

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Hochdisperse Kieselsäuren als Trägermaterial
Gasphasenpolymerisation mit geträgerten Single-Site-Katalysatoren

Philip Caspar Zehetmaier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. *h.c.* B. Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 08.11.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 27.01.2014 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2009 bis Oktober 2013 unter der Leitung von *Prof. Dr. Dr. h.c. Rieger* am Wacker Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt *Professor Rieger* für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können und vor allem für seine Unterstützung durch viele hilfreiche und interessante Diskussionen und Gespräche.

Dr. Carsten Troll danke ich für seine tatkräftige Mithilfe bei allen technischen Fragen rund um den Horizontalautoklav und auch bei vielen anderen Angelegenheiten.

Der *Wacker Chemie AG* gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung sowie deren Mitarbeitern *Dr. Torsten Gottschalk-Gaudig*, *Dr. Erwin-Peter Mayer* und *Dr. Herbert Barthel* für die gute Zusammenarbeit während dieser Zeit.

Dr. Sergei Vagin möchte ich für die vielen nützlichen Anregungen und Tipps und für sein immer offenes und geduldiges Ohr danken, auch bei der Anfertigung unseres gemeinsamen Review-Artikels. Bei meinen vielen hilfsbereiten und netten Arbeitskollegen hier am Lehrstuhl danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima. Ganz besonderer Dank gilt dabei meinen Laborkollegen *Sanna Zimmer*, *Franziska Graf* (danke auch für den Hasen), *Carola Gantner*, *Carly Anderson*, *Richard Reithmeier* und *Alexander Kronast* mit denen die Arbeitstage viel Spaß gemacht haben. Auch *Alexander Schöbel*, *Pierre Göppert*, *Timo Korfmann* und *Frank Deubel* danke ich für die vielen Gespräche und Unternehmungen auch außerhalb der Arbeit.

Ich danke allen Praktikanten, besonders meinen Bacheloranden *Alexander Kronast* und *Maximilian Baumgartner* sowie *Viviana Tandlerová* die mir eine große Hilfe waren.

Für die Durchsicht meines Manuskripts sowie konstruktiver Kritik danke ich *Sanna Zimmer*, *Richard Reithmeier* und *Claudia Uhl*.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung und Ihr Vertrauen, das sie mir schon während des Studiums und nun auch während der Doktorarbeitszeit entgegenbrachten. Dies gilt auch für meine Brüder Bernhard und Roman sowie für meine Schwester Viktoria.

Nicht zu vergessen meine liebe Freundin Patrizia, die mir in den letzten drei Jahren immer eine große Hilfe war und mir stets zur Seite stand. You and I've got what it takes to make it.

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
Äq	Äquivalent
Bu	Butyl
br.	breit
bzg.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
CSA	Kettenübertragungsreagenz (engl.: chain shuttling agent)
d	duplett
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
DCM	Dichlormethan
DSC	Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (lateinisch: et alii)
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
HDPE	High Density Polyethylen
HT	Hochtemperatur
L	Ligand
L	Liter
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
m	Masse

Abkürzungsverzeichnis

m	Milli
M	Molarität
M	Molare Masse
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
P_D	Partikeldurchmesser
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PP	Polypropylen
P_V	Partikeldurchmesser
®	registrierter Markenname
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit
t	Triplett
T	Temperatur
vi	

<i>tert</i>	<i>teritär</i>
T _m	Schmelztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
ULDPE	Ultra Low Density Poylethylen
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL	3
2.1	Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen	3
2.1.1	Mechanismus der Polymerisation von Ethylen mit α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren	6
2.1.1.1	Aktivierung.....	6
2.1.1.2	Kettenwachstum	7
2.1.1.3	Kettenisomerisierung „Chain-Walking“	8
2.1.1.4	Kettenabbruch	10
2.1.2	Mechanismus der Polymerisation mit Metallocenen	11
2.1.2.1	Aktivierung.....	11
2.1.2.2	Kettenwachstum	12
2.1.2.3	Kettenabbruch	13
2.2	Trägerung von Single-Site-Katalysatoren	16
2.2.1	Polyethylensynthese in der Industrie.....	17
2.2.2	Kieselgele als Trägermaterial.....	20
2.2.3	Pyrogene Kieselsäure	21
2.2.4	Verschiedene Trägerungsverfahren.....	23
2.2.5	Das Partikelwachstum.....	25
3	ZIELSETZUNG	31
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1	Synthese der α-Diimin-Ni(II)-Katalysatoren.....	33
4.1.1	Synthese der Liganden	33
4.1.2	Synthese der Boronsäuren.....	34

4.1.3	Synthese der Terphenylamine.....	35
4.1.4	Synthese der unverbrückten α -Diimine	37
4.1.5	Komplexierung mit Ni(II)(acac) ₂	39
4.2	Synthese von <i>rac</i>-ethylen(<i>bis</i>indenyl)Zirkoniumdichlorid.....	41
4.3	Trägerung der synthetisierten Komplexe.....	43
4.3.1	Verwendete Kieselgele	43
4.3.1	Heterogenisierung der Ni(II)-Komplexe.....	45
4.4	Gasphasenpolymerisation.....	49
4.4.1	Aufbau des Horizontalreaktors	49
4.4.2	Eingesetzte geträgerte Katalysatoren.....	50
4.4.3	Durchführung der Polymerisation	52
4.5	Ergebnisse der Polymerisationen.....	53
4.5.1	Aktivitäten der geträgerten Katalysatoren	53
4.5.1.1	Untersuchungen mit HDK-N	55
4.5.1.2	Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit des Trägermaterials.....	56
4.5.2	Vergleich der Molmassen in Abhängigkeit des Trägermaterials	62
4.5.3	Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit des Trägermaterials.....	66
4.6	Videomikroskopie.....	71
4.6.1	Aufbau des Videomikroskopiereaktors	71
4.6.2	Ergebnisse mit dem Videomikroskop.....	73
4.6.2.1	Polymerisation mit geträgerten Ni(II)- α -Diimin-Komplexen	73
4.6.2.2	Polymerisation des geträgerten Zirkonocendichlorids.....	75
4.6.3	Morphologie der Partikel.....	78
5	ZUSAMMENFASSUNG	81

6	SUMMARY	87
7	EXPERIMENTELLER TEIL	91
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	91
7.2	Synthese der Boronsäuren	93
7.3	Synthese der Terphenylamine	95
7.4	Synthese der α -Diimine	98
7.5	Synthese der Ni(II)- α -Diimin-Komplexe.....	102
7.6	Synthese von Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	104
7.7	Heterogenisierung der Single-Site-Katalysatoren.....	106
7.7.1	Trägerung der Ni(II)- α -Diimin-Komplexe.....	106
7.7.2	Trägerung von Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (Kat5)	108
7.8	Durchführung der Polymerisationen am Horizontalautoklav	108
7.9	Durchführung der Polymerisationen am Videomikroskop.....	109
8	LITERATUR	111

1 Einleitung

Kunststoffe sind aus unserer heutigen Welt nicht mehr wegzudenken, denn sie begleiten uns allgegenwärtig bei praktisch jedem Handgriff und sind fester, selbstverständlicher Bestandteil unseres Alltags. Unter der Vielzahl an unterschiedlichen polymeren Materialien gibt es sechs große Polymerfamilien: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET) und Polyurethan (PU). Heutzutage haben die Polyolefine, besonders Polyethylen und Polypropylen, die mit Abstand größte wirtschaftliche Bedeutung. Im Jahre 2012 betrug ihr Marktanteil bereits 48,3 % (Abbildung 1).^[1]

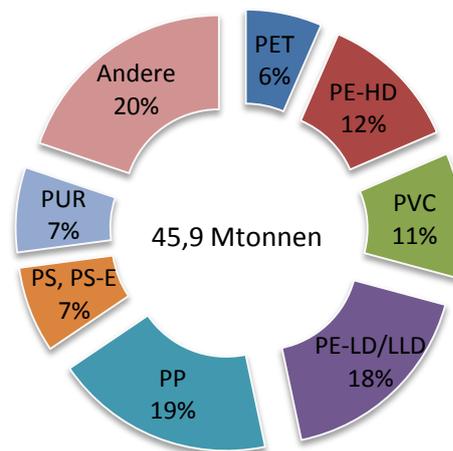


Abbildung 1: Der Kunststoffbedarf in Europa 2012 aufgeteilt nach Polymergruppen.

Ihre Anwendungsmöglichkeiten wurden durch beständige Weiterentwicklung der Katalysatoren und Produktionstechnologien in immer mehr Bereiche ausgeweitet. Diese sind durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, ihre Ungiftigkeit und wegen den geringen Produktionskosten ohnehin schon sehr breit. Vor allem PE und PP haben seit der Entdeckung der katalytischen Polymerisation durch *Ziegler* 1953 einen beachtlichen Entwicklungsprozess erfahren.^[2] Vor dieser Entdeckung konnte in einem Hochtemperatur- und Hochdruckverfahren nur niederdichtetes Polyethylen („low density“, LDPE) synthetisiert werden. Durch *Ziegler* war es nun möglich, hochdichtetes Polyethylen („high density“, HDPE) bei Raumtemperatur und Normaldruck herzustellen. *Natta* wandte wenig später die auf TiCl_4

basierenden Katalysatoren von *Ziegler* für die Polymerisation von Propen an.^[3] Allerdings waren die Aktivitäten sehr niedrig, da nur wenige aktive Zentren an der kristallinen Oberfläche für das Ethylen erreichbar waren. Der maßgebliche Durchbruch zu hochaktiven Katalysatoren gelang durch Fixierung von TiCl_4 auf anorganischen Trägermaterialien wie zum Beispiel Magnesiumchlorid. Diese geträgerten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren gehören zu den heterogenen Multi-Site-Katalysatoren, da sich auf ihrer Oberfläche unterschiedliche aktive Zentren befinden. Dadurch werden relativ uneinheitliche Polymere mit Polydispersitäten von 5 bis 10 erhalten.^[4] Schon im Jahre 1957 begann mit *Natta* und *Breslow* die Entwicklung der Metallocene.^[5] Diese weisen nur ein aktives Zentrum auf und werden daher im Gegensatz zu den *Ziegler-Natta*-Katalysatoren als Single-Site-Katalysatoren bezeichnet. Die mit ihnen produzierten Polymere zeichnen sich durch eine deutlich niedrigere Polydispersität aus. Neben den aus Metallen der vierten Gruppe des Periodensystems bestehenden Metallocenen rückten auch Metallkomplexe mit späteren Übergangsmetallen wie Nickel und Palladium in den Fokus der Forschung. *Brookhart et al.* berichten 1995 über die Polymerisation^[6] von Ethylen und α -Olefinen mit bereits bekannten α -Diimin-Nickel(II)- und Palladium(II)-komplexen.^[7] In Unterschied zu den Metallocenen können die Katalysatoren nach *Brookhart* durch Kettenisomerisierungsschritte allein aus Ethylen neben linearem auch hochverzweigtes Polyethylen darstellen. Um in modernen Gasphasen- und Slurryreaktoren eingesetzt werden zu können, müssen die Single-Site-Katalysatoren auf einem Träger heterogenisiert werden. Besonders wichtig ist dabei, inwiefern die geträgerten Metallkomplexe durch die Trägeroberfläche in ihrer Polymerisationsaktivität und -qualität beeinflusst werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen

Nach den ersten Berichten über die metallkatalysierte Polymerisation von Ethen bei Normaldruck und Raumtemperatur von *Ziegler* wuchs das akademische Interesse an dieser sehr schnell an. Auch in der Industrie zeigte die Erfindung immense Wirkung.^[8] Die ersten entwickelten Ziegler-Natta-Katalysatoren haben als Multi-Site-Katalysatoren aber den Nachteil, dass sie nicht über einheitliche aktive Polymerisationszentren verfügen. Dadurch kann nur mangelhaft Kontrolle über die Kettenlänge, Molmassenverteilung, Polymermikrostruktur und Comonomereinbau ausgeübt werden. Eine Methode, in diese Parameter konkret einzugreifen konnte mit der Entdeckung der Metallocene erhalten werden. Als Metallocene werden grundsätzlich Komplexe von Metallen in der Oxidationsstufe II bezeichnet, die von zwei coplanaren Cyclopentadienylanionen koordiniert werden. In der Polymerisationskatalyse werden meist pseudo-tetraedrische d^0 Komplexe von Metallen der Gruppe 4 verwendet (Titan, Zirkonium, Hafnium).^[5; 9] Eine Besonderheit bei diesen Komplexen ist, dass durch Variation der Ligandensphäre die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Polymere gezielt gesteuert werden können. Mit den C_2 -symmetrischen *ansa*-bis(indenyl)-Metallocen-dichloriden (*Abbildung 2*) von *Kaminsky* und *Brintzinger* gelang nach Aktivierung mit Methylaluminoxan erstmals die homogene Synthese von isotaktischem PP.^[4; 10]

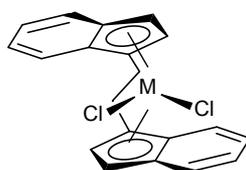


Abbildung 2: *Ansa*-Metallocen nach *Kaminsky* und *Brintzinger*.^[4; 10b]

Diese Entdeckung öffnete den Weg der Synthese von maßgeschneiderten Polymeren je nach Design des Liganden. Das Verhältnis von der Komplexsymmetrie zu der entstehenden Polymermikrostruktur kann anhand der von *Ewen* und *Kaminsky* gefundenen Regel vorhergesagt werden (*Abbildung 3*).^[10b; 11] *Rieger et al.* entdeckten 1999 den C_1 -symmetrischen Komplex *rac*-[1-(9- η^5 -Fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- η^5 -

indenyl)ethan]zirkoniumdichlorid, mit dem es gelang, je nach Temperatur und Druck die Eigenschaften von elastischem, thermoplastischem PP zu steuern.^[12]

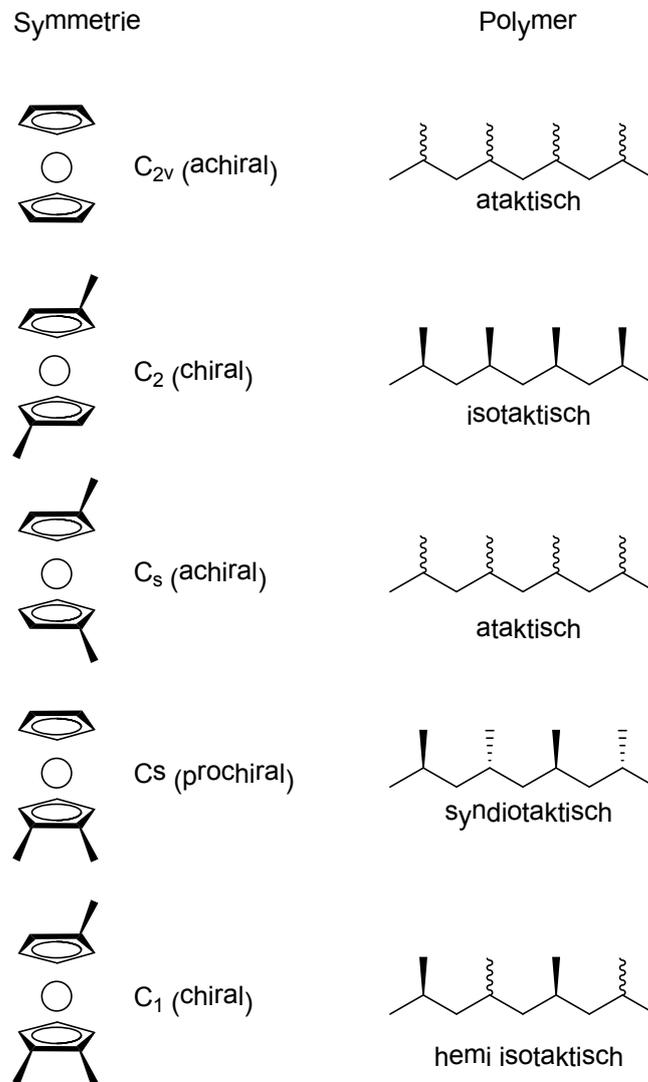


Abbildung 3: Abhängigkeit der Polymermikrostruktur von der Symmetrie des Metallocens.^[13]

Aufgrund ihrer hohen Lewis-Acidität haben die Metallocene allerdings den Nachteil, dass sie sehr luft- und sauerstoffempfindlich sind und sehr gut von polaren Gruppen koordiniert werden können. Dies führt zu inaktiven Komplexen und somit ist es nur mit sehr großem Aufwand möglich α -Olefine mit polaren Seitengruppen zu polymerisieren.^[14] Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet die Verwendung von späten Übergangsmetallen, welche sich durch eine geringere Oxophilie und Lewis-Acidität auszeichnen. Jedoch war es anfangs mit diesen Komplexen nur möglich, Dimere und Oligomere herzustellen.^[15] Dies änderte sich

schlagartig, als im Jahre 1995 *Brookhart et al.* über die Polymerisation von Ethylen mit Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen, welche von α -Diimin-Liganden koordiniert werden, berichteten (*Abbildung 4*).^[6] Er erhielt dabei PE mit Molmassen bis zu 10^6 g/mol und unterschiedlichen Verzweigungsgraden.

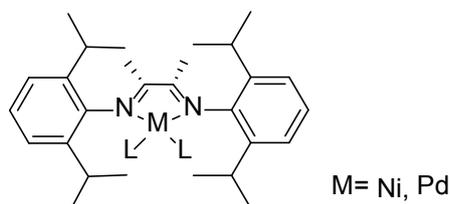


Abbildung 4: α -Diimin-Katalysator nach *Brookhart et al.*

Die Verwendung von Wasserstoff für die Massenregulation während der Polymerisation, wie sie in der Industrie häufig angewendet wird, ist allerdings bei den von *Brookhart* vorgestellten Komplexen nicht möglich, da diese durch Wasserstoff deaktiviert werden. Eine Weiterentwicklung der α -Diimin-Liganden stellten 2001 *Rieger et al.* vor. In seiner Arbeitsgruppe wurden die Isopropylgruppen in 2,6-Position der Anilinsubstituenten durch unterschiedlich substituierte Phenylringe ersetzt (*Abbildung 5*).^[16]

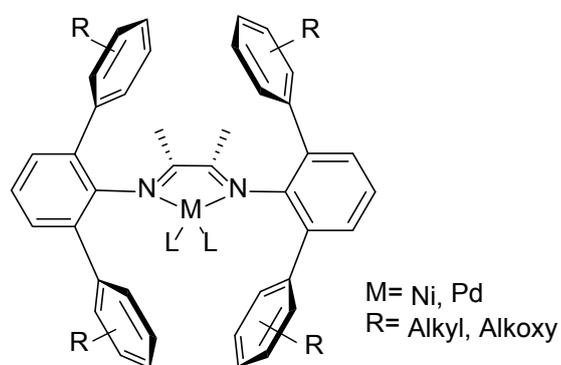


Abbildung 5: α -Diimin-Komplexe nach *Rieger et al.*^[16]

Diese Strukturen von *Rieger et al.* weisen neben der Unempfindlichkeit gegenüber Wasserstoff auch eine höhere Temperaturstabilität sowie eine höhere Aktivität auf. In Weiterentwicklung dieser in 2,6-Position substituierten Systeme wurden verschiedene Ligandenstrukturen mit unsymmetrischer Substitution in 2,5-Position, zwei unterschiedlichen Anilinsubstituenten sowie mit verändertem Backbone der Diiminbrücke synthetisiert (*Abbildung 6*).^[17]

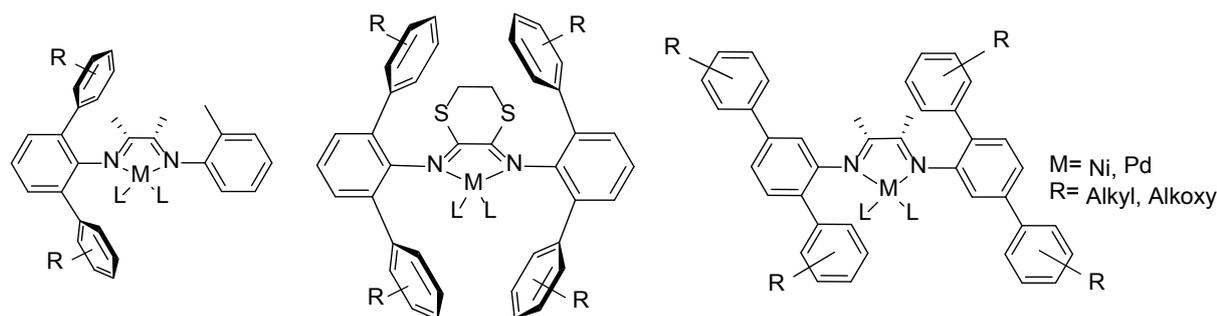


Abbildung 6: Einige Variationsmöglichkeiten der α -Diiminstrukturen nach Rieger et al.^[17]

Je nach Substitutionsmuster werden Polymere mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad und variierenden molekularen Massen erhalten, so dass auch hier durch Ligandendesign die gewünschten Polymereigenschaften spezifisch eingestellt werden können.

2.1.1 Mechanismus der Polymerisation von Ethylen mit α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren

2.1.1.1 Aktivierung

Wie die Metallocene sind auch die α -Diimin-Komplexe keine „one-component-catalysts“, d.h. dass sie ein zusätzliches Aktivierungsreagenz benötigen, um in die katalytisch aktive Form überführt zu werden.^[18] Durch das Aktivierungsreagenz, den sogenannten Cokatalysator, wird am Metallzentrum eine freie Koordinationsstelle und ein Elektronenmangel erzeugt. In die freie Koordinationsstelle koordiniert während der Polymerisation die olefinische Gruppe des Monomers und reduziert dadurch den Elektronenmangel am Metallzentrum.^[19] Zur Aktivierung sind verschiedene Arten von Cokatalysatoren und Prozessen bekannt.^[20] Meistens werden dabei Aluminiumalkyle, von denen mit Trimethylaluminium (TMA) die höchsten Aktivitäten bei α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren erreicht werden,^[17d] verwendet. Das lewissaure TMA abstrahiert dabei die Oxo- bzw. Halogenliganden des Komplexes und überträgt eine Methylgruppe auf das Nickelzentrum. Der dabei gebildete kationische Monomethylkomplex, eine 14-Elektronen-Spezies, weist eine freie Koordinationsstelle in *cis*-Position zu der insertierten Methylgruppe (Abbildung 7).^[19b] Anhand von Berechnungen konnte gezeigt werden, dass der entstandene Komplex durch Bildung einer agostischen Wechselwirkung zwischen der C-H-Bindung des Liganden und der unbesetzten Koordinationsstelle am Metallzentrum stabilisiert wird.

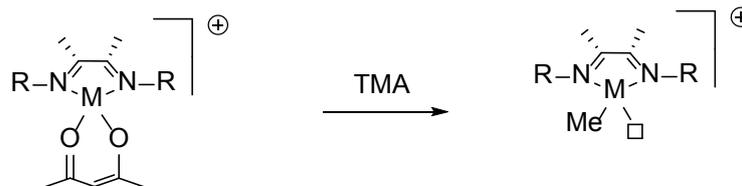


Abbildung 7: Aktivierung eines α -Diimin-Komplexes mit Trimethylaluminium.

Die aktive Spezies des Katalysators kennzeichnen drei Merkmale: Sie besitzt ein elektrophiles, kationisches Metallzentrum, sterisch anspruchsvolle Diiminliganden und ein nichtkoordinierendes Gegenion.^[21]

2.1.1.2 Kettenwachstum

Für die Propagation der Kette wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Einer der ersten war im Jahre 1960 der *Cossée*-Mechanismus.^[22] Dieser wurde für die heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren entwickelt und bildet auch die Basis für die Polymerisation von Olefinen mit späten Übergangsmetallen. Das Ethylen greift dabei lateral und axial das Metallzentrum an und bildet mit diesem einen trigonal-pyramidalen Ethylen- π -Komplex, wobei das Ethylenmolekül leicht oberhalb und die β -agostische Bindung leicht unterhalb des Metallzentrums liegt. Laut Rechnungen wandert das Olefin dann in die quadratisch planare Ebene.^[23] Nach der Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustands wandert der in *cis*-Position stehende Alkylrest zum metallgebundenen Olefin (*Abbildung 8*). Dadurch wird an der Stelle des Alkylrests wieder ein freier Koordinationsplatz gebildet (migratory insertion). Durch abwechselnde Koordination und Insertion des Olefins verlängert sich die Polymerkette (chain propagation).

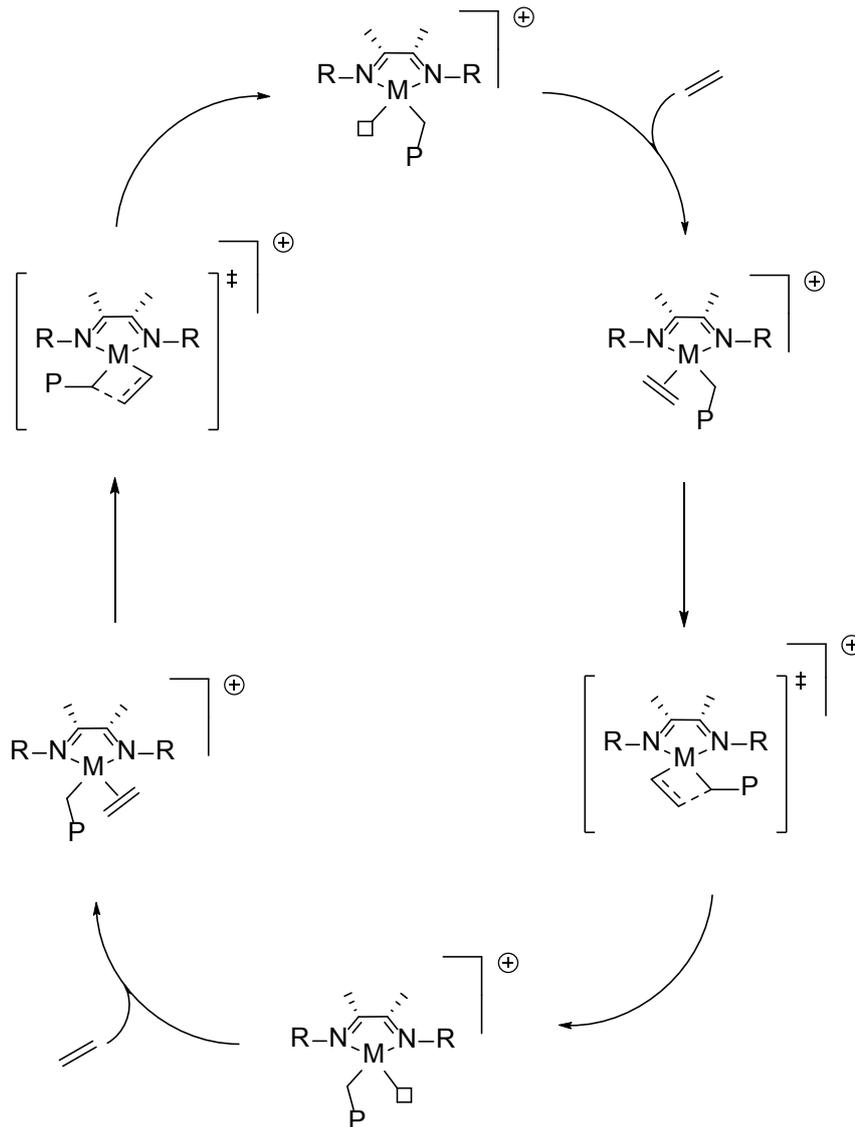


Abbildung 8: Kettenwachstum nach Cossée und Arlmann.

2.1.1.3 Kettenisomerisierung „Chain-Walking“

Neben dem Kettenwachstum gibt es noch weitere Reaktionsmöglichkeiten, durch welche das Auftreten von Kurzkettenverzweigungen erklärt werden kann.^[23] Die Wichtigste ist die β -Hydrid-Eliminierung, wobei durch Isomerisierung eine Kettenverzweigung entstehen kann. Dabei bildet ein β -H-Atom über die freie Koordinationsstelle eine β -agostische Wechselwirkung aus. Die durch Eliminierung entstehende Metallhydridspezies kann durch Rotation des Olefins in 2,1-Stellung und darauf folgender Insertion in die M-H-Bindung wieder in einen Komplex mit freier Koordinationsstelle und σ -gebundener Polymerkette

überführt werden (*Abbildung 9*). Nach weiterem Ethyleneinbau weist die Kette somit eine Methylverzweigung auf.^[24]

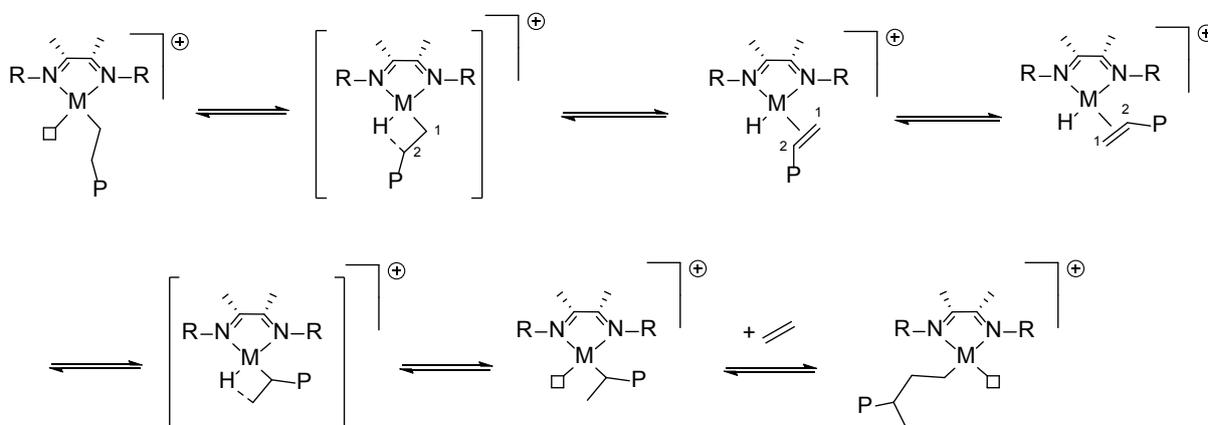


Abbildung 9: Entstehung von Verzweigungen durch Kettenisomerisierung.

Durch mehrfache β -Hydrid-Eliminierungen und Insertionen können so langkettige Verzweigungen entstehen („chain walking“ oder „chain running“, *Abbildung 10*).^[25] Dabei wandert das Metallzentrum regelrecht an der Kette entlang. Dieses Isomerisierungsmodell kann mit der von *Fink* beschriebenen $2-\omega$ -Polymerisation verglichen werden.^[26]

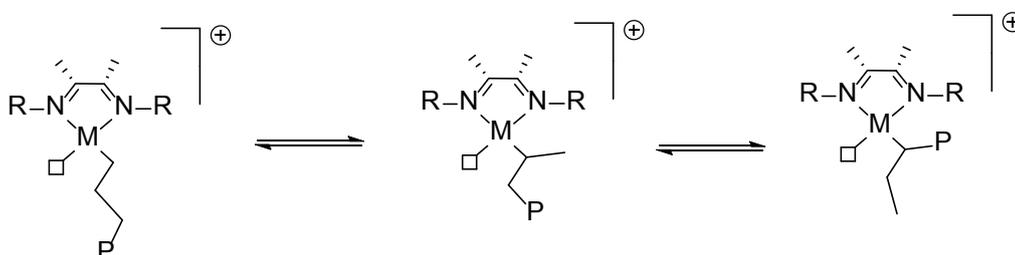


Abbildung 10: Bildung längerer Verzweigungen.

Die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie der β -Hydrid-Eliminierung (14 kcal/mol) und der Insertion (13,7 kcal/mol) ist bei den Nickelkomplexen sehr gering. Bei steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit der β -Hydrid-Eliminierung (erste Ordnung) stärker als die der Olefininsertion (zweite Ordnung). Dadurch werden bei erhöhter Temperatur vermehrt Kettenverzweigungen in die Polymerkette eingebaut, wohingegen bei niedrigerer Temperatur lineareres Polyethylen erhalten wird.^[27] Bei α -Diimin-Komplexen mit Palladium können die Polymereigenschaften nicht durch die Variation der

Polymerisationsbedingungen eingestellt werden, es werden grundsätzlich Polymere mit hohen Verzweigungsgraden erhalten.

2.1.1.4 Kettenabbruch

Für den Mechanismus des Kettenabbruchs gibt es in der Literatur mehrere Möglichkeiten. Nach einer, wie in Kapitel 2.1.1.3 beschriebenen, β -Hydrid-Eliminierung und der Bildung der Metallhydridspezies kann die vinylterminierte Polymerkette durch ein Ethylenmolekül verdrängt werden (*Abbildung 11*). Im Anschluss insertiert wiederum das koordinierte Ethylen in die Metallhydridbindung. Dadurch wird die für die Initiierung einer neuen Polymerkette notwendige freie Koordinationsstelle geschaffen. Dieser Abbruchmechanismus wird Kettenübertragung durch assoziativen Austausch genannt (associative displacement).^[24]

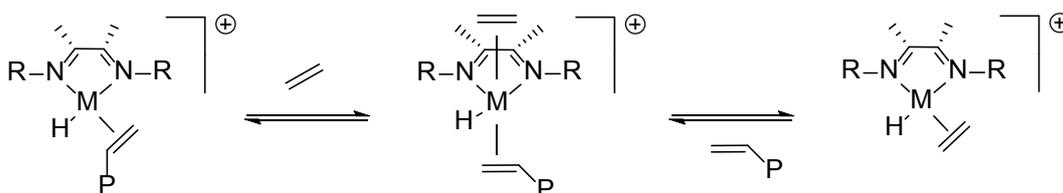


Abbildung 11: Kettenabbruch durch assoziativen Austausch.

Eine weitere Möglichkeit, die auch durch Dichtefunktionalrechnungen nachgewiesen wurde, ist, dass das β -H-Atom direkt auf ein ankoordiniertes Ethylenmolekül übertragen werden kann (chain transfer to monomer, *Abbildung 12*).^[23; 28]

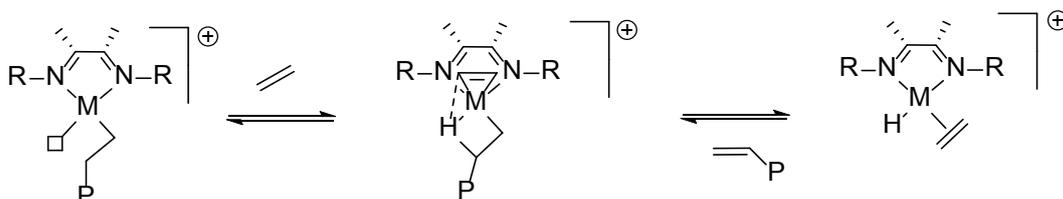


Abbildung 12: Kettenabbruch durch Transfer zum Monomer.

Experimentell kann zwischen den beiden Abbruchmöglichkeiten nach β -Hydridtransfer nicht unterschieden werden, es gibt somit noch keinen Beweis welche der beiden Varianten bevorzugt auftritt.

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt wird in der Industrie sehr häufig Wasserstoff als Molmassenregulierer während der Polymerisation zugesetzt. Dabei koordiniert ein Wasserstoffmolekül an das Metallzentrum und über einen viergliedrigen Übergangszustand kommt es zur Eliminierung der alkylterminierten Polymerkette (sigma-bond metathesis, *Abbildung 13*).^[29] Dabei entsteht wiederum die Metallhydridspezies, welche durch Koordination von Ethylen eine Polymerisation starten kann.

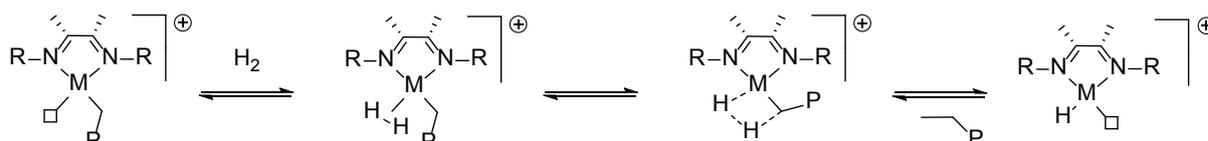


Abbildung 13: Kettenabbruch durch Übertragung von Wasserstoff.

2.1.2 Mechanismus der Polymerisation mit Metallocenen

2.1.2.1 Aktivierung

Auch bei den Metallocenkomplexen müssen die Präkatalysatoren aktiviert werden. Als aktive Spezies wird ebenfalls die kationische Form angesehen.^[30] Um die allgemeine Precursorform L_2MX_2 ($M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Alkyl$) in die aktive Form zu überführen gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Cokatalysatoren. Bei Aktivierung mit MAO wird erst das Metallchlorid methyliert. Anschließend wird eine Methylgruppe abstrahiert und die dabei entstehende kationische Spezies stabilisiert (*Abbildung 14*).



Abbildung 14: MAO-Aktivierung eines Metallocendichlorids.

Dafür wird oft ein sehr großer Überschuss an MAO im Vergleich zum Metallprecursor benötigt ($Al/M = 100-10000$). Die Bildung der aktiven Spezies aus der Vorstufe ist in vielen Fällen nicht quantitativ und bevor hohe katalytische Aktivität auftritt kann eine Induktionsphase von 10 bis 30 Minuten beobachtet werden.

Ausgehend von der Dimethylspezies der Metallocene kann mit borhaltigen Aktivatoren (Borane, Borate) wie z.B. $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ oder $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ eine schnelle und effektive Bildung der aktiven Spezies erreicht werden (Abbildung 15).^[31]

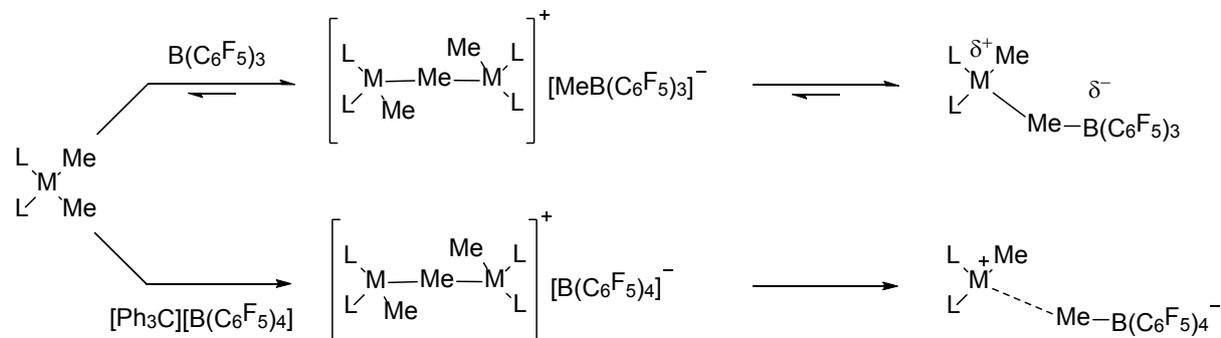


Abbildung 15: Bildung der mono- und dinuklearen Metallocenkomplexe durch Boran- bzw. Borataktivierung.^[32]

Im Verlauf der Aktivierung kann ein binuklearer Komplex entstehen, welcher aufgrund des Fehlens einer freien Koordinationsstelle jedoch nicht katalytisch aktiv ist. Das Auftreten des binuklearen Komplexes hängt von Konzentration und Art des Gegenions und der Struktur des Metallocens ab.^[33] Die jeweils aktive Spezies ist in diesem Fall gut charakterisierbar und konnte durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden.^[34] Im Vergleich zur Aktivierung mit MAO wird hier eine deutlich geringere Menge an Cokatalysator benötigt (Bor/M= 1-5). Jedoch sind die Katalysatorkonzentrationen aufgrund der außergewöhnlich hohen Aktivitäten sehr niedrig und die Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Spuren von Wasser und Sauerstoff. Um diese Verunreinigungen abzufangen, ist es nötig einen Scavenger wie z.B. Triisobutylaluminium (TIBA) zu verwenden. Durch Deaktivierung der aktiven Spezies, z.B. aufgrund des Transfers einer C_6F_5 -Gruppe auf das aktive Zentrum, nimmt die Aktivität bei boran-aktivierten Katalysatoren schnell ab.^[20] Deshalb ist die Aktivierung mit MAO trotz einiger Nachteile noch immer weit verbreitet.^[20; 35]

2.1.2.2 Kettenwachstum

Für die Polymerisation von Olefinen mit Metallocenkatalysatoren wird der modifizierte *Green-Rooney-Mechanismus* als wahrscheinlichster Kettenwachstumsmechanismus betrachtet. Der in *Abbildung 8* gezeigte Mechanismus gilt analog für die Metallocenkomplexe. Jedoch werden zusätzlich zu den im *Cossée-Mechanismus* beschriebenen Schritten im *Modified-Green-Rooney-Mechanismus* α -agostische Wechsel-

wirkungen für Grund- und Übergangszustand vorgeschlagen. Nach der migratorischen Insertion kann eine γ -agostische Stabilisierung wieder in eine α -agostische Wechselwirkung und somit den in Grundzustand überführt werden.^[36]

2.1.2.3 Kettenabbruch

Wie bei den α -Diimin-Komplexen ist auch bei den Metallocenen die β -Hydrideliminierung eine der wahrscheinlichsten Abbruchreaktionen.^[37] Die Übertragung des Wasserstoffatoms kann entweder unimolekular auf das Metallzentrum oder bimolekular auf ein koordinierendes Monomer stattfinden. Beim unimolekularen Prozess ist entweder ein assoziativer oder ein dissoziativer Mechanismus denkbar. Zweiterer hat jedoch Berechnungen zu Folge eine zu hohe Energiebarriere und der dabei entstehende Metallkomplex wäre noch instabiler als der ohnehin schon instabile Hydrid-Metallocen-Olefin-Komplex.^[38] Deshalb erfolgt die unimolekulare β -Hydrideliminierung in einem assoziativen Mechanismus. Je nach Koordination des letzten Monomers vor der Eliminierung entstehen unterschiedliche Endgruppen. Bei einer 2,1-regioselektiven Insertion befinden sich in β -Position zum Metall eine Methyl- und eine Methylengruppe. Nach β -Hydrideliminierung werden somit 3-Butenyl- oder 2-Butenyl-Endgruppen erhalten. Erfolgte die Insertion des letzten Monomers jedoch 1,2-regioselektiv, ergibt sich nach einer β -Hydridübertragung eine vinyldenische Endgruppe. Dieselben Endgruppen können ebenfalls bei der β -Hydridübertragung auf das Monomer auftreten.

Bei niedrigen Propenkonzentrationen und sterisch anspruchsvollen Liganden am Metallzentrum tritt bei den Metallocenen noch eine weitere Abbruchvariante in den Vordergrund, der β -Methyltransfer.^[37; 39] Erstmals wurde diese Abbruchreaktion 1990 an Cp^*MCl_2 (M= Zr, Hf) nachgewiesen.^[40] Bei der β -Methyleliminierung entstehen allylische Endgruppen und Isobutyl-Startgruppen (*Abbildung 16*).

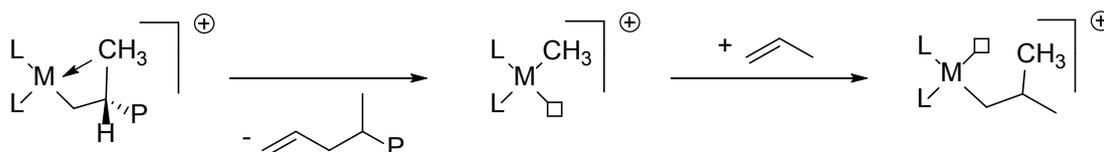


Abbildung 16: β -Methylübertragung nach 1,2-Insertion.

Im Vergleich zur β -Hydridübertragung hat die Polymerkette im Fall der β -Methylübertragung eine andere Konformation mit günstiger Überlappung der Molekülorbitale der Methylgruppe und des Metalls. Auch eine zusätzliche γ -agostische Wechselwirkung wurde vor kurzem vorgeschlagen.^[41]

Ein Kettenabbruch kann außerdem durch Transmetallierung der wachsenden Polymerkette auf den Aluminium-Cokatalysator stattfinden. Besonders bei Verwendung von unmodifiziertem MAO als Cokatalysator welches noch TMA enthält tritt diese Reaktion häufig auf.^[42] Nach der Hydrolyse werden an beiden Kettenenden Isobutyl-Gruppen erhalten (*Abbildung 17*).

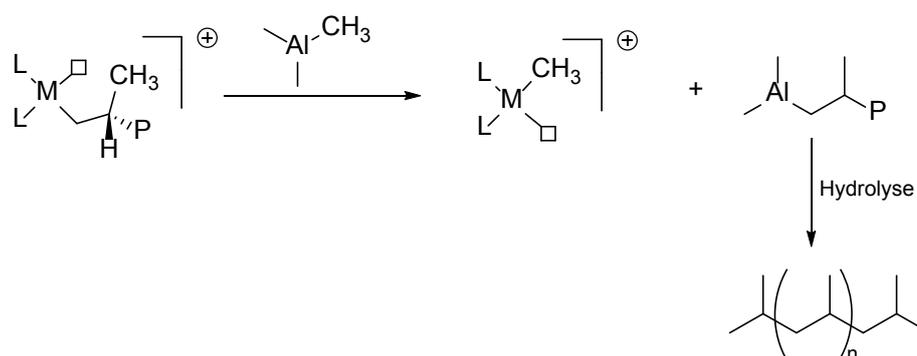


Abbildung 17: Kettenübertragung auf das Aluminium

Die Kettenübertragungsreaktion auf den Aluminium-Cokatalysator kommt besonders bei schlecht abgeschirmten Aluminiumderivaten wie z.B. TMA vor. Im Falle von Triisobutylaluminium tritt diese Abbruchreaktion so gut wie gar nicht auf.

Wie bei den α -Diimin-Komplexen kann auch eine Übertragung auf molekularen Wasserstoff stattfinden. Die Zugabe von Wasserstoff ist eine Standardmethode um bei der Polymerisation mit Metallocenen das Molekulargewicht des entstehenden Polymers zu kontrollieren. Neben der Regulierung der Kettenlänge des wachsenden Polymers kann der Wasserstoff auch die Produktivität der Katalysatoren erhöhen.^[43]

Eine weitere sehr interessante Möglichkeit besteht in der Zugabe von sogenannten Kettenübertragungsreagenzien (chain shuttling agent, CSA). Dadurch können Kettenenden zwischen den verschiedenen aktiven Metallzentren ausgetauscht werden. Dieser Prozess wird Chain-Shuttling genannt. Bei simultaner Anwesenheit von unterschiedlich selektiven Katalysatoren ist es mit diesem Prozess möglich, Blockcopolymer herzustellen (*Abbildung 18*).^[44]

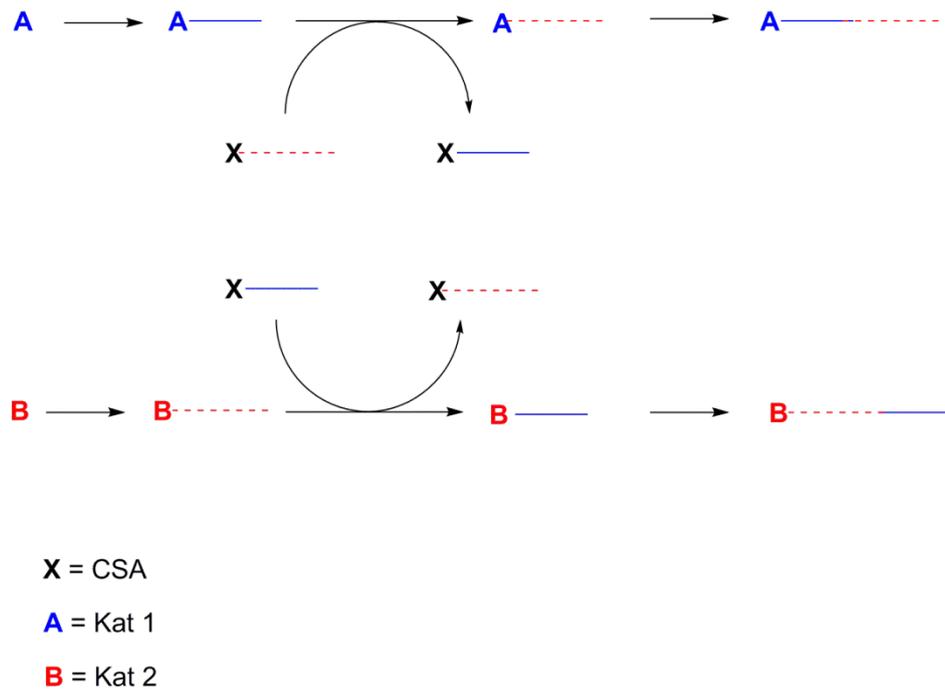


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Chain-Shuttling-Polymerisation.

Unter anderem wird diese Methode eingesetzt, um mit zwei verschiedenen Katalysatoren ein Copolymer aus Ethen und 1-Okten zu synthetisieren. Einer der Katalysatoren baut dabei vermehrt 1-Okten in die Kette ein, der andere polymerisiert nur Ethen als Homopolymer. Durch Einsatz eines Kettenübertragungsreagenz, meist Diethylzink, ist es möglich Blockcopolymere herzustellen.^[44]

2.2 Trägerung von Single-Site-Katalysatoren

Heutzutage wird ein Großteil der hochdichten oder kristallinen Polyolefine (LLDPE, HDPE, sPP und iPP) in Slurry- oder Gasphasenprozessen produziert. Diese Prozesse, die normalerweise für die traditionellen heterogenen Katalysatoren verwendet werden, wurden in den letzten Jahrzehnten immer weiter verfeinert und sind mittlerweile höchst effiziente und sehr gut verstandene Technologien.^[45] Diese Verfahren basieren darauf, dass sich aus den Katalysatorpartikeln morphologisch einheitliche Polymerpartikel mit entsprechender Größe und Form bilden und so ein kontinuierlicher und störungsfreier Arbeitsablauf gewährleistet wird. Durch kontrolliertes Partikelwachstum wird die Anlagerung von Polymer an den Reaktorwänden (reactor fouling) verhindert und es werden Polymerpartikel, die ein Abbild der ursprünglichen Katalysatorpartikel darstellen, jedoch mindestens 20-mal größer und mit relativ hoher Schüttdichte erhalten. Um diese riesigen Verfahrensressourcen der Gasphasen- und Slurry-Prozesse ausnutzen zu können, müssen Single-Site-Katalysatoren nicht nur die gleichen Partikelwachstumsbedingungen wie die herkömmlichen heterogenen Katalysatoren erfüllen, sondern sie müssen ihre ursprünglichen Single-Site-Eigenschaften wie hohe Aktivität, enge Molekulargewichtverteilung, Stereoselektivität und einheitlichen Comonomereinbau aufrechterhalten. Eine Vielzahl an Größen hat dabei Einfluss auf die Aktivität und die Eigenschaften des entstehenden Polymers (*Abbildung 19*).^[46]

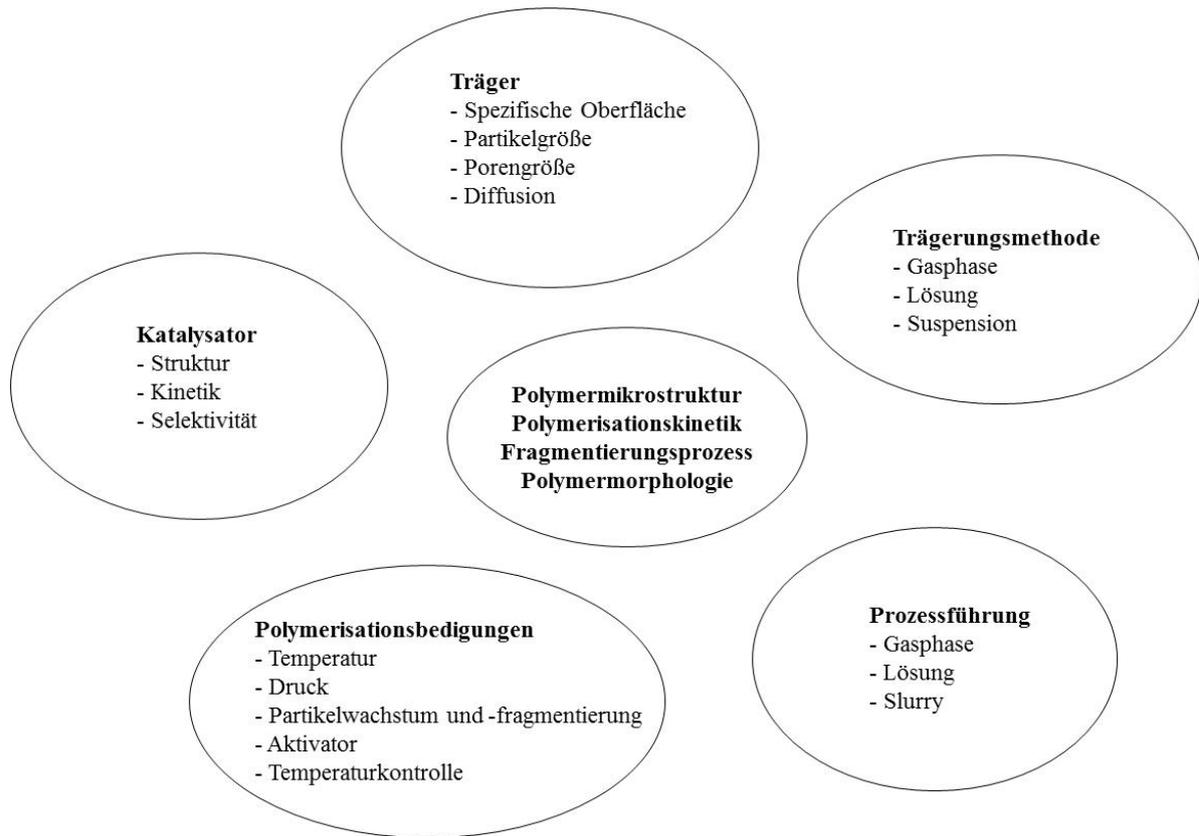


Abbildung 19: Einflussgrößen auf die Polymerisationskinetik, Polymerstruktur, Polymermorphologie und Partikelfragmentation.^[46]

Die Erfüllung aller dieser Kriterien ist eine schwierige Aufgabe.^[47] Dennoch gibt es bereits kommerzielle Anlagen, in denen dies erfolgreich gelang: MPACT (Chevron Phillips), BORECENE (Borealis), EXXPOL (ExxonMobil).

2.2.1 Polyethylensynthese in der Industrie

Um die Wichtigkeit der Heterogenisierung von Single-Site-Katalysatoren besser einschätzen zu können, ist es notwendig, die verschiedenen in der Industrie angewandten Verfahren zu kennen. Es werden dabei in erster Linie vier verschiedene Prozesse verwendet: Lösungspolymerisation, Hochdruckpolymerisation, Slurry-Polymerisation (Suspensionspolymerisation) und Gasphasenpolymerisation.^[48] Die älteste dieser Methoden ist die Hochdruckpolymerisation von niederdichtem Polyethylen (LDPE), deren Anfänge schon mehr als 75 Jahre zurückliegen. Die Polymerisation wird dabei in einem Autoklav oder Rohrreaktor bei Drücken von 1000 bis 3000 bar und Temperaturen von 150 bis 300 °C

durchgeführt. Als Initiatoren dienen dabei Peroxide, seltener auch Sauerstoff. Abhängig von der Wahl des Reaktors besitzt das entstehende LDPE kürzere oder längere Kettenverzweigungen. Es werden dabei keine weiteren Zusätze benötigt um Polymerfilme von außergewöhnlicher Klarheit zu erzeugen. Darüber hinaus sind die auf diese Weise hergestellten Polymerfilme frei von Katalysatorrückständen und flüchtigen organischen Stoffen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass eine Vielzahl an polaren funktionellen Monomeren, wie beispielsweise Vinylacetat, copolymerisiert werden können.^[47]

Die Lösungspolymerisation, obwohl schon weitgehend durch Slurry- oder Gasphasenprozesse ersetzt, wird noch in einigen Fällen angewendet. So ist es nur in einem Lösungsverfahren möglich, Ethylen-co-1-octen Polymerharze industriell herzustellen. Der Prozess wird in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (continuous stirred tank reactor, CSTR) mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (meist Hexan) durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 130 und 250 °C, dadurch bleibt das entstehende Polymer in Lösung und fällt nicht aus. Nach einer Verweilzeit von 1-30 Minuten wird die Polymerlösung aus dem Reaktor ausgeschleust. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und für den Wiedergebrauch aufbereitet. Neben der teuren Lösungsmittelaufbereitung ist ein weiterer großer Nachteil dieses Verfahrens, dass die Viskosität der Reaktionslösung mit steigendem Molekulargewicht sehr stark zunimmt. Deshalb kann mit der Lösungspolymerisation kein hochmolekulares Polymer hergestellt werden.^[49] Allerdings stellt die Lösungsmittelpolymerisation bei Polymeren mit niedrigem Schmelzpunkt und hoher Löslichkeit ein sehr flexibles Verfahren dar, mit dem Polyethylene im Dichtebereich von 0,86 - 0,96 g/cm³ hergestellt werden können, insbesondere LLDPE und ultra-low-density polyethylene (ULDPE).^[47]

Im Slurry-Verfahren kommen ebenfalls kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren und auch Loop-Reaktoren zum Einsatz. Dabei wird ein heterogener Katalysator verwendet und bei Temperaturen von 70-90 °C und Drücken von 2-24 bar in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (Hexan) gearbeitet.^[50] Das entstehende Polyethylen ist bei diesen Bedingungen unlöslich und fällt während der Polymerisation aus. Nach dem Ausschleusen aus dem Reaktor wird es in einer Zentrifuge vom Lösungsmittel befreit und weiter verarbeitet. Dabei können Polyethylene von hoher (HDPE), mittlerer (MDPE) und auch niedriger Dichte (LDPE) hergestellt werden.^[49; 51]

Bei der Gasphasenpolymerisation wird typischerweise ein Wirbelschichtreaktor verwendet (Abbildung 20).

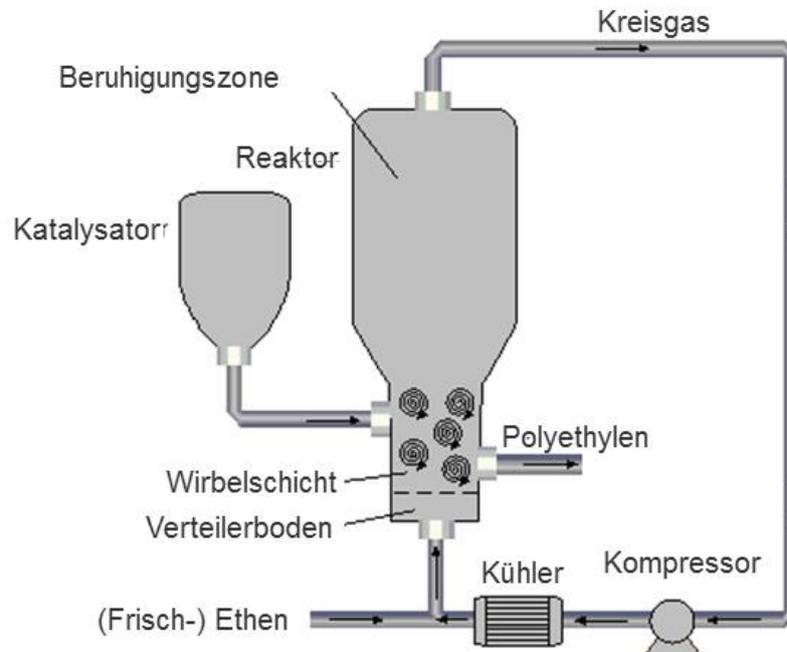


Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Wirbelschichtreaktors.

Der Katalysator wird dabei, optional nach einer Präpolymerisation, direkt seitlich in den Reaktor eingebracht. Das durch den Verteilerboden strömende Ethen wirbelt dabei die Katalysatorteilchen auf und hält sie in der Schwebelage. Dabei muss die Geschwindigkeit des Ethenflusses sehr genau geregelt sein. Ist sie zu niedrig, bleiben die Katalysatorteilchen auf dem Verteilerboden liegen und werden nicht im Reaktor verwirbelt. Ist die Geschwindigkeit jedoch zu hoch eingestellt, werden die Katalysatorteilchen aus dem Reaktionsraum ausgetragen. Des Weiteren können noch andere Comonomere, Wasserstoff als Molmassenregler, Stickstoff und leichtsiedende Kohlenwasserstoffe zur besseren Temperaturregelung in den Reaktor eingespeist werden. Im Gasphasenprozess ist die Kapazität pro Volumen niedriger als beim Slurryprozess, da bei diesem deutlich effektiver gekühlt werden kann.^[50] Dies hat längere Verweilzeiten zur Folge, so dass die Partikel üblicherweise erst nach ein bis zwei Stunden aus dem Reaktor ausgeschleust werden um anschließend weiterverarbeitet werden zu können. Für die Herstellung von Polyethylen wird typischerweise bei Drücken von 20-30 bar und bei Temperaturen von 70 bis 130 °C gearbeitet.^[47]

2.2.2 Kieselgele als Trägermaterial

Kieselgele sind die mit Abstand am häufigsten benutzten Träger für die Heterogenisierung von Single-Site α -Olefin Polymerisationskatalysatoren. Siliciumdioxid kommt in mehreren Phasen wie zum Beispiel wasserfreien kristallinen Phasen (Quartz, Tridymit, Cristobalit) vor. Um aber geträgerte Katalysatoren herzustellen, wird Kieselgel, eine amorphe Siliciumdioxidmodifikation, verwendet. Diese wird üblicherweise in einem Sol-Gel- oder Kondensationsprozess aus $\text{Si}(\text{OH})_4$ synthetisiert. Dieses wird dabei *in-situ* durch Hydrolyse einer Tetraalkoxysilanspezies, wie z.B. TEOS (Tetraethoxysilan) in gesättigter wässriger Lösung erzeugt. Für die kommerzielle Produktion von Kieselgel, welches als Polymerisationsträger eingesetzt werden soll, wird eine Kombination aus einer basischen Alkalimetallsilikatlösung und einer Säure (z.B. Salzsäure, Schwefelsäure) verwendet um ein entweder saures oder basisches Hydrosol als kolloidale Lösung zu erhalten. Im Hydrosol liegen Partikel dispergiert im unteren Nanometerbereich vor und es treten nur geringe interpartikuläre Wechselwirkungen auf.^[52] Durch Kondensation der Silanolgruppen an den Oberflächen zu dreidimensionalen Netzwerken wird das Hydrosol in ein Hydrogel umgewandelt, das eine hohe Viskosität und Elastizität aufweist. Das Hydrogel wird anschließend gewaschen und getrocknet. Dabei wird ein unregelmäßiges Granulat erhalten, welches noch zerkleinert werden muss. Durch Sprühtrocknung in Wasser oder in einem aliphatischen Alkohol werden schließlich sphärische Kieselgelpartikel erzeugt. Solche können auch aus dem Hydrogel durch Emulgierung in einem unpolaren Lösungsmittel entstehen.^[52] Je nach Reaktionsbedingungen haben die dabei entstehenden Partikel unterschiedliche Größe und Morphologie. Es können sich dabei millimetergroße Agglomerate von submikrometergroßen Partikeln bilden, die porös sind und große Oberflächen aufweisen.^[47] Die Oberfläche des so hergestellten amorphen Kieselgels besteht aus isolierten (I), geminalen (II), vicinalen (III) und verbrückten (IV) Silanolgruppen (*Abbildung 21*). Es finden sich bis zu 8 OH-Gruppen pro nm^2 .^[46]

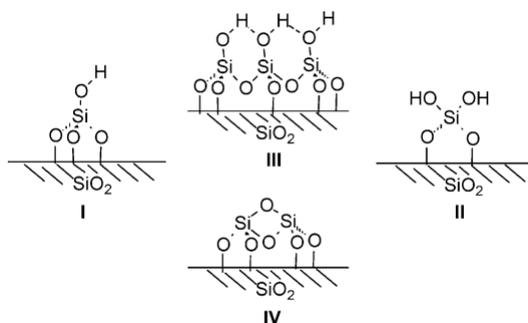


Abbildung 21: Die verschiedenen Hydroxylgruppen auf der Silicaoberfläche.^[47]

Aufgrund der vielen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist diese hydrophil und in der Lage, sehr gut Wasser zu adsorbieren. Physikalisch gebundenes Wasser kann ab einer Temperatur von 100 °C desorbiert werden. Für Wasser, das über Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche gehalten wird, sind bis zu 180 °C nötig, um es zu entfernen. Bei einer Behandlung bei dieser Temperatur verringert sich auch die Anzahl der Silanolgruppen auf 5 pro nm². Dabei beginnen immer mehr Silanolgruppen zu kondensieren, und ab ca. 600 °C werden fast ausschließlich verbrückte Siloxangruppen gefunden und nur noch eine freie Silanolgruppe pro nm². Ab 800 °C findet sich schließlich keine Silanolgruppe mehr, die Partikel beginnen zu sintern und die Oberfläche und das Porenvolumen verringern sich. Kieselgele die typischerweise als Träger in der Polyolefinsynthese verwendet werden, zeichnen sich durch Oberflächen im Bereich von 250 bis 800 m²/g und einem Porenvolumen von 1,0 bis 3,0 mL/g aus.^[21] Die Oberfläche und das Porenvolumen können unabhängig voneinander im Sol-Gel-Prozess eingestellt werden. Für ein optimales Polymerisationsverhalten der geträgerten Katalysatoren muss ein Kompromiss zwischen den verschiedenen Parametern des Kieselgels gefunden werden. Diese für einen bestimmten Prozess benötigten Werte hängen dabei von verschiedenen Faktoren, wie z.B. dem verwendeten Cokatalysator und den gewünschten Eigenschaften des resultierenden Polymers ab.

2.2.3 Pyrogene Kieselsäure

Neben den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Möglichkeiten zur Herstellung von Kieselgel, gibt es noch die pyrogene Kieselsäure, welche in einem Flammenprozess synthetisiert wird. Die Firma Wacker Chemie AG ist weltweit einer der führenden Hersteller von pyrogener

Kieselsäure. Entwickelt wurde der Flammenprozess bereits 1941 von Degussa.^[53] Gesucht wurde damals ein Öl-Ersatzfüllstoff für die Industrieruße, die den Kautschukmischungen der Reifen beigemischt werden, die bis dato nur aus Öl produziert werden konnten. Die pyrogene Kieselsäure sollte als weißer Füllstoff dienen, um wegen der Verknappung der Rohstoffe wie Erdöl, ein Ersatzmittel in der Hinterhand zu haben.

Bei der Wacker Chemie AG wird seit 1968 pyrogene Kieselsäure für den Weltmarkt hergestellt. An drei Standorten - Burghausen, Nünchritz und seit 2008 in Zhangjiagang (China) - wird pyrogene Kieselsäure unter dem Markennamen HDK[®] (hochdisperse Kieselsäure) produziert. Die Synthese erfolgt dabei unter Einleitung von Tetrachlorsilan in eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Bei mehr als 1000 °C bilden sich durch Hydrolyse pyrogene Kieselsäure und Chlorwasserstoff. In der Flamme entstehen erst SiO₂-Moleküle, aus denen sich Protopartikel bilden. Diese lagern sich zu ca. 5 bis 30 nm großen, hochviskosen Primärpartikeln zusammen. Die Oberfläche dieser Teilchen ist glatt und nicht mikroporös (Abbildung 22).

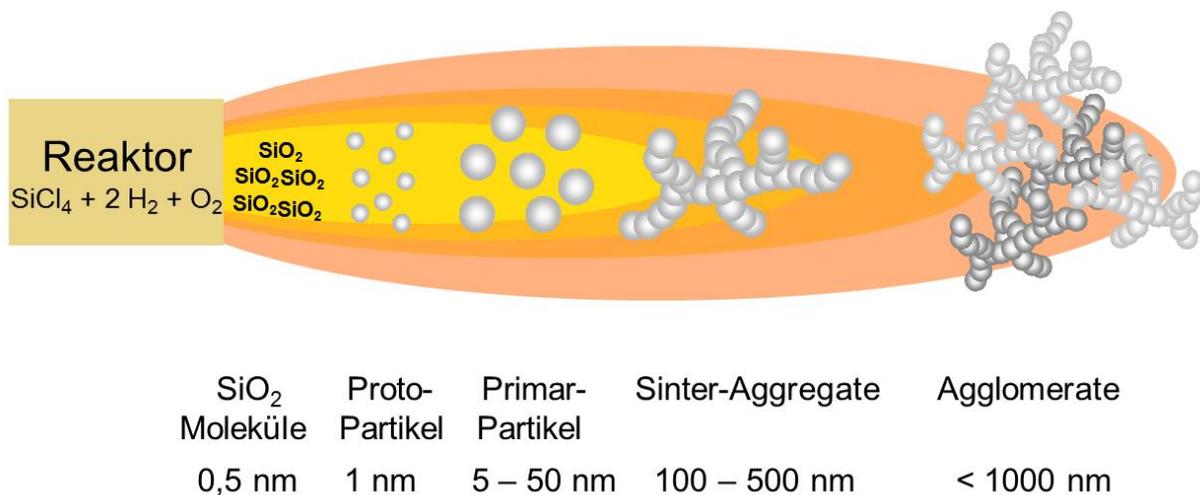


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Flammenhydrolyse.^[54]

Die Primärteilchen verschmelzen in der Flamme fest zu 100 bis 1000 nm großen Aggregaten. Aus diesen bilden sich beim Abkühlen flockige Agglomerate. Diese Tertiärstrukturen sind 1-25 µm groß und mesoporös.^[55] Durch die kleinen Partikeldurchmesser der versinterten Primärpartikel und der großen zugänglichen Oberfläche der Aggregate und Agglomerate zeichnet sich die HDK[®] durch eine hohe spezifische BET-Oberfläche von 50-400 m²/g aus.^[54] Die Silanolgruppendichte beträgt knapp 2 Gruppen pro nm², dabei liegt die überwiegende Mehrheit als vicinale Silanolgruppen vor (Abbildung 23).

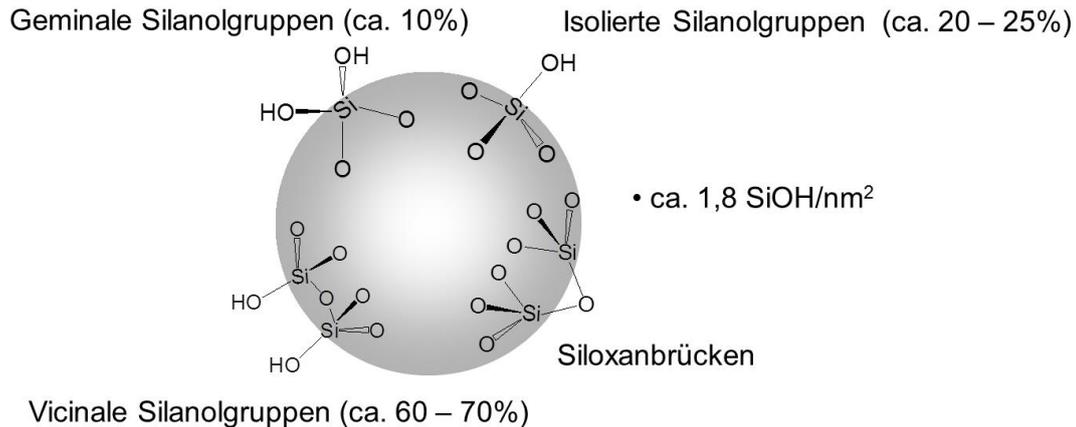


Abbildung 23: Prozentuale Verteilung der Silanolgruppen auf HDK[®].

HDK[®] findet in vielen Bereichen Einsatz. Es besitzt hervorragende Wärmeisoleigenschaften und kann bis zu einer Temperatur von 1000 °C eingesetzt werden, unter anderem als hoch effizientes Wärmedämmsystem (in Kombination mit infrarotabsorbierenden Materialien) für die Verwendung in Haushaltsgeräten sowie im Automobil- und Hausbau.^[56] Außerdem wird die hochdisperse Kieselsäure auch als Verdickungsmittel, Antiklebmittel, zur Optimierung der Rieselfähigkeit und Steigerung von Brillanz und Leuchtkraft in Lacken, Druckfarben, Kosmetika, Kunststoffen und in vielen anderen Bereichen eingesetzt.^[55] Zur Verwendung als Trägermaterial in der Gasphasenpolymerisation muss die hochdisperse Kieselsäure, ebenso wie die Kieselgele aus dem Sol-Gel-Prozess, in einem Sprühtrocknungsprozess aus wässriger Suspension zu sphärischen Kieselgelepartikeln weiterverarbeitet werden. Nur so ist es möglich, dass der unabdingbare Fragmentierungsprozess während der Polymerisation einheitlich stattfinden kann.

2.2.4 Verschiedene Trägerungsverfahren

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Varianten zum Aufbringen von Single-Site-Katalysatoren auf der Oberfläche eines Trägers. Der Katalysator kann einerseits über funktionelle Gruppe im Ligandensystem kovalent an die Trägeroberfläche gebunden werden, eine andere Möglichkeit ist es, den Katalysator an der Oberfläche zu physisch- oder chemisorbieren.

Bei den schon länger bekannten Metallocen/MAO-Systemen gibt es drei verschiedene Verfahren zum Aufbringen auf Kieselgelen, die in der Literatur beschrieben sind.^[46-47; 57] Bei der indirekten Heterogenisierung werden zunächst die Silanolgruppen des Kieselgels mit MAO geschützt, erst dann erfolgt die Aufbringung des Katalysators. Bei der direkten Heterogenisierung hingegen reagiert das Metallocen unmittelbar mit der Trägeroberfläche. In einigen Fällen erfolgt dabei die Aufbringung des Metallzentrums auch erst nach der Reaktion des Liganden mit der Oberfläche. Bei diesen beiden Methoden liegt das Kieselgel jeweils als Suspension vor und der Katalysator und das MAO sind im Lösungsmittel gelöst. Als vorteilhafte Methode hat sich in jüngerer Zeit die Eintopfimmobilisierung etabliert. Hier wird zuerst eine Lösung des Metallocens mit MAO behandelt und der Katalysator so voraktiviert. Anschließend erfolgt die Zugabe des Kieselgels. Dieser Prozess hat mehrere Vorteile, es wird die Menge an Lösungsmittel und Nebenprodukten verringert und durch den Kontakt mit MAO ist es möglich, auch schwach lösliche Katalysatorvorstufen zu lösen und zu reinigen.^[58] Außerdem kann der Katalysator in Lösung besser aktiviert werden als in der heterogenen Phase, da es hier keine Probleme mit Diffusion und möglichen Nebenreaktionen gibt.^[47] Diese grundsätzlichen Varianten der Trägerungsprozesse von Katalysatoren wurden auch für die Heterogenisierung von α -Diimin-Ni(II)-Komplexen untersucht. Als Trägermaterial kommt dabei, neben wenigen anderen,^[59] hauptsächlich Kieselgel zur Verwendung. Die von *Brookhart* entwickelten neutralen Dibromo-Komplexe zeigen dabei sowohl bei der Heterogenisierung Kieselgel, welches mit Methylaluminoxan vorbehandelt wurde, als auch bei vorangehender Aktivierung der Komplexe mit MAO nur ungenügende Resultate in der Polymerisation.^[60] Ein Problem ist dabei das sogenannte *Leaching* oder Ausbluten, bei dem sich der heterogenisierte Komplex wieder von der Trägeroberfläche ablöst und in Lösung polymerisiert. Dadurch kommt es zu vermehrter Ablagerung des entstehenden Polymers an der Reaktorwand und dem Rührwerk, dem sogenannten *reactor fouling*. Die Variante der nachträglichen Komplexbildung, bei der erst der Ligand auf der Oberfläche fixiert wird und anschließend das Metallzentrum komplexiert wird, liefert ebenso unbrauchbare Ergebnisse.^[61] Grund hierfür ist die oft unvollständige Komplexbildung des Metalls, wodurch mehrere unterschiedliche aktive Zentren auf der Oberfläche erhalten werden. Dies führt zu einem uneinheitlichen Polymerisationsergebnis. Durch eine kovalente Fixierung des Katalysators ist es möglich, das Leaching zu verhindern und somit einheitliche Polymerisationsergebnisse zu erhalten. Um die neutralen Dibromo-Komplexe kovalent auf der Oberfläche anzubringen, synthetisierten *Brookhart et al.* α -Diimin-Liganden mit seitlichen OH-Gruppen an den

Anilinringen. Dieser Komplex wurde auf mit Trimethylaluminium vorbehandeltes Kieselgel aufgebracht, wobei das Trimethylaluminium die auf der Kieselgeloberfläche sitzenden OH-Gruppen schützt (Abbildung 24). Die OH-Seitengruppe des α -Diimin-Komplexes kann nun mit dem auf der Oberfläche angebrachten Trimethylaluminium reagieren. Dabei spaltet sich Methan ab und es wurde der kovalent gebundene Katalysator auf der Silicaoberfläche erhalten. In einer Slurripolymerisation zeigt der so erzeugte geträgerte Katalysator hohe Aktivitäten ohne sich dabei von der Oberfläche abzulösen.^[62]

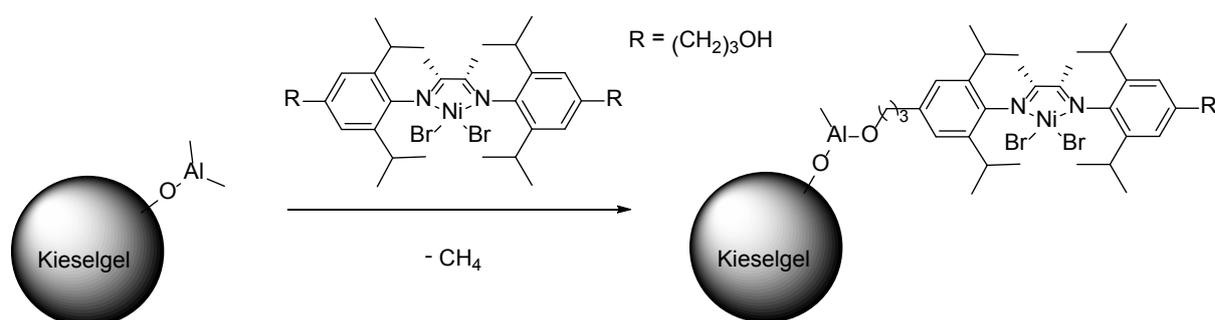


Abbildung 24: Kovalente Fixierung des Komplexes auf mit TMA vorbehandeltem Kieselgel nach Brookhart.^[62a]

Weniger Arbeiten wurden bisher auf dem Gebiet der Heterogenisierung der von Rieger *et al.* entwickelten kationischen α -Diimine durchgeführt. Deren Trägerung wurde anfangs nur in Patenten berichtet.^[60a; 63] 2010 berichteten erneut Rieger *et al.* von der Trägerung der kationischen Spezies auf Kieselgel. Dabei wurden die Katalysatoren direkt auf das Kieselgel aufgebracht. Die so erhaltenen geträgerten Katalysatoren zeigen in der Gasphasen-Polymerisation von Ethylen gute Aktivitäten und je nach Wahl der verwendeten Ligandenstruktur der Ni(II)-Komplexe werden unterschiedliche Polymermikrostrukturen mit unterschiedlichen Molmassen und variabler Anzahl an Kurzkettenverzweigungen erhalten.^[17e]

2.2.5 Das Partikelwachstum

Um moderne Single-Site-Katalysatoren industriell in der Polyolefinsynthese einsetzen zu können, ist es unabdingbar, diese zu heterogenisieren. Ohne die Aufbringung auf dem Trägermaterial können viele neuartige Polyalkene in industriellem Maßstab überhaupt nicht hergestellt werden.^[64] Denn mit ungeträgerten Katalysatoren können in der Lösungspolymerisation nur fein verteilte Polymerpulver synthetisiert werden. Im Gegensatz

dazu kann mit heterogenisierten Katalysatoren die Morphologie des entstehenden Polymerpartikels reguliert werden. Die erhaltenen Polymerpartikel stellen vergrößerte Replikat der ursprünglichen Trägerpartikel dar (*Abbildung 25*).^[64-65]

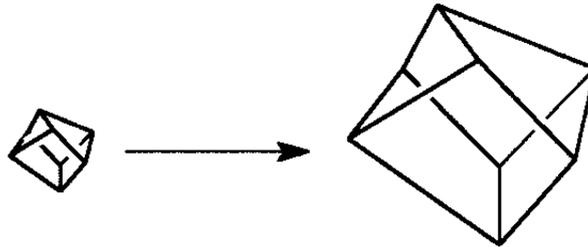
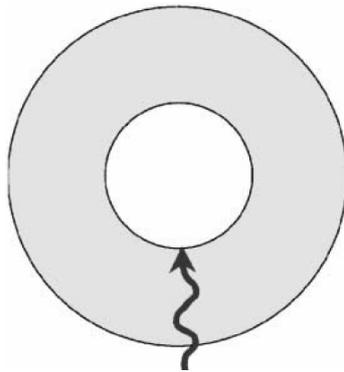


Abbildung 25: Die Replikation der Partikelmorphologie.^[64]

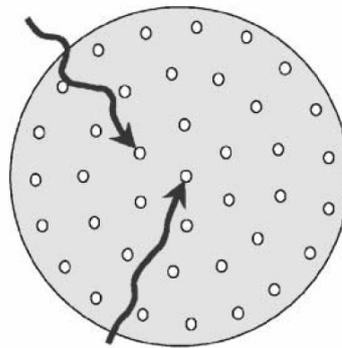
Wichtige Aspekte des Partikelwachstums sind Stoff- und Wärmetransfer. Unzureichender Monomertransport kann die Produktivität des Katalysators begrenzen, während zu schwache Wärmeabfuhr vom wachsenden Partikel in frühen Polymerisationsstadien zu sogenannten *hot-spots* führen kann. Dadurch kann es zur Zersetzung des Katalysators kommen. Ohne vorhergehende Präpolymerisationsschritte kann durch die exotherme Polymerisation eine Temperatursteigerung von bis zu 20 °C für einzelne Katalysatorpartikel am Beginn der Polymerisation auftreten.^[66] Es wurden eine Vielzahl an Modellen und Theorien über die Fragmentation von heterogenen geträgerten Katalysatoren aufgestellt, wobei sich drei verschiedene Modelle besonders etabliert haben (*Abbildung 26*).

Solid-Core-Modell



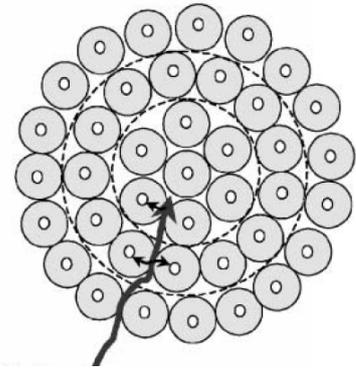
Monomer Diffusion

Polymer-Flow-Modell



Monomer Diffusion

Multigrain-Modell



- Aktive Zentren/Katalysatorfragmente
- Polymermatrix

Abbildung 26: Schematische Darstellung der verschiedenen Partikelwachstumsmodelle.^[67]

Das Solid-Core-Modell stellt dabei das einfachste dar, es beinhaltet nicht das Aufbrechen des Partikels. Das Polymer wächst dabei auf einem festen Katalysator, bei dem alle aktiven Zentren auf der Oberfläche sitzen. Mit diesem Modell kann allerdings nicht erklärt werden, wie es bei nur einer aktiven Spezies zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung kommt. Das liegt daran, dass die Polymerisation nur auf der äußeren Oberfläche stattfindet, und hier immer gleiche Reaktionsbedingungen herrschen, da es keine Stoff- oder Wärmetransportlimitierungen geben kann. Noch dazu steht das Modell im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen, da die Katalysatorpartikel porös sind und eindeutig fragmentieren.^[67]

Beim Polymer-Flow-Modell, das Anfang der 1970er von *Schmeal* und *Street, Singh* und *Merrill* entwickelt wurde, wird angenommen, dass das wachsende Polymer und die Trägerfragmente eine kontinuierliche pseudo-homogene Phase bilden.^[68] Der Monomer- und Wärmetransport erfolgt durch die pseudo-homogene Matrix. Bei einer diffusionslimitierten Polymerisation kann es durch die radialen Konzentrationsunterschiede des Monomers und des Kettenübertragungsreagenz zu deutlich breiteren Molekulargewichtsverteilungen kommen. Dieses Modell war eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu früheren Modellen, obwohl es selbst die Fragmentierung der Partikel und den uneinheitlichen Aufbau der entstehenden Polymerpartikel außer Acht lässt. Es gibt eine Vielzahl an experimentellen Beweisen, die

zeigen, dass das Polymer-Flow-Modell nicht die tatsächliche Morphologie der meisten mit geträgerten Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren hergestellten Polymerpartikel widerspiegelt. Dennoch wird es aufgrund seiner Einfachheit für verschiedene Modellrechnungen verwendet. Das Polymer-Flow-Modell stellt eine einfache pseudo-homogene Annäherung an das Multigrain-Modell dar.^[67; 69]

Das Multigrain-Modell nach *Yermakov*, *Crabtree* und *Ray* erlaubt eine detailliertere Beschreibung der während der Polymerisation von Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren auftretenden Phänomene.^[70] Im Vergleich zum Polymer-Flow-Modell beinhaltet es explizit die Inhomogenität des entstehenden Polymerpartikels. Bei diesem Modell kommt es zu einer schnellen und vollständigen Fragmentation des Partikels zu Beginn der Polymerisation. Das Polymerpartikel besteht dabei aus einem Agglomerat von Mikropartikeln, die durch das Polymer zusammengehalten werden. Jedes Mikropartikel besteht aus einem Bruchstück des ursprünglichen Katalysatorpartikels mit allen aktiven Zentren auf seiner Oberfläche und ist umgeben von toten und lebenden Polymerketten.^[67] Das Monomer diffundiert durch die Poren der Makropartikel und adsorbiert auf der Polymerschicht, welche die Katalysatorfragmente in den Mikropartikeln umgibt. Anschließend diffundiert es durch die Polymerschicht zu den aktiven Zentren und kann dort weiter polymerisieren. Durch das neu entstehende Polymer wird das zuvor gebildete nach außen gedrängt. Dadurch wächst schließlich das gesamte Makropartikel. Die Bildung der Mikro- und Makropartikel konnte durch Elektronen-Mikroskopie an Ziegler-Natta-Katalysatoren nachgewiesen werden.^[71] Bei der Verwendung von Kieselgel als Trägermaterial kommt es nicht zu einer spontanen Fragmentation zu Beginn der Polymerisation, sondern die Fragmentation erfolgt schrittweise. Das verzweigte Porennetzwerk des Kieselgels verhindert eine schlagartige Fragmentierung, es werden erst die größeren Poren gefüllt, die dann ein Aufbrechen auslösen, woraufhin auch die kleineren Poren mit Polymer gefüllt werden, was wiederum eine Fragmentation zur Folge hat. Das bei Ziegler-Natta-Katalysatoren als Trägermaterial verwendete Magnesiumchlorid hingegen ist aus Agglomeraten von Subpartikeln aufgebaut, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Dies hat zu Folge, dass diese Katalysatoren im Gegensatz zu Kieselgelen sehr schnell und effektiv fragmentieren können (*Abbildung 27*).^[72]

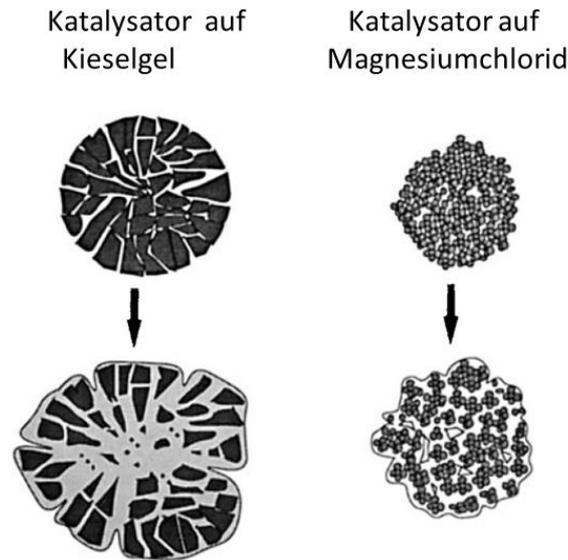


Abbildung 27: Fragmentation von Kieselgel und Magnesiumchlorid.^[72]

Unter Berücksichtigung der schrittweisen Fragmentation der Kieselgele wurde von *Fink et al.* mit dem Particle-Growth-Modell eine Verbesserung des Multigrain-Modells im Hinblick auf die Polymerisation mit Metallocenen auf Kieselgel vorgestellt.^[73] Dabei wird der Träger in Schichten aufgeteilt. Am Beginn der Polymerisation erreicht das Polymer in der sogenannten Induktionsperiode nur die äußeren Schichten des Trägers und es bildet sich eine dünne Polymerhülle um das gesamte Partikel (Abbildung 28). In dieser Periode ist noch kein Partikelwachstum festzustellen.

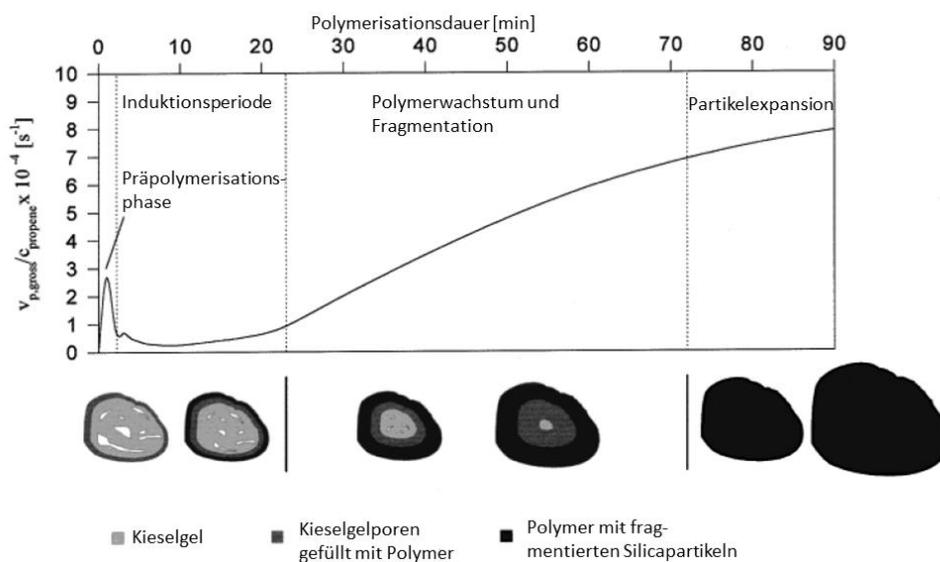


Abbildung 28: Schematisches Particle-Growth-Modell für die Propen-Polymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysator geträgert auf Kieselgel.^[46]

Anschließend diffundiert das Monomer durch die Polymerhülle und die Poren füllen sich mit Polymer. Dadurch wird wiederum die Diffusion erschwert und die Polymerisationsaktivität sinkt ab. Während der gesamten Induktionsphase ist der hydraulische Druck des wachsenden Polymers noch zu gering um die Fragmentation einzuleiten. Am Ende der Induktionsphase werden durch die beginnende Fragmentation kontinuierlich neue aktive Zentren freigesetzt. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Aktivität und die Hauptphase der Polymerisation wird initiiert. Sobald die Fragmentation weit genug fortgeschritten ist und alle aktiven Zentren vom Monomer erreicht werden können, erreichen die Aktivität und das Partikelwachstum ein Maximum. Ab diesem Zeitpunkt kann es wieder mit dem Multigrain-Modell beschrieben werden.^[46; 73c]

3 Zielsetzung

Ein Großteil der heute hergestellten Polymere wird in Gasphasenreaktoren mit geträgerten Katalysatoren synthetisiert. Sehr häufig kommt dabei Kieselgel als Trägermaterial für die Katalysatoren zum Einsatz. Bei der Verwendung von modernen Single-Site-Katalysatoren kommt es dabei oft zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen der Kieselgeloberfläche und den geträgerten Komplexen, wodurch die Polymerisationseigenschaften negativ beeinflusst werden. Ein Ansatz dieses Problem zu vermeiden ist der Einsatz von hochdisperser Kieselsäure HDK[®] als Trägermaterial. Sie zeichnet sich aufgrund ihres Herstellungsprozesses durch eine sehr gleichmäßige Oberfläche aus und sollte dadurch die Ligandensphäre der Komplexe weniger beeinflussen. In dieser Arbeit wird der Einsatz von HDK[®], hochdisperser Kieselsäure der Wacker Chemie AG, als Trägermaterial und deren Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften untersucht. Es werden verschiedene Polymerisationskatalysatoren, wie Ni(II)- α -Diimin-Komplexe und Metallocene auf die pyrogene Kieselsäure aufgebracht (*Abbildung 29*).

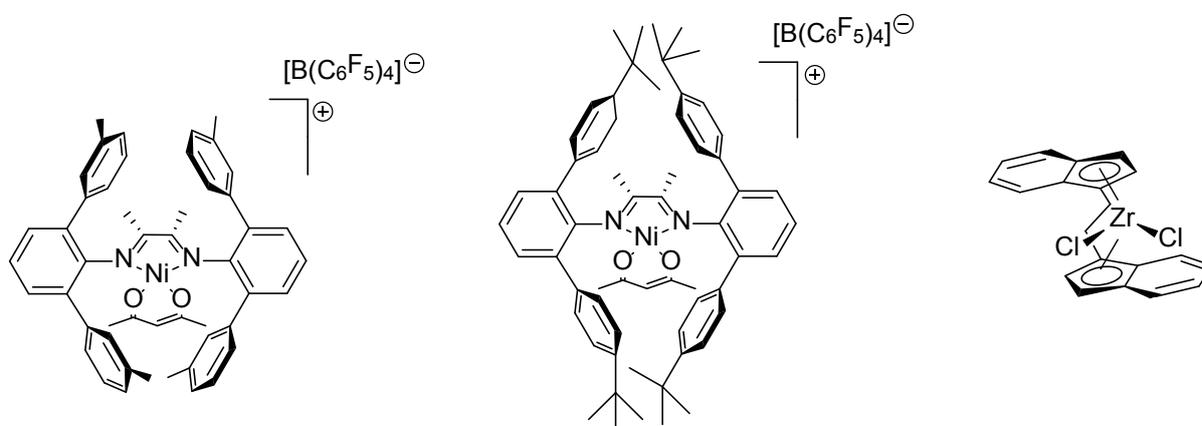


Abbildung 29: Auf HDK[®] geträgerte Katalysatorkomplexe.

Durch Verwendung der α -Diimin-Nickel-Komplexe ist es möglich, Polymere mit variablem Verzweigungsgrad in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu synthetisieren. Metallocene können aus Ethylen nur lineares PE erzeugen, jedoch können mit ihnen die Eigenschaften von PP nahezu grenzenlos variiert werden.

Neben der Verwendung von verschiedenen Katalysatoren, wird auch der Einfluss des Trägers auf das Polymerisationsverhalten und die entstehenden Polymere untersucht. Dazu werden

Zielsetzung

mehrere pyrogene Kieselgele mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina getestet. Auf diesen wird der Katalysator direkt geträgert und der so entstandene Trägerkomplex in der Gasphasenpolymerisation eingesetzt. Dabei wird auch der Einfluss von Druck und Temperatur sowie der Einsatz von unterschiedlichen Aktivierungsreagenzien hinsichtlich der Katalysatoraktivität und den Eigenschaften der entstehenden Polymere untersucht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Immobilisierung von zwei verschiedenen Katalysatoren gleichzeitig auf einem Träger. Mit dieser sogenannten Chain-Shuttling-Polymerisation ist es möglich, neuartige Blockcopolymere zu synthetisieren (*Abbildung 30*). So kann bei der Polymerisation von Ethen und Propen z.B. durch die Verwendung eines C_2 -symmetrischen Metallocens ein Block isotaktisches PP synthetisiert werden und der andere Block kann bei Verwendung eines Ni(II)- α -Diimins aus verzweigtem PE bestehen. Die Blöcke werden dann jeweils durch das Kettenübertragungsreagenz (CSA, chain shuttling agent) von einem aktiven Zentrum auf das andere übertragen, wodurch bei mehrmaligem Austausch schließlich das Blockcopolymer entsteht.

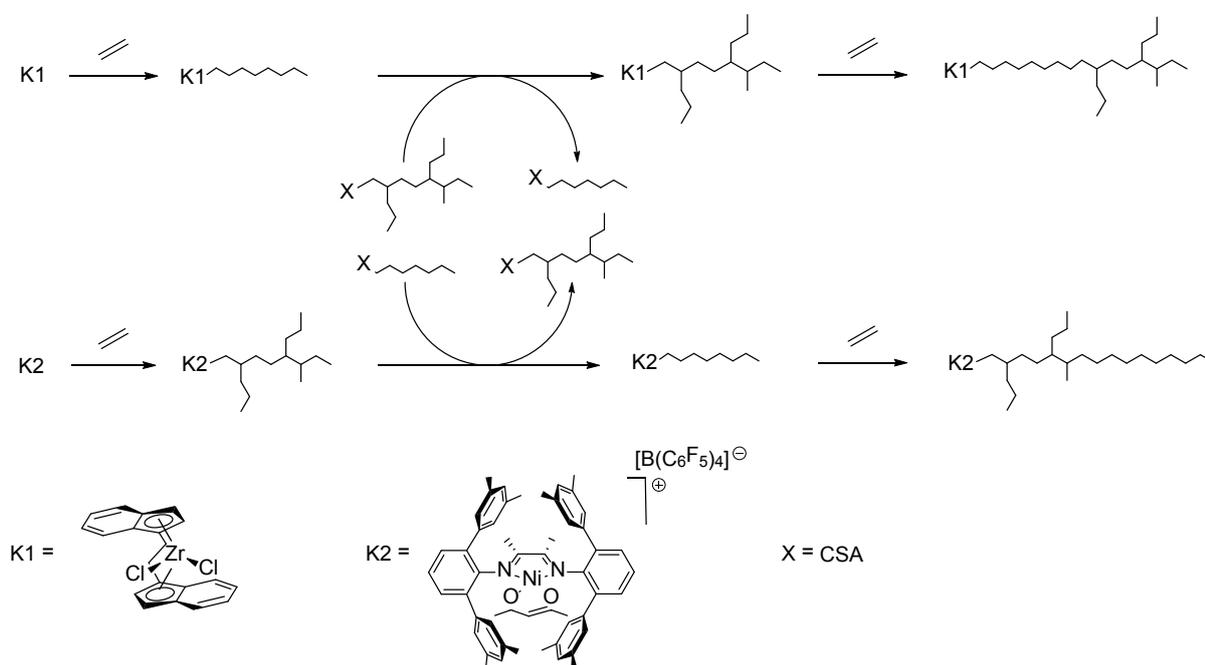


Abbildung 30: Schematischer Ablauf der Chain-Shuttling-Polymerisation (ohne Aktivierungssequenz der Katalysatoren) zur Synthese neuartiger Blockcopolymere.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese der α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren

4.1.1 Synthese der Liganden

Die Synthese der in 2,6-Position substituierten α -Diimin-Ligandenstrukturen wurde nach einer von *Rieger et al.* entwickelten Synthesevorschrift durchgeführt (*Abbildung 31*).^[16-17; 17d; 17e; 74]

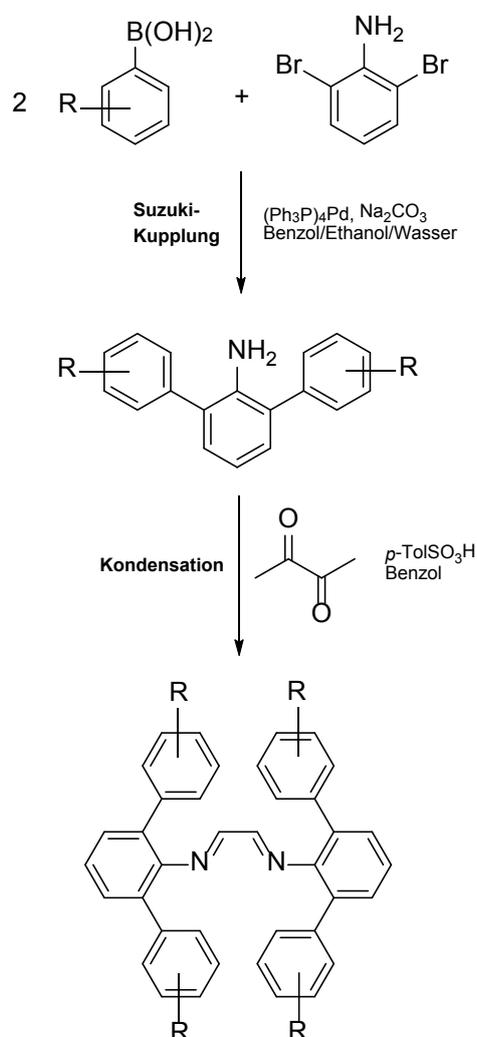


Abbildung 31: Schema der Synthese der α -Diimin-Ligandensysteme.

Im ersten Schritt wird dabei aus der Grignard- oder Lithiumverbindung die entsprechende Boronsäure gebildet. Aus dieser folgt dann in einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit 2,6-Dibromanilin die Bildung des Terphenylamins. Die polyaromatischen Diimin-Liganden werden schließlich säurekatalysiert durch Kondensation der Terphenylamine mit 2,3-Butandion erhalten.

4.1.2 Synthese der Boronsäuren

Als luft- und temperaturstabile Verbindungen eignen Boronsäuren sich sehr gut als Startreagenz bei Kreuzkupplungsreaktionen. Sie werden in der Suzuki-Kreuzkupplung mit Alkylhalogeniden oder –triflaten zu den C-C-Kupplungsprodukten umgesetzt. Die Synthese der Boronsäuren erfolgt durch Reaktion von Grignard- oder Lithiumreagenzien mit Trialkylboraten. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man die entsprechenden Boronsäuren (*Abbildung 32*).^[75]

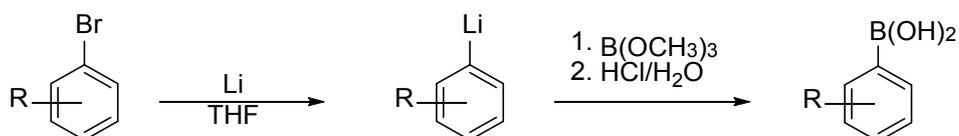


Abbildung 32: Schema der Synthese von Boronsäuren.

Die Bildung des Grignard-Reagenz erfolgte nach Standardvorschrift aus den verschiedenen Brombenzolen. Diese werden anschließend auf eine auf -78 °C abgekühlte Lösung von Trimethylborat in Diethylether über einen Tropftrichter zugegeben. Dabei bildet sich der entsprechende Boronsäureester, aus welchem nach salzsaurer Aufarbeitung das Produkt in Ausbeuten zwischen 57 und 86% entsteht (*Abbildung 33*).

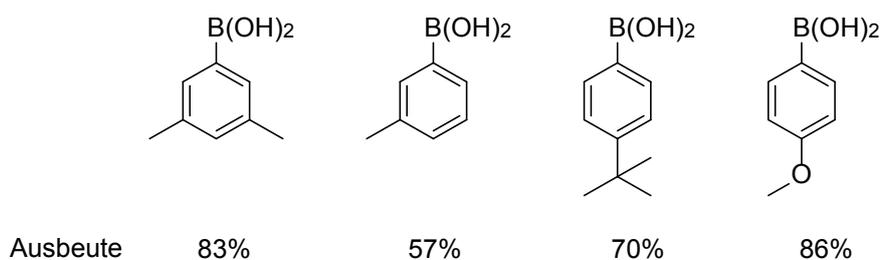


Abbildung 33: Synthetisierte Phenylboronsäurederivate.

In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der Substitution des Aromaten, erhält man nicht die reine monomere Boronsäure. Durch Kondensation entsteht aus dieser zum Teil eine Mischung aus der trimeren oder der oligomeren Form (*Abbildung 34*). Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die nachfolgende Suzuki-Kupplung, da die Kondensationsprodukte in Gegenwart einer Base wieder in die monomere Form übergehen.

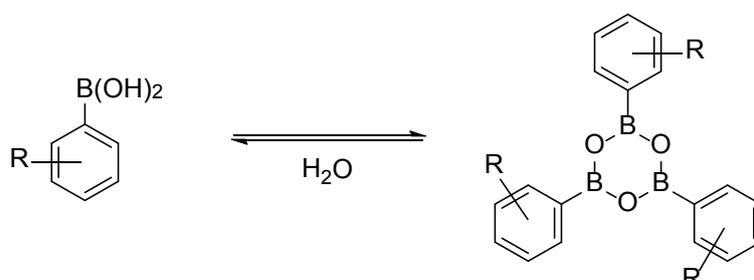


Abbildung 34: Bildung der trimeren Form der Boronsäuren.

4.1.3 Synthese der Terphenylamine

Eine robuste und effiziente Methode zur C-C-Bindungsknüpfung wurde 1980 von *Suzuki* veröffentlicht.^[76] Dabei werden die oben beschriebenen Boronsäuren mit Arylhalogeniden zu Aryl-Aryl-verknüpften Verbindungen in guten Ausbeuten umgesetzt. Für diese Reaktion erhielt *Akira Suzuki* im Jahre 2010, neben *Richard F. Heck* und *Ei-ichi Negishi*, den Nobelpreis für Chemie.^[77] Sie hat den Vorteil, dass sie tolerant gegenüber vielen funktionellen Gruppen ist, außerdem sind Boronsäuren im Vergleich zu vielen anderen metallorganischen Kupplungsreagenzien nicht giftig. Im Laufe der Forschung konnte ein Katalysezyklus durch den Nachweis von Zwischenprodukten aufgestellt werden (*Abbildung 35*).^[78] Der Zyklus beginnt mit der oxidativen Addition (**I**) eines Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex. Diese Bildung der Aryl-Pd(II)-Br-Spezies stellt häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Im basischen Reaktionsmedium erfolgt anschließend der Austausch des Halogenidrestes durch eine OH-Gruppe. Im folgenden Transmetallierungsschritt (**II**) wird der Arylrest des sich im Basischen bildenden Boratanions mit der OH-Gruppe ausgetauscht. In einer reduktiven Eliminierung (**III**) wird schließlich das Produkt gebildet und die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies regeneriert. Die *Suzuki*-Kupplung verläuft unter milden Bedingungen, ist unempfindlich gegenüber Wasser und vielen funktionellen Gruppen und die gebildeten Nebenprodukte sind nicht toxisch.

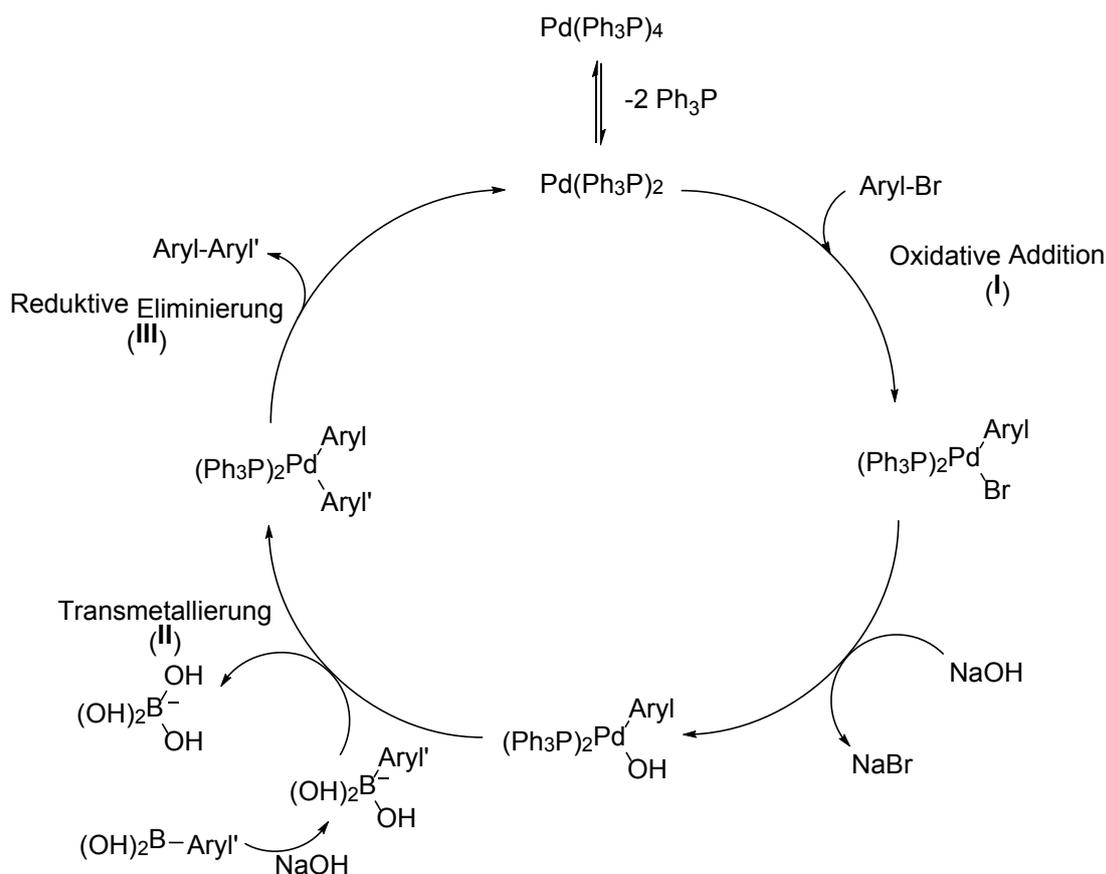


Abbildung 35: Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion.^[78a]

Die Reaktionszeit der Suzuki-Reaktion bei den hier verwendeten 2,6-substituierten Dibrom-Anilinen lag bei 72 Stunden und wurde in einer Mischung aus Benzol, Wasser und Ethanol mit Natriumcarbonat im Rückfluss durchgeführt. Als Katalysator diente das leuchtend gelbe $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}(0)$, das nach einer Vorschrift von Coulson hergestellt wurde.^[79] Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation in Methanol. Die Terphenylamine werden in Ausbeuten zwischen 42 und 76% erhalten (Abbildung 36).

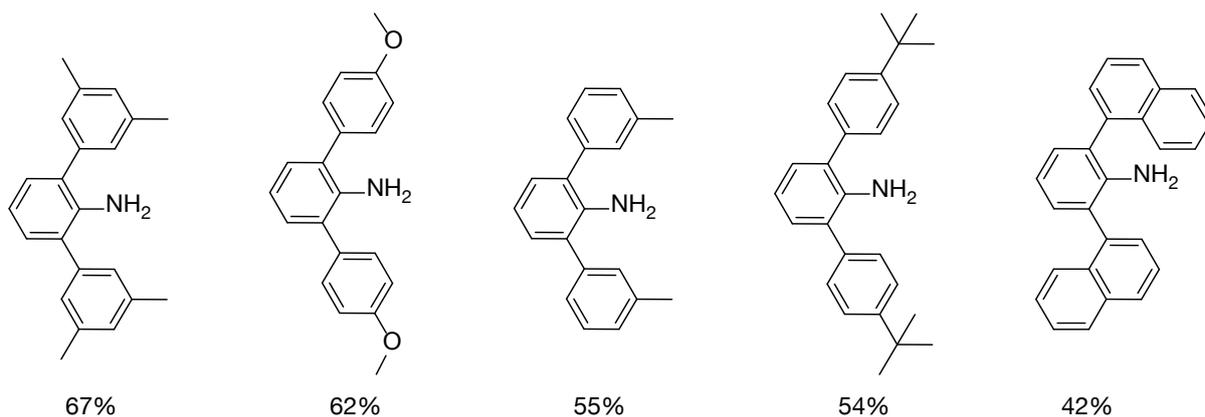


Abbildung 36: Synthetisierte 2,6-Terphenylamine.

4.1.4 Synthese der unverbrückten α -Diimine

Imine, auch Schiff'sche Basen genannt, werden in einer säurekatalysierten Reaktion durch den Angriff von primären Aminen auf Carbonylverbindungen gebildet (Abbildung 37).

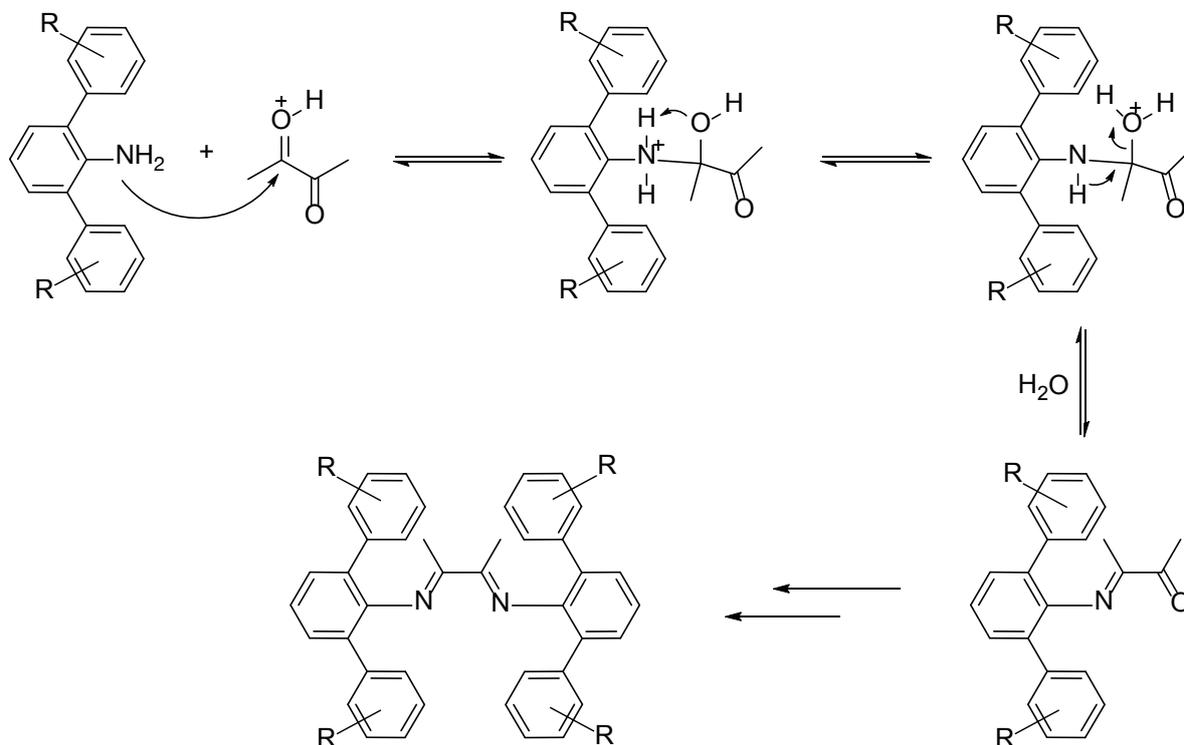


Abbildung 37: Reaktionsschema der Diiminbildung.

Ergebnisse und Diskussion

Dabei entsteht in einem ersten Schritt durch den Angriff des Amins auf die protonierte Carbonylgruppe ein Halbaminal, welches durch Abspaltung von Wasser schließlich zum Imin weiterreagiert. Um die Diimine zu erhalten, geht man von den entsprechenden Diketonen aus. Diese werden mit zwei Äquivalenten des Amins umgesetzt. Um die Ausbeuten zu erhöhen, wurden die Reaktionen am Wasserabscheider durchgeführt. Durch das Abtrennen des gebildeten Wassers, wird das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben. Als Katalysator wurde *p*-Toluolsulfonsäure eingesetzt. Die Ausbeuten der Kondensationen lagen bei 47 bis 94% (Abbildung 38).

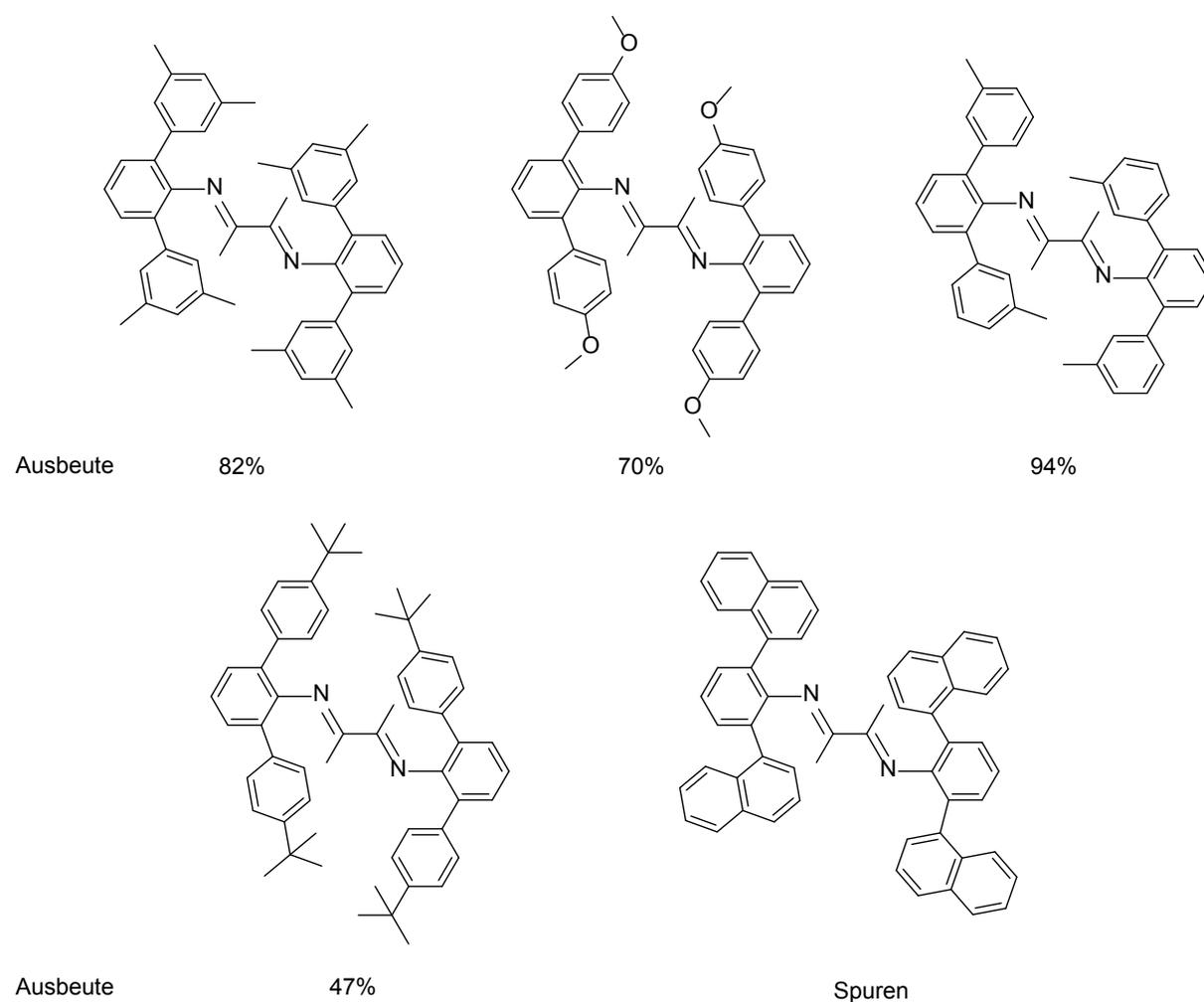


Abbildung 38: Synthetisierte Diiminstrukturen.

Nur beim naphthylsubstituierten Terphenylamin war die Reaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich, das gewünschte Produkt konnte nur in Spuren im ESI-MS nachgewiesen werden. Anscheinend sind die Naphthylreste sterisch zu anspruchsvoll um eine vollständige Kondensation zu ermöglichen.

4.1.5 Komplexierung mit Ni(II)(acac)₂

Ein großer Nachteil der von *Brookhart* synthetisierten neutralen tetraedrischen Dibromo-Spezies der Ni(II)-Komplexe liegt darin, dass sie als high-spin-Komplexe paramagnetisch vorliegen und nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden können. Sie bilden außerdem abhängig vom räumlichen Anspruch der Liganden komplizierte Koordinationsmono-, di- oder polymere^[80] und mit den riesigen polyaromatischen α -Diimin-Liganden können keine wohldefinierten Komplexe erhalten werden. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu verhindern, bildete die Verwendung des quadratisch planaren Ni(II)(acac)₂. Die Größe der Orbitalaufspaltung nimmt in der spektrochemischen Reihe der Liganden zu:

Schwache Liganden \rightarrow high spin-Komplexe Starke Liganden \rightarrow low-spin-Komplexe



Nur bei schwächeren Liganden wie z.B. Bromid ist der tetraedrische high-spin-Komplex energetisch möglich. Hier müssen die antibindenden Orbitale unbesetzt bleiben, um möglichst viel Energie gewinnen zu können. Nur bei schwächeren Liganden kann dieser Energieverlust durch die Spinpaarungsenthalpie ausgeglichen werden. Low-spin-Komplexe treten nur bei stärkeren Liganden auf, bei denen die Energie der Ligandenfeldaufspaltung größer ist als die Spinpaarungsenergie.^[81]

Zusammen mit dem Tritylsalz eines schwach koordinierenden Gegenions (z.B. [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) bildet Ni(acac)₂ mit einem Terphenyldiimin die dunkelroten monokationischen Ni(II)- α -Diimin-Komplexe (*Abbildung 39*).

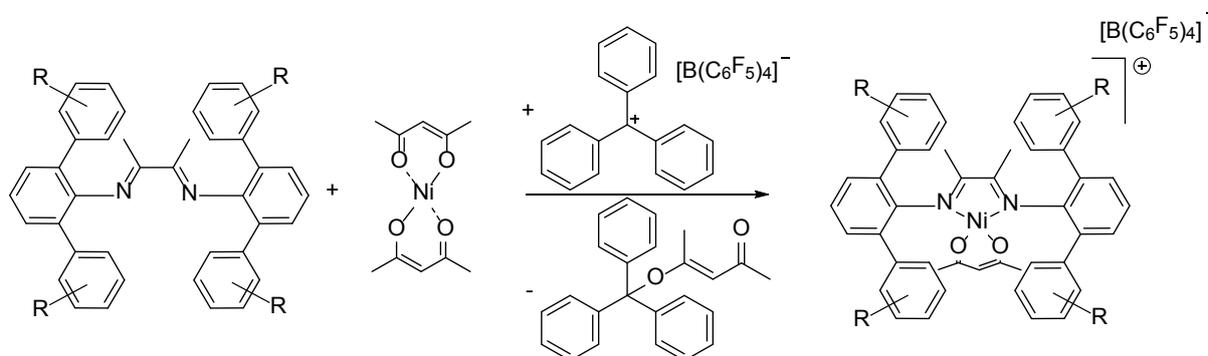


Abbildung 39: Komplexierung mit Ni(acac)₂.

Ergebnisse und Diskussion

Unter Abspaltung einer Acetylacetonato-Gruppe koordiniert das Nickel-Zentrum an die beiden Stickstoffe des Diimin-Liganden. Der dabei gebildete monokationische Ni(II)-Komplex wird durch das Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanion abgesättigt.^[82] Die Ausbeuten der Komplexierung liegen zwischen 30 und 67% (*Abbildung 40*).

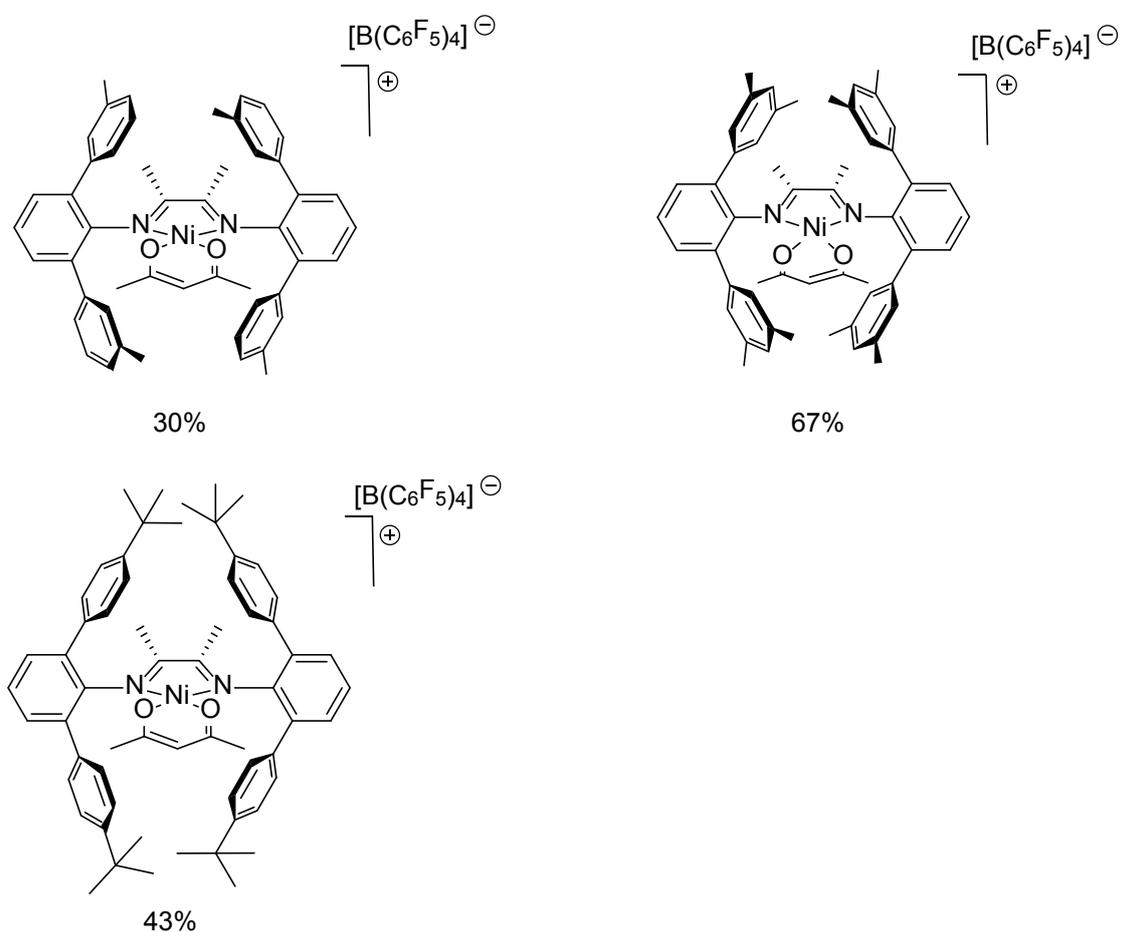


Abbildung 40: Synthetisierte α -Diimin-Ni(II)-Komplexe.

4.2 Synthese von *rac*-ethylen(*bis*indenyl)Zirkoniumdichlorid

Die Synthese von *rac*-ethylen(*bis*indenyl)Zirkoniumdichlorid wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift durchgeführt (Abbildung 41).^[83]

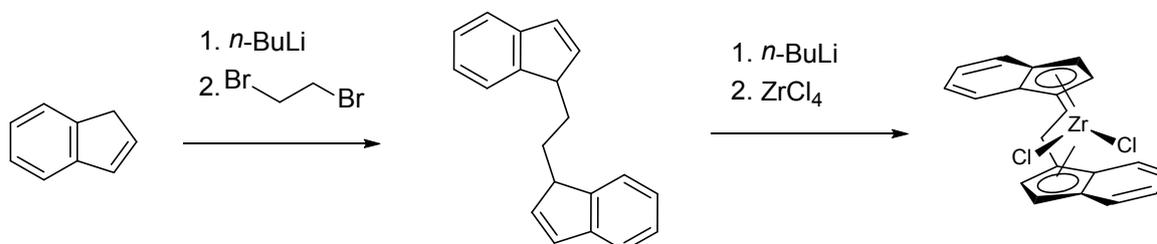


Abbildung 41: Syntheseroute von *rac*-Ethylen(*bis*indenyl)Zirkoniumdichlorid.

Im ersten Schritt erfolgt die Bildung von 1,2-*bis*(Indenyl)ethan. Dazu kühlt man eine Lösung von Inden in absolutem Pentan auf -78 °C und tropft anschließend über einen Zeitraum von 30 Minuten *n*-BuLi zu. Dabei kommt es zur Deprotonierung des Indens. Nach Auftauen der Lösung wird diese mittels einer Kanüle in die -78 °C kalte Lösung von 1,2-Dibromethan überführt. Nach Entfernen des Lösemittels und mehrmaligem Digerieren in Pentan wird nach Umkristallisation das leicht gelbe Produkt erhalten in einer Ausbeute von 10% (Abbildung 42).

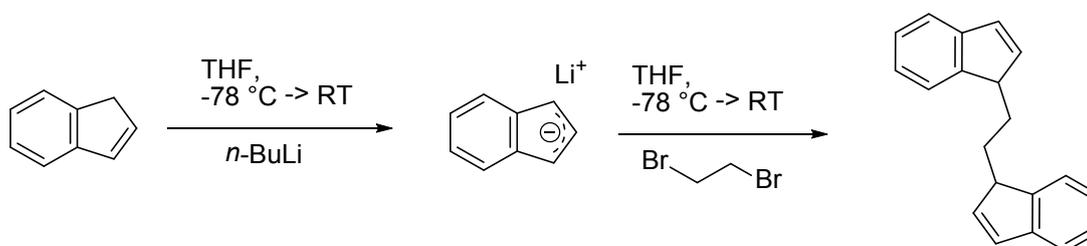


Abbildung 42: Synthese von 1,2-bis(Indenyl)ethan.

Im nächsten Schritt kommt wird erneut mit *n*-BuLi bei -78 °C deprotoniert und nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Wiederabkühlen auf -78 °C wird ZrCl₄ als Feststoff zugegeben (Abbildung 43). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation in Dichlormethan und Pentan erhält man das Produkt als gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 48%.

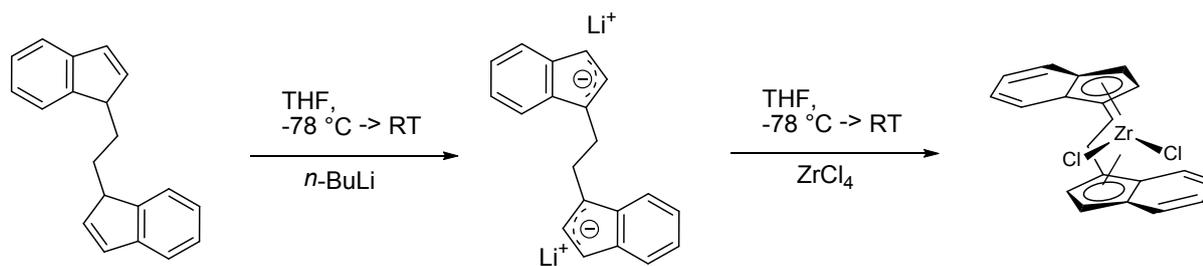


Abbildung 43: Synthese von *rac*(bis-indenyl)Zirkoniumdichlorid.

4.3 Trägerung der synthetisierten Komplexe

4.3.1 Verwendete Kieselgele

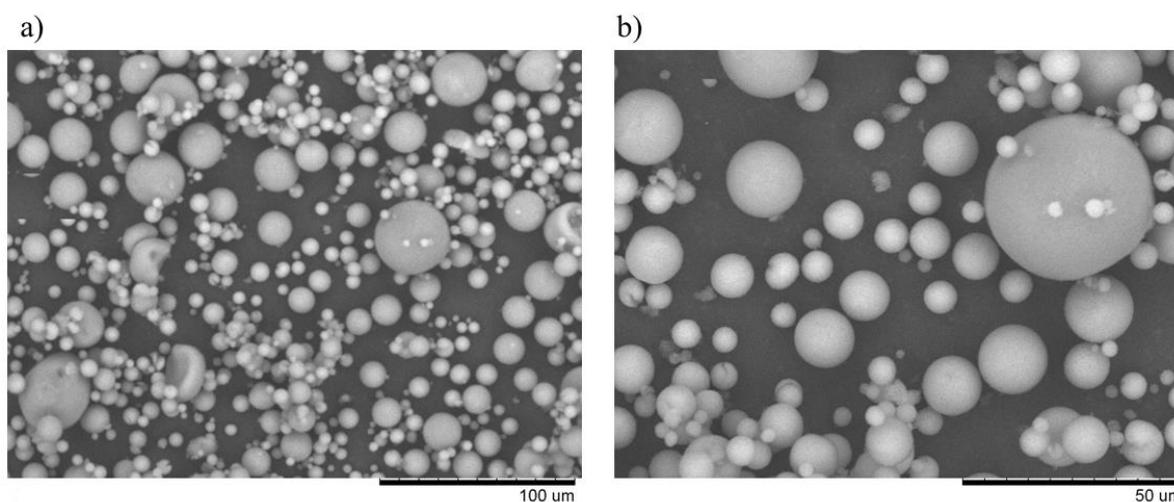
Die Katalysatoren wurden auf pyrogenen Kieselsäuren der *WACKER Chemie AG* geträgert. Um die für die Fragmentierung essentielle sphärische Form zu erhalten wurden diese einem Sprühtrocknungsprozess aus wässriger Lösung unterzogen. Die Sprühtrocknung wurde bei der *WACKER Chemie AG* durchgeführt. Zum Vergleich wurde ein gefälltes Kieselgel der Firma *GRACE Davison GmbH & Co KG* herangezogen (*Tabelle 1*).

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Kieselgele

Kieselgel	Oberfläche ^[a]	Porenvolumen ^[b]	Durchmesser ^[c]
HDK-16	44	0,12	9,6
HDK-13	89	0,26	15
HDK-15	210	1,2	40
Grace	314	1,43	36

^[a] Spezifische Oberfläche [m²/g]. ^[b] [cm³/g]. ^[c] Mittlerer Partikeldurchmesser [μm]

Die HDK-Granulate weisen eine geringere Oberfläche auf als vor dem Granulierungsprozess. Die Oberfläche ist zum Teil deutlich niedriger (HDK-16 = 44μm) als die des gefällten Kieselgels von Grace. HDK-16 weist eine sphärische Struktur auf, die anderen Kieselgele sind hingegen weniger gleichmäßig aufgebaut (*Abbildung 44*).



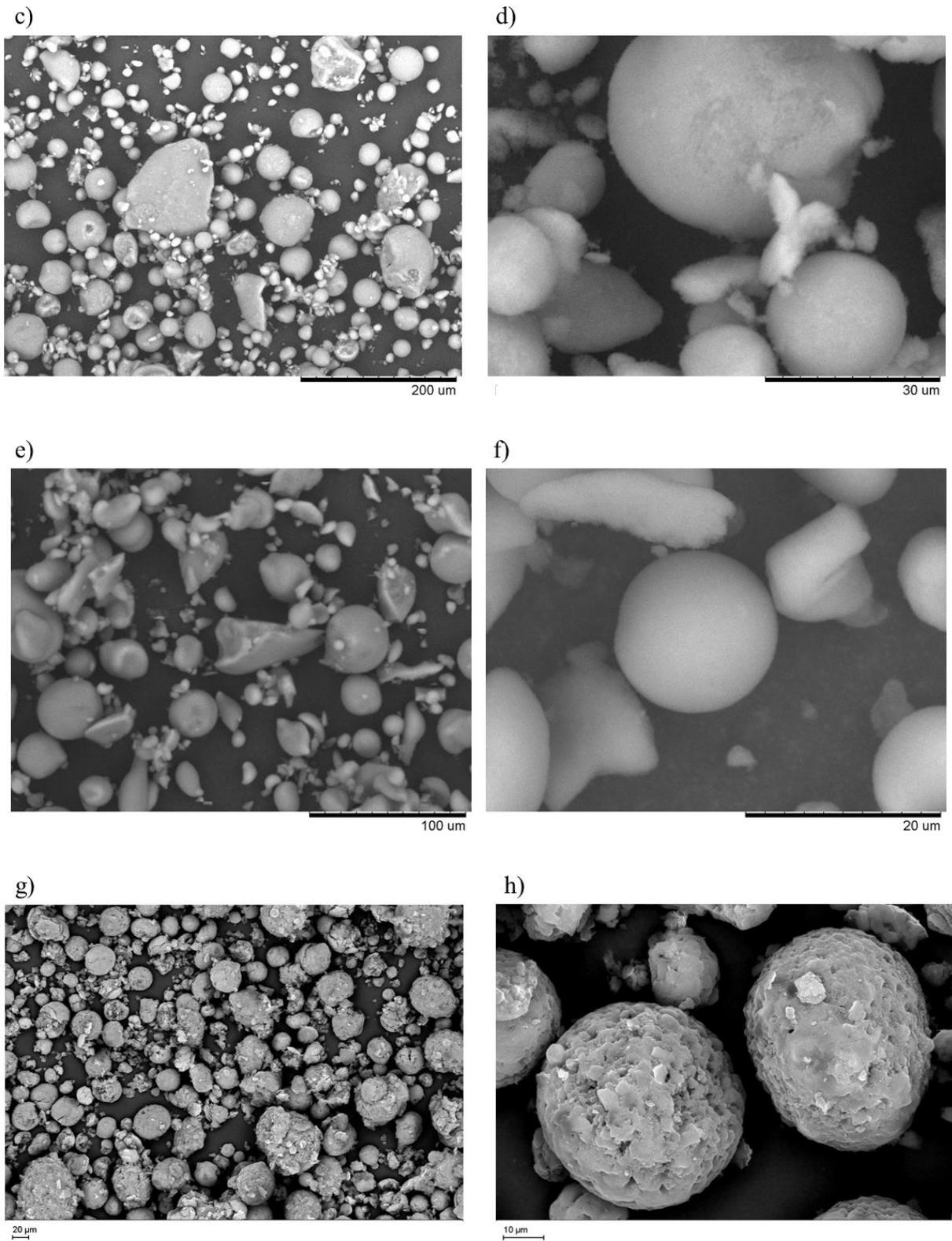


Abbildung 44: REM-Bilder der Kieselgele HDK-16 (a, b), HDK-13 (c, d), HDK-15 (e, f) und Grace (h, g).

Die Silanolgruppendichte ist bei den pyrogenen Kieselsäuren etwas niedriger als bei der gefällten Kieselsäure von Grace. Bei den HDKs sind ca. zwei Si-OH-Gruppen pro nm^2 , beim Grace-Kieselgel knapp vier Si-OH-Gruppen pro nm^2 vorhanden.

4.3.1 Heterogenisierung der Ni(II)-Komplexe

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten, die Katalysatorkomplexe auf die Trägeroberfläche aufzutragen. Bei der direkten Heterogenisierung wird der Komplex auf einen nicht chemisch behandelten Träger aufgebracht. Dies führt jedoch bei den stark lewissauren und oxophilen Metallocenen zu unerwünschten Nebenreaktionen. Dabei komplexiert das Metallzentrum an die Kieselgel-Oberfläche und verliert dadurch seinen Liganden. Eine Zersetzung der Metallocen-Ligandensphäre unter Bildung inaktiver Oberflächen-Spezies berichten *Collins et al.*^[84] Bei der Absorption von $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ auf Silica konnten sie beträchtliche Mengen des Liganden 1,2-Bis-(indenyl)ethan in der Lösung nachweisen. Als Grund für die Zersetzung gilt eine Reaktion der Metallocens mit einer oder mehreren an der Oberfläche sitzenden Silanolgruppen als wahrscheinlich (*Abbildung 45*). Ein geringerer Zersetzungsgrad wurde bei Verwendung von Alumina anstelle von Kieselgel als Trägermaterial erhalten und überraschenderweise konnte bei $\text{Et}(\text{Ind-H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ keine Zersetzung weder auf Silica noch auf Alumina festgestellt werden.

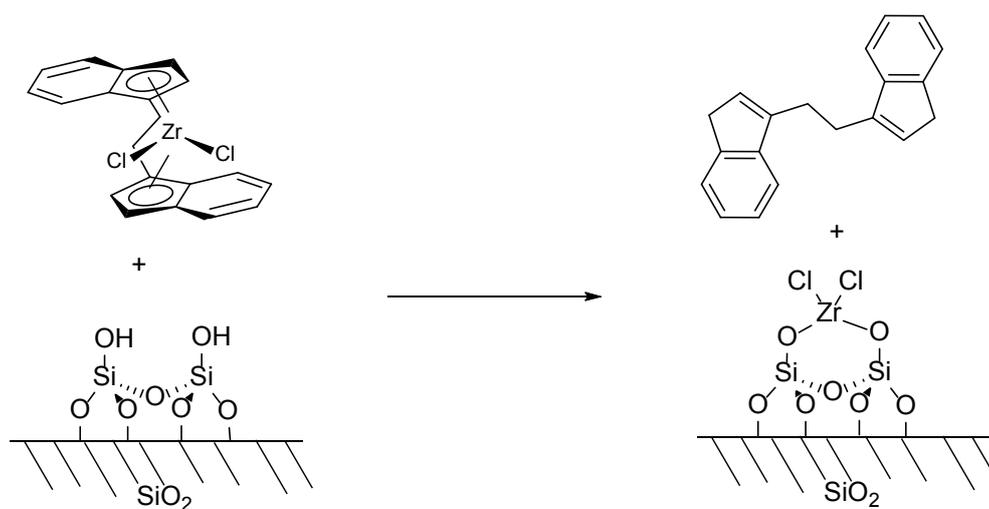


Abbildung 45: Zersetzung eines Metallocens auf unbehandelter Kieselgel-Oberfläche.^[47]

Die Katalysator-Komplexe können durch Chemisorption, Physisorption oder kovalent auf der Trägeroberfläche fixiert werden. Je nach Polymerisationsverfahren muss man abgestimmt auf den verwendeten Katalysator die am besten geeignete Methode auswählen bzw. finden. Im Falle der Suspensions-Polymerisation kann es nicht fest auf der Oberfläche gebundenen Komplexen zum Ablösen des Katalysators kommen. Dadurch kommt es zur Lösungs-Polymerisation des abgelösten Katalysators und man erhält ein uneinheitliches Polymergemisch sowie reactor fouling. Daher ist es unbedingt nötig, das Ablösen des Katalysators zu unterdrücken. Dies kann entweder durch eine kovalente Fixierung des Katalysators auf der Oberfläche geschehen, aber auch bei gänzlicher Unlöslichkeit des Katalysators im verwendeten Lösungsmittel unterbunden werden. Im Falle der Gasphasen-Polymerisation tritt dieses Problem nur in äußerst geringem Maße.^[85] Hier reicht es daher völlig aus, die Katalysatoren nur auf der Oberfläche zu physisorbieren. Eine kovalente Fixierung auf dem Träger ist nicht notwendig.

Um an der Oberfläche anhaftendes Wasser zu desorbieren, wurden die verwendeten Kieselgele für 8 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für die direkte Trägerung wurde eine bestimmte Menge Kieselgel in einem Schlenkrohr unter Vakuum gesetzt. Über ein Septum wurde dann eine definierte Menge α -Diimin-Ni(II)-Katalysator, gelöst in wenigen Milliliter Dichlormethan, auf das Kieselgel gespritzt. Die Zugabe erfolgte unter Vakuum, um eine homogene Verteilung des Katalysators über den kompletten Träger und auch in die Poren zu erhalten. Anschließend wurde die Suspension über Nacht leicht geschüttelt. Es darf unter keinen Umständen mechanisch gerührt werden, da der Rührfisch die Morphologie des Trägers zerstören kann.^[21] Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Träger mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen rötlichen Katalysatoren werden in der Glove-Box bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Auch nach längerer Zeit war keine Zersetzung der Katalysatoren erkennbar. Diese hätte sich durch eine Farbveränderung der Partikel bemerkbar gemacht. Auch die Aktivität der Komplexe war über die Zeit unverändert.

Bei der Heterogenisierung von *rac*-ethylen(*bis*indenyl)Zirkoniumdichlorid ist die Methode der direkten Heterogenisierung nicht anwendbar, da dieser durch die Silanol-Gruppen der Kieselgeloberfläche zersetzt wird. Daher wurde erst das Kieselgel mit MAO vorbehandelt. Dabei wird das Kieselgel ebenfalls im Vakuum vorgelegt und über ein Septum eine Lösung von MAO in Toluol zugespritzt. Nach einigen Stunden schütteln wird das Lösungsmittel abgezogen und anschließend mehrmals mit Toluol gewaschen und schließlich getrocknet. Auf

das mit MAO vorbehandelte Kieselgel kann nun das Metallocen aufgetragen werden. Dies erfolgte in gleicher Weise wie für die α -Diimin-Ni(II)-Komplexe beschrieben. Die Menge an adsorbiertem Katalysator auf dem Partikel wurde in der Elementaranalyse bestimmt. Der Gehalt an Nickel betrug dabei jeweils circa 0,8 bis 0,9 Gew.-%. Auch für Zirkonium wurden ähnliche Werte erreicht. Eine Analyse der Verteilung der Nickel-Zentren auf den Partikeln mittels EDX war aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht möglich.

In früheren Arbeiten von *Marcus Wegner* am Lehrstuhl von *Prof. Rieger* konnte nachgewiesen werden, dass eine indirekte Heterogenisierung bei den kationischen Ni(II)-Komplexen nicht möglich ist.^[21] Er gab den Katalysator auf mit TMA vorbehandeltes Kieselgel und konnte nach einigen Monaten eine Zersetzung des Katalysators feststellen. Dies konnte durch Alkylierung des Komplexes auf der Oberfläche erklärt werden. Da die aktivierten alkylierten Ni(II)-Komplexe ohne Gegenwart von Olefinen nicht stabil sind, zersetzt sich der Komplex und schwarzes Ni(0) wird gebildet (*Abbildung 46*).



Abbildung 46: Zersetzter schwarzer Nickel-Katalysator auf vorbehandeltem Kieselgel.^[21]

Eine kovalente Anbindung über eine Alkylhydroxy-Funktion im Ligandensystem führte ebenfalls nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da nach Aufbringung des Katalysators ein Großteil des Katalysators wieder abgewaschen werden konnte. Die schlechte Anbindung des Komplexes wurde mit seiner ionischen Struktur und dem großen Gegenion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erklärt. Auch die Verwendung von kleineren Gegenionen wie z.B. BF_4^- , PF_6^- und SbF_6^- war, wie Experimente in Lösungspolymerisation zeigten, keine Lösung. Die kleineren Gegenionen koordinieren zu stark an das Metallzentrum und verringern dadurch die Aktivität der Komplexe deutlich. Der Komplex mit dem Tetrafluoroborat-Anion zeigte nur ein zwanzigstel der Aktivität des Komplexes mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Gegenion. Auch die Variante der nachträglichen Komplexierung des Metalls auf der Oberfläche ist für diese Komplexe nicht die Methode der Wahl, da das $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und das Borat ebenfalls mit dem TMA auf der

Träger-Oberfläche reagieren können. Folglich ist es nicht möglich definierte Katalysatorstrukturen auf der Oberfläche zu bilden.

Für die Gasphasen-Polymerisation stellt die direkte Heterogenisierung der α -Diimin-Ni(II)-Komplexe die beste und einfachste Methode dar um haltbare und aktive Katalysator-Partikel zu erhalten. Bei der Trägerung von $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ musste das verwendete Kieselgel erst mit MAO vorbehandelt werden.

4.4 Gasphasenpolymerisation

4.4.1 Aufbau des Horizontalreaktors

Die Gasphasen-Polymerisationen wurden in einem 450 mL Edelstahl-Horizontalautoklav der Firma *Parr* durchgeführt (*Abbildung 47*). In diesem ist es möglich unter vereinfachten Bedingungen Gasphasen-Experimente, wie z.B. in einem Wirbelschichtreaktor, durchzuführen.



Abbildung 47: Der verwendete Horizontalautoklav von *Parr* mit Heiz- bzw. Kühlmantel (1), Reaktor (2), Antriebswelle mit Motor (3), Rührwelle mit Rührblättern (4) und Gaszuleitungen (5).

Während der Polymerisation wurden der Ethylen- und die Temperatur im Reaktor konstant gehalten. Die Regelung des Druckes erfolgte über Druck- und Flussmesser der Firma *Bronkhorst*. Die Temperatureinstellung wurde über einen Mantel aus Edelstahl geregelt. Dieser konnte elektrisch beheizt oder mit Wasser gekühlt werden. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement im Reaktor ermittelt.

Der Fluss und Druck von Ethylen wurde mit Hilfe des Programms *Lab Viewer Measurement 8.2* an einem angeschlossenen Computer beobachtet und aufgezeichnet. In *Abbildung 48* ist der schematische Aufbau des Reaktors dargestellt.

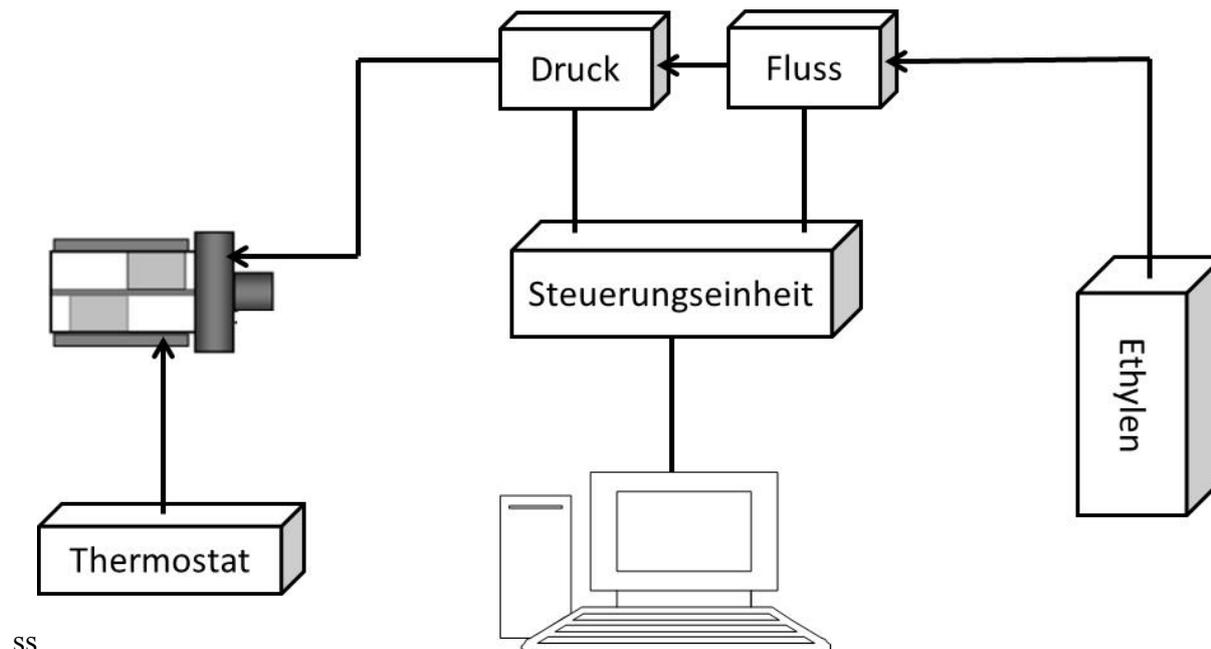


Abbildung 48: Schematischer Aufbau des Horizontalreaktors.

4.4.2 Eingesetzte geträgerte Katalysatoren

Die folgenden auf Kieselgel geträgerten Katalysatoren wurden in Gasphasen-Polymerisationen eingesetzt (Abbildung 49). Ein Großteil der Arbeit wurde auf die Trägerung des 3-Methyl-substituierten Ni(II)- α -Diimins auf die verschiedenen Kieselgele HDK-13, HDK-15, HDK-16 und Grace-SP9 gerichtet. Diese geträgerten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Polymerisationsaktivität getestet. Außerdem wurden die erhaltenen Polymere genauer auf ihre Eigenschaften untersucht um Einflüsse der Trägermaterialien auf die Produkte bestimmen zu können.

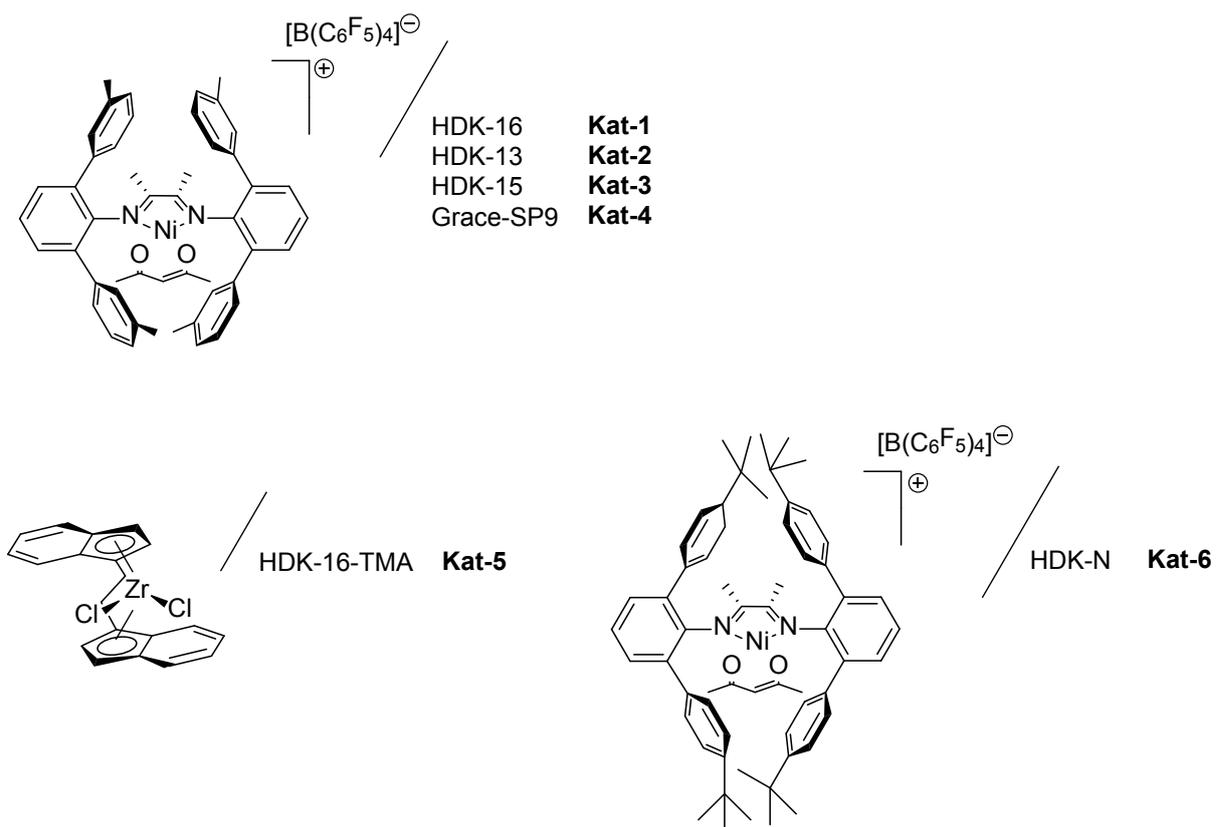


Abbildung 49: In der Gasphasen-Polymerisation eingesetzte getragene Katalysatoren.

4.4.3 Durchführung der Polymerisation

Die Polymerisationsversuche wurden bei unterschiedlichen Ethyldrücken (2, 5 und 10 bar) und Temperaturen durchgeführt. Die Polymerisationsdauer betrug jeweils eine Stunde. Für eine gleichmäßige Verteilung der Katalysatorpartikel über den gesamten Reaktor wurde Natriumchlorid als Trennmittel eingesetzt. Es verhindert das Verkleben der Teilchen untereinander und an den Autoklavenwänden. Das Natriumchlorid ist chemisch inert während der Polymerisation und kann nach dieser einfach durch Rühren in Wasser vom Polymer abgetrennt werden. Das Trennmittel wird vor der Polymerisation in einem Schlenkrohr unter Vakuum ausgeheizt um jegliches anhaftendes Wasser zu entfernen. Der Autoklav und die Ethylenzuführungen werden vor der Reaktion drei Stunden im Ölpumpenvakuum evakuiert. Im Argongegenstrom erfolgt die Zugabe von Trennmittel und Katalysator. Anschließend wird kurz vorsichtig evakuiert und unter Ethyldruck (jedoch ca. 0,5 bar unter dem Zieldruck) auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Zum Starten der Polymerisation wird der Aktivator über eine Druckbürette in den Reaktor gegeben und der Zieldruck eingestellt. Durch Ablassen des Ethyldruckes wurde die Reaktion gestoppt. Das größte Problem bei der Versuchsdurchführung stellt dabei die Wärmeregulierung im Reaktor dar. Da die Polymerisation von Ethylen stark exotherm ist (100 kJ/mol Ethylen), wird viel Reaktionswärme frei im Reaktor. Diese wird über das Ethylen und das Trennmittel an die Autoklavenwände abgegeben. Da das Ethylen als Gas nur eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, wird die meiste Wärme durch das Trennmittel aufgenommen und weitergegeben. Durch sehr hohe Rührgeschwindigkeiten war es möglich, eine gute Temperaturstabilität im Reaktor zu erreichen. In industriellen Wirbelschichtreaktoren ist die Temperaturkontrolle auf verschieden Arten möglich. Das im Kreis geführte Ethylen wird vor Wiedereintritt in den Reaktor in einem Wärmetauscher gekühlt (*Abbildung 21*). Außerdem kann durch die Zugabe von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen durch deren Verdampfungskälte gekühlt werden, oder die Monomer-Konzentration durch Zugabe von Stickstoff als Inertgas verringert werden. Diese Möglichkeiten bieten sich bei dem hier verwendeten Horizontalreaktor nicht, wodurch es besonders am Beginn der Polymerisation kurzfristig zu Temperaturerhöhungen von bis zu 5 °C kommen kann.

4.5 Ergebnisse der Polymerisationen

4.5.1 Aktivitäten der geträgerten Katalysatoren

Wie in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben liegen die geträgerten Ni(II)- α -Diimin-Komplexe nicht in der aktiven Form vor. Sie müssen erst mit Hilfe eines Cokatalysators aktiviert werden. Dieser substituiert den Acetylacetonat-Liganden des Ni-Zentrums durch zwei Alkylgruppen. Im Gleichgewicht liegt dann die dialkylierte Spezies neben der monoalkylierten vor. Die monoalkylierte Form stellt die aktive Spezies dar, da an die freie Koordinationsstelle Ethylen koordinieren kann und somit die Polymerisation beginnt. Die Aktivierung kann bei den Ni(II)- α -Diimin-Komplexen nur in Gegenwart von Ethylen durchgeführt werden, da die monoalkylierte Spezies nicht stabil ist und sich ohne ankoordinierendes Monomer schnell zersetzen würde. Die Eintopfimmobilisierung, wie für Metallocene in Kapitel 2.2.4 beschrieben ist also für die α -Diimine nicht möglich. Daher erfolgte die Aktivierung erst direkt im Horizontalreaktor über eine vor den Reaktor gebaute Druckbürette. Als Aktivatoren können verschiedene Aluminiumalkyle, wie z.B. Trimethylaluminium, Ethylaluminiumsesquichlorid oder MAO verwendet werden. Neben dem eingesetzten Aktivator hat auch das Verhältnis von Aluminium zu Nickel entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren. In Lösungspolymerisationen wurden bei einem Verhältnis von 500/1 von Aluminium zu Nickel die höchsten Aktivitäten beobachtet.^[17d] In der Gasphasen-Polymerisation im Horizontalreaktor wird die Aktivität der Katalysatoren zusätzlich durch die verwendete Menge an Trennmittel und Stärke der Durchmischung im Reaktor beeinflusst. Für eine optimale Verteilung des Katalysators im Reaktor wurde immer mit höchster Geschwindigkeit bei 200 Umdrehungen pro Minute gerührt. Bei Versuchen von *Marcus Wegner* zeigte sich, dass im Horizontalreaktor bei einem Al/Ni-Verhältnis von 1000/1 die höchsten Aktivitäten erhalten wurden. Bei niedrigeren oder höheren Verhältnissen (500/1, 4000/1) sank die Aktivität jeweils wieder.^[21] Beim Vergleich zwischen zwei verschiedenen Cokatalysatoren, TMA und $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, zeigte sich, dass mit ersterem deutlich höhere Aktivitäten erreicht werden (*Abbildung 50*).

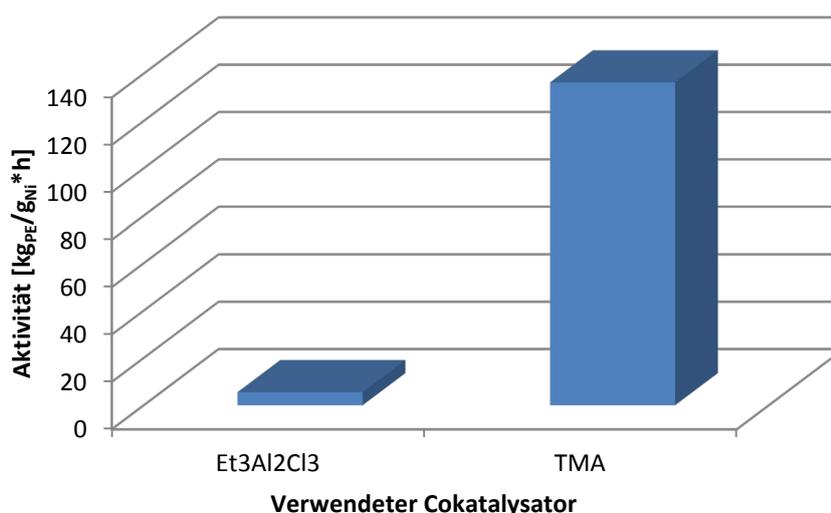


Abbildung 50: Vergleich der Aktivitäten nach Aktivierung mit Et₃Al₂Cl₃ und TMA.

Aus diesem Grund wurde in allen Versuchen TMA als Cokatalysator für die Polymerisationen mit Ni(II)- α -Diimininen eingesetzt. Um die verschiedenen Katalysatoren besser vergleichen zu können und um verlässliche Werte der Aktivität über einen längeren Zeitraum zu erhalten war die Polymerisationsdauer bei allen Versuchen eine Stunde. Es zeigte sich bei allen Versuchen mit den Ni(II)-Komplexen, dass die Katalysatoren über die gesamte Dauer der Polymerisation bei allen Temperaturen aktiv waren. Die Aktivität war dabei zu Beginn der Polymerisation jeweils am höchsten, da während der beginnenden Fragmentation immer neue aktive Zentren freigesetzt werden. Dies konnte auch an der großen Wärmeentwicklung am Versuchsanfang gesehen werden. Sobald die Fragmentation langsamer wird, werden keine neuen Zentren mehr frei und das Monomer muss erst durch das Polymer zu diesen diffundieren. Daher sinkt die Aktivität mit der Zeit und somit der Ethylenfluss und die Wärmeentwicklung immer mehr ab, kommt jedoch nicht vollständig zum Erliegen.

Die Produktivität von Katalysatoren kann auf mehrere Arten angegeben werden. Bei geträgerten Katalysatoren wird die Produktivität sehr oft durch die Menge an produziertem Polymer in Relation zu eingesetzter Katalysatormenge und Polymerisationsdauer angegeben ($\text{g}_{\text{PE}}/(\text{g}_{\text{hetKat}} \cdot \text{h})$). Um die Ergebnisse aus Versuchen mit variierender Ni-Komplexbeladung auf dem Träger vergleichen zu können, wird die Aktivität bezogen auf die Polymermenge im Vergleich zu der Menge an Nickel und Zeit angegeben ($\text{g}_{\text{PE}}/(\text{g}_{\text{Ni}} \cdot \text{h})$).

4.5.1.1 Untersuchungen mit HDK-N

Zu Beginn der Arbeit wurden Versuche mit einem Kieselgel-Präparat durchgeführt. Es war jedoch nicht mehr feststellbar, wie die Granulation durchgeführt wurde und es war laut Elementaranalyse ebenfalls Stickstoff in den Partikeln vorhanden. Die spezifische Oberfläche des Kieselgels beträgt $11 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei den Polymerisationen von **Kat 6** im Horizontalautoklav wurden nur sehr geringe Aktivitäten erreicht. Bei 10 bar lag die Aktivität bei $91 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{hetKat}} \cdot \text{h}$ und damit weit unter dem Niveau der neueren HDKs (*Abbildung 51*). Obwohl bei **Kat 6** der *t*-Butyl-substituierte Komplex verwendet wurde, lassen sich die niedrigen Aktivitätswerte nur mit einer teilweisen Zersetzung des Komplexes auf der Silica-Oberfläche erklären. Möglicherweise reagiert der empfindliche Komplex mit den unbekanntem Stickstoff-Spezies, die sich in dem Kieselgel nachweisen lassen. Außerdem kann es sein, dass durch die Modifizierung des Kieselgels keine vollständige Fragmentation des Partikels stattfinden kann und somit die Aktivität niedrig bleibt. Aus diesen Gründen wurde in den späteren Versuchen nur noch mit den Kieselgelen HDK-13, HDK-15 und HDK-16 sowie als Vergleich Grace SP9 gearbeitet.

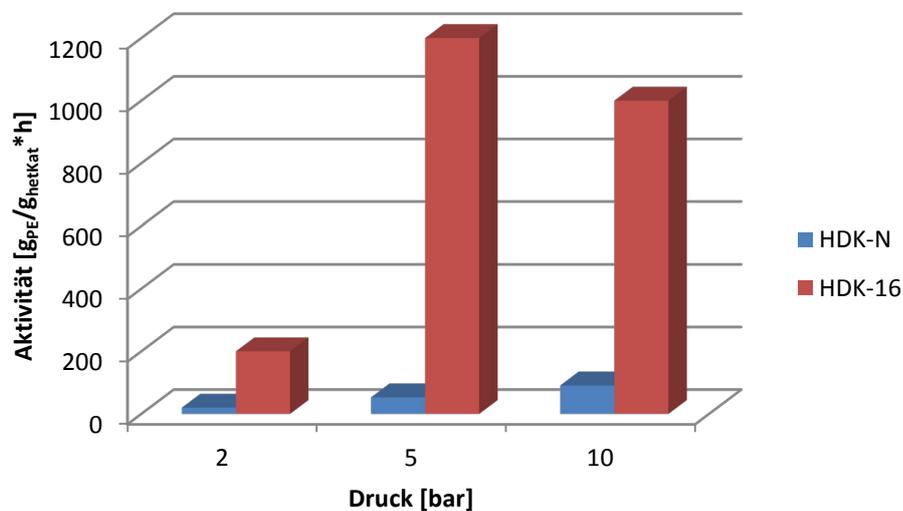


Abbildung 51: Vergleich der Aktivität von HDK-16 mit HDK-N.

4.5.1.2 Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit des Trägermaterials

Bei den Polymerisationen mit den 3-Methyl-substituierten α -Diimin-Ni(II)-Komplexen werden je nach verwendetem Trägermaterial unterschiedliche Aktivitäten erhalten. Bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 10 bar zeigt **Kat 4** die höchste Produktivität von allen geträgerten Katalysatoren. Bei niedrigeren Drücken sinkt die Aktivität von **Kat 4** deutlich ab (*Abbildung 52*).

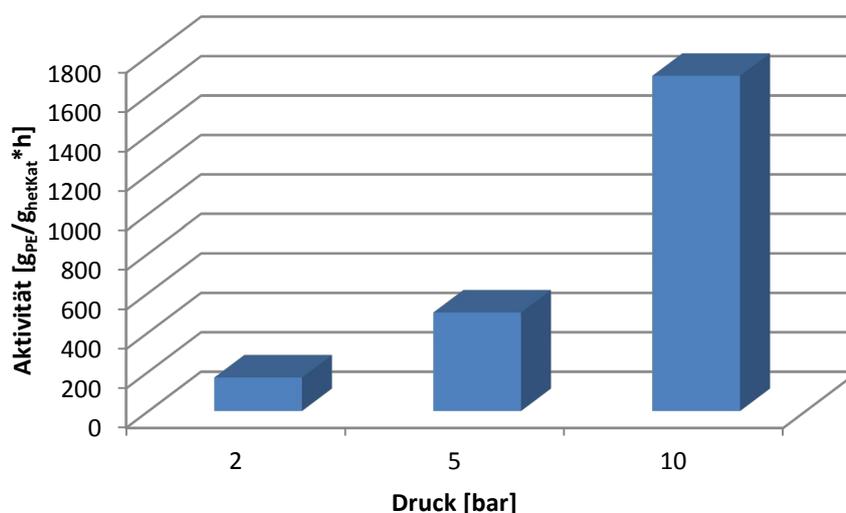


Abbildung 52: Aktivität von **Kat 4** bei unterschiedlichen Drücken.

Je höher der Druck wird, desto höher ist die Konzentration von Ethylen im Partikel. Dadurch steigt bei höherem Druck die Insertionsrate von Ethylen in Vergleich zur Kettenisomerisierung. Es wird somit mehr Polymer gebildet, die Produktivität steigt. Bei den Polymerisationen mit auf HDK-15 geträgertem Katalysator (**Kat 3**) verläuft die Aktivitätsabnahme ähnlich. Bei 10 bar ist die Aktivität am höchsten, sinkt dann bei niedrigeren Drücken immer weiter ab (*Abbildung 53*). Die beiden Träger Grace SP9 und HDK 15 haben beide eine hohe spezifische Oberfläche (314 bzw. 210 m²/g) und ähnliche Porenvolumen (1,43 bzw. 1,2 cm³/g). Daher scheint bei diesen auch die Aktivität den gleichen Verlauf zu nehmen. Das Grace Kieselgel zeigt von allen verwendeten Kieselgelen bei 10 bar die höchste Aktivität. Grund hierfür ist die größte Oberfläche und das größte Porenvolumen. Dies hat zur Folge dass die Rate der Diffusion von Ethylen durch das Partikel am höchsten ist und auch das Monomer gleichmäßiger über das gesamte Partikel verteilt wird. Dies führt zu einer schnelleren Polymerisation.

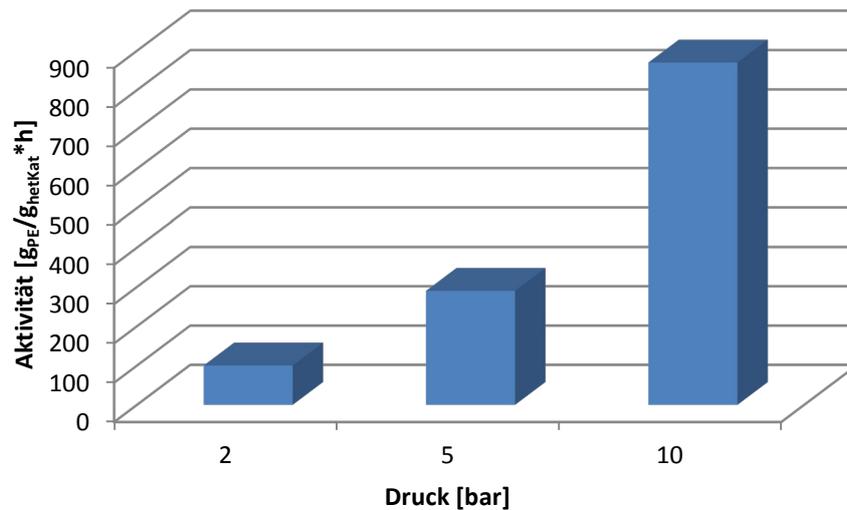


Abbildung 53: Aktivität von Kat 3 bei unterschiedlichen Drücken.

Bei der Verwendung von HDK-13 als Trägersubstanz zeichnet sich ein anderes Bild beim Verlauf der Produktivitäten ab. Hier wird die höchste Produktivität nicht bei 10 bar, sondern bei 5 bar erreicht (Abbildung 54).

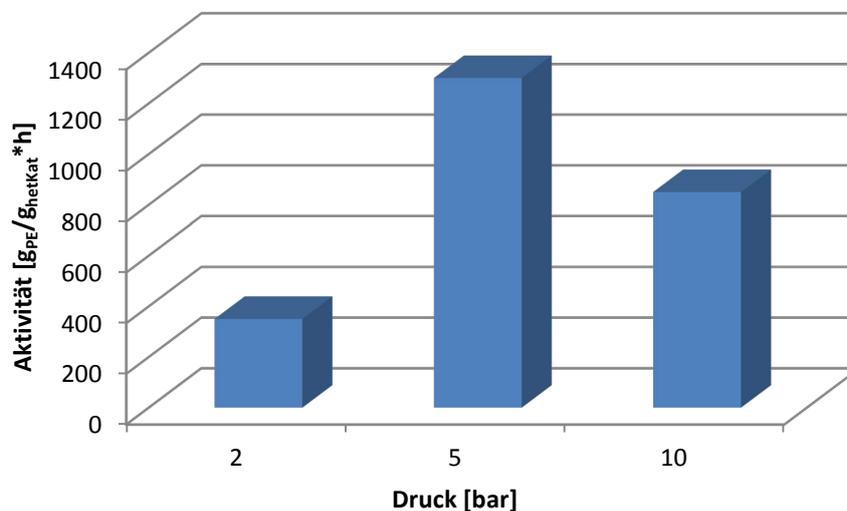


Abbildung 54: Aktivität von Kat 2 bei unterschiedlichen Drücken.

Hier wird der Vorteil des HDK gegenüber dem Grace Kieselgel ersichtlich, dass der Träger bei 5 bar am besten fragmentieren kann. Der hydraulische Druck des wachsenden Polymers kann die HDK-Partikel, die nur über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, besser

fragmentieren als im Falle des Grace Kieselgels. Bei 10 bar nimmt dieser Vorteil jedoch wieder ab. Vermutlich reicht der hydraulische Druck hier nicht aus, um das Partikel gegen den äußeren Druck fragmentieren zu lassen. Eine weitere Erklärung ist, dass es bei höherem Druck besonders am Beginn der Polymerisation erhöhte Aktivitäten erreicht werden. Möglicherweise wird dabei zu viel Wärme freigesetzt (hot spots), die aufgrund der niedrigen Oberfläche nicht optimal nach außen transportiert werden kann und einen Teil des Katalysators desaktiviert. Dadurch kann die Gesamtaktivität nach einer Stunde Reaktion niedriger werden als bei Versuchen mit niedrigerem Druck. Der gleiche Aktivitätsverlauf wird auch bei der Verwendung von HDK-16 als Trägersubstanz erhalten (**Kat 1**, *Abbildung 55*).

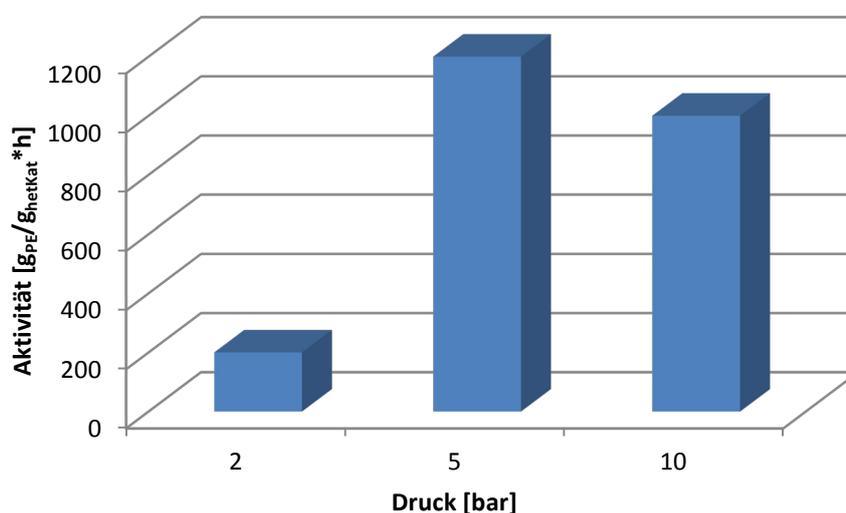


Abbildung 55: Aktivität von **Kat 1** bei verschiedenen Drücken.

HDK-16 hat mit $44 \text{ m}^2/\text{g}$ die kleinste spezifische Oberfläche aller untersuchten Kieselgele. Das Verhältnis von Porenvolumen zu spezifischer Oberfläche ist nahezu identisch mit dem Verhältnis von HDK-13 ($2,7 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,9 \cdot 10^{-3}$). Daher zeigen diese beiden Kieselgele auch die gleichen Aktivitätsverläufe. Jedoch ist beim HDK-16 die Aktivität bei 10 bar deutlich erhöht und damit fast so hoch wie bei 5 bar. Die größere Aktivität bei 10 bar lässt sich damit erklären, dass es hier durch das sehr kleine Porenvolumen nicht zu einer so großen Anfangsaktivität kommt, da das Monomer nur schlecht an die aktiven Zentren herankommt. Dadurch entstehen am Anfang der Polymerisation weniger hot-spots und die Gesamtaktivität

der Partikel steigt. In *Abbildung 56* sind die Aktivitäten aller Trägersysteme gegeneinander aufgetragen.

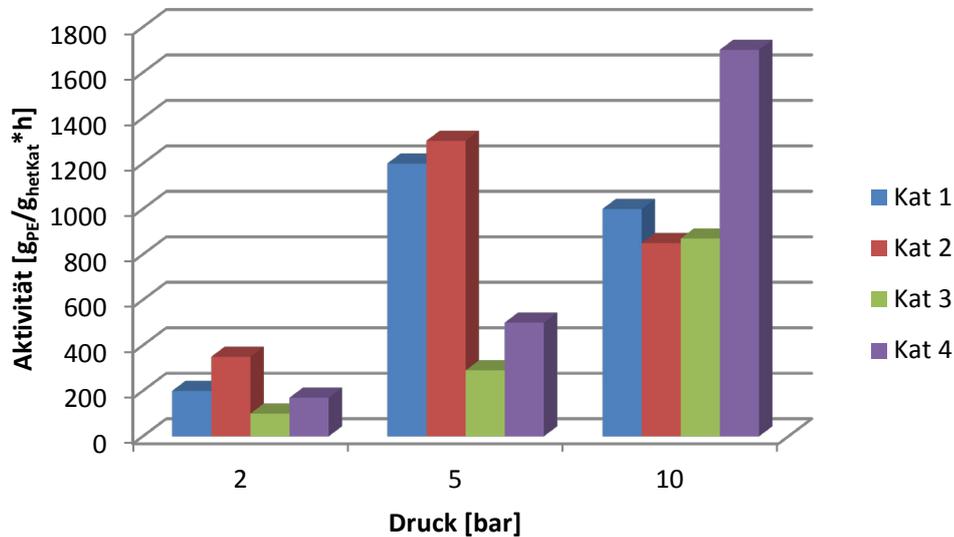


Abbildung 56: Vergleich der Aktivitäten der verschiedenen Trägersubstanzen.

Um die Aktivität bei höheren Polymerisationstemperaturen zu untersuchen, wurden mit **Kat 1** Versuche bei 40 °C und 50 °C durchgeführt (*Abbildung 57*). Bei den Polymerisationen bei 50 °C nimmt die Aktivität besonders bei niedrigen Drücken deutlich ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei erhöhter Temperatur die Komplexe schneller deaktiviert werden können. Außerdem adsorbiert bei höheren Temperaturen weniger Ethylen auf der Oberfläche und die Diffusion und die Wärmeabfuhr im Partikel ist erschwert.^[86] Die höchste Aktivität wurde bei 40 °C und 5 bzw. 10 bar erhalten. Besonders bei 10 bar ist die Aktivität besonders gesteigert. Anscheinend ist die Ethylenkonzentration im Partikel hier ideal, um sehr hohe Aktivitäten, jedoch ohne das Auftreten von hot-spots, zu erzeugen. Dadurch werden nur wenige Zentren durch die Reaktionswärme zersetzt, die Partikel können sehr gut fragmentieren und somit laufend weitere aktive Zentren freisetzen. Somit werden hier die höchsten Aktivitäten bei 40 °C erreicht, wohingegen bei 50 °C Diffusions- und Wärmetransport-Limitierungen niedrigere Aktivitäten zur Folge haben.

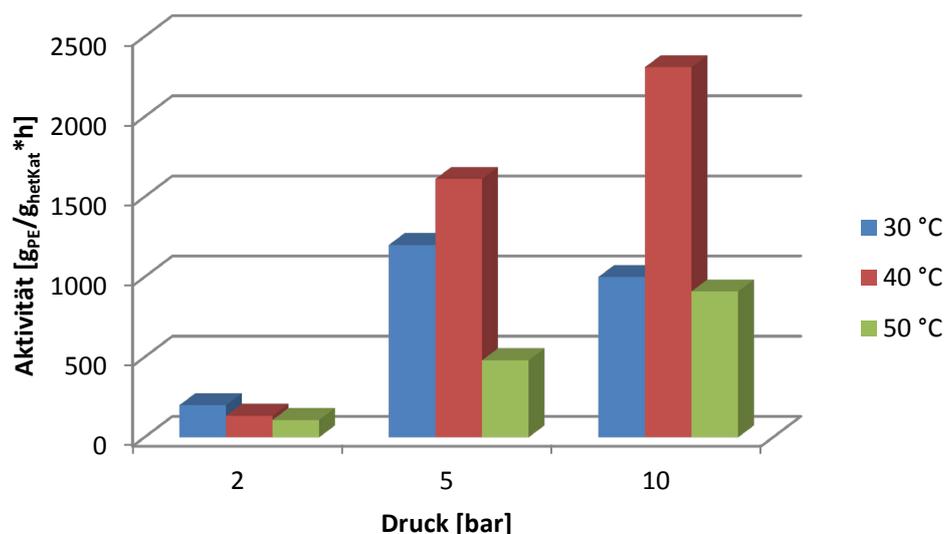


Abbildung 57: Aktivitäten von Kat 1 bei verschiedenen Temperaturen.

Zum Vergleich der Aktivitäten wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten hergestellt. Je nach Verhältnis an eingesetztem Ni(II)-Diimin-Komplex zu Trägermaterial bei der Heterogenisierung konnten unterschiedliche beladene Kieselgele erhalten werden. Laut Elementaranalyse wurden dabei Nickelgehalte von 0,2 %, 0,7 % und 0,9 % erhalten. Es konnten bei weiteren Versuchen keine höheren Belegungsgrade an Nickel auf dem Träger erreicht werden. Höhere Anteile an Ni(II)-Komplex während des Trägerungsprozesses werden im Waschschrift wieder vom Träger entfernt. Als Trägermaterial wurde HDK-15 verwendet, welches die höchste Oberfläche der pyrogenen Kieselgele aufweist. Die Polymerisationen wurden bei 30 °C durchgeführt. Bei den Polymerisationen zeigte sich deutlich der Trend, dass bei höherer Nickelbeladung mehr Polymer produziert wird (Abbildung 58). Pro geträgertem Partikel steigt mit zunehmendem Nickelgehalt die Aktivität.

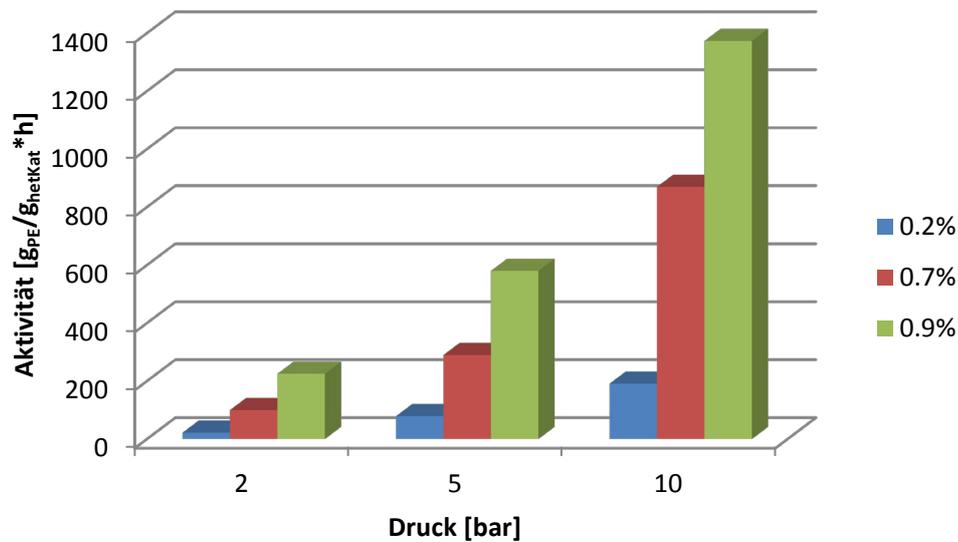


Abbildung 58: Aktivitäten von **Kat 3** in Abhängigkeit des Belegungsgrades.

Bezogen auf ein Gramm Nickel, wurde in vorhergehenden Versuchen von *Marcus Wegner* mit dem Kieselgel Grace SP9 festgestellt, dass Katalysatoren mit einem niedrigeren Nickelgehalt leicht höhere Aktivitätswerte aufweisen als bei höherer Beladung.^[21] Dies wurde damit erklärt, dass durch die höhere Anzahl an Nickelzentren mehr Wärme frei wird, die bei ungenügender Wärmeabfuhr desaktivierend wirken kann. Außerdem können bei höheren Nickelgehalten möglicherweise nicht alle Metallzentren aktiviert bzw. vom Ethylen erreicht werden. Ein anderes Ergebnis wird bei der Verwendung von HDK-15 erhalten. Bezogen auf ein Gramm Nickel, steigt mit höherer Beladung die Aktivität der geträgerten Katalysatoren (*Abbildung 59*). Dies kann damit erklärt werden, dass die HDK-Subpartikel nur über van-der Waals-Kräfte zusammen gehalten werden. Dadurch können sie besser fragmentieren. Daraus folgend werden schon bei Beginn der Polymerisation mehr und schneller aktive Zentren freigesetzt, das Teilchen fragmentiert wiederum besser und setzt so noch mehr aktive Zentren frei. Allgemein gibt es bei trägerfixierten Katalysatoren einen Grenzwert an Aktivität, der bei steigender Beladung nicht überschritten werden kann. Dieser ist jedoch bei HDK-15 scheinbar noch nicht erreicht, da hier die Katalysatorbeladung der limitierende Faktor ist. Mit Hilfe anderer Verfahren zur Heterogenisierung könnte aber möglicherweise die Beladungsdichte noch erhöht und so die Aktivität noch gesteigert werden.

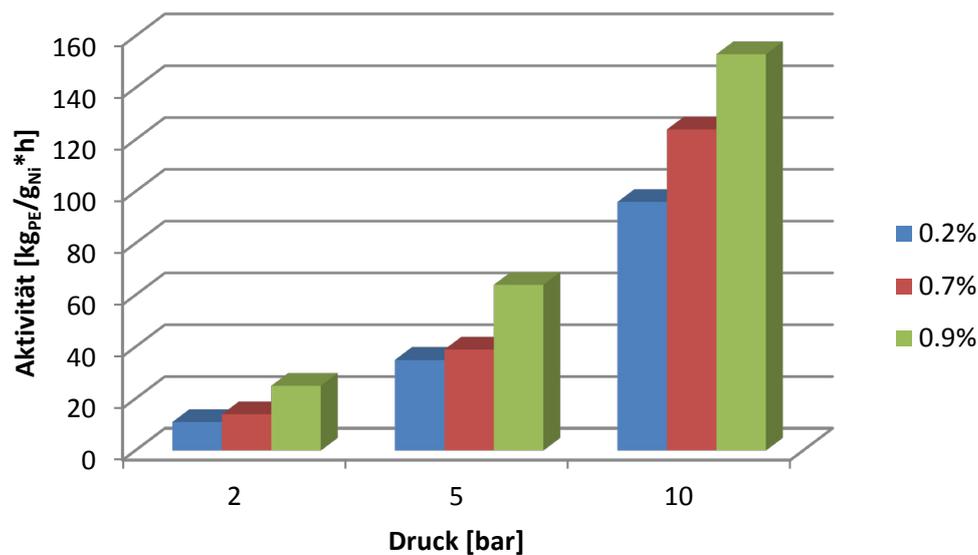


Abbildung 59: Aktivität von **Kat 3** in Verhältnis zur Menge Nickel auf dem Träger.

4.5.2 Vergleich der Molmassen in Abhängigkeit des Trägermaterials

Die Molmassen der erhaltenen Polymere wurden in der GPC bestimmt. Die Messungen wurden bei 160 °C mit 1,2,4-Trichlorbezol als Eluent durchgeführt, die Kalibrierung wurde mit PE-Standards durchgeführt. Bei allen Polymerisationen wurden unabhängig vom Trägermaterial hohe bis sehr hohe Molmassen erreicht. Der höchste Wert wurde bei der Verwendung von HDK-15 (**Kat 3**) als Trägermaterial mit mehr als 2.500.000 g/mol erhalten (Abbildung 60).

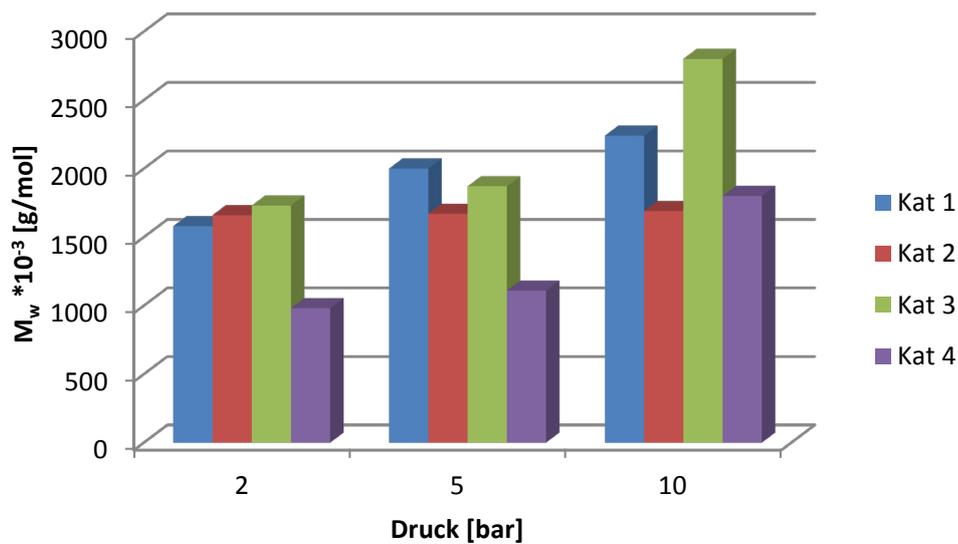


Abbildung 60: Molmassen der verschiedenen geträgerten Katalysatoren in Abhängigkeit vom Druck.

Bei allen Kieselgelen steigt mit dem Ethylen-Druck auch die Molmasse. Dies kann anhand des Mechanismus der Polymerisation erklärt werden. Bei erhöhtem Druck ist die Konzentration von Ethylen an den aktiven Zentren erhöht, dadurch steigt die Rate des Kettenwachstums im Vergleich zur Kettenisomerisierung und folglich werden länger-kettige Polymere erhalten. Bei **Kat 2** steigt die Molmasse jedoch nur unmerklich, bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit gar nicht an. Anscheinend ändert sich hier die Konzentration von Ethylen an den aktiven Zentren nicht in Abhängigkeit des hier untersuchten Druckbereichs und der Katalysator kann stets gleichgroße Molmassen produzieren. Im Vergleich mit der Lösungspolymerisation mit dem 3-Methyl-substituierten Ni(II)- α -Diimin-Komplex werden mit dem geträgerten Katalysator in der Gasphasenpolymerisation bis zu zehnfach höhere Molmassen erreicht. Dieser Effekt wurde schon in der Literatur beschrieben.^[21; 87] Durch die Oberfläche des Trägers wird der Raum um das aktive Zentrum kleiner. Dadurch ist der assoziative Austausch und Transfer zum Monomer erschwert und es werden längere Ketten und somit höhere Molmassen bei den geträgerten Katalysatoren erhalten. Mit dem Kieselgel Grace SP9 als Träger (**Kat 4**) werden Polymere mit den jeweils niedrigsten molaren Massen erhalten. Da bei **Kat 4** die Partikel die höchste spezifische Oberfläche und das größte Porenvolumen haben, kann es hier durch den leicht größeren Raum schneller zu Kettenabbrüchen durch Transfer zum Monomer und assoziativen Austausch kommen. Dadurch werden hier kürzere Polymere mit niedrigeren Molmassen synthetisiert. Beim Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen werden mit

HDK-15 (**Kat 3**) von allen Kieselgelen die niedrigsten PDIs erzielt (*Abbildung 61*). Hier wirkt die definierte Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure nicht als Ligand für die aktiven Zentren und stört diese dadurch weniger in der Polymerisation. Deshalb kann der Katalysator hier wie ein Single-Site-Katalysator wirken und sehr enge Molekulargewichtsverteilungen werden erreicht. **Kat 2** ausgenommen, zeigen alle pyrogenen Kieselsäuren von Wacker bessere Trägereigenschaften als das Grace Kieselgel. Bei den Wacker-Kieselgelen werden niedrigere PDIs erreicht, der Träger beeinflusst also die geträgerten Single-Site-Katalysatoren weniger. Dadurch können mit diesen Trägermaterialien einheitlichere Polymere synthetisiert werden. Außer dem Ausreißer **Kat 2** zeigen alle geträgerten Katalysatoren den Trend, dass bei steigendem Druck die Molekulargewichtsverteilung enger wird. Bei höherem Druck wird allgemein die Ethyleninsertionsrate erhöht, wodurch es weniger zu Nebenreaktionen und Kettenabbrüchen kommen kann. Folglich werden die bei höherem Druck synthetisierten Polymere einheitlicher.

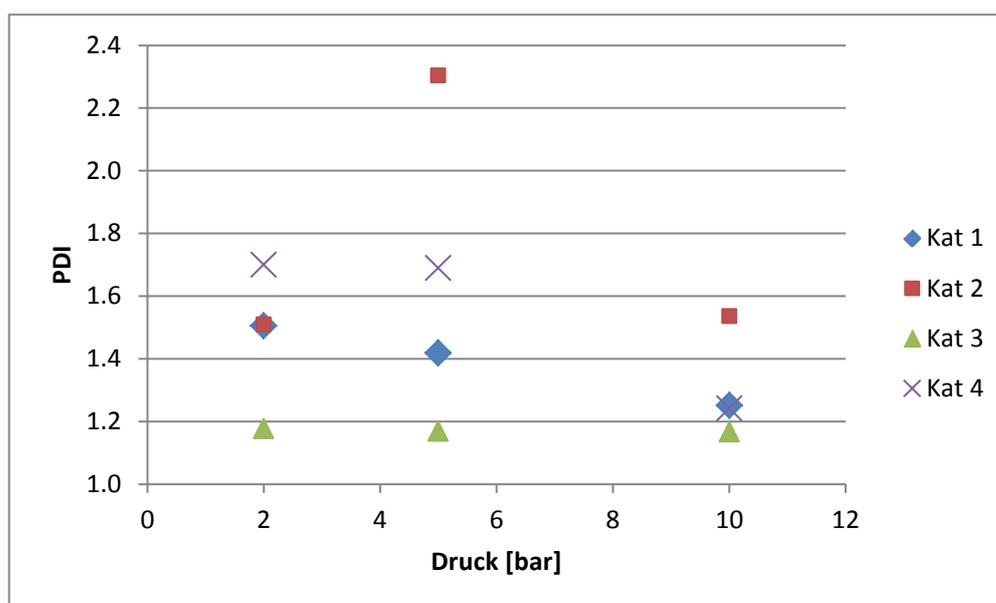


Abbildung 61: Vergleich der PDIs der verschiedenen Trägersubstanzen.

Bei den Polymerisationen mit **Kat 1** bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten die erhaltenen Molmassen der Polymere den erwarteten Trend (*Abbildung 62*). So nimmt bei steigender Temperatur die Molmasse der erhaltenen Polymere jeweils ab. Nur bei 10 bar zeigt sich ein höherer Wert, dort wurde bei der Polymerisation bei 40 °C die höchste Molmasse erhalten. Bei diesen Bedingungen zeigte der Katalysator auch schon die höchste Aktivität von allen Katalysatoren. Jedoch ist bei allen Versuchen bei 40 °C auch der PDI am höchsten, bei

einem Wert von ca. 1,6 jedoch noch immer sehr gut. Die Abnahme der Molmasse kann damit erklärt werden, dass es bei höheren Temperaturen leichter zu Kettenisomerisierung und Kettenabbrüchen kommt, da wie oben beschrieben weniger Ethylen auf der Oberfläche des Partikels ist. Die Wahrscheinlichkeit von Kettenabbrüchen steigt und es werden kürzere Polymerketten gebildet.

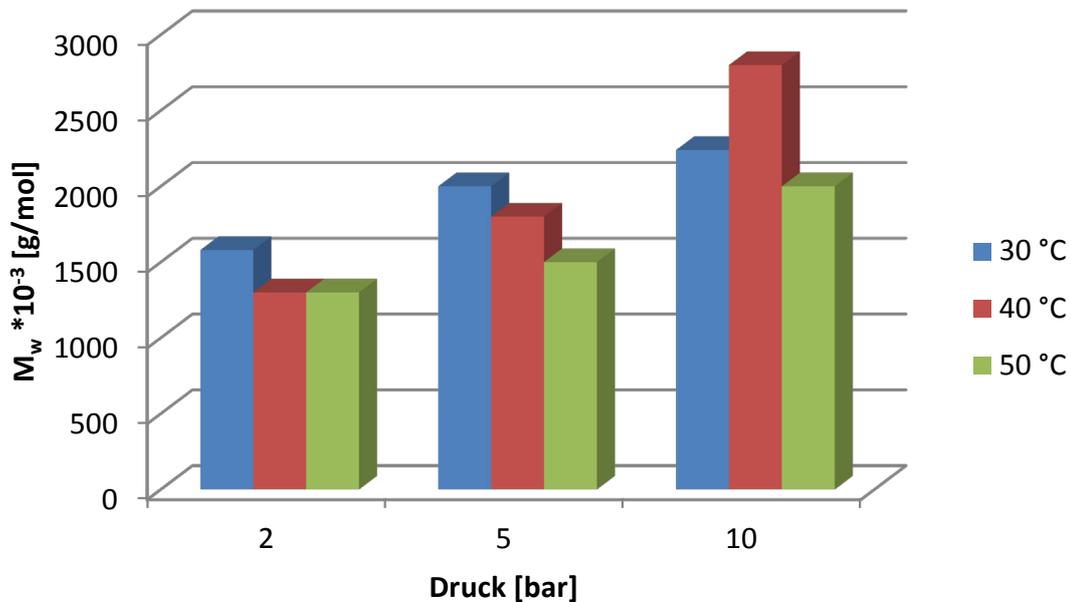


Abbildung 62: Abhängigkeit der Molmasse von der jeweiligen Polymerisationstemperatur.

Die Polymere die in den Versuchen mit den Katalysatoren mit unterschiedlicher Nickel-Beladung hergestellt wurden, wurden ebenso mit Hilfe der DGPC untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass besonders bei niedrigem Druck die Molmasse mit steigender Beladung etwas ansteigt (*Abbildung 63*). Bei 10 bar ist der Unterschied jedoch schon nicht mehr ersichtlich, beziehungsweise liegt er innerhalb der Messungenauigkeit der GPC. Aber auch bei den anderen Polymerisationen kann man sagen, dass die geträgerten Katalysatoren im Rahmen des Fehlerbereichs der GPC unabhängig von der Nickelbeladung die gleichen Molmassen bei einem bestimmten Druck erreichen. Auch die Molekulargewichtsverteilungen liegen alle im Bereich von 1,2 sehr eng beieinander. Die Menge an Nickel auf dem Trägerpartikel hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Molmasse und die Molekulargewichtsverteilung des entstehenden Polymers.

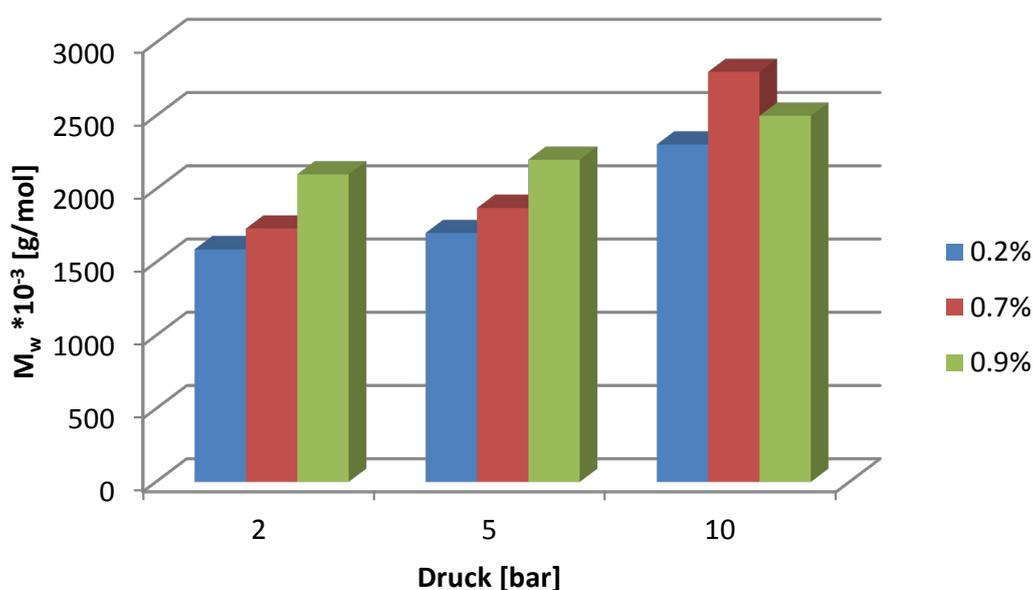


Abbildung 63: Vergleich der Molmassen der Polymere in Abhängigkeit der Nickel-Beladung.

4.5.3 Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit des Trägermaterials

Die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere werden mittels DSC bestimmt. Dabei wird das Peakmaximum der erhaltenen Schmelzübergänge als Schmelzpunkt des Polymers definiert. Das Schmelzverhalten ist abhängig von den intermolekularen Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander. Je besser sich die Ketten aneinander anlagern können, umso größer wird die Kristallinität und somit auch der Schmelzpunkt. Zwei Faktoren beeinflussen die intermolekularen Wechselwirkungen wesentlich. Erstens die Art und Anzahl der Verzweigungen, da durch Kurzkettenverzweigungen die Kristallisation stärker beeinträchtigt wird als durch Langkettenverzweigungen. Bei diesen können die Seitenketten ebenfalls kristallisieren. Ein zweiter Faktor ist das Molekulargewicht des Polymers. Je höher das Molekulargewicht ist, umso geringer ist der Einfluss der Endgruppen, welche die Kristallisation behindern. Dadurch können die Polymerketten besser wechselwirken und die Kristallinität steigt. Bei Polyethylen ist ein Teil im kristallinen Zustand, der Rest liegt amorph vor. Polyethylen ist stets teilkristallin. Wäre es vollkommen kristallin, läge der Schmelzpunkt bei 142 °C.

Bei allen Kieselgelen steigt mit höherem Druck auch die Schmelztemperatur der entstehenden Polymere (Abbildung 64). Ein ähnlicher Trend konnte bereits bei den Aktivitäten und den Molmassen beobachtet werden. Bei höherem Druck ist mehr Ethylen am aktiven Zentrum, dadurch wird die Kettenisomerisierungsrate niedriger und die Ethyleninsertionsrate steigt, wodurch die Molmasse ebenfalls höher wird. Die Kettenisomerisierung ist jedoch auch der entscheidende Schritt zur Bildung von Kettenverzweigungen. Sinkt nun die Rate zur Isomerisierung werden seltener Kettenverzweigungen in die Polymerkette eingebaut. Dadurch steigt schließlich die Schmelztemperatur des entstehenden Polymers.

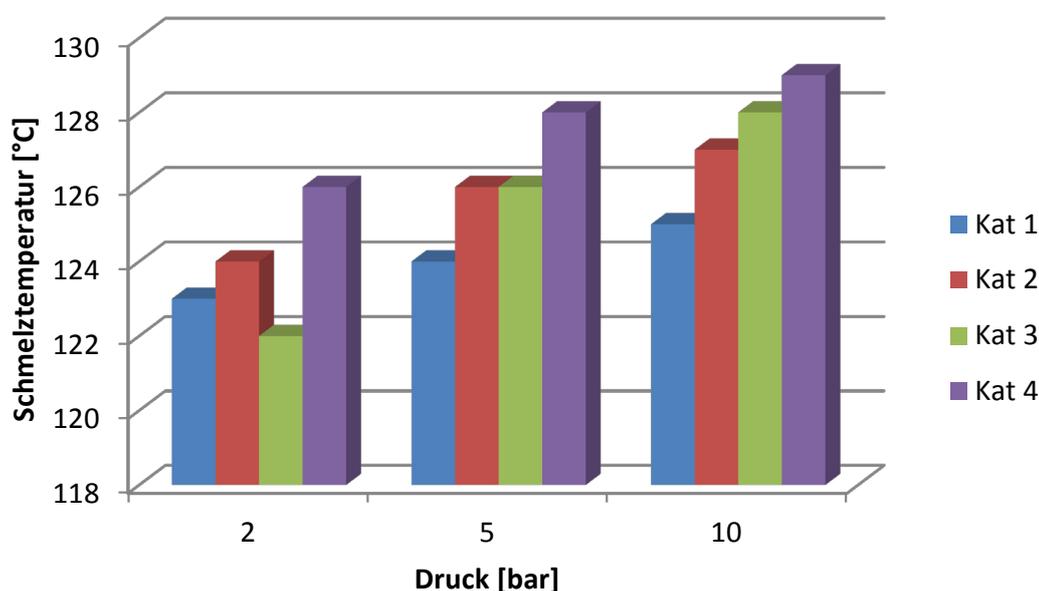


Abbildung 64: Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit des verwendeten Trägermaterials.

Von allen Kieselgelen werden mit dem Grace-Kieselgel (**Kat 4**) die höchsten Schmelzpunkte erreicht. Hier zeigt sich ein weiterer Vorteil des pyrogenen Kieselgels von Wacker. Die Ni(II)-Komplexe werden hier weniger von der Oberfläche des Trägers beeinflusst und können wie in Lösung als Single-Site-Katalysatoren verzweigte Polymere synthetisieren. Bei 2 bar zeigt **Kat 3** mit 122 °C den niedrigsten Schmelzpunkt aller Polymere. Bei den Polymerisationen bei 5 und 10 bar steigt die Schmelztemperatur der Polymere jeweils mit steigender Oberfläche und Porenvolumen der Trägermaterialien. Bei kleinerem Porenvolumen ist es möglicherweise schwerer für die wachsende Polymerkette am aktiven Zentrum die Positionen zu tauschen (chain migratory insertion). Daher kommt es öfter zur Kettenisomerisierung und damit zu Verzweigungen, wodurch der Schmelzpunkt sinkt.

Beim Vergleich der Schmelztemperatur der Polymere bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, zeigt sich bei 2 und 5 bar der Trend, dass bei steigender Temperatur die Schmelztemperatur sinkt (*Abbildung 65*). Dies kann damit erklärt werden, dass zum einen bei höherer Temperatur weniger Ethylen auf der Partikeloberfläche vorliegt und zum anderen die Rate der Kettenisomerisierung im Vergleich zur Kettenwachstumsrate steigt. Dadurch werden bei höherer Temperatur mehr Verzweigungen eingebaut und die Schmelztemperatur sinkt. Dieser Trend kann auch anhand der Molmassen der Polymere erklärt werden, da diese bei 2 und 5 bar ebenfalls mit steigender Polymerisationstemperatur sinken. Da niedermolekulare Polymere mehr Endgruppen aufweisen, welche die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten stören, sinken die Schmelztemperaturen. Obwohl dieser Effekt, bei den hier vorliegenden hochmolekularen Polymeren eher zu vernachlässigen ist.

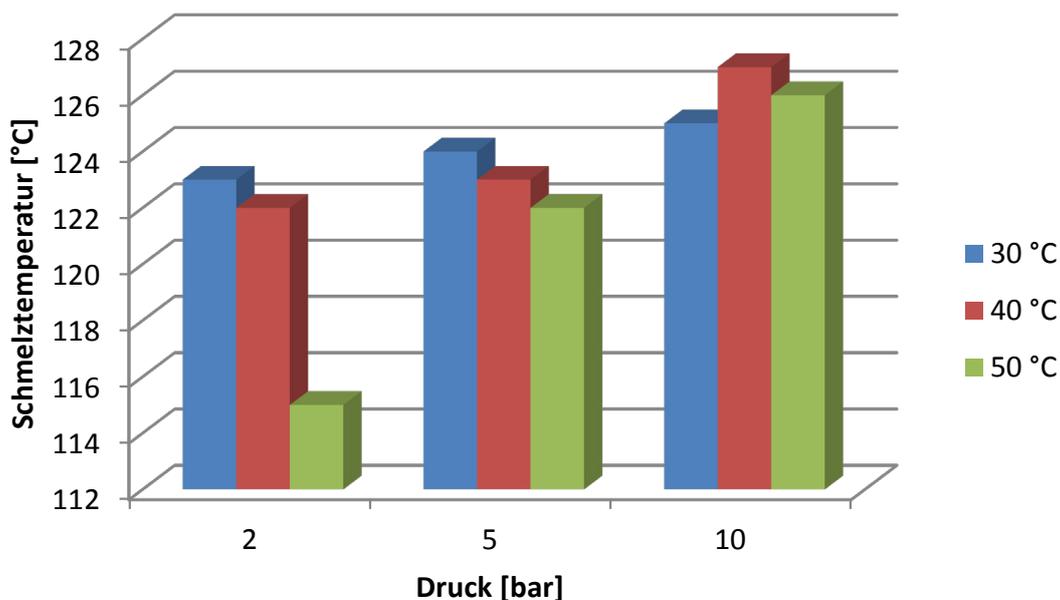


Abbildung 65: Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur.

Bei den Polymerisationen bei 10 bar ist der Verlauf nicht eindeutig. Hier ist der Schmelzpunkt bei der Polymerisation bei 40 °C mit 127 °C am höchsten. Dagegen ist der Wert bei der Polymerisation bei 30 °C mit 125 °C am niedrigsten. Hier ist die Ethylenkonzentration so hoch, dass es bei 50 °C im Falle einer Kettenisomerisierung schneller zum Kettenabbruch und nicht zur Bildung von Verzweigungen kommt. Dadurch

entstehen zwar kürzere Polymere, die allerdings weniger Verzweigungen aufweisen und daher einen leicht höheren Schmelzpunkt besitzen.

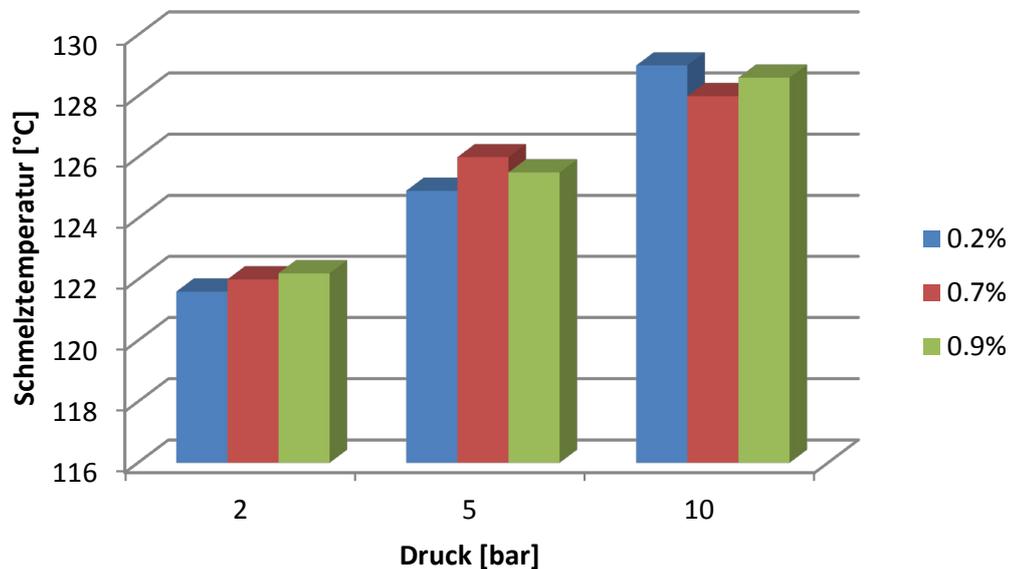


Abbildung 66: Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit der Nickelbeladung.

Die Polymere, die bei der Versuchsreihe mit den Katalysatoren mit den unterschiedlichen Nickelbeladungen synthetisiert wurden, sind ebenfalls hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens in der DSC untersucht worden (*Abbildung 66*). Wie schon bei den Molmassen der Polymere in den GPC-Untersuchungen sind auch hier nur kleine Abweichungen bei den Schmelzpunkten der verschiedenen Polymere in Abhängigkeit der Nickelbeladung zu erkennen. Die Menge an Nickel auf dem Trägerpartikel hat keinen Einfluss auf die späteren Polymereigenschaften.

4.6 Videomikroskopie

In den Versuchen im Horizontalautoklav wird durch das Rühren mit Natriumchlorid die Struktur der wachsenden Polymerpartikel zerrieben. Um die Fragmentation und die Morphologie der Trägerpartikel, wie sie im industriellen Wirbelschichtreaktor auftreten würde, beobachten zu können, wurden Polymerisationen im Videomikroskop-Reaktor durchgeführt. Videomikroskopische Untersuchungen von Polymerisationen mit geträgerten Katalysatoren sind bereits in der Literatur beschrieben worden.^[88] Dabei ist es möglich das Wachstum einzelner ruhender Trägerpartikel während der Polymerisation optisch zu verfolgen.

4.6.1 Aufbau des Videomikroskopiereaktors

Das Videomikroskop ist aus einem Autoklav mit Fenster und einem Lichtmikroskop aufgebaut (Abbildung 67 und 68). Eine Digitalkamera der Firma *QImaging* nimmt in bestimmten Zeitabständen Fotos auf.

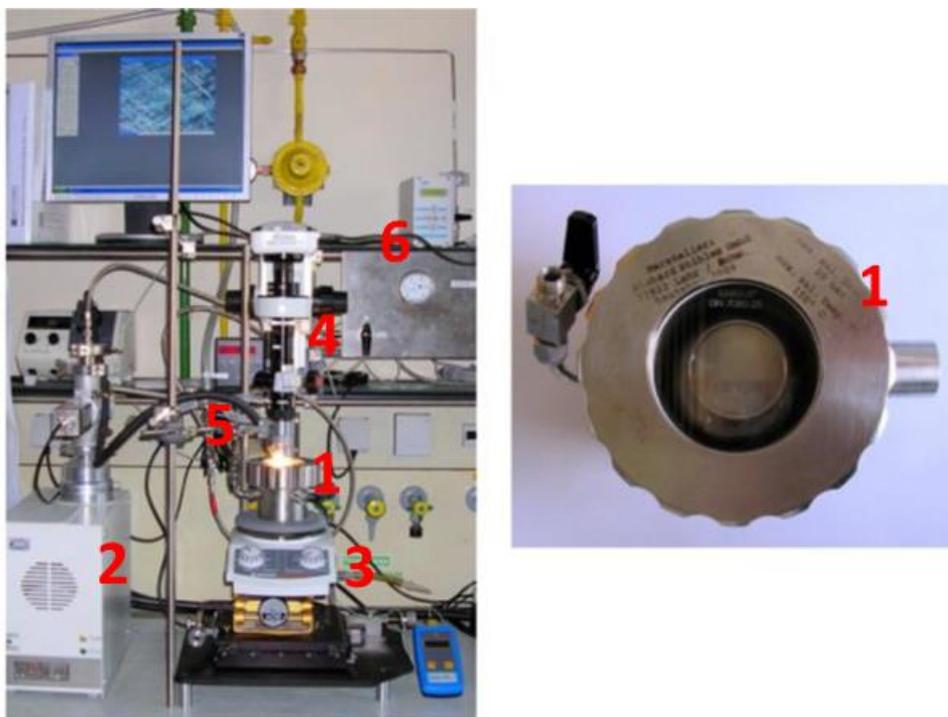


Abbildung 67: Aufbau des Videomikroskops (links) mit Reaktor (1), Vakuumpumpe (2), Heizung (3), Videomikroskop (4), Kaltlichtlampe (5) und Druckregelung (6) sowie Reaktor von oben (rechts).

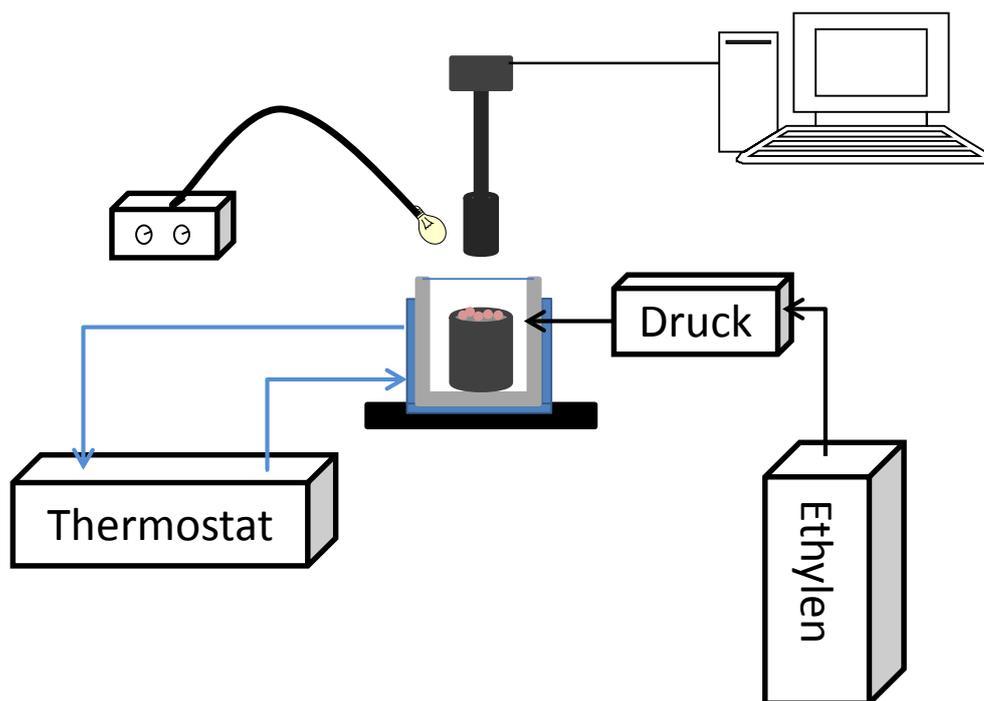


Abbildung 68: Schematischer Aufbau des Videomikroskopie-Setups.

Das Volumen des Autoklav beträgt 200 mL. Das Glasfenster, druck- und temperaturstabil bis 20 bar bzw. 150 °C, wird zwischen dem Autoklavenkörper und dem Deckel eingeschraubt. Nach Evakuierung des Autoklaven für drei Stunden im Vakuum wird unter Argongegenstrom eine Spatelspitze des Katalysators auf einem Metallzylinder verteilt. Auf dem Metallzylinder befinden sich für besseren Kontrast der Bilder zwei Glasplättchen. Nach Zugabe des Katalysators wird der geschlossene Reaktor kurz vorsichtig evakuiert und bei 4 bar Ethylen-Druck auf 50 °C temperiert. Nach Auswahl der gewünschten Position des Reaktors unter dem Mikroskop wird über einen seitlichen Eingang eine 0,1 molare TMA-Lösung in den Reaktor gespritzt. Sobald diese sich im Gasraum verteilt und zu den Partikeln vordringt, beginnt die Reaktion. Zu diesem Zeitpunkt wird mit den Aufnahmen der Bilder begonnen. Es wird alle zwei Minuten ein Bild aufgenommen. Durch Ablassen des Ethylen-Drucks wird die Polymerisation beendet. Während der Polymerisation sind keine inaktiven Partikel zu erkennen, d.h. alle Partikel beginnen zu wachsen. Dabei ist das Wachstum nicht bei allen Teilchen gleich groß. Durch die schlechtere Wärmeabführung der Partikel ohne Durchmischung kann es zur Bildung von einzelnen hot spots kommen, wodurch einige Katalysatoren weniger aktiv werden. Außerdem kann es durch die fehlende Durchmischung auch zu einer inhomogenen Verteilung des Aktivators über alle Partikel kommen, woraus

wiederum ein uneinheitliches Größenwachstum resultieren kann. Jedes Trägerpartikel kann als Mikroreaktor mit eigener Stoff- und Wärmebilanz angesehen werden. Für die Bestimmung der Wachstumsrate der einzelnen Partikel wurden diese als Kugeln angesehen. Aus den Bildern wurde der Durchmesser (P_D) bestimmt, woraus wiederum das Partikelvolumen (P_V) berechnet wurde.

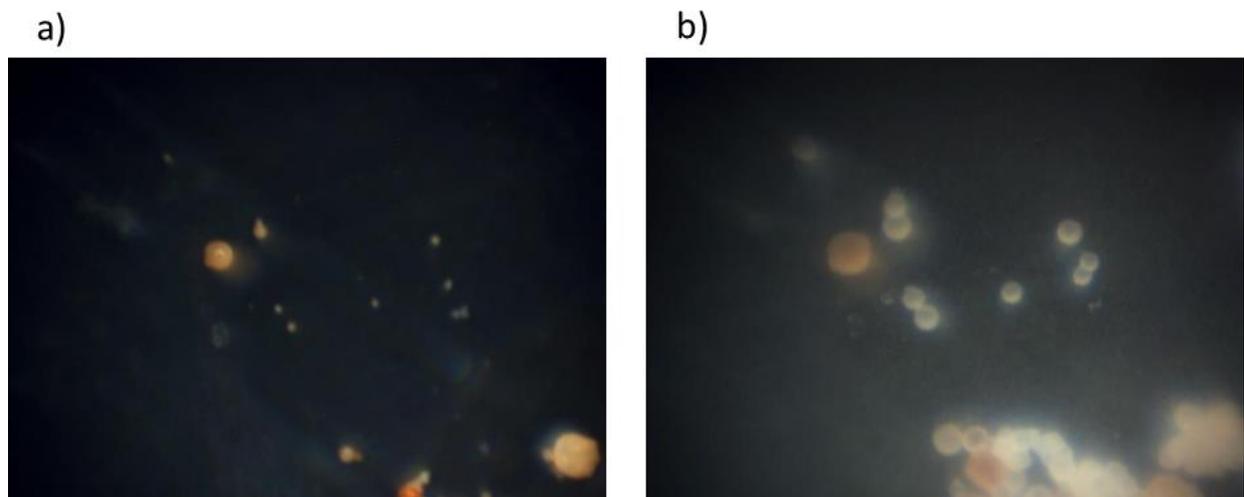
$$P_V = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{2}P_D\right)^3$$

Zum besseren Vergleich der einzelnen Partikel untereinander wurden die Werte jeweils auf die Anfangsdurchmesser $P_{D,0}$ bzw. Anfangsvolumen $P_{V,0}$ gemittelt.

4.6.2 Ergebnisse mit dem Videomikroskop

4.6.2.1 Polymerisation mit geträgerten Ni(II)- α -Diimin-Komplexen

Alle geträgerten Katalysatorpartikel zeigten das typische Wachstums- und Fragmentationsverhalten in den Videomikroskopie-Versuchen. Stellvertretend für diese wird hier die Polymerisation des auf HDK-16 basierenden geträgerten Katalysators (**Kat 1**) gezeigt. Dieser Träger weist die gleichmäßigste Morphologie der Partikel auf und konnte somit am besten ausgewertet werden. In Abbildung 69 sind vier Bilder der Partikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Polymerisation zu sehen.



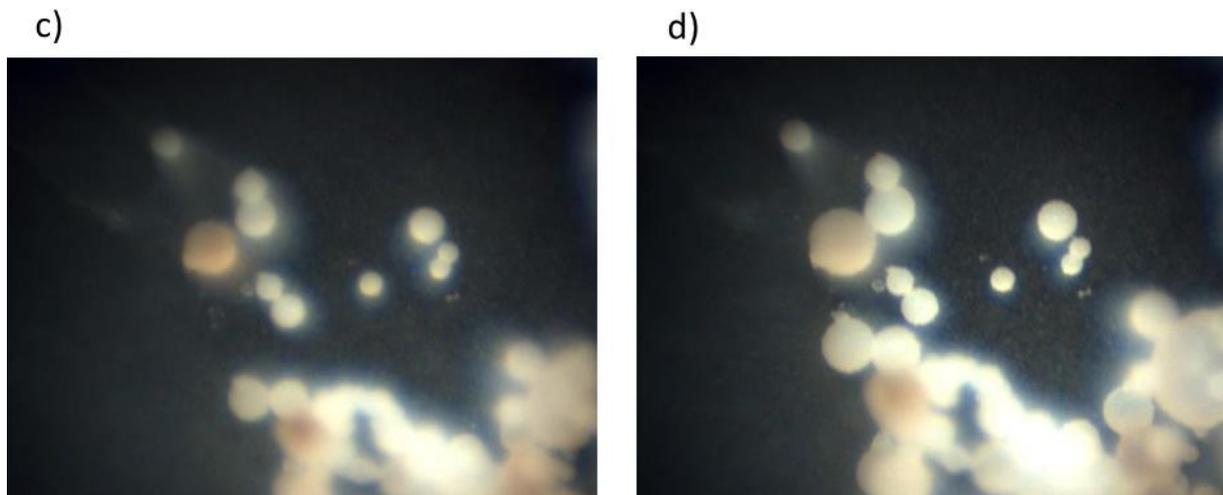


Abbildung 69: Bilder der Partikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten (a=0, b=10, c=30, d=60 Minuten).

Wie deutlich zu erkennen ist, wird im Gegensatz zu den Polymerisationen im Horizontalautoklav hier die Morphologie des Trägers nicht zerstört. Das entstehende Polymerisatpartikel ist ein genaues Replikat des ursprünglichen Trägerpartikels. Am Beginn der Polymerisation ist das Wachstum durch die beginnende Fragmentation der Partikel am größten (Abbildung 70). Nach ca. 30 Minuten wird es geringer, da das Ethylen nun immer weiter durch das schon gewachsene Polymer zu den aktiven Zentren diffundieren muss.

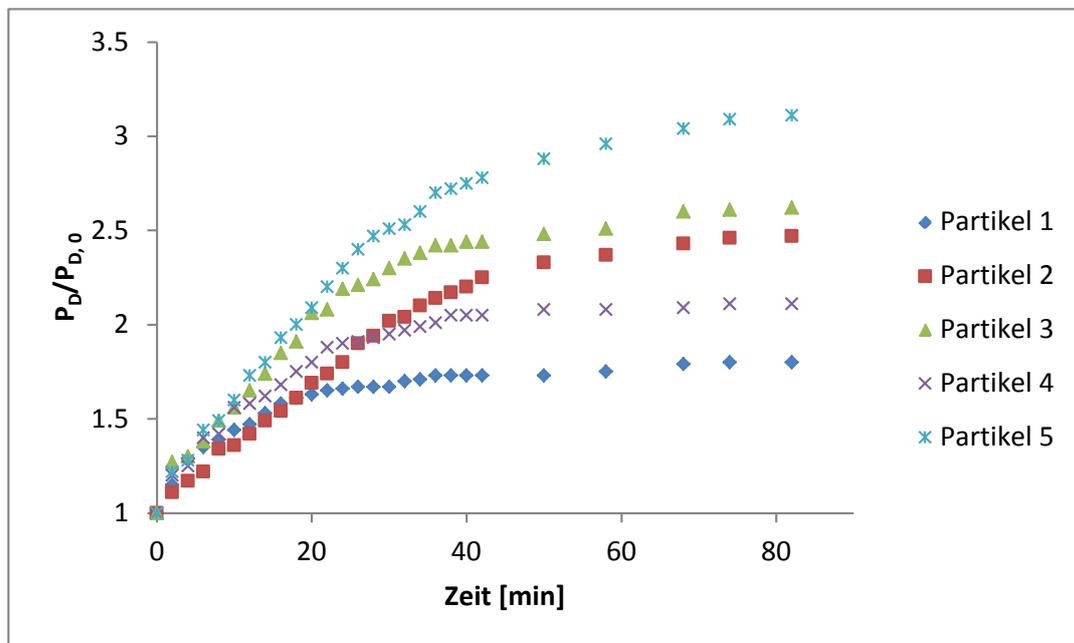


Abbildung 70: Relatives Partikelwachstum von **Kat 1** im Videomikroskop.

Am Ende der Polymerisationszeit ist das Wachstum der Partikel nur noch sehr gering, bis sie am Ende ca. zwei bis dreimal so groß sind wie zu Beginn der Polymerisation. Anhand der Kurve ist zu erkennen, dass jedes Partikel einen eigenen Wachstumsverlauf hat. Jedes Partikel ist ein eigener Mikroreaktor mit individuellem Stoff- und Wärmeaustausch, dadurch weisen alle Teile einen eigenen Aktivitätsverlauf auf. Wie der Durchmesser nimmt auch das Volumen der Partikel in gleichem Maße zu (*Abbildung 71*).

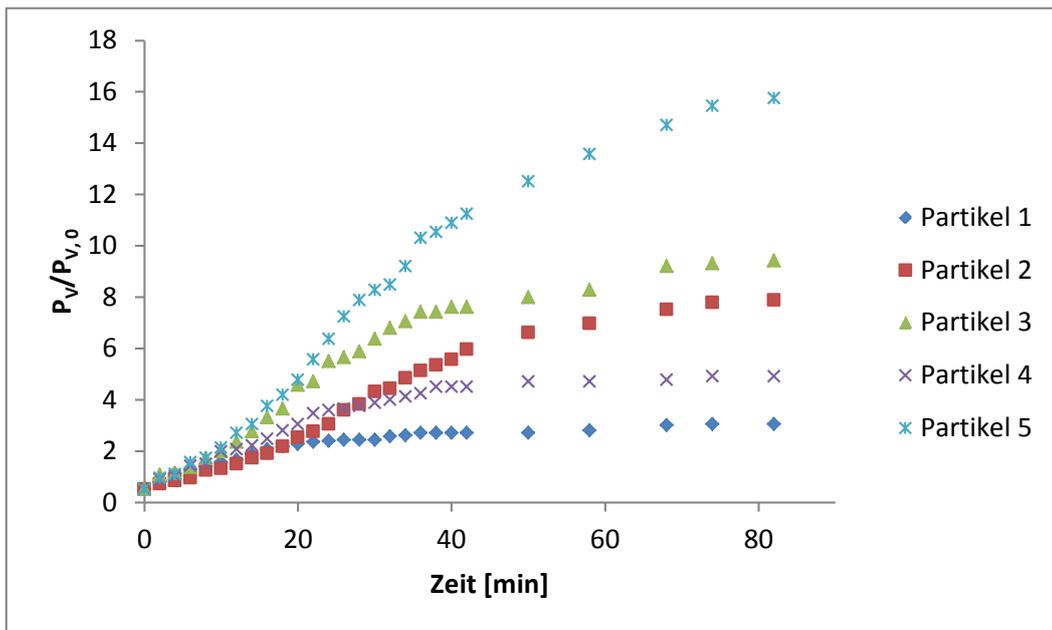


Abbildung 71: Relative Volumenzunahme der einzelnen Partikel von **Kat 1**.

4.6.2.2 Polymerisation des geträgerten Zirkonocendichlorids

Mit $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ geträgert auf HDK-16 (**Kat 4**) wurden ebenfalls im Horizontalautoklav mehrere Polymerisationsversuche durchgeführt. Jedoch gelang es nicht in diesem einen aktiven Katalysator und damit Polymer zu erzeugen. Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metallocene kommen beim Befüllen des Reaktors oder durch kleine Mengen Restfeuchtigkeit des Natriumchlorids in Kontakt mit Wasser und werden so inaktiv. Trotz einiger Versuche mit verbesserten Einfüllbedingungen und länger ausgeheiztem Natriumchlorid konnte kein Polymer im Horizontalreaktor gebildet werden. Im Gegensatz dazu konnte im Videomikroskop erfolgreich mit dem geträgerten Zirkonocendichlorid polymerisiert werden. Das Befüllen des Reaktors erfolgte dabei in der Glovebox um jeglichen Kontakt mit der Luft ausschließen zu können. Nach Aktivierung mit TMA konnte das Wachstum der Partikel aufgezeichnet werden (*Abbildung 72*).

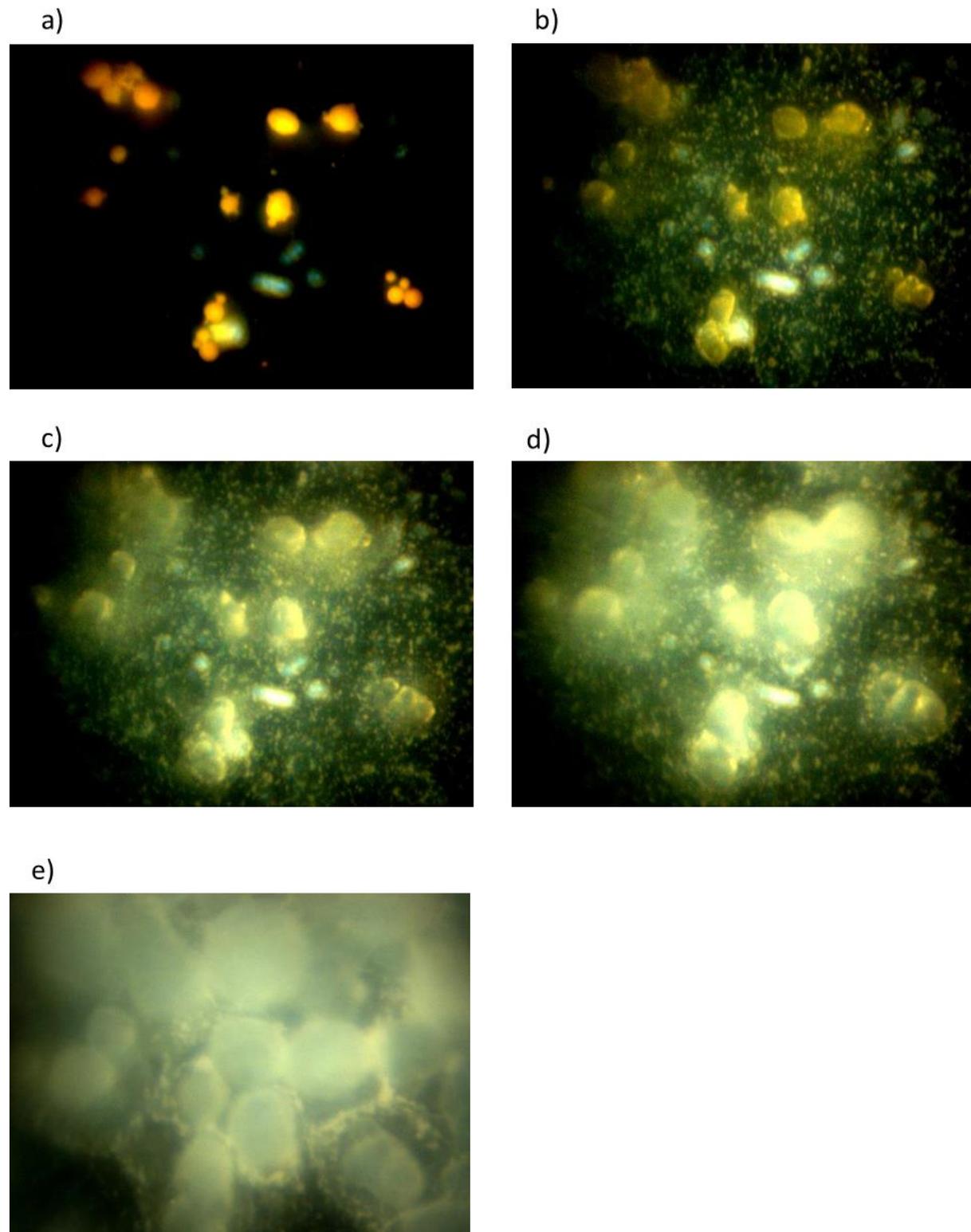


Abbildung 72: Aufnahmen der Polymerisation von **Kat 4** nach 0 (a), 10 (b), 26 (c), 40 (d) und 68 (e) Minuten.

Auch hier bleibt die Morphologie der Trägerpartikel erhalten. Für die Polymerisation mit dem Metallocen wurde mehr TMA-Lösung (ca. 5 mL) in den Reaktor gegeben. Dadurch sind die Bilder durch das an den Teilchen kondensierende Toluol etwas unscharf. Außerdem sind in den Bildern Nebenfällungen zu erkennen, jedoch weisen diese keine Aktivität auf. Wie schon im vorigen Kapitel, wurde auch hier mit HDK-16 als Trägermaterial gearbeitet. Beim Wachstum der Partikel ist zu erkennen, dass hier der Partikeldurchmesser stärker ansteigt als bei der Polymerisation mit dem Ni-Diimin-Komplex. Die Teilchen werden ca. 2,5 bis 4 fache so groß wie zu Beginn der Polymerisation (*Abbildung 73*).

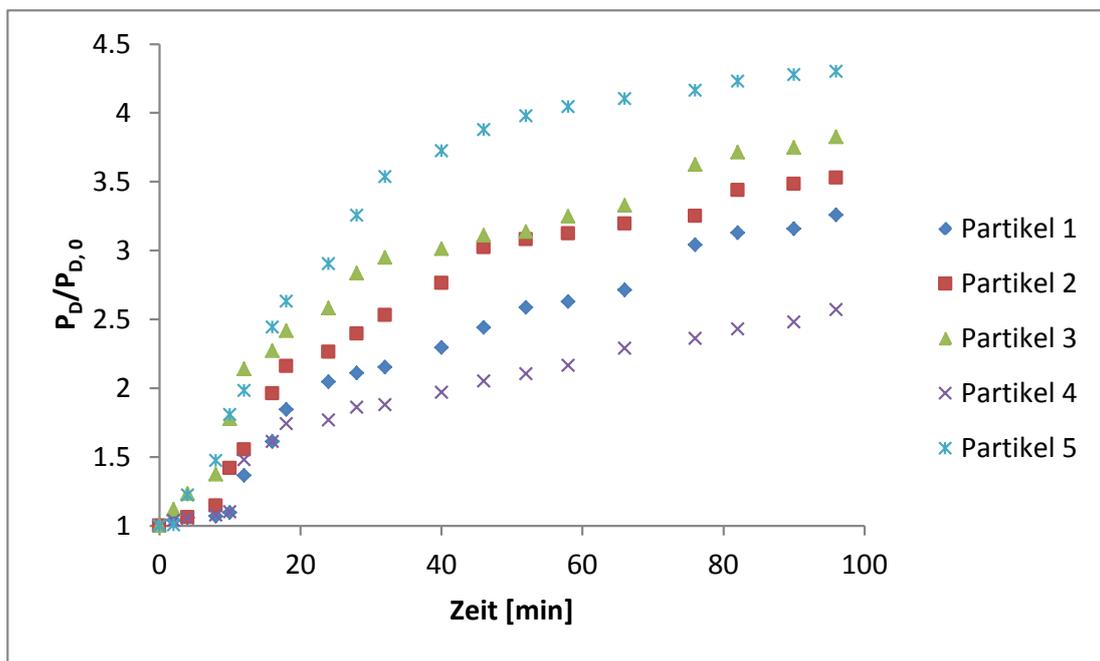


Abbildung 73: Verlauf des Größenwachstums von **Kat 4** im Videomikroskopreaktor.

Anhand des Kurvenverlaufs ist erkennbar, dass die Polymerisation mit dem Metallocen erst nach wenigen Minuten startet. Erst nach einer Induktionsphase steigt die Wachstumskurve sichtbar an. In der ersten Phase bildet sich hier an der äußeren Oberfläche eine dünne Polymerschicht, durch die das Ethylen und der Aktivator erst in die Poren diffundieren müssen. Durch die langsam beginnende Fragmentation werden neue aktive Zentren frei und es kommt schließlich zur Polymerisation im gesamten Partikel. Dadurch beginnt hier das Partikelwachstum erst leicht später als mit **Kat 1**. Die Partikelvolumenzunahme ist hier bei der Polymerisation mit **Kat 4** ebenfalls deutlich größer (*Abbildung 74*). Das Volumen der ausgewählten Partikel steigt hier auf das 10 bis 40 fache der Ausgangswertes an. Das größte relative Wachstum zeigen dabei die kleinen Partikel, sie werden proportional am größten.

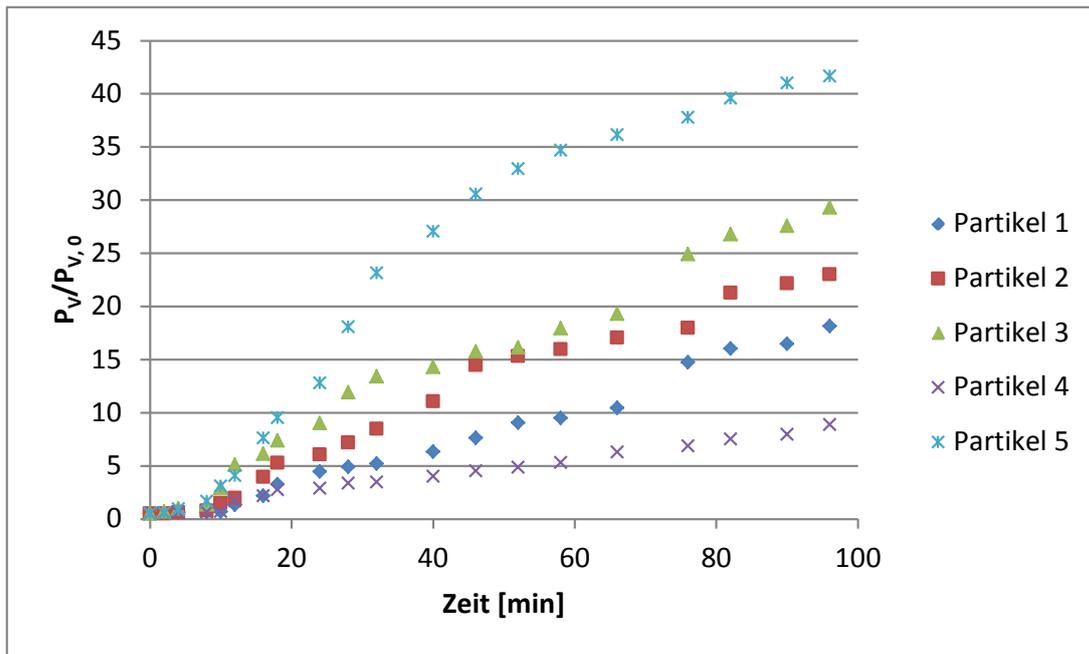


Abbildung 74: Zunahme des Partikelvolumens bei der Polymerisation von Kat 4.

4.6.3 Morphologie der Partikel

Aus Aufnahmen im Elektronenmikroskop (Hitachi TM 1000 sowie Jeol JSM 7500F) kann die Morphologie der gewachsenen Polymerpartikel näher untersucht werden. Da im Videomikroskop die Struktur der Partikel nicht vom Natriumchlorid zerstört wird, weisen die Partikel die typische Replikatsstruktur auf (Abbildung 75).

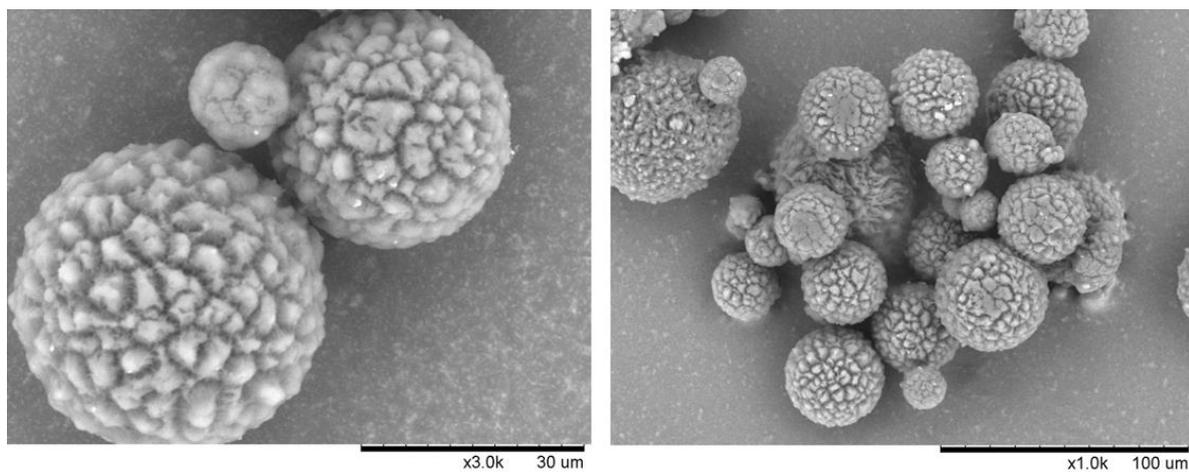


Abbildung 75: Bilder von Polymerisaten aus Kat 1.

In genaueren Aufnahmen der Partikel kann die blumenkohlartige „cob-web“-Struktur erkannt werden (*Abbildung 76*). Durch die Polymerfäden werden die einzelnen auseinandergebrochenen Fragmente des Trägerpartikels zusammengehalten.

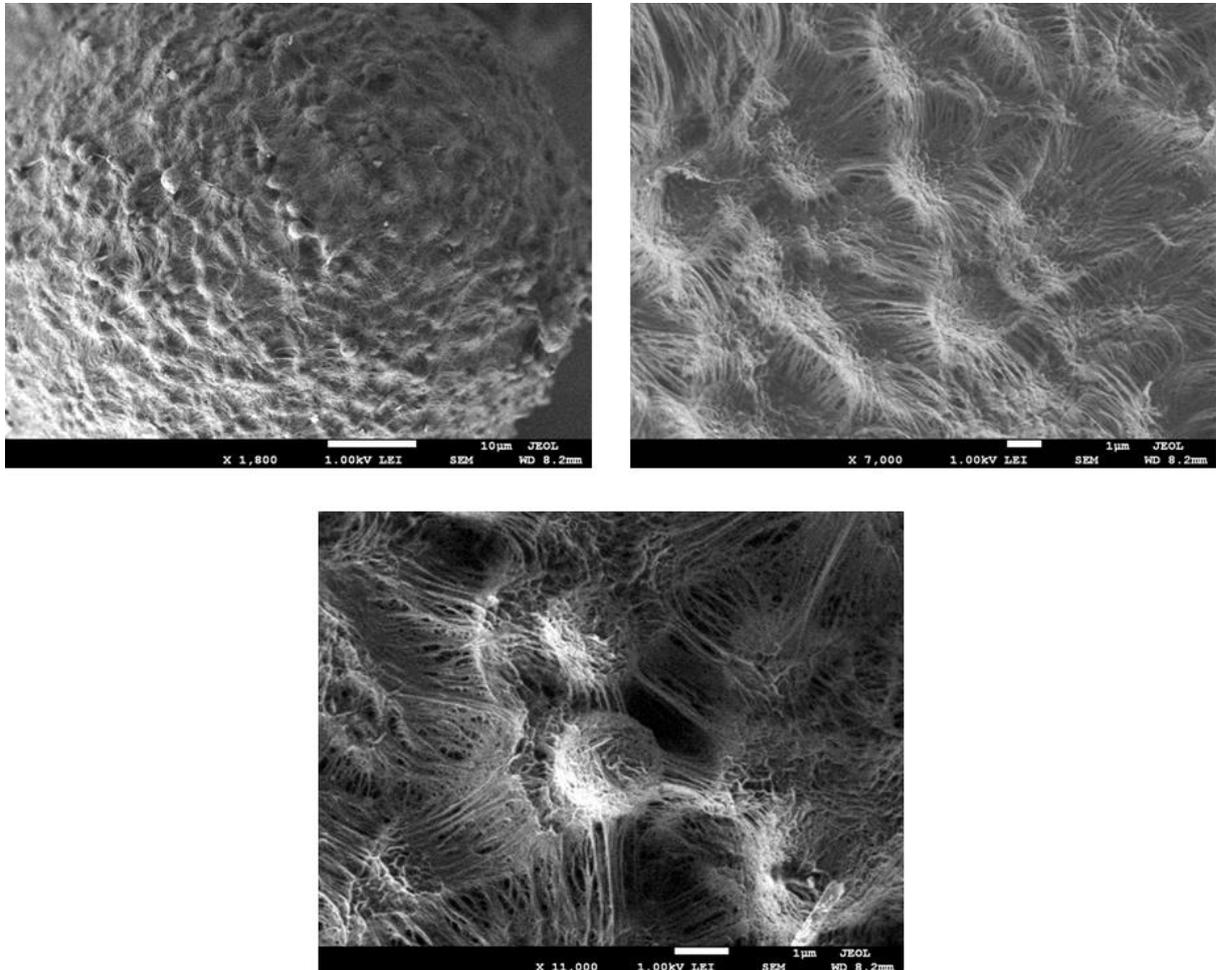


Abbildung 76: REM-Bilder eines Polymerisats bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Durch Einbetten von Polymerpartikeln in ein Harz (*Agar Scientific Low Viscosity Resin Kit*) war es möglich, durch Schnittversuche mit einer Rasierklinge Einblick in das Innere der Polymerpartikel zu gewinnen. Wie in den Bildern erkennbar ist, besteht das Partikel auch im Inneren aus der spinnwebartigen Struktur, die schon an der Oberfläche gesehen werden konnte (*Abbildung 77*). Außer den Polymerfäden können keine anderen Strukturen wie z.B. das Kieselgel erkannt werden. D.h. dass das Trägerpartikel während der Polymerisation vollständig in kleine Bruchstücke fragmentiert ist.

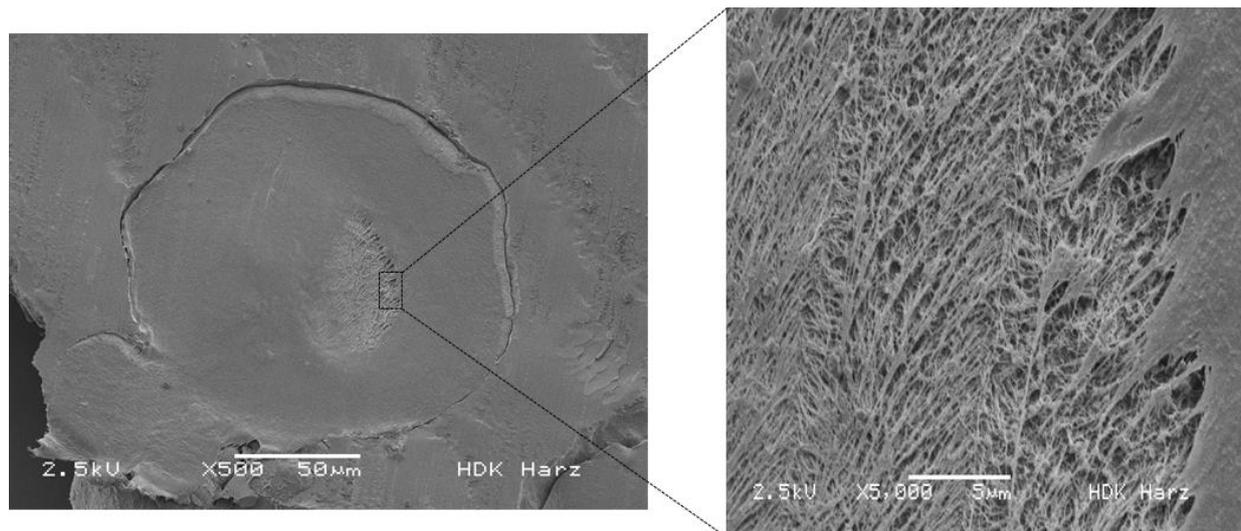


Abbildung 77: REM-Bilder eines in ein Harz eingebetteten und aufgeschnittenen Polymerisats.

Nur ein kleiner Teil des Polymerpartikels weist hier die feingliedrige Polymerstruktur auf. Beim Schneiden mit der Rasierklinge verschmiert ein Großteil des Polymers und das Polymernetzwerk ist nicht mehr erkennbar. Die Partikel aus der Polymerisation von **Kat 4** im Videoautoklav zeigen ebenfalls die gleiche Struktur, wenngleich hier die Oberfläche der Partikel insgesamt deutlich glatter ist (*Abbildung 78*). Dies kann daran liegen, dass hier die Polymerisationsaktivität höher war, wodurch mehr Polymer entstanden ist und dadurch die einzelnen Polymerfäden nicht mehr so gut zu erkennen sind. Auch durch das ankondensierte Toluol kann es zum Quellen der äußeren Schicht der Partikel gekommen sein, wobei die feingliedrige Struktur verwischt wird.

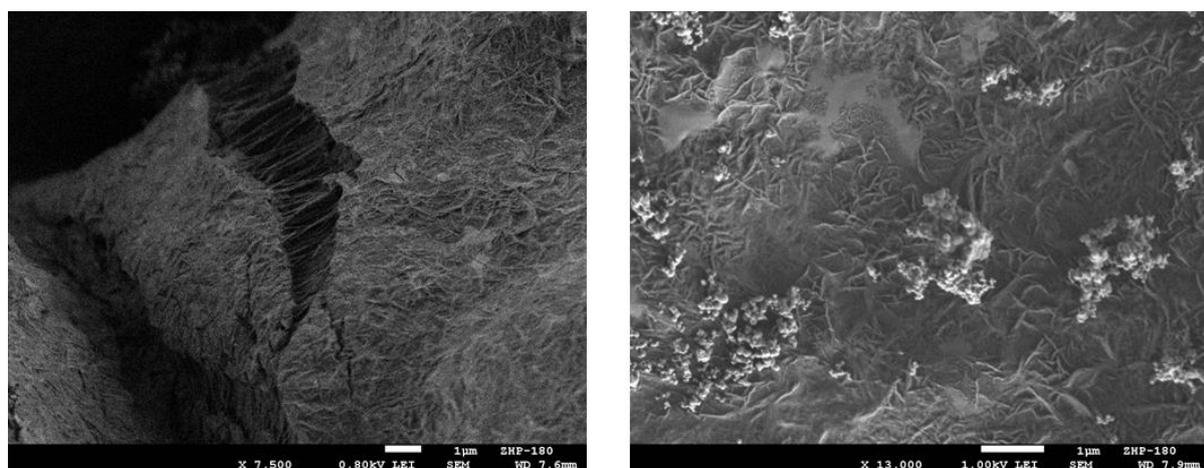


Abbildung 78: REM-Bilder der Partikel von **Kat 4** aus dem Videomikroskop.

5 Zusammenfassung

Polyethylen, als eines der meistverwendeten Produkte weltweit, hat sich seit seiner Entdeckung durch die radikalische Polymerisation, besonders aber nach der Entwicklung der katalytischen Polymerisation von Ethylen deutlich gewandelt. So gibt es eine Vielzahl an verschiedenen PE-Modifikationen, angepasst an die Anforderungen des Materials. Einen großen Schritt zu neuartigen Polyethylen-Synthesewegen konnte durch die von *Rieger et al.* entwickelten polyaromatischen Ni(II)- α -Diimin-Komplexe gemacht werden. Mit ihnen ist es möglich, auch in Gegenwart von Wasserstoff, verzweigtes Polyethylen aus Ethylen zu synthetisieren. Dabei können ohne die sonst nötige Zugabe von Comonomeren, wie höheren α -Olefinen, durch den sogenannten Chain-Walking-Mechanismus in Abhängigkeit von Ligandenstruktur, Polymerisationsdruck und -temperatur variabel kurzkettenartige Verzweigungen in das Polyethylenbackbone eingebaut werden. In dieser Arbeit wird neben der Trägerung dieser Single-Site-Katalysatoren, auch die Heterogenisierung von Metallocen-Komplexen untersucht. Als Trägermaterial fungiert dabei hochdisperse Kieselsäure HDK[®] der *Wacker Chemie AG*. Es werden drei verschiedene durch Sprühtrocknung granuliert Kieselgele mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina verwendet und mit einem herkömmlichen Kieselgel der Firma *Grace Davidson* verglichen. Folgende Katalysatoren werden synthetisiert, auf Kieselgel geträgert und in der Gasphasen-Polymerisation angewendet (*Abbildung 79*). Die Synthese der Katalysatorvorstufen verläuft mit guten Ausbeuten.

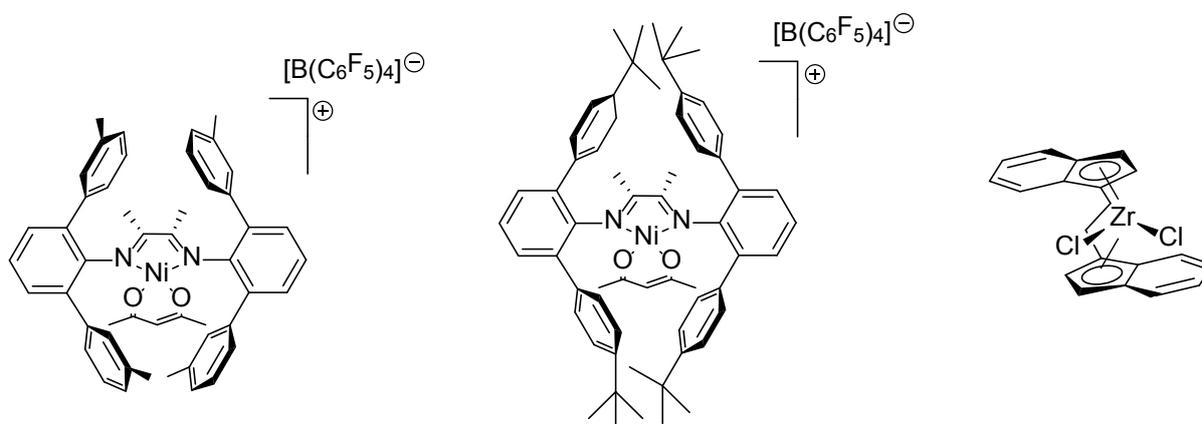


Abbildung 79: Synthetisierte und auf Kieselgel geträgerte Katalysatorvorstufen.

Neben der Polymerisationsaktivität der geträgerten Katalysatoren werden mit Hilfe von Videomikroskopie und Elektronenmikroskopie auch die Fragmentation und das Wachstum der einzelnen Partikel genauer untersucht.

Der 3-Methyl-substituierte Ni(II)- α -Diimin-Komplex wurde auf allen vier Kieselgelen geträgert und im Horizontalautoklav in Polymerisationsversuchen eingesetzt. Bei Vorversuchen mit zwei verschiedenen Aktivatoren werden mit TMA im Vergleich zu Ethylaluminiumsesquichlorid deutlich höhere Aktivitäten erzielt. Daher wird TMA als Cokatalysator verwendet. Bei 10 bar zeigt das Kieselgel von *Grace Davidson* mit $1600 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{het.Kat}} \cdot \text{h}$ die höchste Aktivität aller untersuchten Trägerpartikel. Wird der Druck niedriger (2 bzw. 5 bar), sinkt die Aktivität linear ab. Bei HDK-15, welches ebenfalls eine hohe spezifische Oberfläche und großes Porenvolumen aufweist, ist der gleich Aktivitätsverlauf zu erkennen. Bei HDK-13 und HDK-16 ist die Aktivität jeweils bei 5 bar am größten. Diese Kieselgele haben eine deutlich geringere Oberfläche und kleineres Porenvolumen als die anderen beiden Kieselgele. Die Polymerisationsaktivität bei 5 bar ist bei den Kieselgelen mit der niedrigen Oberfläche mehr als doppelt so hoch als bei den anderen beiden Trägersubstanzen. In GPC-Untersuchungen zeigt sich, dass alle erhaltenen Polymere sehr hohe Molmassen besitzen. Dabei werden mit allen HDK-Substraten höhere Molmassen als mit dem Grace-Kieselgel erreicht. Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere ist bei allen Trägersubstanzen sehr niedrig. Bis auf HDK-13 zeigen alle HDKs kleinere PDIs als das Grace Kieselgel. Hier zeigt sich der Vorteil der pyrogenen Kieselsäure, die aufgrund ihrer definierten Oberfläche, die aus dem eleganten Flammenprozess resultiert, nicht als Ligand für das aktive Metallzentrum agiert. Dadurch kann der Katalysator nahezu wie in Lösung als Single-Site-Katalysator Polymere mit niedrigen Molekulargewichtsverteilungen produzieren. Die Schmelztemperaturen der synthetisierten Polymere steigen mit dem Polymerisationsdruck linear an. Die höchsten Schmelzpunkte werden mit dem Grace Kieselgel erhalten. Bei den pyrogenen Kieselsäuren wird der Katalysator in geringerem Maße von der Oberfläche des Trägers beeinflusst. Dadurch kann der Komplex, wie in Lösung, mehr Kurzkettenverzweigungen in das Polymerbackbone einbauen, wodurch letztendlich der Schmelzpunkt niedriger wird.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polymerisation wird der auf HDK-16 heterogenisierte 3-Methyl-substituierte Ni(II)- α -Diimin-Komplex im Horizontalautoklav bei 40 und 50 °C eingesetzt. Die Aktivität ist bei 50 °C deutlich erniedrigt, besonders bei

niedrigem Druck. Bei erhöhter Temperatur kommt es hier häufiger zur Ausbildung von hot spots, dadurch wird ein Teil der Komplexe zerstört und die Gesamtaktivität sinkt. Bei 40 °C ist die Aktivität bei einem Druck von 5 und 10 bar am höchsten. Bei dieser Temperatur werden weniger hot spots gebildet und der Katalysator kann dadurch nach einer Stunde Polymerisation am meisten Polymer erzeugen. Die Molmassen der Polymere werden bei höheren Temperaturen durch das vermehrte Auftreten von Isomerisierungsreaktionen niedriger. Nur bei der Polymerisation bei 40 °C wird bei 10 bar die größte Molmasse erhalten. Unter diesen Bedingungen wurde auch schon die höchste Aktivität festgestellt. Jedoch zeigt das hier erhaltene Polymer auch die größte Molekulargewichtsverteilung. Die Schmelzpunkte der Polymere sinken bei den Versuchen bei 2 und 5 bar jeweils mit steigender Temperatur. Bei 10 bar ist dieser Abfall nicht zu erkennen. Hier weist wie schon bei Aktivität und Molmasse das Polymer aus den Versuchen bei 40 °C den höchsten Wert der Schmelztemperatur auf. Bei 50 °C ist die Schmelztemperatur leicht höher als bei 30 °C.

Je nach Menge an Katalysatorvorstufe, die für den Heterogenisierungsprozess eingesetzt wird, werden unterschiedliche Nickelbeladungen auf dem Trägerpartikel erhalten. Die maximale Menge an Nickel auf Kieselgel HDK-15 liegt bei 0,9 Gew-%. Höhere Katalysatormengen während der Trägerung werden durch das Reinigen wieder vom Partikel gelöst. Je höher die Nickelbeladung ist, desto höher ist die Aktivität der Partikel. Auch die Aktivität bezogen auf ein Gramm Nickel steigt mit höherer Beladung. Ein leichter Anstieg der Molmasse mit steigender Nickelmenge ist zu beobachten. Allerdings liegt die Differenz der Molmassen im Bereich der Messgenauigkeit der GPC. Bei den Schmelzpunkten der Polymere zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Bei einem bestimmten Druck unterschieden sich die Schmelzpunkte der Polymere in Abhängigkeit der Nickelbeladung nur sehr wenig. Die Menge an Nickel, die sich auf dem Träger befindet, hat nahezu keinen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Polymers.

Zur genaueren Untersuchung des Partikelwachstums wird die Polymerisation einzelner Trägerpartikel unter einem speziellen Videomikroskop beobachtet. Dabei fragmentieren die Trägerpartikel zu größeren Polymerpartikeln, ohne die Morphologie der ursprünglichen Teilchen zu verlieren. Die Polymerpartikel stellen ein Replikat der Trägerpartikel dar. Das Wachstum der Partikel ist mit beginnender Fragmentation und der damit verbundenen Freisetzung von weiteren aktiven Zentren in den ersten 30 Minuten der Polymerisation am größten und wird mit zunehmender Zeit immer geringer. Der Rückgang an Aktivität rührt

Zusammenfassung

daher, dass das Ethylen immer weiter zu den aktiven Zentren diffundieren muss. Die für die Fragmentation geträgerter Polymersationskatalysatoren charakteristische Cob-Web-Struktur der entstehenden Polymerpartikel kann in REM-Aufnahmen eindeutig nachgewiesen werden (*Abbildung 80*). Über Polymerfäden werden die Subpartikel des fragmentierten Teilchens zusammengehalten.

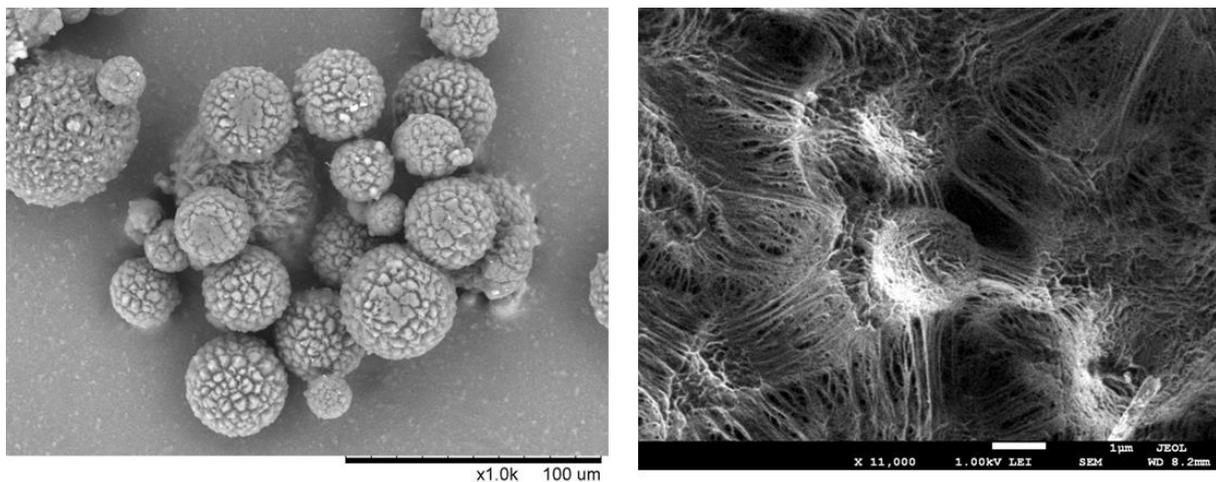


Abbildung 80: REM-Aufnahmen der Polymerpartikel nach Polymerisation im Videoautoklav.

Mit den hochdispersen Kieselgelen werden Polymere erhalten die sich bei sehr hohen Molmassen durch relativ niedrige Schmelztemperaturen auszeichnen. Sie ähneln in ihren Eigenschaften denen von LLDPE. Auch der Einsatz als synthetische Faser wie z.B. Dyneema® (UHMWPE) in Schutzkleidungen oder schusssicheren Westen wäre vorstellbar. Durch Wahl eines bestimmten HDKs mit spezieller Oberfläche ist es möglich, Polymere mit spezifischen Eigenschaften zu synthetisieren.

Die Trägerung des Metallocendichlorids $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ erfolgt nicht direkt auf das Kieselgel. Dazu wird die pyrogene Kieselsäure erst mit MAO vorbehandelt, um die Zersetzung des Katalysators auf der Oberfläche zu verhindern. In Versuchen im Videomikroskop kann die Polymerisation und das Wachstum der Partikel verfolgt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen, sollte es in folgenden Untersuchungen möglich sein, Polymerisationen mit geträgerten Metallocenkatalysatoren im Horizontalreaktor durchzuführen. Entscheidend ist hierbei der völlige Ausschluss von Wasser und Luft beim Befüllen des Reaktors. Durch Verbesserung der Befüllungstechnik des Horizontalreaktors sollte es aber möglich sein, auf pyrogener Kieselsäure geträgerte Metallocene zu polymerisieren und mit diesen dann

gemeinsam mit Ni(II)- α -Diimin-Komplexen Chain-Shuttling-Polymerisationen durchzuführen und so völlig neue Polymere mit außergewöhnlichen Eigenschaften zu erschaffen.

6 Summary

Polyethylene, being one of the world's mostly used products, has undergone notably development since the discovery of the radical polymerization of ethylene. Especially since the invention of the catalytic synthesis of polyethylene great advancements are possible. There is a huge number of different PE modifications, which are always adapted to the intended use. A big step forward towards new synthetical pathways for the PE production was made by *Rieger et al.* by the development of polyaromatic Ni(II)- α -diimine-complexes. With these it is possible to synthesize branched polyethylene solely from ethylene even in the presence of hydrogen. Without the addition of comonomers, like higher α -olefins, short branches can be introduced in the polymer backbone depending on the ligand sphere and the polymerization conditions *via* chain walking mechanism. Besides the supporting of these single site catalysts, the heterogenization of metallocene complexes is investigated. As supporting material high disperse silica gel HDK[®] of *Wacker Chemie AG* which is granulated *via* a spray drying process is used. Three different pyrogenic silica gels with varying specific surface area and pore volume are compared to a common silica gel of *Grace Davidson*. The following catalysts were synthesized, supported on silica gel and finally tested in gas phase polymerization reactions (*Figure 1*). The synthesis of the catalyst precursors proceeds in good yields.

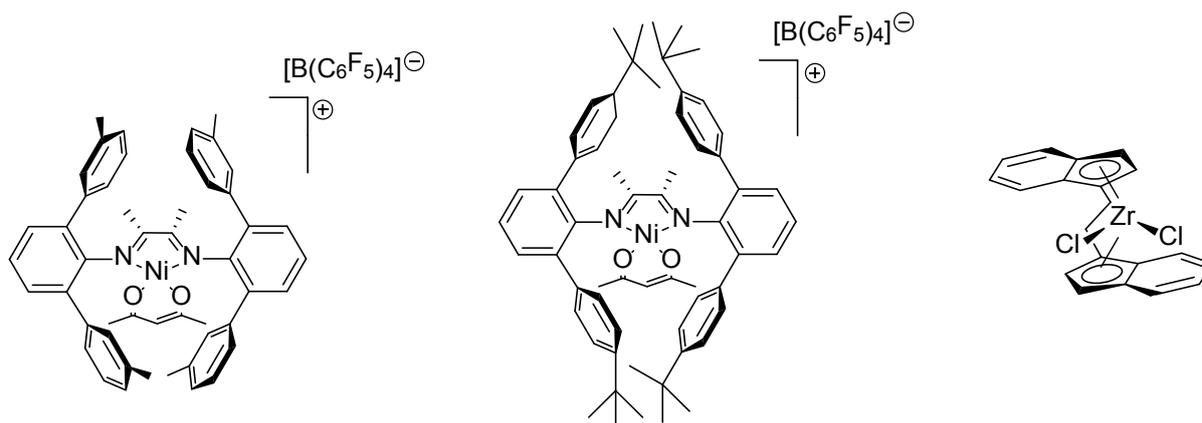


Figure 1: Synthesized and on silica gel supported catalyst precursors.

Summary

In addition to the polymerization activity of the supported catalysts also the fragmentation and the growth of single particles is examined *via* video microscopy and electron microscopy.

The 3-methyl-substituted Ni(II)- α -diimine-complex was heterogenized on all four silica gels and applied in polymerization reaction in the horizontal autoclave. In preliminary tests with two different activators increased activities are obtained by using trimethylaluminium instead of ethylaluminium sesquichloride. Hence TMA is always used as a cocatalyst. At 10 bar ethylene pressure the silica gel of *Grace Davidson* showed with 1600 g_{PE}/g_{het.cat}*h the highest activity of all investigated supporting materials. With decreasing pressure (2 and 5 bar) the activity drops linearly. In case of HDK-15, which exhibits a high specific surface area and a big pore volume, the same trend in activity is detected. For HDK-13 and HDK-16 there is a maximum of activity at 5 bar and lower values are obtained at 2 and 10 bar, respectively. These two silica gels have significant lower surface areas and pore volumes than the other two supporting materials. Polymerization activity at 5 bar is more than twice as high as for the silica gels with high surface area. SEC measurements reveal that all obtained polymers exhibit very high molecular masses. All polymers resulting from HDK support show higher molecular masses as the ones produced with Grace support. The molecular weight distribution is for all supporting materials very low. Except for HDK-13 all pyrogenic silicas show lower PDIs as the *Grace* material. At this point the advantage of HDK with its defined surface, resulting from the flame process, which doesn't act as a ligand for the active metal center becomes clear. The catalyst can perform just like a single site catalyst in solution and produce polymers with narrow molecular weight distributions. The melting temperature of the synthesized polymers increases with rising ethylene pressure during polymerization. The highest values for the melting points are obtained with the Grace support. On the pyrogenic silica the catalyst is less influenced by the surface of the support and can thus, just like in solution polymerization, incorporate more short chain branches in the polymer backbone which leads to a decrease in the melting temperature.

For investigation of the temperature dependency the polymerization of 3-methyl-substituted Ni(II)- α -diimine-complex supported on HDK-16 is conducted at 40 and 50 °C in the horizontal autoclave. At 50 °C the activity is considerably low, especially at lower pressures. At higher temperatures more hot spots are being generated thereby destroying parts of the supported catalysts leading to a decline of the overall activity. At 40 °C the highest activity is observed at 5 and 10 bar. At this temperature fewer hot spots are formed and after one hour of

polymerization the highest amount of polymer was determined. As expected the molecular weights of the polymers produced at higher temperatures are declining because of the increase of chain isomerization reactions. Only for the polymerization at 40 °C the highest molecular masses is received at 10 bar. Under these conditions already highest activity was determined. However the obtained polymer shows the widest molecular weight distribution. The melting temperatures of the polymers produced at 2 and 5 bar decrease with rising temperature. At 10 bar this decline is not observed. Here the polymer produced at 40 °C shows like for activity and molecular mass the highest value of the melting temperature. At 50 °C the melting temperature is slightly higher than at 30 °C.

Depending on the amount of precatalyst used for the impregnation process, varying loadings of nickel on the supporting material are obtained. The maximum amount of nickel on HDK-15 is 0,9 weight%. Higher portion of catalyst during the heterogenization process are being dissolved from the particle during the washing procedure. The higher the nickel loading, the higher is the activity of the particles. The activity related to one gram nickel rises with higher loading, too. A slight increase of the molecular masses with rising nickel loading can be observed. However, the difference of the molecular masses is found to be in the area of measuring inaccuracy of the SEC. Regarding the melting temperatures a similar pattern can be observed. At a certain pressure the melting points of the polymers vary only very little in dependency of the nickel loading. The amount of nickel being supported on the particles has almost no influence on the properties of the resulting polymers.

For closer investigation of particle growth the polymerization of some selected particles is observed under a video microscope. During polymerization the silica particles are fragmenting to big polymer particles. In this process the morphology of the original particles is preserved. The final polymer particles are a replicate of the support particles. Particle growth is highest in the first 30 minutes with starting fragmentation and release of further active centers. Afterwards increase is getting lower. The decline in activity is a result of the longer diffusion path of the ethylene towards the active centers. The characteristic cob web structure of the polymer particles, which is typical for fragmentation of supported polymerization catalyst, can be verified *via* REM measurements (*Figure 2*).

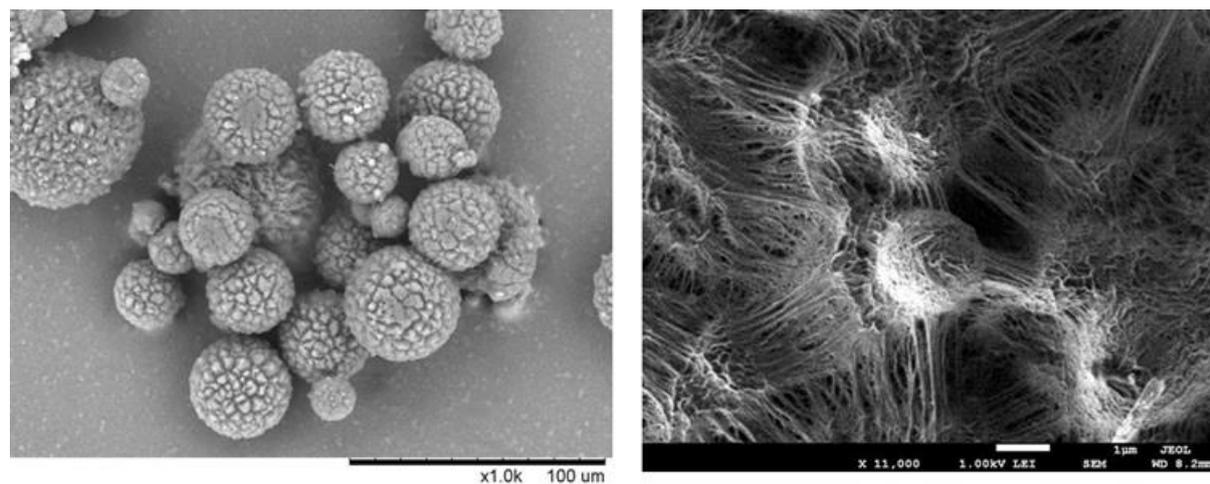


Figure 2: REM pictures of polymer particles after polymerization in the video autoclave.

With HDK polyethylenes are achieved that exhibit very high molecular masses but as well comparatively low melting temperatures. Their properties are similar to those of LLDPE. Moreover the application as synthetic fiber like Dyneema[®] for example in protective clothings and bulletproof vests is conceivable. By choice of a certain HDK with specific surface area polymers with particular properties can be synthesized.

Supporting of the metallocene dichloride $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ is carried out in indirect fashion. Therefore the pyrogenic silica is pretreated with MAO in order to prevent decomposition of the catalyst on the surface. In tests in the video autoclave polymerization and growth of the particles can be traced. Based on these achievements it should be possible in following investigations to perform polymerizations in the horizontal autoclave. Crucial here is the complete exclusion from water and air during the loading of the reactor. With improvement of the loading technique of the horizontal autoclave it should be possible, to support metallocenes together with Ni(II)- α -diimines on pyrogenic silica and then conduct chain shuttling polymerizations and create completely new block copolymers with extraordinary properties.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen wurden unter Argon 4.8 in Standard Schlenktechnik oder in einer Glovebox der Firma *MBraun* durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, werden die Chemikalien von den Firmen *Aldrich*, *Acros*, *ABCR* oder *VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle deuterierten Lösemittel für NMR Messungen werden von *Deutero* bezogen. Trockenene Lösemittel wie Toluol, Diethylether, *n*-Pentan oder Dichlormethan werden von einem *MBraun* solvent purification system (MB-SPS-800) bezogen. Ethen 3.0 wurde von *Linde* geliefert.

Nach Literaturvorschrift synthetisierte Verbindungen

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)^[79]

Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat)^[89]

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

¹H-NMR: *Bruker* AV-III 500 (500 MHz)
Bruker AV-III-300 (300,13 MHz)

¹³C-NMR: *Bruker* ARX-300 (75,90 MHz)

Für die Signalintensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett

Chloroform ¹H (δ = 7.26 ppm), ¹³C (δ = 77.16 ppm); CD₂Cl₂ ¹H (δ = 5.32 ppm), ¹³C (δ = 53.84 ppm); C₂D₂Cl₄ ¹H (δ = 6.0 ppm), ¹³C (δ = 77.0 ppm); CD₃OD ¹H (δ = 3.35 ppm), ¹³C (δ = 49.3 ppm); Toluol ¹H (δ = 2.06, 6.97, 7.01, 7.09 ppm), ¹³C (δ = 137.48, 128.87, 127.96, 125.13, 20.43 ppm);

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Dünnschichtchromatographie werden Platten der Firma *Roth* (Polygram SIL G(UV₂₅₄)) verwendet. Zum Signalnachweis werden die Platten entweder unter UV-Licht gehalten oder in eine Lösung von Kaliumpermanganat getaucht und anschließend erhitzt.

Säulenchromatographie

Die Säulenchromatographie wird mit Kieselgel der Firma *Fluka* (Korngröße 0.040-0.63 mm) mit einem 50 bis 100fachen Überschuss bezogen auf die Masse der zu trennenden Substanz durchgeführt. Es werden technische Lösemittel ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Größenausschlusschromatographie wird ein *Varian* PL-GPC 220 Hochtemperatur Chromatograph mit zwei *Olexis* 300·7.7 mm Säulen und einem RI-Detektor verwendet. Als Eluent dient BHT-stabilisiertes 1,2,4-Trichlorbenzol. Die Messungen werden bei 160 °C durchgeführt. Die Kalibrierung wird mit PE-Standards und die Auswertung mit Hilfe einer Auswertesoftware (*Cirrus*) durchgeführt.

Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird mit Hilfe einer *TA Instruments* DSC Q 2000 ausgeführt. Die Kalibrierung erfolgt mit Indium. Die Messungen werden bei einer Heizrate von 10K/min von 25 bis 200 °C durchgeführt.

Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen werden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Technischen Universität durchgeführt. Hydrolyse- und luftempfindliche Substanzen werden in der Glovebox abgewogen und bis zur Messung aufbewahrt. Die Bestimmung von C, H und N wurde in einem Elementaranalysegerät der Firma *Elementar* (Vario EL) durchgeführt.

Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)

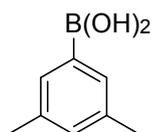
Für die Massenbestimmung wurde ein ESI-MS-Gerät von *Varian* (Varian LC-MS 500) eingesetzt. Die Messungen werden entweder im positiven oder negativen Modus durchgeführt.

7.2 Synthese der Boronsäuren

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten Zweihals-Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 1,2 Äquivalente Magnesiumspäne in 30 mL trockenem THF vorgelegt. In den Tropftrichter wird 1 Äquivalent der Bromkomponente in 20 mL THF gegeben und langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung für 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. In einem zweiten Zweihals-Schlenkkolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 1,3 Äquivalente Trimethylborat in 50 mL absolutem Ether auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Grignard-Lösung aus dem ersten Schlenkkolben wird nach Abkühlen in den Tropftrichter überführt und langsam zur Lösung des Trimethylborats zugetropft, wobei die Temperatur nicht über $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ansteigen soll. Nach vollständiger Zugabe wird die gesamte Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 100 mL Eiswasser und 4 mL konz. Salzsäure zugeben und nach einer halben Stunde Rühren wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

Synthese von 3,5-Dimethylphenylboronsäure



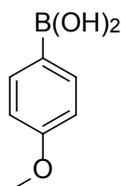
1-Brom-3,5-dimethylbenzol (38,9 g, 210 mmol), Magnesium (6,08 g, 250 mmol), Trimethylborat (28,4 g, 273 mmol). Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 25,9 g (85%).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ_{H} [ppm] = 7.38 (s, 2H, Ar-H), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 2.31 (s, 6H, CH_3)

ESI-MS: 397 [MH^* , Cyclotrimer]

Synthese von 4-Methoxyphenylboronsäure

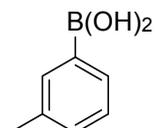


1-Brom-4-methoxybenzol (13,1 g, 70,2 mmol), Magnesium (2,6 g, 103 mmol), Trimethylborat (9,5 g, 91,3 mmol). Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 9,18 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ_{H} [ppm] = 7.60 (dd, 2H, Ar-H), 6.90 (dd, 2H, Ar-H), 3.80 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

ESI-MS: 152 [MH^*]

Synthese von 3-Methylphenylboronsäure

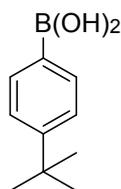


1-Brom-4-methoxybenzol (65,0 g, 380 mmol), Magnesium (11,1 g, 465,7 mmol), Trimethylborat (51,4 g, 494,2 mmol). Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 29,6 g (57%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ_{H} [ppm] = 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.25 (m, 1H, Ar-H), 2,41 (s, 3H, CH_3)

ESI-MS: 137 [MH^*]

Synthese von 4-Tertbutylphenylboronsäure



1-Brom-4-tertbutylbenzol (20 g, 94 mmol), Magnesium (2,74 g, 113 mmol), Trimethylborat (12,7 g, 122,2 mmol). Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 12,4 g (70%).

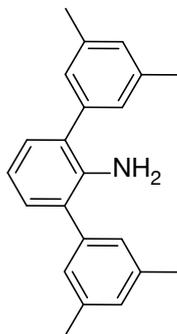
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ_{H} [ppm] = 7.52 (d, 2H, Ar-H), 7.44 (d, 2H, Ar-H), 1.34 (s, 9H, CH_3)

7.3 Synthese der Terphenylamine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Zweihals-Schlenkcolben mit Rückflüsskühler werden 300 mL Benzol, 1 Äquivalent 2,6-Dibromanilin und 0,12 Äquivalente Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt. Dazu werden 6,7 Äquivalente Natriumcarbonat gelöst in 80 mL Wasser (2M-Lösung) und anschließend 2,6 Äquivalente der Boronsäurekomponente in 20 mL Ethanol gegeben. Unter Rühren wird die Reaktionslösung für 3 Tage auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase einmal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen werden mit 20 mL konz. Salzsäure versetzt, wobei teilweise das Hydrochlorid als gelblich-weißer Niederschlag ausfällt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit zweimal mit Pentan gewaschen und anschließend mit 200 ml Ether und gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung gerührt. Nach Auflösen des Feststoffes werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösemittel befreit. Nach Umkristallisation in Methanol erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

Synthese von 3,3',5,5''-Tetramethyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-amin

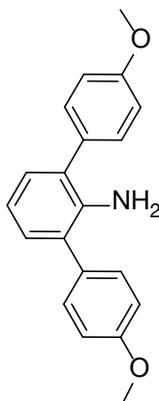


3,5-Dimethylphenylboronsäure (25,8 g, 172 mmol), 2,6-Dibromanilin (20,5 g, 78 mmol), Pd(PPh₃)₄ (10,8 g, 9,4 mmol), Na₂CO₃ (65,04 g, 527,8 mmol), Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 15,8 g (67%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.20 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, Ar-H), 7.06 (s, 2H, Ar-H), 6.91 (t, 1H, Ar-H), 2.38 (s, 12H, CH₃)

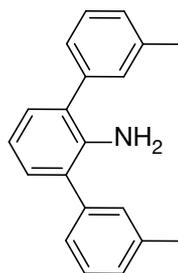
ESI-MS: 302 [MH⁺]

Synthese von 4,4''-Dimethoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-amin



4-Methoxyphenylboronsäure (9,18 g, 60,4 mmol), 2,6-Dibromanilin (5,51 g, 23,0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3,04 g, 2,86 mmol), Na₂CO₃ (16,37 g, 154,1 mmol), Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 4,36 g (62%).

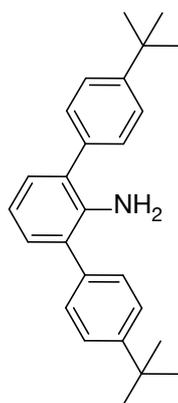
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.37 (d, 4H, Ar-H), 7.01 (d, 2H, Ar-H), 6.92 (d, 4H, Ar-H), 6,77 (t, 1H, Ar-H), 3.77 (s, 6H, -OCH₃)

Synthese von 3,3''-Dimethyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-amin

3-Methylphenylboronsäure (29,6 g, 217 mmol), 2,6-Dibromanilin (18,98 g, 75,6 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11,51 g, 9,96 mmol), Na₂CO₃ (59,5 g, 560 mmol), Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 11,26 g (55%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.48 (m, 6H, Ar-H), 7.30 (d, 2H, Ar-H), 7.25 (d, 2H, Ar-H), 6.99 (t, 1H, Ar-H), 2.53 (s, 6H, CH₃)

ESI-MS: 274 [MH⁺]

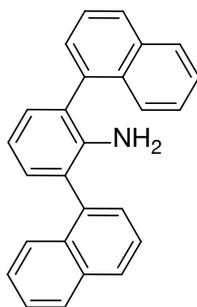
Synthese von 4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-amin

4-Tertbutylphenylboronsäure (12,4 g, 69,65 mmol), 2,6-Dibromanilin (6,7 g, 26,79 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3,71 g, 3,21 mmol), Na₂CO₃ (19,20 g, 180,83 mmol), Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 4,46 g (54%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.41 – 7.33 (m, 8H, Ar-H), 7.04 (d, 2H, Ar-H), 6.78 (t, 1H, Ar-H), 2.57 (br s, 2H, NH), 1.28 (s, 18H, CH₃)

ESI-MS: 358 [MH⁺]

Synthese von 2,6-Di(naphthalen-1-yl)anilin



1-Naphthylboronsäure (1,22 g, 7,1 mmol), 2,6-Dibromanilin (0,89 g, 3,54 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,05 g, 0,043 mmol), Na₂CO₃ (1,5 g, 14,16 mmol), Produkt weißer Feststoff, Ausbeute 0,51 g (42%).

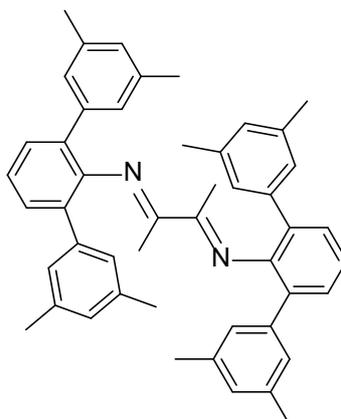
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.87 (m, 4H, Ar-H), 7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.55-7.38 (m, 8H, Ar-H), 7.20 (dd, 2H, Ar-H), 6.93 (dt, 1H, Ar-H)

ESI-MS: 346 [MH⁺]

7.4 Synthese der α-Diimine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

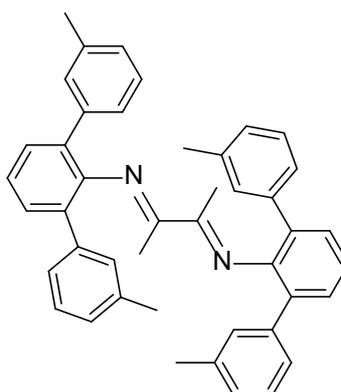
In einem 250 mL Schlenkkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 2,2 Äquivalente des Terphenylamins und 0,06 Äquivalente *p*-Toluolsulfonsäure in 100 mL Benzol vorgelegt. Nach Zugabe von 1 Äquivalent Butandion wird die Reaktionslösung 3 Tage bei 100 °C gerührt. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach Abkühlen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der entstandene gelbe Feststoff wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und in 300 mL Methanol ausgefällt und anschließend abfiltriert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Nach trockenem im Vakuum erhält man das Produkt als leuchtend gelben Feststoff.

Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien


3,3'',5,5''-Tetramethyl-[1,1';3',1''-terphenyl]-2'-amin (7,23 g, 23,99 mmol), Butandion (0,938 g, 10,9 mmol), *p*-TosOH·H₂O (0,112 g, 0,654 mmol), Produkt gelber Feststoff, Ausbeute 5,81 g (82%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.31 (d, 4H, Ar-H), 7.20 (t, 2H, Ar-H), 7.01 (s, 8H, Ar-H), 6.78 (s, 4H, Ar-H), 2.19 (s, 24H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃)

ESI-MS: 653 [MH⁺], 675 [MNa⁺]

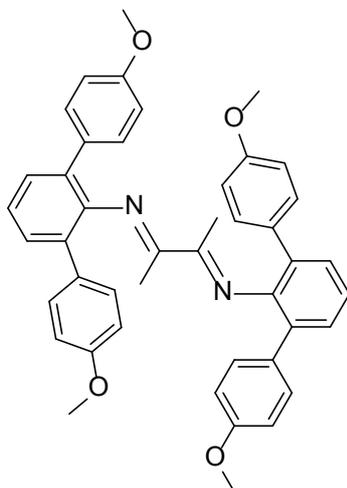
Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien


3,3''-Dimethyl-[1,1';3',1''-terphenyl]-2'-amin (10,8 g, 39,51 mmol), Butandion (1,55 g, 17,96 mmol), *p*-TosOH·H₂O (0,2 g, 1,08 mmol), Produkt gelber Feststoff, Ausbeute 10,1 g (94%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.28 (d, 4H, Ar-H), 7.19 (t, 2H, Ar-H), 7.12 (s, 4H, Ar-H), 7.03 (m, 12H, Ar-H), 2.17 (s, 12H, CH₃), 1.09 (s, 6H, CH₃)

ESI-MS: 619 [MNa⁺]

Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(4-methoxyphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien



4,4''-Dimethoxy-[1,1';3',1''-terphenyl]-2'-amin (4,36 g, 14,3 mmol), Butandion (0,56 g, 6,5 mmol), *p*-TosOH·H₂O (0,074 g, 0,39 mmol), Produkt gelber Feststoff, Ausbeute 3 g (70%).

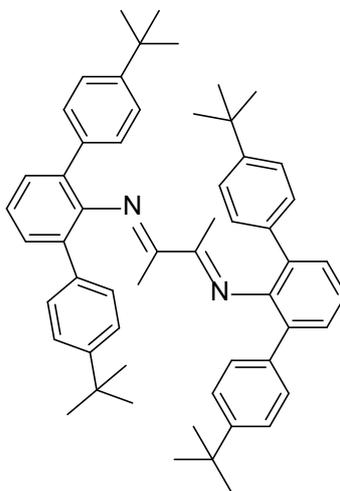
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.18 (m, 6H, Ar-H), 7.08 (d, 8H, Ar-H), 6.60 (d, 8H, Ar-H), 3.75 (s, 12H, -OCH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃)

ESI-MS: 660 [MH⁺], 683 [MNa⁺]

Elementaranalyse: C₄₄H₄₀N₂O₄ (660,30):

Berechnet: C 79,97, H 6,10, N 4,24

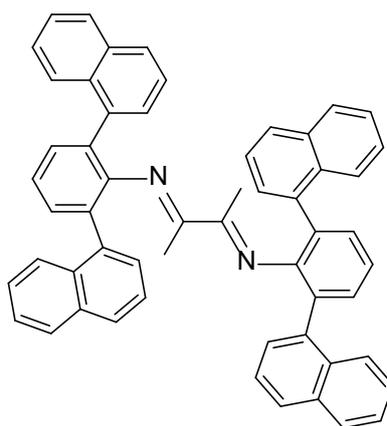
Gefunden: C 79,58, H 6,09, N 4,12

Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(*tert*butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien

4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-amin (4,45 g, 12,45 mmol), Butandion (0,487 g, 5,66 mmol), *p*-TosOH·H₂O (0,065 g, 0,34 mmol), Produkt gelber Feststoff, Ausbeute 2,05 g (47%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₄): δ_H [ppm] = 7.22 (m, 12H, Ar-H), 7.11 (t, 2H, Ar-H), 7.01 (d, 8H, Ar-H), 1,24 (s, 36H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃)

ESI-MS: 765 [M⁺]

Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(1-naphthyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien

2,6-Di(naphthalen-1-yl)anilin (0,5 g, 1,45 mmol), Butandion (0,057 g, 0,66 mmol), *p*-TosOH·H₂O (0,016 g, 0,08 mmol), Produkt konnte nicht isoliert werden, da es nur in Spuren vorhanden war.

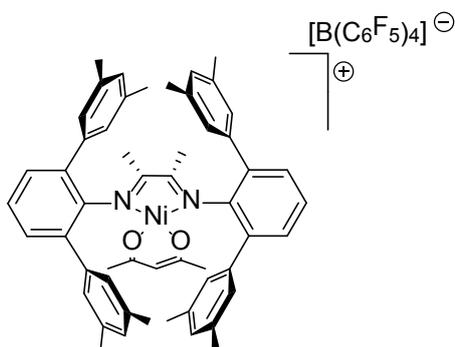
ESI-MS: 346 [EduktH⁺], 763 [MNa⁺]

7.5 Synthese der Ni(II)- α -Diimin-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 100 mL Schlenkrohr werden jeweils 1 Äquivalent der α -Diimin-Komponente und von Ni(acac)₂ in 50 mL Dichlormethan gelöst. Mit Hilfe einer Spritze wird die Lösung von 1 Äquivalent [CPh₃][B(C₅F₅)₄] in 15 mL Dichlormethan zugespritzt. Die sich bildende tiefrote Lösung wird vier Stunden lang gerührt. Mit Hilfe einer Schutzgasfritte wird die Lösung durch ausgeheiztes neutrales Aluminiumoxid filtriert, welches viermal mit Dichlormethan gewaschen wird. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf 10 mL wird der Komplex in 120 mL Pentan gefällt. Anschließend wird der Komplex wieder in wenig Dichlormethan gelöst und nochmals in 120 mL Pentan ausgefällt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man das Produkt als tiefroten Feststoff.

Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat



N,N'-Bis(2,6-bis(dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (0,59 g, 0,904 mmol), Ni(acac)₂ (0,232 g, 0,904 mmol), [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (0,833 g, 0,904 mmol), Produkt roter Feststoff, Ausbeute 0,90 g (67%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{H} [ppm] = 7.43 (t, 2H, Ar-H), 7.18 (d, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.81 (s, 8H, Ar-H), 5.54 (s, 1H, =CH), 2.28 (s, 24H, CH_3), 1.97 (s, 6H, CH_3), 1.69 (s, 6H, CH_3)

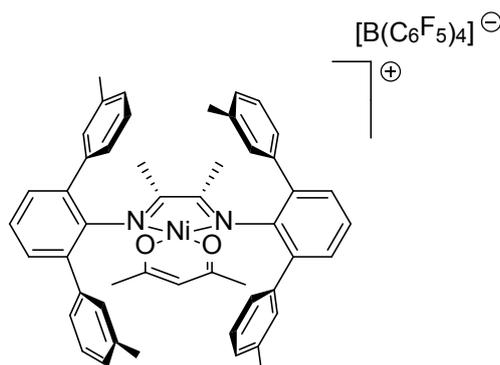
ESI-MS: 809 [M^+ -Borat]

Elementaranalyse: $\text{C}_{77}\text{H}_{55}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1488,34):

Berechnet: C 62,08, H 3,77, N 1,88

Gefunden: C 62,17, H 3,89, N 1,93

Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat



N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (1,474 g, 2,258 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0,58 g, 2,258 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2,08 g, 2,258 mmol), Produkt roter Feststoff, Ausbeute 0,950 g (30%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.46 (t, 2H, Ar-H). 7.29 – 7.24 (m, 12H, Ar-H), 7.04 (s, 4H, Ar-H), 7,00 (d, 4H, Ar-H), 5,37 (s, 1H, =CH), 2,33 (s, 12H, CH_3), 1.57 (s, 6H, CH_3), 1.38 (s, 6H, CH_3)

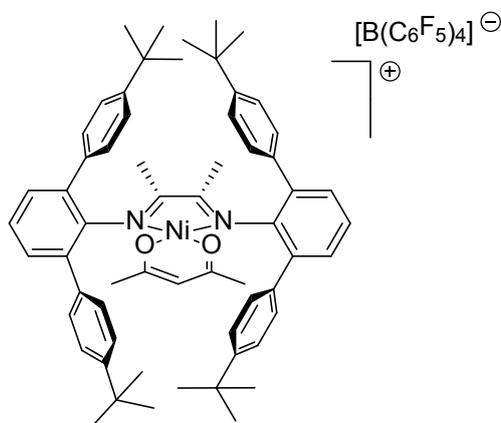
ESI-MS: 753 [M^+ -Borat]

Elementaranalyse: $\text{C}_{73}\text{H}_{47}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1432,28):

Berechnet: C 61,16, H 3,30, N 1,95

Gefunden: C 61,25, H 3,42 N 1,99

Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(4-*tert*butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat



N,N'-Bis(2,6-bis(*tert*butylphenyl)phenyl)1,4diaza-2,3-dimethylbutadien (0,765 g, 1,0 mmol), Ni(acac)₂ (0,257 g, 1,0 mmol), [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (0,923 g, 1,0 mmol), Produkt roter Feststoff, Ausbeute 0,641 g (43%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.69 (d, 8H, Ar-H), 7.55 (t, 2H, Ar-H), 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.27 (d, 8H, Ar-H), 5.17 (s, 1H, =CH), 1.48 (s, 6H, CH₃), 1.35 (s, 36H, *t*-BuCH₃), 1.21 (s, 6H, CH₃).

ESI-MS: 921 [M⁺-Borat]

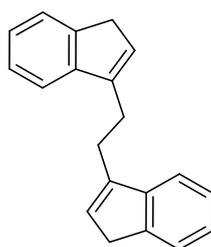
Elementaranalyse: C₈₅H₇₁BF₂₀N₂NiO₂ (1600,46):

Berechnet: C 63,73, H 4,47, N 1,75

Gefunden: C 63,01, H 4,39, N 1,84

7.6 Synthese von Et(Ind)₂ZrCl₂

Synthese von 1,2-bis(indenyl)ethan

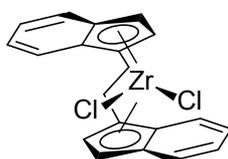


In einem Schlenkkolben werden 4,65 g (40 mmol) Inden in 70 mL absolutem THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über eine halbe Stunde werden langsam 2,56 g (40 mmol) einer 2,4 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 1,5 Stunden gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden langsam 3,76 g (20 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird zweimal mit gesättigter NH_4Cl -Lösung extrahiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Umkristallisation in Aceton und Ethanol erhält man das Produkt als leicht gelben Feststoff.

Ausbeute: 0,48 g (10%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 7.16 – 7.50 (m, 8H, H-Ar), 6.81 (dd, 2H, =CH-), 6.51 (dd, 2H, =CH-), 3.45 (br s, 2H, -CH-), 1.55 (s, 4H, CH_2 -Brücke)

Synthese von Ethylenbis(η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid



In einem Schlenkkolben werden 0,47 g (1,82 mmol) 1,2-bis(indenyl)ethan in 50 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über eine halbe Stunde werden langsam 0,233 g (3,64 mmol) einer 2,4 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug des Lösemittels im Vakuum werden 80 mL Toluol zugegeben und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugaben von 0,42 g (1,82 mmol) ZrCl_4 wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Über eine Kanüle wird die Lösung in einen weiteren Schlenkkolben abfiltriert und der Rückstand fünfmal mit je 10 mL Toluol nachgewaschen. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand sechsmal mit je 5 mL Pentan digeriert. Nach Umkristallisation in Toluol erhält man das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 0,397 g (48%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{H} [ppm] = 6.95-7.60 (m, 8H, H-Ar), 6.47 (dd, 2H, H-3), 6.16 (d, 2H, H-2), 1.18 (s, 4H, CH_2 -Brücke)

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$ (415,97):

Berechnet: C 57,40, H 3,85

Gefunden: C 55,64, H 3,76

Aufgrund der relativ großen Abweichungen in der Elementaranalyse wurde für die Trägerung der kommerziell erhältliche Katalysator von Sigma-Aldrich verwendet.

7.7 Heterogenisierung der Single-Site-Katalysatoren

7.7.1 Trägerung der Ni(II)- α -Diimin-Komplexe

Vor Beginn des Trägerungsprozesses wird das Kieselgel bei 200 °C für sechs Stunden im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird es in ein Schlenkrohr mit Septum überführt und unter Vakuum gesetzt. Der Präkatalysator wird in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit Hilfe einer Spritze auf das unter Vakuum stehende Kieselgel gespritzt. Sofort nach Einspritzen des Kieselgels wird das Schlenkrohr unter Argon gesetzt und über Nacht geschüttelt. Nach Abzug des Lösemittels wird der geträgerte Katalysatorkomplex fünfmal mit Pentan gewaschen. Im Hochvakuum wird das Kieselgel getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in der Glovebox gelagert.

Trägerung von 3-Methyl-Ni(II)- α -Diimin auf HDK-16 (Kat 1)

200 mg HDK-16, 40 mg Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,7 Gew% Nickel

Trägerung von 3-Methyl-Ni(II)- α -Diimin auf HDK-13 (Kat 2)

200 mg HDK-13, 40 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,7 Gew% Nickel

Trägerung von 3-Methyl-Ni(II)- α -Diimin auf HDK-15 (Kat 3)

200 mg HDK-15, 40 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,7 Gew% Nickel

100 mg HDK-15, 30 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,9 Gew% Nickel

100 mg HDK-15, 10 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,2 Gew% Nickel

Trägerung von 3-Methyl-Ni(II)- α -Diimin auf Grace SP9 (Kat 4)

200 mg Grace SP9, 40 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,7 Gew% Nickel

Trägerung von 3-Methyl-Ni(II)- α -Diimin auf HDK-N (Kat 6)

50 mg HDK-N, 12,3 mg Acetylacetonato-N.N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;

Elementaranalyse: 0,75 Gew% Nickel

7.7.2 Trägerung von $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Kat5)

Vor Beginn des Trägerungsprozesses wird das Kieselgel bei 200 °C für sechs Stunden im Hochvakuum getrocknet. Zur Vorbehandlung des Kieselgels werden 200 mg HDK-16 unter Vakuum mit 2 mL MAO-Lösung (10 Gew% in Toluol, Axion CA 1310) versetzt. Nach Rühren für zwei Stunden wird abfiltriert und fünfmal mit Toluol nachgewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum wird das Kieselgel in ein Schlenkrohr mit Septum überführt und unter Vakuum gesetzt. 20 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ werden in 3 mL Toluol gelöst und mit Hilfe einer Spritze auf das unter Vakuum stehende Kieselgel gespritzt. Sofort nach Einspritzen des Kieselgels wird das Schlenkrohr unter Argon gesetzt, mit Alufolie lichtundurchlässig verpackt und über Nacht geschüttelt. Nach Abzug des Lösemittels wird der geträgerte Katalysatorkomplex fünfmal mit Pentan gewaschen. Im Hochvakuum wird das Kieselgel getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in der Glovebox gelagert.

Elementaranalyse: 0,3 Gew% Zirkonium

7.8 Durchführung der Polymerisationen am Horizontalautoklav

Der Horizontalautoklav von *Parr* mitsamt den Gaszuleitungen wird für drei Stunden bei 60 °C im Ölpumpenvakuum evakuiert. Unter Argongegenstrom werden 100 g Natriumchlorid (für 4 Stunden bei 200 °C getrocknet) und 5-15 mg geträgerter Präkatalysator eingefüllt und der Reaktor wieder verschlossen. Anschließend wird kurz vorsichtig Vakuum gezogen und daraufhin unter Rühren die gewünschte Temperatur eingestellt. Dabei wird bereits Ethylen aufgedrückt, jedoch ca. ein halbes bar unter dem gewünschten Polymerisationsdruck. Zum Start der Polymerisation wird die entsprechende Menge einer Trimethylaluminium-Lösung über eine Druckbürette in den Reaktor gegeben und der Ethylenziendruck eingestellt. Nach einer Stunde Polymerisation wird der Druck abgelassen und der Inhalt des Reaktors in 600 mL Wasser gegeben und für eine Stunde bei 50 °C gerührt. Das Polymer wird abfiltriert und über Nacht bei 80 °C im Vakuumofen getrocknet.

7.9 Durchführung der Polymerisationen am Videomikroskop

Der Videoautoklav wird für 3 Stunden im Hochvakuum evakuiert. Unter Argongegenstrom (bei den geträgerten Metallocenen in der Glovebox) wird eine Spatelspitze der geträgerten Katalysatorpartikel auf dem Glasplättchen verteilt. Nach kurzer Evakuierung des Reaktors wird Ethylen (4 bar) aufgepresst und auf 50 °C temperiert. Nach Auswahl der richtigen Position unter dem Mikroskop wird über einen seitlichen Eingang ca. 0,1 mL einer TMA-Lösung eingespritzt und mit der Aufnahme der Bilder begonnen. Durch Ablassen des Druckes wird die Reaktion beendet.

8 Literatur

- [1] <http://www.plasticseurope.de>.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541-547.
- [3] G. Natta, *Angewandte Chemie* **1956**, *68*, 393-403.
- [4] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1255-1283.
- [5] a) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 5072-5073; b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [6] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [7] a) G. V. Koten, K. Vrieze, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 21 (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1982**, pp. 151-239; b) D. H. Tom, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*, 823-832; c) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rulke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 977-985.
- [8] K. Ziegler, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 545-553.
- [9] a) H. Sinn, W. Kaminsky, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. Volume 18 (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1980**, pp. 99-149; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19*, 390-392.
- [10] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *232*, 233-247; b) W. Kaminsky, K. Külper, H. H.

- Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24*, 507-508.
- [11] a) J. A. Ewen, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6355-6364; b) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6255-6256.
- [12] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskelä, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4348-4355.
- [13] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1253-1346.
- [14] S. Zimmer, A. Schöbel, T. Halbach, J. Stohrer, B. Rieger, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 221-226.
- [15] S. Mecking, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 534-540.
- [16] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [17] a) M. Schmid, R. Eberhardt, J. Kukral, B. Rieger, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 1141-1146; b) D. Meinhard, **2007**, *Dissertation, Universität Ulm*; c) D. Meinhard, B. Rieger, *Chemistry-an Asian Journal* **2007**, *2*, 386-392; d) D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9182-9191; e) M. M. Wegner, A. K. Ott, B. Rieger, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3624-3633.
- [18] Y. I. Ermakov, V. A. Zakharov, *Adv. Catal.* **1975**, *24*, 173-219.
- [19] a) T. M. J. Anselment, M. Zintl, M. Leute, R. Nowack, B. Rieger, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 467-496; b) T. M. J. Anselment, S. I. Vagin, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2008**, 4537-4548.
- [20] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391-1434.

- [21] M. Wegner, **2010**, *Dissertation, TU München*.
- [22] a) P. Cossee, *Tetrahedron Letters* **1960**, *1*, 17-21; b) P. Cossee, *Tetrahedron Letters* **1960**, *1*, 12-16; c) E. J. Arlman, P. Cossee, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 99-104; d) P. Cossee, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 80-88.
- [23] L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 1094-1100.
- [24] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [25] Z. B. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059-2062.
- [26] V. M. Möhring, G. Fink, *Angewandte Chemie* **1985**, *97*, 982-984.
- [27] M. D. Leatherman, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3068-3081.
- [28] a) L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6177-6186; b) D. P. Gates, S. K. Svejda, E. Onate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320-2334.
- [29] R. Blom, I. M. Dahl, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 442-449.
- [30] a) M. Bochmann, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, *0*, 255-270; b) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1718-1719; c) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7410-7411; d) R. F. Jordan, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 32* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1991**, pp. 325-387; e) C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1112-1114.
- [31] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 3623-3625; b) Hlatky G.G., Upton D.J., Turner H.W., WO 9109882, **1991**.

- [32] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [33] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1634-1637.
- [34] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10015-10031; b) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235-2243.
- [35] a) N. Suzuki, in *Metallocenes in Regio- and Stereoselective Synthesis*, **2005**, pp. 177-215; b) Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 2582-2583.
- [36] a) R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1289-1291; b) H. Krauledat, H.-H. Brintzinger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*, 1412-1413; c) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 9406-9407; d) M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 6908-6914.
- [37] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 145-163.
- [38] a) L. Caporaso, C. De Rosa, G. Talarico, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 699-708; b) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252-2261.
- [39] a) Z. Guo, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, *13*, 1424-1432; b) S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 1147-1154.
- [40] a) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, J. Renkema, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *62*, 277-287; b) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, *11*, 362-369; c) L. Resconi, F.

- Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1025-1032.
- [41] P. J. Chirik, N. F. Dalleska, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 2789-2794.
- [42] a) J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, *26*, 3089-3102; b) L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489-4491; c) N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 5059-5067.
- [43] A. Guyot, R. Spitz, C. Bobichon, J. L. Lacombe, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 56* (Eds.: K. Tominaga, S. Kazuo), Elsevier, **1990**, pp. 29-37.
- [44] a) M. Zintl, B. Rieger, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 333-335; b) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science (Washington, DC, United States)* **2006**, *312*, 714-719; c) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714-719.
- [45] H. Knuuttila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *169*, 13-27.
- [46] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1377-1390.
- [47] J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4073-4147.
- [48] L. Böhm, *Chemie Ingenieur Technik* **1984**, *56*, 674-684.
- [49] R. Muelhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, *49*, 486-491.
- [50] E. S. Wilke, *Industrial Polymers Handbook – Volume 2*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [51] W. Keim, in *Kunststoffe - Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, p. 54 ff.
- [52] H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.

- [53] a) <http://www.aerosil.com/product/aerosil/de/ueber/marke-aerosil/geschichte/pages/default.aspx>, **2013**; b) E. Wagner, (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler), US 2990249, **1961**.
- [54] http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6180_DE.pdf, **2013**.
- [55] *HDK® - Pyrogene Kieselsäure- Da steckt mehr drin als man denkt - Broschüre 6174/6173*, Wacker Chemie AG, **2013**.
- [56] <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/energy/thermic-isolation/thermic-isolation.jsp>, **2013**.
- [57] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 1224-1237.
- [58] T. J. Burkhardt, W. B. Brandley, U.S. Patent 5,635,437, **1997**.
- [59] a) J. R. Severn, J. C. Chadwick, V. Van Axel Castelli, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6258-6259; b) R. Xu, D. Liu, S. Wang, B. Mao, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 779-786.
- [60] a) G. A. C. Vaughan, J. A. M.; Matsunaga, P. T.; Gindelberger, D. E.; Squire, K. R., (Exxon Chemical Patents, Inc.), WO 9748736, **1996**; b) F. Alobaidi, Z. Ye, S. Zhu, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1653-1659; c) L. C. Simon, H. Patel, J. B. P. Soares, R. F. de Souza, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 3237-3247; d) P. B. Mackenzie, L. S. Moody, C. M. Killian, G. G. Lavoie, (Eastman Chemical Company), WO 9962968, **1998**.
- [61] a) D. A. C. Bansleben, E. F.; Grubbs, R. H.; Henderson, J. I.; Younkin, T. R.; Nadjadi, A. R., Jr., (Cryovac, Inc.), WO 0056786, **1999**; b) D. M. R. Haddleton, A.; Kukulj, D.; Duncalf, D., (University of Warwick), WO 9928352, **WO 9928352**.

- [62] a) H. S. Schrekker, V. Kotov, P. Preishuber-Pflugl, P. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6341-6354; b) P. Preishuber-Pflugl, M. Brookhart, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6074-6076.
- [63] Moody L.S., Mackenzie P.B., Killian C.M., Lavoie G.G., Ponasik J.A. Jr., Barrett A.G., Smith T.W., Pearson J.C., (Eastman Chemical Company), WO 00/50470, **2000**.
- [64] H. C. L. Abbenhuis, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 1125-1127.
- [65] H. F. Herrmann, L. L. Böhm, *Polym. Commun.* **1991**, *32*, 58.
- [66] J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, *AIChE Journal* **2003**, *49*, 450-464.
- [67] T. F. McKenna, J. B. P. Soares, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 3931-3949.
- [68] a) D. Singh, R. P. Merrill, *Macromolecules* **1971**, *4*, 599-604; b) W. R. Schmeal, J. R. Street, *AIChE Journal* **1971**, *17*, 1188-1197; c) W. R. Schmeal, J. R. Street, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1972**, *10*, 2173-2187.
- [69] L. L. Böhm, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5162-5183.
- [70] a) Y. I. Yermakov, V. G. Mikhaichenko, V. S. Beskov, Y. P. Grabovskii, I. V. Emirova, *Plasticheskie Massy* **1970**, *9*, 7-10; b) E. J. Nagel, V. A. Kirilov, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 372-379; c) J. R. Crabtree, F. N. Grimsby, A. J. Nummelin, J. M. Sketchley, *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17*, 959-976.
- [71] a) V. W. Bult, T. L. Higgins, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, *8*, 1037-1053; b) C. W. Hock, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, *4*, 3055-3064; c) L. Noristi, E. Marchetti, G. Baruzzi, P. Sgarzi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 3047-3059.
- [72] M. A. Ferrero, E. Koffi, R. Sommer, W. C. Conner, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 2131-2141.

- [73] a) F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry* **1995**, *33*, 2393-2402; b) B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, *Acta Polymerica* **1997**, *48*, 392-399; c) J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 515-524; d) J. Zechlin, K. Hauschild, G. Fink, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 597-603.
- [74] G. Kipiani, **2005**, *Dissertation, Universität Ulm*.
- [75] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457-2483; b) H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2827-2833.
- [76] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Communications* **1981**, *11*, 513-519.
- [77] a) A. Suzuki, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 6854-6869; b) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/, **2010**.
- [78] a) A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6985-6986; b) N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 972-980.
- [79] D. R. Coulson, *Inorganic Syntheses* **1990**, *28*, 107-109.
- [80] a) Brookhart M., Gates D.P., Svejda S.A., Onate E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320; b) Liimatta J.O., Lofgren B., Miettinen M., Ahlgren M., Haukka M., Pakkanen T.T., *J. Pol. Sci. Part A* **2001**, *39*, 1426; c) Alt H.G., Helldörfer M., Backhaus J., Milius W., *J. Mol. Cat.* **2002**, *193*, 59.
- [81] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, in *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, p. 802 ff; b) L. H. Gade, in *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 232 ff.
- [82] M. Schmid, **2007**, *Dissertation, Universität Ulm*.

-
- [83] a) Q. Yang, M. D. Jensen, *Synlett* **1996**, 1996, 147-148; b) J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 8570-8571.
- [84] S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **1992**, 25, 1780-1785.
- [85] K. Tannous, J. B. P. Soares, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, 1895-1905.
- [86] a) H. G. Elias, *Makromoleküle: Band 3*, 6. Aufl, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 31, 2231-2265.
- [87] a) C. Janiak, B. Rieger, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, 215, 47-57; b) W. Kaminsky, F. Renner, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993**, 14, 239-243.
- [88] a) C. Eberstein, B. Garmatter, K.-H. Reichert, G. Sylvester, *Chemie Ingenieur Technik* **1996**, 68, 820-823; b) K. Zöllner, K. H. Reichert, *Chemical Engineering & Technology* **2002**, 25, 707-710; c) M. Abboud, K. Kallio, K. H. Reichert, *Chemical Engineering & Technology* **2004**, 27, 694-698; d) J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, *CHIMIA* **2001**, 55, 231-233; e) S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, G. Fink, *Angewandte Chemie* **2003**, 115, 5244-5248.
- [89] J. B. Lambert, L. J. Lin, S. Keinan, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, 1, 2559-2565.