as well as the nonconjugated, branched  $\alpha,\omega$ -diolefin 7-methyl-1,6-octadiene were used in copolymerisation with propene. Additional modification reactions, of the above mentioned propene/diolefin copolymers were also investigated within this work.

Polymerisations were carried out using a constrained geometry catalyst and different metallocene catalysts, in combination with methylaluminoxane. A strong influence both of the type of the diolefin and the catalyst on the microstructure of polydienes was found for the homopolymerisation of the nonconjugated, linear  $\alpha,\omega$ -diolefins. The homopolymerisation of 1,5-hexadiene yielded polymethylene cyclopentane with an extraordinary low amount of free double bonds. In comparison, it was found that the cyclization tendency was reduced when longer chain diolefins were used for homopolymerisation.

Modified polypropenes were synthesised by the copolymerisation of propene with several diolefins. A constrained geometry catalyst in combination with methylaluminoxane was used. The incorporation of the dienes yielded polymer structures containing both cyclic units and linear branches. If 1,5-hexadiene or 1,7-octadiene were used, most of the diolefin was incorporated by cyclopolymerisation. In contrast to, propene copolymerisation with 1,9-decadiene resulted in a higher amount of the diolefin being incorporated by olefinic insertion. By variation of the polymerisation conditions the cyclization tendency can be reduced more and more. Thus, propene/diolefin copolymers can be produced having a various amount of pendant double bonds which can be used for subsequent chemical reactions.

The catalyst activity was reduced markedly if higher amounts of diolefins were used in the copolymerisation with propene. That effect was similar to the propene copolymerisation with higher  $\alpha$ -olefins. The thermal properties of the propene/diolefin copolymers were determined by the ratio between cyclic and non-cyclic inserted diolefins as well as number and size of the incorporated cyclic units.

Based on the results of the copolymerisation of propene with the diolefins, additional propene/1,9-decadiene copolymerisations were carried out using different isospecific metallocenes. By varying the metallocene type propene/diolefin copolymers were produced with distinctly reduced cyclopolymerisation. The resulting copolymers show similarities to propene/1-decene copolymers.

Due to the structure of the nonconjugated, branched 7-methyl-1,6-octadiene, only one double bond of that monomer can be incorporated. Different propene/7-methyl-1,6-octadiene were synthesised and used for further modification reactions.

Further modification reactions were carried out starting from different propene/diolefin copolymers including (a) the chemical modifications directly on the pendant double bonds as well as (b) the use of the copolymers as backbone for long chain branched polypropenes.

The epoxidation of the free double bonds was carried out using various epoxidation reagents. A quantitative epoxidation was observed. For epoxidised, isotactic propene/1,9-decadiene copolymers a slightly different surface tension was determined.

Propene/diolefin copolymers with random distribution of free double bonds were added to the metallocene catalysed polymerisation of propene. The resulting polymers can be described as long chain branched polypropenes having both atactic and isotactic segments. Typically, the materials were characterised by an insignificantly lower melting point but a distinctly reduced crystallinity in comparison to isotactic polypropylene.

Furthermore, the use of functionalised propene/7-methyl-1,6-octadiene copolymers as initiators for the carbocationic polymerisation of isobutene was investigated. For that reason, macroinitiators were prepared by hydrochlorination of the pendant double bonds of the propene/7-methyl-1,6-octadiene copolymers. The polymerisation of isobutene starting from the initiator was confirmed by an increasing molecular weight.

## 7. Literaturverzeichnis

- /1/ H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 59, 1203
- /2/ a) P. Baum, J. Engelmann, *Nachr. Chem.* **2001**, 49, 368  
b) Wirtschaftsdaten - Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V. **2003**, [www.vke.de](http://www.vke.de)
- /3/ W. Prätorius, *Kunststoffe* **2000**, 90(7), 22
- /4/ M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1869**, 11, 4
- /5/ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541
- /6/ a) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143  
b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708
- /7/ M. Farina, *TRIP* **1994**, 2(3), 80
- /8/ R.O. Ebewele, „Polymer science and technology“, CRC Press, Boca Raton **2000**, S. 421
- /9/ J. Bentham, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 29
- /10/ A. Dominik, *Kunststoffe* **1995**, 85, 2165
- /11/ R. Schwaiger, H. Herbst, G. Freudenthaler, *Kunststoffe* **1998**, 88, 332
- /12/ G. Krotkine, C. Sondern, D. Purps, B. Marczinke, R. Meyer zu Westram, W. Schöne, *Kunststoffe* **1999**, 89(10), 42
- /13/ F. Jonas, H.M. Meier, H. Pielartzik, D. Freitag, *Kunststoffe* **1995**, 85, 1079
- /14/ W. Albrecht, H. Fuchs, W. Kittelmann (Hrsg.), „Vliesstoffe“, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- /15/ L.J.M. Languis, *Kunststoffe* **1995**, 85, 1122
- /16/ P. Galli, A. Addeo, *Macromol. Symp.* **1998**, 127, 59
- /17/ B. Huckestein, T. Plesniviy, *ChiuZ* **2000**, 34(5), 276
- /18/ D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072
- /19/ K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163
- /20/ W.P. Long, D.S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463
- /21/ H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396
- /22/ F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233
- /23/ J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355
- /24/ W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507
- /25/ M. Arnold, J. Knorr, F. Köller, S. Bornemann, *J.M.S. – Pure Appl. Chem.* **1999**, A36, 1655
- /26/ M. Arnold, B. Schade, O. Henschke, S. Bornemann, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 6 / **2001**, 300
- /27/ G. Wilke, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 1
- /28/ DE 973626 (K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin)
- /29/ H. Martin, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 15
- /30/ P. Galli, G. Vecellio, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 169
- /31/ C.L. Hemler, L.L. Upson, *PTQ - Petroleum Technol. Quarterly*, Summer **1999**, 31
- /32/ R.G. Harvan, in: G.M. Benedikt, „Metallocene Technology in Commercial Applications“, *Plastics Design Library*, Norwich **1999**, S. 293
- /33/ „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5<sup>th</sup> Ed., Vol. A21, VCH; Weinheim **1993**, S. 518
- /34/ a) M. Balsam, P. Barghoorn, U. Stebani, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 267, 1  
b) A. Tullo, *Chemical Market Reporter*, July 26, **1999**, 3
- /35/ A. Tullo, *Chemical Market Reporter*, September 14, **1998**, 3
- /36/ A. Blanco, *Plast. Eng.* May **2000**, 40
- /37/ A. Widmer, *Chemische Rundschau* **2001**, 54(1), 1
- /38/ a) L.L. Böhm, H.F. Enderle, M. Fleissner, F. Kloos, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 244, 93  
b) O. Vogl, *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **1996**, A33(7), 963
- /39/ nach G.A. Vaughan, Vortrag 219<sup>th</sup> ACS Meeting, San Francisco **2000**
- /40/ W. Dittmann, in: H. Bartl, F. Falbe (Eds.) „Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie“, 4. Aufl., Bd. E20/2, Thieme, Stuttgart **1987**, S. 722
- /41/ A. Butlerow, B. Gorjainoro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1005
- /42/ G. Ferraris, C. Corno, A. Priola, S. Cesca, *Macromolecules* **1980**, 13, 1104
- /43/ a) R. Vieweg, A. Schley, A. Schwarz, „Kunststoff-Handbuch, Band 4, Hanser, München **1969**, S. 96  
b) US 2,691,647, Standard Oil of Indiana  
c) US 4,376,851, Phillips Petroleum



- /44/ a) K.H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15  
 b) R.D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, S. Mihan, D. Lilge, H. Maas, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 147  
 c) B. Liu, T. Shimizu, M. Terano, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 206
- /45/ H.G. Elias, „Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen“, Hüthig & Wepf, Zug **1996**, S. 60
- /46/ J. Ulbricht, „Grundlagen der Synthese von Polymeren“, 2. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel **1992**, S. 151
- /47/ K.F. Arndt, G. Müller, „Polymercharakterisierung“, Hanser, München **1996**, S. 17
- /48/ H.G. Elias, „Makromoleküle“, 6. Auflage, Bd. 1, Wiley-VCH Weinheim **2001**, S. 274
- /49/ R. Ran, in: J.C. Salamone (Ed.) „Concise Polymeric Materials Encyclopedia“ CRC Press, Inc., Boca Raton **1996**, S. 1525
- /50/ K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1503
- /51/ K. Lederer, in: H. Batzer (Hrsg.), „Polymere Werkstoffe“, Bd. 3, Thieme, Stuttgart **1984**, S. 48
- /52/ B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.J. Kleiner, L.L. Stotskaya, „Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins“, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati **1997**, S. 5
- /53/ R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1996**, 50, 10
- /54/ E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, C.A. Smith, R.C. Zeigler, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 413
- /55/ E. Albizzati, M. Galimberti, *Chim. Ind. (Milano)* **1997**, 79 (8), 1053
- /56/ S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632
- /57/ T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039
- /58/ N.J. Long, „Metallocenes: An introduction to sandwich complexes“, Blackwell Science, Oxford **1998**, S. 19
- /59/ D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5073
- /60/ a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99  
 b) DE 3007725 (H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Volmer, R. Woldt)
- /61/ H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. von Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, B. Heitmann, E. Haupt, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 105
- /62/ E.Y.X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391
- /63/ a) M.R. Mason, J.M. Smith, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971  
 b) C.J. Harlan, M.R. Mason, A.R. Barron, *Organometallics* **1994**, 13, 2957  
 c) I.I. Zakharov, V.A. Zakharov, A.G. Potapov, G.M. Zhidomirov, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 272  
 d) E. Rytter, M. Ystenes, J.L. Eilertsen, M. Ott, J.A. Stovng, J. Liu, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 23  
 e) E. Zurek, T.K. Woo, T.K. Firman, T. Ziegler, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 109
- /64/ M. Ystenes, J.L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J.A. Stovng, *J. Polym. Sci.* **2000**, 38, 3106
- /65/ a) N.J. Long, „Metallocenes: An introduction to sandwich complexes“, Blackwell Science, Oxford **1998**, S. 230  
 b) I. Tritto, M.G. Sacchi, P.L. Locatelli, S.X. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1537
- /66/ a) S. Jüngling, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 27  
 b) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, 4, 417
- /67/ a) J.C.W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 459  
 b) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1359
- /68/ W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375
- /69/ T. Dall'Occo, M. Galimberti, I. Camurati, M. Destro, O. Fusco, D. Brita, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 142
- /70/ WO 97/23288, Akzo-Nobel
- /71/ W.E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345
- /72/ X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623
- /73/ US 5,561,092 (J.A. Ewen, M.J. Elder)
- /74/ M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1993**, 41 (11), 1220

- /75/ a) Y.X. Chen, S. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451  
b) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842  
c) L. Li, T.J. Marks, *Organometallics* **1998**, *17*, 3996
- /76/ a) WO 95/32979 (R.F. Jordan, G.M. Diamond)  
b) G.M. Diamond, S. Rodewald, R.F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5  
c) J.N. Christopher, R.F. Jordan, J.L. Petersen, V.G. Young, Jr., *Organometallics* **1997**, *16*, 3044
- /77/ a) I. Kim, J.M. Zhou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1071  
b) M. Vathauer, W. Kaminsky, *Polymer* **2001**, *42*, 4017
- /78/ Y.V. Kissin, T.E. Nowlin, R.I. Mink, A.J. Brandolini, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4599
- /79/ W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, *145/146*, 149
- /80/ A.E. Hamielec, J.B.P. Soares, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 651
- /81/ H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255
- /82/ a) A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzochi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 617  
b) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373  
c) P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1  
d) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37(3)*, 519  
e) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253
- /83/ G.W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223
- /84/ W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 101
- /85/ J.A. Ewen, L. Haspelagh, M.J. Elder, J.L. Atwood, H. Zhang, H.N. Cheng, in:  
W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), „Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin  
Polymerization, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1988**, S. 281
- /86/ P. Burger, K. Hortmann, H.H. Brintzinger, *Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127
- /87/ R. Leino, H.J.G. Lutikhedde, in: P. Arjunan, J.E. McGrath, T.L. Hanlon (Ed.): „Olefin polymerization:  
emerging frontiers“, ACS Symposium Series 749, **2000**, chapter 3, S. 31
- /88/ W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 499
- /89/ W. Spaleck, M. Aulbach, B. Bachmann, F. Küber, A. Winter, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 237
- /90/ W. Spaleck, M. Antberg, M. Aulbach, B. Bachmann, V. Dolle, S. Haftka, F. Küber, J. Rohrmann,  
A. Winter, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer-Verlag, Berlin,  
Heidelberg **1995**, S. 83
- /91/ W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643
- /92/ a) W. Kaminsky, K. Kulper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 377  
b) J.C.W. Chien, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *63*, 209  
c) D. Fischer, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 191
- /93/ J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255
- /94/ G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488
- /95/ Z. Yu, J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1085
- /96/ S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci.  
Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1305
- /97/ W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus,  
*Organometallics* **1994**, *13*, 954
- /98/ W. Kaminsky, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 79
- /99/ A.D. Horton, *TRIP* **1994**, *2*, 158
- /100/ a) J.A. Ewen, M.J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 179  
b) W. Kaminsky, O. Rabe, A.M. Schauwienhold, G.U. Schupfner, J. Hanss, J. Kopf, *J. Organomet.  
Chem.* **1995**, *497*, 181  
c) A. Razavi, D. Verecke, L. Peters, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, J.L. Atwood, in:  
G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 111  
d) J.A. Ewen, M.J. Elder, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer,  
Berlin, Heidelberg **1995**, S. 99
- /101/ J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol.  
Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48*, 253
- /102/ a) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 157  
b) M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules* **1993**, *26*, 946
- /103/ G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 531
- /104/ a) C.W. Tullock, F.N. Tebbe, R. Mülhaupt, D.W. Ovenall, R.A. Setterquist, S.D. Ittel, *J. Polym. Sci.,  
Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 3063  
b) S.D. Ittel, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1990**, *A27*, 9

- /105/ a) J.W. Collette, C.W. Tullock, R.N. MacDonald, W.H. Buck, A.C.L. Su, J.R. Harrell, R. Mülhaupt, B.C. Anderson, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3851  
b) D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.G. Lin, S. Dong, J.C.W. Chien, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2030  
c) W.J. Gauthier, S. Collins, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 223  
d) E.J. Thomas, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* **1999**, *18*, 1439  
e) U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskela, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348
- /106/ G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217
- /107/ H.L. Frisch, C.L. Mallows, F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1565
- /108/ G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448
- /109/ a) P.J. Shapiro, E.E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867  
b) P.J. Shapiro, W.D. Cotter, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623
- /110/ EP 416 815, Dow Chemical Co.  
EP 420 436, Exxon Chemical Co.
- /111/ a) H. Mack, M.S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 81  
b) Y.X. Chen, P.F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958  
c) J. Okuda, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 200  
d) M. Kamagaito, T.K. Lal, R.M. Waymouth, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4649
- /112/ T. Uozumi, S. Nakamura, T. Toneri, T. Teranishi, T. Sano, T. Arai, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237
- /113/ J. Suhm, M.J. Schneider, R. Mülhaupt, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 104
- /114/ M. Arnold, S. Bornemann, J. Knorr, T. Schimmel, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium“ Springer, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 353
- /115/ a) F.G. Sernetz, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071  
b) F.G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, J. Okuda, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1571  
c) S. Hoenig, B. Turley, B. Van Wolkenburgh, SPO '96, Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Business Forum on Speciality Polymers **1996**, S. 261  
d) Y. Thomann, F.G. Sernetz, R. Thomann, J. Kressler, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 739
- /116/ H. Lu, S. Hong, T.C. Chung, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2028
- /117/ J.C. Stevens, MetCon '93, **1993**
- /118/ WO 93/08221, Dow Chemical Co.
- /119/ A. Batistini, *Macromol. Symp.* **1995**, *100*, 137
- /120/ H. Nguyen, A.P. Jarvis, M.J.G. Lesley, W.M. Kelly, S.S. Reddy, N.J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508
- /121/ J. Okuda, S. Arndt, K. Beckerle, K.C. Hultsch, P. Voth, T.P. Spaniol, in: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Eds.), „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“, Springer, Berlin, Heidelberg, New York **2001**, S. 156
- /122/ a) H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3184  
b) T. Shiono, H. Hagihara, S. Yoshida, T. Ikeda, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 264
- /123/ M. D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, 2. Aufl.; Birkhäuser, Basel **1996**, S. 86
- /124/ a) L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414  
b) L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267  
c) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550
- /125/ WO 96/23010, DuPont
- /126/ a) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594  
b) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185  
c) F.C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137
- /127/ S.D. Ittel, L.K. Johnson, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169
- /128/ A.C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1140
- /129/ C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664
- /130/ F.M. Bauers, S. Mecking, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165
- /131/ M.M. Marques, S. Fernandes, S.G. Correia, J.R. Ascenso, S. Caroco, P.T. Gomes, J. Mano, S.G. Pereira, T. Nunes, A.R. Dias, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*,

- 2464
- /132/ H. Frey, J. Kressler, W. Richtering, R. Mülhaupt, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 131
- /133/ E. Drent, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1998**, *96*, 663
- /134/ A.S. Abu-Surrah, G. Eckert, W. Pechhold, W. Wilke, B. Rieger, *Macromol. Rapid. Commun.* **1996**, *17*, 559
- /135/ A.S. Abu-Surrah, R. Wursche, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1197
- /136/ S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888
- /137/ B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049
- /138/ S.D. Ittel, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 616
- /139/ a) E. Drent, J.A.M. van Broekhoven, M.J. Doyle, P.K. Wong, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 481  
b) J.C.W. Chien, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 199
- /140/ W. Kaminsky, in: H.R. Kricheldorf (Ed.) „Handbook of polymer synthesis“, Marcel Dekker, Inc., New York **1992**, 1
- /141/ G. Hatzmann, *Österr. Kunststoff-Zeitschrift* **1996**, *26*, 187
- /142/ a) T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 1177  
b) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907  
c) N. Kashiwa, J. Imuta, T. Tsutsui, S. Hama, S. Kojoh, *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 19
- /143/ M. Aulbach, F. Küber, *ChiuZ* **1994**, *28*, 197
- /144/ R. Mülhaupt, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 454
- /145/ G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243
- /146/ R. Mülhaupt, *GAK* **1996**, *49*, 394
- /147/ K.B. Sinclair, Proc. Annu. Gen. Meet. – Int. Inst. Synth. Rubber Prod. **1997**, 38<sup>th</sup> Annual Meeting, S. III-3
- /148/ E.S. Shamshoum, D. Rauscher, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 21
- /149/ a) L.L. Böhm, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.): „Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds“, VCH, Weinheim **1996**, S. 236  
b) B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.J. Kleiner, L.L. Stotskaya, „Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins“, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati **1997**, S. 243  
c) K.B. Sinclair, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 237  
d) N. Rohse, P. Bailey, S. Ohlsson, *Kunststoffe* **1997**, *87*, 1374
- /150/ A.A. Montagna, *Chemtech (ACS)*, October **1995**, 44
- /151/ a) W. Kaminsky, S. Lenk, *Macromol. Symp.* **1997**, *118*, 45  
b) W. Kaminsky, V. Scholz, R. Werner, *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 9
- /152/ R. Brentin, D. Bank, M. Hus, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S.89
- /153/ a) B. Huang, J. Tian, in: J.C. Salomone (Ed.), „Polymeric Materials Encyclopedia“, Vol. 6, CRC Press, Boca Raton **1996**, S. 4192  
b) M. Arndt, M. Gosmann, *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 433
- /154/ a) W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83  
b) W. Kaminsky, A. Noll, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 149  
c) M. Arndt, I. Beulich, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1221  
d) K. Mönkkönen, T.T. Pakkanen, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2623
- /155/ M. Arnold, O. Henschke, F. Köller, *Macromolecular Reports* **1996**, *A33(Suppls. 3&4)*, 219
- /156/ R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41(12)*, 1341
- /157/ a) T.E. Clayfield, *Kunststoffe* **1995**, *85*, 1038  
b) J.H. Schut, *Plast. Technol.*, March **2000**, 44
- /158/ a) H. Cherdron, M.J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121  
b) W. Hatke, *Kunststoffe* **1997**, *87*, 58  
c) T. Weller, D.B. Schulz, *Kunststoffe* **1998**, *88*, 1748
- /159/ G.M. Benedikt, B.L. Goodall, L.H. McIntosh III, L.F. Rhodes, L.M. Wojcinski II, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 57
- /160/ O. Henschke, F. Köller, M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 617

- /161/ a) F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 155  
b) K. Soga, *Macromol. Symp.* **1996**, 101, 281  
c) A.E. Hamielec, J.B.P. Soares, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 446  
d) J.C.W. Chien, *Top. Catal.* **1999**, 7, 23  
e) M.O. Kristen, *Top. Catal.* **1999**, 7, 89  
f) P.J.T. Tait, R. Ediati, in: W. Kaminsky (Ed.), „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, S. 307
- /162/ *Eur. Chem. News*, May 26, **1994**, 61, 1620
- /163/ a) M. Roberts, D. Rotman, *Chemical Week*, September 27, **1995**, 20  
b) F. Langhauser, ANTEC '95, **1995**, 2369  
c) K.B. Sinclair, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 63  
d) F.J. Karol, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 35  
e) D. Oxley, *Chem. Ind.*, June 26, **2000**
- /164/ K. Swogger, in: G.M. Benedikt, „Metallocene Technology in Commercial Applications“, *Plastics Design Library*, Norwich **1999**, 283
- /165/ a) R.T. Sylvest, *Metallocenes '95*, Int. Congr. Metallocene Polym., Schotland Business Research, Skillman, N.J. **1995**, 271  
b) A.M. Thayer, *Chem. Eng. News* **1995**, 73(37), 15  
c) M.W. Aarts, L. Fanichet, *KGK* **1995**, 48, 497  
d) W. Diegritz, O. Franssen, *Kunststoffe* **1998**, 88, 339  
e) P. Jain, P.J. Lonnie, G. Hazlitt, J.A. GeGroot, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 369
- /166/ a) T.P. Karjala, Y.W. Cheung, M.J. Guest, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 177  
b) M.J. Guest, Y.W. Cheung, C.F. Diehl, S.M. Hoenig, in: J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.) „Metallocene-based Polyolefins“, Vol. 2, Wiley & Sons., New York **2000**, S. 271
- /167/ a) J.L. Laird, M.S. Edmondson, J.A. Riedel, *Rubber World* **1997**, 217, 42  
b) D.R. Parikh, M.S. Edmondson, B.W. Smith, J.M. Winter, M.J. Castille, J.M. Magee, R.M. Patel, T.P. Karajala, in: G.M. Benedikt, B.L. Goodall, „Metallocene-Catalyzed Polymers“, *Plastics Design Library*, Norwich **1998**, S. 113
- /168/ „Inspire Performance Polymers for Blown Film Extrusions“, Dow Plastics, June **2000**
- /169/ H. Dominghaus, „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 4. Aufl., VDI, Düsseldorf **1992**, S. 123
- /170/ A. Malmberg, B. Löfgren, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 35
- /171/ W. Steinhoff, R.S. Snyder, *Kunststoffe* **2001**, 91(1), 90
- /172/ O. Vogl, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.* **1998**, A35(7&8), 1017
- /173/ D. Rotman, *Chem. Week*, May 21, **1997**, 23
- /174/ J.I. Kroschwitz (Ed.), „Concise encyclopedia of polymer science and engineering“, Wiley, New York **1990**, S. 353
- /175/ a) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 143  
b) I. Kim, Y.J. Kim, *Polym. Bull.* **1998**, 40, 415
- /176/ M. Arnold, O. Henschke, J. Knorr, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 563
- /177/ A.J. van Reenen, R. Brüll, U.M. Wahner, H.G. Raubenheimer, R.D. Sanderson, H. Pasch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 4110
- /178/ L.C. Lopez, G.L. Wilkes, P.M. Stricklen, S.A. White, *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1992**, C32(3&4), 301
- /179/ M. Arnold, S. Bornemann, F. Köller, T.J. Menke, J. Kressler, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2647
- /180/ R.D. Maier, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **1999**
- /181/ a) C. Pellechia, *Metallocenes '95*, Int. Congr. Metallocene Polym., Publisher: Schotland Business Research, Skillman, N.J. **1995**, S. 75  
b) A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, *Macromolecules* **1997**, 30, 2219
- /182/ W. Kaminsky, C. Strübel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2519
- /183/ M. Galimberti, E. Albizzati, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2591
- /184/ M. Arnold, L. Wohlfarth, V. Schmidt, G. Reinhold, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1017
- /185/ M. Arnold, V. Schmidt, L. Wohlfarth, G. Reinhold, *Plaste u. Kautschuk* **1990**, 37, 330
- /186/ C.S. Marvel, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1740
- /187/ C.S. Marvel, W.E. Garrison, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4737

- /188/ G.B. Butler, R.J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3128
- /189/ G.B. Butler, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3451
- /190/ H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1159
- /191/ a) C.S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1960**, 48, 101  
b) H.S. Mackowski, B.K.C. Shim, Z.W. Wilchinsky, *J. Polym. Sci., Part A: Chem.* **1964**, 2, 1549
- /192/ G.B. Butler, "Cyclopolymerization and Cyclopolymers", Marcel Dekker, Inc., New York **1992**
- /193/ S.A. Miller, R.M. Waymouth, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, „Ziegler Catalysts“, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**, S. 441
- /194/ L. Resconi, G.W. Coates, A. Mogstad, R.M. Waymouth, *J.M.S. – Chem.* **1991**, A28, 1225
- /195/ G.W. Coates, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 91
- /196/ K.C. Jayaratne, R.J. Keaton, D.A. Henningsen, L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10490
- /197/ N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1466
- /198/ D.H. Lee, K.B. Yoon, J.R. Park, B.H. Lee, *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 447
- /199/ I. Kim, Y.S. Shin, J.K. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1590
- /200/ N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1999**, 32, 1348
- /201/ P.S. Ravishankar, N.R. Dharmarajan, *GAK* **1999**, 52, 514
- /202/ M. Reuter, G. Streit, *GAK* **1997**, 50, 201
- /203/ a) M. Hackmann, T. Repo, G. Jany, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1511  
b) M. Hackmann, B. Rieger, *Macromolecules* **2000**, 33, 1524
- /204/ M. Hackmann, T. Feifel, B. Rieger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, 143
- /205/ M.A.J. Schellekens, B. Klumperman, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **2000**, C40(2&3), 167
- /206/ a) Y.H.R. Jois, J.B. Harrison, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, C36(3), 433  
b) I. Chodak, I. Novak, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 791
- /207/ A.K. Mukherjee, B.D. Gupta, *J.M.S.- Chem.* **1983**, A19, 1069
- /208/ A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.* **1996**, 7, 61
- /209/ W. Brockmann, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 1
- /210/ a) W. Kuran, *Polimery* **1997**, 42, 604  
b) L.S. Boffa, B.M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479
- /211/ a) P. Aaltonen, B. Löfgren, *Macromolecules* **1995**, 28, 5353  
b) R. Goretzki, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 881
- /212/ K. Hakala, T. Helaja, B. Löfgren, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1966
- /213/ K. Hakala, B. Löfgren, T. Helaja, *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1093
- /214/ U. Anttila, K. Hakala, T. Helaja, B. Löfgren, J. Seppälä, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 3099
- /215/ C.E. Wilen, H. Luttkhedde, T. Hjertberg, J.H. Näsman, *Macromolecules* **1996**, 29, 8569
- /216/ A. Kaya, L. Jakisch, H. Komber, G. Pompe, J. Pionteck, B. Voit, U. Schulze, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1267
- /217/ S. Bruzaud, H. Cramail, L. Duvignac, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 291
- /218/ U.M. Stehling, K.M. Stein, M.R. Kesti, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **1998**, 31, 2019
- /219/ U.M. Stehling, K.M. Stein, D. Fischer, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, 32, 14
- /220/ a) U. Giannini, G. Brückner, E. Pellino, A. Cassata, *Polym. Lett.* **1967**, 5, 527  
b) U. Giannini, G. Brückner, E. Pellino, A. Cassata, *J. Polym. Sci., Part C* **1968**, 22, 157
- /221/ K. Hakala, T. Helaja, B. Löfgren, *Polym. Bull.* **2001**, 46, 123
- /222/ M.J. Schneider, R. Schäfer, R. Mülhaupt, *Polymer* **1997**, 38, 2455
- /223/ a) US 4,734,472, Exxon  
b) US 4,751,276, Exxon
- /224/ T.C. Chung, D. Rhubright, *Macromolecules* **1993**, 26, 3019
- /225/ T.C. Chung, H.L. Lu, C.L. Li, *Polym. Int.* **1995**, 37, 197
- /226/ a) D. Rhubright, T.C. Chung, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 67, 112  
b) T.C. Chung, *Polym. Prepr.* **1994**, 35(1), 674
- /227/ T.C. Chung, *TRIP* **1995**, 3, 191
- /228/ X.S. Wang, N. Luo, S.K. Ying, *Polymer* **1999**, 40, 4515
- /229/ S.R. Shukla, A.R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 49, 2019
- /230/ M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 2133
- /231/ D.E. Bergbreiter, B. Walchuk, B. Holtzman, H.N. Gray, *Macromolecules* **1998**, 31, 3417
- /232/ C. Wörner, J. Rösch, A. Höhn, R. Mülhaupt, *Polym. Bull.* **1996**, 36, 303
- /233/ a) P. F. Rempp, E. Franta, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 58, 1  
b) Y. Yamashita (Ed.), „Chemistry and Industry of Macromonomers“, Hüthig & Wepf, Basel **1993**  
c) K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 142, 129

- /234/ R. Asami, M. Takaki, H. Hanahata, *Macromolecules* **1983**, *16*, 628
- /235/ J.P. Kennedy, C.Y. Lo, *Polym. Bull.* **1982**, *8*, 63
- /236/ T. Heintz, O.W. Webster, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2463
- /237/ P. Rempp, P. Masson, J.S. Vargas, E. Franta, *Plaste und Kautschuk* **1981**, *28(7)*, 365
- /238/ T. Shiono, Y. Moriki, K. Soga, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 161
- /239/ T. Shiono, Y. Moriki, T. Ikeda, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3229
- /240/ T. Shiono, S.M. Azad, T. Ikeda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5723
- /241/ O. Henschke, A. Neubauer, M. Arnold, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8097
- /242/ F. Köller, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1999**
- /243/ B. Vollmert, „Grundriss der makromolekularen Chemie“, Bd. I, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1988**, S. 203
- /244/ a) G. Desurmont, T. Tokimitsu, H. Yasuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7679  
b) H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955
- /245/ K.B. Sinclair, R.B. Wilson, *Chem. Ind.*, November 7, **1994**, 857
- /246/ M. Bochmann, *Curr. Opin. Solid State Met. Sci.* **1997**, *2(6)*, 639
- /247/ D. Platt, *European Plastics News*, March **2003**, 41
- /248/ K. Lederer, in: J. Karger-Kocsis, „Polypropylene: An A-Z Reference“ Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1999**, S. 736
- /249/ M. Antberg, V. Dolle, S. Haftka, J. Rohrmann, J. Spaleck, A. Winter, H. Zimmermann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 33
- /250/ S. Trinkle, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2001**
- /251/ G.W. Coates, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 91
- /252/ F.G. Sernetz, R. Mülhaupt, R.M. Waymouth, *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 141
- /253/ a) J.C.W. Chin, Z. Yu, M.M. Marques, J.C. Flores, M.D. Rausch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 319  
b) I. Kim, Y.S. Shin, J.K. Lee, M.S. Won, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1520
- /254/ J. Christoffers, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4715
- /255/ O. Henschke, J. Knorr, M. Arnold, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1998**, *A35*, 473
- /256/ H. Bayer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1991**, S. 388
- /257/ J.C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 11
- /258/ O. Henschke, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1997**
- /259/ R. Brüll, D. Kgosane, A. Neveling, H. Pasch, H.G. Raubenheimer, R. Sanderson, U.M. Wahner, *Macromol. Symp.* **2001**, *165*, 11
- /260/ S. Bornemann, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1997**
- /261/ H. Krauch, W. Kunz, „Reaktionen der organischen Chemie“, 6. Aufl. Hüthig, Heidelberg **1997**, S. 493
- /262/ M. Fedtke „Reaktionen an Polymeren“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1985**
- /263/ M. Arnold, T. Langner, *Plaste u. Kautschuk* **1990**, *37*, 289
- /264/ J.P. Dassaud, A. Guyot, R. Spitz, *Polymers for Advanced Technologies* **1993**, *4*, 457
- /265/ L.A. Paquette (Ed.) „Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis“, Vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester **1995**, S. 1192
- /266/ Y. Kuru, *PAT - Polymers for Advanced Technologies* **1996**, *7*, 67
- /267/ H. Kropf, J. Thiem, H. Nimz; in: H. Kropf (Ed.) „Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)“, 4. Aufl., Vol. 6/1, Thieme, Stuttgart 1979, 357
- /268/ P. Citovicky, V. Chrastova, J. Sedlar, J. Beniska, J. Mejzlik, *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, *171*, 141
- /269/ T. Heinze, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2000**
- /270/ WO 02/42530, Ciba S.C.
- /271/ H.D. Dörfler „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, VCH, Weinheim **1994**, S. 34
- /272/ a) D.J. Lohse, S. Datta, E.N. Kresge, *Macromolecules* **1991**, *24*, 561  
b) S. Datta, D.J. Lohse, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2064
- /273/ M. Rätzsch, M. Arnold, „Hochpolymere und ihre Herstellung“ Fachbuchverlag Leipzig **1973**, S. 109
- /274/ „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5<sup>th</sup> Ed., Vol. A26, VCH, Weinheim **1995**, S. 633
- /275/ A. Wolfsberger, M. Gahleitner, M. Wachholder, *Kunststoffe* **2002**, *92(10)*, 44
- /276/ a) S.D. Ittel, L.T.J. Nelson, *Polym. Prepr.* **1994**, *35(1)*, 665  
b) V.I. Tsvetkova, P.M. Nedorezova, N.M. Bravaya, D.V. Savinov, I.L. Dubnikova, V.A. Optov, *Polymer Science, Ser. A* **1997**, *39 (3)*, 235  
c) J.L. Maciejewski Petoff, M.D. Bruce, R.M. Waymouth, A. Masood, T.K. Lal, R.W. Quan, S.J. Behrend, *Organometallics* **1997**, *16*, 5909  
d) M. Xie, Q. Wu, S. Lin, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 167
- /277/ a) Y. Hu, M.T. Krejchi, C.D. Shah, C.L. Myers, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6908  
b) R. Kravchenko, A. Masood, R.M. Waymouth, C.L. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2039

- /278/ G. Obieglo, K. Romer, *Kunststoffe* **1993**, 83, 926
- /279/ M. Arnold, S. Bornemann, F. Köller, E. Brauer, S. Poser, in Vorbereitung.
- /280/ Y. Gnanou, *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, C36(1), 77
- /281/ J.P. Kennedy, A. Vidal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 1765
- /282/ B. Charleux, R. Faust, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 142, 1
- /283/ G. Kaszas, M. Gyor, J.P. Kennedy, F. Tudos, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1982/83**, A18, 1367
- /284/ H. Bayer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1991**, S. 71
- /285/ a) J.P. Kennedy, B. Iván, „Desigend polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice“, Hanser, München **1991**  
b) K. Matyjaszewski (Ed.) „Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications“, Marcel Dekker, Inc., New York **1996**
- /286/ H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, „Encyclopedia of polymer science and technology“, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 13, John Wiley & Sons, Inc., New York **1988**, S. 481



## Lebenslauf

### **PERSÖNLICHE DATEN**

Geburtsdatum 09. Februar 1971  
Geburtsort Brehna (Lkr. Bitterfeld)  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: verheiratet

### **Steffen Bornemann**

### **SCHULBILDUNG**

09/1977 - 07/1987 Polytechnische Oberschule, Sandersdorf  
(Abschluß „mit Auszeichnung bestanden“)  
09/1987 - 07/1990 Berufsschule der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen  
Abitur  
(Abschluß „mit Auszeichnung bestanden“)

### **BERUFSAUSBILDUNG**

09/1987 - 07/1990 Chemie AG Bitterfeld-Wolfen  
Facharbeiter für chemische Produktion  
(Abschluß „sehr gut bestanden“)

### **STUDIUM**

10/1992 - 07/1997 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Studium der Chemie  
(Abschluß „sehr gut bestanden“)  
Diplomarbeit zum Thema:  
„Untersuchungen zur Darstellung unterschiedlich verzweigter Polypropylene durch Metallocen-Katalyse und Charakterisierung ihrer Strukturparameter sowie der thermischen und mechanischen Eigenschaften“

### **PROMOTION**

09/1997 – 10/2001 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Lehrstuhl Prof. Dr. M. Arnold  
Thema:  
„Untersuchungen zu Synthese, Charakterisierung und Modifizierungsmöglichkeiten von Copolymeren des Propylens mit nichtkonjugierten  $\alpha,\omega$ -Diolefinen“

*Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.*

*Jeßnitz (Anhalt), den 17.10.2004*

*Steffen Bornemann*