

**Synthese aminosäurehaltiger Nickelverbindungen
für den Einsatz in der
homogen katalysierte Polymerisation von Ethen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation
von

Raymond Hodiamont

aus Bocholtz (NL)
Paderborn 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2003 bis Mai 2006 im Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen und im Fachgebiet für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik im Department Chemie der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Klaus Huber
Universität Paderborn
Warburger Straße 100
33098 Paderborn

Korreferent: Prof. Hans-Joachim Warnecke
Universität Paderborn
Warburger Straße 100
33098 Paderborn

Tag der Abgabe: 27.10.2006
Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2006

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

R. Hodiamont, B. Drießen-Hölscher

Posterbeitrag; 8th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, PRE2004,
Hamburg, 03. - 06. Oktober **2004**

Nickel Catalysts with Amino Acids for the Polymerization of Olefins

R. Hodiamont, B. Drießen-Hölscher

Posterbeitrag; 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, ISHC 14, München,
5. - 9. Juli **2004**

Nickel Catalysts with Amino Acids for the Polymerization of Olefins

Mein besonderer Dank gilt

Frau Prof. Birgit Drießen-Hölscher[†]

Durch ihre sehr nette Betreuung und ihre stetige Diskussionsbereitschaft schaffte sie hervorragende Rahmenbedingungen und trug so maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Sie war eine äußerst freundliche und liebenswürdige Frau, mit der ich jederzeit auch über Persönliches reden konnte. Frau Prof. Birgit Drießen-Hölscher verstarb völlig unerwartet im November 2004.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Klaus Huber für seine sehr engagierte, freundschaftliche und fachliche Betreuung, das Interesse an dieser Arbeit und für viele hilfreiche Anregungen und Ratschläge. Herrn Prof. Hans-Joachim Warnecke möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken und besonders dafür, dass er in dieser schwierigen Zeit persönlich alle organisatorischen Probleme beseitigt hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitskreise danke ich für die freundliche Unterstützung. Insbesondere danke ich meinen langjährigen Laborkollegen und Freunden Dr. Jens Hasenjäger, Dr. Ellen Hermanns, Dr. Lászó Majoros, Dr. Lars Müller und Sebastian Schmeding außerordentlich für fachliche und private Diskussionen und Unternehmungen. Sie haben die Promotion zu einer sehr schönen Zeit werden lassen, an die ich mich gerne zurückerinnern werde.

Herrn Dr. Markus Nobis danke ich sehr für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft, die unzähligen fruchtbaren fachlichen Diskussionen und besonders für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Bei allen unerwarteten Widrigkeiten des Laboralltags wusste er Rat und setzte sich für die schnellstmögliche und praktikabelste Lösung ein.

Ich möchte mich für die Hilfe aller Institutsangehörigen bedanken, insbesondere bei Thomas Arens und den von ihm betreuten Auszubildenden Manuela Klösener, Sarah Elsharey, Carmen Gutland, Stefanie Hover, Christoph Kreß und Lucas Kurtze. Diese waren mit ihren

geschickten, praktischen Arbeiten eine große Hilfe im Laboralltag. Des Weiteren danke ich Dietrich Heinrichs für seine verwaltungstechnische Unterstützung, Ulrike Schnittker für die Messung von GC-Proben und Karl-Heinz Willers für die Reparaturen und Neuanfertigungen von Glasgeräten. Ebenso möchte ich Bernhard Lange und seinen Mitarbeitern der technischen Werkstatt für die Lösung technischer Probleme danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit, die kollegiale Arbeitsatmosphäre und interessante Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Rainer Esser, Herrn Manuel Happe, Herrn Rainer Kniesburges, Herrn Tamay Meric, Herrn Thomas Sinemus, Herrn Manuel Traut sowie Frau Ramona Wortmann möchte ich für ihre tatkräftigen Mitarbeit und gekonnten Beiträge im Rahmen ihrer Forschungspraktika danken.

Mein Dank für die Einführung der GPC-Analytik gilt Herrn Montag der Firma Polymer Standard Services. In diesem Zusammenhang ist auch Herrn Wolf zu danken für seine Mitarbeit bei der guten Durchführung der zahlreichen Messungen.

Herrn Behlen vom Institut für Kunststofftechnik der Universität Paderborn danke ich für die Einführung in die DSC-Analytik sowie für hilfreiche Ratschläge zum Thema Polymeranalytik.

Für die Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Oberflächenbelegung der Nanosilikate sowie für ihr Engagement bei der Analytik der Nanopartikel bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. Thomas Kramer und Herrn Dr. Thomas Röder.

Den ehemaligen Kollegen der RWTH Aachen sei für die kurze aber hilfreiche Zusammenarbeit gedankt.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern und bei meinem Bruder bedanken. Ohne diese großartige, langjährige Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

meinen lieben Eltern

*If we knew what we were doing,
it wouldn't be called research,
would it?*

Albert Einstein (1879 – 1955), Physiker

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	7
2.1 Geschichtliche Entwicklung der α -Olefinverknüpfungs-katalysatoren und der hergestellten Makromoleküle	7
2.2 Homogen vs. heterogen katalysierte Polymerisation	15
2.3 (Co)Katalysatoren in der Olefinpolymerisation	18
2.3.1 Ziegler-Natta-Komplexe	18
2.3.2 Methylaluminoxan als Cokatalysator	23
2.3.3 Keim-Chelatkomplexe	25
2.3.4 Kaminsky-Metallocene	30
2.3.5 Brookharts kationische Katalysatoren.....	31
2.4 Homogene Ethenpolymerisation unter Einsatz von Nickelkatalysatoren mit Aminosäureliganden.....	36
2.5 Materialverbesserung durch Anwendung von Füllstoffen	38
2.5.1 Füllstoffarten	38
2.5.2 Nanocompound Polymerisation	40
2.6 Methoden zur Charakterisierung der Polymere.....	43
2.6.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	43
2.6.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)	46
3 Polymerisation von Ethen.....	51
3.1 Allgemeine Bemerkungen zur Polymerisation von Ethen	51
3.2 Aminosäuren als eine neue Ligandklasse.....	53
3.3 Synthese der Katalysatorkomplexe	56
3.3.1 Herstellung neutraler Nickelkomplexe.....	56
3.3.2 Herstellung ionischer Komplexe	57
3.3.3 Aktivierung des Katalysators mit MAO.....	58
3.4 Medium für Komplexdarstellung	59
3.5 Produktcharakterisierung	60
3.5.1 DSC Analyse	60

Inhaltsverzeichnis

3.5.2 GPC Analyse	61
3.5.3 Vergleich von linearen Polyethylenstandards	68
3.6 Ethenpolymerisation unter Einsatz der neutralen Komplexen	71
3.6.1 Einfluss des Ligandtyps und Ligandverhältnisses	71
3.6.2 Einfluss des Druckes	76
3.6.3 Einfluss der Reaktionstemperatur	80
3.6.4 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration	84
3.7 Ethenpolymerisation unter Einsatz der ionischen Komplexen.....	89
3.7.1 Bestimmung des Lösungsmittelsystems.....	90
3.7.2 Testen der unterschiedliche Intermediate.....	92
3.7.3 Einfluss des koordinierenden Anions.....	94
3.7.4 Einfluss der Ligandtyps.....	96
3.7.5 Einfluss des Druckes	97
3.7.6 Einfluss der Reaktionstemperatur	101
3.7.7 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration	102
3.8 Mechanistische Aspekte	107
3.8.1 Mechanistische Aspekte zur Herstellung des Katalysators	107
3.8.2 Mechanistische Aspekte bei der Polymerisation von Ethen	108
3.9 Vergleich der Katalysatorsysteme.....	109
3.10 Zusammenfassung und Ausblick.....	111
4 Dimerisierung von Propen.....	117
4.1 Einleitung	117
4.2 Polymerisationsversuche	120
4.3 Dimerisierungsversuche	122
4.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur	125
4.3.2 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration	126
4.4 Zusammenfassung und Ausblick.....	127
5 Nanocompound Polymerisation	131
5.1 Einleitung	131
5.2 Herstellung der Nano-Silikapartikel nach Stöber.....	132

Inhaltsverzeichnis

5.3	Aktivierung der Partikeloberfläche mit MAO.....	133
5.4	Oberflächenbelegung der Partikel	134
5.5	Teilchengrößenbestimmung der Partikel	138
5.5.1	Lichtstreuung (SLS, DLS).....	138
5.5.2	Atomic Force Measurement (AFM).....	140
5.6	Ergebnisse der Polymerisation	141
5.6.1	Einfluss der Cokatalysatorkonzentration	141
5.7	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
6	Experimenteller Teil	147
6.1	Anmerkungen zum präparativen Arbeiten	147
6.1.1	Arbeiten unter Inertgas.....	147
6.1.2	Arbeiten bei tiefen Temperaturen	147
6.1.3	Reagenzien	148
6.1.4	Apparaturen.....	150
6.1.5	Allgemeines zum verwendeten Autoklaven.....	150
6.2	Anmerkungen zur Analytik	151
6.2.1	Bestimmung der Ausbeute	151
6.2.2	Bestimmung der Aktivität	151
6.2.3	DSC Analytik	152
6.2.4	GPC Analytik	153
6.2.5	GC Analytik	153
6.2.6	NMR Analytik	155
6.2.7	Lichtstreuung.....	156
6.2.8	AFM Analytik	157
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) zu den Katalyseversuchen	159
6.3.1	AAV zur Vorbereitung der Glasgeräte.....	159
6.3.2	AAV zur Herstellung des neutralen Katalysators	159
6.3.3	AAV zur Herstellung des ionischen Katalysators	160
6.4	AAV zur Polymerisationsversuche	161
6.4.1	Polymerisation von Ethen	161
6.4.2	Aufarbeitung und Analytik des hergestellten Polyethylen	161

Inhaltsverzeichnis

6.5	AAV zur Dimerisierung	162
6.6	AAV zur Nanocompound Polymerisation	162
6.6.1	AAV zur Herstellung der Nano-Silikapartikel (Synthese nach Stöber)...	162
6.6.2	AAV zur Beschichtung der Siliziumdioxid-Nanopartikel	162
6.6.3	AAV zur Probenpräparation für die Rasterkraftmikroskopie	163
6.6.4	AAV zur Bestimmung des Feststoffanteils in den Suspensionen	163
6.6.5	AAV zur Nanocompound Polymerisation	163
6.7	Charakterisierung der synthetisierten Produkte	164
6.7.1	1-Hexen	164
6.7.2	Polyethylen.....	165
7	Abkürzungsverzeichnis.....	167
8	Anhang	173
8.1	DSC	173
8.2	GPC	174
8.3	Lichtstreuung.....	178
8.4	AFM Messung.....	180
8.5	Gaschromatogramm der Produktphase eines Dimerisierung	181
8.6	NMR Spektren der Katalysatormischungen.....	181
8.6.1	^1H -NMR Spektrum von (DME) NiBr_2	181
8.6.2	^{13}C -NMR Spektrum von (DME) NiBr_2	182
9	Literaturverzeichnis.....	183

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von neuartigen Übergangsmetallkomplexen basierend auf Nickel als Zentralmetall und Aminosäure(derivaten) als Liganden zur Anwendung in der homogenkatalytischen Polymerisation von Ethen speziell und von α -Olefinen im Allgemeinen.

Mit einer Jahresproduktion von über 100 Millionen Tonnen weltweit zählen die makromolekularen Verbindungen, die Polymere, zu den wichtigsten Endprodukten der organisch-technischen Chemie. Die ersten theoretischen Betrachtungen über makromolekulare Verbindungen stammen aus den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts von H. STAUDINGER. Dieser empfing für seine Arbeiten auf den Gebiet der Makromoleküle 1953 den Nobelpreis für Chemie [1].

Der 2. Nobel-Preis für Chemie im Bereich der Makromolekularen Chemie wurde in 1963 an K. ZIEGLER und G. NATTA verliehen für ihre bahnbrechenden Entdeckungen auf den Gebiet der Polymerisation von Ethen und Propen mit Mischkatalysatoren bestehend aus einem Übergangsmetall und einem Aluminiumalkyl als Cokatalysator [2]. Von diesem Zeitpunkt an haben übergangsmetallkatalysierte Reaktionen eine beachtliche industrielle Bedeutung erlangt. Dass bei einer jährlichen Produktion von ca. 12 Mio. t/a Polyethylen und Polypropylen weltweit noch immer diese *Ziegler-Natta Katalysatoren* verwendet werden, spiegelt die Bedeutung dieser Entdeckung wieder.

Eine weitere, für das vorliegende Arbeitsgebiet wichtige Entwicklung in der Chemie waren die Arbeiten von G. WILKINSON und E. O. FISCHER Anfang der 70er Jahre. Sie untersuchten unabhängig voneinander neue Metallocenverbindungen, die später in der Polymerchemie großen Einsatz fanden. Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der sogenannten Sandwichkomplexe erhielten sie 1973 den Nobelpreis für Chemie, wobei es sich im Allgemeinen um Katalysatorsysteme handelt, die aus einer Kombination aus Metallkomplexen mit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Cyclopentadien- und Indenylliganden bzw. Metall- π -Komplexe und 6-Ring Aromaten bestehen.

Eine neue Entwicklung einer in homogener Phase arbeitenden Katalysatorgeneration begann Anfang der 80er Jahre mit ersten Versuchen, die bereits lang bekannte Aluminoxane als Cokatalysatoren einsetzten. Besonders Methylaluminoxan (MAO) bildet mit Metallverbindungen der Titangruppe hochaktive Polymerisationskatalysatoren. W. KAMINSKY ET AL. gelang es durch Maßschneidern der stereochemischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden die Primärstruktur in Polypropylen zu steuern [3].

Die Arbeit an der Verbesserung der Systeme und die Suche nach einem Verständnis der Reaktion auf molekularer Ebene sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Seit einem Jahrzehnt erforschen M. BROOKHART ET AL. neue Verbindungen zur Olefinverknüpfung. Deren homogene Katalysatoren basieren auf späten Übergangsmetallen (Ni, Pd, Pt usw.) die aufgrund einer geringeren Oxophilie beständiger sind gegenüber polaren Medien. Sie sind deswegen gut einsetzbar in der Copolymerisation von polaren Monomeren bzw. verwendbar in polaren Lösungsmitteln wie Wasser. Den viel versprechenden reaktionstechnischen Vorteilen einer homogenen Reaktionsführung mit späten Übergangsmetallen steht gegenwärtig noch eine geringe Zahl von Untersuchungen zur metallorganischen Katalyse gegenüber.

Trotz großartiger Erfolge in der Polymerisationskatalyse ist die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen fungierend als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation noch nicht ganz ausgereift. Der Wunsch, die Produktpalette auf neue Arten von Monomerkombinationen auszudehnen, verlangt es, weitere Katalysatorsysteme in Betracht zu ziehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten des Designs von neutralen und ionischen Nickelmetallkomplexen und deren Einsatz in der Mitteldruckpolymerisation von α -Olefinen in verschiedenen Medien untersucht.

Die nickelkatalysierte Polymerisation von Ethen, die als Modellreaktion für diese Doktorarbeit ausgesucht wurde, ist in der Literatur mit den oben beschriebenen Katalysatoren (Ziegler-Natta, Kaminsky, Brookhart) bereits sehr intensiv untersucht worden. Erfahrungen

1 Einleitung und Aufgabenstellung

und Vergleichsdaten zu den geplanten Experimenten mit neuartigen Katalysatoren sind also vorhanden.

In Abbildung 1.1 ist die Benchmarkreaktion vorgeführt. Es handelt sich um die nickelkatalysierte Polymerisation von Ethen (**1**) zu Polyethylen (**2**) hoher Dichte (HDPE) in Flüssig/Gas-Mehrphasensystemen (Toluol/Ethen).

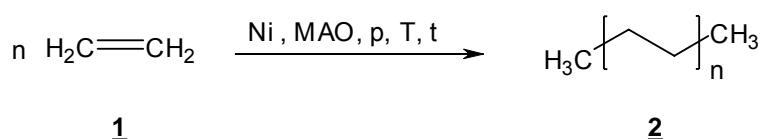


Abbildung 1.1: Nickelkatalysierte Polymerisation von Ethen.

Die Durchführung dieser Polymerisation mit Nickel als Zentralmetall sowie der Verwendung von Aminosäuren als Ligand lässt gegenüber Reaktionen mit den frühen Übergangsmetallen wie Ti, V, Cr usw. folgende Vorteile erwarten. Erstens kann aufgrund der geringeren Oxophilie des Nickelmetalls eine höhere Stabilität gegenüber polaren Medien gewährleistet werden. Ein zweiter Vorteil ist, dass durch die Verwendung von Aminosäuren als Ligand ein preiswerter, nicht toxischer und einfach herzustellender, chiraler Ligand verwendet werden kann. Drittens soll durch die homogene Reaktionsführung die Ausbeute der Polymerisation generell verbessert werden, da innerhalb der Reaktionslösung der Katalysator molekular verteilt vorliegt und deswegen eine größere aktive Oberfläche zur Polymerisation von Ethen besitzt. Durch die homogene Reaktionsführung lassen sich außerdem weitere Vorteile, wie einen einfache Wärmeabfuhr und milde Reaktionsbedingungen, ausnutzen.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

In *Kapitel 2* werden die industriell bedeutendsten Katalysatorsysteme, sowie die neusten Forschungsgebiete bezüglich der katalytischen Polymerisation von Ethen vorgestellt. Hierbei wird auf die Besonderheiten bei den Katalysatorsynthesen hingewiesen, und ein möglicher Einsatz der Katalysatoren in der Olefinverknüpfung evaluiert.

Kapitel 3 widmet sich dem Hauptziel dieser Arbeit, verschiedenartige aktive, neutrale sowie ionische „Brookhart-alternative“ Komplexverbindungen zu synthetisieren und

1 Einleitung und Aufgabenstellung

weiterzuentwickeln. Diese Übergangsmetallkomplexe werden *in situ* auf die Eignung für die homogen metallorganisch katalysierte Polymerisation von 1-Olefinen getestet. Dabei soll die unter konventionellen Bedingungen gut verstandene Polymerisation von Ethen als Benchmarkreaktion dienen. Zum Vergleich sollen Ziegler-Natta, Kaminsky sowie auch Brookhart-Katalysatoren herangezogen werden. Die Polymerisation von Ethen soll untersucht werden, indem unterschiedliche Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Cokatalysatorkonzentration variiert und optimiert werden. Das hergestellte Polyethylen wird anschließend mit Hilfe verschiedener Analysemethoden (DSC, GPC) charakterisiert.

Kapitel 4 beschreibt erste Untersuchungen bezüglich der Alkenverknüpfung (Polymerisation, Oligomerisierung, *Dimerisierung*) höherer Olefine am Beispiel des Propens, unter Verwendung der in Kapitel 3 hergestellten Katalysatorsysteme. In der Dimerisierung von Propen soll die Selektivität gegenüber der Bildung verschiedener Hexenen mit Hilfe der GC Analytik ermittelt werden. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit experimentellen bzw. technisch erzielten Ergebnissen verglichen werden

Kapitel 5 beschreibt die *in situ* Polymerisation von α -Olefinen auf Silizium-Nanopartikeln unter Einsatz der in Kapitel 3 hergestellten Nickelkomplexe. Diese sogenannte *Nanocompound Polymerisation* stellt eine Variante dar, die in der Literatur bis heute noch nicht ausführlich beschrieben ist. Ein Nickelkatalysator ist an der Oberfläche eines Nano-Siliziumpartikels immobilisiert. Damit soll ein Compound gebildet werden, der als Trägermaterial die Partikel enthält, welche auch als Füllstoff des Polymers dienen soll und als Deckmantel eine Polymerschicht besitzt. Die Partikel sollen außerdem mit unterschiedlichen Schutzsilikaten beschichtet werden und der Cokatalysator (MAO) kovalent an Schutzgruppen angebunden werden um einen immobilisierten Nickelkatalysator zu synthetisieren. Die Reaktionen sollen mit dem homogenen Katalysator in der „normalen“ Ethenpolymerisation hinsichtlich Ausbeuten und Aktivitäten verglichen werden. Vergleichskriterien sind die Schmelztemperatur, Mark-Houwink-Exponent und Molmassen.

Kapitel 6 beschreibt alle Informationen und Details zu den verwendeten Messmethoden und zu den durchgeführten Synthesen.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In *Kapitel 7* werden die eingesetzten Abkürzungen die in dieser Arbeit verwendet wurden erläutert.

Kapitel 8 zeigt die Tabellen, Spektren, Chromatogramme die zu den hergestellten Verbindungen gehören.

Kapitel 9 listet die Literaturstellen die zur Erstellung dieser Arbeit verwendet worden sind auf.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

2 Allgemeiner Teil

2.1 Geschichtliche Entwicklung der α -Olefinverknüpfungskatalysatoren und der hergestellten Makromoleküle

Nachdem der französische Chemiker H. V. REGNAULT 1835 als erster, im Giessener Laboratorium von J. VON LIEBIG Vinylchlorid herstellte und bemerkte, dass sich durch längerer Bestrahlung mit Sonnenlicht ein weißes Pulver, Polyvinylchlorid, bildete [4], hatten 1898 H. VON PECHMANN sowie E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER erstmals kristallines Polymethylen durch Zersetzung von Diazomethan erhalten und charakterisiert (Abbildung 2.1) [5]. Aufgrund der Eigenschaften des Diazomethans ist es offensichtlich, dass dieses Verfahren für die industrielle Produktion ungeeignet war.



Abbildung 2.1: Polymethylen durch Zersetzung von Diazomethan.

H. STAUDINGER [6] prägte in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts den Begriff Makromolekül. Makromoleküle sind Verbindungen die aus vielen (bis zu mehreren Tausend) gleichen oder unterschiedlichen Bausteinen (Atome oder Atomgruppen) bestehen und damit eine relativ große Molekülmasse haben. Später wurde für diese Verbindungen auch der Begriff Polymere verwendet (*altgriech.: poly, viel; meros, Teil*)

Die molaren Massen polymerer Verbindungen liegen meist sehr hoch (zwischen 10^4 und 10^6 g/mol). Sie bestehen immer aus vielen Monomermolekülen, die eine Doppelbindung oder eine funktionelle Gruppe enthalten. In der Katalyse versteht man unter einer Polymerisation die Zusammenlagerung einfacherer chemischer Verbindungen, den Monomeren, unter

2 Allgemeiner Teil

Ausbildung echter homöopolarer Bindungen zu Polymeren, kettenförmigen Großmolekülen oder auch Makromolekülen.

Das weltweit meist hergestellte Polymer ist der Kunststoff Polyethylen (PE). Dieser wurde am 27. März 1933 erstmals als *Hochdruckpolyethylen* durch R. O. GIBSON und E. W. FAWCETT im „*Winnington Laboratory*“ der Firma ICI (Imperial Chemical Incorporated Ltd.) in Cheshire, England, entdeckt. Dies kann als erster Meilenstein der Olefinpolymerisation betrachtet werden. Die beiden Chemiker der englischen Firma wollten eigentlich neue Produkte für die schnell wachsende Farbstoffindustrie entwickeln und versuchten Ethen und Benzaldehyd bei erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck umzusetzen. Da bei Normaldruck und Raumtemperatur die Reaktion nicht stattfand haben Sie den Versuch bei 200 MPa und 170 °C durchgeführt in der Hoffnung entweder Phenyl-Ethyl-Keton oder Phenyl-Allyl-Alkohol herzustellen. Stattdessen hatten sie ein weißes Pulver erhalten, welches nach weiteren Untersuchungen als Polyethylen identifiziert wurde. Kleine Fehler bei der Versuchsdurchführung führten dazu, dass die Polymerisation von Ethen durch Luftspuren *radikalisch* ausgelöst wurde [7].

Bis zur Entdeckung der Polymerisation von Ethen mit Übergangsmetallverbindungen wurde Polyethylen ausschließlich durch die radikalische Polymerisation nach dem durch FAWCETT und GIBSON weiterentwickelten *Hochdruckverfahren* hergestellt. Heute wird bei hohem Druck (120 - 300 MPa) und Temperaturen von 130°C bis 300 °C gearbeitet. Spuren von Sauerstoff dienen zum Initiiieren der Reaktion. Bei diesen hohen Temperaturen kommt es jedoch zur radikalischen Spaltung von Makromolekülen. Aufgrund dieser intermolekularen Übertragungsreaktionen treten im Hochdruckverfahren Kurzkettenverzweigungen auf. So entstehen stark verzweigte Moleküle welche die niedrige Dichte des Produkts erklären. Aufgrund der niedrigen Dichte wird das Reaktionsprodukt als *low density polyethylene* (LDPE, 0,91 - 0,93 g/cm³) bezeichnet [8]. LDPE ist ein zäher, elastischer und bruchsicherer Kunststoff, aber er schmilzt schon bei Temperaturen von 98 °C. Es wird zur Herstellung von billigen Kunststoffartikeln (z. B. Verpackungsfolien und Tragetaschen) verwendet.

Anfang der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts zwangen K. ZIEGLER und G. NATTA das ziemlich reaktionsträge Ethen mit metallorganischen Katalysatoren zur Polymerisation zum Polyethylen und leiteten damit die Entwicklung zum Massenkunststoff ein. K. ZIEGLER

entdeckte, dass die Polymerisation von Ethen in Gegenwart eines Katalysators stattfand. Damit war der zweite Meilenstein der Alkenpolymerisation gelegt.

Bei diesem *Niederdruckverfahren* kann mit einem heterogenen Katalysator, basierend auf einem Übergangsmetallhalogenid und einer Aluminiumalkylverbindung (z. B. Titan-tetrachlorid und Aluminiumtriethylen), welche auf einer SiO_2 -Fläche aufgebracht wurden, Ethen bei niedrigem Druck (0.2 - 1 MPa) und Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 130 °C zu Polyethylen umgesetzt werden. Diese katalytisch aktiven Verbindungen werden gemäß ihren Entdeckern als Ziegler-Natta-Katalysatoren bezeichnet. Polyethylen, welches mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wird, besitzt aufgrund der sehr geringen Polymerkettenverzweigung eine hohe Kristallinität und damit eine hohe Dichte, es wird daher auch als *high density polyethylene* bezeichnet (HDPE: 0,95 - 0,97 g/cm³). Bei diesem Verfahren entstehen langkettige unverzweigte Makromoleküle mit einer Molekulmasse von ca. 10^4 - 10^7 g/mol. HDPE besitzt eine teilkristalline Struktur und daher eine höhere Festigkeit und einen höheren Schmelzpunkt (130 °C). Es wird zur Herstellung von belastbareren Kunststoffartikeln verwendet (z. B. Mülltonnen, Schutzhelme, Bodenbeläge).

Die klassische *Mitteldruckpolymerisation* von Ethen zum HDPE erfolgt bei Drücken von 20 bis 100 bar mit heterogenen Übergangsmetall-Komplexen entweder in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase. Die Temperatur liegt je nach Methode zwischen 60 und 250 °C.

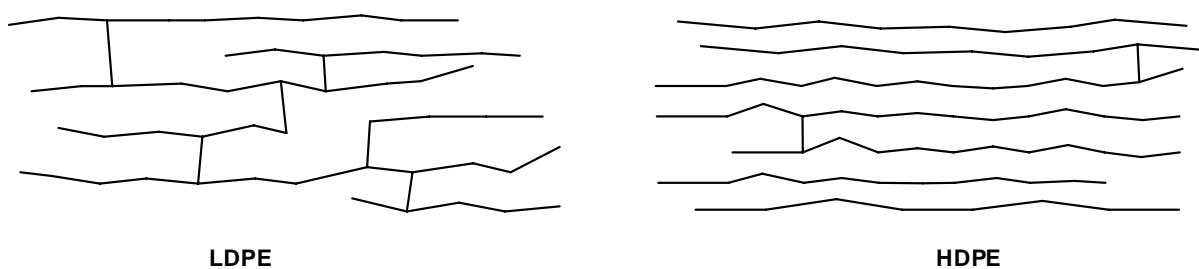


Abbildung 2.2: Struktur von LDPE und HDPE.

Der Nachteil dieser heterogenen Katalyse ist die schlechte Selektivität, die geringe Aktivität und die höhere Reaktionsbedingungen (p, T). Trotz dieser Nachteile der heterogenen Reaktionsführung, fanden diese heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren bereits wenige Jahre nach ihrer Entdeckung in technischen Prozessen Anwendung. Im Gegensatz zu diesen heterogenen Katalysatoren haben die homogenen Ziegler-Natta Katalysatoren bis heute nur in

geringem Maße z. B. bei der Ethencopolymerisation, insbesondere der EPT- und EPDM-Herstellung, technische Bedeutung gefunden.

Parallel zu den Ziegler-Natta-Komplexen wurden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren entdeckt, bei Phillips Petroleum Company mit Chromtrioxid und bei Standard Oil of Indiana mit Molybdänoxid, die Ethen bei mäßig hohen Drücken polymerisieren. Sie bestehen aus dem Träger Siliziumdioxid, auf den ca. 1 % Chrom aufgebracht und zu seiner zwei- oder dreiwertigen Form reduziert wird. Diese kleinere jedoch nicht unwichtige Verbindungsklasse der sogenannten *Phillips-Komplexe* polymerisieren Ethen bei einem Mitteldruck bis 40 bar und bei einer Temperatur zwischen 80 °C und 100 °C [9, 10].

Das *in situ* Katalysatorsystem Bis(1,5-Cyclooctadien)Nickel(II)/Phosphin/MAO hat in der Dimerisierung von Propen hohe Aktivitäten gezeigt. K. HIROSE und W. KEIM konnten auch nachweisen, dass die Steuerung der Addition der Nickelhydrid- bzw. der Nickelpropylspezies an Propen durch den Phosphinliganden gesteuert werden kann. Mit $\text{Ni}(\text{COD})_2i\text{Pr}_3/\text{MAO}$ in Chlorbenzol erhielten sie in 60%iger Ausbeute 2,3-Dimethyl-1-buten.

Der dritte Meilenstein ist die Einführung der Metallocene in die Olefinpolymerisation. Seit Ende der 50er Jahre hat man die Eignung von Titanverbindungen wie Cp_2TiCl_2 in Kombination mit Aluminiumalkylen für die Polymerisation von Ethen und auch von Propylen untersucht. Die ersten erfolgreichen homogenen Metallocensysteme wurden 1957 von D. S. BRESLOW, W. P. LONG [11], N. R. NEWBURG sowie von G. NATTA ET AL. beschrieben. Beide verwendeten als Übergangsmetallverbindung in aromatischen Lösungsmitteln gut lösliche Biscyclopentadienyltitanderivate, (Cp_2Ti -verbindungen) die mit Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) oder Triethylaluminium (Et_3Al) aktive homogene Mischkatalysatoren für die Ethenpolymerisation ergaben. Eine Verbesserung dieser Metallocen/Aluminiumalkyl-Systeme durch K. H. REICHERT und K. R. MEYER brachte der Zusatz von Wasser, das normalerweise ein Katalysatorgift ist [12].

Der eigentliche Durchbruch in der katalytischen Olefinpolymerisation wurde aber erst Ende der 70er Jahre mit der Kombination von Metallocenkomplexen mit dem schon länger bekannten, oligomeren Aluminiumalkyl *Methylaluminoxan* (MAO) erzielt [13, 14]. Die Forschergruppen von W. KAMINSKY und H. J. SINN beschäftigten sich sehr intensiv mit Metallocenen und

deren Aktivierung mit Methylaluminoxan und begannen auf den Gebiet der Metallocenkatalyse zu forschen. Anfang der 80er Jahre, untersuchte W. KAMINSKY „single site“ Metallocenen für die homogen katalysierte Polymerisation von Olefinen. Diese Katalysatoren haben den Vorteil, dass sie sehr selektiv sind und mit ihnen die Taktizität von funktionalisierten Polymeren gesteuert werden kann. KAMINSKY's Metallocene basieren auf frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr). Aufgrund der erhöhten Oxophilie reagieren diese frühen Übergangsmetalle im Vergleich zu späten Übergangsmetallen sehr empfindlich auf polare Monomere, Copolymere bzw. polare Medien.

Andere Arbeitsgruppen forschten an der Kombination von KEIM'schen Chelatkomplexen und KAMINSKY's Metallocenkatalysatoren zur Copolymerisation von Ethen und linearen Oligomeren. Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts versuchten G. FINK ET AL. Ethen mit linearen α -Olefinen zu copolymerisieren. Unter Verwendung eines Nickelylid-Komplexes sollte Ethen dabei zuerst oligomerisiert werden. Dieses Oligomer sollte anschließend *in situ* mit Ethen copolymerisiert werden. Als Polymerisationskatalysatoren wurden Zirkonocenchloride, aktiviert mit MAO, verwendet. Die Anwesenheit des Cokatalysators veränderte jedoch die Selektivität des Nickelylidkomplexes und es wurde ausschließlich nur 1-Buten gebildet.

J. MATSUMOTO ET AL. schützen in ihren Patenten die Polymerisation von cyclischen Olefinen mit verschiedenen Ziegler-Natta-Systemen, bestehend aus unterschiedlichen Nickelverbindungen und dem Cokatalysator MAO. Sie polymerisierten Norbornen mit $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ in Toluol mit einer Aktivität von 23,6 kg Polymer pro g Nickelmetall in 4h. Als weiteres Monomer setzten sie Cyclopenten ein. Das Al:Ni-Verhältnis betrug 200, was deutlich unter den Werten für Zirkoniumsysteme (1000 bis 10.000) liegt [15, 16].

In der kommerziellen Herstellung von Polyethylen werden Ziegler- oder Phillips-Komplexe eingesetzt, die auf frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr, Cr, V) basieren [17, 18, 19]. Diese Komplexe erfordern jedoch wegen ihrer hohen Oxophilie streng wasserfreie Bedingungen. In den letzten Jahren wurden mehrere neue Komplexe auf der Basis von Komplexen späterer Übergangsmetalle entdeckt, die eine geringe Oxophilie zeigten, und daher beim Einsatz in polaren Medien deutlich stabiler sind [20, 21, 22].

2 Allgemeiner Teil

Der jüngste Meilenstein in der Polymerisationchemie kommt von M. BROOKHART. Er berichtet seit 1995 über die Polymerisation von Ethen mit „post-Metallocen-Komplexen“. Diese kationische Komplexe basieren auf späten Übergangsmetallen (Pd, Ni, Fe) als Zentralmetall und Diimine als Ligand. Diese Verbindungen sind stabiler gegenüber polaren Medien. Die späten Übergangsmetalle haben nämlich den Vorteil, dass sie viel weniger oxophil sind als frühe Übergangsmetalle und somit stabiler sind gegenüber polaren Copolymeren, sie zeigen jedoch eine geringere Aktivität als die Kaminsky-Komplexe. Das Ethen wird in organischen Lösungsmitteln zu hochmolekularen, hochverzweigten Polymeren umgesetzt [23, 24].

Neuere Entwicklungen machen die Verwendung von wasserlöslichen Komplexen möglich. S. J. McLAIN ET AL. zeigten an einigen Beispielen, dass die Polymerisationen auch in Wasser durchgeführt werden können [25]. Auch S. MECKING ET AL. forschen seit einigen Jahren auf den Gebiet von wasserlöslichen Katalysatoren und stellten Komplexe her die in wässrigen Suspensionssystemen bemerkenswert stabil sind [26]. Er und R. SPITZ ET AL. berichteten vor kurzem unabhängig voneinander über eine durch Nickel(II)-Komplex katalysierte Polymerisation von Ethen zu linearem Polymer in wässriger Emulsion [27].

Als allerletzte Entwicklung auf den Gebiet der Katalysatorherstellung werden jetzt auch noch andere Übergangsmetalle als die bisherigen (Ti, V, Cr, Ni, Pd) als Zentralatom bei der Herstellung von neuen Komplexen zur Alkenverknüpfung eingesetzt. So arbeiten J. GLADYSZ ET AL. an Eisenkatalysatoren mit ungewöhnlichen *ansa*-Strukturen.

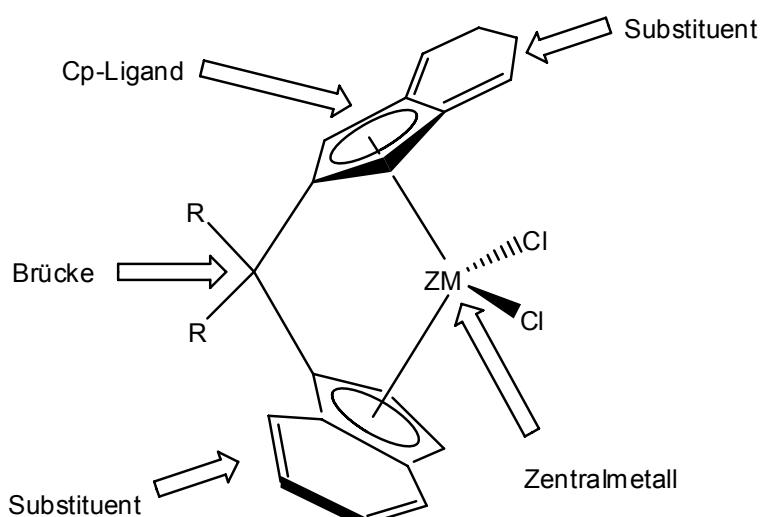


Abbildung 2.3: *Ansa*-Struktur, wie von KAMINSKY entwickelt.

Produkte

Als Hauptprodukte können bei der Alkenverknüpfung in Abhängigkeit vom Katalysator, Reaktionsbedingungen und Substraten Olefindimere **3** und **4**, Olefinoligomere **5** und Polymere **6** und **9** auftreten. Dabei begünstigen hohe Temperaturen und wenig aktive Olefine die Dimerbildung (Abbildung 2.4, Weg a), aktivere Olefine führen verstärkt zur Bildung von Oligomeren (Weg b) bzw. Polymere (Weg d). Mit Kaminsky-Metallocenen kann man von funktionalisierten Olefinen die Taktizitäten steuern (Weg c).

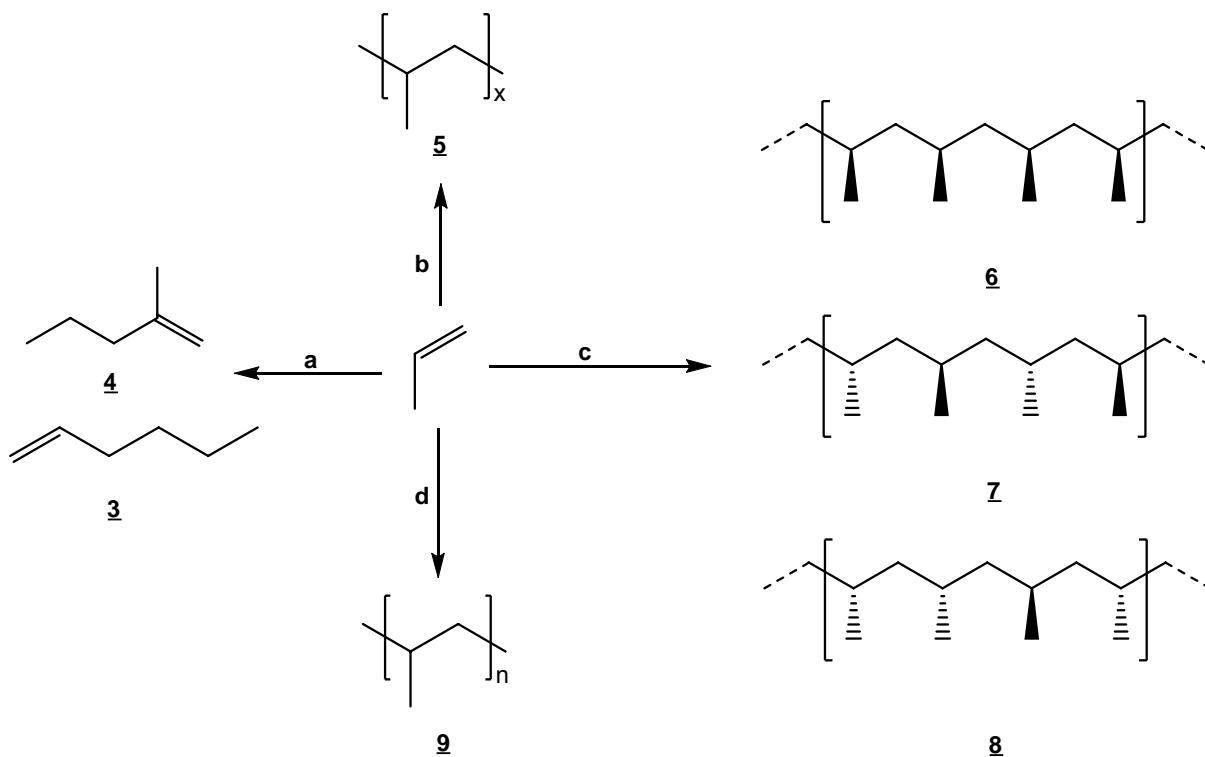


Abbildung 2.4: Mögliche Produkte, bei der unterschiedlichen übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von Propen. Dimer (**3**, **4**), Oligomer (**5**), isotaktisches (**6**), syndiotaktisches (**7**), ataktisches Polymer (**8**, **9**).

Durch die Polymerisation werden auf einfache Weise Moleküle aufgebaut, die Eigenschaften besitzen, welche in weiten Bereichen durch die Wahl des Monomers variiert werden können. Einige wichtige Beispiele sind z. B. die Thermoplaste Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), die Elastomere Butadienrubber (BR), Naturkautschuk (NR) oder Duroplaste wie Epoxydharze und Polyesterharze. Daneben besitzen die Produkte Doppelbindungen, die zusätzlich eine leichte Funktionalisierung ermöglichen. Somit entstehen durch die Polymerisation interessante Synthesebausteine für eine Fülle von Copolymerisate wie Styrolbutadienrubber (SBR), Acryl-Butadienrubber

(ABR), Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate (ABS).

Katalysatoren

Bei den in der Olefinpolymerisation eingesetzten Katalysatoren handelt es sich in der überwiegenden Zahl der Fälle um heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren basierend auf frühen Übergangsmetallen (Titan und Zirkonium). Auf diese Katalysatoren wird in Kapitel 2.3.1 ausführlich eingegangen.

Als Promotoren für homogene und heterogene Katalysatoren werden häufig Aluminiumalkylverbindungen eingesetzt. MAO, das Produkt aus der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA), ist der Cokatalysator mit der größten Bedeutung im Bereich der Polymerisation. Diese Verbindung findet sein Einsatzgebiet sowohl bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren, als auch bei den Kaminsky-Metallocenen, sowie bei den Brookhart'schen Chelatkomplexen. Diese Schlüsselverbindung in der katalytischen Polymerisation wird in Kapitel 2.3.2 ausführlich erläutert.

Einige der wichtigsten homogenen Katalysatoren in der Olefinoligomerisierung sind die von W. KEIM ET AL. synthetisierten Chelatkomplexe. Diese homogenen Nickelkomplexe finden ihre bedeutendste Anwendung im *Shell Higher Olefin Process* (SHOP). Diese Katalysatoren werden bezüglich ihrer Herstellung und Anwendung im Kapitel 2.3.3 vorgeführt.

Daneben ist der Einsatz von homogenen Kaminsky-Metallocenen einer der bedeutendsten Möglichkeiten um Polymere bezüglich ihrer Taktizität selektiv herzustellen. Diese auf frühen Übergangsmetallen basierenden metallocenartigen Verbindungen werden in Kapitel 2.3.4 intensiv besprochen.

Die in jüngster Zeit verwendeten homogenen Komplexe, basierend auf späten Übergangsmetallen (Pd, Ni), zur Polymerisation von Alkenen, sind von M. BROOKHART ET AL. synthetisiert worden. Diese Katalysatoren werden in der Zukunft einen wichtigen Einsatz finden in der ökologisch orientierten Chemie, der sogenannten „Green Chemistry“. Da sie als einzige Polymerisationskatalysatoren in wässrigen Lösungen beständig sind. Diese Art von

Verbindungen, ihre Herstellung sowie das Einsatzgebiet werden in Kapitel 2.3.5 ausführlich besprochen.

2.2 Homogen vs. heterogen katalysierte Polymerisation

Eine Vielzahl von industriell wichtigen Reaktionen wird heutzutage durch Übergangsmetalle katalysiert. Dabei unterscheidet man zwischen der *homogenen* und der *heterogenen* Katalyse [28]. Bei der homogenen Katalyse befinden sich Katalysator, Edukte und Produkte in derselben Phase. Sie werden nach der Reaktion meist destillativ voneinander getrennt. Bei der heterogenen Verfahrensweise liegt der Katalysator in einer anderen Phase als die Edukte und/oder Produkte vor, und die Abtrennung des Katalysators kann durch einfache Phasentrennung (flüssig/flüssig) oder Filtration (fest/flüssig) bewerkstelligt werden. Beide Verfahren haben unterschiedliche Vor- bzw. Nachteile, die vor jeder Inbetriebnahme eines Verfahrens abgewägt werden sollten. Tabelle 2.1 fasst einige Unterschiede zwischen den beiden Verfahren zusammen [29].

Tabelle 2.1: Unterschiede der heterogenen und der homogenen Katalyse.

Parameter	Heterogene	Homogene
	Katalyse	Katalyse
Aktivität	Variabel	Hoch
Selektivität	Variabel	Hoch
Reaktionsbedingungen	Extrem	Mild
Katalysator-Lebensdauer	Lang	Variabel
Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften	Hoch	Gering
Diffusionsprobleme	Wichtig	Keine
Katalysatorrecycling	Einfach	Teuer
Katalysatorverlust	Minimal	Hoch
Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Katalysators	Schwierig	Möglich
Mechanistisches Verständnis	Schwierig	Möglich

2 Allgemeiner Teil

Der letzte Aspekt des „mechanistischen Verständnisses“ spielt vor allem für die Forschung und Entwicklung neuer, besserer Katalysatoren eine entscheidende Rolle. In den meisten Fällen werden die mechanistischen Untersuchungen an heterogenen Systemen durch eine hohe Zahl von Faktoren, wie z. B. Diffusionsprobleme, gestört und viele Katalysen sind deshalb bis heute noch nicht im Detail verstanden [10]. Auch die Tatsache, dass die Variation des Katalysatorsystems nicht ohne größere Probleme möglich ist, macht die heterogene Katalyse für die Anwendung im Labor unattraktiv.

Die Verwendung einer homogenen Verfahrensweise hat, wie gesehen, eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber einer heterogenen Reaktionsführung. Ein großer Nachteil besteht aber wie bei allen homogenen Verfahren darin, dass sich gutlösliche Katalysatoren nicht oder nur schlecht rezyklieren lassen. Schlecht(er) lösliche Katalysatoren hingegen sorgen dafür, dass die Reaktion heterogen und dadurch deutlich langsamer wird.

Ansätze die das letztere Problem lösen könnten, sind:

- Temperaturerhöhung und damit Erhöhung der Löslichkeit mit dem Nachteil des schlechteren I/b-Verhältnisses und der Verringerung der Ligandenstabilität.
- Erhöhung der Katalysatorkonzentration.
- Intensivere mechanische Durchmischung (Cavitron [30] oder Ultraschall [31]).
- Zusatz von Additiven, die die Löslichkeit erhöhen, wie z. B. Alkohole, anionische oder kationische Detergentien.

Der Nachteil einer heterogenen Katalyse ist die geringe Selektivität, die mäßige Aktivität und höheren Reaktionsbedingungen (p, T).

Aufbau homogener Katalysatoren

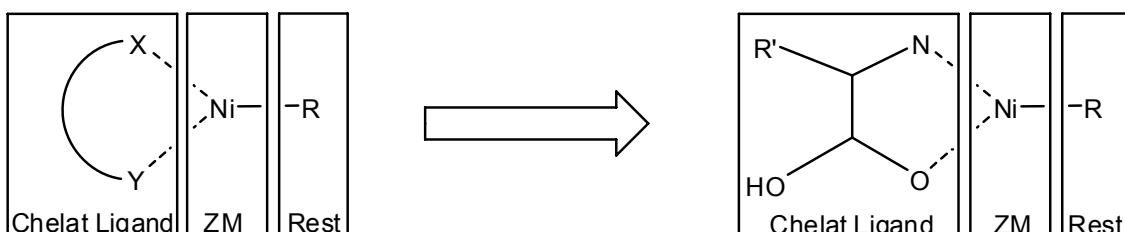
Die *homogen katalysierte Polymerisation* basiert auf der Koordination des Eduktes an das Metallzentrum. Hier koordiniert das Edukt an das Übergangsmetall um mit weiteren Eduktmolekülen weiter zu reagieren. Aus z. B. Dihalogen-Metallocenen $[Cp_2MCl_2]$ ($M = Ti, Zr, Hf$, usw.) erhält man in Gegenwart von Alkylaluminium-Verbindungen äußerst aktive homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren. Am effektivsten wird der Prozess durch Methylalumininoxan aktiviert.

Die Aluminium-Verbindung hat mehrere Funktionen:

- Sie alkyliert das Übergangsmetall.
- Sie wirkt als Lewis-Säure und erzeugt leere Koordinationsstellen durch Abspaltung eines Halogenid- oder Alkyl-Anions vom Übergangsmetall.
- Sie wirkt als Reinigungsmittel, indem sie Verunreinigungen des Monomers und des Reaktionsgemisches quencht.

Die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten sowohl mit Ziegler-Natta-Systemen als auch mit Organometallverbindungen, ergeben heute ein recht detailliertes Bild eines für die Ethylenpolymerisation geeigneten Nickelkatalysators [32].

- Der Organylteil **R** (Abbildung 2.5) stabilisiert den Komplex vor der Reaktion. Aus ihm wird, die für die Katalyse notwendige Nickel-Alkyl- oder -Hydrid-Bindung generiert.
- Der Organylteil stellt durch Dissoziationsreaktion eine für das Ethen freie Koordinationsstelle am Metall zur Verfügung und beeinflusst unter Umständen den Oligomerisierungsgrad.
- Der sogenannte Chelatteil steuert während der Katalyse die Aufbaureaktion und verhindert die Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies. Alle homogenen Katalysatoren lassen sich mit folgender allgemeinen Struktur zusammenfassen:



X, Y = N, P, O, S ZM = Zentralmetall R = Organylteil

Abbildung 2.5: Allgemeine Struktur der Nickelkatalysatoren.

Der Chelatteil des Komplexes kontrolliert die Selektivität der Reaktion, während der Organylteil zur Stabilisierung des Komplexes dient [33].

2.3 (Co)Katalysatoren in der Olefinpolymerisation

Als Polymerisations-Katalysatoren werden bis dato niedervalente heterogene Komplexe basierend auf frühen Übergangsmetallen, meist in Verbindung mit Amino-, Diimin-, Phospin-, Phospit-Liganden verwendet. Auch die Bandbreite der verwendeten Olefine ist sehr groß. Es können unpolare Olefine (Alkene, Halogenhaltige Alkene, primäre Amine, sekundäre Amine, Vinylether und Nitroalkane), polare Olefine (Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Vinylester) und Doppelbindungs-Nucleophile (Aldehyde, Ketone, Isocyanate, Kohlendioxid, Imine und Hydrazone) eingesetzt werden. Von den bisher in der Polymerisation eingesetzten Olefinen ergaben sich viele technischer Anwendung, als Thermoplaste (PE, PP, PS, PVC, PET, PA, POM) als Elastomere (BR, NR, SBR, CR), Duroplaste (Epoxydharze, UP) oder wichtige Copolymerisate (SBR, ABR, SAN, ABS).

Ethen ist das preiswerteste und reaktivste Olefin. Außerdem sind bei seiner Anwendung keine unterschiedlichen Taktizitäten möglich. Andere Olefine haben in der Polymerisation nur akademisches Interesse gefunden. Weitere Informationen finden sich in Übersichtsartikel [7].

2.3.1 Ziegler-Natta-Komplexe

2.3.1.1 Allgemeines zur Herstellung und Verwendung der Komplexe

Nach Untersuchungen von K. ZIEGLER und Mitarbeitern am *Max Plank Institut für Kohleforschung*, in Mülheim an der Ruhr (Mitte 1949) reagiert Triethylaluminium (TEA) mit Ethen bei einer Temperatur von 90 °C bis 120 °C und einem Druck von 10 MPa unter Insertion in die Al-C-Bindungen zu längerkettigen Aluminiumalkylen. Bei höheren Temperaturen (320 °C) erfolgt β-Wasserstoffeliminierung unter Bildung von α-Olefinen und Aluminiumhydrid. Dieses setzt sich bereits bei 20 °C bis 80 °C mit Ethen unter Insertion in die Al-H-Bindungen zu TEA um.

Diese *Aufbaureaktion*, bei der sich das Monomer zwischen ein Metallatom und die wachsende Polymerkette einschiebt, war Grundlage für eine katalytische Synthese von α-Olefinen der Kettenlänge C₁₀-C₁₈ aus Ethen. Heute stehen zur Synthese von α-Olefinen und Fettalkoholen moderne Verfahren wie der *Shell Higher Olefin Prozess* (SHOP) zur Verfügung.

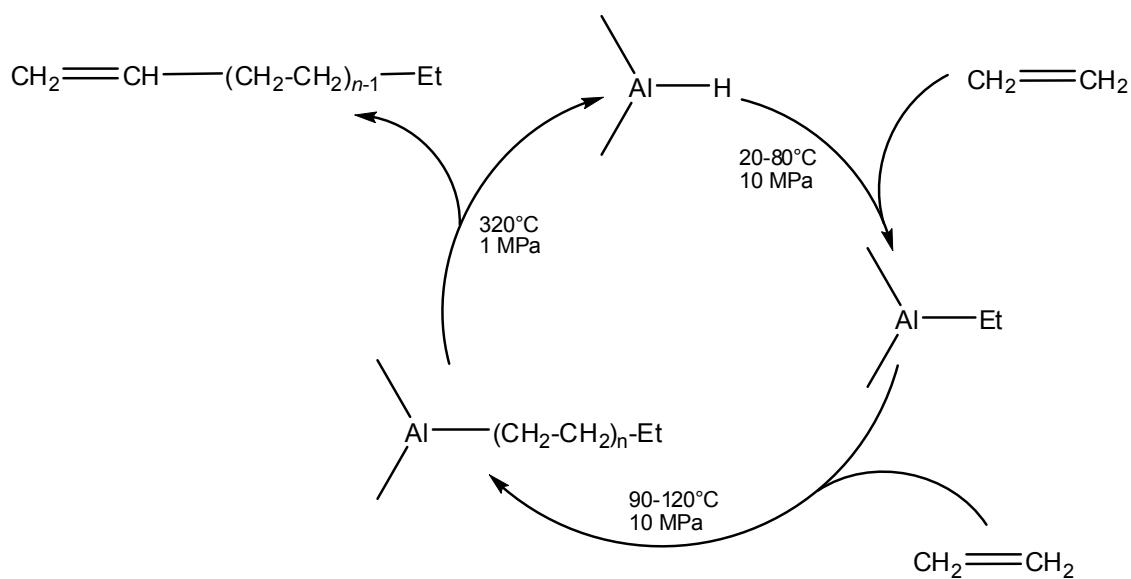


Abbildung 2.6: Aufbaureaktion.

Bei Untersuchungen zur Aufbaureaktion (1953) mit TEA hatten sich anstelle langkettiger Alkylaluminium-Verbindungen nur Butene gebildet. Als Ursache stellte sich heraus, dass Nickelverbindungen entstanden und zurückgeblieben waren. Die Dimerisierung von Ethen vollzieht sich an einem Nickel(0)-Komplex. Diese Aktivität von Nickel(0)-Komplexe bezüglich Olefine wird in der Literatur als *Nickeleffekt* bezeichnet.

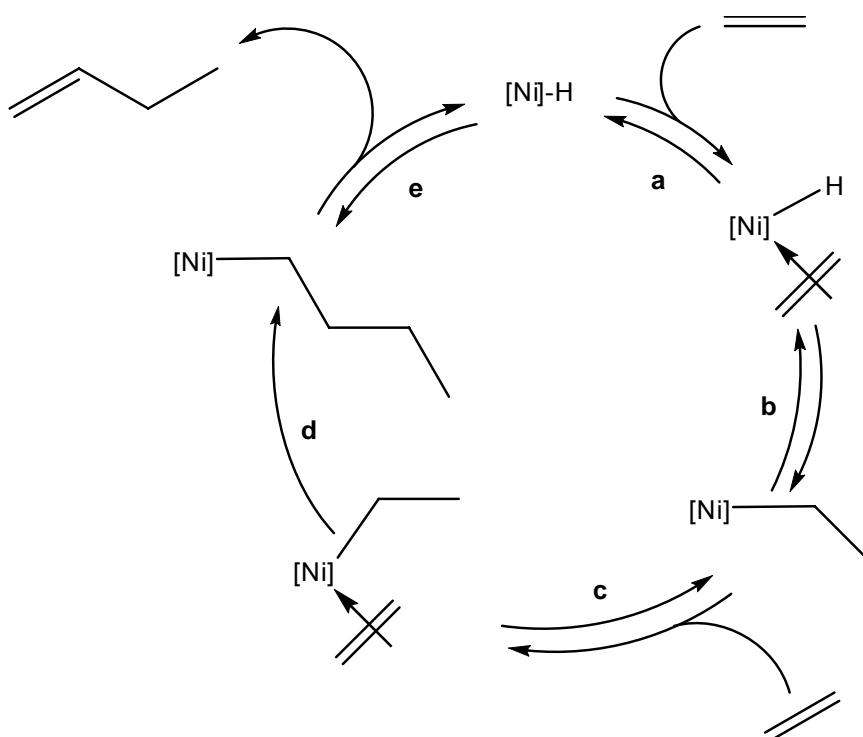


Abbildung 2.7: Nickel-Hydridmechanismus.

Die Dimerisierung von Ethen kann auch durch Nickel(II)-Verbindungen katalysiert werden, ohne dass eine Reduktion zu Nickel(0) erfolgt. Aluminiumalkyle werden dabei als Cokatalysatoren eingesetzt. Der Mechanismus ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Ausgehend von einer Nickelhydridspezies erfolgt Koordination des Ethens (**a**), Insertion in die Ni-H-Bindung (**b**) sowie erneute Olefinkoordination (**c**). Unter Insertion in die Ni-C-Bindung bildet sich ein Nickelbutylkomplex (**d**), der einer β -Hydrideliminierung unterliegt, wobei sich 1-Buten abspaltet (**e**). Somit entfällt eine β -H-Eliminierungsreaktion auf zwei Insertionsschritte.

Ende 1953 gelang es ZIEGLER in Gegenwart eines Komplexes, bestehenden aus einer Aluminiumalkylverbindung und einem Übergangsmetallhalogenid, Ethen bei Raumtemperatur und unter Normaldruck zu polymerisieren. Man erhält dabei hochkristallines, hochmolekulares Polyethylen.

Diese Entdeckung ZIEGLERS veranlasste NATTA ET AL. zu weiteren Nachforschungen. Kinetische Untersuchungen über die Aufbaureaktion mit Aluminiumalkylverbindungen waren bereits in NATTAS Laboratorium im Gange. Er interpretierte den Effekt von Übergangsmetallhalogeniden bei der Aufbaureaktion durch eine Aktivierung der Ethenmoleküle vor der Insertion, wodurch das Kettenwachstum erheblich beschleunigt wird. Er nahm an, dass dieses Prinzip auch bei der Polymerisation von Propylen gelten könnte und versuchte, mit den neuen „metallorganischen Mischkatalysatoren“ von ZIEGLER lineares Polypropylen zu synthetisieren. Er fand heraus, dass mit modifizierten Komplexen des Ziegler-Typs (Tabelle 2.2) hochkristalline Polymerisate aus Propen und einer großen Anzahl weiterer α -Olefine erhalten werden konnten [34]. Er stellte fest, dass die hohe Kristallinität der entstehenden Polymeren auf ihre stereoreguläre Struktur beruht. Die eingesetzten Katalysatoren werden heute als „Ziegler-Natta-Katalysatoren“ bezeichnet, wobei es sich im Allgemeinen um heterogene Katalysatorsysteme handelt, die aus einer Kombination aus Hydriden, Alkyl- oder Arylverbindungen von Metallen der 1. bis 4. Hauptgruppe und Metallverbindungen der 3. bis 8. Nebengruppe bestehen.

In Tabelle 2.2. sind einige der verwendeten Verbindungskombinationen dargestellt:

Tabelle 2.2: Ziegler-Natta-Komplexe.

Metallalkyl oder –aryl	Übergangsmetallverbindung
$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_4$; $TiBr_3$
$(C_2H_5)_2AlCl$	$TiCl_3$; VCl_3
$(C_2H_5)AlCl_2$	VCl_4 ; $(C_2H_5)_2TiCl_2$
$(i-C_4H_9)_3Al$	$(CH_3COCHCOCH_3)_3V$
$(C_2H_5)_2Be$	$Ti(OC_4H_9)_4$
$(C_2H_5)_2Mg$	$Ti(OH)_4$; $VOCl_3$
$(C_4H_9)Li$	$MoCl_5$; $CrCl_3$
$(C_2H_5)_2Zn$	$ZrCl_4$
$(C_2H_5)_4Pb$	$CuCl$
$[(C_6H_5)_2N]_3Al$	WCl_6
$(C_6H_5)MgBr$	$MnCl_2$
$(C_2H_5)_4AlLi$	NiO

Die Ziegler-Natta-Katalysatoren können homogen oder heterogen vorliegen. So wird die Terpolymerisation von Ethen/Propen/Dien-Elastomer immer homogen durchgeführt, während Propen nur an heterogenen Katalysatoren polymerisiert wird [35].

2.3.1.2 Mechanismus der Ziegler-Natta-katalysierten Polymerisation

Zwei Vorschläge zum Reaktionsmechanismus sind erwähnenswert. NATTA ET AL. postulierten den bimetallischen Mechanismus [36]. Hier geht das Kettenwachstum von einem aktiven Zentrum aus. Dieses entsteht durch Chemisorption eines elektropositiven Metallalkyls mit kleinem Ionenradius an der Oberfläche des Cokomplexes. Dies führt zur Bildung eines Brückenkomplexes, der ein Elektronendefizit aufweist (Abbildung 2.8).

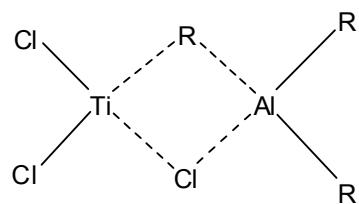


Abbildung 2.8: Brückenkomplex des bimetallischen Mechanismus.

Das Konzept des monometallischen Mechanismus [37], dem heute Vorrang gegeben wird, geht davon aus, dass die Katalyseeigenschaften auf den d-Orbitalen des Übergangselementes basieren (Abbildung 2.9) und das Kettenwachstum an der Metall-Alkyl-Bindung stattfindet.

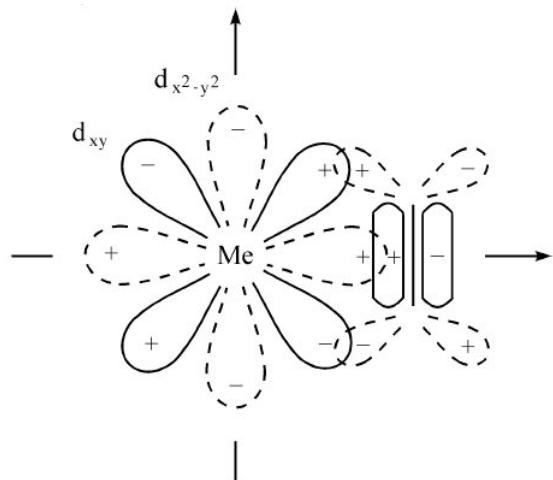


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Orbitale in der x-y-Ebene eines Übergangsmetall-Olefin-Komplexes.

Anwendungsbereich

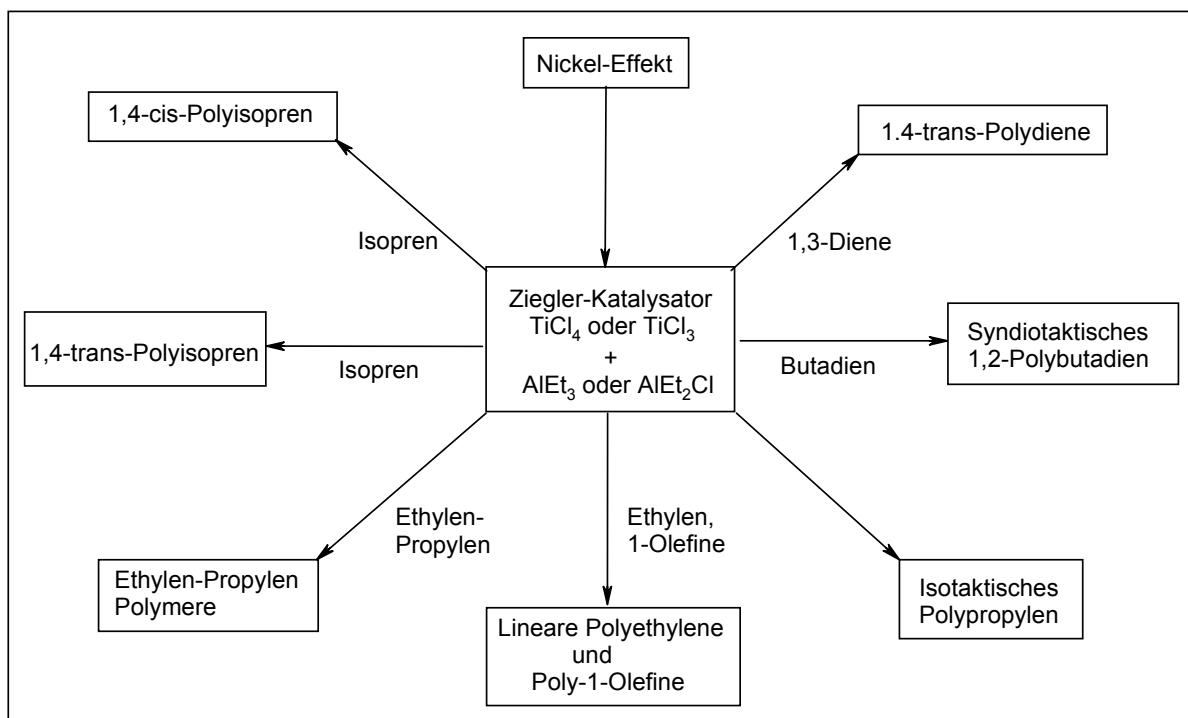


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Reaktionen die mit Ziegler-Natta-Katalysator(systemen) durchgeführt werden.

Die Ziegler-Natta-Katalysatoren können in einer Fülle von Reaktionen eingesetzt werden. In der obenstehenden Abbildung wird gezeigt in welcher Vielfalt an unterschiedlichen Alkenverknüpfungen diese Katalysatoren ihre Anwendung finden.

2.3.2 Methylaluminoxan als Cokatalysator

Seit Anfang der 80er Jahre hat der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) ein enorm wachsendes Interesse in der Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen mit Metallocenen der Titangruppe gefunden. Hohe Aktivitäten und spezielle Selektivitäten kennzeichnen die Verwendung von MAO als Cokatalysator, vor allem mit den Zirkonocenen. Zur Einführung in dieses weite Feld werden die Ergebnisse zur Struktur von Methylaluminoxan, seine Wirkung zusammen mit den Zirkonocenen in der Alkenpolymerisation und -oligomerisierung, und schließlich die ersten Berichte zur Alkenverknüpfung mit dem System Nickelverbindung/MAO zusammengefasst.

2.3.2.1 Zur Darstellung von Methylaluminoxan

Obwohl die Verbindungsklasse der Aluminoxane schon in den 60er Jahren intensiv als Lewis-Säurekatalysatoren in der Polymerisation von Epoxiden, Aldehyden und Olefinen und als Initiatoren für die Polymerisation von Oxiranen bekannt war, und trotz des in den letzten Jahren ständig steigenden Interesses an Methylaluminoxan-aktivierten homogenen Ziegler-Natta Katalysatoren, ist die exakte Struktur oligomerer Methylaluminoxane bis heute unbekannt.

In den 80er Jahren weckte vor allem Methylaluminoxan wieder das Interesse als Cokatalysator in der Polymerisation von Ethen und Propen mit Zirkonocenen und anderen Metallocenen der 4. Nebengruppe [3]. Die Darstellung der Aluminoxane erfolgt durch kontrollierte partielle Hydrolyse von Aluminiumalkylen und besitzt mindestens eine Sauerstoffbrücke zwischen zwei Aluminiumzentren. Die Durchführung geschieht in einem inerten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol. Um eine explosionsartige Umsetzung [38] zu Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxiden zu vermeiden, wird das Wasser in Form von Eis oder Kristallwasser, mit der AlMe_3 -Lösung umgesetzt. Bedingt durch den Herstellungsprozess enthalten MAO-Lösungen stets auch einen Anteil an Trimethylaluminium (TMA), der selbst im Hochvakuum nicht aus dem festen Methylaluminoxan herausgelöst werden kann [39].

Abbildung 2.11 zeigt die Darstellung von MAO.

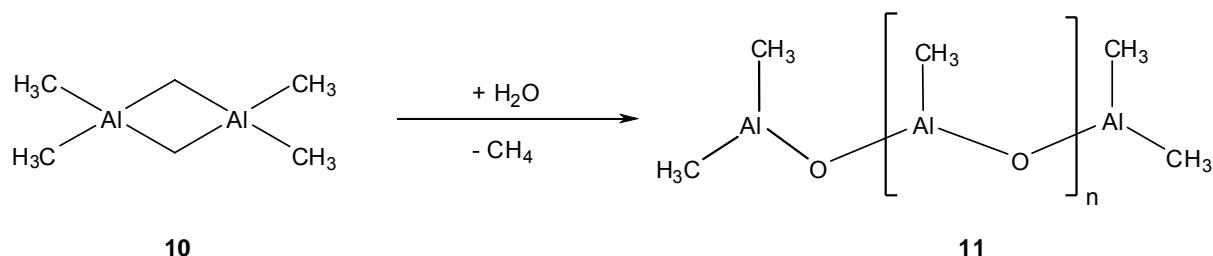


Abbildung 2.11: Herstellung von MAO (**11**) durch partielle Hydrolyse von dimeren TMA (**10**).

Bei der technischen Herstellung wird Wasser direkt in eine turbulent durchmischte Lösung des Aluminiumalkyls in Toluol eingepresst. Sowohl das Ausgangsmaterial TMA (**10**), als auch das gebildete MAO (**11**) ist an der Luft selbstentzündlich und reagiert äußerst heftig mit Feuchtigkeit. Daher ist bei der partiellen Hydrolyse von TMA die Art des Wassereintrags sehr kritisch.

2.3.2.2 Zur Struktur von Methylaluminoxan

Die bereits angesprochene, sehr hohe Reaktivität der Aluminoxane erschwert zusammen mit ihrer Polydispersität die Charakterisierung. Trotz der vielen Arbeiten über Aluminoxanverbindungen, sind bisher nur wenige Molekülstrukturen bekannt. Dies liegt darin begründet, dass nur Aluminoxane mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am Aluminium, genau definierte Strukturen ausbilden, während alle anderen Aluminoxanverbindungen sehr leicht Assoziations- und Disproportionierungs-Reaktionen eingehen.

Dies trifft in besonderem Maße für das Methylaluminoxan, welches als Cokatalysator für die Olefinpolymerisation mit Übergangsmetallverbindungen fast ausschließlich eingesetzt wird, zu. Aufgrund dieser Reaktionen ist es bis heute nicht geklärt, ob MAO vornehmlich als eindimensionales (linear), zweidimensionales (cyclisch, bicyclisch) oder dreidimensionales (Schicht, Käfig) Produkt gebildet wird [40].

Bei der Polymerisation liegt nach KAMINSKY zusätzlich eine Wechselwirkung der Polymerkette mit Aluminoxan vor und der Komplex wird in Abwesenheit eines koordinierten Olefins durch eine β-agostische Wechselwirkung stabilisiert.

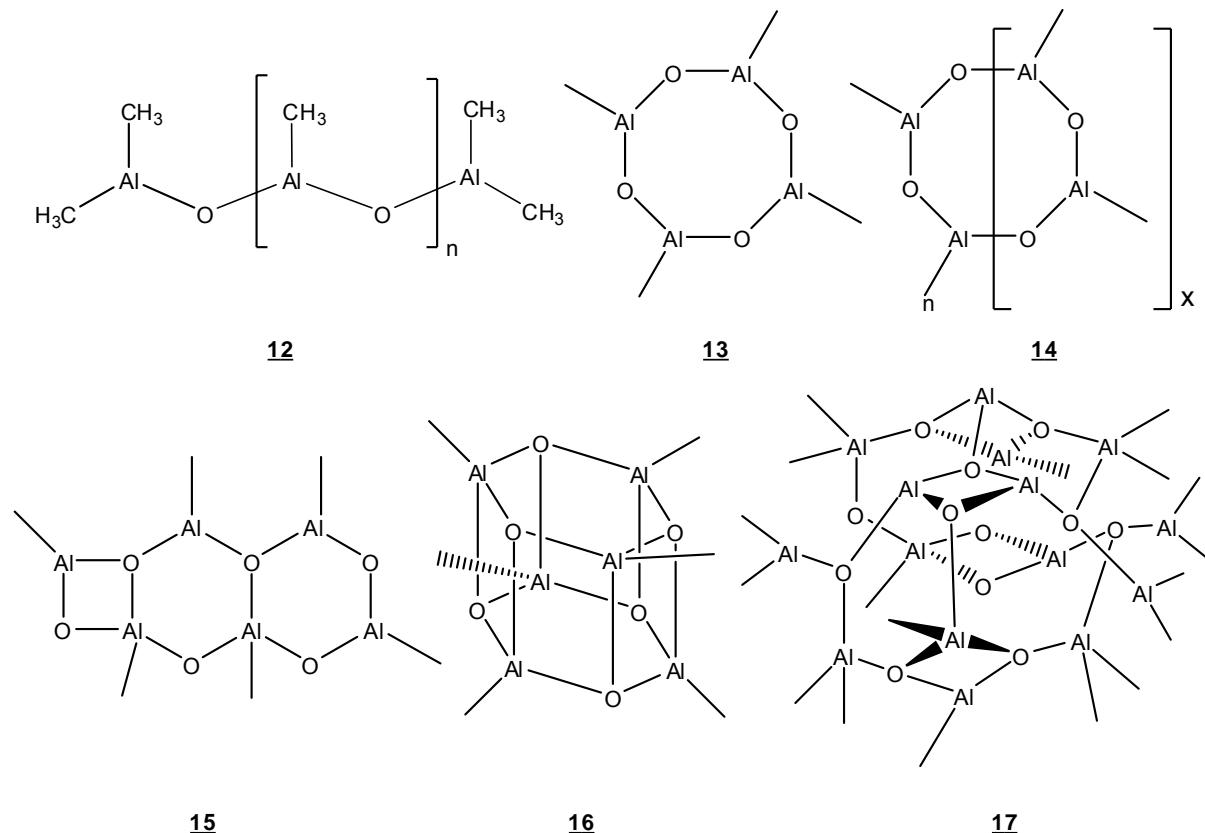


Abbildung 2.12: Vorgeschlagene Strukturen von MAO a) Kettenstruktur **12**, b) 8-Ringstruktur **13**, c) Mehrfach-8-Ring **14**. d) Mehrfachring **15**, e) Schichtstruktur mit 6-Ring Elementen **16**, f) Käfigstruktur **17**.

2.3.3 Keim-Chelatkomplexe

2.3.3.1 Geschichtliches

In der α -Olefinverknüpfung haben sich die Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Nickel bewährt. Homogene Nickelkatalysatoren spielen bei wichtigen technischen Prozessen eine zentrale Rolle [41, 42]. Die Oligomerisierung von Ethen zu linearen α -Olefinen mit neutralen Nickelkomplexen als Einkomponentenkatalysator ist gut untersucht und hat seine Anwendung im *Shell Higher Olefin Process* (SHOP) gefunden. Dieser Prozess war 1977 das erste technische, nach dem Prinzip der homogenen flüssig/flüssig Zweiphasenkatalyse durchgeführte Verfahren [43]. Bei diesem nickelkatalysierten Prozess wird Ethen in guter Selektivität zu längerkettigen, linearen α -Olefinen oligomerisiert (Abbildung 2.13).

Die Grundlagen dieses Verfahrens gehen zurück auf ZIEGLER, der den sogenannten „Nickel-Effekt“ am Max Planck Institut für Kohlenforschung in Mülheim entdeckte [44]. E. WILKE und Mitarbeiter lernten das Verfahren durch Zusatz von verschiedenen Liganden zu kontrollieren, während W. KEIM die heute verwendeten P^O-Chelatliganden entwickelte [45].

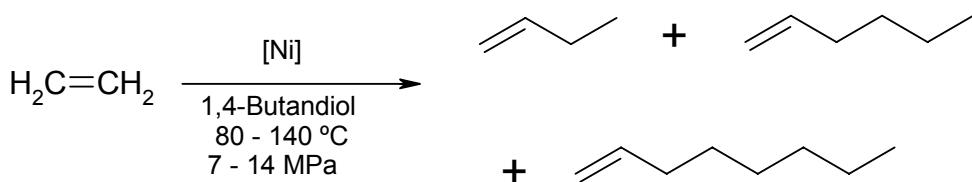


Abbildung 2.13: Oligomerisierung von Ethen.

Das Verfahren kann zweiphasig gefahren werden, da der Katalysator in einer polaren Phase gelöst ist, in der die entstehenden unpolaren längerkettigen Olefine nicht löslich sind. Als polare Katalysatormedien wurden bisher folgende Flüssigkeiten untersucht:

- Wasser, unter Verwendung von sulfonierten Liganden. [46]
- 1,4-Butandiol, Ethenglykol und Polyole.

(Butandiol ist das Lösungsmittel, das industriell verwendet wird).

- Perfluorierte Lösungsmittel [47].
- Ionische Flüssigkeiten [48].

Trotz einer guten Selektivität, die durch Wahl des Katalysators, der Temperatur und des Druckes eingestellt werden kann, erhält man bei diesem Prozess immer noch einen Anteil höherer und niedrigerer Olefine, die kommerziell nicht benötigt werden. Destillativ werden diese abgetrennt und zusammen über einen Isomerisierungsschritt (Na/K auf Al₂O₃ oder MgO als Katalysatormedium) in innenständige Olefine umgewandelt, die dann einer Metathesereaktion unterworfen werden. Dabei entstehen hauptsächlich endständige Olefine mit Kettenlängen von C₁₁ bis C₁₄. Durch erneute Destillation und Rückführung in den Isomerisierungs-Metathese-Kreislauf, gelingt die Synthese von Alkenen mit jeder gewünschten Anzahl von C-Atomen.

Abschließend ist zum SHOP-Prozess zu sagen, dass mit dem hier besprochenen Verfahren jährlich fast 1 Mio. Tonnen an α -Olefinen produziert werden. Das entspricht ungefähr der

Hälften der durch Oligomerisierung gewonnenen Gesamtproduktion an Olefinen weltweit. Anwendungen finden die SHOP-Olefine ($C_{10}-C_{18}$) zu ca. 50% im Detergentienbereich, 30% werden zu Weichmachern und 20% zu Schmierölen verarbeitet.

Für viele potentielle Anwendungen wäre die Synthese von weitgehend linearem Polyethylen mit definiertem Kristallisationsgrad von Interesse. Die neutralen Nickel(II)-Komplexe 1 und 2 mit bekannten Phosphor-Sauerstoff-Liganden erwiesen sich schon als geeignete Katalysatorvorläufer [49, 50, 51].

2.3.3.2 Zur Struktur der Keim-Katalysatoren

Der Allgemeine Aufbau der Keim-Komplexe ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Grundstruktur der Komplexe enthält einen anionischen $P^{\wedge}O$ -Chelatliganden, der die katalytische Aktivität und die Chemoselektivität zu Ethen steuert, einen Organylteil R, der zur Bildung des zentralen aktiven Nickelhydrids benötigt wird, und einen weiteren Liganden L zur Stabilisierung des Katalysatorprecursors.

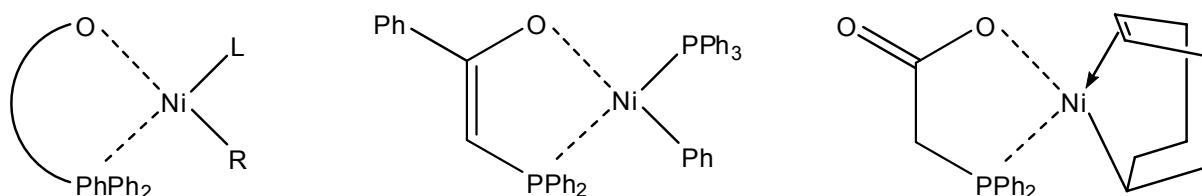


Abbildung 2.14: Von KEIM ET AL. entwickelte Chelatligandkomplexe.

Neben der allgemeinen Komplexstruktur sind hier zwei prominente Beispiele angeführt: der erstmals von F. H. KOWALDT [52] isolierte Nickelylidkomplex und der von M. PEUKERT [53] charakterisierte Nickelkomplex mit Diphenylphosphinoessigsäure als Ligand. Im Letzteren dient der Organylrest Cyclooctenyl gleichzeitig zur Stabilisierung des Komplexes. Eine weitere Klasse sind die $P^{\wedge}O$ Methallylnickelkomplexe, die von R. P. SCHULZ und W. KEIM [54] beschrieben worden sind.

2.3.3.3 Mechanistische Aspekte – Der Hydridmechanismus

In der Diskussion um den Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Alkenoligomerisierung, dominieren neben dem Metallacyclopentan/Mechanismus [55, 56, 57] vor allem Mechanismen, deren zentrale katalytisch aktive Spezies ein Metallhydrid ist. Auf diese Sichtweise, speziell auf Nickel bezogen, soll näher eingegangen werden, wobei zwischen Systemen, die lineare α -Olefine und die verzweigte Oligomere erzeugen, unterschieden wird.

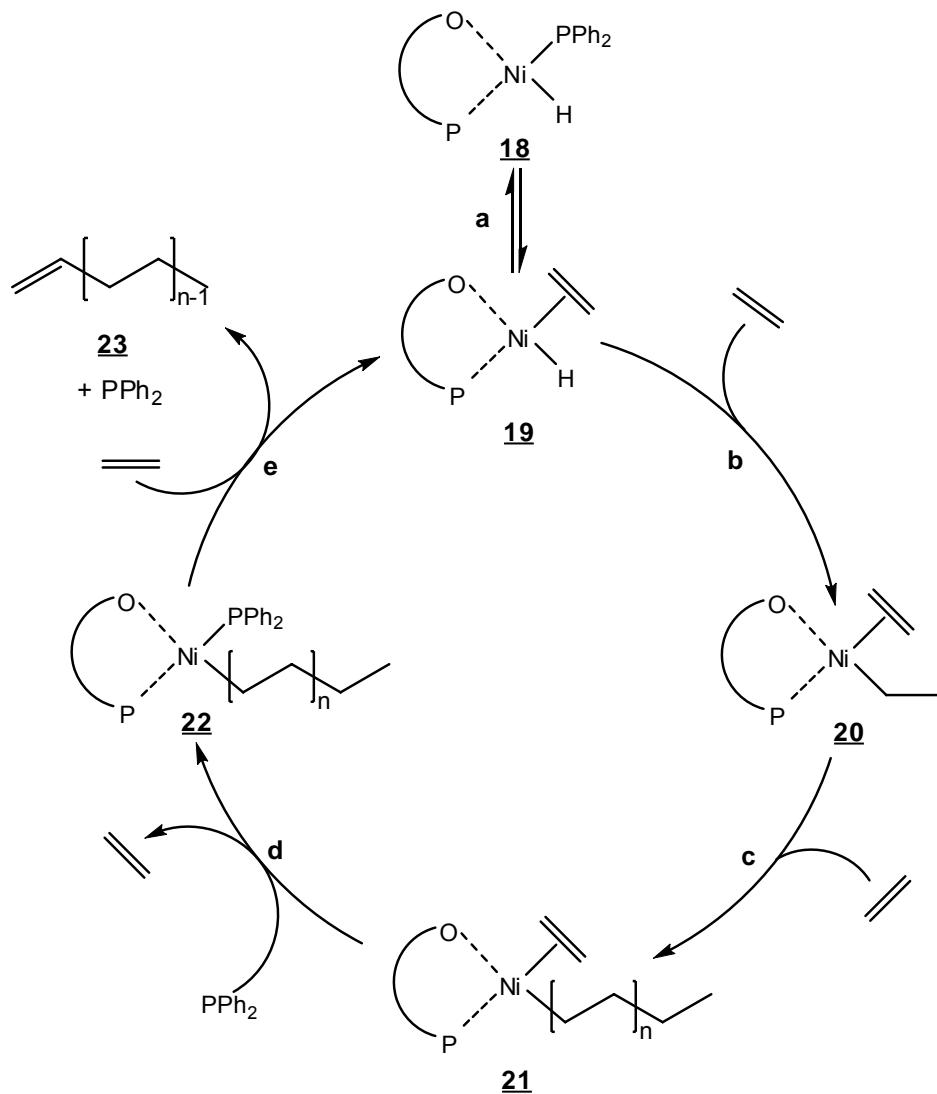


Abbildung 2.15: Postulierter Nickel-Hydrid-Mechanismus der Ethenpolymerisation.

Die meisten mechanistischen Arbeiten zur Alkenoligomerisierung sehen in einem Metallhydrid die zentrale, aktive Spezies des Katalysezyklus. Bei der Oligomerisierung von Ethen zu linearen α -Olefinen mit Einkomponenten-Nickelkatalysatoren, die auch *in situ* erzeugt werden können [58], haben sich als besonders geeignet die $P^{\wedge}O$ -Chelatliganden

erwiesen. Obwohl es nur indirekte Beweise für das Auftreten einer Metall-Hydrid-Spezies während des Katalysezyklus in der Ethylenpolymerisation mit Nickel- oder Palladiumkatalysatoren gibt, wird der postulierte Metall-Hydrid-Mechanismus heute allgemein anerkannt [59, 60, 61, 42, 41, 62]. In Abbildung 2.15 ist dieser vereinfacht am Beispiel eines P^O-Nickelkatalysators dargestellt, wie er im SHOP Prozess Anwendung findet.

Die eigentlich aktive Nickel-Hydrid-Spezies wird ausgehend von einem Precursor-Komplex **18** oder einem Ziegler-Natta-System zunächst *in situ* erzeugt. Durch Koordination von Ethen (**a**) bildet sich ein Metall- π -Komplex **19**, an dem eine β -migratorische Insertion stattfindet. Anschließender Koordination eines weiteren Ethenmoleküls (**b**) ergibt die Nickel-Ethen-Spezies **20**. Erneute Anlagerung von Ethen mit nachfolgender Insertion in die Nickel-Alkyl-Bindung führt zur gewünschten C-C-Verknüpfung (**c**). Sich wiederholende Schritte der Ethenanlagerung und Insertion, bilden die Grundlage des Kettenaufbaus, wo hingegen eine β -H-Eliminierung zur Freisetzung eines α -Olefins **23** unter Rückbildung der Nickel-Hydrid-Spezies **19** führt (**e**). Das Verhältnis von Kettenaufbau zu Kettenabbruchreaktion bestimmt die Kettenlängenverteilung ist vom Katalysatorsystem und den Reaktionsbedingungen abhängig.

Für die β -H-Eliminierung wird ein in Abbildung 2.16 gezeigter, energetisch ungünstiger trigonal bipyramidaler Übergangszustand angenommen.

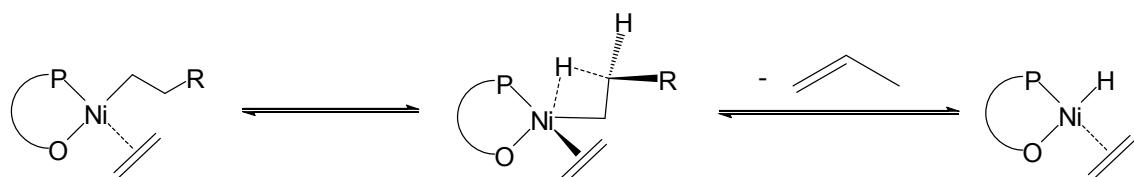


Abbildung 2.16: Postulierter Übergangszustand für die β -H-Eliminierung.

Indirekte Beweise für den Hydrid-Mechanismus bilden unter anderem *in situ* NMR spektroskopische Untersuchungen sowie die Isolierung von P^O-Nickel-Hydriden durch Zugabe stabilisierender Phosphine aus der Reaktionslösung [63].

2.3.4 Kaminsky-Metallocene

2.3.4.1 Geschichtliches

Der Nachteil der „Keimkatalysatoren“ ist, dass die eingesetzten Olefine nur *oligomerisieren* und deswegen weniger geeignet sind für den Einsatz in der *Polymerisation*. Da Ziegler-Natta-Katalysatoren heterogen sind, sind sowohl die Kinetik als auch der Reaktionsmechanismus kaum reproduzierbar. Die Auswahl des Katalysators erfolgt empirisch anhand der Ergebnisse von verschiedenen Versuchsreihen [64]. Daher werden seit ca. 25 Jahren neben den heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren homogene Metallocenkatalysatoren auf Basis der frühen Übergangsmetalle entwickelt. Kaminsky entdeckte 1980 die hohe Aktivität von Katalysatorsystemen auf Basis der frühen Übergangsmetalle, welche mit Methylaluminoxan aktiviert werden. Durch Metallocenkatalysatoren hergestellte Polymere, weisen grundsätzlich eine geringere Polydispersität und damit bessere mechanische Eigenschaften auf als Polymere, die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren bzw. durch radikalische Polymerisation, hergestellt werden.

Der große Vorteil der Metallocenkatalysatoren gegenüber dem „klassischen“ Ziegler-Natta-System liegt darin, dass man durch gezielte Modifikation des Katalysators die Eigenschaften des Polymers sehr gut steuern kann (maßgeschneiderte Polymere). Die Entdeckung des homogenen Metallocen/MAO durch W. KAMINSKY und H. SINN [65, 66] regte zu vielen, neuen Untersuchungen der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisationen von Alkenen an.

2.3.4.2 Zur Struktur der Kaminsky-Katalysatoren

W. KAMINSKY und H. H. BRINTZINGER veröffentlichten 1985 Arbeiten mit MAO und enantiomerenreinem Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (Abbildung 2.17), dass einen optisch aktiven Ziegler-Natta-Katalysator darstellt. Bei der Polymerisation von Propen und auch 1-Buten wurde hoch isotaktisches Polymer erhalten. Die Aktivität war mit $7700 \text{ kg (PP)/(mol[Zr] · h)}$ sehr hoch [67]. Später setzte KAMINSKY auch sperrige Cycloalkane zur Polymerisation ein. Eine Ringöffnungsreaktion wurde nicht beobachtet [68].

Mit dem gleichen Katalysatorsystem gelangte KAMINSKY zu optisch aktiven Oligomeren von Propen und 1-Buten. Die optisch inaktive 1-Butendimerfraktion bestand aus 2-Ethyl-1-hexen.

Mit Blick in die Zukunft sagte er den Oligomeren, mit chiralen Zentren, eine Anwendung in Pheromonsynthesen voraus [69].

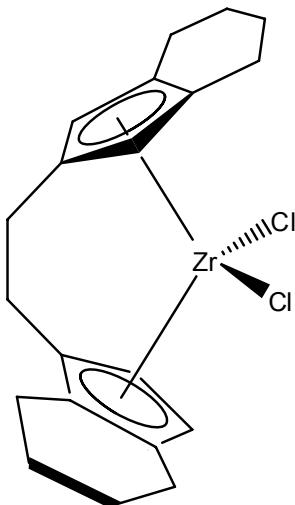


Abbildung 2.17: Von KAMINSKY entwickelte *ansa*-Metallocenkomplexe, mit Tetrahydroindenyl-liganden.

So faszinierend die Ergebnisse sind, so gibt es auch Probleme bei der Verwendung des Cokatalysators MAO. Zum einen ist die Zusammensetzung der Methylalumininoxanlösung schlecht reproduzierbar, zum andern ändern sich deren Eigenschaften mit der Zeit. Vor allem bei konzentrierten Lösungen kann sich ein Gel bilden, welches zwar die gleiche Zusammensetzung wie die Lösung besitzt, aber bei technischen Anwendungen Probleme aufwerfen kann [70]. Zum anderen ist der Preis relativ zu anderen Aluminiumalkylen hoch und es muss in einem hohen Überschuss Al:Zr ~ 1000 bis 10.000 eingesetzt werden [3].

2.3.5 Brookharts kationische Katalysatoren

2.3.5.1 Geschichtliches

Metallocenkatalysatoren der frühen Übergangsmetalle versagen aufgrund ihrer hohen Oxophilie in Gegenwart von Monomeren mit polaren funktionellen Gruppen. Die meisten konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren, welche aus einem Übergangsmetall der 4. Nebengruppe und Aluminiumalkylen bestehen, sind sehr starke Lewis-Säuren und bilden mit Lewis-Basen entsprechend stabile Komplexe. Mit der Zugabe von polaren Comonomeren wie z. B. Acrylaten werden die katalytisch aktiven Zentren dieser Systeme durch die starken Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen „vergiftet“, da die polaren Monomere erfolgreich mit

den Olefinen, welche schwächere Lewis-Basizität besitzen um die freie Koordinationsstelle am Katalysatorzentrum konkurrieren. Die industriell bedeutsame Polarmodifizierung von Polyolefinen stellt somit weiterhin eine Herausforderung an die Synthese neuer Katalysatoren dar. Es wurde daher versucht dieses Problem und die Entdeckungen im Bereich der Kaminsky-Zirkonocene und MAO, durch Verwendung anderer später Übergangsmetalle, sowie spezieller Nickel- oder Palladium-Katalysatoren, zu umgehen.

Die hohe Oxophilie früher Übergangsmetalle (Titan, Zirkonium oder Chrom) sorgt dafür, dass Katalysatoren, basierend auf diesen Metallen, durch die meisten polaren Comonomere schnell vergiftet werden. Alternative Wege mit polaren Copolymeren, die die Metathese von cyclischen Olefinen und Funktionalisierung des gebildeten ungesättigten Polymeren hinein ziehen bzw. die Metathese von polaren Cycloolefinen, gefolgt durch eine Hydrogenierung der ungesättigten Bindung, wurden veröffentlicht [71, 72].

Im Gegensatz zu der Fülle an Information, die die Olefinpolymerisation basierend auf den frühen Übergangsmetallen beschreibt, gab es bis vor einigen Jahren nur wenige Publikationen, die den Gebrauch von späten Übergangsmetallen in der Polymerisation von Ethen und α -Olefinen beschrieben. Dies wird begründet durch die Tatsache, dass die späten Übergangsmetalle normalerweise eine geringer Aktivität für die Olefininsertion besitzt als die der frühen Übergangsmetallkatalysatoren und die β -Hydrideliminierung typischerweise mit dem Kettenwachstum konkurriert, was in der Dimerisierung von Oligomeren resultiert. Dies ist übrigens die Basis des SHOP-Prozesses. Die letzten Jahre brachten in dieser Hinsicht Neuerungen, die im Folgenden beschrieben werden.

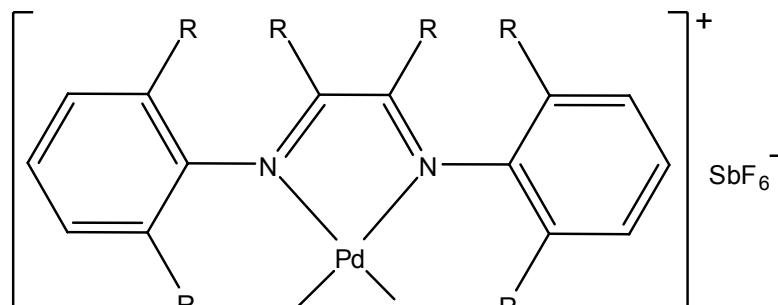
2.3.5.2 Zur Struktur Brookhart-Katalysatoren

Die Brookhart Komplexe basieren zum größten Teil auf chelatisierenden stickstoffhaltige Liganden. Es lassen sich auf Nickel-Yliden basierende Systeme für die Darstellung von hochmolekularem Ethenhomo- und copolymer maßschneidern [73]. Diese Katalysatorsysteme tolerieren polare Monomere wie z. B. Kohlenmonoxid, Acrylate oder Undecencarboxylate [74]. Große wirtschaftliche Bedeutung wird der Einführung von Nickel bzw. Palladium-Katalysatoren durch BROOKHART beigemessen.

Die Ethenpolymersation mit späten Übergangsmetallen hat einen richtigen Aufschwung bekommen, als M. BROOKHART ET AL. von einer ganz neuen Verbindungsklasse von kationischen Pd(II)- und Ni(II)- α -Diimin-Komplexen (sowie die Verwendung des patentgeschützten Versipol-Verfahrens von DuPont) für die Polymerisation von Ethen, α -Olefinen und cyclischen Olefinen, sowie die Copolymerisation von nichtpolaren Olefinen mit einer Bandbreite an funktionalisierten Olefinen, berichtete [23, 75].

Die α -Diimin-Katalysatoren haben 3 wichtige Kennzeichen:

- Starke elektrophilie, wegen der kationischen Nickel und Palladium Metallzentren.
- Sterisch anspruchsvollen α -Diimin-Liganden.
- Nicht koordinierende Gegenanionen, oder Olefinen, die nichtkoordinierende Gegenanionen bilden.



R = Alkyl, Aryl, L = NCMe

Abbildung 2.18: Allgemeiner Aufbau eines Brookhart Komplexes.

Die Elektrophilie der späten Metalle in diesen Komplexen ist verantwortlich für eine hohe Olefininsertionsrate. Die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden hat den Vorteil, dass diese Liganden die Olefininsertionsreaktion über den Kettentransfer bevorzugen. Die Verwendung der nicht-koordinierenden Gegenionen sorgt für eine einfache Koordinationsstelle für die eingesetzten Olefine.

Die einfachsten Katalysatorprecursor sind die Metalldihalogene, wie (DME)NiBr₂, (COD)PdCl₂, (DAB)NiCl₂, (DAB)PdCl₂. Der einfachste Syntheseweg zu diesen Komplexen ist die Addition von geeigneten Liganden zu dem Startmaterial. In Abbildung 2.19 ist die

Abspaltung von Dimethoxyethan (DME) vom Precursor Dimethoxyethan-Nickeldibromid dargestellt.

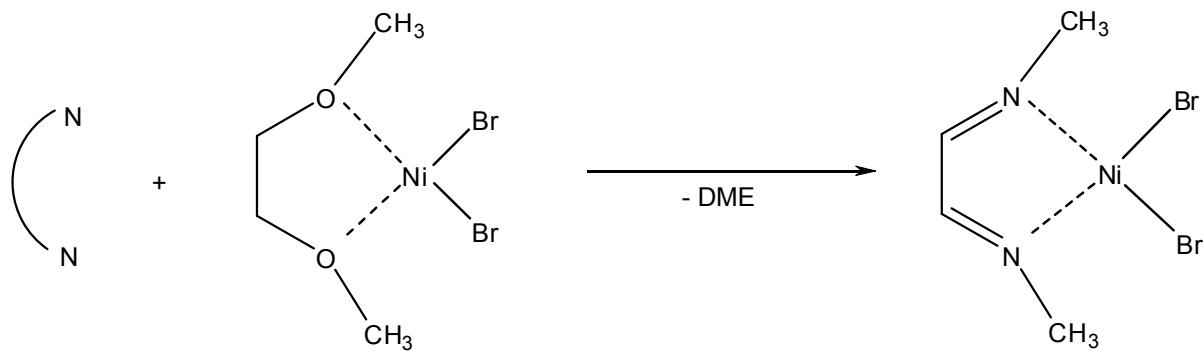


Abbildung 2.19: Addition vom Diimin-Ligand am Nickelprecursor (DME) NiBr_2 .

Diese Reaktion zeigt die einfache Entkupplung von labilen Liganden vom Precursorkomplex (DME) NiBr_2 .

2.3.5.3 Mechanismus Brookhart-Katalysierte Reaktionen

Es wird angenommen, dass Reaktionen von Halogenkomplexen mit Methylaluminoxanen in Gegenwart von Ethen oder anderen Olefinen, eine kationisch katalytisch aktive Spezies bilden (Abbildung 2.20).

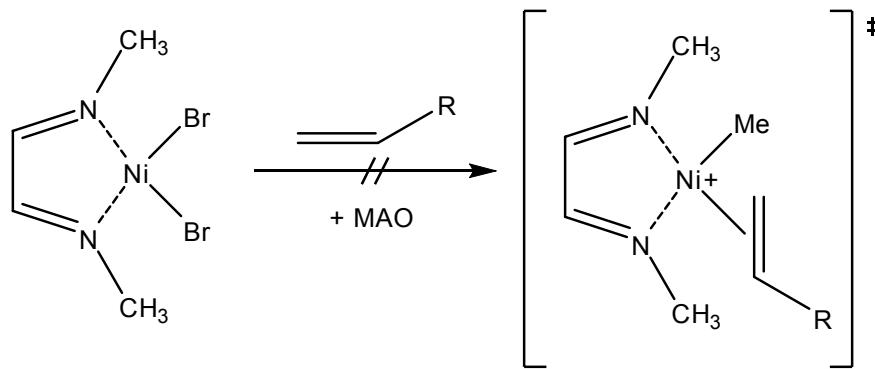


Abbildung 2.20: Herstellung des Methylintermediates.

Obwohl der kationische Nickel-Methylkomplex als wichtigstes Intermediat in der Polymerisation betrachtet wird, ist vergeblich versucht das Methylolefinkomplexe herzustellen. Statt des Methylkomplexes wird die Olefininsertion beobachtet. Diese *in situ* Herstellung der aktiven Spezies mit MAO, ist eine nützliche Methode für die präparative Polymerisation mit Nickelverbindungen.

In einer typischen Polymerisation im Labormaßstab, mit einem Nickel- α -Diimin-Katalysator wird der Nickeldibromid-Komplex (10 μmol) in Toluol gelöst und gerührt. Diese Suspension wird mit Ethen gesättigt und anschließend mit dem Cokatalysator MAO (100 - 1000 eq.) versetzt [76]. Aktivitäten von mehreren hundert Kilogramm PE/mol Nickel sind berichtet worden. Molekulargewichte können von Oligomeren bis hin zu langkettigen Polymeren ($M_w \approx 30.000$ bis $> 1.000.000$ g/mol) variiert werden, z. B. durch Variation der Katalysatorstruktur und der Polymerisationsbedingungen. Bei gleichen Parametern kann die Variation der Polyethylenmikrostruktur beobachtet werden von überwiegend linear bis hochverzweigt, welches wiederum in einem hoch kristallinen bis total amorphen Polymer resultiert. Mit Nickel α -Diimine Katalysatoren gebildete Polymere, bilden im Allgemeinen weniger verzweigte Polymere als deren Palladium analoge [77].

Diese unterschiedliche Topologie kann den sogenannten „Chain walking“ Mechanismus zugeschrieben werden. Die intensiven experimentellen und theoretischen Forschungen an diesen N^N-Komplexen haben das Verständnis zum Mechanismus entscheidend verfeinert [78, 79, 80].

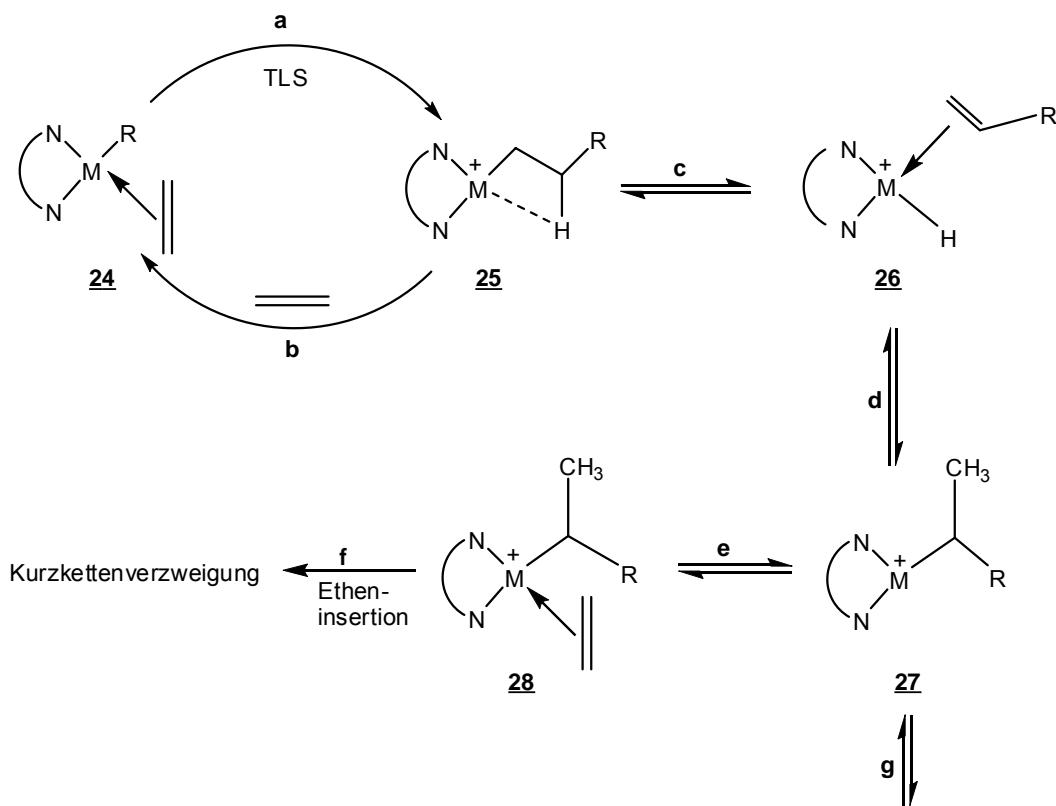


Abbildung 2.21: Katalysezyklus der Ethenpolymerisation mit Ni-Bisimino-Komplexe und Formation von verzweigten Polymeren. TLS = Turnover-limiting Stepp.

Einer der wichtigsten Erkenntnisse ist, dass bei diesen N^N-Komplexen nicht Metall-Hydrid Zwischenstufen innerhalb des Katalysezyklus auftreten (wie bei den Keimkomplexen), sondern energetisch günstigere Metall-Alkyl-Spezies mit Wechselwirkung vom Metallzentrum zum β-agostischen Wasserstoff der Alkylkette (Abbildung 2.21). Aus letzteren bildet sich durch Ethenanlagerung der *Catalyst resting state 24*, eine vierfach koordinierte Spezies mit π-koordiniertem Olefin und σ-Alkyl-Metall-Bindung. Durch migratorische Insertion des Alkylrestes erfolgt im reaktionsbestimmenden Schritt die gewünschte C-C-Verknüpfung (**a**) unter Rückbildung einer β-agostische Zwischenstufe **25**.

Die 14 Elektronen kationische Alkyl Spezies **26**, die nach der migratorischen Insertion gebildet worden ist (**a**), zeigt β-agostische Wechselwirkungen. Das Olefin kann über eine β-Hydrid-Eliminierung abgespalten werden (**b** und **c**) und anschließend über eine π-Bindung am Metall koordinieren. Das Olefin kann anschließend über seinem β-C-Atom an **26** koordinieren (**d**), unter Ausbildung von **27**. Einseitig kann jetzt eine erneute Ethenkoordination **e** mit anschließender Insertion (**f**) stattfinden. Dies hat sorgt für ein stetig weiter wachsen der Polymerkette (Kurzkettenverzweigung). Wenn anderseits das β-agostische Metallalkyl **27** weitere β-Hydrid Eliminierungen untergeht und Re-additionen wird dies resultieren in einer Metallmigration bzw. ein laufen des Metalls an der Polymerkette (*engl.*: „walking“).

Konsekutivreaktionen, bei denen Hydrid-Zwischenstufen oder –Übergangszustände wahrscheinlich sind, sind die Isomerisierung, die zu verzweigten Produkten führt sowie die Kettenübertragungsreaktion. Für letztere wird aus energetischen Gründen ein assoziativer Mechanismus vorgeschlagen. Dieser deckt sich mit den experimentellen Befunden, dass mit steigendem sterischem Anspruch des Liganden höhere Molmassen erzeugt werden können. Die Isomerisierung erfolgt ausgehend von einer β-agostischen Zwischenstufe (2) begleitet von einer β-H-Eliminierung und Drehung der nun olefinischen Kette am Metall (3).

2.4 Homogene Ethenpolymerisation unter Einsatz von Nickelkatalysatoren mit Aminosäureliganden

Wie oben beschrieben versagen die frühen Übergangsmetalle aufgrund ihrer hohen Oxophilie in Gegenwart von polaren Monomeren. Die meisten konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren basieren auf frühen Übergangsmetallen. Die hohe Oxophilie früher

2 Allgemeiner Teil

Übergangsmetalle sorgt dafür, dass Katalysatoren, basierend auf diesen Metallen, durch die polaren Comonomere schnell vergiftet werden. Die geringen Oxophilie der späten Übergangsmetalle gewährleistet eine höhere Stabilität gegenüber polaren Medien. In der vorliegenden Arbeit soll das Problem der Katalysatorvergiftung und des Stabilitätsverlustes in Gegenwart von polaren Verbindungen durch Verwendung des späten Übergangsmetalls Nickel umgangen werden.

Die nickelkatalysierte Polymerisation von Ethen ist in der Literatur mit den oben beschriebenen Katalysatoren (Kaminsky, Brookhart) bereits intensiv untersucht worden. Als Weiterentwicklung dieser Erkenntnisse basiert diese Arbeit auf der Herstellung von neutralen und ionischen Nickelmetallkomplexen unter Verwendung von Aminosäuren als Ligand und deren Einsatz in der Mitteldruckpolymerisation von α -Olefine im Allgemeinen und die Polymerisation von Ethen (1) zu Polyethylen (2) hoher Dichte (HDPE) in Flüssig/Gas-Mehrphasensystemen (Toluol/Ethen) im Besonderen.

Die homogene Durchführung der Olefinpolymerisation mit Nickel als Zentralmetall sowie der Verwendung von Aminosäuren als Ligand lässt einige Vorteile erwarten. Die Vorteile der Verwendung von späten Übergangsmetallen ist schon beschrieben worden. Ein weiterer Vorteil ist der Verwendung von Aminosäuren als Ligand. Auf diese Weise wird ein preiswerter, nicht toxischer, chiraler, einfach herstellender Ligand eingesetzt. Dies steht im Gegensatz zu den durch Brookhart eingesetzten Liganden, welche sehr aufwendig zu synthetisieren sind. Der chirale Aufbau des Liganden soll außerdem die Taktizität funktioneller Olefine steuern. Durch die homogene Reaktionsführung lassen sich die Vorteile der homogenen Katalyse ausnutzen. Es soll durch die homogene Reaktionsführung die Ausbeute an Polymer gesteigert werden. Da innerhalb der Reaktionslösung der Katalysator molekular verteilt vorliegt, besitzt er eine größere aktive Oberfläche (im Vergleich zur heterogenen Reaktion) die zur Ethenpolymerisation eingesetzt werden kann.

Die Reaktionsdrücke, Al:Ni-Verhältnisse und Temperaturen werden variiert, zur Untersuchung ob bei den unterschiedlichen Reaktionsparametereinstellungen, sich unterschiedliche Polymere bezüglich ihre Verzweigung und Kristallinität bilden.

2.5 Materialverbesserung durch Anwendung von Füllstoffen

Zur Materialverbesserung von Polymeren werden Additive zum hergestellten Kunststoff zugegeben. Zur Vernetzung der Polymerketten (Vulkanisation) kann man Schwefel oder Peroxide zusetzen. Auch andere Additive wie Alterungsschutzmittel, Pigmente und Weichmacher werden häufig zur Materialoptimierung zugefügt. Die wichtigsten Additive bilden jedoch die Füllstoffe.

Füllstoffe tragen nicht nur zur Verbilligung von Kautschukmischungen bei, sie können außerdem das Anwendungsspektrum herkömmlicher Polymere deutlich erweitern [81]. Meist wirken sie verstärkend auf den Kautschuk. Unter anderem werden Eigenschaften wie Festigkeit, Spannungswert und Einreißwiderstand erhöht, während andere Eigenschaften wie die Bruchdehnung erniedrigt werden. Die verstärkenden Füllstoffe werden auch als aktive Füllstoffe bezeichnet. Die Aktivität des Füllstoffes ist abhängig von der Teilchengröße, der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen, sowie deren chemischer Zusammensetzung. Einerseits kann aufgrund der Oberflächengestalt der Füllstoffteilchen eine „Verankerung“ mit dem Polymeren eintreten. Anderseits sind, bei Ruß beispielsweise, auch echte chemische Bindungen, durch Anlagerung von Polymerradikalen an chinoide Gruppierungen der Rußoberfläche, möglich.

Die optimale Wirkung der Füllstoffe wird ermittelt, indem die Eigenschaftsänderungen der Gummiartikel mit dem Grad der Füllung untersucht werden. Inaktive Füllstoffe zeigen eine stetige Eigenschaftsänderung mit zunehmendem Füllstoffgrad. Bei aktiven Füllstoffen ist ein Maximum oder Minimum ausgebildet. Einfluss auf die Füllstoffaktivität hat auch die Mischungstemperatur bei der Mischungsherstellung, sowie die Mischungsviskosität. Je stärker die Viskosität mit der Füllung ansteigt umso aktiver ist der Füllstoff.

2.5.1 Füllstoffarten

Eine grobe Einteilung erfolgt in Ruße, organische Füllstoffe (Styrolharze, Phenoplaste), und helle anorganische Füllstoffe wie kolloidale Kieselsäuren, Ca- und Al-Silikate, Tonerden, Kaoline, Kreide, Talkum, Metalloxide und Metallcarbonate. Grundsätzlich gehören die Ruße, die kolloidalen Kieselsäuren und die meisten fein verteilten Silikate zu den mittel- bis hochaktiven Füllstoffen, wohingegen Kreide zu den inaktiven Füllstoffen zählt.

Ruße

Die Ruße sind nach dem ASTM-Schema vor allem nach ihrem Iod-Absorptionsverhalten (Index für Größe und Aktivität der Oberfläche) und nach ihrer Struktur eingeteilt. Hochstrukturruße werden in der Mischung gut verteilt und bewirken eine erhöhte Mischungsviskosität, sowie einen hohen Spannungswert, erhöhte Härte und verbesserte Verschleißbeständigkeit des Vulkanisates

Organische Füllstoffe

Styrolharze, Phenoplaste (nicht auskondensierte Phenoplaste vom Novolak-Typ) und PVC werden verschiedenen Kautschuken zugesetzt um z. B. die Härte oder Zugfestigkeit zu erhöhen (bei SBR mit 50 - 90% Styrolharzanteil). PVC wird Nitrilkautschuk zugegeben.

Anorganische Füllstoffe

Die hochaktiven Verstärkerfüllstoffe sind kolloidale Kieselsäuren, die durch Fällung aus Alkal Silikat-Lösungen erhalten werden. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche erhält man ähnliche Werte wie bei den rußverstärkten Vulkanisaten, allerdings ist der Abrieb um ca. 15 - 20% größer, der Spannungswert und die Härte sind meist geringer. Zur leichteren Verarbeitung werden Silane als Bindungsvermittler zugemischt. Zu den inaktiven Füllstoffen gehören insbesondere Kaolin und Kreide, die in großer Menge zur Verbilligung von sowohl hellen als auch rußgefüllten Mischungen verwendet werden.

Die Kombination von organischen Polymeren mit anorganischen (Nano)Füllstoffen ist eine effektive und flexible Methode um die unterschiedlichen mechanischen sowie physikalischen Eigenschaften des Polymeren zu verbessern. Bei der Verwendung von Nanofüllstoffen kann schon bei einem geringen Füllstoffanteil eine signifikante Eigenschaftsverbesserung erzielt werden [82].

Die meiste Nanokomposite die bestehen aus einer thermoplastischen Matrix und einen bestimmten Füllstoff werden bis dato hergestellt durch mechanisches Vermischen in der Schmelze (*Schmelzcompoundieren*) bzw. durch Suspension in Lösung der beteiligte Substrate.

Dieses mechanische Kneten sorgt nicht für eine vollständige homogene Dispersion des Füllstoffes. Dieses Problem zeigt sich vor allem wenn der Füllstoffanteil größer als 60 Massenprozent ist. Durch Partikelaggregation werden extrem spröde Materialen gebildet [83]. Ein Musterbeispiel ist das Meltblenden von thermoplastischen Polyolefinen mit hydrophilen Füllstoffen. Diese Kombination führt normalerweise zu Materialen mit sehr schlechten mechanischen Eigenschaften bedingt durch eine schwache Grenzflächenadhäsion zwischen der hydrophoben Matrix und die hydrophilen Oberfläche des Füllstoffes [84].

Um dieses Problem zu lösen würden Füllstoffe modifiziert durch oberflächenaktive Reagenzien sowie auch durch koppelnde Agenzien [85, 86, 87, 88]. Das Einschließen des Füllstoffes durch eine Polymermatrix ist eine weitere Technik die dafür sorgt einen stetigen Bereich von Intermediat zwischen Füllstoff und der Polymermatrix zu generieren [89, 90]. Diese Technik impliziert der Gebrauch von funktionellen Polymeren die auf der eingeschlossenen Schicht vernetzen, welches wiederum die Kosten des produzierten Materials erhöhen.

2.5.2 Nanocompound Polymerisation

Neben der standard Schmelzcompoundierung, und das suspendieren von Füllstoffe in Lösung existiert eine neue Methode welche sehr effizient ist bezüglich der Dispersion und die Vermeidung von Agglomeration anorganischer Füllstoffen in Polyolefinmatrices. Diese Methode wird auch die *Polymerisation Filling Technique* (PFT) oder *Nanocompound Polymerisation* genannt [91, 92, 93]. Wird bei der Schmelzcompoundierung ein fertiges Polymer in der Schmelze mit einem Füllstoff jeglicher Art vermischt, so hat die Nanocompound Polymerisation eine prinzipiell andere Vorgehensweise. Bei dieser Technik wird das Monomer wie z. B. Ethen direkt auf der Oberfläche des Füllstoffes polymerisiert. Dies kann nur dann geschehen wenn vorher auf der Oberfläche eine katalytisch wirksame Verbindung physikalisch oder chemisch verankert worden ist. Die erhaltenen Komposite weisen bei gleichem Füllstoffanteil im Vergleich zu klassischen Schmelzcompounds verbesserte mechanische Eigenschaften auf [94, 95, 96]. Die Herstellung dieser sogenannten „homogenen“ Komposite wird ermöglicht weil die Polymerketten auf der Füllstoffoberfläche gebildet werden. Sie werden physisorbiert auf den Partikeln. Diese charakteristische Eigenschaft erklärt, dass im Gegensatz zu der konventionellen Schmelzcompoundierung die

Nanocompound Polymerisation Komposite bildet, bei welchen eine homogenere Füllstoffverteilung auch bei hohen Füllstoffanteilen (> 90 m%) erzielt werden kann.

KAMINSKY ET AL. waren die ersten die die Füllstoffoberfläche mit metallocenartigen und MAO-haltigen Katalysatoren präformierte um so eine homogene Verteilung des Füllstoffs im Polyolefin zu erhalten. Als Füllstoffe hat er Silikakolloide (Durchmesser ca. 250 nm), Kohlenstoffnanofasern (CNF, Durchmesser 100 nm, Länge im mm-Bereich) und Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT, Durchmesser 15 - 25 nm, Länge 50µm) verwendet [97].

Die Füllstoffe werden vor der Polymerisation mit Hilfe von Ultraschall in das Lösungsmittel dispergiert und mit dem Cokatalysator MAO versetzt. Das MAO reagiert mit den vorhandenen OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche unter Bildung von kovalenten Aluminiumoxid-Bindungen und Abspaltung von Methan (Abbildung 2.22).

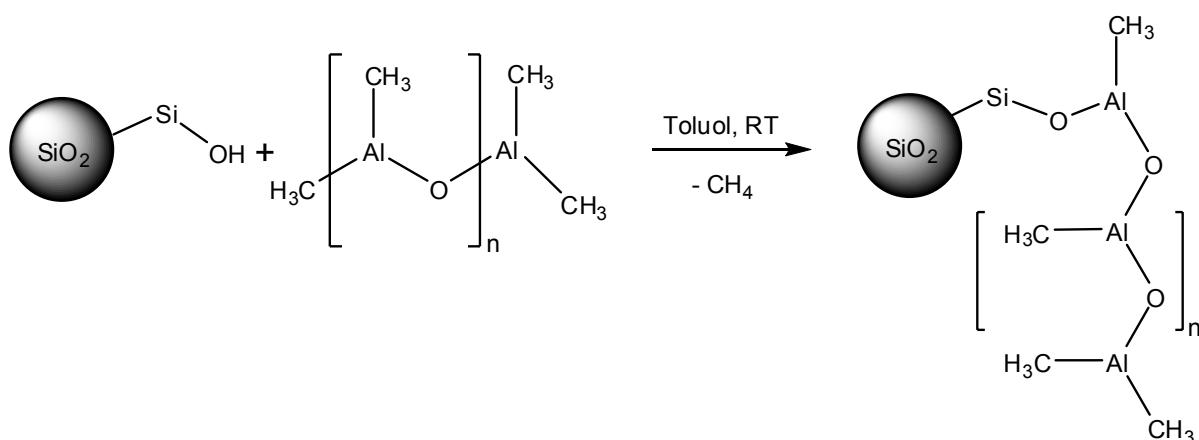


Abbildung 2.22: Anbindung des MAO an die Silikatoberfläche.

Im zweiten Schritt wird, wie in Abbildung 2.23 gezeigt, ein Metallocenkatalysator zugegeben. Dieser reagiert mit den aktiven Zentren auf der Oberfläche unter Ausbildung von Übergangsmetall-Kationen, welche ein Agglomerieren der Nanopartikel verhindern. Nach aufpressen von Ethen oder Propen setzt die Polymerisation ein und die Nanopartikel werden mit einer Polymerschicht umhüllt.

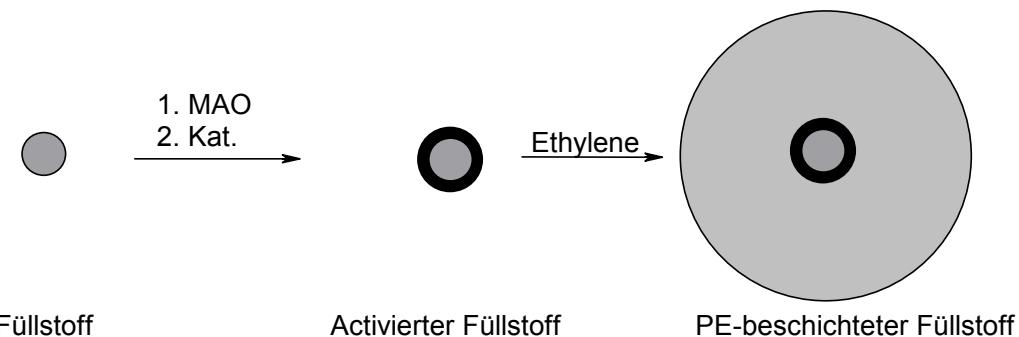


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des beschichteten Nanopartikels.

Die Idee die Polymerisation von Olefinen auf anorganischen Füllstoffen durchzuführen, erscheint auf den ersten Blick revolutionär und ist dem Chemiker und Ingenieur noch wenig vertraut. Tatsächlich ist dieser Ansatz aber nicht grundsätzlich neu, wie eine Veröffentlichung von A. BLUMSTEIN 1965 zeigt. BLUMSTEIN führte die Polymerisation von Methylmethacrylat auf Schichtsilikate durch. Diese Arbeit weist viele der wesentlichen Merkmale auf, mit denen heute der Begriff Nanocompound Polymerisation verbunden wird.

Seit etwa zehn Jahren haben sich viele Aktivitäten auf das brachliegende Potential einer Compound Herstellung durch die Nanocompound Polymerisation fokussiert. Demnach gibt es auch erste umfassende Darstellungen zur Nanocompound Polymerisation und deren Eignung für diverse Anwendungen bereits in der Literatur, z. B. von W. KAMINSKY [98], R. MÜLLHAUPT [99] und P. DUBOIS [100].

Nanocompoundtechniken haben die gesamte Entwicklung der Polymerization Filling Technique initiiert und vorangebracht. Für die chemische Reaktionstechnik ergibt sich durch miniaturisierte Füllkörper eine Vielzahl von Vorteilen. Eine Miniaturisierung der Füllstoffgeometrien garantiert die notwendige Erhöhung der Schlag- und Stoßfestigkeit bei deutlich reduzierten Füllstoffmengen. Verbesserter Dispersion erlaubt höhere Homogenität der hergestellten Werkstoffe. Hierfür wurden in den vergangenen Jahren von verschiedenen Forschergruppen viel versprechende Ansätze entwickelt die neben dem klassischen Polymerblending die sogenannte PFT bzw. Nanocompound Polymerisation bearbeiten.

Diese Nanocompound Polymerisation stellen daher ein innovatives und spannendes Forschungsgebiet dar. Es soll erstmals die Herstellung von neuen Nickelkomplexen durchgeführt werden die in der Polymerisation mit Ethen eingesetzt werden. Anschließend

sollen Siliziumoxid Nanopartikel hergestellt werden, die mit dem Cokatalysator beschichtet werden. Dies gelingt indem der Cokatalysator kovalente Bindungen mit den Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche bildet (Abbildung 2.22). Die Zugabe von dem Nickelkatalysator sorgt dafür, dass sich ein aktiverter Füllstoff ausbildet. Nach Zugabe von Ethen findet die Polymerisation auf der Oberfläche des Partikels statt. Die Polymerisation von Ethen wird als Testreaktion für Untersuchungen der neuen Katalysatorsysteme auf anorganischen Nanoteilchen eingesetzt.

2.6 Methoden zur Charakterisierung der Polymere

Im Folgenden werden die angewendeten Messmethoden zur Charakterisierung der hergestellten Polymere kurz vorgestellt, wobei die resultierenden Messgrößen eingeführt werden.

2.6.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die am weitesten verbreitete thermische Analysenmethode in der Polymerchemie ist die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Die DSC ist eine geeignete Methode zur Schmelztemperaturbestimmung der hergestellten Polymeren. Mit dieser Methode kann man außerdem eine Aussage über die Kristallinität des Polymers treffen.

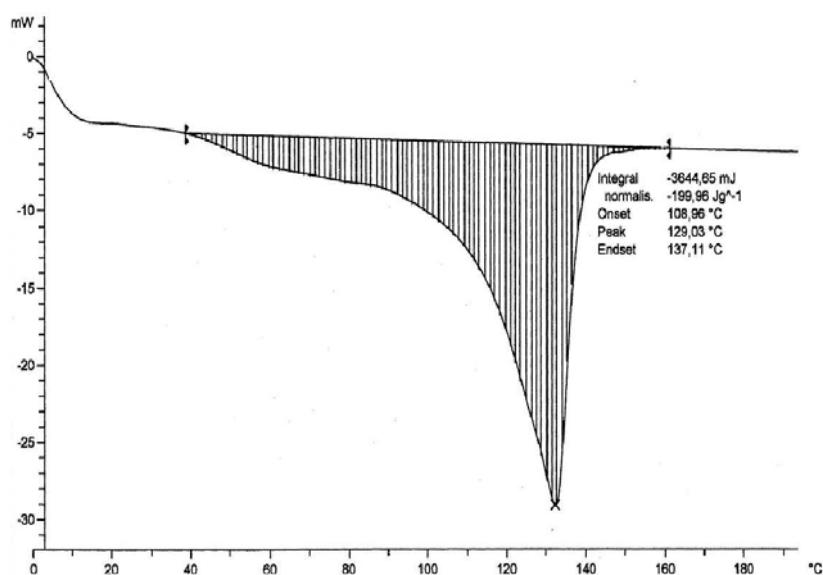


Abbildung 2.24: Beispiel eines DSC Diagramms. (Temperaturprogramm: 0 – 200 °C, 10K/min; Onset: 108,9 °C, Peakmaximum: 129,03 °C, Endset 137,11 °C, $\Delta H = 199,96 \text{ J/g}$).

Da Polymere keine reinen Substanzen sind und Polymerkristalle typischerweise auch nicht groß genug und ausreichend perfekt sind um vollständig kristallisieren zu können, erfolgt das Schmelzen und Kristallisieren im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen über ein breites Temperaturintervall. In Abbildung 2.24 ist beispielhaft ein DSC Diagramm gezeigt.

Die Schmelztemperatur nimmt mit zunehmender Kristallitgröße zu. Da Güte und Größe der Kristallite durch die Art der Kristallisation beeinflusst werden, hängt T_m von der thermischen Vorgeschichte der Proben ab. Wegen des breiten Schmelzbereichs gibt man manchmal als T_m den Punkt an, bei dem die am höchsten schmelzenden Kristallite verschwinden. In dieser Arbeit wird für T_m der Punkt gewählt, bei dem die meisten Kristallite schmelzen (T_{max}). Allgemein misst die DSC die Wärmestromdifferenz zwischen einer Polymer- und einer Referenzprobe während beide einem vorgegebenen Temperatur/Zeitprogramm unterworfen werden. Auf diese Weise lassen sich Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, -wärmen oder Glasübergangsbereiche bestimmen.

Bei der DSC Analyse wird die Energie die ein Stoff bei steigender Temperatur aufnimmt gegen die Zeit gemessen. Dabei werden der Probe und dem internen Standard jeweils gerade so viel Wärmemenge pro Zeit (\dot{Q}_{Probe} und $\dot{Q}_{Standard}$) zugeführt, dass beide die gleiche Temperatur besitzen. Die Temperatur der Probe und des internen Standards wird nun gleichmäßig erhöht, die Differenz $\dot{Q}_{Probe} - \dot{Q}_{Standard}$ wird gegen die Zeit bzw. die Temperatur aufgetragen.

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}_{Probe} - \dot{Q}_{Standard} \quad (2.1)$$

Die Auswertung der DSC Daten wird detailliert in Kapitel 6.3 erläutert. An dieser Stelle sollen nur die bestimmbaren Parameter vorgestellt werden. Die latente Phasenumwandlungsenergie, die Schmelzenthalpie, ΔH_m pro g Polymeren, bestimmt man, indem man über den gesamten Wärmefluss in dem Umwandlungsintervall gemäß Gleichung (2.2) integriert, d.h., man bestimmt die Fläche unter der Umwandlungskurve.

$$\Delta H_m = \frac{K}{m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dE}{dt} dT \quad (2.2)$$

2 Allgemeiner Teil

- ΔH_m : Schmelzenthalpie pro g Polymeren
K: Apparatekonstante, ist in der DSC Software bereits berücksichtigt
 T_i : Beginn der Umwandlung, [°C]
 T_f : Ende der Umwandlung, [°C]

Um von der DSC internen Einheit E auf thermische Einheiten umzurechnen muss vorher an einer Substanz mit bekannter Schmelzenthalpie die entsprechende Kalibrationskonstante, K, bestimmt werden.

Die Kristallitdicke l einer Polymerprobe kann berechnet werden über Gleichung 2.3:

$$l = \frac{2\sigma_E V_{sp} T_{m(100\%)}}{\Delta H_{m(100\%)} \cdot T_{m(100\%)} - T_{m(Probe)}} \quad (2.3)$$

- σ_E : Oberflächenenergie der Deckfläche, [erg/cm²], [J/cm²]
 V_{sp} : Spezifisches Volumen des Kristalls, [cm³/g]
 $T_{m(100\%)}$: Schmelzpunktes von 100% Kristallinem PE, [°C]
 $T_{(Probe)}$: Schmelzpunktes pro g Polymeren, [°C]
 $\Delta H_{m(100\%)}$: Schmelzenthalpie pro g Polymeren, [erg/g], [J/g]

Der Kristallinitätsgrades α kann über untenstehende Gleichung 2.4 bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{m(Probe)} + \frac{2\sigma_E V_{sp}}{l}}{\Delta H_{m(100\%)}} \quad (2.4)$$

Aus den Gleichungen (2.3 und 2.4) kann Gleichung 2.5 hergeleitet werden. Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades α von Polyethylen ist daher die Kenntnis der Schmelzenthalpie (ΔH_m) und des Schmelzpunktes (T_m) von 100% Kristallinem PE nötig.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{m(\text{Probe})}}{\Delta H_{m(100\%)}} + \frac{T_{m(100\%)} - T_{m(\text{Probe})}}{T_{m(100\%)}} \quad (2.5)$$

Den Kristallinitätsgrad α der teilkristallinen Probe kann dann aus den DSC Daten bestimmt werden.

2.6.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Eine weitere Methode zur Bestimmung einiger physikalischer Daten des hergestellten Polymers ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Die GPC oder Größenausschlusschromatographie (*engl.*: Size Exclusion Chromatography, SEC) beruht auf der unterschiedlichen Molekülgröße. Die Gelpermeationschromatographie ist eine schnelle Fraktionierungsmethode, die auf einem Verteilungsgleichgewicht beruht. Die Trennung wird in einer Kolonne durchgeführt, die mit einem porösen Gel gefüllt ist. Moleküle, die klein genug sind, dringen in die Poren des mit Lösemittel gequollenen Gels ein. Innerhalb der Poren können sich die Partikel nur durch Diffusion bewegen. Ihre Elution wird daher verzögert. Große Moleküle können nicht in die Poren eindringen und wandern deshalb schnell durch die Kanäle zwischen den Gelpartikeln. Sie werden also am schnellsten eluiert. Mittelgroße Teilchen können nur teilweise in die Poren eindringen. Sie wandern langsamer als die großen und schneller als die kleinen Teilchen.

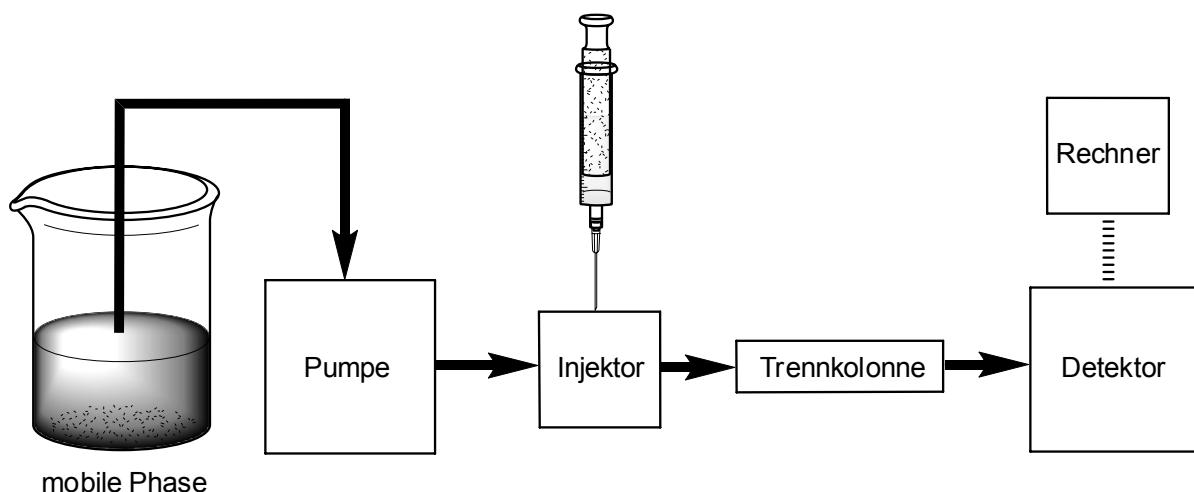


Abbildung 2.25: Schema der GPC Messanordnung.

GPC Messanordnungen ähneln vom Aufbau her den HPLC- Geräten. Das System besteht aus der mobile Phase, einer Pumpe, einem Injektor, der Trennkolonne, den Detektoren und einem Datenaufnehmer (Drucker, Rechner usw.) Die Säulen werden auf erhöhte Temperatur geheizt. In Abbildung 2.25 ist schematisch ein GPC Versuchsaufbau gezeigt.

Eine Trennkolonne, bestehend aus drei Säulen mit unterschiedlich großen Poren, wird mit einem makroporösen Gel, bestehend aus kugelförmigen Teilchen etwa gleicher Korngröße, gefüllt. Die Gelteilchen sind mit Poren definierter Weite durchsetzt. Die zu untersuchende Polymerprobe (mobile Phase) wird als ca. 1,0 %ige Lösung auf die Kolonne injiziert und mit einem stetigen Fluss von Lösemittel bei einem Druck von bis zu 200 bar eluiert. Als Gele werden für organische Lösemittel vernetzte Polystyrole oder poröses Silikate, für wässrige Systeme vernetzte Dextrane, Polyacrylamide oder Cellulose eingesetzt. Wichtig ist, dass zwischen Gel und Polymerprobe keine Adsorption oder polare Wechselwirkung stattfindet. Durch die Auswahl von Säulenmaterial geeigneter Porengröße lässt sich eine effektive Trennung für fast jede Molmassenverteilung erreichen.

Die Detektion der Polymere im Eluat wird über Brechungsindex, UV-Spektroskopie und gelegentlich auch über IR-Spektroskopie durchgeführt. So kann z. B. die Bestimmung von Copolymerzusammensetzungen durch selektive Detektion von funktionellen Gruppen über IR-Spektroskopie erfolgen. Moderne Geräte ermöglichen die Kombination verschiedener Detektionsmethoden (multiple Detektion), die auch Informationen über die Gestalt von Makromolekülen zugänglich macht. So werden z. B. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen kombiniert. Über Lichtstreuungsmessungen kann man absoluten Molmassen detektieren.

Die Peaks des Elutionschromatogramms werden als *Elutionsvolumina* (V_e) bezeichnet. Bei sehr kleinen und sehr großen Molmassen wird das Elutionsvolumen unabhängig von der Molmasse, da hier unterschiedslos alle oder keines der Moleküle in das Gel eindringen können. Entscheidend dabei ist das *hydrodynamische Volumen* (V_h) des Makromoleküls und somit indirekt dessen Molmasse.

Staudinger-Index

Gelöste Polymere erhöhen die Viskosität des Lösemittels, selbst wenn sie nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Die Viskositätserhöhung durch den gelösten Stoff hängt von dessen hydrodynamischem Volumen V_h ($\sim M_i \cdot [\eta]_i$) ab. Es wird die reduzierte Viskosität η_{red} eingeführt um den Beitrag des Polymers zur gesamten Viskosität zu beschreiben. Es gilt:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.6)$$

Mit:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.7)$$

Wird aus Gleichung (2.6) und (2.7)

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_i - \eta_0}{c \cdot \eta_0} \quad (2.8)$$

η_{sp} : Spezifische Viskosität

η_{red} : Reduzierte Viskosität

η_i : Viskosität der Lösung mit Polymer der Konzentration c

η_0 : Viskosität des reinen Lösemittels

Es wird der Begriff der Grenzviskosität $[\eta]$ definiert. Dieser stellt den durch Extrapolation der Konzentration c auf c = 0 ermittelten Grenzwert der reduzierten Viskosität dar.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_i - \eta_0}{c \cdot \eta_0} \approx \eta_{sp} \quad (2.9)$$

Die Grenzviskosität $[\eta]$ wird auch intrinsische Viskosität oder *Staudinger Index* genannt. Sie steht für das hydrodynamische Volumen pro Gramm Polymer und ermöglicht dadurch die Bestimmung der mittleren Molmassen von Polymerproben durch Viskositätsmessungen. Da

im Ablauf der Säulen nur noch äußerst geringe Polymerkonzentrationen vorhanden sind, ist eine Extrapolation auf Null unnötig. Aus Viskositätsmessungen im GPC Experiment erhält man daher mit sehr geringen Fehlern direkt den Staudinger-Index $[\eta]$. Die Kombination mehrerer Detektionsverfahren bietet z. B. Informationen über Verzweigungen und Copolymerisation.

Die Bestimmung der Molmassen der einzelnen Fraktionen erfolgt durch Vergleich mit einem Standard bekannter Molmasse, die Kalibriersubstanz (Polystyrol). Dabei muss das gleiche Gel-Lösemittelsystem eingesetzt werden, nicht jedoch das gleiche Polymermaterial, wenn dies auch wünschenswert wäre. Die Bestimmung der Molmasse ergibt sich unter Einbeziehung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$. Die Auftragung von $\log([\eta] \cdot M)$ gegen das Elutionsvolumen von unterschiedlichen Polymeren (linear, kammartig und sternartig verzweigten Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder diversen Copolymeren) führt zu einer „universellen“ Kalibriergeraden, denn das hydrodynamische Volumen eines Polymerpartikels ist dem Produkt von intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molmasse M proportional ($V_h \sim [\eta]_i \cdot M_i$). Die unterschiedliche Form der jeweiligen Polymerpartikel ist dabei in den stoffspezifischen $[\eta]$ -Werten enthalten.

Da für ein gegebenes Elutionsvolumen das Produkt $[\eta]_i \cdot M_i \sim V_h$ konstant ist, kann aus einer universellen Kalibrierkurve direkt die Molmasse einer Probe ermittelt werden, wenn $[\eta]_i$ bekannt ist:

$$\log([\eta]_{st} \cdot M_{st}) = \log([\eta]_i \cdot M_i) = \log V_h \quad (2.10)$$

Die Einführung kontinuierlich messender Viskositätsdetektoren hat dazu geführt, dass man die spezifische Viskosität η_{sp} an jeder Stelle des Elutionsdiagramms berechnen kann. Gleichzeitig wird die Polymer-Konzentration mit einem Differentialrefraktometer gemessen. Da die Lösung stark verdünnt ist, gilt:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \approx [\eta] \quad (2.11)$$

Die Molmasse der Probe ergibt sich dann direkt aus der Beziehung:

$$M_i = M_{st} \cdot \frac{[\eta]_{st}}{[\eta]_i} \quad (2.12)$$

Mark-Houwink-Gleichung

Die Beziehung des Staudinger-Indexes zur Molmasse des Makromoleküls ist gegeben durch die *Mark-Houwink-Gleichung* (auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung bezeichnet):

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2.13)$$

K: Empirisch ermittelte Konstante

M: Molmasse des Polymers

A: Hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Makromolekül

Die Molmasse einer Probe kann mit Kenntnis oder nach Bestimmung des Proportionalitätsfaktors K und des Exponenten α , die das System Polymer/Lösemittel beschreiben, durch Viskositätsmessungen bei verschiedenen Polymerkonzentrationen ermittelt werden.

Den Verzweigungsgrad von Polymeren kann man folgendermaßen ermitteln: Da verzweigte Makromoleküle bei gleicher Molmasse kleinere Knäuel bilden als unverzweigte, findet man bei Viskositätsmessungen eine niedrigere intrinsische Viskosität $[\eta]$. Die Kalibrierkurve solcher Präparate liegt unterhalb der Kalibrierkurve linearer Polymere. Ein Vergleich ermöglicht quantitative Aussagen über den Verzweigungsgrad.

3 Polymerisation von Ethen

3.1 Allgemeine Bemerkungen zur Polymerisation von Ethen

Nachdem ab den 40er Jahren LDPE großtechnisch durch radikalische Polymerisation hergestellt wurde (BASF, ICI), findet ab den 50er Jahren die großtechnische Polymerisation von Ethen zur Herstellung von HDPE überwiegend mit heterogenen Metallkomplexen statt (Phillips, Ziegler-Natta). Diese Komplexe beruhen auf frühe Übergangsmetallverbindungen wie Titan, Zirkonium, Chrom und Vanadium. Diese heterogenen Katalysatorsysteme haben den Vorteil, dass sie große Ausbeuten erzielen und auch eine hervorragende Aktivität bezüglich der Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) besitzen.

Die weitere Entwicklung dieser Verbindungen führte Ende der 70er Jahre zu heterogenen Katalysatoren, deren Aktivität so hoch ist, dass nur geringe Mengen benötigt werden, die problemlos im Polymer verbleiben können. Vorreiter war Union Carbide Corporation (UCC). Durch die Copolymerisation von Ethen und 1-Olefinen mit diesen Katalysatoren ist es möglich, die Anzahl der kurzkettigen Verzweigungen gezielt zu erhöhen und zu *linear low density polyethylene* (LLDPE) zu kommen. Wegen seiner besseren mechanischen Eigenschaften ist dieses Polymer eine starke Konkurrenz für das konventionelle LDPE [7].

Aufgrund des heterogenen Aufbaus dieser Katalysatorkomplexe müssen die Reaktionen häufig unter extremen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die homogene Reaktionsführung bietet hier einige Vorteile, die auch schon in Kapitel 2.2 beschrieben worden sind. Die extremen Reaktionsbedingungen bei der heterogenen Reaktionsführung brachten W. KAMINSKY ET AL. auf die Idee unter Verwendung löslicher Metallocenkomplexe, Alkene zu verknüpfen. Die Verwendung dieser schon Ende der 70er Jahre bekannten Verbindungsklasse, fand erst 10 Jahre später ihren Einsatz in der universitären und industriellen Forschung. Die Entwicklung großtechnischer Verfahren mit Metallocenkatalysatoren hat bis Anfang der 90er Jahre gedauert. Bis dato werden erst ca.

3 Polymerisation von Ethen

500.000 t im Jahr von diesem *Metallocen-Polyethylen* (Me-PE) in West-Europa hergestellt. Die Produktentwicklung der einzelnen Ethenpolymere für Westeuropa können aus Abbildung 3.1 entnommen werden.

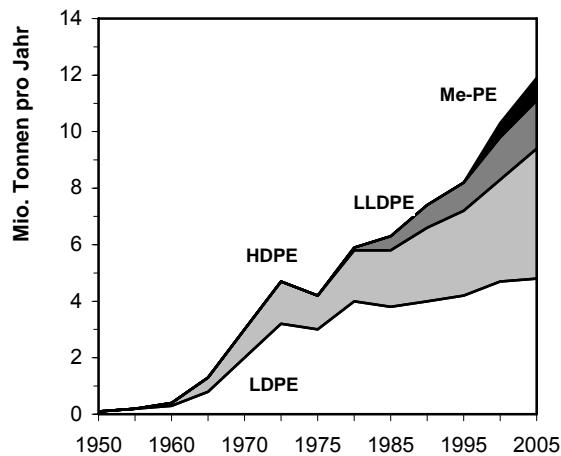


Abbildung 3.1: Polyethylenverbrauch in Westeuropa [101].

Der Nachteil dieser Metallkatalysatoren liegt in der Verwendung früher Übergangsmetalle begründet. Durch die hohe Oxophilie dieser frühen Übergangsmetalle sind sie nur teilweise einsetzbar in Copolymerisationen mit polaren Reagenzien, beispielsweise Alkohole, Amine, Säuren. Auch für den Einsatz in polaren Medien sind diese Katalysatoren schlecht verwendbar.

Seit Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts arbeiten mehrere Arbeitsgruppen (M. BROOKHART ET AL. [21], V. C. GIBSON ET AL. [102], GRUBBS ET AL. [103], GLADYSZ ET AL. [104]) an aktiven Katalysatorkomplexen mit späten Übergangsmetallen (Ni, Pd, Fe) als Zentralmetall. Diese Verbindungen haben den Vorteil, dass sie weniger oxophil im Vergleich mit den frühen Übergangsmetallen und deswegen gut einsetzbar in der Copolymerisation von 1-Olefinen mit polaren Verbindungen sind. Auch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln kann berücksichtigt werden, so dass mit diesen Verbindungen Wasser mit seinen ökologischen und wirtschaftlichen Vorteilen als Medium verwendet werden kann. Dies wurde durch erste Versuche von S. MECKING [105] gezeigt.

Der Einsatz von Nickelkomplexen hat den Nachteil, dass ihre Aktivitäten bezüglich der Bildung von Polyethylen bisher geringer sind als mit den bereits etablierten Titansystemen.

3 Polymerisation von Ethen

Außerdem sind die Synthesen der verwendeten Liganden (Diiminen, N⁺O-Chelate) aufwendiger. Deshalb sollte die Polymerisation von Ethen mit hochaktiven Nickelkomplexen mit relativ einfach zu handhabenden und einfach herzustellenden N⁺O-Liganden durchgeführt werden. Die Verbindungsklasse der Aminosäuren ist deswegen gut geeignet.

Es sollte ausgehend von Bis(1,5-cyclooctadien)Nickel, Ni(COD)₂, und (Ethylenglycoldimethylether-Ni(II)-dibromid, (DME)NiBr₂, als Katalysatorprecursor verschiedene neutrale und ionische N⁺O-Chelatkomplexe hergestellt werden (Kapitel 3.3). Die hergestellten Komplexe werden anschließend in der Polymerisation von Ethen eingesetzt. Die Ni-Komplexe werden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (p, T, Al:Ni-Verhältnis) auf ihre Aktivität gegenüber der Herstellung von Polyethylen getestet. Auch die Molmassen sowie der Mark-Houwink-Exponent des hergestellten Produktes werden diskutiert (Kapitel 3.6 und 3.7).

Hier sei auf ein prinzipielles Problem der Katalyseversuchsreihen hingewiesen. So genau auch die Analyse der Aktivitäten und der Molmassen sein mag, Schlussfolgerungen sollten stets vorsichtig gezogen werden. Bei den *in situ* Versuchen ist die Struktur der sich bildenden Verbindungen, die katalytisch aktiv sind, unklar. Geringe Unterschiede der Präformationsbedingungen erzeugen Verbindungen mit veränderten katalytischen Eigenschaften.

3.2 Aminosäuren als eine neue Ligandklasse

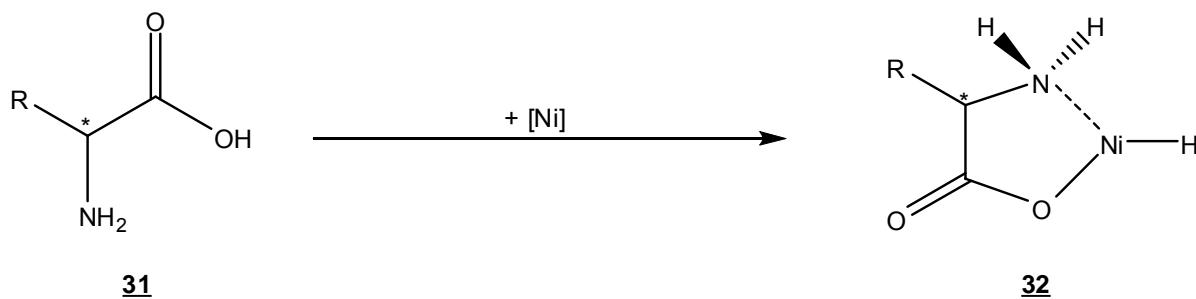
Als Liganden werden gängige α -Aminosäuren ausgewählt. Der Anstoß kam aus den Arbeiten von W. KEIM ET AL., die als Oligomerisierungsliganden P⁺O-Liganden verwendeten, wie auch M. BROOKHART ET AL., die aufwendige Diimin-Verbindungen einsetzten (Kapitel 2.3.5). Diese Verbindungen werden als N⁺N-Liganden bezeichnet. In Abbildung 3.2. sind Beispiele dieser beiden Komplexe dargestellt.

3 Polymerisation von Ethen



Abbildung 3.2: Aufbau von Keim und Brookhart-Komplexe.

Das Konzept der vorliegenden Arbeit ist die Verwendung strukturähnlicher Liganden, die wesentlich einfacher herzustellen sind als die von W. KEIM (**29**) und M. BROOKHART (**30**) eingesetzten Verbindungen. Die Verwendung von α -Aminosäuren lag nahe, da sie von ihrer Struktur her Ähnlichkeiten mit den schon abgebildeten Liganden aufweisen. In Abbildung 3.3 ist die mögliche Koordination einer α -Aminosäure an das Metallzentrum dargestellt. Diese Verbindungen werden als N^O-Liganden bezeichnet.



R = -H, -Alkyl, -Aryl, -Benzyl, -COOH usw.

Abbildung 3.3: Aminosäure und deren Nickelkomplexe.

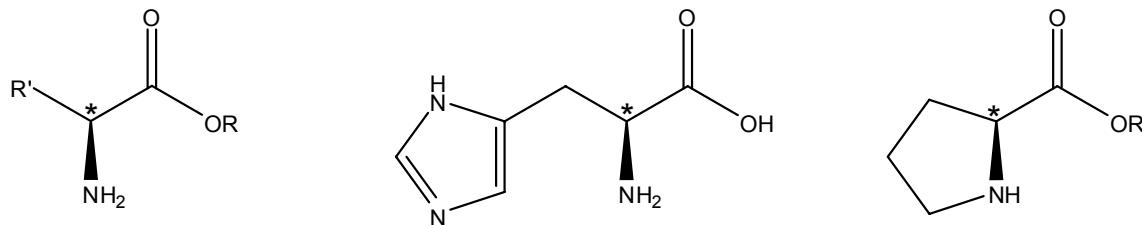
Bei chemischen Synthesen entstehen meist Racemate, bei biologischen Systemen aufgrund der Substratspezifität der beteiligten Enzyme dagegen die reinen Enantiomere. Die Aminosäuren sind chiral aufgebaut; es gibt zwei Enantiomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Bei Einsatz des reinen Enantiomeres ist, bei Verwendung funktionalisierter Olefine, eine Taktizitätssteuerung des hergestellten Polymers zu erwarten. Der chirale Aufbau der Aminosäure ist somit ein weiterer wichtiger Aspekt zur Wahl als Ligand.

3 Polymerisation von Ethen

Einer der größten Vorteile bei dem Einsatz von Aminosäuren und deren Ester ist deren gute Verfügbarkeit. Andere Vorteile in der Verwendung dieser Art von N^O-Liganden sind z. B.:

- Nicht brennbar oder explosiv.
- Geruch- und geschmacklos.
- Amphoteres Verhalten.
- Toxikologisch unbedenklich.
- Chiralität; ermöglicht eine Taktizitätsteuerung von funktionellen Polymeren.

Die für die Synthese der neutralen und kationischen Methallylnickelkomplexe ausgewählte Aminosäure(-ester) sind in Abbildung 3.4 dargestellt.



33 - 45

46

47, 48

33 L-Glycin (R: H, R': H)

34 L-Glycin-methylester (R: H, R': Me)

35 L-Glycin-ethylester (R: H, R': Et)

36 L-Phenylalanin (R: H, R': Bn)

37 L-Phenylalanin-methylester (R: Me, R': Bn)

38 L-Phenylalanin-ethylester (R: Et, R': Bn)

39 Glutaminsäure (R: H, R': C₂H₄COOH)

40 L-Cystein (R: H, R': CH₂SH)

41 L-Cystein-ethylester (R: Et, R': CH₂SH)

42 L-Leucin (R: H, R': i-Bu)

43 Methionin (R: H, R': C₂H₄SH₂CH₃)

44 Serin (R: H, R': CH₂OH)

45 Valin (R: H, R': C(CH₃)₂OH)

46 Histidin

47 L-Prolin (R: H)

48 L-Prolin-benzylester (R: Bn)

Abbildung 3.4: Eingesetzte Aminosäure(-ester) zur Herstellung der Nickelkomplexe.

Der elektronische Einfluss des Stickstoffs, bei geringem sterischem Unterschied, eignet sich für die Untersuchung des Einflusses dieser Variable auf die katalytischen Eigenschaften der Methallylnickelkomplexe in der Oligomerisierung von Alkenen. Die zusätzliche Donorfunktion des Stickstoffs eröffnet zusätzlich eine neue Dimension für die Koordinationschemie der Komplexe.

3.3 Synthese der Katalysatorkomplexe

In den nachfolgenden Kapitel wird die Herstellung der unterschiedlichen Nickelverbindungen (neutral und ionisch) schematisch dargestellt und kurz diskutiert. Damit eine Organometallverbindung katalytisch wirksam ist, muss diese eine freie Koordinationsstelle aufweisen, an welche das Substrat assoziiert werden kann. Die aktive Spezies ist aus einem Zentralatom, dem Chelatliganden und einem Alkylrest aufgebaut. Die allgemeine Struktur ist in Abbildung 3.5 illustriert.

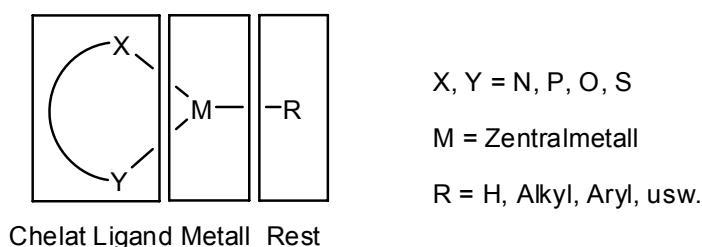


Abbildung 3.5: Struktur eines homogenen Katalysators.

3.3.1 Herstellung neutraler Nickelkomplexe

Neutrale N^O -(Methallyl)Nickelkomplexe sind polymerisationsaktive Katalysatoren. Sie erzeugen lineares Polyethylen mit Molmassen von 110.000 g/mol bis 850.000 g/mol und 7 bis 90 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoff Atome [21]. Es wurde die von M. BROOKHART ET AL. verwendete Syntheseroute (Abbildung 3.6) als Ausgangspunkt genutzt.

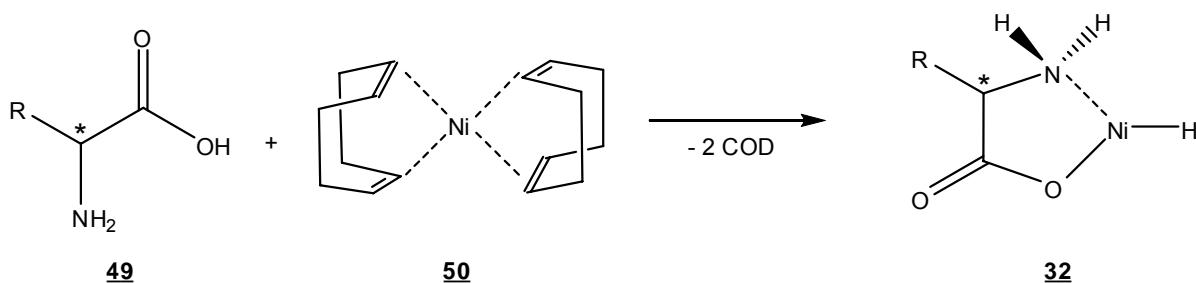


Abbildung 3.6: Syntheseroute für N^O -Methallylnickelkomplexe.

Bis(1,5-Cyclooctadien)Nickel **50** wird mit der Aminosäure umgesetzt. Unter Extrusion von zwei Äquivalenten Cyclooctadien, bildet sich der Hydridkomplex **32**. Die Verwendung von Bis(1,5-Cyclooctadien)Nickel erfordert den Einsatz eines äquimolaren Verhältnisses der Edukte, was ein präparativer Nachteil dieses Syntheseweges ist. Da die Handhabung dieser

3 Polymerisation von Ethen

temperatur- und luftempfindlichen Verbindung problematisch ist, wurde zur Kompensation von möglichen Verlusten ein kleiner Überschuss der Aminosäure zugesetzt. Diese Komplexe werden in der *in situ* Polymerisation von Ethen eingesetzt.

3.3.2 Herstellung ionischer Komplexe

Eine weitere interessante Aufgabe ist die Herstellung *ionischer* Ni-Komplexe, da diese aufgrund ihrer Polarität stabiler in polaren Medien bzw. gegenüber polaren Comonomeren sind. Die Verbindungen sollten *in situ* dargestellt werden (Abbildung 3.7).

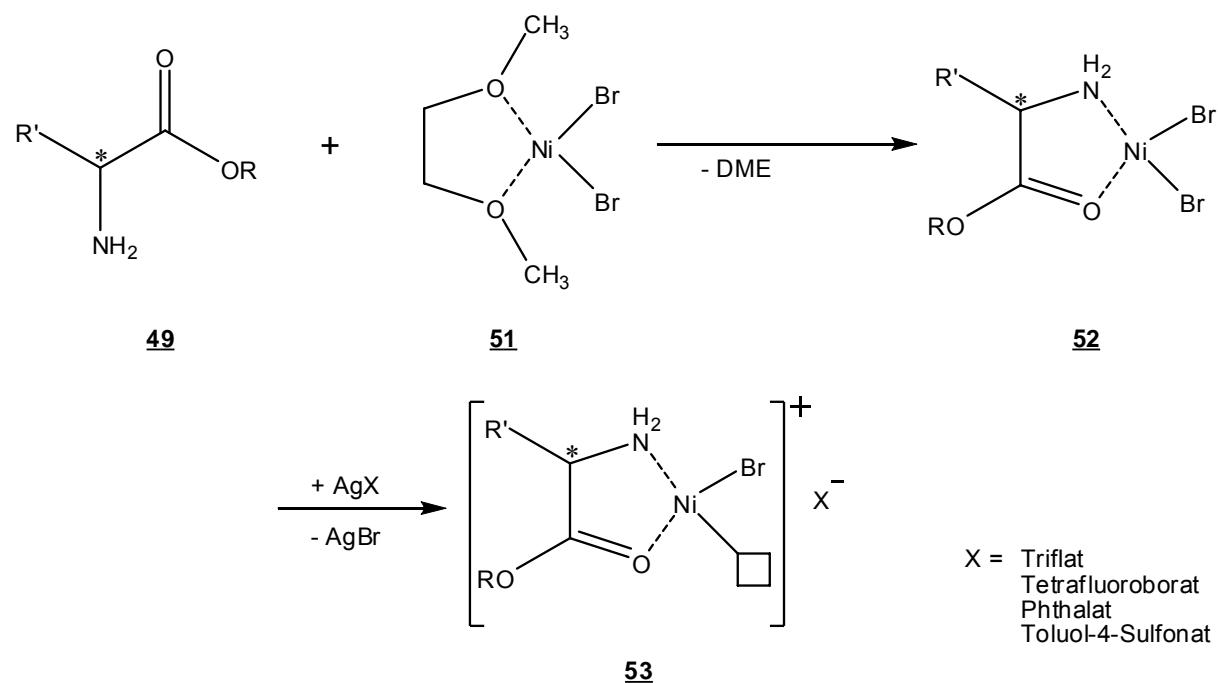


Abbildung 3.7: Ionische Ni-Chelat-Komplexe.

Im ersten Schritt wird die Struktur des Ethylenglycoldimethylether-Ni(II)-dibromidprecursors **51** für die Koordination der N⁺O-Donorfunktion des Liganden **49** aufgespalten. Im zweiten Schritt wird Komplex **53** erzeugt, welcher eine freie Koordinationsstelle enthält. Es wird das stark koordinierende Bromid-Ion, nach Zugabe eines Silbersalzes gegen ein schwächer koordinierendes Anion, substituiert. An dieser freien Stelle ist für das Substrat eine freie Koordinationsstelle geschaffen worden.

3.3.3 Aktivierung des Katalysators mit MAO

Der Nickelkatalysator wird erst nach Alkylierung wirksam. Als Cokatalysator wird in diesem Falle MAO verwendet. In Abbildung 3.8 ist die Aktivierung des Katalysators mit MAO dargestellt.

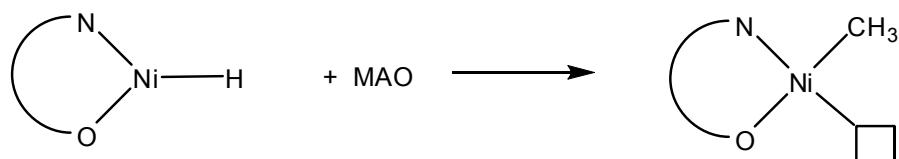


Abbildung 3.8: Aktivierung des Katalysators durch Methylaluminoxan (MAO) [106].

Bei MAO handelt es sich um ein Hydrolyseprodukt von Aluminiumalkylen, die mindestens eine Sauerstoffbrücke zwischen zwei Aluminiumzentren besitzen. Die Struktur von MAO ist nicht endgültig geklärt, es existieren verschiedene Strukturvorschläge. (Kapitel 2.3.2).

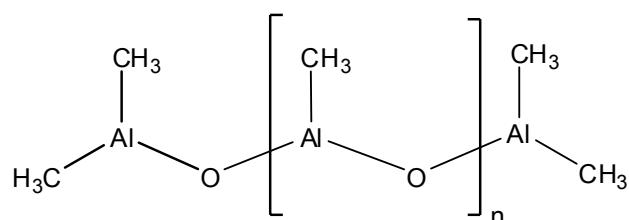


Abbildung 3.9: Strukturvorschlag für MAO [107].

MAO-Lösungen enthalten noch ca. 5 Gewichtsprozent Trimethylaluminium (TMA) [108], welches als Kettenübertragungsreagenz bekannt ist. Der Kettenübertragungsmechanismus ist in Abbildung 3.10 illustriert:

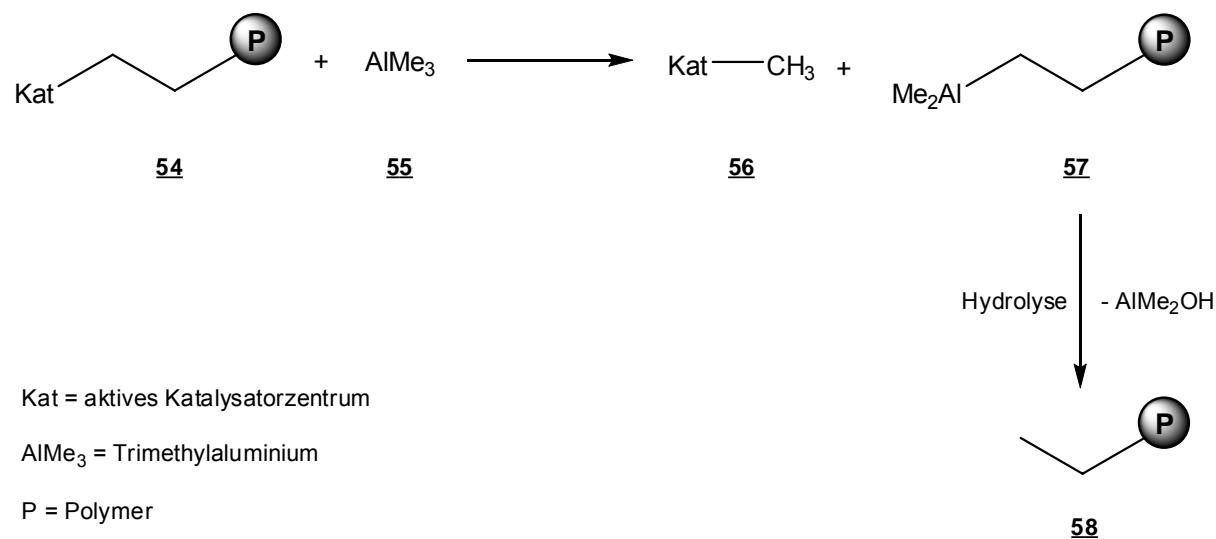


Abbildung 3.10: Kettenübertragungsreaktion auf Aluminiumalkyle [109].

3 Polymerisation von Ethen

Bei der Kettenübertragungsreaktion findet eine Austauschreaktion zwischen dem Katalysator **54** und der Trialkylaluminiumverbindung **55** statt, dabei wird die wachsende Polymerkette vom Katalysator auf die Aluminiumverbindung übertragen. Eine Alkylgruppe der Aluminiumverbindung wird auf den Katalysator übertragen [115]. Die Freisetzung des Polymeren **58** erfolgt nach der Hydrolyse der Aluminiumverbindung **57**, an welche das Polymer gebunden ist.

3.4 Medium für Komplexdarstellung

In den nachfolgenden Kapitel wird die Herstellung der unterschiedlichen Nickelverbindungen (neutral und ionisch) schematisch dargestellt. Dafür ist es notwendig vorher die Löslichkeiten der unterschiedlichen Katalysatorprecursor und der Aminosäuren in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen, da die Aktivität des Katalysators am höchsten ist, wenn eine optimale Auflösung gewährleistet ist. Es wurde zunächst die Löslichkeit der jeweiligen Aminosäuren sowie des Katalysatorprecursors geprüft.

Tabelle 3.1: Löslichkeitstabelle für die eingesetzten Liganden und Nickelprecursorkomplexe.

Verbindung Lösungsmittel	50	51	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Wasser	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Methanol	±	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	±	-	-	+	+
Ethanol	±	±	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
Propanol	±	±	-	±	±	-	±	+	-	-	±	-	-	-	-	-	-	±
Butanol	±	-	-	±	±	-	±	±	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-
DME	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethylether	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTBE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylacetat	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aceton	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexan	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclohexan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Me-cyclohexan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzol	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluol	+	±	-	-	-	±	±	±	-	-	±	-	-	-	±	±	±	±
THF	+	±	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
DCM	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Chloroform	-	-	-	±	±	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass der Dimethoxyprecursor **51** gut löslich ist. **51** ist wegen seiner elektronegativen Bromidatome sehr polar und deshalb gut löslich in diesen Lösungsmitteln. Die Nickelcyclooctadien-Verbindung **50** wird in wässrigen bzw.

alkoholischen Lösungsmitteln komplexiert. Es werden inaktive Nickelhexaaqua- bzw. Nickelhexahydroxid-Komplexe gebildet.

Durch die Einführung unterschiedlicher Seitenketten und Esterreste (**34, 35, 37, 38, 41, 48**) wird das Löslichkeitverhalten der Aminosäuren beeinflusst. Polare (geladene) Reste machen die Aminosäure löslicher in polaren Lösungsmitteln; ungeladene (**26, 47**) sind besser löslich in unpolaren Lösungsmitteln. In allen nachfolgenden Versuchen wird aufgrund der erzielten hohen Löslichkeiten bei Verwendung des Bis(1,5-cyclooctadien)Nickel-Precursors zur Herstellung des neutralen Katalysators, Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Beim Einsatz von Ethylenglycoldimethylether-Ni(II)-dibromid zur Herstellung des ionischen Katalysators ist Methanol das Lösungsmittel der Wahl.

3.5 Produktcharakterisierung

Die Reaktionsparameter (p, Al:Ni-Verhältnisse, T) sollen variiert werden. Ziel ist die Untersuchung, ob bei den unterschiedlichen Parametereinstellungen, sich unterschiedliche Polymere bezüglich ihrer Schmelztemperaturen, Kristallinität, molekularen Masse und Kettenverzweigung bilden. Im Folgenden werden die angewendeten Messmethoden zur Charakterisierung des synthetisierten Polymers kurz vorgestellt.

3.5.1 DSC Analyse

Eine Methode zur indirekten Strukturcharakterisierung von Polymeren ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC). Alle hergestellten Polymere werden zur Schmelzpunkt- und Kristallinitätsbestimmung mittels der DSC analysiert um über den sterischen Aufbau der hergestellten Verbindungen eine Aussage treffen zu können. Die Probe wird in einem Aluminiumiegel vermessen. Aufgrund der Wärmeaufnahme des Tiegels darf das Gewicht des Probentiegels nicht mehr als um 50 µg variieren. Durchläuft die Probe eine physikalische Veränderung (z. B. einen Phasenübergang), ändert sich \dot{Q}_{Probe} und dementsprechend auch die Differenz $\dot{Q}_{Probe} - \dot{Q}_{Standard}$. Der endotherme Schmelzvorgang äußert sich im Thermogramm in einem Peak nach unten. Der Beginn des Peaks ist als der Schmelzpunkt der Probe definiert und wird mit der Software des DSC Messgerätes bestimmt. Um Einflüsse auf die Kristallinität aus der Probenvorgeschichte auszuschließen, werden die Proben vor den Messungen auf

3 Polymerisation von Ethen

160 °C erhitzt, für eine halbe Stunde getempert und anschließend auf -70 °C abgekühlt. Bei dem Temperprozess entweichen Lösungsmittelreste sowie weitere flüchtige Verunreinigungen. Die eigentliche DSC Messung beginnt im Anschluss an den Temperprozess. Für weitere Informationen bezüglich der DSC Analytik und Durchführung der Experimente wird auf den Kapiteln 2.6.1 und 6.2.3 verwiesen.

Die Proben werden bei einem Temperaturgradienten von 10 °C pro Minute von 0 °C bis 200 °C hoch geheizt,. Aus dem DSC Diagramm wird der Polymerschmelzpunkt bestimmt, der ein Indiz für den molekularen Aufbau des Polymeren ist. Für Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, hoher Verzweigungsgrad) sind die Schmelztemperaturen niedriger ($T_m = 110$ °C) [110] als bei Polyethylen hoher Dichte (HDPE, lineares PE), welches Schmelztemperaturen von mehr als 135 °C aufweist [111]. Auch unterschiedliche Molmassen haben einen Einfluss auf die Schmelztemperatur der Polymeren. Polymere mit höheren Molmassen zeigen einen höheren Schmelzpunkt als äquivalente Polymere mit niedrigeren Molmassen. Die in dieser Arbeit hergestellten Polyethylenproben haben jedoch eine so hohe Molmasse, weshalb sie keine signifikante Schmelzpunktverschiebung aufweisen [64].

3.5.2 GPC Analyse

Eine weitere Methode zur Bestimmung einiger physikalischer Daten der hergestellten Polymere ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Geräteaufbau, experimentelle Durchführung und weitere Grundlagen der GPC Analytik werden in Kapiteln 2.6.2 und 6.2.4 beschrieben.

Die Detektion der Polymere wird über Brechungsindex- und Viskositätsmessungen durchgeführt. In der Abbildung 3.11 ist beispielhaft ein Elugramm einer Polyethylenprobe dargestellt.

Mit Hilfe dieser zwei Parameter können Aussagen getroffen werden über die Molmassen und die Struktur der hergestellten Verbindungen. Der RI-Detektor misst die Differenz zwischen dem Brechungsindex (RI) des reinen Eluenten und der Lösung. Eine anschließende Viskositätsmessung ergibt eine Möglichkeit um nicht nur die Grenzviskosität $[\eta]$ des Polymers zu bestimmen, sondern auch das „absolute“ Molekulargewicht und eine Abschätzung der Kettenverzweigung.

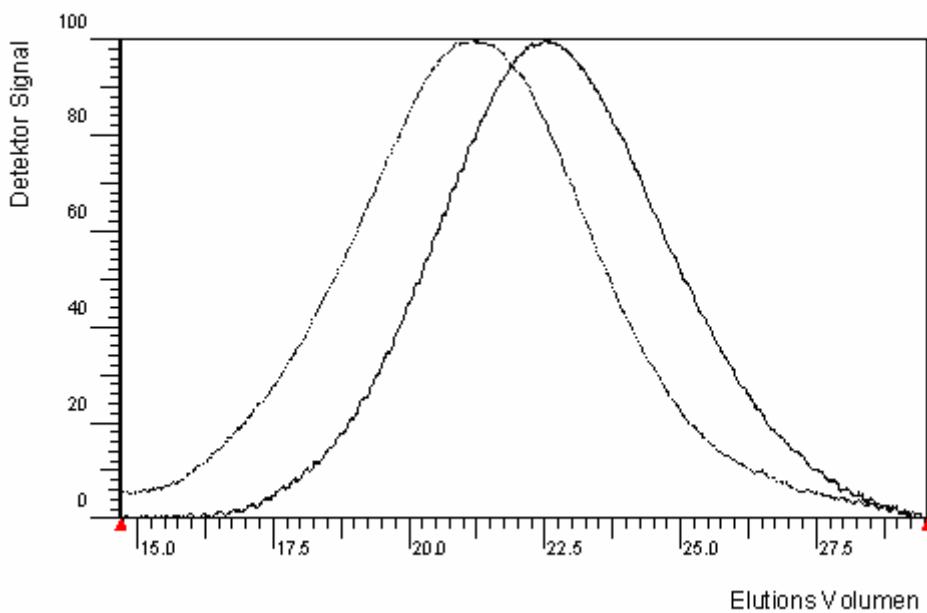


Abbildung 3.11: Elugramm einer Polyethylenprobe. Die erste Kurve zeigt das Viskositätssignal der Probe. Die weiter rechts anfangende Kurve stellt das RI-Signal dar. Die Messtemperatur beträgt 175 °C, die Lösungsmittelflussrate beträgt 0,7 mL/min. Als Eluent ist 1,2,4-Trichlorbenzol eingesetzt worden.

Die gelösten Polymere erhöhen die Viskosität des Lösemittels. Die Viskositätserhöhung hängt vom hydrodynamischen Volumen des Polymers und dessen Konzentration ab. Wenn die Konzentration sehr gering ist, ist die Viskosität der Lösung (η_i) nicht sehr von der Viskosität des reinen Lösungsmittels (η_0) verschieden. Das Verhältnis, η_i zu η_0 wird als spezifische Viskosität (η_{sp}) bezeichnet.

Es gilt:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = [\eta]c + K_v c^2 + \dots \quad (3.1)$$

η_{sp} : Spezifische Viskosität

η_i : Viskosität der Lösung mit Polymer der Konzentration c

η_0 : Viskosität des reinen Lösemittels

K_v : Konstante

c : Konzentration der Polymerprobe

3 Polymerisation von Ethen

Abbildung 3.12 veranschaulicht, wie sich η_{sp} in Abhängigkeit der Konzentration c ändert. Der lineare Koeffizient $[\eta]$ wird die Grenzviskosität, Intrinsische Viskosität oder Staudinger-Index genannt. Er wird als den Achsenabschnitt im Diagramm als Funktion der Konzentration c im niedrigen Konzentrationsbereich ermittelt.

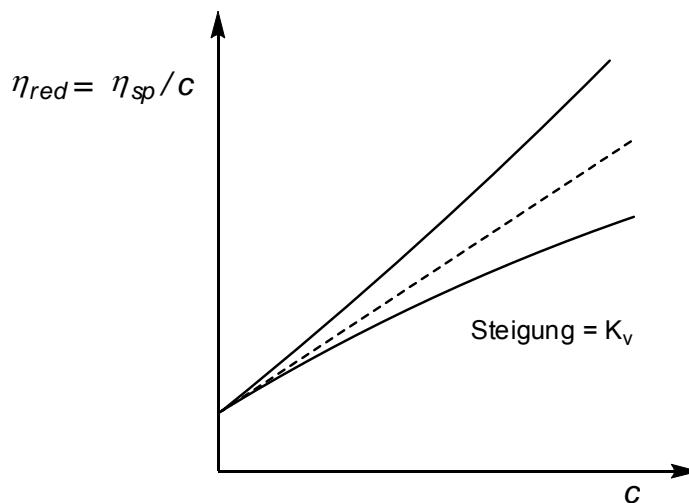


Abbildung 3.12: Reduzierte Viskosität η_{red} aufgezeichnet als Funktion der Konzentration c . Der Achsenabschnitt ergibt den Staudinger-Index $[\eta]$. Abhängig vom K_v -Wert kann die Kurve steiler oder flacher verlaufen.

Die Grenzviskosität $[\eta]$ stellt den, durch Extrapolation der Konzentration c auf $c = 0$ ermittelten Grenzwert der reduzierten Viskosität dar.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_i - \eta_0}{c \cdot \eta_0} = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta] + K \cdot c \quad (3.2)$$

η_{red} : Reduzierte Viskosität

η_{sp} : Spezifische Viskosität

η_i : Viskosität der Lösung mit Polymer der Konzentration c

η_0 : Viskosität des reinen Lösemittels

c : Polymerkonzentration

Eine Extrapolation auf Null erfordert eine Verdünnungsreihe und ist nur mathematisch möglich. Um dieses Problem in der GPC zu umgehen wird in der Praxis eine sehr kleine Polymerkonzentration verwendet. Es wird die Annahme gemacht, dass die Konzentration sehr

3 Polymerisation von Ethen

klein ist. Der ermittelte Wert des Quotienten η_{sp}/c bei sehr geringen Konzentrationen ist somit eine Abschätzung von $[\eta]$. Die Polymerkonzentration darf allerdings nicht zu klein gewählt werden, da dann das Ausgangssignal zu schwach wird. Deshalb werden auch die Ergebnisse für sehr hohe bzw. niedrige Molmassen (Anfang und Ende des Signals) unzuverlässig. Bei kleinen Molmassen ist dieser Nachteil besonders gravierend, da kleine Ketten, kleinere Viskositätsignale abgeben als große Ketten bei gleicher Einwaage.

Nach dem Konzept der universellen Kalibrierung von BENOIT [112] kann aus den RI- und Viskositätskurven das absolute Molekulargewicht des Polymers bestimmt werden. Die Bestimmung der Molmassen der einzelnen Fraktionen erfolgt durch Vergleich mit einem Standard bekannter Molmasse, die Kalibriersubstanz (Polystyrol). Dabei muss das gleiche Gel-Lösemittelsystem eingesetzt werden. Bei der universellen Kalibrierung des Systems wird der Logarithmus des Produktes des Molekulargewichtes und der intrinsischen Viskosität ($\log M_i \cdot [\eta]$) gegen die Retentionszeit bzw. das Elutionsvolumen V_e dargestellt. Das Produkt von intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molmasse M ist dem hydrodynamischen Volumen (V_h) eines Polymerpartikels proportional ($V_h \sim M \cdot [\eta]$). Die unterschiedliche Form der jeweiligen Polymerpartikel ist dabei in den stoffspezifischen $[\eta]$ -Werten enthalten. BENOIT zeigte, dass eine Reihe hydrodynamischer Volumenwerte für verschiedenste schmale Standards eine Eichkurve ergaben. Das heißt, alle Punkte passten auf die gleiche Kurve. Sobald diese „Universal“-Kalibrierung erstellt worden ist, kann von jedem Polymer, von dem das Elutionsvolumen (V_e) und die intrinsische Viskosität $[\eta]$ bekannt sind, das Molekulargewicht festgestellt werden.

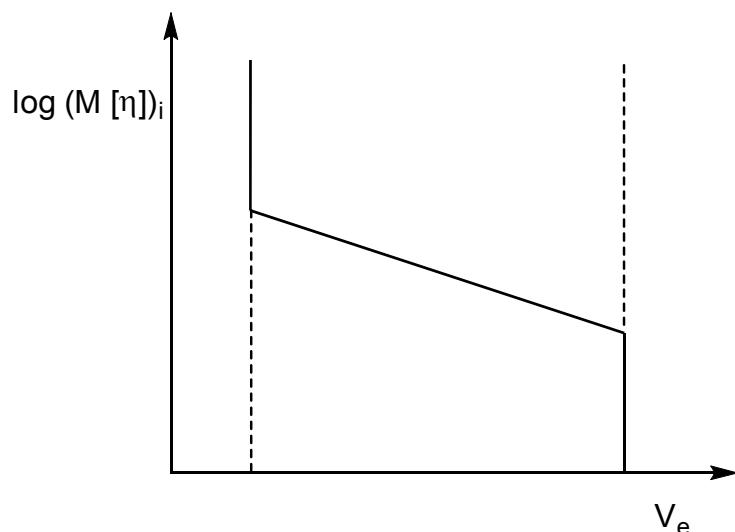


Abbildung 3.13: Beispiel einer universellen Kalibrierkurve von Polyethylen in TCB bei 175 °C.

3 Polymerisation von Ethen

Da für ein gegebenes Elutionsvolumen das Produkt $[\eta]_i \cdot M_i$ immer gleich ist, kann aus einer universellen Kalibrierkurve direkt die Molmasse einer Probe ermittelt werden, wenn $[\eta]_i$ bekannt ist:

$$\log([\eta] \cdot M)_{st} = \log([\eta] \cdot M)_i \quad (3.3)$$

Die Einführung kontinuierlich messender Viskositätsdetektoren hat dazu geführt, dass man die spezifische Viskosität η_{sp} an jeder Stelle des Elutionsdiagramms messen kann. Gleichzeitig wird die Polymer-Konzentration mit einem Differentialrefraktometer gemessen. Da die Lösung stark verdünnt ist, gilt:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \approx [\eta] \quad (3.4)$$

Die Molmasse der Probe ergibt sich dann direkt aus der Beziehung:

$$M_i = M_{st} \cdot \frac{[\eta]_{st}}{[\eta]_i} \quad (3.5)$$

Aus dem Konzentrationsprofil (RI-Diagramm) und den berechneten Molmassen bei den jeweiligen Elutionsvolumina, kann eine Häufigkeitsverteilungskurve dargestellt werden (Abbildung 3.14), indem die Häufigkeit gegen den Logarithmus der molaren Masse aufgetragen wird.

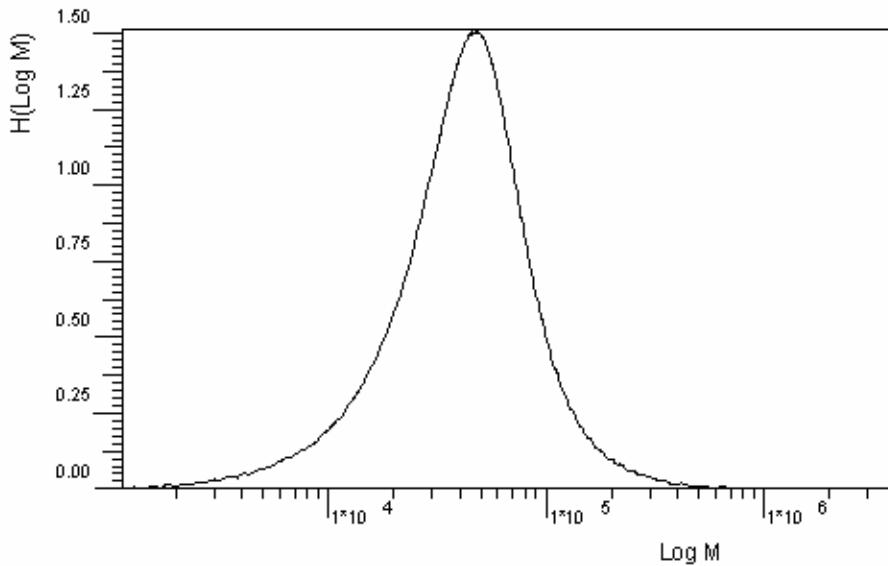


Abbildung 3.14: Molmassenverteilungsdiagramm einer Polyethylenprobe. Auf der y-Achse ist die normierte Häufigkeit der Probe gezeigt. Das Maximum des Peaks wird auf 100 gestellt, das Minimum auf 0. Auf der x-Achse ist der Logarithmus der molaren Masse dargestellt.

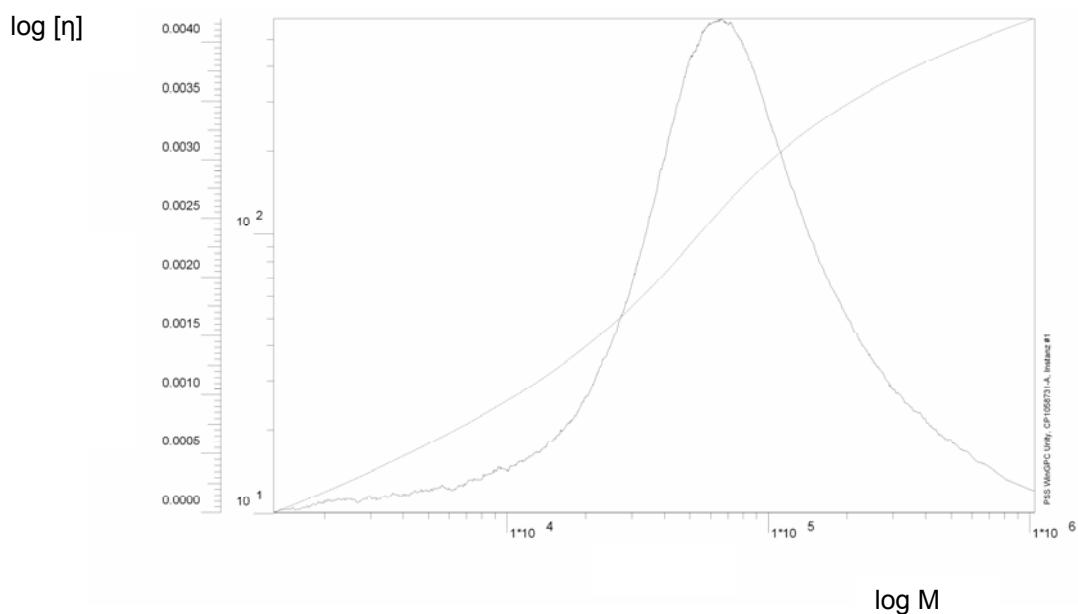


Abbildung 3.15: Viskositätsdiagramm und Mark-Houwink-Plot des linearen Polyethylenstandards PE5. Auf der y-Achse ist das Detektorsignal für die Viskosität sowie der Logarithmus der Grenzviskosität ($\log[\eta]$) dargestellt. Auf der x-Achse ist der Logarithmus der molaren Masse gezeigt. Die Messtemperatur beträgt 175 °C, die Lösungsmittelflussrate beträgt 0,7 mL/min. Als Eluent ist 1,2,4-Trichlorbenzol eingesetzt worden.

3 Polymerisation von Ethen

Durch Auftragung der Viskositätswerte η_{sp} gegen das Elutionsvolumen erhält man das Viskositätsdiagramm. Bei der Auftragung von $\log [\eta]$ gegen $\log M$ erhält man gegebenenfalls lineare Segmente mit der Steigung α und dem Achsenabschnitt $\log K$. Dieses Diagramm wird als Mark-Houwink Plot bezeichnet (Abbildung 3.15).

Die Beziehung zwischen $[\eta]$ und M_i wurde von HERMANN STAUDINGER empirisch bei Messungen an Cellulose und Cellulosederivaten entdeckt. WERNER KUHN begründete sie theoretisch durch seine Beschreibung des statistischen Knäuels. HERMANN MARK formulierte sie erstmals in der jetzt bekannte Form (Formel 3.6), und ROELOF HOUWINK bestätigte ihre Gültigkeit durch Messungen verschiedener Polymere in unterschiedlichen Lösemitteln.

In verallgemeinerter Form ist die Beziehung des Staudinger-Indexes zur Molmasse des Makromoleküls gegeben durch die *Mark-Houwink-Gleichung* (auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung bezeichnet):

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (3.6)$$

$[\eta]$: Staudinger Index

K: empirisch ermittelte Konstante

M: Molmasse des Polymers

α : hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Makromolekül

Der Mark-Houwink-Plot stellt die Grenzviskosität als Funktion des Molekulargewichtes dar. Da die Grenzviskosität die Einheiten von dL/g hat, stellt sie eine inverse Dichte dar (g/dL). Je höher der Verzweigungsgrad des Polymers, desto niedriger ist die Grenzviskosität (im Verhältnis zu dem Molekulargewicht). Der Mark-Houwink-Exponent α wird durch die Temperatur, die Art des Lösemittels und die Struktur des solvatisierten Polymers beeinflusst. Zunehmende Verzweigung bewirkt eine abnehmende Steigung bei Zunahme des Molekulargewichtes (Abbildung 3.16). So gilt für kompakte Kugeln $\alpha = 0$, für ein undurchspültes Knäuel $\alpha = 0.5$, ein teilweise durchspültes Knäuel $\alpha = 0.5$ bis 1. Beim

vollständig durchspülten Knäuel ist $\alpha = 1$ und bei einem Stäbchen gilt $\alpha = 2$. Meistens liegt α zwischen 0.65 und 0.75.

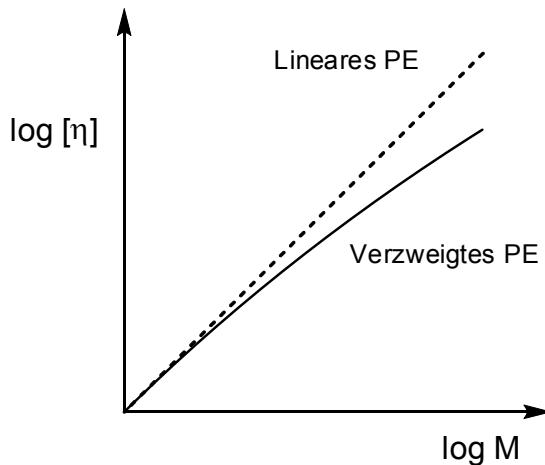


Abbildung 3.16: Mark-Houwink-Plot einer verzweigten Polyethylenprobe (—) im Vergleich zu linearem Polyethylen (---). Auf der y-Achse ist der Logarithmus des Staudinger Indexes ($\log[\eta]$) dargestellt. Auf der x-Achse ist der Logarithmus der molaren Masse gezeigt.

Den Verzweigungsgrad von Polymeren kann man folgendermaßen ermitteln: Da verzweigte Makromoleküle bei gleicher Molmasse kleinere Knäuel bilden als unverzweigte, findet man bei Viskositätsmessungen eine niedrigere intrinsische Viskosität $[\eta]$. Die Kurve solcher Präparate liegt unterhalb der Kalibrierkurve linearer Polymere. Das Verhältnis von verzweigten Ketten $[\eta_f]$ zu linearen Ketten $[\eta_c]$ nennt man das Schrumpfungsverhältnis g' (Formel 3.7). Dessen Werte liegen zwischen Null und Eins und sind ein wichtiges Indiz für den Verzweigungsgrad der Polymeren.

$$g' = \frac{[\eta_f]}{[\eta_c]} \quad (3.7)$$

3.5.3 Vergleich von linearen Polyethylenstandards

Die Parameter K und α sind sehr ausführlich für lineares Polyethylen in der Literatur besprochen worden. Es sind verschiedene Werte für Polyethylen in 1,2,4,-Trichlorbenzol bestimmt. Viele der einzigartigen und vorteilhaften Eigenschaften von langkettigen Polymeren sind vom Molekulargewicht abhängig, weshalb eine korrekte Messung der Masse zur Spezifikation des Polymers wesentlich ist.

3 Polymerisation von Ethen

Tabelle 3.2 zeigt eine Auflistung der K und von α -Werte von lineares Polyethylen in TCB. Die Werte von K werden in den Einheiten der mL/g dargestellt. Maßeinheiten von dL/g werden auch häufig verwendet.

Tabelle 3.2: Werte der Mark-Houwink-Konstanten für lineares Polyethylen.

Temp.: °C	M _w g/mol	Methode ^{a)}	K mL/g·10 ⁻³	a	AK	Lit.
130	8.800 – 630.000	LS/MO	39,2	0,725	WAGNER	[113]
130	7.700 – 600.000	GPC	51,0	0,706	OTOCKA	[114]
130	20.000 – 180.000	GPC	49,5	0,715	WHITEHOUSE	[115]
130	37.000 – 81.000	GPC	43,4	0,724	COLL	[116]
135	8.800 – 630.000	LS/MO	52,6	0,700	PEYROUSET	[117]
135	4.000 – 676.000	VISK	52,3	0,700	CROUZET	[118]
135	50.000 – 222.000	LS	95,4	0,640	WILLIAMSON	[119]
140	1.000 – 1·10 ⁶	LS	32,3	0,735	WILD	[120]
140	5.000 – 700.000	VISK	39,5	0,726	BARLOW	[121]
175 ^{b)}	30.000 – 200.000	GPC	0,5	0,846	HUBER	
175 ^{c)}	30.000 – 100.000	GPC	4,7	1,128	HUBER	
175 ^{c)}	100.000 – 600.000	GPC	33,4	0,747	HUBER	

a) LS: Lichtstreuung, MO: Membran Osmometrie, GPC: Gelpermeationschromatographie, VISK: Molmassen bestimmt aus der Mark-Houwink-Gleichung in Decalin.

b) Lineares PE: NBS 1475

c) Lineares PE: PE 5

Wie in der Tabelle gezeigt, gibt es neun verschiedene Ermittlungen von K und α in der Literatur für lineares Polyethylen in TCB. Vier (WAGNER und HOEVE [113], PEYROUSET [117], WILLIAMSON und CERVENKA [119] und WILD [120]) basieren auf der Ermittlung des absoluten Molekulargewichtes von Polymerfraktionen. In allen weiteren Fällen wurden Molekulargewichte indirekt durch Viskositätsmessungen in irgendeinem anderen Lösungsmittel (für welche die Mark-Houwink-Konstanten aus der Literatur genommen wurden) oder durch GPC Messungen festgestellt.

Die letzten drei Werte für die linearen PE-Standards **NBS 1475** und **PE5** sind bei 175 °C vermessen worden. Der Grund hierfür ist der direkte Vergleich mit den synthetisierten Polyethylenproben. Da die Schmelzpunkte der hergestellten PE-Proben in den meisten Fällen relativ hoch ausfallen ($T_m > 130$ °C) ist es notwendig die GPC Anlage auf eine höhere

3 Polymerisation von Ethen

Temperatur ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$) einzustellen, da sonst das PE in den Säulen rekristallisieren kann, was eine verstopfte, unverwendbare Säule zur Folge hat.

In Abbildung 3.17 sind die Mark-Houwink-Plots der oben aufgeführte linearen Polyethylenstandards dargestellt für den Molmassenbereich von $1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5\text{ g/mol}$. Die oberste Gerade ist die des linearen Polyethylenstandards **PE5** welches im Arbeitskreis Huber verwendet worden ist. Es ist zu erkennen, dass diese Werte sehr gut mit den Ergebnissen der anderen Arbeitskreise übereinstimmen. Aus diesem Grund kann dieser Standard als lineare Vergleichssubstanz mit den synthetisierten Proben dienen.

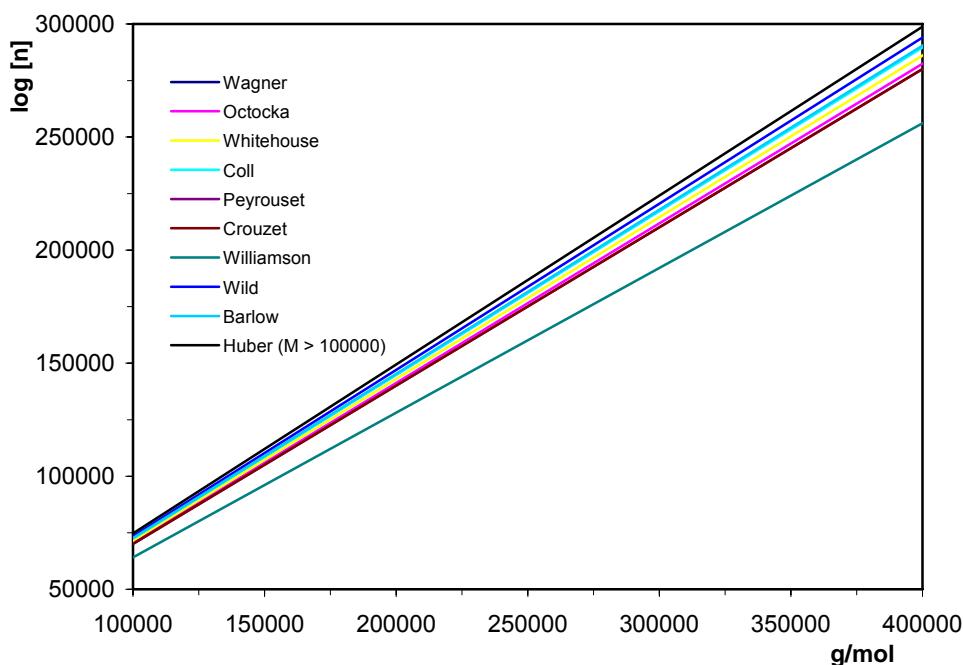


Abbildung 3.17: Mark-Houwink-Plots der linearen Polyethylenstandards aus Tabelle 3.1 für die Molmassen über 100.000 g/mol . Auf der y-Achse ist der Logarithmus des Staudinger Indexes ($\log[\eta]$) dargestellt. Auf der x-Achse ist die molare Masse gezeigt.

Die synthetisierte Proben weisen jedoch alle Molmassen unter $2 \cdot 10^5\text{ g/mol}$ auf. Um Aussagen über den Verzweigungsgrad der PE-Proben zu treffen, werden die Werte für den linearen Polyethylenstandard **PE5** im Molmassenbereich zwischen $1 \cdot 10^4$ und $2 \cdot 10^5\text{ g/mol}$ als Vergleichswert verwendet. Die Steigung des Mark-Houwink-Plots für diese kleineren Molmassen ist größer. Dieses Phänomen, einer zunehmender Steigung für kleinere Kettenlängen ist bei Polymeren häufig zu erkennen. Bei kleinere Molmassen besitzt die Kohlenstoffkette eine Stäbchenform ($a > 0,71$), da sie noch nicht lang genug ist um ein perfektes Knaüel ($a = 0,71$) auszubilden. Erst bei höheren Molekülmassen ist die

3 Polymerisation von Ethen

Polymerkette lang genug ist um perfekte Knäuel zu bilden. Aus diesem Grund sinkt den Mark-Houwink-Exponent.

3.6 Ethenpolymerisation unter Einsatz der neutralen Komplexen

Die nickelkatalysierte Polymerisation von Ethen ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

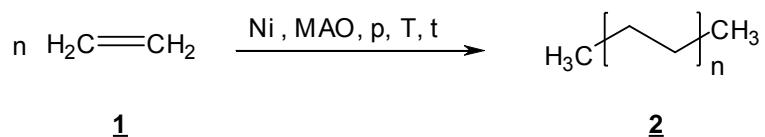


Abbildung 3.18: Polymerisation von Ethen.

Zur experimentellen Durchführung der Polymerisation sei auf Kapitel 6.4 verwiesen.

In den folgenden Abschnitten wird der Weg zu optimierten Versuchsdurchführung bezüglich eines neutralen Übergangsmetallkomplexes vorgestellt (Kapitel 3.3.1). Ebenfalls wird die Optimierung der *in situ* Polymerisation von Ethen unter Verwendung dieser Komplexe beschrieben. Als letzter Punkt werden die Produktparameter (Molmassen, Schmelzpunkte, Mark-Houwink-Exponenten) besprochen und Aussagen getroffen über die Struktur der hergestellten Verbindungen. Zuerst soll der Einfluss des Ligandtyps und Ligandverhältnis bestimmt werden. Der Grund hierfür ist, dass die Aktivität eines Katalysatorsystems stark vom Liganden(verhältnis) abhängig ist.

3.6.1 Einfluss des Ligandtyps und Ligandverhältnisses

Der Ligand besitzt aufgrund sterischer und elektronischer Eigenschaften einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes. Die eingesetzten Liganden sind in Abbildung 3.4 schon vorgestellt. Der Ligand wird unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.3) variiert um zu untersuchen, bei welcher Zusammensetzung von Katalysatorprecursor und Aminosäure sich der aktivste Katalysatorkomplex bildet.

3 Polymerisation von Ethen

Zur Bestimmung der Aktivität (A) werden das Gewicht des polymerisierten Polyethylen und die Menge des eingesetzten Nickelkatalysators bestimmt, dabei wird das Gewicht des Polyethylen in [g] und die Menge des Nickelkatalysators in [mmol] angegeben. Die Aktivität erhält man, wenn beide Größen und die Reaktionszeit in Formel 3.8 eingesetzt werden.

$$A = \frac{m(PE)}{n(Ni) \cdot t} = \left[\frac{kg}{mol \cdot h} \right] \quad (3.8)$$

Tabelle 3.3 zeigt die Ausbeute und Aktivitäten des Katalysators nach 10 Stunden Reaktionszeit sowie die Schmelztemperaturen, Kristallinitäten, Molmassen und Mark-Houwink-Exponenten der gebildeten PE's. Für die Bestimmung der Kristallinitäten (α) und Mark-Houwink-Exponenten (a) wird auf die Kapitel 2.6.1 und 2.6.2 verwiesen.

Unter Verwendung der sterisch am wenigsten anspruchsvollen Aminosäure, Glycin (33), weist der Katalysatorkomplex eine Aktivität von 99 kg/mol · h auf. Werden jedoch die Methylester (34) oder Ethylester (35) dieser Aminosäure eingesetzt, so sinkt die Aktivität drastisch. Diese Abnahme der Aktivität unter Verwendung der Aminosäureester sieht man auch bei L-Phenylalanin (36), das eine höhere Aktivität aufweist, als dessen Ester (37, 38), und bei L-Prolin (47) und dessen Benzylester (48). Der Grund für die Abnahme der Aktivität kann mit der Größe der Esterfunktionalitäten zusammenhängen. Aus sterischen Gründen wird die Anlagerungsmöglichkeit von Ethen am Zentralmetall verringert, was einen negativen Einfluss auf der Aktivität haben kann.

Die schwefelhaltigen Liganden (37, 40, 41, 43) zeigen keine Aktivität. Dies ist im Einklang mit der allgemein bekannten Tatsache, dass Schwefel ein Katalysatorgift ist und deswegen den Katalysator deaktiviert.

Eine Änderung des Liganden auf L-Phenylalanin 36 und L-Prolin 47 führt zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität. Bei Verwendung von L-Phenylalanin und L-Prolin als Ligand erreicht die Aktivität des Katalysators ihr Maximum. Der Grund für die höhere Aktivität des Katalysators, unter Verwendung von L-Prolin im Vergleich zu den anderen eingesetzten Liganden, beruht auf der höheren π -Donoreigenschaft dieser Aminosäure im Vergleich zu anderen Aminosäuren. Aus diesem Grund ist der Ligand stärker am Metall koordiniert und bildet deswegen einen stabileren Komplex.

3 Polymerisation von Ethen

Tabelle 3.3: Variation des Liganden.

Nr.	Ligand ^{a)}	y ^{b)} %	A ^{c)} g/mol · h	T _m ^{d)} °C	α ^{e)}	M _w ^{f)} g/mol	M _n ^{g)} g/mol	M _w /M _n ^{h)}	a ⁱ⁾
61	<u>33</u>	90	99	126,5	0,71	8.440	1.647	5,1	0,99
94	<u>34</u>	6	6	129,1	0,44	446.870	248.620	1,8	0,87 ^{j)}
77	<u>35</u>	40	6	128,5	0,73	480.510	298.840	1,6	0,83 ^{j)}
62	<u>36</u>	100	147	128,2	0,61	234.750	131.830	1,8	0,74 ^{j)}
98	<u>37</u>	0	0	-	-	-	-	-	-
74	<u>38</u>	70	84	123,5	0,68	15.645	1.804	8,7	0,86
83	<u>39</u>	4,5	12	129,0	0,97	73.745	912	80,1	0,68
93	<u>40</u>	0	0	-	-	-	-	-	-
28	<u>41</u>	0	0	-	-	-	-	-	-
63	<u>42</u>	10	3	133,5	0,86	21.642	1.027	21,1	1,00
76	<u>43</u>	0	0	-	-	-	-	-	-
97	<u>44</u>	70,6	220	n. b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
82	<u>45</u>	100	46	130,7	0,70	23.923	7.051	3,4	1,03
80	<u>46</u>	6,6	4	130,7	0,46	38.918	5.532	7,0	1,04
191	<u>47</u>	100	275	137,1	0,65	82.163	50.475	1,6	1,15
78	<u>48</u>	90,9	60	130,1	0,78	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 15 - 25:1, p = 60 - 70 bar, T = 60 °C.

a) Verwendeter Ligand.
b) Ausbeute an Polyethylen.

c) Aktivität: Hergestellte Menge an Polyethylen pro eingesetzten Mol Katalysatorprecursor multipliziert mit einer Reaktionszeit von 10 Stunden berechnet nach Formel 3.1.

d) T_m: Schmelztemperatur von PE, bestimmt nach DSC Analytik (0-200 °C, 10K/min).

e) α: Kristallinität, berechnet nach Formel 2.5.

f) M_w: Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mit GPC Analytik (175 °C, Flussrate: 0.7 mL/min).

g) M_n: Zahlemittel der Molmasse, bestimmt mit GPC Analytik (175 °C, Flussrate: 0.7 mL/min).

h) Polydispersität: M_w/M_n.

i) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt mit GPC Analytik (175 °C, Flussrate: 0.7 mL/min), berechnet über Formel 3.6 für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

j) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt mit GPC Analytik (175 °C, Flussrate: 0.7 mL/min), berechnet über Formel 3.6 für den Molmassenbereich $9 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^5$ g/mol.

Die Steigerung der Aktivität unter Verwendung von 36 beruht auch auf den elektronischen Eigenschaften des Liganden. Der elektronenschiebende Phenylrest sorgt für eine Elektronendichtheitesteigerung am Stickstoffatom, wodurch es zu einer stabileren koordinativen Bindung mit dem Nickel kommt. Diese Stabilitätssteigerung des Komplexes hat einen Einfluss auf die Aktivität. In allen nachfolgenden Versuchen wurde, wegen der besseren Ausbeute und Aktivitäten L-Phenylalanin 36 und L-Prolin 47 als Ligand eingesetzt. Aus

3 Polymerisation von Ethen

übersichtlichkeitsgründen werden allerdings fast ausschließlich die Ergebnisse mit L-Phenylalanin aufgeführt. Die Versuchsergebnisse mit L-Prolin verlaufen analog.

Ligand:Metall-Verhältnis

Das Nickel zu Ligand Verhältnis wurde zwischen 0:1 und 3:1 variiert, um zu untersuchen, bei welcher Zusammensetzung sich der aktivste Katalysatorkomplex bildet. Das L:Ni-Verhältnis hat einen starken Einfluss auf die Reaktivität des Systems. Tabelle 3.4 zeigt die Aktivität des Katalysators sowie die Ausbeuten, Schmelztemperaturen und Molmassen des gebildete PE's bei den unterschiedlichen L:Ni-Verhältnissen. Als Ligand wurde L-Phenylalanin verwendet.

Tabelle 3.4: Variation des L:Ni-Verhältnis.

Nr.:	L:Ni ^{a)}	y %	A		T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
			kg/mol · h	%						
52	0	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
101	1,0	66,7	70,8		131,5	0,78	28.810	3.754	7,7	0,97
103	1,3	100	198,3		129,3	0,82	21.449	6.020	3,6	1,26
73	1,5	100	173,0		131,2	0,74	29.450	6.352	4,6	0,90
96	2,0	100	149,3		126,4	0,79	24.701	3.336	7,4	1,09
139	2,4	61,6	106,3		128,1	0,61	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
99	3,0	81,3	31,7		128,1	0,70	21.321	3.867	5,5	1,27

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Phenylalanin, Al:Ni = 25 - 35:1, p = 60 bar, T = 60 °C.

a) Eingestelltes Ligand:Katalysatorprecursor-Verhältnis.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass ohne Zusatz des Liganden der Katalysator nicht aktiv ist (**52**). Eine Aktivität gegenüber Ethen ist erst bei Zugabe des Liganden zu erkennen. Bei einem Verhältnis von 1,3:1 (**103**) erreicht die Aktivität des Katalysators ein Maximum. Anschließend nimmt die Aktivität bei der Herstellung von Polyethylen wieder ab. Die Kristallinität des Produktes und die Molmassen sind weniger von dem L:Ni-Verhältnis abhängig, da diese Werte immer in den gleichen Bereich ($M_w \approx 25.000$ g/mol, $\alpha \approx 0,70 - 0,80$) liegen.

In Abbildung 3.19 ist die Aktivität und deren Abhängigkeit im Vergleich zum L:Ni-Verhältnis gezeigt.

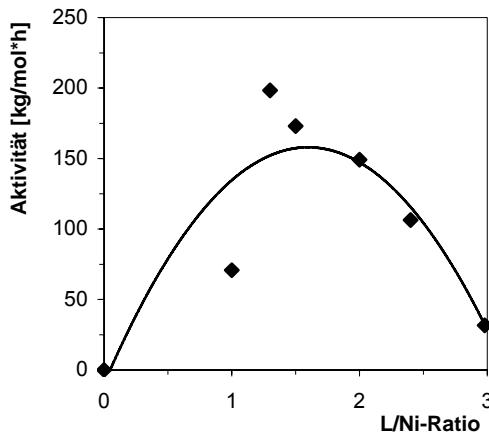


Abbildung 3.19: Einfluss des Ligandverhältnisses auf die Aktivität des Katalysatorsystems unter Verwendung von L-Phenylalanin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 60 bar und die Reaktionstemperatur ist 60 °C.

Die Zunahme der Katalysatoraktivität beim Zusatz des Liganden und die anschließende Abnahme bei einem größeren Li:Ni-Verhältnis ist im Einklang mit der allgemein gemachten Annahme, dass der katalytisch aktive Komplex die Form $[N^O]Ni-H$ besitzt. Bei zu niedrigen Verhältnissen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen $[N^O]Ni-H$ und unkoordinierten Nickel aus. Dadurch sinkt die Konzentration an katalytisch aktivem $[N^O]Ni-H$ und somit auch die Aktivität des Systems. Bei höheren L:Ni-Verhältnissen konkurriert der überschüssige Ligand mit den Substraten um die Koordinationsstellen am Nickel. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems herabgesetzt (Abbildung 3.20).

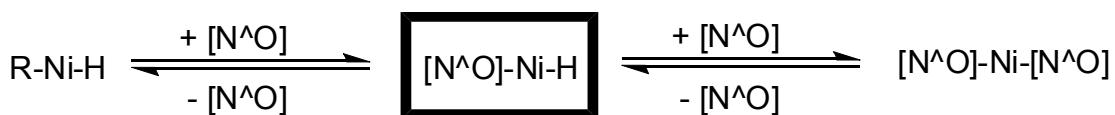


Abbildung 3.20: Koordination des $[N^O]$ -Liganden am Nickelmetall.

In allen nachfolgenden Versuchen wird aufgrund der erzielten hohen Aktivitäten L-Phenylalanin als Ligand eingesetzt und ein L:Ni-Verhältnis von 1,3:1 einbehalten. Zuerst soll der Einfluss des Druckes auf die Polymerisation bestimmt werden. Der Grund hierfür ist, dass die Aktivität des Katalysatorsystems sowie die Art des gebildeten Polyethylen, die Anzahl der Verzweigungen und die Länge der Kohlenstoffketten stark vom Druck abhängig sein dürfen.

3.6.2 Einfluss des Druckes

Neben der Variation des Katalysatorsystems spielt der Reaktionsdruck des Ethens eine bedeutende Rolle. Die verschiedenen Versuchsreihen werden bei Reaktionsdrücken von 20 bis zu 80 bar eingestellt. Die Untersuchungsergebnisse für das System Ni(COD)₂/Ligand/MAO sind in der Tabelle 3.5 beschrieben.

Tabelle 3.5: Variation des Reaktionsdruckes.

Nr.:	P ^{a)} bar	y %	A kg/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a
120	20	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
111	40	100	125,6	124,4	0,71	20.463	1.386	14,8	0,69
60	60	100	146,8	126,9	0,61	39.096	427	91,6	0,45
108	70	100	112,4	130,8	0,64	41.329	5.731	7,2	0,98
183	80	42,9	46,4	132,0	0,72	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Phenylalanin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 32 - 42:1, T = 50 °C.

a) Eingestellter Reaktionsdruck.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich 3 · 10⁴ – 1 · 10⁵ g/mol.

Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Aktivität des Katalysators

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Reaktionsdruck einen großen Einfluss auf die Polymerisation besitzt. Bei niedrigen Drücken < 40 bar ist der Katalysator nicht aktiv. Es werden unterhalb dieser Drücke keine Ausbeuten erzielt. Mit steigendem Druck wird eine deutliche Steigerung der Ausbeute und der Aktivität bemerkbar. Bei einem Reaktionsdruck von p = 60 bar weist die Aktivität des Katalysatorsystems ein Maximum auf. Eine weitere Steigung des Druckes hat eine Abnahme der Aktivität zur Folge, dies steht im Gegensatz zur Schmelztemperatur und Molmasse des hergestellten Polyethens, welche mit zunehmendem Druck weiter steigen. Der Einfluss des Druckes auf die Aktivität des Katalysators ist in Abbildung 3.21 graphisch dargestellt für Systeme mit L-Phenylalanin und L-Prolin als Ligand.

Die mit steigendem Druck zunehmende Aktivität des Katalysators kann durch die erhöhte Konzentration des Ethens im Reaktionssystem erklärt werden. Durch den höheren Druck treffen statistisch mehr Ethenmoleküle mit dem Katalysator zusammen, was zu einer Erhöhung der Aktivität führt. Dementsprechend ist die Insertion von Ethen an das aktive

Zentrum und damit die Kettenaufbaureaktion gegenüber einer β -Hydrideliminierung statistisch bevorzugt. Die beobachtbare Aktivität sollte aus diesen Grund stetig ansteigen je höher man den Druck wählt. Dies kann nicht festgestellt werden. Ab ca. 60 bar nimmt die Aktivität ab.

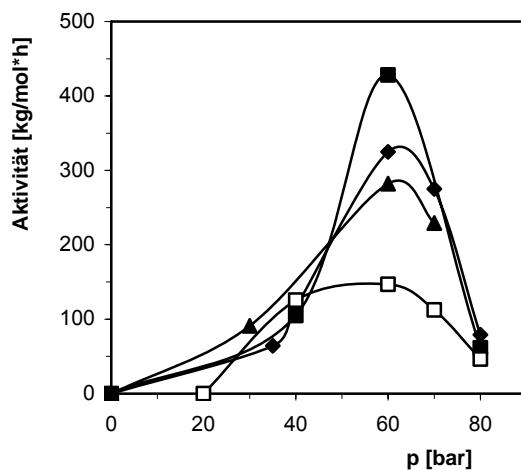


Abbildung 3.21: Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Katalysatoraktivität. Die Messungen wurden unter Verwendung von L-Prolin (\blacktriangle $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, \blacklozenge $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, \blacksquare $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) und L-Phenylalanin (\square $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Einfluss des Druckes auf die physikalischen Eigenschaften des herstellten PE's

Bei einem höheren Ethendruck ist eine Erhöhung des Schmelzpunktes zu erkennen. Die Schmelztemperaturerhöhung des Produkts ist mit der statistischen Bevorzugung der Kettenaufbaureaktion gegenüber β -Hydrideliminierungen zu erklären. Bei niedrigem Druck kommt es häufiger zu Eliminierungsvorgängen und damit zu Kettenabbrüchen und zur Bildung von Verzweigungen. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad des Polymers sinkt der Kristallinitätsgrad und dementsprechend auch die Schmelztemperatur. Die Steigerung des Druckes ruft eine Zunahme des Schmelzpunktes hervor. Die erhöhte Ethenkonzentration bewirkt eine schnelle Bildung von Produkten, welche zu längeren unverzweigten Ketten weiterreagieren und so den Anteil an Produkten höherer Molekülmasse bewirken. In Abbildung 3.22 ist die Schmelztemperatur in Abhängigkeit des Reaktionsdruckes abgebildet.

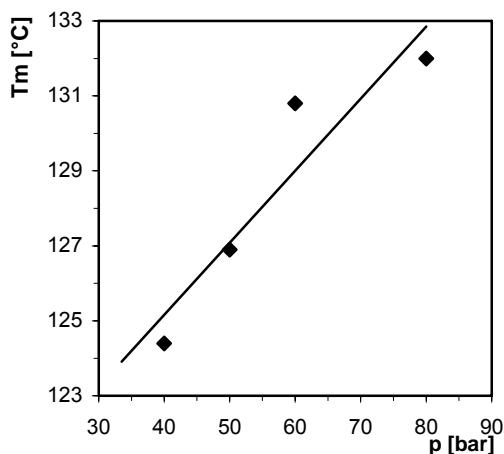


Abbildung 3.22: Einfluss des eingestellten Reaktionsdruckes auf die Schmelztemperatur des Polyethylens. Die Messungen wurden bei 60 °C unter Verwendung von L-Phenylalanin als Ligand durchgeführt.

Der Reaktionsdruck hat einen geringen Einfluss auf die Kristallinität und den Mark-Houwink-Exponenten der synthetisierten Polymere. In Abbildung 3.23 ist der Mark-Houwink-Plot von Polyethylenstandard **PE5** und Probe **111** und **108** dargestellt.

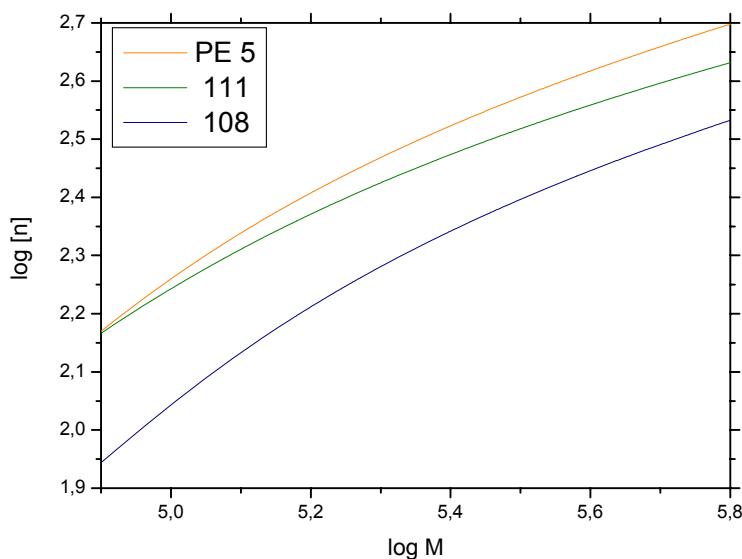


Abbildung 3.23: Mark-Houwink-Plot der Polyethylenproben **108** (Blau) und **111** (Grün) im Vergleich zum linearen Polyethylenstandard **PE5** (Orange). Auf der y-Achse ist der Logarithmus der Grenzviskosität aufgetragen, die x-Achse zeigt den Logarithmus der Molmassen. Die GPC Messungen wurden bei 175 °C bei einem Fluss von 0,7 mL/min unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt.

3 Polymerisation von Ethen

Der mit dem Molekulargewicht zunehmende Verzweigungsgrad kann sehr deutlich im Mark-Houwink-Plot erkannt werden (Abbildung 3.23). Für die lineare Polymerprobe erhält man im Molekularbereich von $7 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ g/mol eine lineare Mark-Houwink-Auftragung, aus deren Steigung man Aussagen über die Kettenstruktur der Proben ableiten kann. Die Mark-Houwink-Plots von **111** ($p = 40$ bar) und **108** ($p = 70$ bar) verlaufen in diesem Bereich unterhalb der Kurve des linearen Polyethylen, was auf eine höhere Verzweigung dieser Polymerketten hinweist. Außerdem findet man den Kurvenverlauf von **108** noch niedriger und flacher als der von **111**, was auf einen höheren Verzweigungsgrad der Probe **108** deutet.

Diese Beobachtung der Verzweigungszunahme bei höheren Drücken (**108**, $p = 70$ bar) steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu der höheren Schmelztemperatur (**108**, $T_m = 130,8$ °C) im Vergleich zu der Versuchsprobe **111** ($p = 40$ bar, $T_m = 124,4$ °C). Eine Zunahme der Schmelztemperatur weist im Allgemeinfall auf eine Abnahme der Verzweigung hin. Eine Zunahme der Verzweigung ruft eine geringere Wechselwirkung zwischen den Ketten hervor, welche wiederum einen negativen Einfluss auf die Schmelztemperatur hätte. Probe **108** besitzt jedoch mehr Kurzkettenverzweigungen, welche aus dem niedrigeren Mark-Houwink-Plot sowie die negative Verschiebung des Mark-Houwink-Plots im Vergleich zur lineare Probe erkennen ist. Die Zunahme der Schmelztemperatur von **111** nach **108** ist somit nicht auf die Abnahme des Verzweigungsgrades zurückzuführen sondern eher auf die doppelt so große Molmassen von **108** im Verhältnis zu **111**.

Weiterhin findet man ab einer Molmasse von $2 \cdot 10^5$ g/mol für alle Proben eine deutliche Abwärtskrümmung. Diese Krümmung zeigt an, dass die Proben bezüglich Ihrer Struktur nicht homogen sind, sondern dass im hochmolekularen Bereich zunehmend Seitenketten vorhanden sind. Der Grad der Verzweigung (Verhältnis des Mark-Houwinks-Plots zwischen verzweigtem und linearem Polyethylen) nimmt aufgrund dieser zunehmenden Krümmung mit steigender Molmasse zu.

In allen nachfolgenden Optimierungsexperimenten wird, aufgrund der erhöhten Aktivität und Kristallinität bei höheren Drucken ein optimaler Reaktionsdruck von 50 bar ($L = L$ -Phenylalanin) bzw. 60 bar ($L = L$ -Prolin) eingehalten. Zuerst sollte der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Polymerisation von Ethen geprüft werden.

3.6.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur ist ein wichtiger Prozessparameter, da der gebildete Nickelkomplex **50** aufgrund verschiedener Bindungsenergien, sterische und elektronische Eigenschaften unterschiedlicher Stabilität bei den eingestellten Reaktionstemperaturen besitzt. Dies führt zu einer unterschiedlichen Aktivität der Katalysatorkomplexe bezüglich der Ethenpolymerisation.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen, wurden Versuche bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt. Es ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die Aktivität des Systems zunimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Dort werden die Aktivität des Katalysators, sowie die Ausbeute, die Schmelztemperatur, die Molmassen und der Mark-Houwink-Exponent des gebildeten PE's in Abhängigkeit der Temperatur aufgelistet.

Tabelle 3.6: Variation der Reaktionstemperatur.

Nr.:	T ^{a)} °C	y %	A kg/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
119	30	0	-	-	-	-	-	-	-
125	40	50	57,6	134,4	0,61	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
103	60	100	198,3	129,3	0,82	21.449	6.020	3,6	1,26
62	70	100	147,0	128,2	0,61	234.750	131.830	1,8	0,74 ^{c)}
115	80	42,9	32,1	127,4	0,72	30.629	6.457	4,7	1,38

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Phenylalanin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 10 - 20:1, p = 60 bar.

a) Eingestellte Reaktionstemperatur.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

c) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ g/mol.

Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aktivität des Katalysators

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass bei Raumtemperatur kein Produkt gebildet wird. Eine Erhöhung der Temperatur auf 30 °C und anschließend 50 °C führt zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität des Katalysators. Eine Temperaturerhöhung von 50 °C auf 80 °C ruft keine weitere Steigerung der Aktivität hervor. In diesem Temperaturbereich ist eine Deaktivierung des Katalysators zu beobachten. Eine weitere Temperaturerhöhung wurde durch Überschreitung des Druckbereiches der Autoklaven nicht durchgeführt.

3 Polymerisation von Ethen

In dem Diagramm der Abbildung 3.24 ist für unterschiedliche Reaktionsdrücke die Abhängigkeit der Aktivität gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen für Katalysatorsysteme mit L-Phenylalanin und L-Prolin als Ligand.

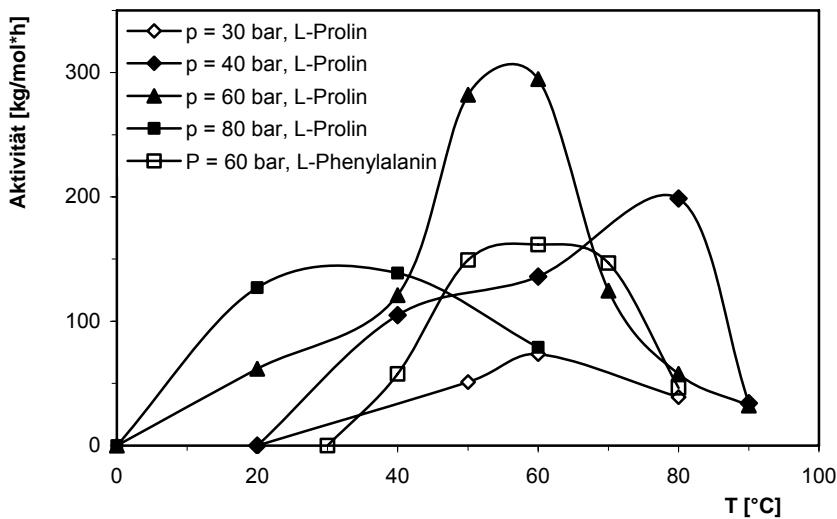


Abbildung 3.24: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aktivität. Die Messungen wurden unter Verwendung von L-Phenylalanin (\square $p = 60$ bar) und L-Prolin als Ligand durchgeführt (\diamond $p = 30$ bar, \blacklozenge $p = 40$ bar, \blacktriangle $p = 60$ bar, \blacksquare $p = 80$ bar).

Im Diagramm 3.24 ist deutlich die Temperaturabhängigkeit der Komplexaktivität zu erkennen. Die Aktivität steigt zunächst mit der Temperatur. Die Kurven weisen jedoch ein Maximum auf. Bei niedriger Temperatur (< 20 °C) ist der Katalysator gering bis nicht aktiv, weil ihm die nötige Aktivierungsenergie für die Initiierung der Polymerisation fehlt. Für Reaktionen durchgeführt bei 60 bar erhält man die höchste Aktivität des Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Diese Steigerung kann mit einer Zunahme von Zusammenstößen zwischen Ethen- und Katalysatormolekülen, welche zu Kettenverlängerungsreaktionen führen, begründet werden. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung von 60°C auf 80°C nimmt die Aktivität ab. Die Aktivitätsabnahme hängt mit der Destabilisierung des Katalysatorsystems bei höheren Temperaturen, infolge der großen thermischen Belastung auf den Nickelkomplex zusammen.

Einfluss der Temperatur auf die physikalischen Eigenschaften des hergestellten PE's

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Schmelztemperatur des Polyethylen ist in Abbildung 3.25 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Schmelzpunkt mit steigender Temperatur abnimmt.

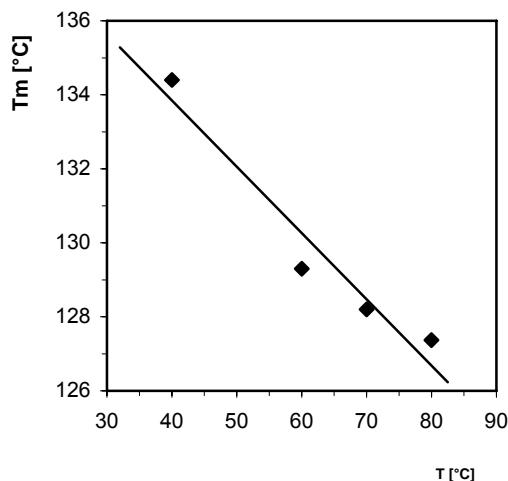


Abbildung 3.25: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Schmelztemperatur des Polyethylen unter Verwendung von L-Phenylalanin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 60 bar.

Mit steigender Reaktionstemperatur ist eine Abnahme der Schmelztemperatur zu beobachten. Dies deutet auf eine Zunahme des Verzweigungsgrades des Polyethylen. Bei steigender Temperatur nehmen sowohl die Kettenübertragungsreaktionen auf $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, welche zu Kettenabbruchreaktionen führen zu, wie auch die β -Hydrideliminierungen mit anschließenden Reinsertionen, welche zu verzweigten Polymeren führen (Abbildung 2.21) [99].

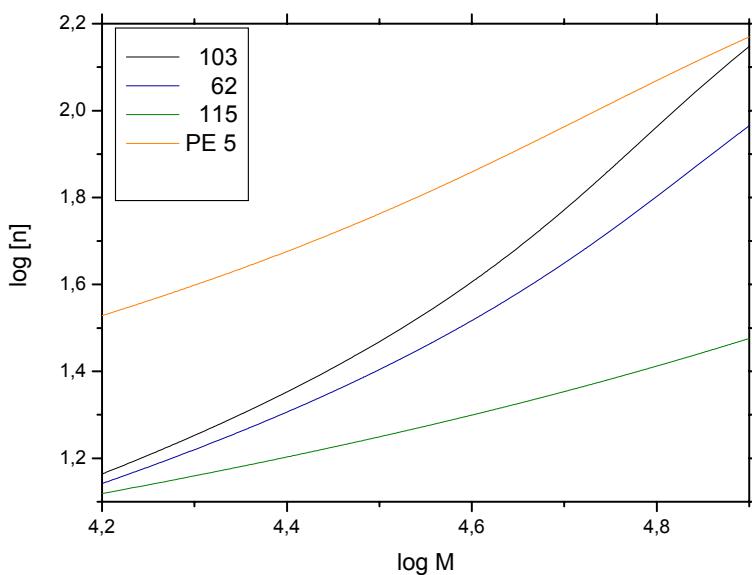


Abbildung 3.26: Mark-Houwink-Plot der Polyethylenprobe **115**, **62**, und **103** (von unten) im Vergleich zum linearen Polyethylenstandard **PE5** (Orange). Auf der y-Achse ist der Logarithmus der Grenzviskosität aufgetragen, die x-Achse zeigt den Logarithmus der Molmassen.

3 Polymerisation von Ethen

Die Zunahme der Verzweigung kann im Mark-Houwink-Plot ebenfalls (Abbildung 3.26) gezeigt werden. Kettenverkürzungen und zunehmende Kettenverzweigungen senken die Schmelztemperatur.

Im Mark-Houwink-Plot ist der, mit dem Molekulargewicht, zunehmende Verzweigungsgrad sehr deutlich zu sehen. Für die lineare Standardprobe erhält man im Molekularbereich von $2 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$ g/mol eine lineare Mark-Houwink-Auftragung. Durch den Vergleich dieser Kurve mit dem Kurvenverlauf der vorliegend dargestellten Proben können Aussagen über die Kettenstruktur der Proben gemacht werden. Die Mark-Houwink-Plots von **103** ($T_r = 60^\circ\text{C}$), **62** ($T_r = 70^\circ\text{C}$) und **115** ($T_r = 80^\circ\text{C}$) verlaufen im Molekularbereich von $2 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$ g/mol unterhalb der Kurve des linearen Polyethylens **PE5**, was auf eine höhere Verzweigung dieser Polymerketten hinweist. Außerdem ist der Kurvenverlauf von **62** und **115** noch flacher als der von **103**, was auf einen noch höheren Verzweigungsgrad dieser Proben deutet. Diese Beobachtung der Verzweigungszunahme bei höheren Reaktionstemperaturen bestätigt die niedrigeren Schmelztemperaturen von **115** ($T_r = 80^\circ\text{C}$, $T_m = 127,4^\circ\text{C}$), im Vergleich zu der Versuchsprobe **62** ($T_r = 70^\circ\text{C}$, $T_m = 128,2^\circ\text{C}$) und Probe **103** ($T_r = 60^\circ\text{C}$, $T_m = 129,3^\circ\text{C}$). Eine Abnahme der Schmelztemperatur weist im Allgemeinfall auf einen höheren Verzweigungsgrades der Polymerkette hin. Eine Zunahme der Verzweigung ruft eine geringe Wechselwirkung zwischen den Ketten hervor, welche wiederum einen negativen Einfluss auf die Schmelztemperatur hat. Die negative Verschiebung des Mark-Houwink-Plots im Vergleich zur linearen Probe bestätigt diese Annahme.

Weiterhin findet man ab einer Molmasse von $1,5 \cdot 10^5$ g/mol für alle Proben eine Abwärtskrümmung. Diese Krümmung zeigt an, dass die Proben bezüglich Ihrer Struktur nicht homogen sind, sondern dass im hochmolekularen Bereich zunehmend Seitenketten vorhanden sind. Der Verzweigungsgrad nimmt ab diesen Molmassen zu. Die Kristallinität der unterschiedlich verzweigten Polymere bleibt (analog zu den Ergebnissen bei der Druckänderung) bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen nahezu konstant.

In den nachfolgenden Versuchen wird aufgrund der hohen Aktivität und Kristallinität bei mittleren Temperaturen 50°C als optimale Reaktionstemperatur eingehalten. Zuerst soll jedoch der Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Polymerisation bestimmt werden. Der Grund hierfür ist, dass die Aktivität des Katalysators sowie die Art des gebildeten Polyethylens stark von der Cokatalysatormenge abhängig sind.

3.6.4 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration

Dem Cokatalysator MAO können drei Funktionen bei der nickelkatalysierten Ethenpolymerisation zugeordnet werden:

- Neutralisierung eventueller Verunreinigungen im Reaktionsgemisch,
- Aktivierung des Katalysatormetalls durch Methylübertragung,
- Wechselwirkung mit dem aktiven Komplex.

Deswegen hat das Al:Ni-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Polymerisation. Das Verhältnis des Cokatalysators zu dem katalytischen Metallzentrum muss nach den Untersuchungen von FINK [122] unter 50 liegen, um eine Aktivierung des Nickelzentrums zu erreichen. Dieser Grenzwert ist allerdings in einem Gemisch mit einem Zirkonocenpolymerisationskatalysator ermittelt worden.

Tabelle 3.7: Einfluss der MAO-Konzentration dargestellt als Verhältnis von Cokatalysator MAO zum Nickelprecursor Ni(COD)₂.

Nr.:	Al:Ni ^{a)}	y %	A kg/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a
107	0	0	0	-	-	-	-	-	-
116	5	0	0	-	-	-	-	-	-
75	14	100	63,0	131,2	0,74	129.450	63.520	2,0	0,89
110	18	53,8	71,3	129,0	0,75	45.884	1.841	24,9	0,76
135	28	100	84,9	128,8	0,67	55.629	6.932	8,0	0,84
139	43	61,6	106,3	128,1	0,61	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
109	55	52,0	68,0	127,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
104	65	0	0	-	-	-	-	-	-

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Phenylalanin, L:Ni = 1,3:1, p = 60 bar, T = 60 °C.

a) Eingestelltes Verhältnis von Cokatalysator MAO zum Nickelprecursor Ni(COD)₂.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich 3 · 10⁴ – 1 · 10⁵ g/mol.

Als Cokatalysator wird eine käufliche MAO-Toluollösung mit einem Aluminiumgehalt von 10 mol% eingesetzt. Das Aluminium:Nickel-Verhältnis wird unter sonst gleichen Bedingungen (Tabelle 3.7) in einem Bereich von 0 bis 65 variiert, um zu untersuchen bei welcher Konzentration sich die höchsten Aktivitäten bilden.

Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf Aktivität des Katalysators

Zunächst ist ein starker Anstieg der Aktivität mit zunehmendem Al:Ni-Verhältnis zu erkennen. Bei geringen Al:Ni-Verhältnissen ist davon auszugehen, dass die MAO-Konzentration nicht für eine vollständige Aktivierung aller Katalysatorzentren ausreicht. Wenn alle Katalysatorzentren aktiviert sind, erreicht die Aktivität den Maximalwert. Nach Überschreiten des optimalen Al:Ni-Verhältnis von ca. 40, bewirkt eine Erhöhung der MAO-Konzentration eine Verringerung der Aktivität. Weitere Versuchspunkte bei größeren Al:Ni-Verhältnissen bestätigen die Inaktivität des Katalysators. In Abbildung 3.27 ist der Einfluss des Al:Ni-Verhältnis auf die Aktivität in Abhängigkeit des Al:Ni-Verhältnisses dargestellt.

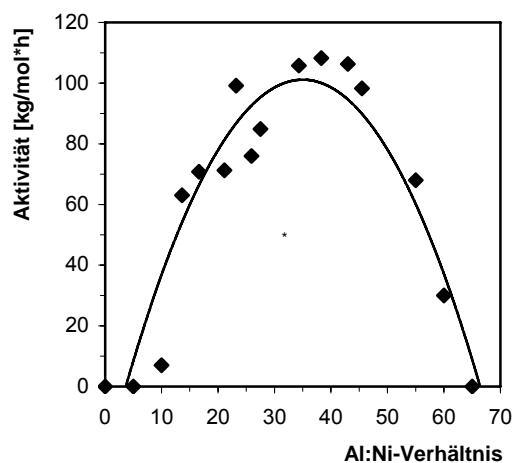


Abbildung 3.27: Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die Katalysatoraktivität unter Verwendung von L-Phenylalanin als Ligand. Die Messungen wurden bei einem Druck von 60 bar und Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt.

Der Grund der Aktivitätsabnahme ist, dass durch die Zugabe von überschüssigem MAO die TMA-Konzentration im Reaktionsgemisch erhöht wird, wodurch die Kettenübertragungsreaktionen auf TMA zunehmen, und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Die Übertragungsreaktion von Polymermolekülen auf TMA ist als Konkurrenzreaktion zur Kettenaufbaureaktion zu betrachten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird so stark verlangsamt, dass die Deaktivierung des Katalysatorkomplexes schneller stattfindet als die Umsetzung von Ethen.

Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die physikalischen Eigenschaften des hergestellten PE's

Aus der Tabelle 3.7 ist ein Abfall der Schmelztemperatur mit steigendem Al:Ni-Verhältnis zu erkennen. In Abbildung 3.28 ist diese Abhängigkeit der Schmelztemperatur bei unterschiedlichen Al:Ni-Verhältnissen dargestellt.

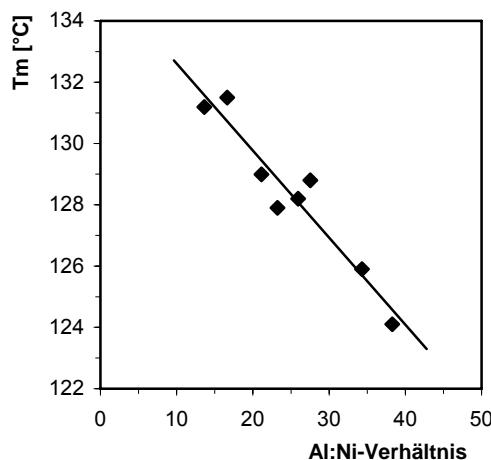


Abbildung 3.28 Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die Schmelztemperatur des synthetisierten Polyethylen unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Die Messungen wurden bei einem Druck von 60 bar und einer Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt.

Die Abnahme der Schmelztemperatur mit zunehmendem Al:Ni-Verhältnis ist mit der Bildung von kurzkettigen und verzweigten Polymerisationsprodukten zu erklären. Kurzkettige Polymerisationsprodukte werden, wie oben beschrieben, bei einer niedrigen Ethenkonzentration gebildet. Bei geringen Al:Ni-Verhältnissen sind in der Reaktionslösung nur wenig aktivierte Katalysatoren vorhanden. Dementsprechend steht in diesem Fall einem Katalysatorzentrum eine größere Menge Ethen zur Verfügung als einem Katalysatorzentrum bei größerem Al:Ni-Verhältnis. Bei geringen Al:Ni-Verhältnis also geringen Mengen aktiver Katalysatoren ist die Insertion von Ethen und somit der lineare Kettenaufbau statistisch bevorzugt. Mit steigendem Al:Ni-Verhältnis nehmen die Verzweigungen der Polymermoleküle zu, folglich nehmen die Kristallinität und die Schmelztemperatur ab.

Die Abnahme der Molmasse des gebildeten Polymeren hat einen weiteren negativen Einfluss auf der Schmelztemperatur. Die Kristallinität sowie der Mark-Houwink-Exponent weisen, analog zu den Einflüssen der Druckänderung, nur eine geringe Beeinflussung durch die

3 Polymerisation von Ethen

Cokatalysatorkonzentration auf. Zur Diskussion der molekularen Struktur des hergestellten Polymers ist in Abbildung 3.29 der Mark-Houwink-Plot von Probe **135**, **75** und **PE5** dargestellt.

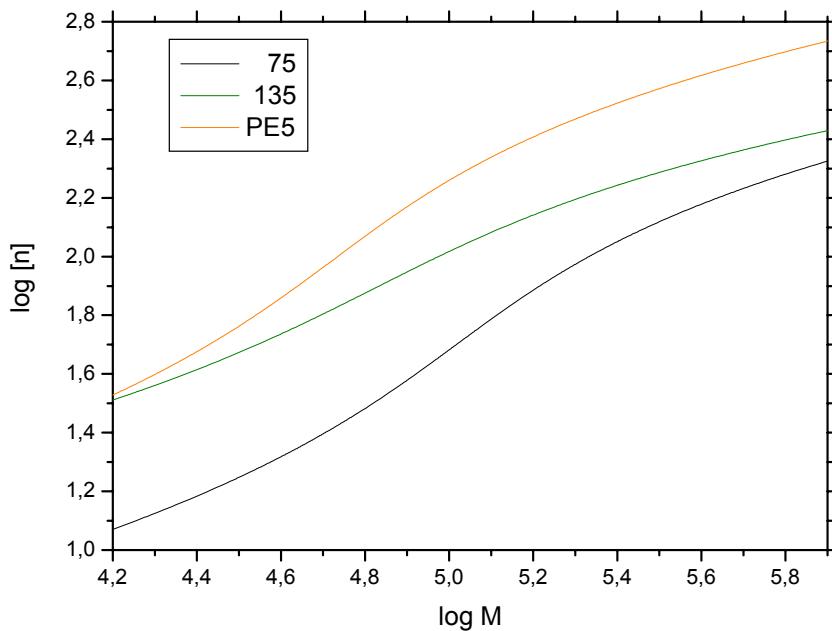


Abbildung 3.29: Mark-Houwink-Plot der Polyethylenprobe **75** (Schwarz), **135** (Grün) und den Polyethylenstandard **PE5** (Orange). Auf der y-Achse ist der Logarithmus der Grenzviskosität aufgetragen, die x-Achse zeigt den Logarithmus der Molmassen. Die GPC Messungen wurden bei 175 °C bei einem Fluss von 0,7 mL/min unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt.

Aus der Abbildung ist der zunehmende Verzweigungsgrad der Proben **75** und **135** im Vergleich zum linearen Standard **PE5** deutlich zu sehen (Abbildung 3.29). Für die lineare Polymerprobe erhält man im Molekülmassenbereich von $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol eine lineare Mark-Houwink-Auftragung. Die Mark-Houwink-Plots von **75** ($\text{Al:Ni} = 14:1$) und **135** ($\text{Al:Ni} = 28:1$) verlaufen in diesem Bereich unterhalb der Kurve des linearen Polyethylen **PE5**, was auf eine höhere Verzweigung dieser Polymerketten deutet. Außerdem ist der Kurvenverlauf von **135** noch flacher als der von **75**, was einen niedrigeren Mark-Houwink-Exponenten zur Folge hat und die erhöhte Verzweigung dieser Probe weiterhin bestätigt. Die Beobachtung der Verzweigungszunahme bei höheren Cokatalysatorverhältnissen bestätigt die Abnahme der Schmelztemperaturen von **135** ($\text{Al:Ni} = 28:1$, $T_m = 128,8$ °C), im Vergleich zu der

3 Polymerisation von Ethen

Versuchsprobe **75** ($\text{Al:Ni} = 14:1$, $T_m = 131,2 \text{ } ^\circ\text{C}$). Die Kristallinität der unterschiedlich verzweigten Polymere bleibt (analog zu den Ergebnissen bei der Druck- und Temperaturänderung) bei den verschiedenen Konzentrationen nahezu konstant.

Auch in diesem Fall findet man ab einer Molmasse von $3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ für alle Proben eine Abwärtskrümmung. Diese Krümmung zeigt an, dass die Proben bezüglich ihrer Struktur nicht homogen sind, sondern dass im hochmolekularen Bereich zunehmend Seitenketten vorhanden sind. Der Grad der Verzweigung (Verhältnis des Mark-Houwinks-Plots zwischen verzweigtem und linearem Polyethylen) nimmt aufgrund dieser zunehmenden Krümmung mit steigender Molmasse zu.

Aufgrund der maximalen Aktivität des Nickelkatalysators und der hohen Kristallinität des hergestellten Polyethylen wird für eine optimale Versuchsdurchführung eine Cokatalysatorkonzentration von 40 eq. eingehalten.

Somit ist die Polymerisation von Ethen unter Verwendung von neutralen Nickelkomplexen optimiert worden. Die oben beschriebenen Ergebnisse sind in der Regel mit L-Phenylalanin beschrieben worden da für diesen Liganden mehr Versuchsreihen durchgeführt worden sind. Die Ethenpolymerisation kann aber auch unter Verwendung der Aminosäure L-Prolin gut durchgeführt werden. Ein Vergleich zwischen L-Phenylalanin und L-Prolin ergibt für letzteren sogar höhere Aktivitäten. Dies ist deutlich dargestellt in den Abbildungen 3.19 und 3.22.

Bei einer Temperatur von $60 \text{ } ^\circ\text{C}$, einen Reaktionsdruck von 60 bar und einer Cokatalysatorkonzentration von 40 eq. werden die höchsten Aktivitäten, Kristallinitäten und geringsten Verzweigungen erzielt. Es werden mit L-Phenylalanin durchschnittliche Aktivitäten von $150 \text{ kg(PE)/mol(Ni)\cdot h}$ erzielt. Die Turn Over Number (TON) beträgt ca. 5000 $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{mol Ni}$.

Im Vergleich zu den Polymerisationsparametern mit Zr-Metallocene (KAMINSKY), wo sehr hohe Al:M-Verhältnisse (250:1) verwendet wurden, sind die gezeigten Ergebnisse sehr befriedigend. KAMINSKY's Katalysatoraktivitäten liegen, nach Umrechnung auf die gleiche Aktivitätseinheit mit $3,75 \text{ kg(PE)/mol(Zr)\cdot h}$ deutlich unter den Aktivitätswerte des

Nickelkatalysators [123]. Die Umrechnung erfolgt durch Multiplikation mit der Katalysatorkonzentration.

Bessere Aktivitäten in der Polymerisation von Ethen werden von TAKASHIMA (Ti-Metallocene) erzielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C wird eine ca. sieben Mal höhere Aktivität von 1100 kg/mol · h erhalten. Jedoch werden auch in diesem Fall sehr hohe Cokatalysatorkonzentrationen (Al:Ti = 1000:1) gebraucht [124].

Der Einsatz von BROOKHART-Komplexen führt bei einer Temperatur von 60 °C zu einem TON von 78.000 mol(C₂H₄)/mol(Ni), was deutlich über den erzielten Ergebnissen mit Nickelkomplexen liegt. Ein weiterer Vorteil im Falle der BROOKHART-Verbindungen ist, der Verzicht auf den Einsatz vom Cokatalysator MAO [125].

3.7 Ethenpolymerisation unter Einsatz der ionischen Komplexen

Aufbauend auf die Versuchsbedingungen mit dem neutralen Nickelkatalysator soll ein Katalysatorsystem, welches auf einer ionischen Nickelverbindung beruht, untersucht werden. Die schematische Herstellung des ionischen Komplexes ist in Abbildung 3.7 dargestellt worden (Kapitel 3.3.2).

In den folgenden Abschnitten werden einzelne Parameter in diesem System variiert (Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Druck, Anion usw.) und ihr Einfluss auf die *in situ* Polymerisation von Ethen untersucht. Im letzten Abschnitt werden die Produktparameter (Molmassen, Schmelzpunkte, Mark-Houwink-Exponenten) diskutiert und mit den literaturbekannten Werten verglichen.

Zur Optimierung der Katalysatorsynthese wird zuerst nur einer der Versuchspараметer variiert, um somit einen guten Einblick auf den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Herstellung des Komplexes bzw. auf das Polymerisationsverhalten zu bekommen.

3 Polymerisation von Ethen

Bei der Verwendung des ionischen Katalysatortyps treten im Bezug auf die Polymerisationsreaktion ähnliche Probleme wie bei den neutralen Komplexen auf. Analog ist zuerst ein Lösungsmittelsystem, worin sich alle Komponenten ausreichend lösen, zu bestimmen. Anschließend soll der Ligand mit den besten Eigenschaften eingesetzt werden. Der Einsatz von schwachkoordinierenden Gegenanionen ist eine Aufgabe die einen Hauptaspekt der Komplexsynthese darstellt.

Nach der Synthese eines aktiven Komplexes ist die ionisch katalysierte *in situ* Polymerisation von Ethen zu optimieren. Hierzu wird die Cokatalysatorkonzentration, Reaktionsdruck und die Reaktionstemperatur variiert. Zunächst wird das Lösungsmittelsystem untersucht.

3.7.1 Bestimmung des Lösungsmittelsystems

Wie in Kapitel 3.4 schon gezeigt, ist das Lösungsmittel von sehr großem Einfluss auf das Katalysatorsystem. Aus der Lösungsmittelreihe für die Aminosäuren und den Katalysatorprecursor folgt, dass die besten Löslichkeiten für den Precursor **51** und Ligand in Methanol erzielt werden. Die Silbersalze, welche zur Abspaltung eines Bromidions verwendet werden und so den ionischen Katalysator bilden, weisen in Alkohol ebenfalls eine sehr gute Löslichkeit auf. Deshalb wurden Methanol und Ethanol zur Präformation des Katalysators eingesetzt.

Außer der Löslichkeit ist das inerte Verhalten des Lösemittels gegenüber den Edukten ein wichtiger Aspekt. Beim Einsatz von MeOH reagierte das MAO mit dem Lösungsmittel unter Bildung von Aluminiummethanolat und Freisetzung von Methan (Abbildung 3.30).

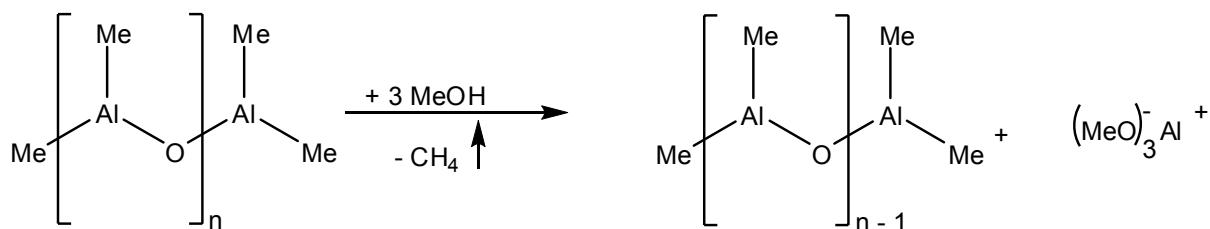


Abbildung 3.30: Methanolysen vom Cokatalysator MAO unter Verwendung von MeOH als Lösungsmittel.

3 Polymerisation von Ethen

Um die Reaktion des Lösungsmittels mit dem Cokatalysator zu umgehen, wurde eine Syntheseroute entwickelt, in welchen nun die Herstellung des ionischen Komplexes in Methanol stattfindet und die Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel.

Das Methanol soll nach abfiltrieren des ausgefallenen Silberbromids gegen ein weniger polares Lösungsmittel ausgetauscht werden. Die Absicht ist, dass nach abdestillieren des überschüssigen Methanols der Nickelkomplex in die unpolare Phase übergeht. Aufgrund dieser Abtrennung des Alkohols, kann der Cokatalysator dann ohne Bedenken zugegeben werden.

Um die destillative Abtrennung von Methanol einfacher zu gestalten, sollte aus präparativem Grund das unpolare Lösungsmittel einen relativ hohen Siedepunkt haben. Es wird zuerst der Hochsieder Marlotherm-SH® eingesetzt (isomeres Dibenzyltoluol, $T_b = 280\text{ °C}$). Der Dichteunterschied zwischen diesen Lösungsmitteln war jedoch zu groß, um einen Phasenübergang des gebildeten Komplexes zu gewährleisten.

Die Wahl von Toluol als unpolare zweite Phase war letztendlich die beste Methode, um einerseits den Übergang der hergestellten ionischen Komplexe ohne Probleme stattfinden zu lassen und anderseits den Cokatalysator ohne das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen zugeben zu können. In der Tabelle 3.8 sind die unterschiedlichen Lösungsmittelsysteme und die Löslichkeit der Edukte aufgeführt.

Tabelle 3.8: Variation des Lösungsmittelsystems und die Löslichkeiten der Reaktanden.

Nr.:	Solvent	Ni ^{a)}	Aminosäure	AgX ^{b)}	Bemerkung
230	Toluol	+	+	-	Nicht alle Edukte löslich
51	DCM	-	+	+	Nicht alle Edukte löslich
222	MeOH	+	+	+	MAO reagiert mit MeOH
340	MeOH/Marlotherm-SH ^{®c)}	+	+	+	Dichteunterschied zu groß
346	MeOH/Toluol	+	+	+	Optimales Solvenssystem

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 35 µmol (DME)NiBr₂, 50 - 80 µmol Aminosäure, T = 25 °C.

a) Eingestelltes Verhältnis von Cokatalysator MAO zum Nickelprecursor (DME)NiBr₂.

b) X = BF₄, Triflat, Phthalat, Toluolsulfonat.

c) Marlotherm-SH[®]: hochsiedendes industrielles Lösungsmittel ($T_b = 300\text{ °C}$).

Aufgrund dieser Beobachtungen wird in den nachfolgenden Versuchen das Zweiphasensystem Methanol/Toluol gewählt. Zunächst soll der Einfluss der unterschiedlichen Intermediate getestet werden, da die verschiedenen Verbindungen einen großen Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben.

3.7.2 Testen der unterschiedliche Intermediate

Die Herstellung des ionischen Komplexes kann theoretisch auf unterschiedliche Wege erfolgen (Abbildung 3.31). Ausgehend vom Katalysatorprecursor ($\text{DME}(\text{NiBr}_2)$ **51**) kann einerseits zuerst die Aminosäure zugegeben werden, wonach sich unter Abspaltung von Dimethoxyethan Intermediat **59** bildet. Die nachfolgende Zugabe des Silbersalzes ergibt den erwünschten ionischen Nickelkomplex **61** (Syntheseweg I). Anderseits existiert die Möglichkeit, zuerst das Silbersalz zuzugeben unter Ausbildung des Intermediats **60** mit anschließender Zugabe des Liganden, wobei der Komplex **61** gebildet wird (Syntheseweg II).

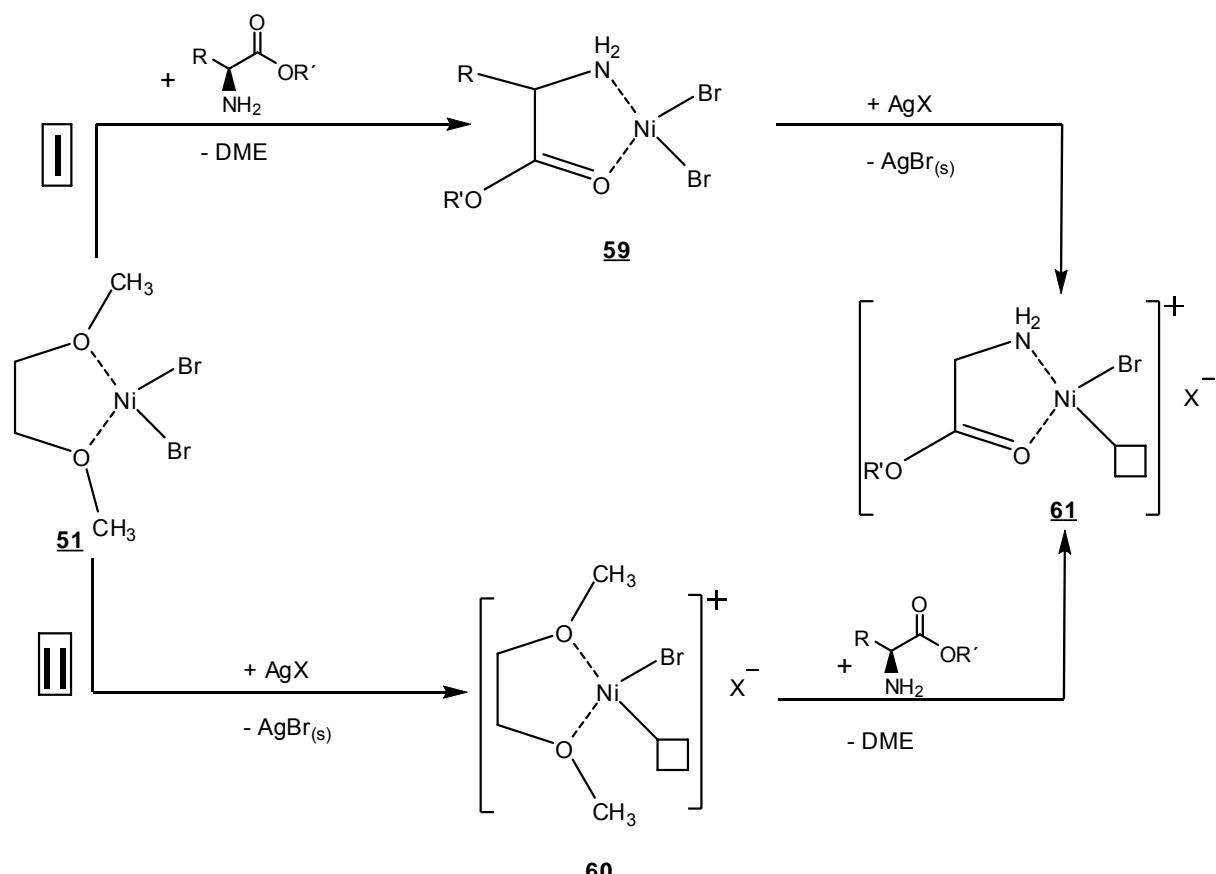


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung zur Synthese des ionischen Komplexes.

3 Polymerisation von Ethen

Es sind bei der Durchführung alle Intermediate auf ihre katalytische Aktivität getestet worden. Zuerst wurde der reine Precursor eingesetzt, der keine Aktivität gegenüber der Herstellung von Polyethylen zeigte. Der Grund hierfür ist unter anderem, dass **51** keine freie Koordinationsstelle aufweist an der Ethen am Zentralmetall koordinieren kann. Ein weiterer Grund ist, dass das Dimethoxyethan kein aktiver Ligand ist. Auch in den Arbeiten von M. BROOKHART ET AL. wird die Verbindung **51** lediglich als Precursor verwendet und zeigt selber keine Aktivität.

Das gleiche Problem zeigt sich, wenn Verbindung **59** in der Polymerisation eingesetzt wird. In diesem Fall wird kein Polyethylen synthetisiert. Die Ursache ist auf die fehlende freie Koordinationsstelle zurückzuführen, wodurch es für das Ethen nicht möglich ist, an das Nickel zu koordinieren.

Im Gegensatz dazu führt die Syntheseroute **II** bei der Herstellung von Verbindung **29** zur Generierung einer freien Koordinationsstelle. Der Nickelprecursor wird unter Abspaltung des schwerlöslichen Silberbromids in einen ionischen Komplex **29** umgesetzt. Das verwendete Anion ist schwach koordinierend, wodurch eine freie Koordinationsstelle für das Olefin dargestellt wird. Dennoch zeigt diese Verbindung keine Aktivität in der Polymerisation. Hieraus ist ersichtlich das DME als Ligand für den Polymerisationskatalysator nicht geeignet ist.

Erst die Herstellung des Komplexes **61** zeigt eine gewisse Aktivität bei dem Einsatz in der Polymerisation von Ethen. In Tabelle 3.9 sind die Versuchsergebnisse dargestellt.

Tabelle 3.9: Variation des Lösungsmittelsystems und die Löslichkeiten der Reaktanden.

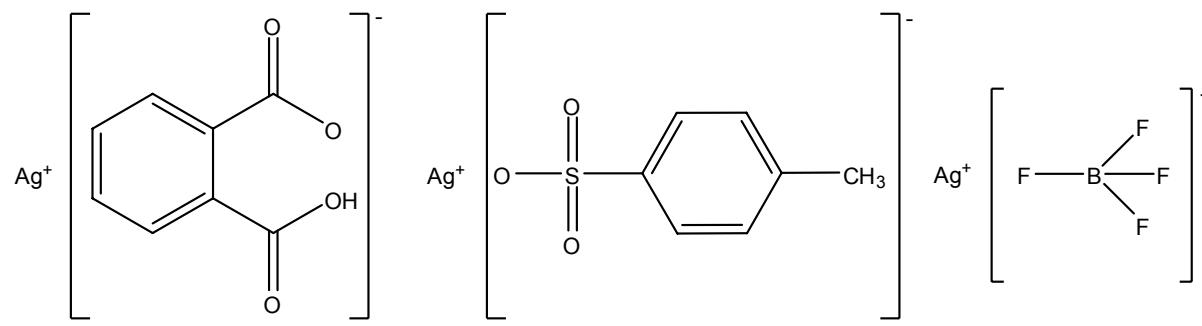
Intermediat	Aktivität	Bemerkung
1	X	Keine freie Koordinationsstelle DME ist kein aktiver Ligand
2	X	Keine freie Koordinationsstelle
3	X	DME ist kein aktiver Ligand
4	✓	freie Koordinationsstelle, aktiver Ligand

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol (DME)NiBr₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Phenylalanin-ethylester, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 15 - 25:1, p = 50 bar, T = 50 °C. Anion = Triflat.

Aus präparativen Gründen wird in den nachfolgenden Versuchen Syntheseweg I zur Synthese des aktiven Nickelkomplexes gewählt. Zunächst soll der Einfluss des koordinierenden Anions des Silbersalzes bestimmt werden, da die Katalysatoraktivität stark von der Natur des Anions abhängig ist.

3.7.3 Einfluss des koordinierenden Anions

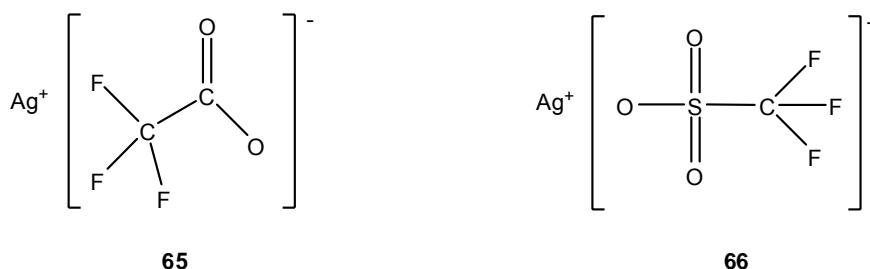
Der wichtigste Schritt bei der Synthese des ionischen Komplexes ist die Wahl eines geeigneten, schwach koordinierenden Anions. Es ist notwendig die optimale Kombination zwischen der Stärke der Koordination, der sterischen Eigenschaften des Anions sowie die Löslichkeit in dem, für die Reaktion verwendete Lösungsmittel zu finden. Untenstehende Anionen sind eingesetzt worden:



62

63

64



65

66

Abbildung 3.32: Eingesetzte Silbersalze.

Zuerst sollte aufgrund der Größe des Anions und somit die schwache Koordination am Nickel das Silberphthalat (**62**) bzw. das Silber-Toluol-4-sulfonat (**63**) eingesetzt werden. Diese Verbindungen erweisen sich als unlöslich in Methanol und sind deswegen nicht geeignet.

3 Polymerisation von Ethen

Als nächstes sind Silbertetrafluoroborat (**64**) und Silbertrifluoroacetat (**65**) eingesetzt worden. Diese Verbindungen haben den Vorteil, dass sie im verwendeten Solvens löslich sind, außerdem sind sie relativ schwach koordinierende Anionen im Vergleich zu Bromid, jedoch stark koordinierend im Vergleich zu **62** und **63**. Jedoch zeigte der Einsatz dieser beiden Silbersalze keine Aktivität bezüglich der Polymerisation von Ethen. Wahrscheinlich koordinieren die Anionen **64** und **65** zu stark über σ -Bindungen an das Zentralmetall und verhindern somit die Koordination des Ethens.

Die Lösung dieses Problems stellt die Verwendung eines schwächer koordinierenden Anions, welches in Form von Silbertriflat (**66**) gefunden ist, dar. Der Einsatz von dieser Verbindung führte zu einem aktiven Komplex.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Anionen sind in Tabelle 3.10 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.10: Variation des Anions

Anion	Aktivität	Bemerkung
Phthalat	-	unlöslich in MeOH
Toluol-4-Sulfonat	-	unlöslich in MeOH
Tetrafluorborat	-	löslich, stark koordinierend
Trifluoroacetat	-	löslich, stark koordinierend
Triflat	✓	löslich, schwach koordinierend

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 μmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 15 - 25:1, p = 50 bar, T = 50 °C.

Aus oben beschriebenen Erkenntnissen wird in der Herstellung des ionischen Nickelkomplexes das Triflat **66** als schwach koordinierendes Anion verwendet. Zuerst soll aber der best geeignete Ligand in der Polymerisation von Ethen bestimmt werden.

3.7.4 Einfluss der Ligandtyps

Der Ligand wurde, unter den gleichen Bedingungen wie bei der Katalysatorherstellung mit dem neutralen Komplex und den schon gefundenen Bedingungen (Tabelle 3.11), variiert um zu untersuchen, bei welcher Zusammensetzung sich der aktivste Katalysatorkomplex bildet. Es wird die Aktivität und die Schmelztemperatur in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck für das System (DME)NiBr₂/Aminosäure/Ag-Triflat/MAO dargestellt. Auch die Molmasse(-verteilung), die Schmelztemperatur und der Mark-Houwink-Exponent der hergestellten Polymere werden aufgeführt.

Bei Verwendung von L-Prolin **47** als Ligand erreicht die Aktivität des Katalysators ihr Maximum. Der Grund für die höhere Aktivität des Katalysators, unter Verwendung von L-Prolin **48**, beruht auf der höheren π -Akzeptoreigenschaft dieser Aminosäure im Vergleich mit der π -Akzeptoreigenschaft der anderen Aminosäuren.

Tabelle 3.11: Variation des Liganden.

Nr.	Ligand ^{a)}	y [%]		A kg/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
		%	kg/mol · h							
368	L-Glycin-methylester (33)	0	0	-	-	-	-	-	-	-
352	L-Glycin-ethylester (34)	100	81	118,6	0,88	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
345	L-Prolin (47)	100	195	131,5	0,74	38.183	12.808	3,0	1,36	
250	L-Prolin-Benzylester (48)	100	124	125,2	0,87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
366	L-Cystein (37)	0	0	-	-	-	-	-	-	-
351	L-Cystein-ethylester (38)	0	0	-	-	-	-	-	-	-
356	L-Phenylalanin-methylester (39)	0	0	-	-	-	-	-	-	-
346	L-Phenylalanin-ethylester (40)	100	144	121,2	0,89	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol (DME)NiBr₂ in 20 mL abs. Toluol, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 15 - 25:1, p = 50 bar, T = 50 °C.

a) Verwendete Aminosäure in der Herstellung des ionischen Katalysators.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

Eine Änderung des Liganden von Aminosäuren auf Aminosäureester zeigt einen positiven Einfluss auf die Aktivität des Katalysatorkomplexes. Der Grund hierfür ist die Zunahme der Komplexstabilität. Durch den Elektronenschub des Alkylrestes in Richtung des Metalls wird

3 Polymerisation von Ethen

die Elektronendichte in diesem Bereich erhöht. Der Carboxylsauerstoffs wird hierdurch stärker am Zentralmetallgebunden was zur ein Stabilitätserhöhung führt. Diese Aktivitätssteigerung bei Verwendung von Aminsäureester statt Aminosäuren ist am Beispiel von Glycin (**368**) und Glycinethylester (**352**) deutlich zu erkennen.

In den nachfolgenden Versuchen wird, wegen der besseren Ausbeute und Aktivitäten L-Prolin als Ligand eingesetzt in der Polymerisation von Ethen mit dem ionischen Nickelkatalysator. Mit dem so ausgewählten Katalysatorsystem soll zuerst die Druckabhängigkeit der Polymerisation bestimmt werden. Der Grund hierfür ist, dass der Katalysator sowie auch die Art des gebildeten Polyethylen stark druckabhängig sind.

3.7.5 Einfluss des Druckes

Neben der Variation des Katalysatorsystems (Precursor, Ligand und Anion) spielen die Reaktionsparameter wie Reaktionsdruck, -temperatur und die Cokatalysatorkonzentration eine essentielle Rolle. In diesem Abschnitt wird die Druckabhängigkeit der Ethenpolymerisation untersucht. Es ist zu erwarten, dass bei steigendem Druck die Aktivität des Katalysators zunimmt, da bei einem höheren Druck die Eduktkonzentration größer ist. Es werden Reaktionsdrücke zwischen 20 und 80 bar eingestellt.

Tabelle 3.12: Variation des Reaktionsdruckes.

Nr.:	P ^{a)} bar	y %	A g/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
						g/mol	g/mol		
300	20	0	0	0	-	-	-	-	-
364	40	100	156,5	133,0	0,72	42.197	15.579	2,68	0,90
334	50	100	171,4	134,6	0,64	66.710	21.432	3,11	0,81
335	60	100	182,3	134,5	0,73	70.048	48.838	1,45	1,06
336	70	100	167,5	137,5	0,59	58.472	28.957	2,02	1,04
337	80	100	68,6	137,4	0,69	84.414	52.590	1,98	0,81

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol (DME)NiBr₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 20 - 30:1, T = 50 °C.

a) Eingestellter Reaktionsdruck.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

In Tabelle 3.12 werden die Untersuchungsergebnisse der Aktivität des Katalysators und die Ausbeute an Polymer in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck für das System (DME)NiBr₂/L-

3 Polymerisation von Ethen

Phenylalanin-ethylester/Ag-Triflat/MAO beschrieben. Auch die Molmassen, die Schmelztemperatur und der Mark-Houwink-Exponent der hergestellten Polymere werden aufgeführt.

Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Aktivität des Katalysators

Aus der Tabelle 3.12 ist zu entnehmen, dass der Reaktionsdruck einen großen Einfluss auf die Polymerisation hat. Bei niedrigen Drücken ($p < 30$ bar) ist der Katalysator nicht aktiv. Mit steigendem Druck ist eine deutliche Steigerung der Ausbeute und der Aktivität zu erkennen. Bei einem Reaktionsdruck von $p = 80$ bar zeigt die Aktivität des Katalysators ein Maximum. Eine weitere Erhöhung des Druckes zeigt, analog zu den neutralen Komplexen, eine Abnahme der Katalysatoraktivität. Der Einfluss des Druckes auf die Aktivität des Katalysators und der Ausbeute an PE ist in Abbildung 3.33 graphisch dargestellt.

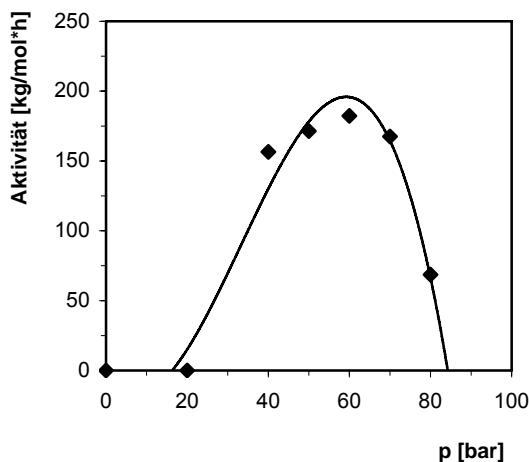


Abbildung 3.33: Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Aktivität des Katalysatorkomplexes unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Die Reaktionstemperatur beträgt 50 °C.

Analog zu den Ergebnissen bei den neutralen Komplexen **50**, hat eine Zunahme des Druckes zur Folge, dass die Ethenkonzentration in der Lösung steigt. Es steht für jedes Katalysatormolekül ein größeres Substratangebot zur Verfügung als bei niedrigem Druck. Dementsprechend ist die Insertion von Ethen an das aktive Zentrum und damit die Kettenaufbaureaktion gegenüber einer β -Hydrideliminierung statistisch bevorzugt [2]. Aus diesem Grund steigt auch die Anzahl der pro Katalysatorzentrum umgesetzten Ethenmoleküle.

Einfluss des Reaktionsdruckes auf die physikalischen Daten des hergestellten PE's

Die erhöhte Ethenkonzentration bewirkt, vergleichbar zu den neutralen Komplexen, eine schnelle Bildung von Produkten, welche zu längeren Ketten weiterreagieren und so den Anteil an längerkettigen Produkten erhöhen. Die erhöhte Ethenkonzentration drängt sichtlich auch die Verzweigung zurück.

In Abbildung 3.34 ist der Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Schmelztemperatur abgebildet. Bei einem höheren Ethendruck ist eine Erhöhung des Schmelzpunkts zu erkennen.

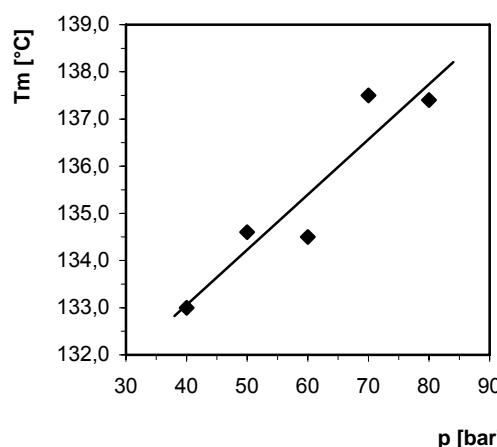


Abbildung 3.34: Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Schmelztemperatur unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Die Reaktionstemperatur beträgt 50 °C.

Die Schmelztemperaturerhöhung des Produktes bei erhöhtem Druck deutet auf eine Abnahme der Kettenverzweigung hin. Dies ist mit der statistischen Bevorzugung der Kettenaufbaureaktion bei höherem Druck zu beantworten.

Bei niedrigem Druck kommt es häufiger zu β -Hydrideliminierungen und damit zu Kettenabbrüchen und zur Bildung von Verzweigungen. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad und geringerer Molmasse des Polymers sinken der Kristallinitätsgrad und dementsprechend auch die Schmelztemperatur.

Der Reaktionsdruck hat einen geringen Einfluss auf die Kristallinität und den Mark-Houwink-Exponenten der synthetisierten Polymere. In 3.35 ist der Mark-Houwink-Plot von Polyethylenstandard **PE5** und Probe **334, 335** und **336** dargestellt.

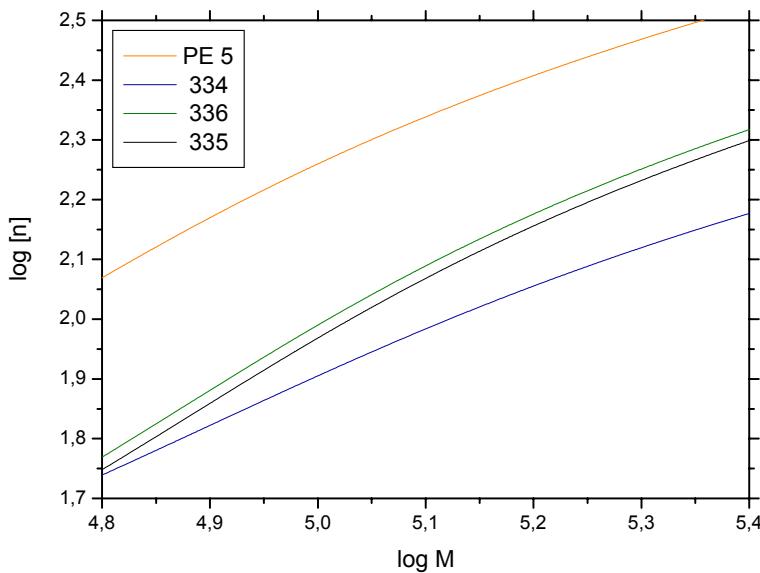


Abbildung 3.35: Mark-Houwink-Plot der Polyethylenproben **334**, **335**, **336** (von unten nach oben) im Vergleich zum linearen Polyethylenstandard **PE5** (Orange). Auf der y-Achse ist der Logarithmus der Grenzviskosität aufgetragen, die x-Achse zeigt den Logarithmus der Molmassen.

Für den lineare PE-Standard **PE5** erhält man im Molekularbereich von $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol eine lineare Mark-Houwink-Auftragung. Weiterhin findet man ab einer Molmasse von $1 \cdot 10^5$ g/mol für alle Proben eine Abwärtskrümmung. Diese Krümmung zeigt an, dass die Proben bezüglich Ihrer Struktur nicht homogen sind, sondern dass im hochmolekularen Bereich zunehmend Seitenketten vorhanden sind. Der Verzweigungsgrad (Verhältnis des Mark-Houwinks-Plots zwischen verzweigtem und linearem Polyethylen) nimmt aufgrund dieser zunehmenden Krümmung mit steigender Molmasse zu.

Die Mark-Houwink-Plots von **334** ($p = 50$ bar), **335** ($p = 70$ bar) und **336** ($p = 80$ bar) verlaufen unterhalb der Kurve des linearen Polyethylens, was auf eine höhere Verzweigung dieser Polymerketten hinweist. Der Kurvenverlauf von **334** ist niedriger und flacher als bei **335** und **336**, was auf den höchsten Verzweigungsgrad bei dieser Probe deutet. Die Zunahme des Verzweigungsgrades bei niedrigeren Drücken ist im Einklang mit der Abnahme der Schmelztemperatur, infolge verschlechterter intermolekularer Wechselwirkungen, bei niedrigeren Drücken. Probe **334** enthält mehr Kurzkettenverzweigungen als Probe **335**,

3 Polymerisation von Ethen

welche wiederum mehr Verzweigungen als Probe **336** besitzt. Die Kristallinität bleibt nahezu konstant wird weniger vom Reaktionsdruck beeinflusst.

In den folgenden Versuchen wird, aufgrund der hohen Aktivität des Nickelkomplexes und der hohen Kristallinität des hergestellten Polyethylens ein optimaler Reaktionsdruck von 50 bar eingehalten.

Zuerst soll der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Polymerisation von Ethen geprüft werden, da die Temperatur einen großen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators und auf den Kettenaufbau des Polymers hat.

3.7.6 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur ist auch bei der Verwendung des ionischen Nickelkomplexes einer der wichtigsten Prozessparameter. Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen, sollten die Versuche zwischen Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt werden. Analog zu den Versuchen mit dem neutralen Nickelkomplex ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die Aktivität des Systems anfangs zunimmt, nach erreichen der optimalen Reaktionstemperatur jedoch wieder abnimmt, da die hohe thermische Belastung den Komplex destabilisieren wird. Für eine aussagekräftigere Bewertung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Katalysatoraktivität und die Schmelztemperatur bzw. Molmasse der hergestellten Polymere, sollten jedoch weitere Experimente durchgeführt werden. In Tabelle 3.13 sind einige Untersuchungsergebnisse aufgelistet.

Tabelle 3.13: Variation der Reaktionstemperatur.

Nr.:	T ^{a)} °C	y [%]	A g/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
363	20	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
335	50	100	182,3	134,5	0,73	70.048	48.838	1,45	1,06
339	70	100	88,4	133,7	0,70	69.310	31.969	2,17	0,92

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol (DME)NiBr₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 30 - 40:1, p = 70 bar.

a) Eingestellte Reaktionstemperatur.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ g/mol.

3 Polymerisation von Ethen

In der Tabelle ist eine Abhängigkeit der Aktivität und der Schmelztemperatur, von der eingestellten Reaktionstemperatur zu erkennen. Bei Raumtemperatur ist kein Produkt gebildet worden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C führt zu einer Steigerung der Aktivität. Eine weitere Temperaturerhöhung hat eine Aktivitätsabnahme zur Folge. Die Beobachtung eines Aktivitätsmaximums ist analog den Ergebnissen für den neutralen Katalysator (Kapitel 3.6.3).

Der Schmelzbereich der PE-Proben läuft von 133 °C bis 135 °C abhängig von der eingestellten Reaktionstemperatur. Die Steigerung der Reaktionstemperatur zeigt keinen tendenziellen Einfluss auf die Schmelztemperatur, die Molmassen, den Mark-Houwink-Exponent und die Polymerkristallinität.

3.7.7 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration

Das Aluminium:Nickel-Verhältnis wird unter sonst gleichen Bedingungen zwischen 0 und 60 variiert um zu untersuchen, bei welcher Konzentration sich die besten Ausbeuten bilden. Tabelle 3.14 zeigt die Aktivitäten des Katalysatorsystems bei den unterschiedlichen Verhältnissen. Außerdem aufgeführt sind die Schmelztemperaturen, Molmassen und Mark-Houwink-Exponenten.

Tabelle 3.14: Einfluss der MAO-Konzentration.

Nr.:	Al:Ni ^{a)}	y %	A kg/mol · h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a ^{b)}
329	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
316	10	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
334	19,8	100	171,4	134,6	0,64	66.710	21.432	3,11	0,81
338	32,0	100	184,1	131,5	0,75	41.375	3.407	12,1	0,60
345	44,5	100	194,9	131,5	0,74	33.718	14.448	2,3	1,29
247	53,8	100	86,6	129,4	0,72	41.605	14.905	2,79	1,02
388	60,0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol (DME)NiBr₂ in 20 mL abs. Toluol, L = L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, p = 50 bar, T = 50 °C.

a) Eingestelltes Verhältnis von Cokatalysator MAO zum Nickelprecursor Ni(COD)₂.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich 3 · 10⁴ – 1 · 10⁵ g/mol.

Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Aktivität des Katalysators

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass keine bzw. eine geringe Zugabe (10 eq.) des Cokatalysators keine Aktivität des Nickelkomplexes bezüglich der Polymerisation von Ethen bewirkt. Erst bei Erreichen eines Verhältnisses von 10 eq. wird der Katalysator aktiv. Eine weitere Erhöhung der Aluminiumkonzentration führt zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität. Ab einem Verhältnis von 40 eq. wird eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet, weitere Versuchspunkte bei größeren Al:Ni-Verhältnissen bestätigen die Inaktivität des Katalysators.

Mit erhöhter Cokatalysatorkonzentration nimmt die Schmelztemperatur und die Molmasse des gebildeten Polymeren ab. Der Anteil an kurzkettigen Polymeren steigt mit Erhöhung der Menge an MAO. Die Kristallinität des Polyethylen s sinkt bei erhöhtem Druck. Der Mark-Houwink-Exponent zeigt keine Änderung bei Variation der Cokatalysatorkonzentration.

In Abbildung 3.36 ist der Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die Aktivität dargestellt.

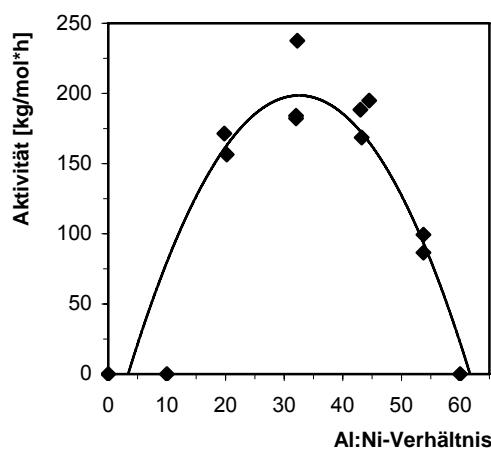


Abbildung 3.36: Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die Aktivität des Katalysatorkomplexes unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 50 bar und die Reaktionstemperatur ist 50 °C.

Der Anstieg der Aktivität mit zunehmendem Al:Ni-Verhältnis ist wie bereits in Kapitel 3.6.4 beschrieben, mit der Zunahme der Menge an aktiven Katalysatorzentren zu begründen. Je mehr Katalysatormoleküle aktiviert werden, desto mehr Ethen wird umgesetzt. Da die Menge der umgesetzten Ethenmoleküle um ein vielfaches größer ist als die benötigte Menge Katalysatormoleküle, steigt zunächst die Aktivität. Nach Überschreiten des optimalen Al:Ni-

3 Polymerisation von Ethen

Verhältnisses sinkt die Menge der umgesetzten Ethenmoleküle pro Katalysatormenge. Durch Zugabe von überschüssigem MAO wird die TMA-Konzentration im Reaktionsgemisch erhöht, wodurch die Kettenübertragungsreaktionen (Konkurrenzreaktion zur Kettenaufbaureaktion) auf TMA zunehmen, und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dementsprechend wird die Reaktionsgeschwindigkeit so stark verlangsamt, dass die Katalysatormoleküle kein Ethen mehr umsetzen. Die Deaktivierung der Katalysatormoleküle ist schneller als die Umsetzung von Ethen.

Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die physikalischen Eigenschaften des hergestellten PE's

Die Abnahme der Schmelztemperatur bei zunehmendem Al:Ni-Verhältnis ist mit der Bildung von kurzkettigen und verzweigten Polymerisationsprodukten zu erklären. Kurzkettige Polymerisationsprodukte werden, wie oben beschrieben, bei einer niedrigen Ethenkonzentration gebildet. Bei geringem Al:Ni-Verhältnis sind in der Reaktionslösung nur wenig aktivierte Katalysatoren vorhanden, dementsprechend steht einem Katalysatorzentrum in diesem Fall eine größere Menge Ethen zur Verfügung als einem Katalysatorzentrum in einem Reaktionssystem mit größerem Al:Ni-Verhältnis bei gleichem Ethendruck, da dort eine größere Konzentration von aktiven Katalysatorzentren vorhanden ist.

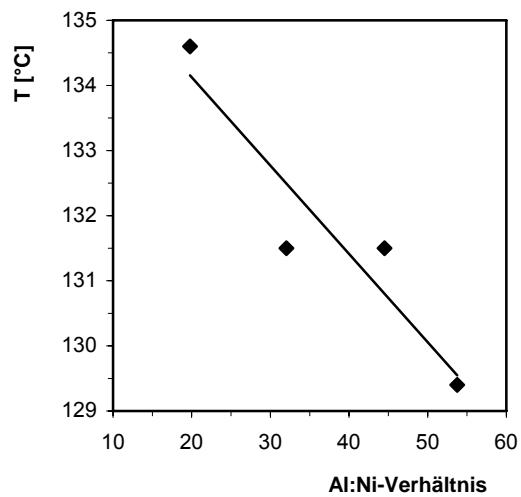


Abbildung 3.37: Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die Schmelztemperatur des synthetisierten Polyethylen unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 60 bar und die Reaktionstemperatur ist 60 °C.

3 Polymerisation von Ethen

Daher ist in einem Reaktionssystem mit einem geringen Al:Ni-Verhältnis und damit einer geringen Menge aktiver Katalysatoren, die Insertion von Ethen und damit der lineare Kettenaufbau einer β -Hydrideliminierung und einer Kettenverzweigung statistisch bevorzugt.

Die Kristallinität zeigt (analog zu den Ergebnissen bei Druckänderung) keine Beeinflussung der Cokatalysatorkonzentration. Die Abnahme der Schmelztemperatur des gebildeten Polymeren bei gleichbleibenden Molmassen ist ein Hinweis auf die Zunahme der Kurzkettenverzweigung des Polyethens. Zur Diskussion der molekularen Struktur des hergestellten Polymers ist in Abbildung 3.38 der Mark-Houwink-Plot der Proben **334**, **345** und **247** und der Polyethylenstandard **PE** dargestellt.

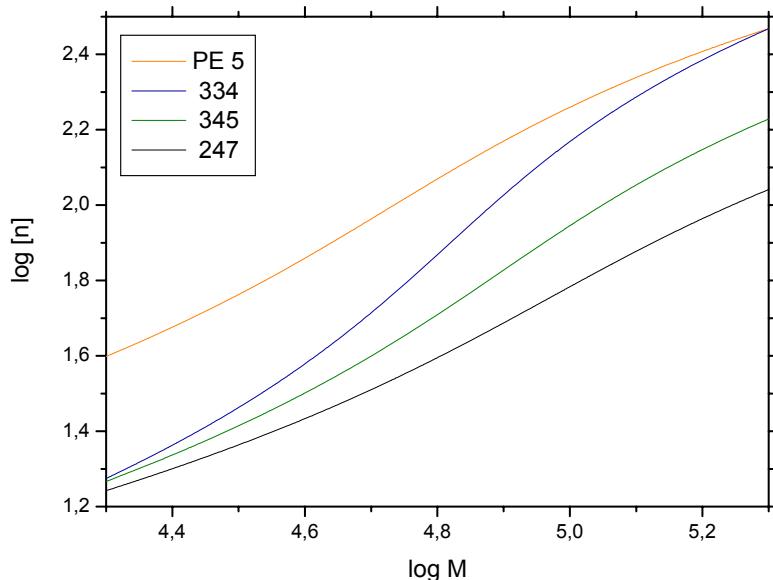


Abbildung 3.38: Mark-Houwink-Plot der Polyethylenproben **247**, **345** und **334** im Vergleich mit den linearen Polyethylenstandard **PE5** (von unten nach oben). Auf der y-Achse ist der Logarithmus der Grenzviskosität aufgetragen, die x-Achse zeigt den Logarithmus der Molmassen. Die GPC Messungen wurden bei 175 °C bei einem Fluss von 0,7 mL/min unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt.

Aus den Mark-Houwink-Plots ist zu erkennen, dass mit zunehmender Cokatalysatormenge auch die Verzweigung des synthetisierten Polyethylen steigt. Verläuft die Kurve von Probe **334** ($\text{Al:Ni} = 20:1$) im Bereich oberhalb $1 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ relativ nah an der Kurve für den linearen Polyethylenstandard, so ist der Kurvenverlauf für **345** ($\text{Al:Ni} = 45:1$) niedriger und

die Kurve für Probe **247** ($\text{Al:Ni} = 54:1$) so gar noch tiefer. Diese Abnahme des Absolutwertes für den Logarithmus der intrinsischen Viskosität deutet auf eine Zunahme der Kettenverzweigung. Der Kurvenverlauf der Proben **345** und **247** verlaufen über die gesamte Bereich von $2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ außerdem flacher als bei **334**, was einem geringeren Mark-Houwink-Exponent entspricht und die erhöhte Verzweigung bei geringeren MAO-Mengen weiterhin bestätigt. Diese Zunahme der Verzweigung bei höheren Cokatalysatorkonzentrationen erklärt auch die sinkenden Schmelztemperaturen. Da bei höhere Verzweigungen die Wechselwirkung zwischen den Ketten abnimmt, was im Allgemeinfall eine Abnahme der Schmelztemperatur zur Folge hat.

Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit

In Abbildung 3.39 ist bei unterschiedlichen Al:Ni-Verhältnissen der Reaktionsdruck gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Es ist ein unterschiedlich starker Druckabfall zu erkennen. Die Abnahme des Druckes mit fortschreitender Zeit ist mit dem Umsatz von gasförmigen Ethen in festem Polyethylen zu erklären.

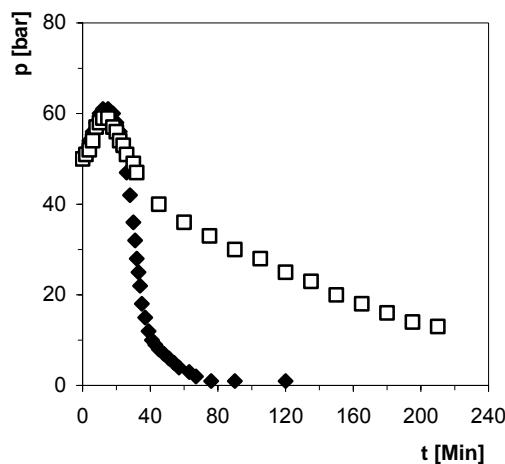


Abbildung 3.39: Einfluss der Aluminiummenge auf die Aktivität des Katalysatorkomplexes unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 50 bar und die Reaktionstemperatur ist 50 °C. ◆ 30 eq. MAO. □ 55 eq. MAO.

Die unterschiedliche Druckabnahme pro Zeit und hieraus folgend die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Al:Ni-Verhältnissen ist, auf die Anzahl der aktiven Katalysatorzentren zurückzuführen. Mit steigendem Al:Ni-Verhältnis nimmt die

Reaktionsgeschwindigkeit ab, da ein Teil des vorhandenen Aluminiums die Nickelkatalysatoren zu Nickel(0) reduziert.

In den nachfolgenden Versuchen wird, entsprechend der maximalen Aktivität des Nickelkatalysators und der hohen Kristallinität des hergestellten Polyethylen, die optimale Cokatalysatorkonzentration von 30 eq. eingehalten. Die Polymerisation von Ethen unter Einsatz eines ionischen Nickelkatalysators ist durch experimentelle Untersuchung der verschiedenen Reaktionsparameter optimiert worden. Die ionisch nickelkatalysierte Ethenpolymerisation kann, unter Verwendung von unterschiedlichen Aminosäuren und Silbersalzen bei einer Temperatur von 50 °C, einem Reaktionsdruck von 50 bar und einer Cokatalysatorkonzentration von 30 eq. gut durchgeführt werden.

3.8 Mechanistische Aspekte

Im Folgenden soll kurz der Reaktionsmechanismus zur Präformation des Katalysators und der Mechanismus zur Herstellung von Polyethylen mit der literaturbekannten Theorie erläutert werden.

3.8.1 Mechanistische Aspekte zur Herstellung des Katalysators

Untersuchungen an Nickelkatalysatorsystemen mit den KEIM'schen und den BROOKHART'schen Katalysatoren wurde in der Literatur intensiv beschrieben. Untenstehenden Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus lehnt sich an diese Erkenntnissen an, da das Grundgerüst der Liganden und Precursor gleich ist und den Reaktionsablauf analog verlaufen sollte [126, 21].

Der Katalysatorprecursor (DME) NiBr_2 **51** liegt als 18 VE-Komplex in der Oxidationsstufe 0 vor und reagiert im ersten Schritt mit der Aminosäure zunächst unter Ligandassoziation, aufgrund der besseren Koordination des Stickstoff-Donors am Nickel unter Ausbildung des 18 VE-Komplexes **67**. Nach Abspaltung des Dimethoxyethans und Wanderung des Alkylrestes zum Carboxylsauerstoff bildet sich eine σ -Bindung zwischen der Carbonylfunktionalität und dem Nickelmetall aus. Durch Zugabe eines Silbersalzes wird aus **52**, durch Fällung von Silberbromid der ionische Katalysatorkomplex **53** gebildet. Diese Bildung von weißem, festem Silberbromid wird während der Reaktion beobachtet. Der

3 Polymerisation von Ethen

Nickel(II)-Komplex **53** wird im letzten Schritt mit MAO methyliert, wobei der aktive Komplex **68** mit quadratisch planarer Struktur gebildet wird.

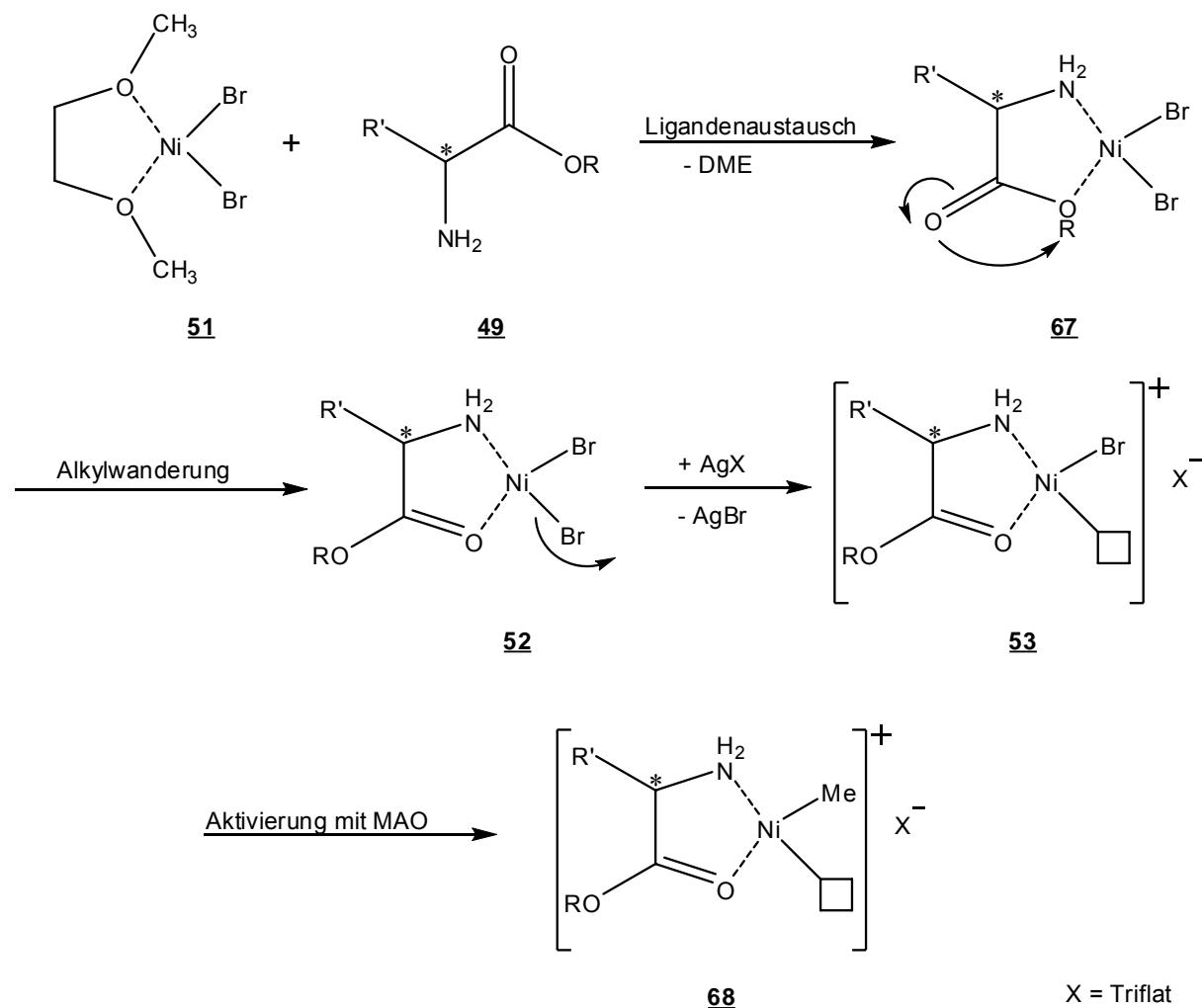


Abbildung 3.40: Reaktionsmechanismus zur Herstellung des ionischen Nickelkatalysatorkomplexes unter Verwendung des Katalysatorprecursors (DME)NiBr₂, einer Aminosäure und Silbertriflat als Abspaltele reagenz.

3.8.2 Mechanistische Aspekte bei der Polymerisation von Ethen

Aufgrund von zahlreicher Untersuchungen ist die Herstellung von Polyethylen an Nickelkatalysatoren ausführlich beschrieben worden. In diesem Zusammenhang wird auf Kapitel 2.3.3.3 verwiesen. Analog zu diesen Ergebnissen wird in Abbildung 3.41 einen Reaktionsmechanismus für die Polymerisation von Ethen unter Verwendung der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren postuliert.

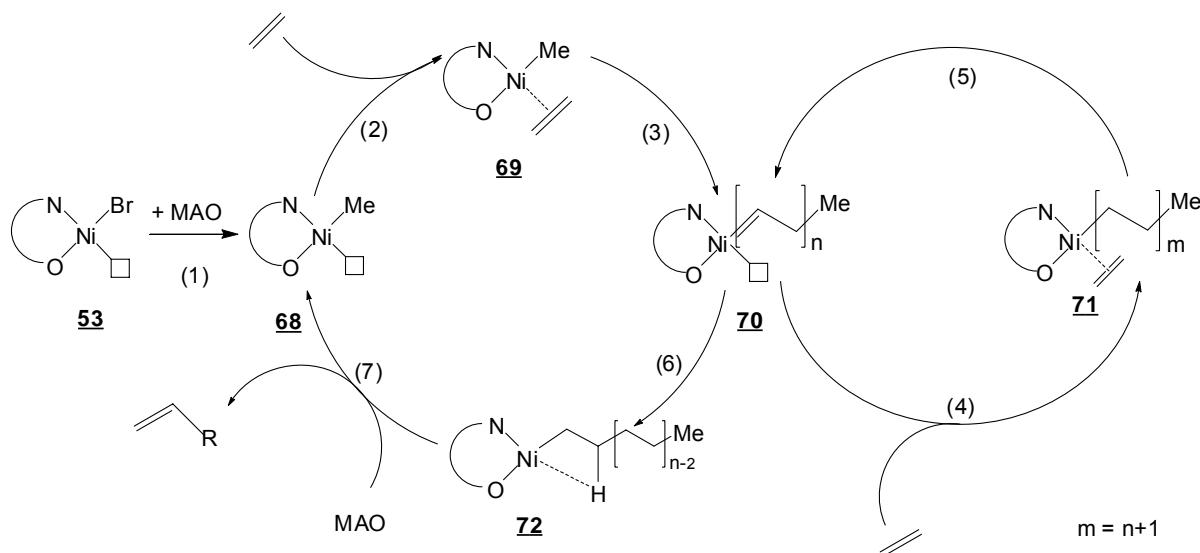


Abbildung 3.41: Mechanismus der nickelkatalysierten Polymerisation von Ethen.

Im ersten Schritt des Katalysekreislaufes (1) wird der Katalysatorkomplex **53** mit MAO alkyliert, wobei die aktive Metallverbindung mit quadratischer Struktur **68** gebildet wird. Im nächsten Schritt (2) lagert sich an die freie Koordinationsstelle ein Ethenmolekül unter Ausbildung eines Ni- π -Komplexes **69** an. Anschließend findet die Insertion des Ethens in der Nickel-Methylbindung statt (3). An die frei gewordene Koordinationsstelle lagert sich ein neues Ethenmolekül an (4), welches durch Insertion in die Polymerkette eingebaut wird (5). Durch die Insertion des Olefins in das Polymer, wächst dieses um eine Länge von zwei Kohlenstoffatomen.

Neben der Insertion von Ethen kann es zu einer β -Eliminierung kommen, welche zur Abspaltung des Polymeren unter Ausbildung einer Doppelbindung und zur Freisetzung des Katalysators **68** führt (7). Der Katalysator wird durch Anlagerung von Ethen erneut in den Katalysekreislauf zurückgeführt. Die Lebensdauer der aktiven Katalysatorzentren ist begrenzt, ein möglicher Mechanismus der Katalysatordeaktivierung dieser Katalysatorklasse ist in der Literatur jedoch nicht beschrieben.

3.9 Vergleich der Katalysatorsysteme

Im Folgenden werden abschließend die beiden Katalysatorsysteme bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber der Polymerisation von Ethen verglichen. In der Tabelle 3.15 sind die Aktivitäten

3 Polymerisation von Ethen

der jeweiligen Katalysatorsysteme aufgeführt, außerdem sind die charakteristischen Merkmale (wie Schmelztemperatur, Kristallinität, Molmasse) des Polyethylen dargestellt.

Tabelle 3.15: Vergleich der Ergebnisse zwischen neutraler und ionisch katalysierten Polymerisation von Ethen bei unterschiedlichen Einstellungen der Reaktionsparameter.

Nr.:	Precursor ^{a)}	y %	A kg/mol·h	T _m °C	α	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	a
111^{c)}	COD	100	125,6	124,4	0,71	25.210	4.175	6,0	0,76
364^{c)}	DME	100	156,5	133,0	0,72	42.197	15.579	2,68	0,90
161^{d)}	COD	100	282,1	129,1	0,74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
334^{e)}	DME	100	171,4	134,6	0,64	66.710	21.432	3,11	0,81
209^{f)}	COD	76,9	124,5	128,8	0,79	44.576	10.078	4,4	0,93
339^{f)}	DME	100	88,4	133,7	0,70	69.310	31.969	2,17	0,92

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 25 - 50 µmol Ni-Precursor in 20 mL abs. Toluol, L = L-Prolin für der neutralen Katalysator, L = L-Phenylalanin-ethylester für den ionischen Katalysator, L:Ni = 1,3:1, p = 50 bar, T = 50 °C, AgX = Ag-Triflat

a) Verwendete Precursor.

b) Mark-Houwink-Exponent, bestimmt für den Molmassenbereich $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ g/mol.

c) p = 40 bar, T = 50 °C, Al:Ni = 20 – 40.

d) p = 50 bar, T = 60 °C, Al:Ni = 20 – 40.

e) p = 50 bar, T = 50 °C, Al:Ni = 20 – 40.

f) p = 50 bar, T = 70 °C, Al:Ni = 20 – 40.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Reaktionsdruck und die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf der Aktivität ausüben. Im Vergleich zwischen den beiden Katalysatorsystemen ist jedoch kein tendenzieller Einfluss zu beobachten. Auch die Kristallinität und die Molmasse des hergestellten Polymers ändern sich nur wenig bei Änderung des neutralen Katalysatorsystems auf das ionische System. Lediglich die Schmelztemperaturen sind unter Verwendung der ionischen Nickelverbindung höher als beim Einsatz des COD-Äquivalenten. Die Zunahme des Schmelzpunktes ist auf eine Abnahme der Verzweigungen zurückzuführen. Je weniger verzweigt das Polyethylen ist, desto höher ist der Schmelzpunkt. Die Abnahme der Kurzkettenerverzweigungen hängt mit dem molekularen Aufbau des ionischen Katalysators zusammen. Durch die Zugabe des Silbertriflats wird die Koordinationsstelle des Ethens teilweise durch das Triflatanion abgeschirmt. An dieser Stelle ist die Koordination von hochverzweigten Polymerketten sterisch unmöglich. Dies ist im Gegensatz zu dem neutralen Katalysatorkomplex, wo lediglich eine Methylgruppe am Zentralmetall koordiniert.

3.10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird die katalytische Wirksamkeit des Ni(II)(N^O)-Komplexes, welcher aus Ni(COD)₂ und einer Aminosäure hergestellt wird, zur Polymerisation von Ethen nachgewiesen.

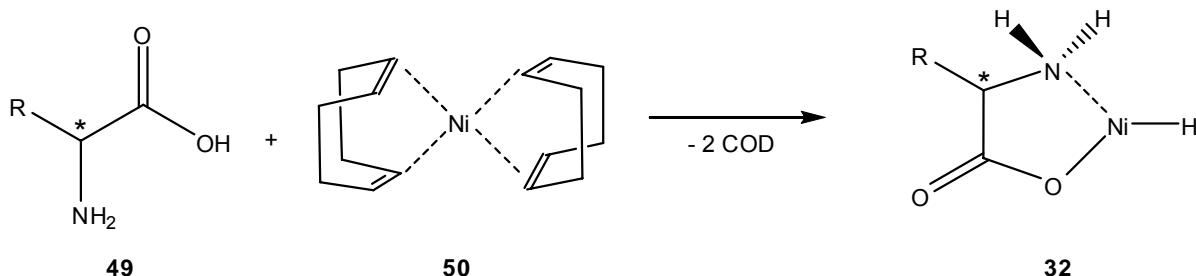


Abbildung 3.42: Herstellung des neutralen Nickel(II)-Komplexes.

Bei den durchgeföhrten Versuchen kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Reaktionsdruck und der Aktivität festgestellt werden. Bei steigendem Reaktionsdruck nimmt die Aktivität des Katalysators zu, was auf die erhöhte Konzentration des Ethens im Reaktionssystem zurückgeführt werden kann. Durch den höheren Druck treffen statistisch mehr Ethenmoleküle mit dem Katalysator zusammen. Dementsprechend ist die Insertion von Ethen an das aktive Zentrum und damit die Kettenaufbaureaktion gegenüber einer β -Hydrideliminierung statistisch bevorzugt.

Ein höherer Druck besitzt einen geringen Einfluss auf der Kristallinität der Probe. Die Steigerung des Druckes ruft eine Zunahme des Schmelzpunktes hervor. Die Schmelztemperaturerhöhung des Produkts ist mit der statistischen Bevorzugung der Kettenaufbaureaktion gegenüber β -Hydrideliminierungen zu beantworten. Dies bedeutet eine Abnahme der Verzweigung des Polyethylens bei höheren Reaktionsdrücken.

Alle Mark-Houwink-Plots der hergestellten Polymerproben liegen unterhalb der Kurve für lineares Polyethylen was auf eine Verzweigung der durch Ni(II)(N^O)-Katalysierte Polymerisation deutet.

Es ist auch eine Korrelation zwischen der Reaktionstemperatur und der Aktivität des Katalysatorkomplexes beobachtet worden. Bei steigender Temperatur nimmt die Aktivität des Katalysators aufgrund der erhöhten Aktivierungsenergie und einer Zunahme von Zusammenstößen zwischen Ethen- und Katalysatormolekülen, welche zu

3 Polymerisation von Ethen

Kettenverlängerungsreaktionen führen, zu. Für Reaktionen durchgeführt bei 60 °C erhält man die höchste Aktivität des Katalysators. Bei höheren Temperaturen zeigt das System eine Aktivitätsabnahme, was mit der Destabilisierung des Katalysatorsystems bei höheren Temperaturen, infolge der großen thermischen Belastung auf den Nickelkomplex, zusammen hängt.

Eine Steigerung der Reaktionstemperatur zeigt eine Abnahme des Polymerschmelzpunktes. Dies bedeutet eine Zunahme der Verzweigung des Polyethylens bei höheren Temperaturen. Die Kristallinität bleibt nahezu konstant, analog zu den Ergebnissen bei Druckänderung. Alle Mark-Houwink-Plots der hergestellten Polymerproben liegen unterhalb der Kurve für lineares Polyethylen was auf eine größere Verzweigung dieser Polymere deutet. Eine Temperaturerhöhung hat einen kleineren Mark-Houwink-Exponenten zur Folge, was die Zunahme des Verzweigungsgrads bei höheren Temperaturen weiterhin bestätigt.

Ebenso wird ein Zusammenhang zwischen dem Al:Ni-Verhältnis und der Aktivität festgestellt. Mit zunehmendem Al:Ni –Verhältnis steigt zunächst die Aktivität und sinkt anschließend auf Null. Eine Zunahme der Cokatalysatorkonzentration zeigt eine Abnahme des Polymerschmelzpunktes. Dies hängt mit der Zunahme der Polymerverzweigung des Polyethylen bei höherem MAO-Anteil pro Nickelkomplex zusammen. Die Kristallinität bleibt nahezu konstant, analog zu den Ergebnissen bei Druck- und Temperaturänderung.

Die Mark-Houwink-Kurven liegen unterhalb der Kurve für lineares Polyethylen was auf eine Verzweigung dieser Polymere deutet. Die Zunahme der Cokatalysatorkonzentration hat eine flachere Kurve zur Folge. Der Mark-Houwink-Exponent nimmt daher ab, was die Zunahme des Verzweigungsgrads bei größeren MAO-Mengen bestätigt.

Mit einer Änderung des Reaktionsdruckes, der Reaktionstemperatur und der Variation des Al:Ni-Verhältnisses lassen sich, sowohl die Katalysatoraktivität als auch die Eigenschaften des Reaktionsprodukts ändern. Bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bildet sich relativ gering verzweigtes bis lineares Polyethylen. Hochverzweigtem Polyethylen wird bei niedrigen Drücken ($p < 40$ bar) und hohen Temperaturen ($T > 60$ °C) gebildet wird.

3 Polymerisation von Ethen

In einem weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Herstellung eines ionischen Nickelkomplexes (Abbildung 3.43) und dessen Aktivität in der Ethenpolymerisation untersucht und nachgewiesen worden.

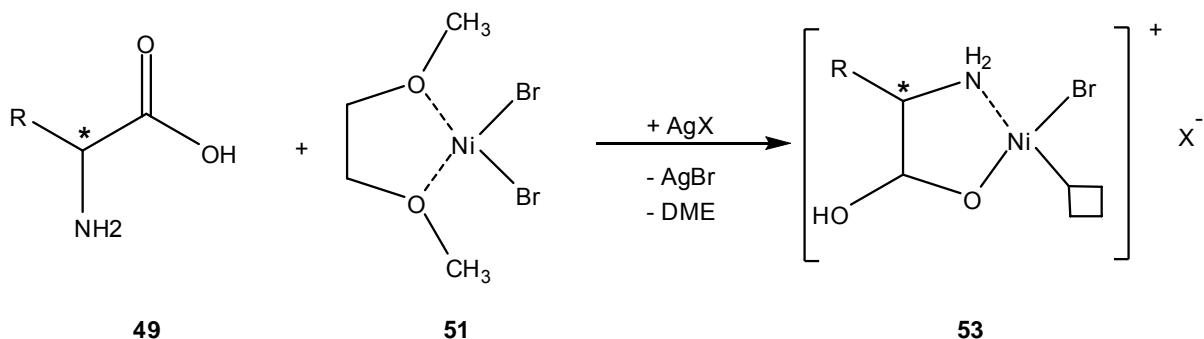


Abbildung 3.43: Herstellung des ionischen Nickel(II)-Komplexes.

Bei den Versuchen unter Verwendung des polaren Nickelkomplexes, kann analog zu den Versuchen mit den neutralen Nickelverbindungen ein Zusammenhang zwischen den Reaktionsparametern (p , T , Al:Ni-Verhältnis) und der Aktivität, sowie dem Schmelzpunkt der synthetisierten Polymere festgestellt werden. Durch Variation des Reaktionsdruckes, Temperatur bzw. des Al:Ni-Verhältnisses lassen sich sowohl die Katalysatoraktivität als auch die Eigenschaften des Reaktionsproduktes verändern.

Es ist zuerst einen Zusammenhang zwischen dem Reaktionsdruck und der Aktivität des Katalysators sowie dem Schmelzpunkt des hergestellten Polymeren festgestellt worden. Bei steigendem Reaktionsdruck nimmt die Katalysatorsaktivität zu. Ein höherer Druck ruft außerdem eine Steigerung des Schmelzpunktes hervor. Dies bedeutet eine Abnahme der Polymerverzweigung bei höheren Reaktionsdrücken. Die Kristallinität wird weniger vom Reaktionsdruck beeinflusst. Die Mark-Houwink-Plots der hergestellten Polymerproben haben im Vergleich zur Kurve für lineares Polyethylen einen negativen Versatz, was auf eine Verzweigung dieser Polymere deutet. Die Zunahme des Druckes hat eine Steigungszunahme der Kurve zur Folge und somit einen größeren Mark-Houwink-Exponenten was ein weiteres Indiz ist für die Abnahme des Verzweigungsgrades des Polymers bei höheren Drücken.

Eine Steigerung der Reaktionstemperatur zeigt keinen tendenziellen Einfluss auf die Polymerkristallinität. Der Schmelzpunkt nimmt, analog zu den Ergebnissen bei der Druckänderung, ab. Dies bedeutet eine Zunahme der Verzweigung des Polyethylen bei

3 Polymerisation von Ethen

höheren Temperaturen, welches mit der Zunahme der Polymerverzweigung des Polyethylens bei höheren MAO-Anteilen pro Nickelkomplex zusammen hängt. Um einen aussagekräftigen Zusammenhang zwischen die Reaktionstemperatur und den Verzweigungsgrad der Polymerketten zu erkennen sind zu wenige Versuche erfolgreich durchgeführt worden.

Eine Zunahme der Cokatalysatorkonzentration zeigt zuerst eine Zunahme der Katalysatoraktivität. Bei einem Al:Ni-Verhältnis von 40 eq. zeigt die Aktivität ein Maximum. Außerdem nimmt den Polymerschmelzpunktes bei höheren MAO-Konzentrationen ab. Dies hängt mit der Zunahme der Polymerverzweigung des Polyethylen bei höherem MAO-Anteil pro Nickelkomplex zusammen. Die Kristallinität zeigt keine Beeinflussung durch die Cokatalysatorkonzentration, analog zu den Ergebnissen bei der Druckänderung. Die Mark-Houwink-Plots zeigen einen abnehmenden negativen Versatz im Vergleich zur Kurve für lineares Polyethylen bei erhöhter Cokatalysatormenge. Dies weist auf eine Abnahme der Verzweigung des Polymers hin.

Mit dem Einsatz von Aminosäuren als Liganden und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ bzw. $(\text{DME})\text{NiBr}_2$ als Katalysatorprecursor ist somit eine Versuchsdurchführung der Polymerisation von Ethen gefunden worden, die eine gute Alternative darstellt im Vergleich zu den von KAMINSKY und BROOKHART entwickelten Systemen. Die Synthese des Katalysators ist schnell und relativ einfach experimentell durchzuführen. Weiterhin sind die Aktivitäten und die Ausbeuten hoch im Gegensatz zu anderen Katalysatoren (KAMINSKY). Das giftige und sehr instabile MAO kann im Vergleich zu Kaminsky-Metallocenen in der Polymerisation in kleinen Mengen verwendet werden (50 eq. anstelle von 250 eq. [122]). Die Substituenten am Stickstoff-Donor üben einen großen Einfluss auf das Koordinationsverhalten des Liganden und somit auf die Polymerisationseigenschaften des aktiven Katalysators aus (Variation der Liganden).

Ausblick

Zur weiteren Bestimmung der Kettenverzweigung im Polymer und zur Strukturaufklärung soll das Polymer durch MAS-NMR analysiert werden. Hierdurch können einerseits die gefundenen Strukturerkennisse die mittels GPC gefunden worden sind bestätigt werden. Anderseits können die exakten Kettenverzweigungen bezüglich Länge und Zahl bestimmt werden.

3 Polymerisation von Ethen

Ein weiteres Ziel ist die Polymerisation funktioneller Olefine. Mittels chiraler Liganden soll bei der Polymerisation dieser Olefine die Taktizität der funktionellen Gruppe gesteuert werden. Außerdem sollen polare Copolymeren eingesetzt werden um die Stabilität des ionischen Katalysators gegenüber diesen Verbindungen zu testen.

Bis zum heutigen Tag findet die kommerzielle Herstellung von Polyethylen in organischen Lösemitteln statt. In der Zukunft sollten diese Reaktionen als Emulsionspolymerisationen in Wasser durchgeführt werden. Die Durchführung katalytischer Polymerisation in wässrigen Systemen mag auf den ersten Blick als ein Widerspruch erscheinen. Schließlich ist die extreme Empfindlichkeit, der in der technischen Olefinpolymerisation eingesetzten Ziegler- oder Phillips-Katalysatoren gegen Feuchtigkeit hinlänglich bekannt.

Aus diesen Grund ist es von großer Bedeutung Katalysatoren zu entwickeln die gegenüber der hohen Polarität und Reaktionsfreudigkeit von Wasser bestand haben. Die ionischen Nickelkatalysatoren die in dieser Arbeit beschrieben werden, erfüllen einige wichtige Voraussetzungen die diese Art von Komplexe erfüllen sollte. So sorgt die Verwendung von späten Übergangsmetallen (geringe Oxophilie) und der ionischer Aufbau der Verbindung (polar) für eine erhöhte Stabilität in Wasser.

Wasser als Reaktionsmedium für Polymerisationsreaktionen bietet eine Kombination von außergewöhnlichen Eigenschaften, die die zukünftige Verwendung als katalysatortragendes Reaktionsmedium attraktiv machen [127]. Die hohe Wärmekapazität ermöglicht ein effektives Abführen der Polymerisationswärme. Die hohe Polarität führt zu einem völlig anderen Mischungsverhalten als bei organischen Lösungsmitteln mit vielen Monomeren und Polymeren.

1. Mit einer Dichte von 1 g/cm^3 unterscheidet Wasser sich stark von den meisten organischen Lösungsmitteln.
2. Mit Tensiden können Dispersionen hydrophober Polymerpartikel in Wasser gegen Aggregation geschützt werden.
3. Wasser ist sehr polar und damit gut trennbar von unpolaren organischen Lösungsmitteln; außerdem kann in manchen Fällen die Polarität die Reaktivität beeinflussen [128].

3 Polymerisation von Ethen

4. Nicht brennbar oder explosiv
5. Überall preiswert und in ausreichender Menge und guter Qualität vorhanden.
6. Geruch- und geschmacklos. Verunreinigungen sind daher leicht zu bemerken.
7. Hohe Wärmekapazität.
8. Viele Gase lassen sich gut in Wasser lösen
9. Amphoteres Verhalten.
10. Nicht toxisch.

Aufgrund dieser zahlreichen Vorzüge gegenüber anderen organischen Lösungsmitteln ist die Verwendung von Wasser ein wünschenswertes Ziel in der Entwicklung neuer industrieller Syntheseverfahren. Aus diesem Grund versuchen mehrere Arbeitskreise (S. MECKING, R. MÜLHAUPT) seit einiger Zeit Metallkomplexe zu synthetisieren, deren Oxophilie gering genug ist, damit sie in wässrigen Medien so lange beständig sind, dass ein ausreichendes Umsatz-Zeit-Verhalten ermöglicht wird.

4 Dimerisierung von Propen

4.1 Einleitung

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Umsatz von Propen zu makromolekularen Verbindungen, höheren Olefinen bzw. Dimeren technisch bedeutsame Reaktionen sind. Die hergestellten Produkte können, entweder sofort in den unterschiedlichsten Gebieten (Textilien, Kfz-Sektor, Schmieröle) eingesetzt werden oder als Vorstufe (*iso*-Hexen, Isopren) zur Herstellung von anderen wichtigen Materialien (Octanzahlverbesserer, Oxoalkohole) verwendet werden (Abbildung 4.1).

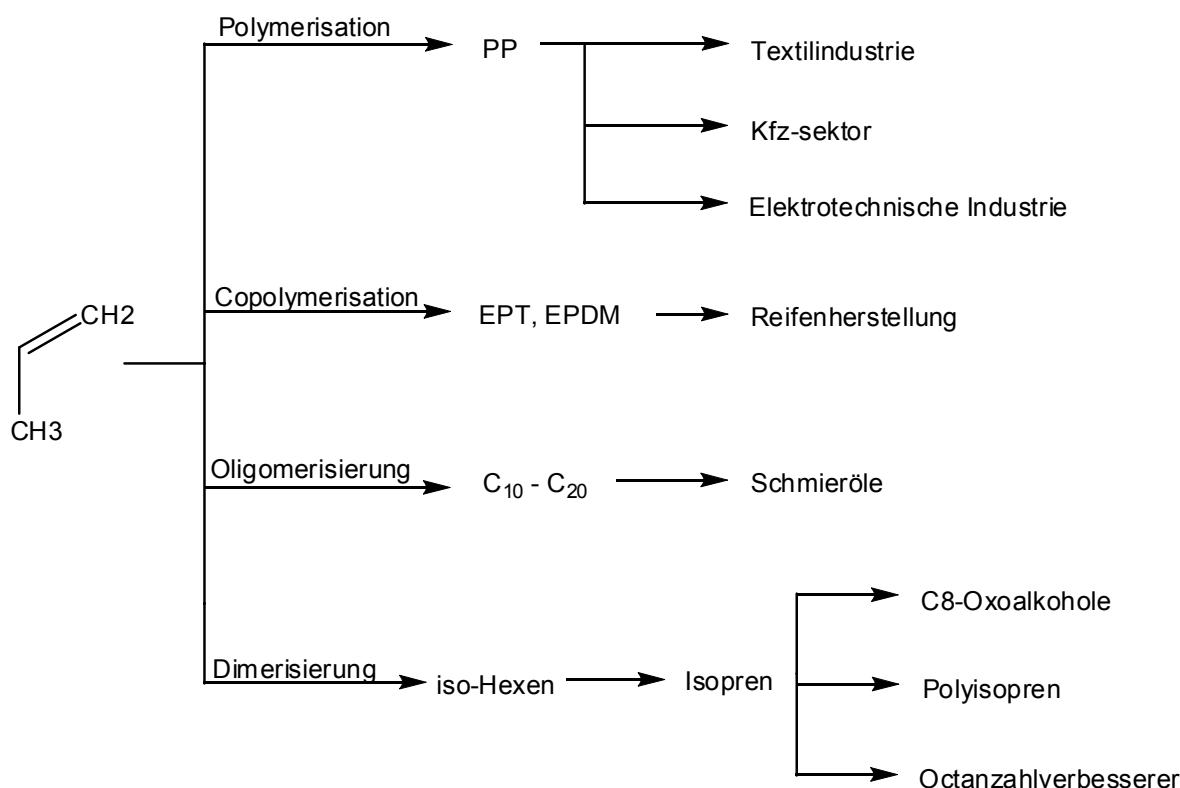


Abbildung 4.1: Einsatzgebiete von Propen.

Polymerisation

Nachdem es gelungen ist verschiedene Nickelkomplexe (neutral und ionisch) erfolgreich herzustellen und ihre Aktivität bezüglich der Polymerisation von Ethen gezeigt ist, ist der nächste Schritt, diese polymerisationsaktiven Katalysatoren in Ihrem Verhalten zu längerkettigen Alkenen zu testen. Die Polymerisation höherer Alkene ist eine technisch wichtige Reaktion. So ist das Polypropylen mit weltweit jährlich 72 Millionen Tonnen das viert meist hergestellte Polymer nach PE, PVC und PS. Durch Ziegler-Natta-Katalyse kann isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen hergestellt werden. Nur das isotaktische hat technische Bedeutung erlangt:

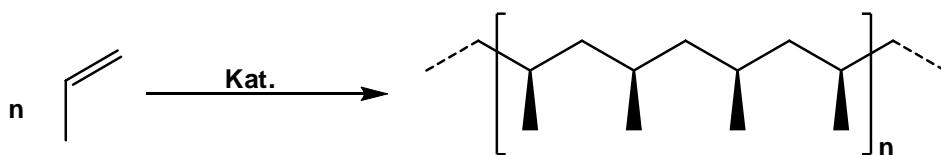


Abbildung 4.2: Herstellung isotaktischer Polypropylen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Die gleichmäßig aufgebauten Ketten des isotaktischen PP können sich leicht ordnen. Dieser Kunststoff hat deshalb eine hohe Kristallinität und einen Schmelzpunkt von ca. 165 °C. Mit einer Dichte von nur 0,90 g/cm³ gehört PP zu den leichtesten Polymeren. Wegen seiner hohen Zugfestigkeit kann PP teilweise auch als Metallersatz dienen (z. B. Drahtseilen).

Die Darstellung erfolgt ähnlich wie die des Polyethylen in der Flüssigphase. Der Verbrauch in Westeuropa lag 2005 bei 2,5 Millionen Tonnen, die durch Spritzguss und Extrudieren (Fasern, Bänder, Folien, Platten) verarbeitet wurden. Das PP findet sein Einsatzgebiet in dem Textilsektor (Teppiche), gefolgt von der Kfz- und elektrotechnischen Industrie. Da die verwendeten Aminosäureliganden chiral gebaut sind, lag nahe, auf diese Weise die Taktizität des Propens durch chirale Induktion steuern zu können, um so iso- bzw. ataktisches Polypropylen herzustellen.

Copolymerisation

Ethen kann mit Propen copolymerisiert werden. Von technischer Bedeutung sind auch die Terpolymere aus Propen, Ethen und einem (nichtkonjugierten) Dien. Diese Kunststoffe werden als EPDM-Polymere bezeichnet. Die Abkürzung DM (Dien Monomer) wurde deshalb gewählt, weil die eingesetzten Diene immer über eine Dimerisierung bzw. Codimerisierung

4 Dimerisierung von Propen

hergestellt werden. Diese Copolymeren finden ihre Anwendung im Bereich der Reifenindustrie als synthetischer Kautschuk.

Oligomerisierung

Die Oligomerisierung von Propen führt zu technisch sehr interessanten Olefinmischungen. Hochverzweigte Oligomere ($C_6 - C_9$) werden als Brennstofffadditive zur Verbesserung der Octanzahl verwendet. Lineare Olefinoligomere dienen als Ausgangsverbindung bei der Herstellung von Weichmachern.

Dimerisierung

Neben der Polymerisation von Propen ist ebenfalls die Dimerisierung des Alkens durch einen geeigneten Katalysatortyp möglich. Propen (36) kann nach dem *Goodyear*-Verfahren an Aluminiumalkyl-Katalysatoren zu 2-Methyl-1-penten (iso-Hexen 37) dimerisiert werden. Dieses kann – nach Isomerisierung zu 2-Methyl-2-penten (38) – unter Abspaltung von Methan zu Isopren (39) gecrackt werden.

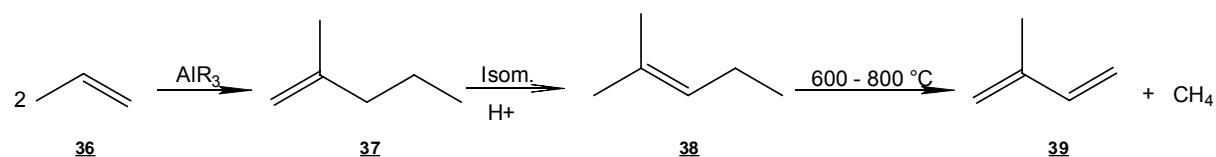


Abbildung 4.3: Dimerisierung von Propen.

Aus dem entstehenden Isopren kann das isotaktische cis-1,4-Polyisopren hergestellt werden, das mit dem Naturkautschuk weitgehend identisch ist. Aus diesem Grund sind zahlreiche Synthesemethoden für Isopren entwickelt worden.

Beim Dimersol-Prozess des Institut français du Pétrole (IFP) wird Propen dimerisiert oder Propen und Buten codimerisiert. Als Katalysator wird ein Gemisch aus einem Nickelkomplex und einem Aluminium-Alkyl verwendet. Die entstehenden Produkte sind günstige Edukte für Octanzahlverbesserer und für die Synthese von C_8 -Oxoalkoholen (Abbildung 4.4).

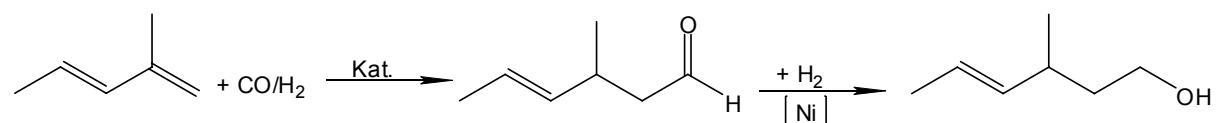


Abbildung 4.4: Herstellung von C_8 -Oxoalkohole.

4.2 Polymerisationsversuche

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen Polymerisationsreaktionen von Propen unter Verwendung der in Kapitel 3 beschriebenen Übergangsmetallkatalysatorsysteme untersucht werden. Es soll, analog zu der Ethenpolymerisation, die Polymerisation von Propen durchgeführt werden um zu testen, ob das Katalysatorsystem im Falle höherer Alkene aktiv ist. Die Aktivität der unterschiedlichen Nickelkatalysatoren bezüglich der Umsetzung von Propen soll getestet werden. Es werden die einzelnen Parameter in Autoklaven und ihr Einfluss auf die Polymerisation untersucht. Diese Ergebnisse (Ausbeute, Schmelzpunkt, Aktivität) sollen mit den Versuchsdaten aus der Literatur verglichen werden.

Für die Herstellung von Polypropylen wird zuerst der neutrale Nickelkomplex **32**, wie der in den Kapiteln 3.3.1 und 3.6 beschrieben, getestet. In Abbildung 4.5 ist nochmals die schematische Herstellung des Komplexes dargestellt.

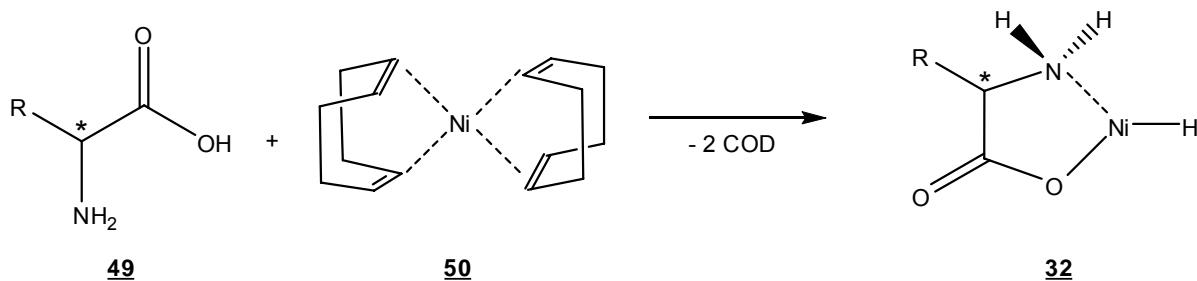


Abbildung 4.5: Herstellung des neutralen Nickelkomplexes **32**.

Der Komplex wurde unter den normalen Reaktionsbedingungen ($T = RT$, L:Ni-Ratio = 1,3:1 eq.) hergestellt. Anschließend wird der Komplex mit Propen versetzt und zur Reaktion gebracht. Nach Ende der Reaktionszeit konnte keine Bildung von Polymeren nachgewiesen werden.

Einen möglichen Grund hierfür ist, dass das Propen eine zu große Bindungs- bzw. Aktivierungsenergie besitzt, um eine gute Polymerisation hervorzurufen. Durch diese große Bindungsenergie werden die notwendigen Bindungsbrüche zur Herstellung einer Polymerkette nicht erzeugt. Dies hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkenverknüpfung zu gering ist, um eine Polymerkette zu bilden. Es wird nur das Dimer gebildet.

4 Dimerisierung von Propen

Eine Möglichkeit, Energie in das System einzuführen ist die Steigerung der Reaktionstemperatur. Aus den Versuchen mit Ethen (Kapitel 3.6) hat sich aber gezeigt, dass eine zu große Reaktionstemperatur zu einer Deaktivierung des Nickelkomplexes führt. Die Erhöhung der Temperatur hat einen doppelten Effekt. Einerseits kann genügend Energie in das System eingebracht werden, um das reaktionsträgere Propen zu aktivieren, andererseits wird diesem Effekt entgegengewirkt durch die Destabilisierung der Ligandspähre, woraus eine Deaktivierung des Nickelkomplexes resultiert.

Ein anderer Grund des Ausbleibens der Polymerisation ist auf den zu geringen Reaktionsdruck zurückzuführen. Wie in Kapitel 3.6.2 besprochen hat sich gezeigt, dass die Ausbeute an Polymer mit steigendem Druck zunimmt. Die Aktivität des Katalysators nimmt ebenfalls mit steigendem Druck zu. Im Vergleich zu den Versuchen mit Ethen, werden die Versuche mit Propen bei einem wesentlich geringeren Druck durchgeführt. Da der Dampfdruck des Propens nur 12 bar beträgt, ist der Reaktionsdruck bei Raumtemperatur im Fall der Propenverknüpfung auch maximal nur 12 bar. In diesem Druckbereich ist der Nickelkomplex gegenüber der Polymerisation von Ethen nicht aktiv. Im Falle von Propen bewirkt die Abnahme des Druckes auf 12 bar, dass die Olefinkonzentration in der Lösung sinkt. Es steht somit jedes Katalysatormolekül ein geringeres Substratangebot zur Verfügung als bei einem höheren Druck. Dementsprechend ist die Insertion von Propen an das aktive Zentrum und damit die Kettenaufbaureaktion gegenüber einer β -Hydrideliminierung statistisch benachteiligt.

Aufgrund der benachteiligten Kettenaufbaureaktion bei sinkendem Druck nimmt die Aktivität des Nickelkomplexes bezüglich der Polymerisation von Propen ab, da weniger Propen pro Katalysatormolekül in einem bestimmten Zeitraum umgesetzt wird.

Zur Bestätigung der dargestellten Behauptung, dass die Verknüpfung der Alkene nur von dem Partialdruck des eingesetzten Olefins abhängig ist und nicht vom Gesamtdruck der Reaktion, sind verschiedene Versuche durchgeführt worden, in denen der Reaktionsdruck durch Zugabe von Stickstoffgas erhöht wurde, wodurch ein Druckbereich vergleichbar zur Ethenpolymerisation realisiert werden konnte.

4 Dimerisierung von Propen

Einige der angesprochenen Versuchsergebnisse werden in Tabelle 4.1 dargestellt. Hier ist der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Alkens, dem Gesamtgasdruck und die Aktivität des Katalysatorkomplexes dargestellt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Ergebnisse zwischen der Propen- und Ethenpolymerisation

Nr.:	Olefin ^{a)}	P _{Olefin} ^{b)} [bar]	P _{ges} ^{c)} [bar]	A ^{d)} kg/mol · h	y ^{e)} %
242	Propen	12	12	0	0
243	Propen	12	62	0	0
196	Ethen	20	20	0	0
111	Ethen	40	40	125,6	100
62	Ethen	50	50	146,8	100

Allgemeine Reaktionsbedingungen 1-6: 25 - 50 µmol Ni(COD)₂ in 20 mL abs. Toluol, Ligand: L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, Al:Ni = 30 - 35:1, T = 50 °C.

a) Eingesetztes Olefin.

b) Edukt Gasdruck.

c) p_{ges} = p_{Olefin} + p_{N2}

d) Aktivität: Hergestellte Menge an Polyethylen pro eingesetzten Mol Katalysatorprecursor mal Reaktionszeit.

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass bei niedrigen Reaktionsdrücken ($p < 30$ bar) die Olefinpolymerisation nicht stattfindet. Sowohl bei Ethen (196) als auch bei Propen (242, 243) ist der Olefindruck nicht ausreichend, um eine langkettige Verknüpfung dieser Verbindungen zu erreichen. Auch wenn der Gesamtdruck, durch Zugabe von Stickstoff auf 50 bar erhöht wird (196), wird kein Polypropylen gebildet. Somit kann man ausschließen, dass der Gesamtreaktionsdruck verantwortlich ist für die Polymerisation von α-Olefinen. Lediglich der Reaktionsgasdruck (und hieraus folgend die Konzentration des Eduktes) ist verantwortlich für eine langkettige Alkenverknüpfung. Erst bei ausreichendem Olefinpartialdruck (111, 62) ist genügend Edukt in der Reaktionslösung, um eine Verknüpfung der Moleküle zu gewährleisten.

4.3 Dimerisierungsversuche

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Ethen, wird bei Verwendung von Propen die Polymerisation nicht beobachtet. Nachdem die Katalysator- und Cokatalysator-Lösung in den Autoklaven überführt worden sind, wird die Reaktionsmischung mit Propen gesättigt. Nach Rühren über Nacht bei der entsprechenden Reaktionstemperatur erhält man eine farblose

4 Dimerisierung von Propen

Lösung. Anschließende gaschromatographische Untersuchung des Gemisches zeigt, dass nicht das Polymerisationsprodukt gebildet worden ist, sondern das Dimer 1-Hexen.

Bei der Dimerisierung von Propen wird die Selektivität gegenüber 1-Hexen mit Hilfe der GC Analytik ermittelt. Abbildung 4.6 zeigt ein charakteristisches Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches nach Beendung der Reaktion.

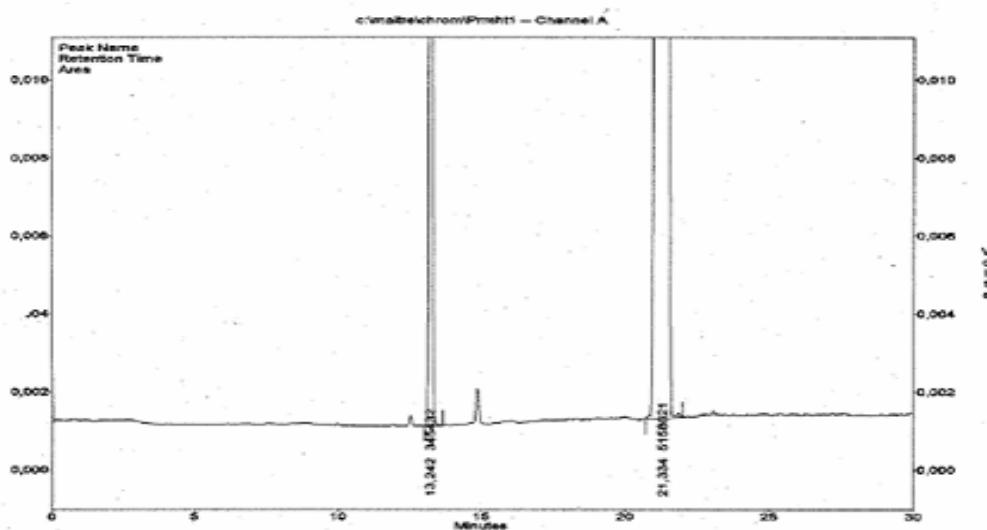


Abbildung 4.6: Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach der geplanten Propenpolymerisation. Die Trennung erfolgt auf der Lipodex E Säule. Der 1-Hexen-Peak kommt nach 13,3 Minuten. Das Toluol zeigt einen Peak nach 21,3 Minuten.

In der Abbildung ist bei 13,3 Minuten der 1-Hexen-Peak zu erkennen. Das Toluol wird bei einer Laufzeit von 21,3 Minuten registriert. Um eine valide GC Auswertung durchführen zu können, wird zunächst eine Eichkurve von 1-Hexen aufgenommen. Anschließend wird mittels dieser Kurve die genaue Menge des hergestellten Dimers in der Reaktionslösung bestimmt. In Abbildung 4.7 ist die Eichkurve von 1-Hexen dargestellt.

Die Eichkurve ist aufgenommen, indem 5 unterschiedlich konzentrierte Lösungen (0,2V%, 1 V%, 2 V%, 5 V%, 10 V%, 30 V%) von 1-Hexen (Reinheit > 99,9%) in abs. Toluol gaschromatographisch vermessen worden sind. Auf der Abszisse sind die entsprechenden Konzentrationen dargestellt. Die Ordinate zeigt die Fläche des 1-Hexens im Vergleich zur Gesamtpeakfläche (1-Hexen plus Toluol).

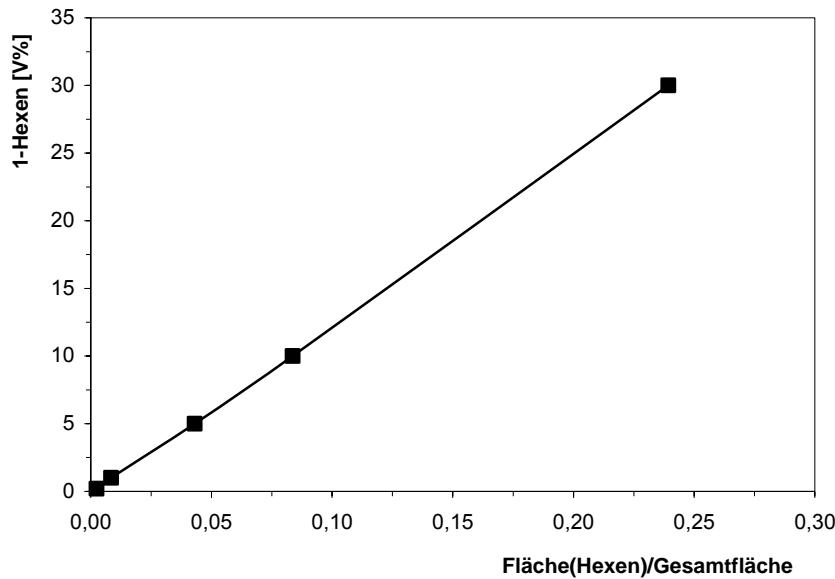


Abbildung 4.7: Eichkurve zur Volumenprozentbestimmung von 1-Hexen in einem Gemisch mit abs. Toluol. Der Volumen%-Anteil an 1-Hexen in Toluol ist aufgetragen gegen den Flächenanteil von 1-Hexen bezogen auf die totale Peakfläche.

Die Dimerisierung ist bei verschiedenen Drücken, Temperaturen, Al:Ni-Verhältnissen und Reaktionszeiten durchgeführt worden. In Tabelle 4.2 sind einige der Dimerisierungsversuche und deren Versuchsbedingungen aufgeführt. Außerdem ist das Verhalten der Katalysatoraktivität bei Änderung der Reaktionsparameter dargestellt.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Propendimerisierung.

Nr.:	T °C	Al:Ni	y _{1-hexen} %	TON	TOF h ⁻¹
201	60	0	0	0	0
202	60	11	0	0	0
203	60	18	0	0	0
217	30	32	3,6	32,9	6,6
212	40	32	5,8	55,5	11,1
218	50	32	6,3	73,5	14,7
211	60	32	6,9	80,7	14,1
254	100	32	3,9	59,6	11,9
213	50	64	7,3	66,8	13,7
255	60	54	10,9	117,0	23,4

Die TON und TOF bezieht sich auf das Dimerisat. Reaktionsbedingungen: 25 µmol Ni(COD)₂ und L-Prolin in 20 mL abs. Toluol, L:Ni = 1,3:1, t = 5h, p = 10 bar.

4.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur stellt einen wichtigen Prozessparameter dar, da die gebildeten Nickelkomplexe aufgrund verschiedener Bindungsenergien, sterische und elektronische Eigenschaften unterschiedliche Stabilität bei den verschiedenen Temperaturen aufweisen. Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen, werden Versuche bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C durchgeführt. Analog zu den Versuchen mit Ethen ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur zuerst die Aktivität des Katalysatorsystems zunimmt und anschließend eine Deaktivierung des Komplexes einsetzt.

In Abbildung 4.8 ist die Ausbeute an 1-Hexen gegen die eingesetzte Reaktionstemperatur aufgetragen.

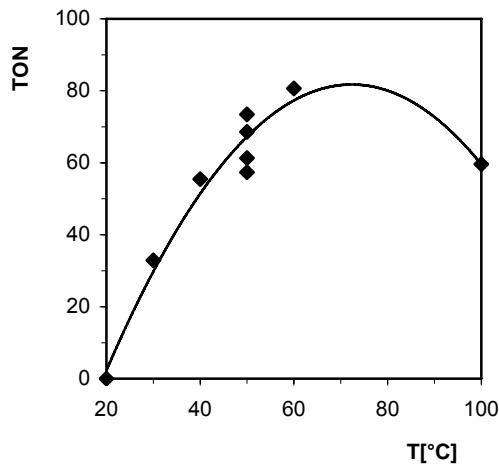


Abbildung 4.8: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Turnover Number des Katalysators bei Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 12 bar.

Die geringe Aktivität des Katalysators bei niedrigen Temperaturen ($T < 30$ °C) ist auf die benötigte Aktivierungsenergie der Reaktion zurückzuführen. Bei einer Temperaturerhöhung von 30 °C bis 60 °C ist eine Verdoppelung der Aktivität zu beobachten. Die höchste Aktivität erzielt der Katalysator bei 60 °C, da in diesem Temperaturbereich das Optimum zwischen Aktivierungsenergie und Komplexstabilität liegt. Die optimale Reaktionstemperatur von 60 °C ist für den Nickelkomplex, bei der Polyethylenpolymerisation schon gezeigt worden. Bei einer weiteren Temperatursteigerung wird eine Deaktivierung des Katalysators, aufgrund einer zu hohen thermischen Belastung, was zu einer Destabilisierung des Komplexes führt,

beobachtet. Eine Steigerung der Temperatur über 100 °C war, wegen der Temperaturgrenzen der verwendeten Geräte und Materialien, nicht möglich.

In den nachfolgenden Versuchen wird aufgrund der hohen Aktivität und Kristallinität bei 60 °C, dieser Wert als optimale Reaktionstemperatur eingehalten. Zuerst wird der Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Dimerisierung bestimmt, da die Aktivität des Katalysators sowie die molekulare Struktur des gebildeten Polyethylen stark von der Cokatalysatormenge abhängen.

4.3.2 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration

Analog zur Ethenpolymerisation spielt auch bei der Dimerisierung von Propen die Konzentration des Cokatalysators eine wichtige Rolle, da der Cokatalysator einerseits für die Neutralisierung eventueller Verunreinigungen im Reaktionsgemisch sorgt, andererseits für die Aktivierung des Katalysatormetalls durch Methylübertragung verantwortlich ist und in Wechselwirkung zu dem aktivem Komplex steht. Somit ist das Verhältnis zwischen Nickel und dem zugegebenen MAO von essentieller Bedeutung.

In Abbildung 4.9 ist der Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die TOF dargestellt.

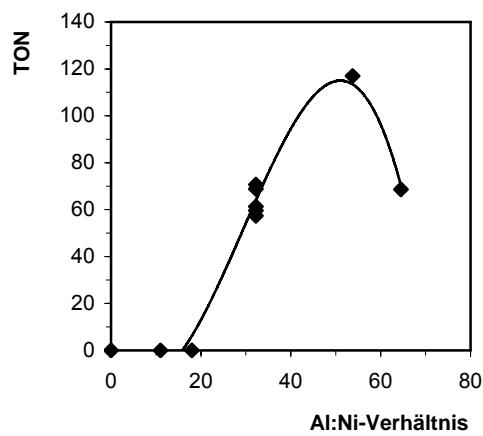


Abbildung 4.9: Einfluss des Al:Ni-Verhältnisses auf die TON von Propen unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 12 bar und die Reaktionstemperatur ist 50 °C.

4 Dimerisierung von Propen

Das Aluminium:Nickel-Verhältnis wurde unter sonst gleichen Bedingungen (Tabelle 4.2) zwischen 0 und 90 variiert um zu untersuchen, bei welcher Konzentration sich die besten Ausbeuten bilden. Eine Steigerung der Aluminiumkonzentration führt zu einer Erhöhung der TOF. Ab einem Verhältnis von ca. 50 ist ein Abfall der TOF zu erkennen.

Analog zu den Versuchen bei der Polymerisation von Ethen, reicht bei geringen Al:Ni-Verhältnissen die MAO-Konzentration nicht für eine vollständige Aktivierung aller Katalysatorzentren aus. Je mehr Katalysatormoleküle aktiviert werden, desto mehr Propen wird umgesetzt. Da die Menge der umgesetzten Propenmoleküle um ein Vielfaches größer ist, als die dazu benötigte Menge Katalysatormoleküle, steigt zunächst die TOF. Erst wenn alle Katalysatorzentren aktiviert sind, erreicht die Aktivität den Maximalwert. Nach Überschreiten des optimalen Al:Ni-Verhältnisses, setzt eine Verringerung der TOF ein, da durch Zugabe von überschüssigem MAO die Konzentration an Trimethylaluminium (TMA) im Reaktionsgemisch erhöht wird, wodurch die Kettenübertragungsreaktionen auf TMA als Konkurrenzreaktion zur Kettenaufbaureaktion zunehmen. Dementsprechend wird die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt und die Propenmoleküle werden vom Katalysatorzentrum nicht mehr umgesetzt. Die Deaktivierung des Katalysatorkomplexes findet schneller als die Umsetzung von Propen statt mit der Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist die Dimerisierung von Propen durchgeführt worden unter Verwendung eines neutralen Ni^{II}(N^O)₂-Komplexes, welcher aus Ni(COD)₂ als Katalysatorprecursor und einer Aminosäure als Ligand hergestellt wird.

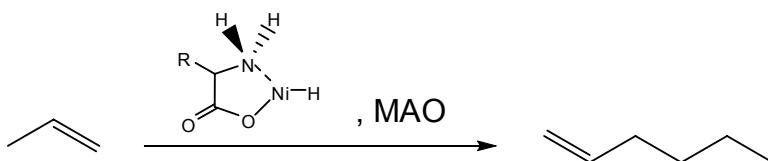


Abbildung 4.10: Dimerisierung von Propen unter Verwendung eines neutralen Nickelkomplexes und dem Cokatalysator MAO.

Die Langkettenverknüpfung des C₃-Alkens ist nicht nachgewiesen worden. Dieses ist einerseits auf die zu hohe Aktivierungsenergie des Eduktes zur C-C Verknüpfung, andererseits

4 Dimerisierung von Propen

auf den zu geringen Reaktionsdruck zurückzuführen ist. Propen weist einen geringen Druck von ca. 12 bar auf, was eine zu geringe Propenkonzentration im Reaktionsgemisch zur Folge hat. Somit kann die Polymerisation nicht erzwungen werden. Lediglich eine Dimerisierung des Propens ist zu beobachten.

Es ist eine direkte Korrelation zwischen der Reaktionstemperatur und der Herstellung des Propendimers gefunden worden. Eine Änderung der Reaktionstemperatur hat einen eindeutigen Einfluss auf die Dimerisierung des Propens gezeigt. Bei niedrigen Temperaturen ($< 30^{\circ}\text{C}$) ist kein Dimer gebildet worden, da dem Komplex die nötige Aktivierungsenergie fehlt. Bei ca. 60°C zeigt die Katalysatoraktivität ein Maximum bezüglich der Dimerisierung. Wird die Temperatur weiter erhöht beobachtet man eine Abnahme an 1-Hexen, die Reaktion läuft langsamer ab. Dies ist auf die Destabilisierung des Nickelkomplexes zurückzuführen, sowie auch schon in Kapitel 3 gezeigt worden ist.

Bei den durchgeführten Versuchen kann auch ein eindeutiger Zusammenhang des Al:Ni-Verhältnisses bezüglich der Aktivität beobachtet werden. Bei steigendem Al:Ni-Verhältnis nimmt anfangs sowohl die Aktivität des Katalysators als auch die TOF zu. Bei einer weiteren Steigerung der Cokatalysatormenge nimmt die Aktivität des Nickelkomplexes wieder ab und sinkt anschließend auf Null. Die in der Literatur beschriebenen Arbeiten zur Herstellung von 1-Hexen von WASSERSCHEID, BROOKHART und EISEN verwenden ein Al:Ni-Verhältnis zwischen 100 und 1000 [129, 130, 131]. Der Einsatz von nur 60 Äquivalenten des Cokatalysators im Verhältnis zur Nickelkonzentration ist somit einer der größten beschriebenen Erfolge in dieser Arbeit.

Mit dem Einsatz von Aminosäuren als Liganden und Ni(COD)₂ als Katalysatorprecursor ist eine alternative Lösung, zur gezielten Herstellung des industriell wichtigen Zwischenproduktes 1-Hexen gefunden worden. Die Synthese des Katalysators ist schnell und einfach durchzuführen. Weiterhin sind die Aktivitäten und die Ausbeuten relativ hoch, im Gegensatz zu den Brookhart'schen Katalysatoren.

Ausblick

Um die Ausbeute an 1-Hexen zu steigern und die TOF zu erhöhen, soll die Dimerisierung von Propen weiter optimiert werden, indem die Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und

4 Dimerisierung von Propen

Al:Ni-Verhältnis verbessert werden. Auch soll die Verwendung von anderen Liganden wie z. B. β -Aminosäuren, Aminosäureester sowie sekundäre und tertiäre Aminosäuren in Betracht gezogen werden.

Das 1-Hexen soll als gezielte Kurzkettenverzweigung in der Copolymerisation mit Ethen zur Synthese von LLDPE verwendet werden. Zur Bestimmung dieser Kurzkettenverzweigung und zur Strukturaufklärung soll das Copolymerisat durch MAS-NMR analysiert werden.

Weiterhin soll durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, p, T, Al:Ni) versucht werden, das Propen zu polymerisieren. Bei der Polymerisation von Propen soll durch Einsatz der chiralen Aminosäuren die Taktizität der Methylgruppe gesteuert werden.

Bis zum heutigen Tag findet die kommerzielle Herstellung von Polypropylen in organischen Solvenzien statt. In der Zukunft sollten diese Reaktionen als Emulsionspolymerisationen in Wasser, ionischen Flüssigkeiten und $sc\text{CO}_2$ durchgeführt werden.

5 Nanocompound Polymerisation

5.1 Einleitung

Um die Eigenschaften eines Kunststoffes zu verbessern, werden oft anorganische Füllstoffe in die Polymermatrix eingearbeitet; die gewünschten Eigenschaften können entsprechend dem Füllstofftyp und dem Füllstoffgehalt eingestellt werden. Das chemische Grundgerüst des Polymeren wird dabei meist nicht verändert. Mechanische Eigenschaften, wie z. B. die Schlagzähigkeit, lassen sich direkt über die Größe und die Verteilung der Füllstoffe steuern. Mit sinkender Füllstoffpartikelgröße steigen bei konstantem Massenanteil des Füllstoffes die Füllstoffoberfläche und damit die Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer. Je größer die Kontaktfläche zwischen Polymer und Füllstoff und je homogener die Füllstoffpartikelverteilung ist, desto besser sind die mechanischen Eigenschaften des Compounds, wie z. B. die Schlagfestigkeit und die Bruchspannung.

Bis dato werden Füllstoffe hauptsächlich durch Mischprozesse in die Polymerschmelze eingearbeitet, das sogenannte *Schmelzcompoundieren*. Dabei ist aber eine feine und homogene Verteilung des Füllstoffes insbesondere bei hohem Füllstoffgehalt oft nicht möglich. Ein weiteres Problem ist die schwache Adhäsion zwischen einem unpolaren Polymer und einem polaren Füllstoff. Sowohl die schlechte Dispergierung des Füllstoffes, als auch die schlechte Adhäsion zwischen Füllstoff und Polymermatrix, sind die Gründe für die schlechten mechanischen Eigenschaften von Compounds. Eine homogene Verteilung und eine gute Adhäsion erreicht man, wenn das Polymer direkt auf den Füllstoff polymerisiert wird. Dazu sollen zunächst mit der Stöber-Synthese Silizium-Nanopartikeln hergestellt werden, auf die anschließend der Katalysator absorbiert.

Diese *Nanocompound Polymerisation* stellt eine Methodik dar, die in der Literatur bis heute noch nicht ausführlich beschrieben ist. Es ist geplant, den Nickelkatalysator auf der Oberfläche eines Nano-Siliziumpartikels zu immobilisieren. Dazu soll ein Compound gebildet

werden der als Trägermaterial die Partikel enthält, die als Füllstoff des Polymers dienen sollen, und als Deckmantel eine Polymerschicht erhalten. In Abbildung 5.1 ist die schematische Darstellung des beschichteten Füllstoffes vorgestellt.

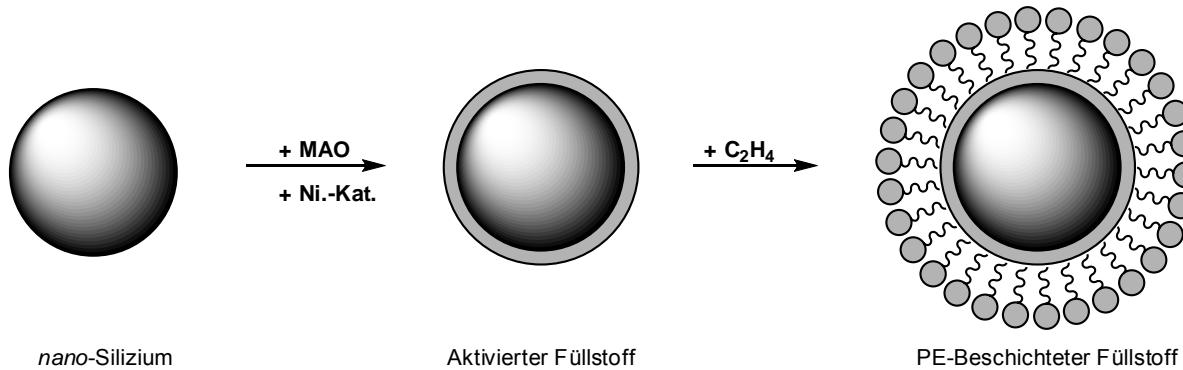


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des PE-Beschichteten Nano-Siliziums.

Die Nanopartikel werden nach der Stöbersynthese hergestellt und anschließend mit unterschiedlichen Silikaten (Alkyl-, Amino- und Thiolsilikate) beschichtet, um die Menge an aktiven Si-OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche zu verringern. Ein Überschuss an Hydroxylgruppen hätte eine Deaktivierung des Cokatalysators zu Folge, da die für die Aktivierung des Nickelkatalysators benötigten Methylgruppen, alle mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche unter Bildung einer kovalenten Si-O-Al-Bindung und Abspaltung von Methan reagieren. Nach Einführung der Auxilliare wird der Cokatalysator (MAO) zugegeben. Dieser wird kovalent an die funktionellen Thiol- und Aminogruppen des Auxiliars angebunden.

Auf diese Weise wird ein partikelimmobilisierter Nickelkatalysator hergestellt. Die erhaltenen immobilisierten, katalytisch aktiven Partikel sollen mit dem homogenen Katalysator in der Ethenpolymerisation hinsichtlich Ausbeuten und Aktivitäten verglichen werden.

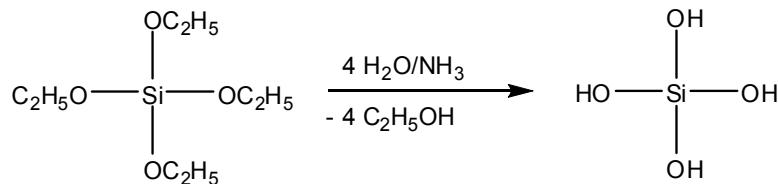
5.2 Herstellung der Nano-Silikapartikel nach Stöber

Der Stöber Prozess beruht auf einer mit Ammoniak katalysierten Hydrolyse von einem Alkoxsilan und anschließender Kondensation der gebildeten Kieselsäurederivate in einer

5 Nanocompound Polymerisation

Lösung aus Wasser, Ammoniak und Ethanol. In Abbildung 5.2 sind beide Teilreaktionen am Beispiel von Tetraethylorthosilikat (Tetraethoxysilan, TEOS) dargestellt.

1. Hydrolysereaktion



2. Kondensationsreaktion

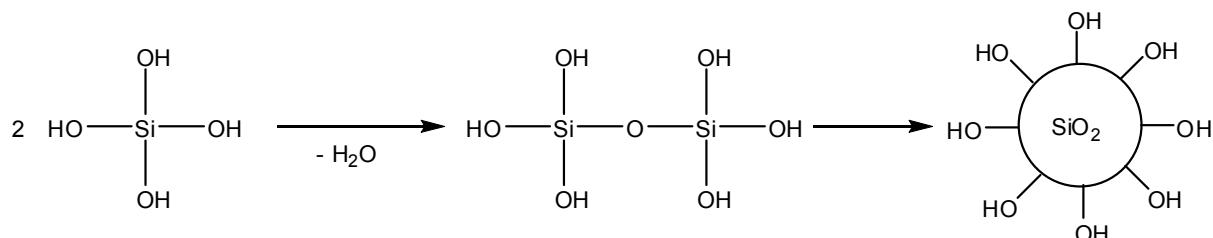


Abbildung 5.2: Hydrolysereaktion von TEOS mit anschließender Kondensationsreaktion.

Die Größe der entstehenden Partikel kann über die Monomerkonzentration, das Lösungsmittel und die Reaktionszeit gesteuert werden. Eine genaue Beschreibung der Partikelgrößensteuerung ist den Veröffentlichungen von STÖBER ET AL. zu entnehmen [132].

5.3 Aktivierung der Partikeloberfläche mit MAO

Vor der Polymerisation wurde der jeweilige Füllstoff mit Hilfe von Ultraschall in Toluol dispergiert und mit Methylaluminoxan (MAO) imprägniert. Dabei reagiert und bindet das MAO teilweise mit vorhandenen OH-Gruppen unter Abspaltung von Methan und Ausbildung von kovalenten Si-O-Al-Bindungen [103]. Somit wird die Oberfläche der beschichteten Nanopartikel mit MAO aktiviert.

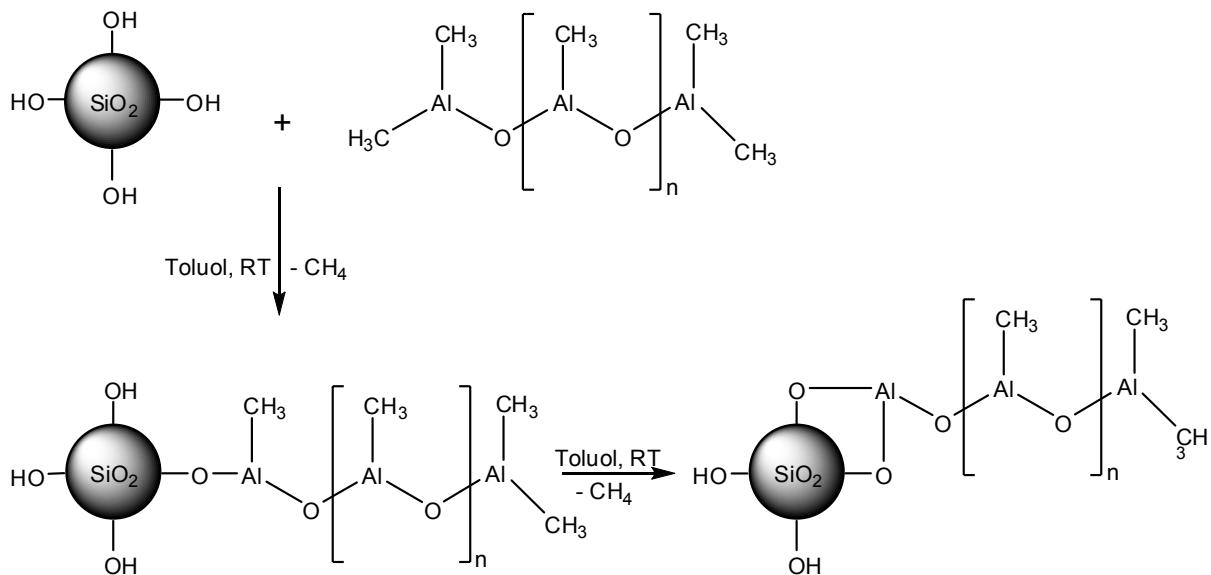


Abbildung 5.3: Aktivierung der Partikeloberfläche mit MAO.

In Abbildung 5.3 ist die Ausbildung einer Si-O-Al-Bindung zwischen MAO und den Hydroxylgruppen der Nanopartikel unter Freisetzung von Methan dargestellt. Befinden sich nach dem ersten Reaktionsschritt noch freie Hydroxylgruppen auf der aktivierte Partikeloberfläche, so können diese mit den restlichen Methylgruppen der MAO-Moleküle reagieren, welche bereits an die Partikeloberfläche gebunden sind. Hierdurch wird der Cokatalysator vollständig demethyliert. Auf diese Weise kann der Nickelkatalysator nicht mehr aktiviert werden. Bei Einsatz dieser unmodifizierte Nanopartikel fand die Polymerisation von Ethen daher nicht statt. Diese Inaktivierung des Cokatalysators durch vollständige Demethylierung stellt ein Problem dar, was durch schützen der Oberfläche des Partikels gelöst werden kann. Diese Oberflächenbeschützung der Silikate wird in Kapitel 5.4 beschrieben.

5.4 Oberflächenbelegung der Partikel

Um eine Demethylierung des Cokatalysators zu verhindern und eine Aggregation der Partikel zu vermeiden, erfolgt eine Modifizierung der Nanopartikel durch Aufkondensation von funktionalisierten Trialkoxysilanen auf die Partikeloberfläche. In Abbildung 5.4 ist die Aufkondensation eines Triethoxysilans auf eine Partikeloberfläche, welche Hydroxylgruppen, Si-O-Si-Brücken und deprotonierte Bereiche enthalten, dargestellt.

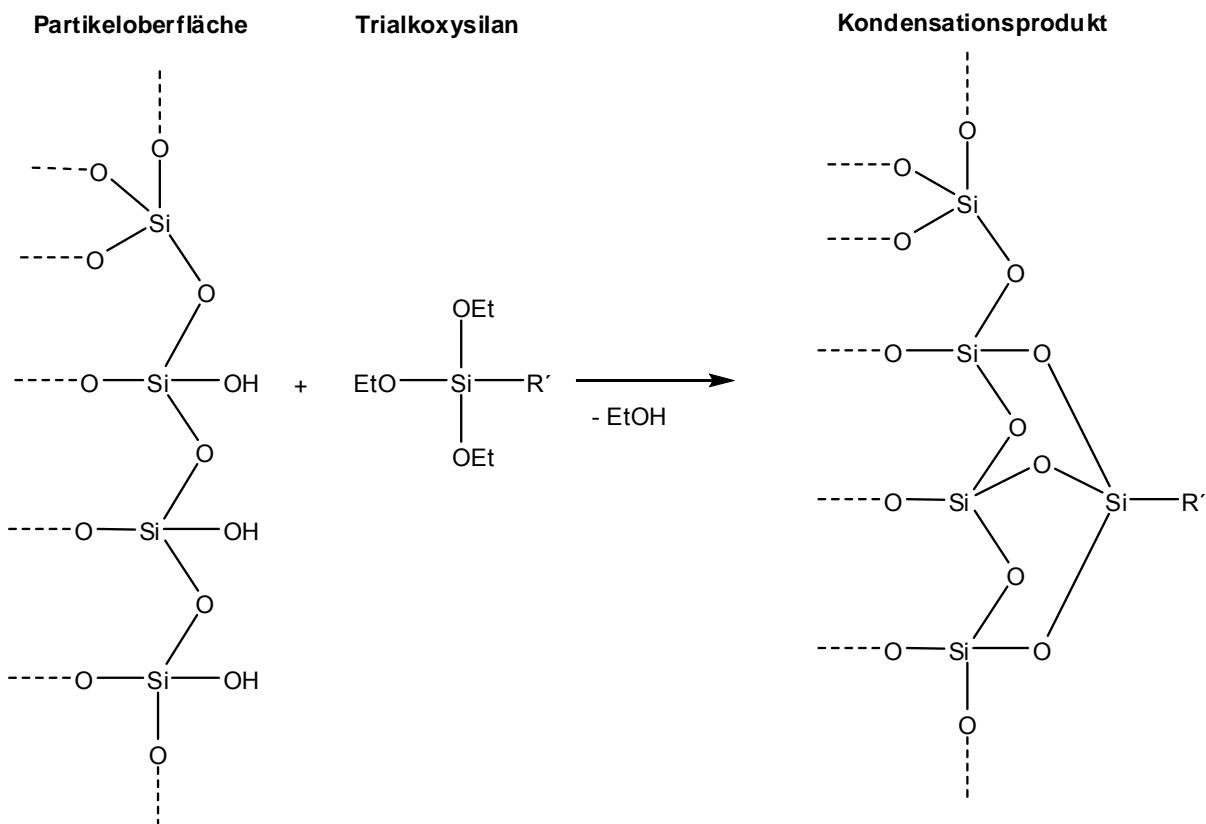


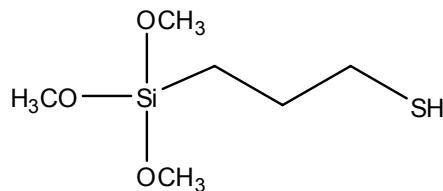
Abbildung 5.4: Aufkondensation eines funktionalisierten Trialkoxysilans.

Das Ethoxysilan reagiert mit der Partikeloberfläche unter Ausbildung von kovalenten Si-O-Si-Bindungen und Freisetzung von Ethanol. Diese Reaktion verläuft analog für Reaktionen mit anderen Alkoxy silanen. Durch diese Beschichtung der Partikel wird deren Oberfläche gegen Agglomeration und Inaktivierung des Cokatalysators geschützt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zur Oberflächenmodifizierung drei unterschiedliche Trialkoxysilane eingesetzt. Der Einsatz von (n-Octadecyl)Trimethoxysilan sorgt für einen optimalen Schutz der Partikeloberfläche. Die Zugabe der Trialkoxysilane erfolgt dabei in geringerer Konzentration, damit noch freie Hydroxylgruppen an der Kugeloberfläche vorhanden sind, welche mit MAO unter Bildung von Si-O-Al-Bindungen und Abspaltung von Methan reagieren.

Da die Zahl der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Partikels unbekannt ist, besteht die Gefahr einen Überschuss an Schutzgruppe zu addieren. Das MAO kann in diesem Fall nicht mehr kovalent am Partikel gebunden werden, da keine Si-O-H-gruppen mehr vorhanden sind. Aus diesem Grund werden als Schutzgruppen alternativ (3-Mercaptopropyl)-Trimethoxysilan und (3-Aminopropyl)-Triethoxysilan eingesetzt. Nun kann im Falle eines Überschusses an

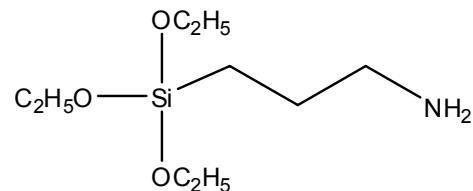
5 Nanocompound Polymerisation

Schutzgruppen das MAO aufgrund der hohen Acidität dieser Protonen auch am Schwefel bzw. am Stickstoff gebunden werden.



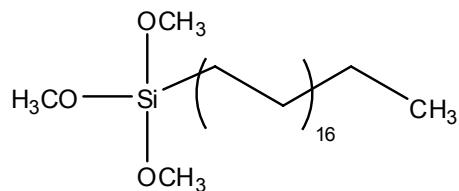
(3-Mercaptopropyl)-Trimethoxysilane

73



(3-Aminopropyl)-Triethoxysilane

74



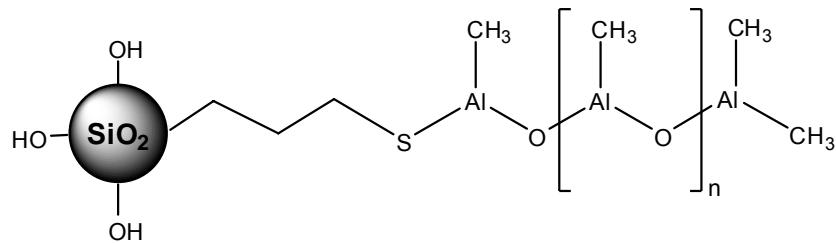
(n-Octadecyl)-Trimethoxysilane

75

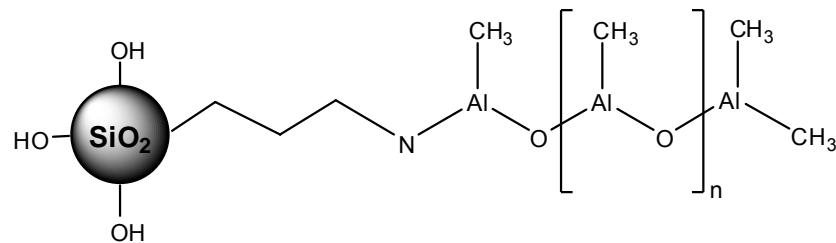
Abbildung 5.5: Eingesetzte Trialkoxysilane.

Die Aktivierung der beschichteten Kugeln erfolgt analog Abbildung 5.3. Ausgehend von TEOS wird nach Zugabe des Beschichtungsreagenz der Cokatalysator MAO, zugegeben. In Abbildung 5.6 werden die beschichteten Partikeloberflächen mit dem kovalent gebundenen MAO dargestellt:

Aktivierte Partikeloberfläche nach Modifikation mit 73



Aktivierte Partikeloberfläche nach Modifikation mit 74



Aktivierte Partikeloberfläche nach Modifikation mit 75

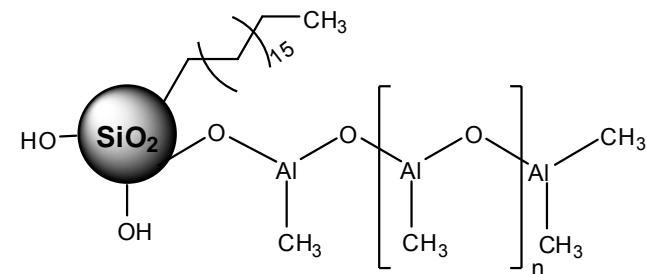


Abbildung 5.6: Aufkondensation eines funktionalisierten Trialkoxy silans.

Anschließend an die Beschichtung der Partikeloberfläche und Aktivierung mit MAO wird der Nickelkatalysator (Kapitel 3) zugesetzt. Der Nickelkomplex wird durch das an der Partikeloberfläche gebundene MAO aktiviert. Aktive Zentren des Katalysators befinden sich sowohl auf der Partikeloberfläche als auch im Lösungsmittel, da MAO auch gelöst in der Reaktionslösung vorliegt. Durch die auf der Oberfläche befindenden aktiven Zentren polymerisiert ein Teil des Polyethylens direkt auf der Partikeloberfläche, wodurch eine sehr gute Haftung zwischen Partikel und umgebender Polymermatrix gegeben ist [133].

5.5 Teilchengrößenbestimmung der Partikel

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Partikelform erfolgen mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung (SLS und DLS) und mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM). Beide Meßmethoden werden im Folgenden kurz dargestellt. Auf eine ausführliche Darstellung der experimentellen Durchführung wird auf Kapitel 6.2.7 und Kapitel 6.2.8 verwiesen.

5.5.1 Lichtstreuung (SLS, DLS)

Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt über die Bestimmung des struktursensitiven Parameters ρ , welcher aus den Ergebnissen der SLS und DLS ermittelt werden kann. Mit der SLS und DLS werden der Gyrationsradius, auch Trägheitsradius genannt (R_g) und der hydrodynamische Radius (R_h) eines Partikels bestimmt. Dividiert man R_g durch R_h , so erhält man den struktursensitiven Faktor ρ , welcher Auskunft über die Geometrie der Partikel gibt. Für eine ideale Kugel beträgt das Verhältnis $R_g/R_h = 0,78$. Die Ergebnisse der DLS-Messungen werden in Abbildung 5.7 dargestellt.

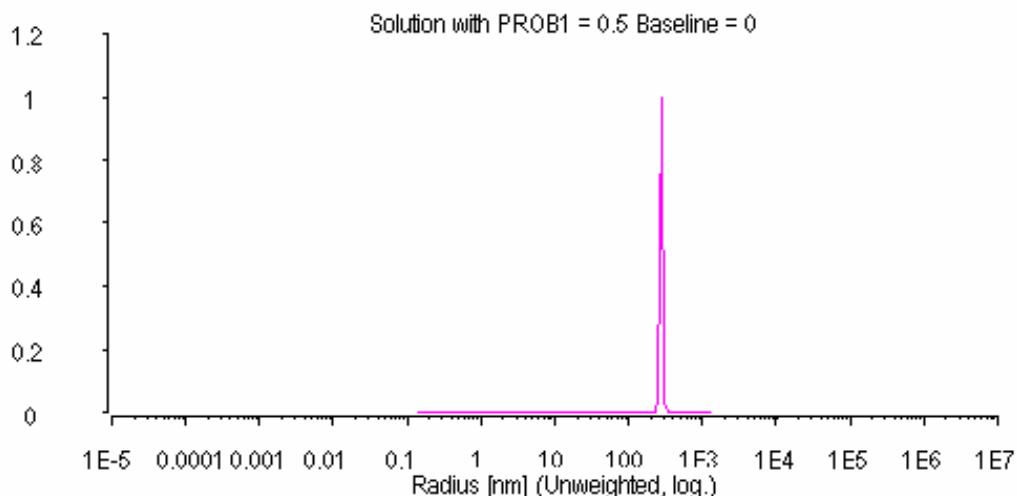


Abbildung 5.7: Partikelgrößenverteilung der unbeschichteten Partikel. Bestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung, bei $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dem schmalen Peak in der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Größenverteilung der Partikel sehr eng ist. Es ist ein Gyrationsradius von 200 nm und ein hydrodynamischer Radius

von 300 nm bestimmt worden. Der struktursensitive Parameter ρ wird somit auf 0,67 festgelegt und deutet auf sehr kompakte Partikel.

Bei der SLS werden für die unbeschichteten Kugeln und für die Kugeln, die mit den Reagenzien **73** und **74** beschichtet sind, Trägheitsradien von 200 nm erreicht. Die hydrodynamischen Radien liegen zwischen 300 und 320 nm. Der struktursensitive Parameter ρ , für die Proben beträgt 0,63 für die Kugeln, die mit (2) beschichtet sind; für die unbeschichteten und mit (1) beschichteten Kugeln beträgt dieser 0,67. Bei allen drei Proben ist daher von einer Kugelgestalt auszugehen. Da der struktursensitive Parameter keine kleineren Werte als 0,77 annehmen kann, sind wahrscheinlich Messfehler für die kleineren Werte von ρ verantwortlich. Die Partikel der Proben, welche mit n-Octadecyl-Trimethoxysilan **75** beschichtet sind, können mit Lichtstreuung nicht mehr vermessen werden, da die Gebilde zu groß sind. Für diese Probe lassen sich keine Durchmesser bestimmen, damit lässt sich auch keine Aussage über die Geometrie der Partikel treffen. Wahrscheinlich sind die Partikel über die Hydroxylgruppen agglomeriert, wodurch große Aggregate vorliegen.

Tabelle 5.1: R_g , R_h und ρ für die unbeschichteten und beschichteten Nanopartikel.

Nr.	Endgruppe	R_g	R_h	ρ
	OH	200	300	0,67
73	SH	200	320	0,63
74	NH	200	300	0,67
75	C_{18}	zu groß	n.b.	n.b.

Aus den Lichtstremessungen ist zu erkennen, dass die hergestellten Partikel (mit Ausnahme von dem C_{18} -beschichteten Füllstoff) eine nahezu perfekte Kugelgestalt besitzen. Diese Erkenntnisse werden mittels der Rasterkraftmikroskopie validiert.

5.5.2 Atomic Force Measurement (AFM)

Eine andere Methode, die zur Bestimmung der Partikelgrößen(-verteilung) und Partikelform verwendet worden ist, ist die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Measurement: AFM). Die Art der experimentellen Durchführung wird in Kapitel 6.2.8 ausführlich beschrieben.

In Abbildung 5.8 sind zwei der aufgenommenen AFM Bilder für unterschiedliche Proben aufgeführt.

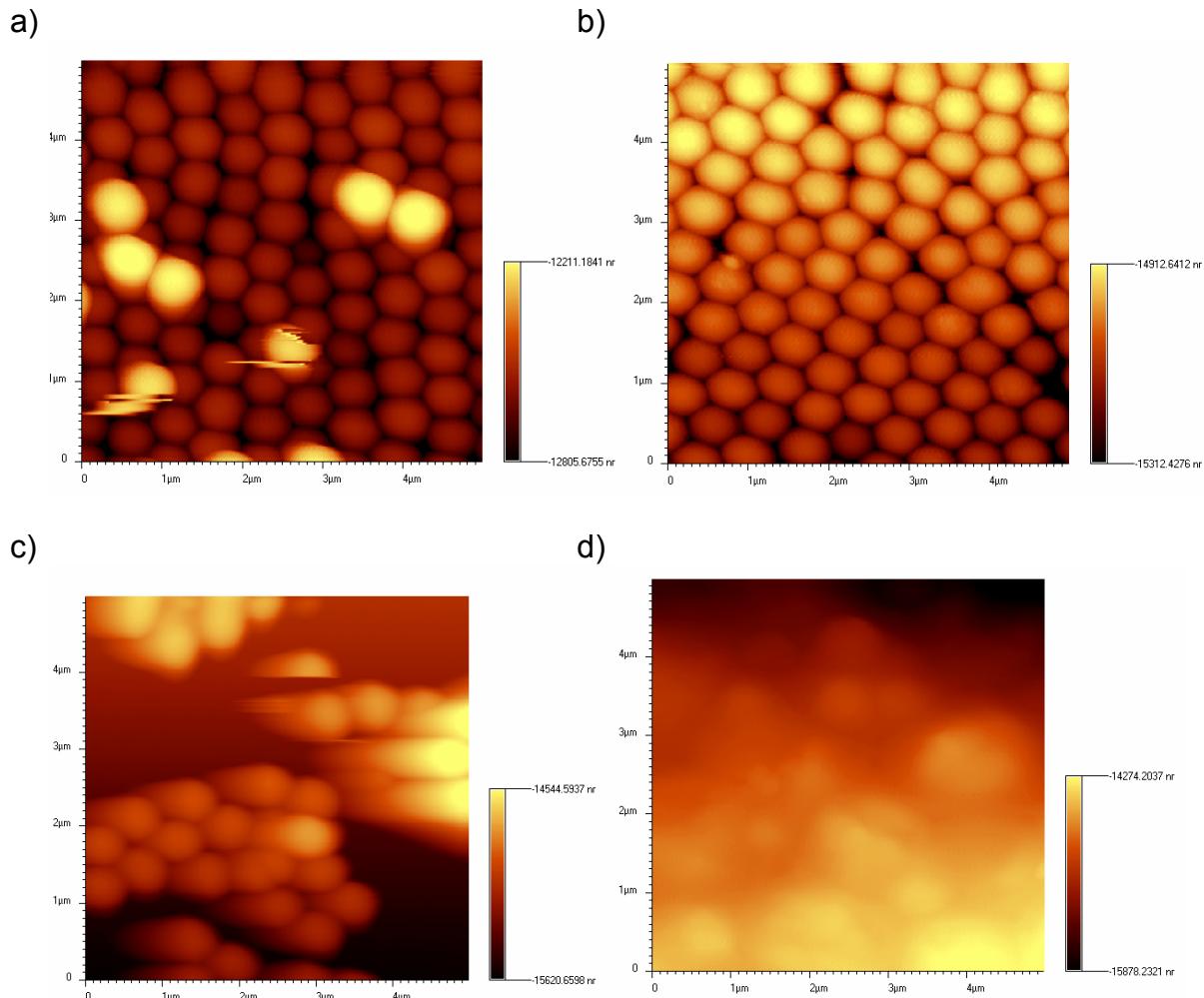


Abbildung 5.8: AFM Bilder a) der unmodifizierten, b) mit 73 beschichteten Partikel, c) mit 74 beschichteten Partikel und d) mit 75 beschichteten Partikel.

Die perfekte Kugelgestalt der unbeschichteten Partikel ist in den AFM Aufnahmen sehr deutlich zu erkennen (Abbildung 5.8a). Die Abgrenzungen zwischen den einzelnen Partikeln sind sehr deutlich zu beobachten. Bei den Aufnahmen der Partikel, welche mit 75 beschichtet sind (Abbildung 5.8b), sind keine Abgrenzungen zwischen den Partikeln zu erkennen. Es sind

lediglich lokale Erhebungen von einem fast einfarbigen Untergrund zu sehen, was auf eine Agglomeration der Partikel hindeutet. Die Ergebnisse der AFM Messung bestätigen somit die Werte aus der Lichtstreuemessung. Bei der Teilchengrößenbestimmung mit AFM werden für die unbeschichteten Partikel und für die Partikel, welche mit 73 und 74 beschichtet sind, Radien von 300 nm ermittelt (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Mit AFM ermittelte Radien der hergestellten Nanopartikel.

Nr.	Endgruppe	R
		[nm]
	OH	300
<u>73</u>	SH	300
<u>74</u>	NH	300
<u>75</u>	C ₁₈	n.b.

Die Werte der DLS, SLS und AFM stimmen gut miteinander überein.

5.6 Ergebnisse der Polymerisation

5.6.1 Einfluss der Cokatalysatorkonzentration

Bei den Nanocompound Polymerisationen werden nur selten gute Ausbeuten erzielt. Der Grund hierfür ist vermutlich eine falsch dosierte Menge an Cokatalysator MAO.

Wie in Kapitel 5.1 dargestellt, kann ein Molekül MAO mehrere O-Al-Bindungen auf der Partikeloberfläche ausbilden. Wird zu wenig MAO zugegeben werden alle Methylgruppen des MAO bei der Ausbildung der Si-O-Al-Bindungen abgespalten und in Methan umgesetzt. Sie stehen somit für eine Katalysatoraktivierung nicht mehr zur Verfügung, dementsprechend wird kein Umsatz bei der Polymerisation erreicht.

Zur Lösung dieses Problems wird ein Überschuss MAO zugegeben. Eine zu hohe Cokatalysatorkonzentration führt allerdings zu einer Deaktivierung des Nickelkatalysators (Kapitel 3.6.4). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, weshalb kein Umsatz beobachtet

werden kann. Die Geschwindigkeit der Kettenaufbaureaktion ist langsamer als die Katalysatordeaktivierung.

Für die Durchführung der Polymerisation muss dementsprechend ein bestimmter Konzentrationsbereich von MAO gefunden werden, in welchem der Katalysator aktiviert wird. Diese Aufgabe wird erschwert, durch die unbekannte Konzentration an reaktionsfähigen Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche. Darüber hinaus ist die Struktur von MAO nicht vollständig geklärt, und somit die Anzahl der reaktionsfähigen Methylgruppen unbekannt.

Das Aluminium:Nickel-Verhältnis wurde unter sonst gleichen Bedingungen (Tabelle 5.3) in einem Bereich von 0 bis 150 variiert um zu untersuchen, bei welcher Konzentration der Katalysator am aktivsten ist. Auch die Polymerschmelzpunkte und Kristallinitäten bei den unterschiedlichen Verhältnissen werden aufgeführt.

Tabelle 5.3: Eigenschaften der unterschiedlichen Nanokomposite.

Nr.	Filler ^{a)}	Al:Ni	A	T _m	α
			kg/mol·h	°C	
114	C ₁₈	11	-	-	-
79	C ₁₈	26	63	123,5	0,75
84	C ₁₈	42	146	120,8	0,52
87	C ₁₈	101	124	124,6	0,64
88	C ₁₈	128	82	122,2	0,52
89	C ₁₈	149	69	125,0	0,65

Allgemeine Reaktionsbedingungen: Precursor = Ni(COD)₂, Ligand = L-Prolin, L:Ni = 1,3:1, p = 50 bar, T = 50 °C.

a) Eingesetzter Füllstoff.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Cokatalysatorkonzentration einen großen Einfluss auf die Ausbeute an PE/Silikat besitzt. Bei keiner oder geringer Zugabe (5 eq.) des Cokatalysators, zeigt der Nickelkomplex keine Aktivität bezüglich der Polymerisation von Ethen. Erst ab einem Verhältnis von 26 eq. ist der Katalysator aktiv. Eine weitere Erhöhung der Aluminiumkonzentration führt zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität. Anschließend wird eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet. Ab einem Verhältnis von 90 eq. sinkt die Aktivität auf Null. Weitere Versuchspunkte bei größeren Al:Ni-Verhältnissen bestätigen die Inaktivität des Katalysators.

Der Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Aktivität des Katalysators an PE ist in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt.

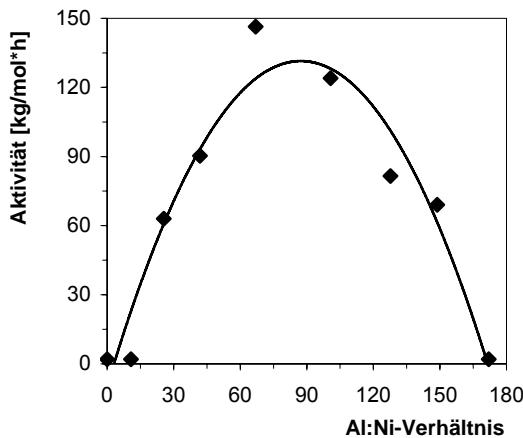


Abbildung 5.9: Einfluss der Cokatalysatorkonzentration auf die Aktivität des Katalysatorkomplexes unter Verwendung von L-Prolin als Ligand. Der Reaktionsdruck beträgt 50 bar und die Reaktionstemperatur ist 50 °C.

Nach Überschreiten der maximalen Aktivität ($\text{Al:Ni} = 75$ eq.) sinkt die Menge der umgesetzten Ethenmoleküle pro Katalysatormenge. Dies kann mit der Übertragungsreaktion von Polymermolekülen auf TMA als Konkurrenzreaktion zur Kettenaufbaureaktion begründet werden. Dementsprechend wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark verlangsamt, da die Deaktivierung des Katalysatorkomplexes schneller stattfindet als die Umsetzung von Ethen.

Die Variation der Cokatalysatormenge hat keinen Einfluss auf die Kristallinitäten und molaren Massen der synthetisierten Polymere jedoch auf die Schmelztemperatur. Durch den eindeutigen Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Höhe der Verzweigung wird in allen nachfolgenden Versuchen eine Cokatalysatorkonzentration von 75 eq. eingehalten.

5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Stöber-Synthese werden Nanosilikatpartikel hergestellt. Ein Teil dieser Partikel wird mit unterschiedlich funktionalisierten Trialkoxysilanen gegen Agglomeration geschützt. Auf diese Nanopartikel werden die hergestellten Nickelkomplexe, wie in Kapitel 3 beschrieben, kovalent gebunden, wonach die Polymerisation an der Oberfläche der Partikel stattfindet. Der

5 Nanocompound Polymerisation

Vorteil einer solchen *Nanocompound Polymerisation* ist die monodisperse Verteilung des Füllstoffes, die durch eine klassische Compoundierung nicht oder nur schlecht zu Stande kommt. Die homogene Verteilung des Füllstoffes in der Polymermatrix kann durch Dispersion im Ultraschallbad bewerkstelligt werden.

Die Nanocompound Polymerisation gelingt jedoch, aufgrund der in Kapitel 5.3 genannten Gründen nur schwer. Trotzdem sind verschiedene HDPE Nanokomposite durch die *in situ* Polymerisation von Ethen mit dem neutralen Nickelkatalysator in Kombination mit MAO als Cokatalysator hergestellt worden.

Die Verwendung des Nanofüllstoffes hat einen großen Einfluss auf die Polymerisationsdurchführung. Im Vergleich zu den Polymerisationsreaktionen, beschrieben in Kapitel 3, muss jetzt, aufgrund der Oberflächenreaktion des MAO eine bedeutend größere Menge des Cokatalysators zugegeben werden. Die Methylgruppen des Cokatalysators reagieren, unter Abspaltung von Methan, mit den Hydroxylgruppen des Silikats. Der Zusatz der Nanofüllstoffe hatte einen großen Einfluss auf die Schmelztemperatur. Die Schmelztemperaturen des hergestellten Polyethylen sind durch den Zusatz der Silikapartikel um ca. 10 °C niedriger als bei der Ethenpolymerisation ohne Zugabe eines Füllstoffes. Wenig bis kein Einfluss hat die Verwendung der Füllstoffe auf die Kristallinitäten des hergestellten Polymers.

Ausblick

Aufgrund der experimentellen Durchführung konnte nicht genügend Produkt gebildet werden, um Materialtests durchführen zu können. In weiterführenden Arbeiten sollten die Einflüsse der Füllstofmenge und –art auf die Materialeigenschaften des Polyethylen untersucht werden, da sich diese nach aller Wahrscheinlichkeit geändert haben.

Weitere Untersuchungen über die Struktur des hergestellten Polymeren sollten angestellt werden. Um weitere Informationen über die Gestalt der Polymere zu erhalten, sollten die Kettenverzweigungen mit der Kernresonanzspektroskopie untersucht werden.

5 Nanocompound Polymerisation

In der Nanocompound Polymerisation sollte eine optimale MAO Konzentration durch geeignete Versuchsreihen gefunden werden, ebenso sollte die Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix und die Auswirkungen der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften des Polyethylen untersucht werden. Von Interesse ist hierbei vor allem der Einfluss der Partikelgröße und –verteilung auf die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. den Elastizitätsmodul, die Schlagfestigkeit und die Zugfestigkeit. Wenn die Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften von der Partikelgröße, Partikelmenge und Partikelverteilung bekannt sind, können die Eigenschaften des Kunststoffes gezielt durch die Änderung dieser Parameter eingestellt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Anmerkungen zum präparativen Arbeiten

6.1.1 Arbeiten unter Inertgas

Alle Arbeiten mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor ausgeheizt und dreimal evakuiert, zur Entfernung von eventuell vorhandener Luftfeuchtigkeit und mit Argon begast. Die Zugabe von Lösungsmitteln sowie von gelösten und flüssigen Edukten erfolgte nach der Schlenktechnik, indem man im Argon-Gegenstrom mittels (vorher dreimal mit Argon gespülte) Polyethylenspritzen und V2A-Stahlkanülen die Flüssigkeiten überführt. Die Zugabe von Feststoffen erfolgte ebenfalls nach der Schlenktechnik im Argon-Gegenstrom. Das verwendete Argon 4.8 wurde bei Raumtemperatur sowohl über Molsieb Linde 4 Å als auch über *Siccapent®* der Firma Merck getrocknet.

6.1.2 Arbeiten bei tiefen Temperaturen

Zur Durchführung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurde der Autoklaven in Flachdewargefäßen auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Als Kühlflüssigkeit fungierte Ethanol bzw. Aceton, das mit Trockeneis auf Temperaturen bis – 78 °C gebracht wurde.

6.1.3 Reagenzien

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt und getrocknet:

abs. Toluol: Mehrtägiges Vortrocknen über Kaliumhydroxid und nachfolgendes dreistündiges Refluxieren über Natrium unter Argon-Atmosphäre bis zur Blaufärbung von vorher zugesetztem Benzophenon mit anschließender Destillation unter Argon-Atmosphäre; Entnahme über Spritzentechnik.

abs. MeOH: Dreistündiges Refluxieren von, vorher über KOH, vorgetrocknetes Methanol über Magnesium und Iod bis zur Entfärbung des Iods mit anschließender Destillation unter Argon-Atmosphäre; Entnahme über Spritzentechnik.

abs. EtOH: Dreistündiges Refluxieren von vorgetrocknetes Ethanol (KOH) über Natrium unter Argon-Atmosphäre mit anschließender Destillation; Entnahme über Spritzentechnik.

abs. DCM: Dreistündiges Refluxieren von vorgetrocknetes Dichlormethan (CaH_2) über CaH_2 unter Argon-Atmosphäre mit anschließender Destillation; Entnahme über Spritzentechnik.

1,2,4-TCB Destillation von käuflichem 1,2,4-Trichlorbenzol (Reinheitsgrad > 99,0%) unter Luftatmosphäre.

Bi-Dest. Wasser: Zweifache Destillation von VE-Wasser unter Argon-Atmosphäre; Entnahme über Spritzentechnik.

Gase

Argon 4.8 Air Liquid, Reinheitsgrad: 99,998%

Ethen 3.0 Air Liquid, Reinheitsgrad: 99,900%

Propen 3.0 Air Liquid, Reinheitsgrad: 99,900%

6 Experimenteller Teil

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden wie folgt bestellt und gelagert:

Nickelverbindungen

Ni(COD) ₂	Fa. Strem, Lagerung bei 4°C unter Argonatmosphäre
(DME)NiBr ₂	Fa. Strem, Lagerung bei 4°C unter Argonatmosphäre

Aminosäuren

Fa. Merck, Lagerung bei RT unter Luftatmosphäre

MAO

Fa. Acros, Lagerung bei 4°C unter Argonatmosphäre

Silbersalze

Im AK vorhanden, Lagerung bei RT unter Lichtausschluss

Silberphthalat

Silbertetrafluorborat

Silbertriflat

Silbertoluolsulfonat

Silane

Fa. ABCR, Lagerung bei RT unter Luftatmosphäre

Tetraethylorthosilikat

(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan

n-Octadecyltrimethoxysilan

3-Aminopropyltriethoxysilan

Alle übrigen Chemikalien wurden bei den Firmen, *Across*, *VWR*, *Fluka*, *Sigma* und *Strem* bezogen und direkt eingesetzt oder gegebenenfalls durch Standardmethoden gereinigt. Die Lagerung der Chemikalien erfolgte in der Regel im Kühlschrank bei etwa +4 °C unter Argon-Atmosphäre.

6.1.4 Apparaturen

<i>Analysenwaage:</i>	Sartorius, CP 324 S
<i>Flachdewargefäße:</i>	Isotherm, Karlsruhe GW
<i>Rotationsverdampfer:</i>	Heidolph, Laborota 4003 Control
<i>Magnetruhrer:</i>	Heidolph, MR 3001 K

6.1.5 Allgemeines zum verwendeten Autoklaven

Der verwendete Hochdruck-Stahlautoklav ist aus dem austenitischen Sonderstahl V4A gefertigt und besitzt ein Fassungsvermögen von 75 cm³. Der Autoklav kann bis zu einem Reaktionsdruck von 100 bar und einer Maximaltemperatur von 300°C betrieben werden.

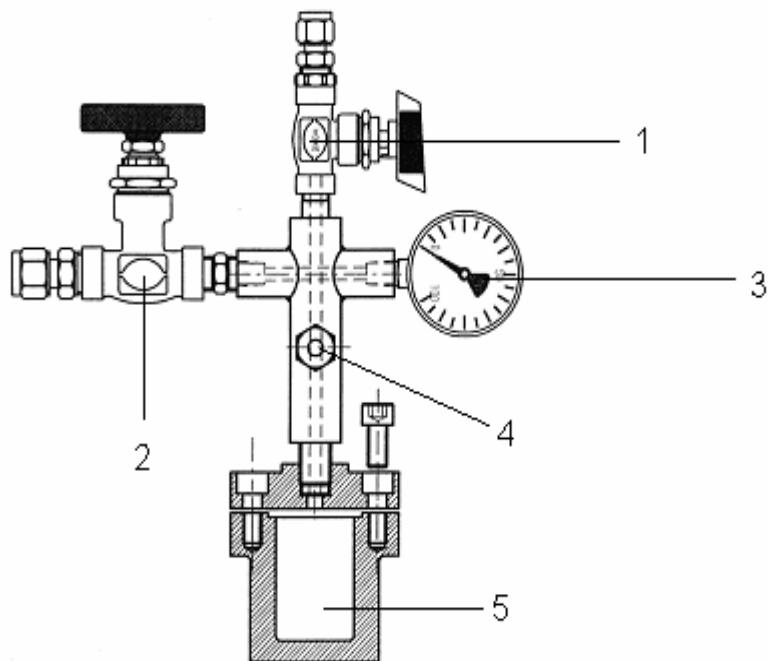


Abbildung 6.1: Querschnittszeichnung des Hochdruckstahlautoklaven.

In Abbildung 6.1 ist der Aufbau des Hochdruckstahlautoklaven dargestellt. Über das Kugelventil (1) erfolgt die Zufuhr des Katalysatorprecursors, des Cokatalysators und des Lösungsmittels mit einer Stahlkanüle in den Reaktionsraum (5). Die Gaszufuhr und Entlüftung erfolgt über das Nadelventil (2), der Reaktionsdruck wird an einem handelsüblichen Manometer (3) abgelesen. Beim Überschreiten des Maximaldruckes wird die Berstscheibe (4) durch den Innendruck zerstört, wonach das Gas aus dem Reaktionsgefäß

entweichen kann. Die Temperatursteuerung geschieht von außen über ein Ölbad. Zur Durchmischung des Reaktionsgemisches dient ein externer Magnetrührer, der die Rührleistung auf einen internen Magnetrührerkern überträgt. Beide sind in Abbildung 6.1 nicht abgebildet.

6.2 Anmerkungen zur Analytik

6.2.1 Bestimmung der Ausbeute

Die Ausbeute an Polymer bzw. Dimer (y) wird gravimetrisch bestimmt. Es wird zuerst das Gewicht des leeren Autoklaven gemessen (m_1). Nach Aufpressen des Eduktes (Ethen bzw. Propen) wird erneut der Autoklav gewogen (m_2). Die Differenz der beiden Massen ist die Anfangsmenge an Edukt. Nach Beendung der Reaktion wird eventueller Restdruck abgelassen und das Reaktionsgefäß erneut gewogen (m_3). Subtrahiert man von diesem die Masse des leeren Autoklaven (m_1), dann erhält man die umgesetzte Masse an Ethen. Die umgesetzte Masse geteilt durch die eingewogene Masse multipliziert mit 100% ergibt die Ausbeute an Produkt.

$$y = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} = [\%] \quad (6.1)$$

6.2.2 Bestimmung der Aktivität

Zur Bestimmung der Aktivität (A) werden das Gewicht des polymerisierten Polyethylen und die Menge des eingesetzten Nickelkatalysators bestimmt, dabei wird das Gewicht des Polyethylen in [kg] und die Menge des Nickelkatalysators in [mmol] angegeben. Die Aktivität erhält man, wenn beide Größen und die Reaktionszeit in Formel 6.2 eingesetzt werden.

$$A = \frac{m(PE)}{n(Ni) \cdot t} = \left[\frac{kg}{mol \cdot h} \right] \quad (6.2)$$

6.2.3 DSC Analytik

Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgt mit dem DSC Messgerät TA3000 der Firma Mettler. Für die Polyethylenproben wurde ein Temperaturprogramm von 0°C – 200 °C (10 K/min) gefahren. Die Vermessung der Proben erfolgte unter Luftatmosphäre und bei Normaldruck. Der Geräteaufbau ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

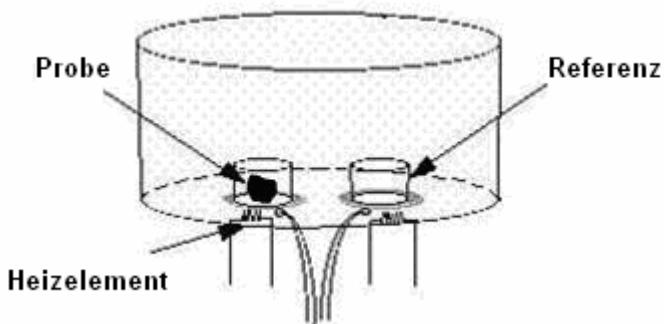


Abbildung 6.2: Querschnittszeichnung der DSC Apparatur.

Zur Bestimmung des Schmelzbereiches von den hergestellten Polyethylen Proben wird die Differential Scanning Calorimetry (DSC) herangezogen. Mit dieser Methode kann man eine Aussage über die Kristallinität des Polymers treffen. Bei der DSC Analyse wird die Energie, die ein Stoff aufnimmt, bei steigender Temperatur gegen die Zeit gemessen. Dabei werden der Probe und dem internen Standard jeweils eine bestimmte Wärmemenge pro Zeit \dot{Q}_{Probe} und $\dot{Q}_{\text{Standard}}$ derart zugeführt, dass beide die gleiche Temperatur besitzen. Die Temperatur der Probe und des internen Standards wird nun gleichmäßig erhöht, die Differenz $\dot{Q}_{\text{Probe}} - \dot{Q}_{\text{Standard}}$ wird gegen die Zeit bzw. die Temperatur aufgetragen. Die Probe wird bei dieser Methode in einem Aluminiumtiegel vermessen. Aufgrund der Wärmeaufnahme des Tiegel darf das Gewicht des Probentiegels nicht mehr als +/- 50 µg abweichen.

Durchläuft die Probe eine physikalische Änderung (z. B. einen Phasenübergang), ändert sich \dot{Q}_{Probe} und dementsprechend auch die Differenz $\dot{Q}_{\text{Probe}} - \dot{Q}_{\text{Standard}}$. Der endotherme Schmelzvorgang äußert sich im Thermogramm in einem Peak nach unten. Wegen des breiten Schmelzbereichs gibt man manchmal als T_m den Punkt an, bei dem die am höchsten schmelzenden Kristallite verschwinden. In dieser Arbeit wird für T_m der Punkt gewählt, bei dem die meisten Kristallite schmelzen (T_{\max}). und wird mit der Software des DSC Messgerätes bestimmt. Um Einflüsse auf die Kristallinität aus der Probenvorgeschichte

6 Experimenteller Teil

auszuschließen, werden die Proben vor den Messungen auf 160°C erhitzt und anschließend einem Temperprozess unterworfen und dabei auf -100°C abgekühlt. Bei dem Temperprozess entweichen außerdem noch Lösungsmittelreste sowie weitere flüchtige Verunreinigungen. Die eigentliche DSC Messung beginnt im Anschluss an den Temperprozess.

6.2.4 GPC Analytik

Die Bestimmung der Molmassen (Zahlenmittel, Gewichtsmittel, usw.) die Polydispersitäten der Polyethylenproben erfolgt bei 175 °C auf einer Waters GPCV 2000 Hochtemperatur-GPC. Die Proben werden in 10 mL Vials eingewogen und mit 10 mL frisch destilliertem (mit 200 mg/Liter BHT stabilisiertes) 1,2,4-Trichlorbenzol versetzt und 20 Minuten unter leichtem Rühren bei 175°C vorgelöst.

Die Flussrate beträgt 0.7 mL/min, es wird eine Kombination aus drei PSS-SDV-Säulen (10^6\AA , 10^5\AA , 10^3\AA) plus Vorsäule (10 µm) benutzt. Als Detektor dient der integrierte Refraktionsindexdetektor der Firma Waters, sowie der Viskositätsdetektor H502B der Firma Viskotek. Es wird eine universelle Kalibrierung mit Polystyrol vorgenommen (Kalibrierkurve aus Polystyrol der Firma Polymer Standard Service),

Alle Proben werden doppelt vermessen. Zur Veranschaulichung sind im Kapitel 3 sowie im Kapitel 8 ein Rohchromatogramm, ein Elugramm, eine Viskositätsauswertung, eine klassische Molmassenverteilung bezogen auf HDPE eine universelle Molmassenverteilung aus dem Viskositätssignal und Überlagerungen am Beispiel einiger Proben beigefügt. Die Auswertung erfolgte mit dem Softwarepaket Win_gpc#7. Die Kurven wurden mit Hilfe einer Fouriertransformation geglättet.

6.2.5 GC Analytik

Bei den Katalyseversuchen wurde zur Bestimmung der Produktzusammensetzung in der organischen Phase die Gaschromatographie auf der GC Anlage TA 3000 der Firma Mettler herangezogen. Qualitative Aussagen werden durch entsprechende Vergleichsstanzen, quantitative Aussagen durch die Methode des internen Standards ermöglicht. Mit Hilfe der Methode des inneren Standards [61] lassen sich Produktverteilung und Ausbeute bestimmen.

6 Experimenteller Teil

Diese Methode basiert darauf, dass das Verhältnis der Massen einer Komponente i des Produktgemisches und einer Standardsubstanz St proportional zum Verhältnis der relativen Flächen im Gaschromatogramm ist. Die Proportionalitätskonstante in dieser Gleichung ist der Korrekturfaktor K_i . Er muss für jede Verbindung experimentell durch gaschromatographische Analyse einer Einwaage eines Gemisches der reinen Testsubstanzen bestimmt werden.

$$K_i = \frac{m_i \cdot F_{St}}{m_{St} \cdot F_i} \quad (6.5)$$

K_i :	Korrekturfaktor des Stoffes i
F_i :	relative Fläche der Komponente i im Gaschromatogramm
F_{St} :	relative Fläche der Standardsubstanz im Gaschromatogramm
m_i :	Masse der Komponente i [g]
m_{St} :	Masse der Standardsubstanz [g]

Als Standardsubstanz wird 1-Hexen eingesetzt. Die Korrekturfaktoren des Reaktionsgemisches der Dimerisierung wird bestimmt. Da die Standardsubstanz und das Dimer die gleiche sind, ergab sich der Korrekturfaktor von 1,0.

Zur Bestimmung der Ausbeute und Produktzusammensetzung der erhaltenen Rohgemische wurden gaschromatographische Analysen durchgeführt.

Gerät:	Siemens Sichromat 1
Injektortemperatur:	260 °C
Säule:	50m Cp-Sil-Pona-CB, März 2001, I.D. 50 µm
Temperaturprogramm:	5min isotherm bei 50 °C, 8 °C/min auf 150 °C, 20 °C/min auf 230 °C
Verdampfertemperatur:	200 °C
Trägergas:	Wasserstoff

6 Experimenteller Teil

Trägergasvordruck:	1,5 bar
Probenvolumen:	0,6 µl
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Schreiber:	1 cm/min
Integrator:	HP-LAS 3359

Dabei gilt für die Ausbeute (y_i) an 1-Hexen (1) folgende Formel:

$$y[\%] = K_i \cdot \frac{F_i}{F_T} \cdot 100\% \quad (6.6)$$

y: Ausbeute an 1-Hexen [%]

K_i: Korrekturfaktor des Stoffes i

F_i: Fläche des Produkts 1-Hexen im Gaschromatogramm

F_T: Totalfläche im Gaschromatogramm

Es wird die Retentionszeit (in Minuten) des Produktes wiedergegeben. Im Anschluss daran erfolgt die Angabe der Messbedingungen, und zwar in der Reihenfolge: verwendete Säule, Starttemperatur-Zwischentemperatur-Endtemperatur, Temperatur-Programm (jeweils in °C).

6.2.6 NMR Analytik

Die Charakterisierung von Reinsubstanzen und Katalysatorprecursor:Ligand-Gemischen wird mit Hilfe der NMR Spektroskopie durchgeführt. Die Bestimmung erfolgt mit dem NMR Gerät DPX 300 der Firma Bruker DPX 300. Zur Aufnahme werden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln vermessen.

¹H-NMR Spektroskopie: Gerät: Bruker DPX 300 (300 MHz)
interner Standard: Signal des Lösungsmittel

6 Experimenteller Teil

¹³C-NMR Spektroskopie: Gerät: Bruker DPX 300 (75 MHz)

interner Standard: Signal des Lösungsmittel

¹H-NMR Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen das Lösungsmittelsignal (als interner Standard) angegeben, die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett. Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen erfolgt bezüglich der vorangestellten, durchnummierierten Molekülskizze.

¹³C-NMR Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen das Lösemittelsignal (als interner Standard) angegeben. Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen erfolgt bezüglich der vorangestellten, durchnummierierten Molekülskizze.

6.2.7 Lichtstreuung

Die Lichtstremessungen zur Bestimmung der Größenverteilung der hergestellte Nano-Silika-Teilchen werden mit einer Apparatur der ALV Laservertriebsgesellschaft aus Langen, Deutschland, durchgeführt. Bei der Apparatur handelt es sich um das Modell 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System.

Die Bestimmungen der Partikelform erfolgt mit der statischen Lichtstreuung (SLS) und dynamischen Lichtstreuung (DLS). Beide Meßmethoden werden im folgendem kurz dargestellt.

6.2.7.1 Statistische Lichtstreuung - SLS

Bei der SLS wird monochromatisches Licht auf eine Probe eingestrahlt, und die Streulichtintensität der Probe in Abhängigkeit von verschiedenen Winkeln gemessen. Die Streuintensität ist eine Funktion des Detektionswinkels, da die gestreuten Strahlen interferieren und sich bei großen Gangunterschieden auslöschen. Aus der Winkelabhängigkeit

6 Experimenteller Teil

der Streulichtintensität kann der Gyrationsradius R_g (=Trägheitsradius) berechnet werden. R_g ist als mittlerer Abstand jedes Punktes vom Schwerpunkt des Partikels definiert.

6.2.7.2 Dynamische Lichtstreuung - DLS

Wird monochromatisches Licht auf eine Probe eingestrahlt, so erfährt die vom Streuzentrum ausgesandte Frequenz, aufgrund von Bewegungen des Streuzentrums eine Frequenzverschiebung in Bezug auf die eingestrahlte Frequenz. Dieser Effekt ist bekannt als der Dopplereffekt. Da die Geschwindigkeiten der Moleküle im Gegensatz zur Lichtgeschwindigkeit sehr gering sind, sind auch die Frequenzverschiebungen sehr gering. Eine Frequenzmessung der emittierten Strahlung erweist sich als schwierig, daher werden mit einem Photonen-Counter die zu verschiedenen Zeitpunkten vom Streuzentrum ankommenden Photonen gemessen. Mit der zeitaufgelösten Photonen-Zählmethode bestimmt man die Autokorrelationsfunktion, welche in direktem Zusammenhang mit dem Spektrum steht. Aus dem Translations-Diffusionskoeffizienten kann man schließlich über die Stokes-Einstein-Beziehung den hydrodynamischen Radius R_h bestimmen.

Bestimmung der Partikelform

Die Bestimmung der Partikelform erfolgt über die Bestimmung des struktursensitiven Parameters ρ , welcher aus den Ergebnissen der SLS und DLS ermittelt werden kann. Mit der SLS und DLS werden der Gyrationsradius R_g und der hydrodynamische Radius R_h eines Partikels bestimmt. Dividiert man R_g durch R_h , so erhält man den struktursensitiven Faktor ρ , welcher Auskunft über die Geometrie der Partikel gibt. Für eine ideale Kugel beträgt das Verhältnis $R_g/R_h = 0,78$.

6.2.8 AFM Analytik

Eine andere Methode die zur Bestimmungen der Partikelgrößenverteilung und die Partikelform verwendet worden ist, ist die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Measurement: AFM).

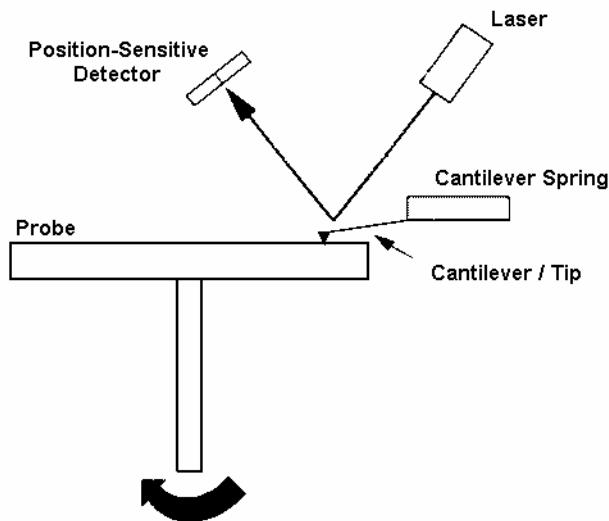


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau einer AFM Apparatur.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine Sonde, welche aus einer Spitze, die auf einer Blattfeder (engl.: Cantilever) befestigt ist, rasterförmig über die Probe geführt. Die Spitz erfährt hierbei aus großer Entfernung eine anziehende und bei kleinen Entfernungen eine abstoßende Kraft. Die auftretenden Kräfte bewirken eine Verbiegung des Cantilevers, welche bei kleinen Verbiegungen proportional zu den auftretenden Kräften ist. Die Verbiegungen werden mit einer optischen Detektionseinheit erfasst. Eine Steuerelektronik führt dabei die Spitze des Cantilevers der Topographie der Probe nach. Die Auslenkungen des Cantilevers aus der Ruhelage, welche durch die Verbiegung und durch das Nachführen des Cantilevers verursacht werden, ermöglichen die Bestimmung der Topographie der Probe. Die Stärke der Auslenkung des Cantilevers wird in Form von Helligkeitsabstufungen in grafische Darstellungen sichtbar gemacht. Starke Auslenkungen des Cantilevers werden durch helle Bereiche symbolisiert. Eine Größenskala, in welcher die Helligkeitstufen mit den Auslenkungen des Cantilevers in Beziehung gesetzt werden, ist den AFM Bildern im Anhang beigefügt. Die Bestimmung der Geometrie und der Größe der Nanopartikel erfolgt mit dem Programm Scan-Image.

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) zu den Katalyseversuchen

6.3.1 AAV zur Vorbereitung der Glasgeräte

Alle Arbeitsschritte werden unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben worden ist; die zusammengesetzten Schlenkgefäße und der Autoklav werden erhitzt und mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Anschließend werden die Gefäße mit Argon befüllt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, um den Luftsauerstoff und die Luftfeuchtigkeit aus den Gefäßen entfernt werden.

6.3.2 AAV zur Herstellung des neutralen Katalysators

Zur Präformation des Katalysators wird in einem 50 mL Schlenkrohr Ni(COD)₂ (1 eq.) unter Argon-Gegenstrom eingewogen und mit 10 mL abs. Toluol versetzt. Die gelbe Lösung wird in einem NaCl/Eisbad auf -12 °C abgekühlt und für 15 Minuten unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird L-Prolin (2 eq. zu Ni(COD)₂) eingewogen und mit 10 mL abs. Toluol zu der Lösung gegeben, das Reaktionsgemisch wird nach vollständiger Lösung der Edukte für eine halbe Stunde gerührt.

Die oben beschriebenen Nickelverbindungen werden nach deren Aktivierung mit MAO in der Polymerisation von Ethen eingesetzt. Zur Aktivierung des Katalysators mit MAO wird dieser in Form einer 10% MAO-Lösung in Toluol vorgelegt. Zu der MAO-Lösung werden noch 5 mL abs. Toluol gegeben, nach 10 minütigem Rühren wird die cokatalysatorhaltige Lösung in den Autoklaven überführt. Zur Anfangsgewichtsbestimmung wird der Autoklav zunächst gewogen (m_1).

Die Ethenpolymerisation erfolgt in einem, 75mL V4A-Stahlautoklaven (Abbildung 6.1). Der Autoklav wird vor den Katalyseversuchen über Nacht bei 80 °C getrocknet, mit einem Magnetrührkern versehen, zusammengesetzt, evakuiert und mit Argon befüllt. Mittels Spritzentechnik wird die Komplexlösung vorgelegt. Die Reaktionslösung wird mit Ethengas beaufschlagt. Anschließend wird er auf die Reaktionstemperatur geheizt und für 20 Stunden gerührt.

6.3.3 AAV zur Herstellung des ionischen Katalysators

Alle Arbeitsschritte werden unter Schlenkbedingungen durchgeführt wie in Kapitel 6.1.1 und Kapitel 6.3.1 beschrieben worden sind;

Zur Präformation des Katalysators wird in einem 50 mL Schlenkrohr (DME)NiBr₂ (1 eq.) unter Argon-Gegenstrom eingewogen und mit abs. MeOH versetzt. Nach Lösen des Precursors wird zu dem orangefarbenen Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur 7 mL einer methanolischen Lösung die Aminosäure (1 eq zu (DME)NiBr₂) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 20 weitere Minuten gerührt.

In einen zweiten, zum Lichtausschluss durch Aluminiumfolie abgedunkelten Schlenkkolben wird das Silbertriflat (1 eq.) abgewogen und mit 6 mL MeOH versetzt. Diese farblose Lösung wird sehr langsam unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur zu der nickelhaltigen Lösung getropft. Es bildet sich ein weißer schwerlöslicher Niederschlag von Silberbromid.

Diese nicht mehr lichtempfindliche Emulsion wird über einen Spritzenfilter vom Feststoff abfiltriert. Anschließend wird das Filtrat mit 20 mL abs. Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur unter Hochvakuum ($p = 0,1$ mbar) unter ständigem Rühren vom Methanol vollständig befreit.

Nach der Präformation wird das Reaktionsgemisch mittels Spritztechnik in den, mit Argon befüllten Stahlautoklaven unter Argon-Gegenstrom überführt. Das Schlenkrohr wird mit 7 mL abs. Toluol gespült und in den Autoklaven überführt.

Zur Aktivierung des Katalysators wird eine 10 %ige MAO-Lösung (30 - 50 eq.) in Toluol vorgelegt. Zu der MAO-Lösung werden noch 5 mL abs. Toluol gegeben, nach 10 minütigem Rühren wird die cokatalysatorhaltige Lösung in den Autoklaven überführt. Zur Anfangsgewichtsbestimmung wird der Autoklav zunächst gewogen (m_1).

Die Ethenpolymerisation erfolgt in einem, 75mL V4A-Stahlautoklaven (Abbildung 6.1). Der Autoklav wird vor den Katalyseversuchen über Nacht bei 80 °C getrocknet, mit einem Magnetrührkern versehen, zusammengesetzt, evakuiert und mit Argon befüllt. Mittels Spritzentechnik wird die Komplexlösung vorgelegt. Die Reaktionslösung wird mit Ethengas

beaufschlagt. Anschließend wird er auf die Reaktionstemperatur geheizt und für 20 Stunden gerührt.

6.4 AAV zur Polymerisationsversuche

6.4.1 Polymerisation von Ethen

Für die Polymerisation von Ethen wird zuerst das Gewicht des Autoklaven nach Befüllung mit der Katalysator-Lösung bestimmt (m_1). Danach wird der Autoklav mit Ethen beaufschlagt, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Es wird unter Röhren Ethen bis zu einem konstanten Druck nachgepresst. Zur genauen Bestimmung des Etheninhaltes wird der befüllte Autoklav erneut gewogen (m_2) und durch Subtraktion von (m_2) und (m_1) kann die Anfangsmasse des eingesetzten Ethens ermittelt werden. Der Rührer und die Heizung werden eingeschaltet und die gewünschte Drehzahl und Reaktionstemperatur eingestellt. Dieser Zeitpunkt wird als Startpunkt der Katalyse festgelegt. Nach abgelaufener Reaktionszeit wird der Autoklav in einem Eisbad abgekühlt und durch wiegen (m_3) auf Massenkonstanz geprüft ($m_3 - m_2 = 0$). Der Restdruck (Ethen und weitere gasförmige Kohlenwasserstoffe) wird über das Nadelventil abgelassen, anschließend wird der Autoklav ein vierter Mal gewogen (m_4). Zur Ermittlung der umgesetzten Ethenmenge wird jetzt die Differenz von $m_4 - m_1$ geteilt durch die Anfangsmenge von Ethen ($m_2 - m_1$).

$$y = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} = [\%] \quad (6.7)$$

6.4.2 Aufarbeitung und Analytik des hergestellten Polyethylens

Zur Reinigung des hergestellten Feststoffes Polyethylen wird das Reaktionsgemisch dreimal mit der dreifachen Menge an Methanol gewaschen. Hierbei werden kurze Ketten in dem Methanol gelöst. Nach der Filtration über eine Glasfritte wird das Polyethylen an der Hochvakuumpumpe bei einer Temperatur von 50 °C vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird zur Schmelzpunktbestimmung mittels DSC, sowie zur Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC untersucht.

6.5 AAV zur Dimerisierung

Die Durchführung der Dimerisierung erfolgt analog zur Polymerisation von Ethen sowie beschrieben in Kapitel 6.4.1. Zur Übertragung der Polymerisationsversuche im Autoklaven auf die Dimerisierungsversuche, wird an Stelle von Ethen Propen verwendet. Das Aufpressen des Propens geschieht im gleichen Verfahren wie bei der Polymerisation von Ethen mit der Ausnahme, dass der Propendruck maximal 12 bar beträgt.

Das Reaktionsgemisch wird mittels der Gaschromatographie untersucht. Zur Isolierung des hergestellten Hauptproduktes 1-Hexens wird das Reaktionsgemisch in einem Schlenkkolben überführt und über eine Vigreuxkolonne destilliert. Hierbei wird das Produkt als eine farblose Flüssigkeit erhalten und das Toluol, sowie längerkettige Nebenprodukte (Trimere, Octene, usw.) bleiben als dunkle Flüssigkeit im Kolben zurück. Das Destillationsprodukt wird erneut zur Ausbeutebestimmung gaschromatographisch untersucht.

6.6 AAV zur Nanocompound Polymerisation

6.6.1 AAV zur Herstellung der Nano-Silikapartikel (Synthese nach Stöber)

In einen 2 L Rundkolben werden 1 kg Ethanol und 124 g einer 25%igen wässrige NH₃-Lösung gegeben und verrührt. Anschließend werden 13,2 g TEOS in einem Schuss zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die trübe Flüssigkeit zentrifugiert, und die Flüssigkeit vom abgesetzten Feststoff abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Ethanol aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert, das Lösungsmittel wird abdekantiert. Anschließend erfolgt eine Aufschämmung des Feststoffes mit Ethanol und einer pH-Wert Bestimmung der Suspension mit pH-Papier. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis die ethanolische Suspension neutral ist. Nach dem Neutralwaschen wird der abgetrennte Feststoff in 100 mL Toluol aufgeschlämmt.

6.6.2 AAV zur Beschichtung der Siliziumdioxid-Nanopartikel

Zur Beschichtung der Nanopartikel wird in das, nach der Stöber-Synthese hergestellte Reaktionsgemisch 15 mL einer ethanolischen Lösung eines funktionalisierten Trialkoxysilans

6 Experimenteller Teil

(10 mol% in Bezug auf TEOS), welches die entsprechende Beschichtungsgruppe trägt, gegeben. Die Lösung wird für ca. 18 h gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Feststoff wird wieder mit Ethanol aufgeschlämmt, anschließend wird der pH-Wert der Suspension bestimmt. Nach nochmaliger Zentrifugation der Suspension wird das Lösungsmittel abdekantiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Suspension aus Methanol und Silizium-Nanopartikeln neutral ist. Nach dem Neutralwaschen wird der Feststoff in 100 mL Toluol aufgeschlämmt.

6.6.3 AAV zur Probenpräparation für die Rasterkraftmikroskopie

Für die AFM Messung wird eine stark verdünnte Lösung aus Methanol und den entsprechenden Nanopartikeln in einem Becherglas angesetzt. In das Becherglas wird ein Objektträger gestellt, auf welchem sich aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels ein dünner Feststofffilm abscheidet. Nach ca. 24 h ist der Feststofffilm groß genug für eine AFM Messung.

6.6.4 AAV zur Bestimmung des Feststoffanteils in den Suspensionen

Der Feststoffanteil einer Toluol/Nanopartikel-Suspension wird bestimmt, indem 10 mL der Suspension unter Vakuum auf Siedetemperatur gebracht werden und das Lösungsmittel entfernt wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Gewicht des Feststoffes bestimmt. Aus dem Gewichtsanteil des Feststoffes, welcher in 10 mL Suspension enthalten ist, kann das Feststoffmengengewicht einer anderen Volumenmenge der Toluol/Nanopartikel-Suspension bestimmt werden.

6.6.5 AAV zur Nanocompound Polymerisation

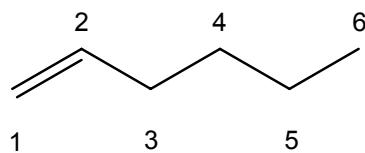
In einen 25 mL Schlenkkolben werden 4 mL der jeweiligen Toluol/Feststoffpartikel-Suspension unter Rühren mit 4 mL abs. Toluol versetzt. Die verdünnte Lösung wird für 5 min. in ein Ultraschallbad gestellt, anschließend werden 4 mL einer 10% MAO Lösung eingespritzt. Reste der MAO Lösung werden mit 4 mL Toluol aus dem Schlenkgefäß gespült.

6 Experimenteller Teil

In einem zweiten 25 mL Schlenkkolben wird Ni(COD)₂ eingewogen und mit 15 mL abs. Toluol unter Rühren versetzt. Anschließend wird die entsprechende Menge L-Phenylalanin hinzugegeben, Aminosäurereste werden mit 5 mL abs. Toluol aus dem Glasgefäß gespült. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h bei -10 °C gerührt. Dann wird die Toluol-Lösung mit den aktivierten Nano-Silikat-Partikeln in den Autoklaven gegeben, anschließend erfolgt die Zugabe der Katalysator-Lösung. Beide Schlenkkolben werden jeweils mit 8 mL abs. Toluol gespült, der Spülrückstand wird ebenfalls in den Autoklaven überführt. Nach dem Befüllen des Autoklaven mit Ethen bis zu einem vorgegebenen Druck, erfolgt die Temperierung des Reaktionsgefäßes in einem Ölbad auf 60 °C, wobei die Reaktionslösung mit einem Kreuzmagnetrührer gerührt wird. Die Bestimmung der umgesetzten Masse erfolgt wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben.

6.7 Charakterisierung der synthetisierten Produkte

6.7.1 1-Hexen



Versuchsergebnisse

Reaktionsdruck:	12 bar
Reaktionstemperatur:	60 °C
Al:Ni-Verhältnis:	40
Ligand:	L-Prolin
Ausbeute:	m = 4 g (478 µmol, 5% der Theorie)
s/c-Ratio:	3000
TOF:	15 h ⁻¹
Aktivität:	149

GC Analyse

$R_t = 15.7 \text{ min}$

(50m Cp-Sil-Pona-CB; 50-150-230; 5 iso, 8 °C/min, 0 iso, 20 °C/min)

NMR Analyse

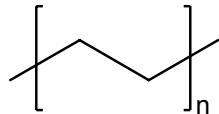
$^1\text{H-NMR Spektrum (300 MHz, CDCl}_3\text{:}$

$\delta = 0.9$ (t, 3H, C-6), 1.3 (tt, 4H, $^3J_{4,5} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5,6} = 7.5 \text{ Hz}$, C-5, C-4), 2.1 (m, 2H, C-3), 4.9 (m, 1H, C-1), 5.0 (m, 1H, C-1), 5.8 (m, 2H, C-2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR Spektrum (75 MHz, CDCl}_3\text{:}$

$\delta = 13,98$ (C-6), 22,36 (C-5), 31,35 (C-4), 33,70 (C-3), 114,19 (C-1), 139,21 (C-2) ppm.

6.7.2 Polyethylen



Versuchsergebnisse

Reaktionsdruck:	60 bar
Reaktionstemperatur:	60 °C
Al:Ni-Verhältnis:	40
Ligand:	L-Phenylalanin
Ausbeute:	$m = 15 \text{ g}$ (0,5 mol, 100% der Theorie)
Aktivität:	150 g/[mol · h]
s/c-Verhältnis:	3000

DSC Analyse

T_m :

132 °C

α :

0,75

6 Experimenteller Teil

GPC Analyse

M _w :	200.000 g/mol
M _n :	40.000 g/mol
M _z :	600.000 g/mol
M _v :	150.000 g/mol
PDI:	5,0
MHK-a:	0,75
MHK-k:	0,015

7 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Abs.	absolutiert
<i>altgriech.</i>	altgriechisch
AK	Arbeitskreis
Ausb.	Ausbeute
b	branched
b.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
d. Th.	der Theorie
<i>engl.</i>	englisch
<i>et al.</i>	et alii
eq.	Äquivalent
<i>griech.</i>	griechisch
ges.	gesättigt
<i>i</i>	iso-
I.D.	Innendurchmesser
kat.	katalytisch
l	linear
L	Ligand
LPO	Low Pressure Oxo (Verfahren)
<i>n</i>	normal
n.b.	nicht berechnet
<i>p</i>	para

7 Abkürzungsverzeichnis

Mathematische Abkürzungen

Å	Ångström, [10^{-10} m]
[Al]	Aluminiumkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
c	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
°C	Grad Celsius
D	Polydispersität
$E_{A,d}$	Aktivierungsenergie der Deaktivierung [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
[Ethen]	Ethenkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
g	Gramm
h	Stunde
J	Joule
k	kilo
K	Kelvin
K_f	Korrekturfaktor in der GC Analytik
L	Liter
μ	Micro
m	Milli
M	Mega
mol%	Molprozent
[M]	Monomerkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
$M(X)$	Molare Masse der Komponente X; $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
min	Minute
Mio	Million
p	Druck [MPa]
Pa	Pascal
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s/c	<i>engl.</i> : substrate/catalyst
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
TOF	<i>engl.</i> : Turnover Frequency, $\text{mol}_{\text{Produkt}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$
TON	<i>engl.</i> : Turnover Number, $\text{mol}_{\text{Produkt}}/\text{mol}_{\text{Kat}}$
U	Umsatz
V%	Volumenprozent
y(X)	Ausbeute der Komponente X

Verbindungen

ABS	Acrylbutadienstyrol-rubber
ABR	Acrylbutadien-rubber
BR	Butadienrubber
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
DAB	Diaminobenzidine
(DME)NiBr ₂	Dimethoxy-nickel(II)dibromid, Ethylenglycoldimethylether-Ni(II)-dibromid
EPT	Ethen-Propen-Terpolymer
EPDM	Ethen-Propen-Dien-Kautschuk
HDPE	<i>engl.</i> : high density polyethylene
LDPE	<i>engl.</i> : low density polyethylene
LLDPE	<i>engl.</i> : linear low density polyethylene
LM	Lösungsmittel
M	Metall
MAO	Methylalumininoxan
Me	Methyl
me-PE	<i>engl.</i> : metallocene-polyethylene
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadien)-Nickel
NR	Naturkautschuk
OTs	Tosylat
P	Polymerkette
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
p-TSA	p-Toluolsulfonsäure
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R	organischer Rest
SAN	Styrol-Acryl-Nitril-Copolymer
SBR	Styrol-Butadien-Rubber
scCO ₂	<i>engl.</i> : supercritical, Überkritisches Kohlendioxid

7 Abkürzungsverzeichnis

SHOP	Shell Higher Olefin Process
TEA	Triethylaluminium
Teflon	Polytetrafluoroethylen
TEOS	Tetraethylorthosilikat, Tetra-ethoxy-silan
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
UP	Urethanpolymer
VLDPE	<i>engl.</i> : very low density polyethylene

Analytikmethoden

AFM	<i>engl.</i> : Atomic Force Measurement, Kernkraft spektroskopie
DLS	<i>engl.</i> : Dynamic Light Scattering
DSC	<i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeations Chromatographie
MAS-NMR	<i>engl.</i> : Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, Festphasen-NMR
NMR	<i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonanz (Magnetische Kernresonanz)
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
SEC	<i>engl.</i> : Size Exclusion Chromatography, Größenausschlusschromatography
SLS	<i>engl.</i> : Static Light Scattering, Statistische Lichtstreuung

Abkürzungen bei den Analytikmethoden

NMR Spektroskopie

δ	Chemische Verschiebung
d	Duplett
m	multiplet
ppm	parts per million
q	Quartet
s	Singulett
t	Triplet
μ	mikro
ρ	Dichte [g·L ⁻¹]

Lichtstreuung

ρ	Statistischen Faktor
R_g	Gyrationradius, Trägheitsradius
R_h	Hydrodynamischer Radius

Differential Scanning Calorimetry

α	Kristallinität
$\Delta H_m(100\%)$	Schmelzenthalpie eines 100% kristallines Polymer
$\Delta H_m(\text{Probe})$	Schmelzenthalpie einer Polymerprobe
$\Delta T_m(100\%)$	Schmelztemperatur eines 100% kristallines Polymer
$\Delta T_m(\text{Probe})$	Schmelztemperatur einer Polymerprobe

Gelpermeationschromatographie

η_{rel}	relative Viskosität
η_{spez}	spezifische Viskosität
η_0	Viskosität des reinen Lösungsmittel
$[\eta]$	intrinsische Viskosität, Staudinger Index.
a	Mark-Houwink-Exponent
K	Gleichungskoeffizient

7 Abkürzungsverzeichnis

8 Anhang

8.1 DSC

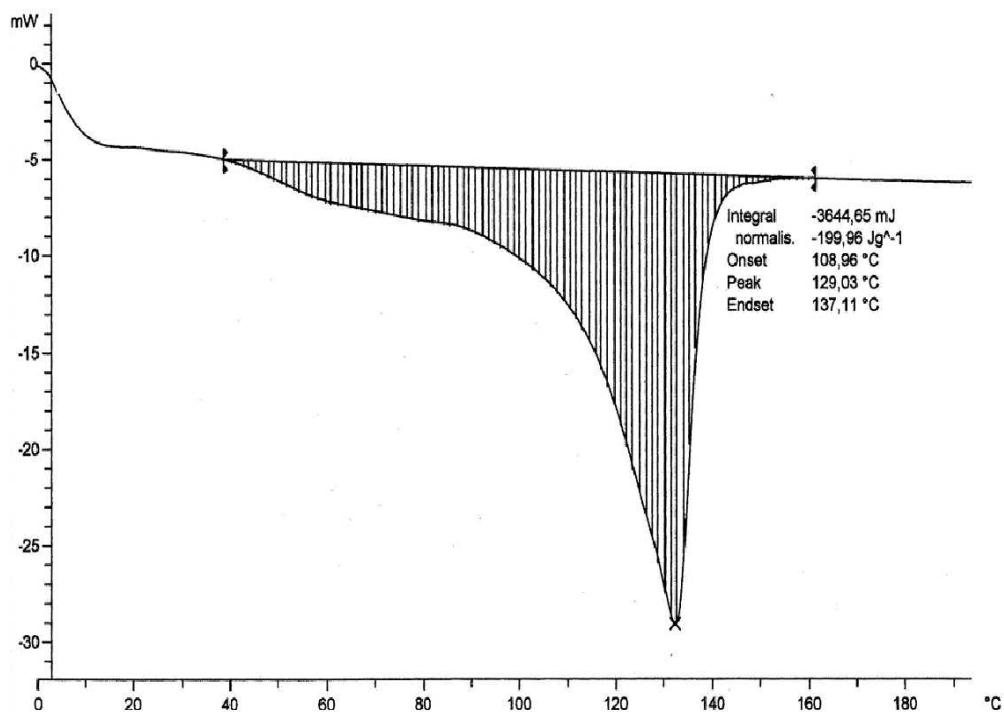
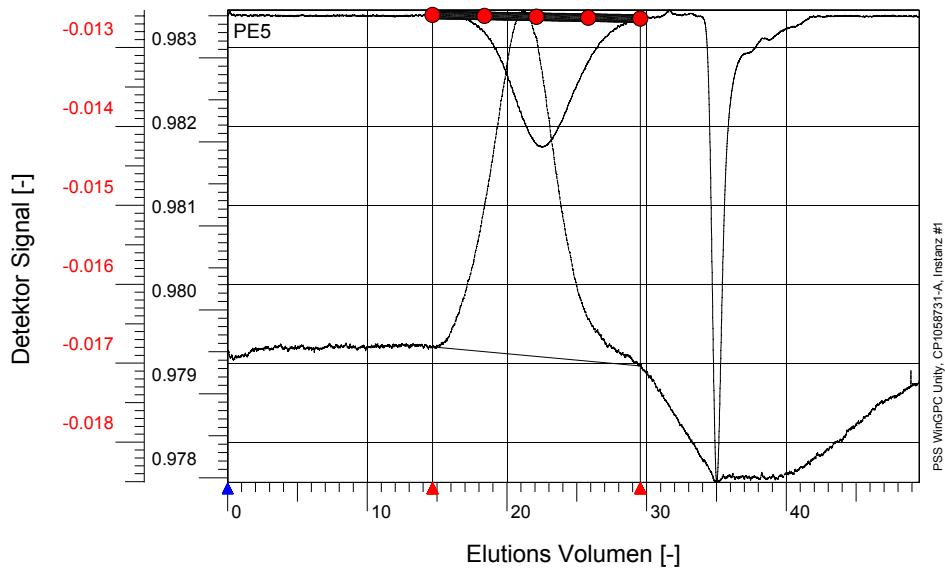


Abbildung 8.1: DSC Diagramm einer Polyethylenprobe.

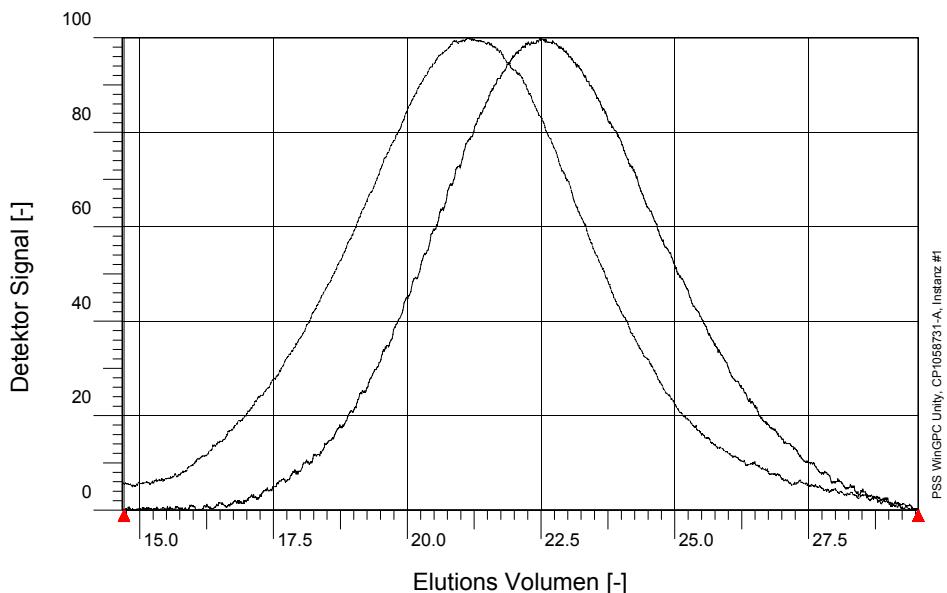
8.2 GPC

Rohdatendiagramm des Polyethylenstandards PE5



Probe :	PE5	Methode :	C:\GPC\TCB\tcb165mit_pumpendruck.MET
Basislinie von :	14.673 ml	bis :	29.550 ml
Integration von :	14.706 ml	bis :	29.550 ml
Kalibration :	univcalib175C07ml290306.CAL	Eluent :	TCB
MHK - A (Kal.):	0.000E+0	MHK - K (Kal.):	1.000E+0 ml/g
Int.Stand.-K :	50.000 ml	Int.Stand.-M :	----- ml
Pumpe :	Waters GPC 2000	Flußrate :	0.700 ml/min
Konzentration :	1.050 g/l	Injektvolumen :	219.500 ul
Säule 1 :	Polefin Vorsäule	Temperatur :	165.000 C
Säule 2 :	Polefin 1e6A	Temperatur :	165.000 C
Säule 3 :	Polefin 1e5A	Temperatur :	165.000 C
Säule 4 :	Polefin 1e3A	Versatz :	0.000 ml
Detektor 1:	RI	Versatz :	0.083 ml
Detektor 2:	Visko.	Versatz :	0.000 ml
Detektor 3:	Pumpendruck	Messintervall :	1.000 sec
Operateur :	Huber		

Elugramm des Polyethylenstandards PE5

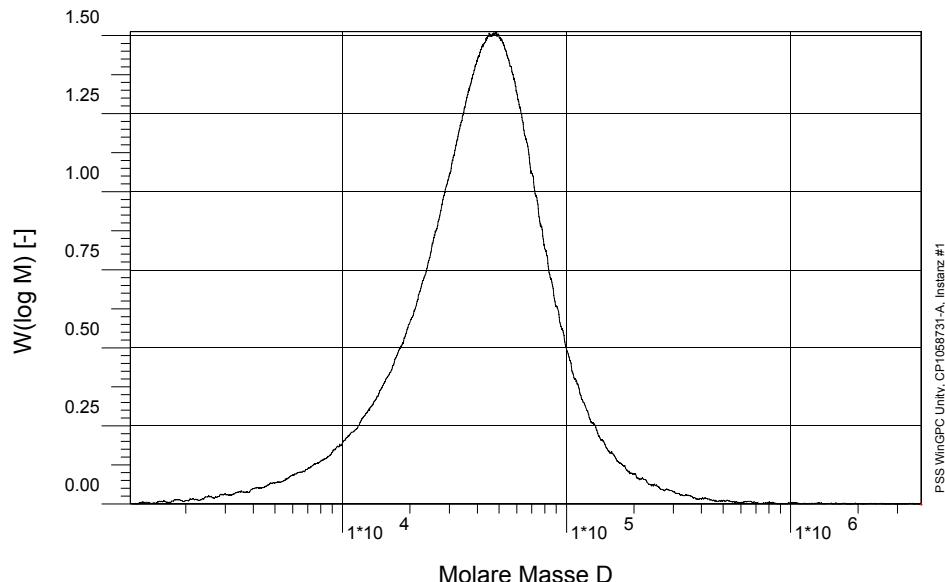


PSS WinGPC Unity, CP105873+A, Instanz #1

Probe : PE5
Basislinie von : 14.673 ml
Integration von : 14.706 ml
Kalibration : univcalib175C07ml290306.CAL
MHK - A (Kal.): 0.000E+0
Int.Stand.-K : 50.000 ml
Pumpe : Waters GPC 2000
Konzentration : 1.050 g/l
Säule 1 : Polefin Vorsäule
Säule 2 : Polefin 1e6A
Säule 3 : Polefin 1e5A
Säule 4 : Polefin 1e3A
Detektor 1: RI
Detektor 2: Visko.
Detektor 3: Pumpendruck
Operateur : Huber

Methode : C:\GPC\TCB\tcb165mit_pumpendruck.MET
bis : 29.550 ml
bis : 29.550 ml
Eluent : TCB
MHK - K (Kal.): 1.000E+0 ml/g
Int.Stand.-M : ----- ml
Flußrate : 0.700 ml/min
Injektvolumen : 219.500 ul
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Versatz : 0.000 ml
Versatz : 0.083 ml
Versatz : 0.000 ml
Messintervall : 1.000 sec

Massenverteilungsdiagramm des Polyethylenstandards PE5



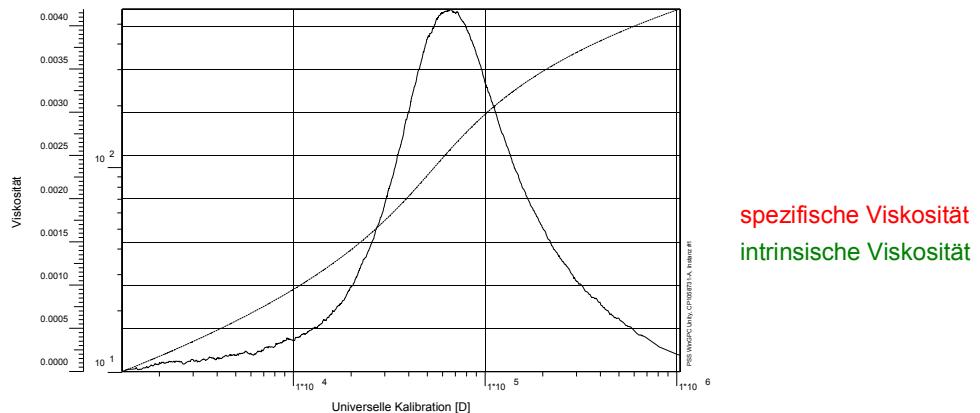
Probe : PE5
Integration von : Montag 06/03/06 23:52:48 14.706 ml
Integration bis : Dienstag 07/03/06 00:14:00 29.550 ml
Kalibration : univcalib175C07ml290306.CAL
MHK - K (Kal.): 0.000E+0 TCB
Int.Stand.-K : 50.000 ml
Pumpe : Waters GPC 2000
Konzentration : 1.050 g/l
Säule 1 : Polefin Vorsäule
Säule 2 : Polefin 1e6A
Säule 3 : Polefin 1e5A
Säule 4 : Polefin 1e3A
Detektor 1 : RI
Detektor 2 : Visko.
Detektor 3 : Pumpendruck
Operateur : Huber

Eluent :
MHK - K (Kal.): 1.000E+0 ml/g
Int.Stand.-M : ----- ml
Flußrate : 0.700 ml/min
Injektvolumen : 219.500 ul
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Temperatur : 165.000 C
Versatz : 0.000 ml
Versatz : 0.083 ml
Versatz : 0.000 ml
Messintervall : 1.000 sec

RI

Mn : 2.7904e4 g/mol
Mw : 5.4698e4 g/mol
Mz : 1.5234e5 g/mol
Mv : 5.3181e4 g/mol
D : 1.9602e0
[n]: 9.7877e1 ml/g
Vp : 2.2484e1 ml
Mp : 4.5159e4 g/mol
FI : 8.704e-3 ml*V
< 1130 0.00
w% : 100.00
> 3829286 0.00

Viskositätsdiagramm des Polyethylenstandards PE5



Probe:	PE5	Methode:	C:\GPC\TCB\tcb165mit_pumpendruck.M
Basislinie von:	14,6732 ml bis: 29,5501 ml	Integration von:	14,7058 ml bis: 29,5501 ml
Kalibration:	univcalib175C07ml290306.CAL	Kalibriertyp:	Viscometry
MHK-A (Kal.):	0,000	MHK-K (Kal.):	0,0000
Pumpe:	Waters GPC 2000	Flußrate:	0,70 ml/min
Eluent:	TCB	Injektvolumen:	220 µl
Säulen:	Polefin Vorsäule Polefin 1e6A	Polefin 1e5A Polefin 1e3A	
Detektor 1:	RI	Versatz:	0,000 ml
Detektor 2:	Visko.	Versatz:	0,083 ml
Detektor 3:	Pumpendruck	Versatz:	0,000 ml
Operateur:	Huber	Probenkonzentration:	1,0500 g/l

Detektor	Mn (D)	Mw (D)	D	Mp (D)	Fläche (V*ml)
RI	27900	54700	1,96	45200	0,0087

Auswerteparameter Viskosimetrie

DPT-Sense	1,00
Wichtung	$C_i \cdot [n] \cdot sp$

Ergebnisse on-line Viskosimetrie

MH-alpha	0,9169
MH-K	0,0045
[n] (cm ³ /g)	98,51
c (berechnet, g/l)	1,04826

8.3 Lichtstreuung

Partikelgrößenverteilung für unbeschichtete Nanopartikel

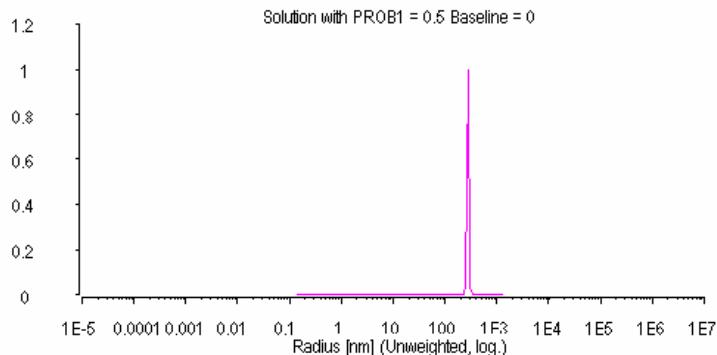


Abbildung 8.6: Partikelgrößenverteilung der unbeschichteten Partikel.

Dynamische Lichtstreuung bei 30°C

Verteilung: sehr eng

$R_g = 200 \text{ nm}$ aus Guinier-Auswertung von 25° bis 50°

$R_h = 300 \text{ nm}$ Kumulanten-Fit

$R_g/R_h = 0.67$, sehr kompakte Partikel

Partikelgrößenverteilung für beschichtete Nanopartikel - 3-Mercaptopropyltrimethylsilan

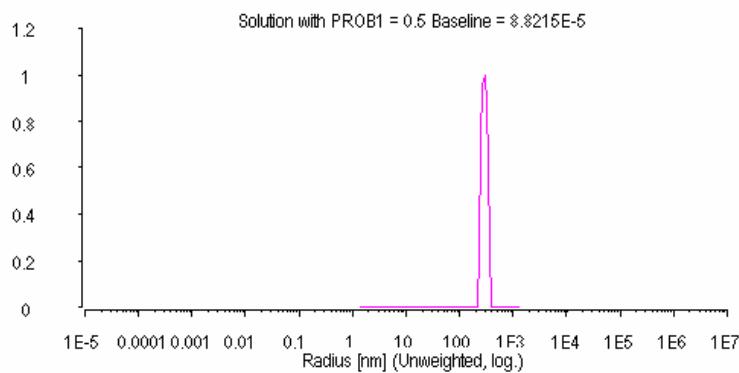


Abbildung 8.7: Partikelgrößenverteilung der mit (1) beschichteten Partikel.

Dynamische Lichtstreuung bei 30°C von

Verteilung: sehr eng

$R_g = 200 \text{ nm}$ aus Guinier-Auswertung von 25° bis 50°

$R_h = 300 \text{ nm}$ Kumulanten-Fit

$R_g/R_h = 0.67$, sehr kompakte Partikel

Partikelgrößenverteilung für beschichtete Nanopartikel - 3-Aminopropyltriethoxysilan

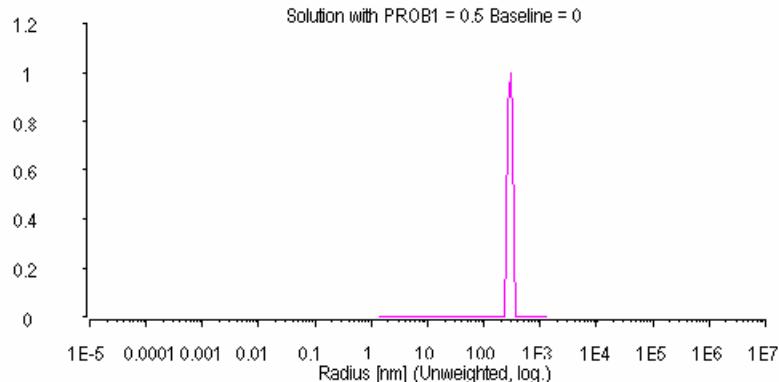


Abbildung 8.8: Partikelgrößenverteilung der mit (2) beschichteten Partikel.

Dynamische Lichtstreuung bei 30°C

Kugeln mit Radius $R_g = 200$ nm aus Guinier-Auswertung von 25° bis 50°

$R_h = 320$ nm Kumulant-Fit

$R_g/R_h = 0.63$, sehr kompakte Partikel

Partikelgrößenverteilung für beschichtete Nanopartikel - n-Octadecyltrimethoxysilan

Beobachtung: Probe sedimentiert viel schneller als alle anderen

Breite Verteilung, große Partikel, lassen sich nicht mehr mit Lichtstreuung messen.

8.4 AFM Messung

AFM Bilder für beschichtete Nanopartikel (3-Mercaptopropyl)-trimethylsilan

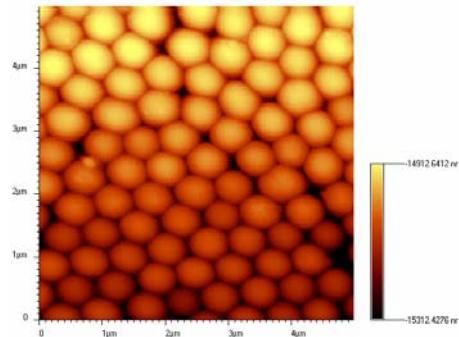


Abbildung 8.9: AFM Bild der mit 73 beschichteten Partikel, Partikelgröße: 300 nm.

AFM Bilder für beschichtete Nanopartikel: 3-Aminopropyltriethoxysilan

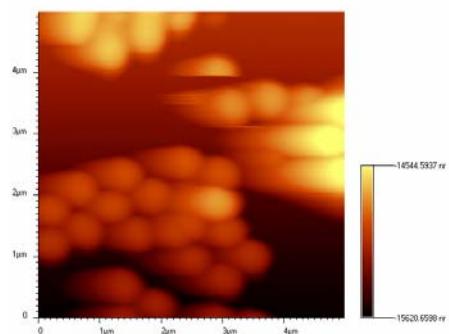


Abbildung 8.10: AFM Bild der mit 74 beschichteten Partikel, Partikelgröße: 300 nm

AFM Bilder für beschichtete Nanopartikel: n-Octadecyltrimethoxysilan

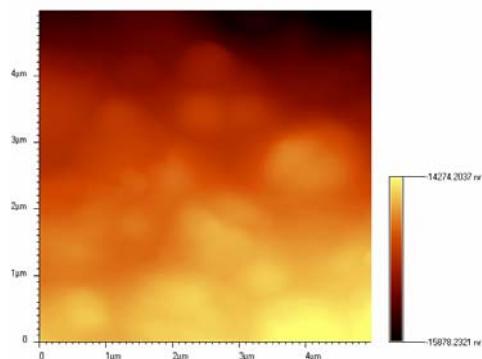
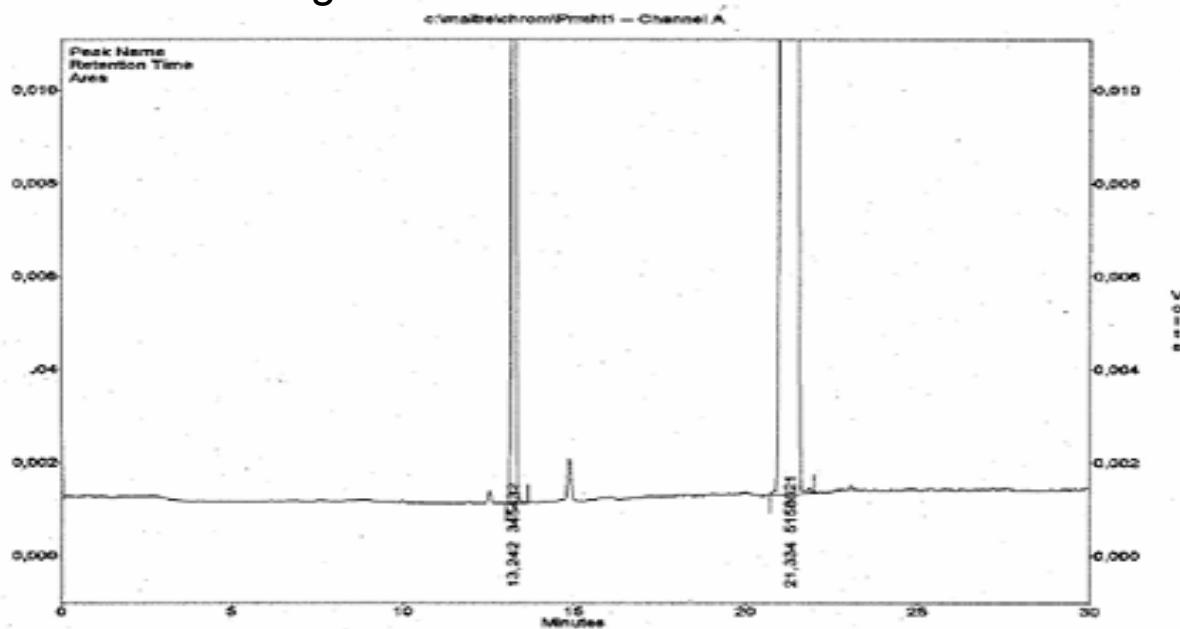


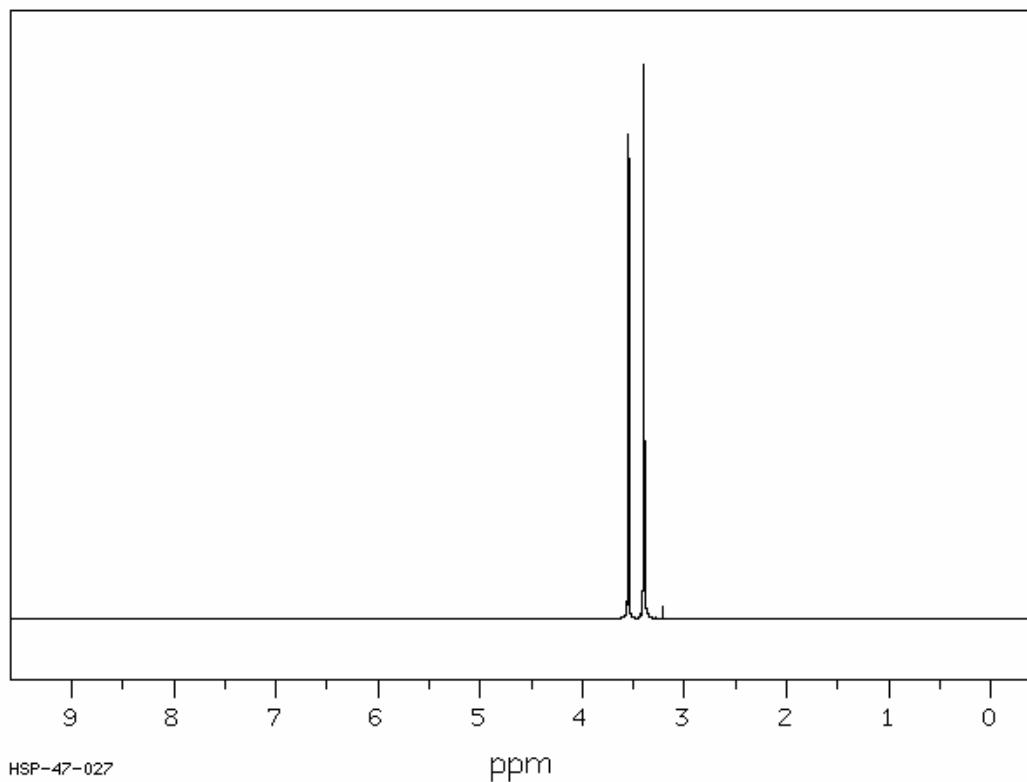
Abbildung 8.11: AFM Bild der mit 75 beschichteten Partikel, keine einzelne Partikel. Nur agglomerate

8.5 Gaschromatogramm der Produktphase eines Dimerisierungs

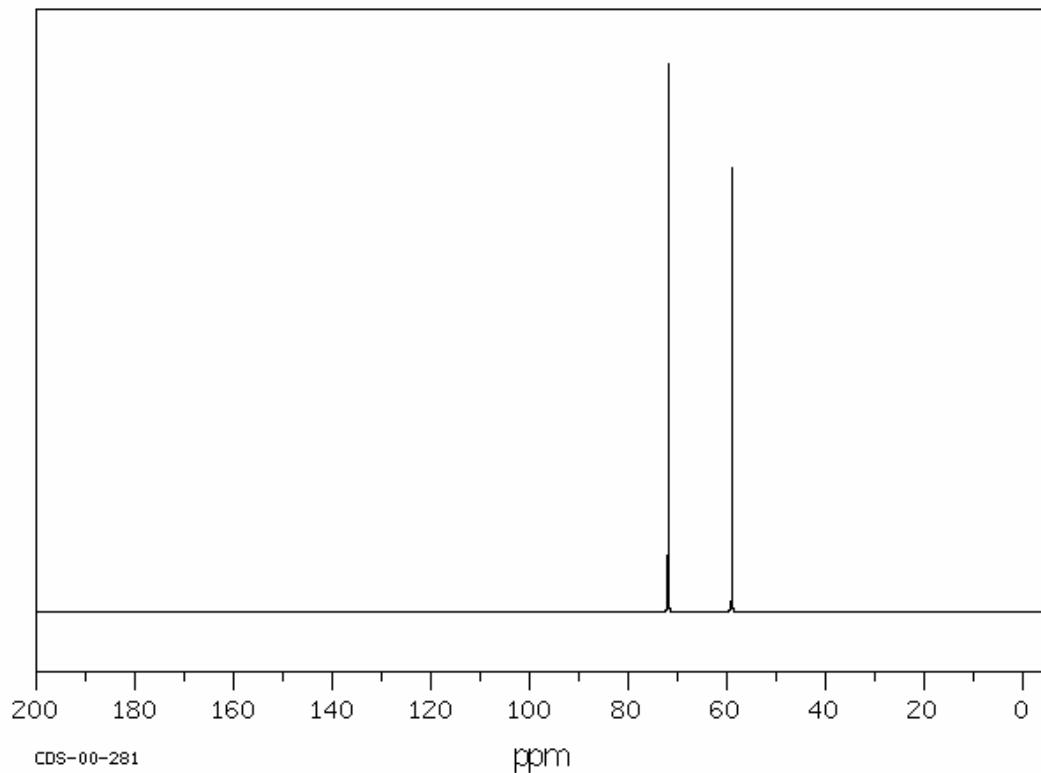


8.6 NMR Spektren der Katalysatormischungen

8.6.1 ^1H -NMR Spektrum von $(\text{DME})\text{NiBr}_2$



8.6.2 ^{13}C -NMR Spektrum von (DME) NiBr_2



9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaminsky, Vortragsunterlagen aus der PRE 2004 Konferenz in Hamburg.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [3] W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, *20*, 257.
- [4] A. K. van der Vegt, L. E. Govaert, *Polymeren, van keten tot kunstof*, DUP Blue Print, Delft, **2003**.
- [5] R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1996**, *50*, 10.
- [6] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helv. Chim. Acta* **1922**, *5*, 785.
- [7] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *3*, 190.
- [8] G. Luft, *Hochdrucktechnik/Chemie unter hohen Drücken*, Vorlesungsskript TU Darmstadt.
- [9] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 3. Auflage, Birkhäuser, Berlin **2003**, 93.
- [10] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**, 141-144.
- [11] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, *1975*, 463.
- [12] K. H. Reichert, K. R. Mezer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [13] W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688.
- [14] A. Andressen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chemie* **1976**, *88*, 689.
- [15] H. Maezawa, J. Matsumoto, H. Aiura, S. Asahi, EP 04457552, **1991**.
- [16] T. Okamoto, J. Matsumoto, S. Asahi, JP 03258814 A2, **1992**.

- [17] G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**.
- [18] a) H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283.
b) H. H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [19] a) G. J. P. Britovsek, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468.
b) G. J. P. Britovsek, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1999**, *38*, 428-447.
- [20] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 325-351.
- [21] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1204.
- [22] a) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557.
b) S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.
- [23] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [24] a) V. M. Moehring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982-984.
b) V. M. Moehring, G. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1001-100.
- [25] L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. Brookhart (UNC-Chapel Hill / DuPont), WO 96/23010, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 222773t].
- [26] A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4623-4629.
- [27] A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301-302.
- [28] B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [29] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chem. Zeit.* **1981**, *15*, 37-45.
- [30] a) W. M. Wiedmann, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1992**.
b) A. G. King, S. T. Keswani, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 769-777.
- [31] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Dämbkes, W. Gick, W. Greb, E. Wiebus, H. Bahrmann, (Ruhrchemie AG), EP 0.158.246, **1984**.

- [32] a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493.
b) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594.
c) K. Hirose, W. Keim, *J. Mol. Cat.* **1992**, *73*, 271.
d) W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Cat.* **1994**, *92*, 21.
f) U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calbrese, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1989.
g) A. Tomov, K. Kurtev, *J. Mol. Cat.* **1995**, *103*, 95.
h) Z. V. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 147.
i) K. A. Ostaja-Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 610.
j) M. C. Bonnet, F. Dahan, A. Ecke, W. Keim, R.P. Schulz, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 615.
k) G. Braca, A. M. Raspolli Galletti, J. Die Girolamo, G. Sbrana, R. Silla, P. Ferrarini, *J. Mol. Cat.* **1994**, *96*, 203.
- [33] W. Keim, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 531.
- [34] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Braunschweig, **1991**, 156-157.
- [35] W. Keim, *Grundlagen der Ind. Chem.* 1.Auflage, Sauerländer, Aarau **1986**, 349.
- [36] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Braunschweig, **1991**, 160-161.
- [37] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Braunschweig, **1991**, 161-163.
- [38] Schering AG, *Aluminiumalkyle, Eigenschaften und Handhabung*, Informationsheft.
- [39] H. Sinn, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin, **1988**, 247.
- [40] T. Ziegler, E. Zurek, *Progress in Polymer Science* **2004**, *2*, 107-198.
- [41] W. Keim, A. Behr, M. Röper, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel (Eds.), Pergamon, Oxford, **1982**, Vol. 8, 371.

- [42] J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.
- [43] a) W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 850.
b) D. Vogt, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 541-547.
c) B. Drießen-Hölscher, *Industrielle Anwendungen der Zweiphasenkatalyse I*, GDCh-Fortbildungskurs 23/99.
- [44] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189-211.
b) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185-206.
- [45] a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493.
b) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466.
c) W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 505-506.
d) W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 503-504.
e) W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* **1986**, *5*, 2356-2359.
- [46] Y. V. Kissin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 147.
- [47] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72-75.
- [48] a) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
b) Y. Chauvin, H. Olivier, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, Vol. 1, 258-268.
- [49] a) K. A. Ostoja-Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 76-77.
b) K. A. Ostoja-Starzewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 63-64.
- [50] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123-134.
- [51] U. Kurtev, A. Tomov, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 141-150.
- [52] F. H. Kowaldt, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1977**.

- [53] M. Peukert, *Dissertation*, RWTH Aachen **1980**.
- [54] W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21.
- [55] Y. Chauvin, *Industrial Application of Homogeneous Catalysis*, A. Mortreux, F. Petit (Eds.), D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, **1988**, 177.
- [56] R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 7416.
- [57] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles And Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valle, (CA), **1987**, 595.
- [58] E. F. Lutz, P.A. Gautier, EP 0177999, **1985**.
- [59] G. W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [60] D. Vogt, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Bornils, W.A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [61] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251.
- [62] S. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan, S Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353.
- [63] a) U. Müller, W. Keim, C. Krüger, P. Betz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1066.
b) P. Andrews, J. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1246.
- [64] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [65] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [66] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [67] W. Kaminsky, K. Köller, H. H. Brintzinger, F. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
- [68] W. Kaminsky, *Transitionmetals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin, **1988**, 291.

- [69] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenholz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304.
- [70] S. A. Sangokoza, US 5235081 A, **1993**.
- [71] S. J. McLain, E. F. McCord, S. D. Arthur, E. Hauptman, J. Feldman, W. A. Nugent, L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *76*, 246-247.
- [72] D. A. Bansleben, T.-c. T. Huynh-Tran, R. L. Blanski, P. A. Hughes, W. P. Roberts, R. H. Grubbs, G. R. Hatfield, WO Patent Application 9950331 to Cryovac, inc., priority date March 31, **1998**.
- [73] K. A. Ostaja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasiliou, *Olefin Polymerization*, W. Kaminsky, H. Sin (Eds.), Springer, Berlin, **1987**, 349.
- [74] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [75] M. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. Mecking, D. Tempel, *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37*(1), 254-255.
- [76] a) T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1995**, *14*, 746.
b) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [77] C. M. Killian, *Ni(II)-Based Catalysts for the Polymerization and Copolymerization of Olefins: a New Generation of Polyolefins*, Ph.D. Thesis, University of North Carolina-Chapel Hill, Chapel Hill, NC, 1996, Avail. University Microfilms Int., Order No. DA9715725, 177 pp. from: *Diss. Abstr. Int. B* **1997**, *57*(12), 7554.
- [78] a) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005.
b) S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics*, **1998**, *18*, 65.
- [79] a) F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137.
b) D. J. Tempel, M. Brookhart, *Organometallics* **1998**, *17*, 2290.
- [80] a) P. E. M. Siegbahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 5542.
b) D. G. Musaev, R. D. J. Froese, M. Svensson, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367.
c) L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094.

- d) L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl. T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- e) S. Strömberg, K. Zetterberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *22*, 4147.
- f) D. G. Musaev; R. D. J. Froese, K. Morokuma, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1269.
- g) D. G. Musaev; R. D. J. Froese, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 1850.
- [81] R. Mülhaupt, F. Stricker, *Kunststoffe* **1997**, *87*, 482.
- [82] P. Walter, D. Mäder, P. Reichert, R. Mülhaupt, *Journal of Macromolecular Science: A* **1999**, *36*, 1613.
- [83] A. A. Berlin, S. A. Volson, N. S. Enikolopian, S. S. Negmatov, *Principles of Polymer Composites*, Springer, Berlin, **1986**.
- [84] Ph. Dubois, M. Alexandre, F. Hyndryckx, R. Jérôme, *J. Macromol. Sci. Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *38*, 511.
- [85] D. G. Hawthorne, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.* **1974**, *8*, 659.
- [86] R. Rothan, *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman Scientific and Technical, England, **1995**.
- [87] Z. Liu, M. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 1087.
- [88] A. Bezerédi, Z. Demjén, B. Pukànsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *256*, 61.
- [89] G. J. Fallick, H. J. Bixler, R. A. Marsella, F. R. Garner, E. M. Fettes, *Mod. Plast.* **1968**, *45*, 143.
- [90] D. G. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1974**, *8*, 649.
- [91] L. A. Kostandov, N. S. Enikolopow, F. S. Dyachkovskii, L. A. Novokshonova, Y.A. Gavrilov, O. I. Kudinova, T. A. Maklakova, L. A. Akopyan, K. A. Brikshtein, *USSR Pat. 763,379*, **1976**.
- [92] E. G. Howard, *U.S. Pat. 4,097,477* **1978**.

- [93] E. G. Howard, B. L. Glazar, J. W. Collette, *High Performance Plastics*, National Technical Conference, Society of Plastic engineers, Cleveland, **1976**, 36.
- [94] E. G. Howard, R. D. Lipscomb, R. N. MacDonald, B. L. Glazard, C. W. Tullock, J. W. Collette, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, 20, 421.
- [95] N. S. Enikolopian, A. A. Fridman, W. L. Popov, I. O. Stalnowa, A. A. Brikenstein, W. M. Rudakov, N. P. Gherasina, A. E. Tchalykh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32, 6107.
- [96] F. Hindryckx, Ph. Dubois, R. Jérôme, Ph. Teyssié, M. G. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 423.
- [97] W. Kaminsky, K. Wiemann, *Expected Materials for the Future* **2003**, 6(11), 6.
- [98] W. Kaminsky, K. Wiemann, F. H. Gojny, K. schulte, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, 1472.
- [99] R. Mülhaupt, T. Engelhardt, N. Schall, *Kunststoffe* **2001**, 91, 178.
- [100] Ph. Dubois, M. Alexandre, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **2003**, 194, 13.
- [101] Trendbericht, *Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD/-LLD)* in *Kunststoffe* **2005**, 10, 54.
- [102] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283.
- [103] R. H. Grubbs, T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, 387, 460.
- [104] E. B. Bauer, J. A. Gladysz, *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Ed.), Wiley-VCH, New York, **2003**, 2, 403.
- [105] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 564.
- [106] H. Groß, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1978**.
- [107] T. Ziegler, E. Zurek, *Progress in Polymer Science* **2004**, 2, 107-198.
- [108] R.-D. Beckers, *Dissertation*, RWTH Aachen **1991**.

- [109] B. Quevedo, E. B. Coughlin, M. A. Henson, *Kinetic Modeling and Parameter Estimation of the Metallocene Catalyzed Slurry Polymerization of Propylene: Effect of MAO/Zr Ratio*, abstract University of Massachusetts.
- [110] <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1412&lng=1>
- [111] <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1411&lng=1>
- [112] <http://www.waters.com/WatersDivision/contentd.asp?watersit=JDRS-5LW9ZN>
- [113] H. Wagner, C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1973**, *11*, 1189.
- [114] E. P. Otocka, R. J. Roe, M. Y. Hellman, P. M. Muglia, *Macromolecules* **1971**, *4*, 507.
- [115] D. A. Whitehouse, *Macromolecules* **1971**, *4*, 463.
- [116] H. Coll, D. K. Gilding, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1970**, *8*, 89.
- [117] A. Peyrouset, R. Prechner, R. Panaris, H. Benoit, *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 1363.
- [118] P. Crouzet, A. Martens, P. Mangin, *J. Chromatogr. Sci.* **1972**, *8*, 109.
- [119] G. R. Williamson, A. Cervenka, *Eur. Polym. J.* **1972**, *8*, 1009.
- [120] L. Wild, R. Ranganath, T. Ryle, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2137.
- [121] A. Barlow, L. Wild, R. Ranganath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1977**, *21*, 3319.
- [122] G. Fink, U. Haase, C. Denger, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 697.
- [123] W. Kaminsky, A. Laban, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 47-61.
- [124] Y. Takashima, Y. Nakazama, M. Hashiguchi, T. Hosoda, H. Yasuda, T. Hirao, A. Harada, *Polymer* **2006**, *47*, 5762-5774.
- [125] M. Brookhart, Z. Lei, P. S. White, *Organometallics* **2006**, *25*, 1868-1874.
- [126] W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, 19.
- [127] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 565.
- [128] I. T. Horváth, F. Joó, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **1995**.

9 Literaturverzeichnis

- [129] P. Wasserscheid, A. Jess, M. Eichmann, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, *9*, 991.
- [130] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
- [131] E. Nelkenbau, M. Kapon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2005**, *11*, 2645.
- [132] W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [133] C. Götz, *Dissertation* Technische Universität Darmstadt **2001**.