

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Polypropylen-Produktion industriell	1
1.2 Copolymerisationen mit Metallocenen	8
1.3 Funktionalisierte Polymere	9
1.4 Problemstellung	11
2.1 Charakterisierung des hauptsächlich verwendeten stark porösen Katalysatorsystems sowie Zusammenfassung bereits ermittelter kinetischer Ergebnisse	13
3.1 Untersuchung des Einflusses der Trägerbeschaffenheit und der Trägerung auf die Kinetik der Propen-Polymerisation und die Produkteigenschaften	17
3.1.1 Katalysator- und Produktmorphologie in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit anhand von fünf Systemen	17
3.1.2 Polymereigenschaften der Polypropylene, die mit den verschiedenen Katalysatoren hergestellt wurden	29
3.2 Vergleich der Mikrostrukturen von homogen erzeugtem und heterogen hergestelltem Polypropylen mit dem Katalysatorsystem $\text{rac}-\text{Me}_2\text{Si}[\text{IndR}_2]_2\text{ZrCl}_2$	33
3.3 Untersuchung des Einflusses der Trägerkorngröße auf die Kinetik der Propen-Polymerisation mit dem industriell heterogenisierten porösen Katalysatorsystem	36
3.4 Mathematische Modellierung der kinetischen Ergebnisse	48
3.4.1 Das Modell für die Katalysatorfragmentierung und das Partikelwachstum	51

3.4.2	Berechnung der Molmassen	56
3.4.3	Vergleich der modellierten Daten mit den experimentell ermittelten Daten	58
3.5	Diskussion und zusätzliche Ergebnisse	63
4.	Heterogenisierung zweier geometrisch unterschiedlicher Metallocene auf einem Träger – Stereoblock Polymer oder Polymerblend von Polypropylenen verschiedener Taktizität	67
4.1	Ergebnisse der Doppelträgerung mit dem porösen Katalysator	68
4.1.1	Substituierter Bisindenyl-Katalysator und Ewen-Katalysator auf dem porösen Träger mit TIBA als Cokatalysator/Scavenger	68
4.1.2	Substituierter Bisindenyl-Katalysator und Ewen-Katalysator auf dem porösen Träger unter Verwendung des Cokatalysators TEA	75
4.1.3	Substituierter Bisindenyl-Katalysator und i-Pr[IndCp]ZrCl ₂ -Katalysator auf dem porösen Träger mit TIBA als Cokatalysator/Scavenger	79
4.2	Ergebnisse der Doppelträgerung mit dem PQ-geträgerten Katalysator	83
4.2.1	Bisindenyl-Katalysator und Ewen-Katalysator zusammen auf einem PQ-Träger mit TIBA als Cokatalysator/Scavenger	83
4.2.2	Bisindenyl-Katalysator und Ewen-Katalysator zusammen auf einem PQ-Träger mit TEA als Cokatalysator/Scavenger	87
4.3	Diskussion	90
5.	Copolymerisation mit dem porösen Katalysatorsystem	94
5.1	Einleitung	94
5.2	Theoretische Behandlung der Copolymerisation	94
5.2.1	Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten und Triadenverteilungen mittels Markov-Statistik erster Ordnung	97
5.2.2	Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten und Triadenverteilungen mittels Markov-Statistik zweiter Ordnung	98
5.3	¹³ C-NMR Spektren von Copolymeren: Zuordnung der Signale und Auswertung der Spektren	99
5.4	Verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter	103
5.4.1	Markov-Statistik erster Ordnung	103

5.4.1.1 Ermittlung der Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross	103
5.4.1.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus der Sequenzverteilung	104
5.4.2 Markov-Statistik zweiter Ordnung	106
5.5 Kinetik der Copolymerisationen mit dem porösen Katalysatorsystem	106
5.5.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ethen- α -Olefin-Copolymerisation mit dem porösen Katalysatorsystem	106
5.5.1.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ethen-1-Hexen Copolymerisation	107
5.5.1.2 Fraktionierung der Ethen-Hexen-Copolymere	122
5.5.1.3 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ethen-1-Octen-Copolymerisation	129
5.5.1.4 Die Ethen-Dodecen-Copolymerisation mit dem porösen Katalysatorsystem	138
5.5.2 Diskussion	142
5.5.3 Abhängigkeit der kinetischen Parameter und der Produkteigenschaften von der Kettenlänge des Comonomers bei der Propen- α -Olefin-Copolymerisation mit dem industriell geträgerten, porösen Katalysatorsystem	150
5.5.3.1 Produkteigenschaften der Propen-Hexen-Copolymere, die mit dem porösen Katalysatorsystem bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden	159
5.5.4 Diskussion und Vergleich der Propen- α -Olefin-Copolymerisation mit der Ethen- α -Olefin-Copolymerisation	162
6. Copolymerisationen mit sterisch anspruchsvollen und funktionalisierten Monomeren	166
6.1 Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit dem porösen Katalysatorsystem	166
6.2 Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge von N,N-Bistrimethylsilyl-aminoolefinen auf die Polymerisationsaktivität bei der Copolymerisation mit Ethen unter Verwendung des heterogenen, porösen Katalysatorsystems	170
6.3 Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge von TMS-geschützten, ungesättigten Alkoholen auf die Polymerisationsaktivität bei der Copolymerisation mit Ethen unter Verwendung des heterogenen, porösen Katalysatorsystems	177

6.4	Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge von B- α -Olefin-9-Borabicyclo[3.3.1]nonan auf die Polymerisationsaktivität bei der Copolymerisation mit Ethen unter Verwendung des heterogenen, porösen Katalysatorsystems	180
6.5	Diskussion	183
7.	Zusammenfassung	189
8.	Experimenteller Teil	197
8.1	Allgemeine Versuchsbedingungen	197
8.2	Chemikalien	197
8.2.1	Lösungsmittel	197
8.2.2	Monomere	199
8.2.2.1	Synthese von N,N-Bis(trimethylsilyl)undecenylamin	199
8.2.2.2	Synthese von N,N-Bis(trimethylsilyloctenylamin	200
8.2.2.3	Synthese von N,N-Bis(trimethylsilylbutenylamin	202
8.2.2.4	Synthese von 11-Trimethylsiloxy-1-undecen	204
8.2.2.5	Synthese von 5-Trimethylsiloxy-1-penten	205
8.2.2.6	Synthese von B-9-Decenyl-9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	206
8.2.2.7	Synthese von B-7-Octenyl-9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	206
8.2.2.8	Synthese von B-4-Pentenyl-9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	207
8.2.2.9	N,N-Diisopropyl-Aminopenten	208
8.2.3	Katalysator	208
8.2.4	Cokatalysatoren	208
8.3	Polymerisationen	209
8.3.1	Polymerisation im Glasautoklav	209
8.3.2	Katalysatorhandhabung	211
8.3.3	Durchführung der Polymerisation	213
8.3.4	Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit	214
8.3.5	Bestimmung der Monomerkonzentration	215

Inhaltsverzeichnis

8.4 Polymeranalytik	219
8.4.1 Bestimmung der Schmelzpunkte mittels DSC	219
8.4.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie	220
8.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung	221
8.4.4 Elektronenmikroskopie (REM-Aufnahmen)	221
8.4.5 Elementaranalytik	222
8.4.6 UV-VIS-Spektroskopie	222
8.4.7 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie	222
8.4.8 IR-Spektroskopie	227
8.4.9 Fraktionierung der Copolymerne	227
9. Literaturverzeichnis	228