



# Ethen/Styren-Terpolymere: Synthese, Struktur, Eigenschaften

## Dissertation

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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau **Dipl.-Chem. Daniela Pollmächer**

geboren am 21.10.1978 in Halle/Saale

Gutachterin/Gutachter:

1. Prof. Dr. M. Arnold
2. Prof. Dr. K.-F. Arndt

Halle (Saale), den 20. Dezember 2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000010274**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010274>]

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2002 bis November 2004 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. M. Arnold, möchte ich für die Überlassung dieses interessanten Themas danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Arnold für die stets gewährte großzügige Unterstützung und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Frau J. Kraberg, Herrn A. Meinicke und Herrn A. Dix danke ich für die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Frau N. Popova danke ich für die GPC-Messungen und Frau Sachse für die zahlreich ausgeführten Zugspannungs-Dehnung-Messungen.

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

Meiner Familie möchte ich für ihren Zuspruch und Aufmunterungen danken. Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Ehemann Dirk Pollmächer für sein Verständnis und für die große moralische Unterstützung gerade in der Endphase dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>4</b>
2.1 Ethen-Olefin-Copolymerisation . . . . .	4
2.2 Ethen-Cycloolefin-Copolymerisation . . . . .	8
2.3 Ethen-Styren-Copolymerisation . . . . .	13
2.4 Ethen-Styren-Terpolymerisation . . . . .	19
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>23</b>
3.1 Ethen-Styren-1-Olefin-Terpolymere . . . . .	24
3.1.1 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren .	24
3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren .	32
3.2 Ethen-Cycloolefin-Co- und -Terpolymere . . . . .	45
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Norbornen-Copolymeren . . . .	45
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren	54
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren	63
3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren	80

3.3	Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymeren . . . .	85
3.4	Vergleich der Ethen-Styren-Terpolymerisation mit $\alpha$ -Olefinen und Cycloolefinen . .	90
<b>4</b>	<b>Experimentelle Daten</b>	<b>97</b>
4.1	Eingesetzte Stoffe . . . . .	97
4.1.1	Monomere . . . . .	97
4.1.2	Katalysator und Cokatalysator . . . . .	99
4.1.3	Scavenger und Lösungsmittel . . . . .	99
4.2	Polymerisationsbedingungen . . . . .	99
4.2.1	Polymerisationsapparatur . . . . .	99
4.2.2	Polymerisationsdurchführung . . . . .	100
4.2.3	Polymerisationsansätze . . . . .	101
4.3	Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf . . . . .	102
4.3.1	Polymerisationsapparatur, Probenentnahme und Probenaufarbeitung . . . .	102
4.4	Analytische Methoden . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>106</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XII</b>
	<b>Summary</b>	<b>XVII</b>

## Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit <u>1-Buten</u> . . . . .	25
3.2	NMR Parameter . . . . .	27
3.3	Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere . . .	28
3.4	Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere . . . . .	30
3.5	Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit <u>1-Hexen</u> . . . . .	32
3.6	Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere . . .	35
3.7	Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere . . . . .	38
3.8	Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf bei der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpoly- merisation . . . . .	40
3.9	Zusammensetzung der Ethen-Norbornen-Copolymere . . . . .	46
3.10	Zusammensetzung und thermische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere	51
3.11	Mechanische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere . . . . .	53
3.12	Zusammensetzung der Ethen-Norbornen-Terpolymere mit <u>Styren</u> . . . . .	55
3.13	Zusammensetzung und thermische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Styren-Ter- polymere . . . . .	58
3.14	Mechanische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere . . . . .	62
3.15	Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit <u>Norbornen</u> . . . . .	64
3.16	Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere . .	68
3.17	Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere . . . . .	72
3.18	Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf bei der Ethen-Styren-Norbornen-Ter- polymerisation . . . . .	75
3.19	Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit <u>Cyclopenten</u> . . . . .	81

3.20	Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere .	83
3.21	Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere . . . . .	85
3.22	Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit <u>1,5-Hexadien</u> , <u>1,9-Decadien</u> und <u>7-Methyl-1,6-Octadien</u> . . . . .	86
3.23	Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymere . .	88

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Eingesetzte Katalysatoren von Nomura et al. [33] . . . . .	5
2.2	Bei Reybuck et al. [34] eingesetzte Katalysatorsysteme . . . . .	6
2.3	Von Ruchatz und Fink [48] untersuchte Katalysatorsysteme . . . . .	10
2.4	CGC-Katalysatoren für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation bei McKnight und Waymouth [50] . . . . .	11
2.5	ansa-Metallocenkatalysatoren für Ethen-Styren-Copolymerisation von Arai et al. (a) [71, 72] und Oliva et al. (b) [73, 74, 75] . . . . .	14
2.6	CGC-Katalysatorsysteme von Sernetz et al. (a) [80, 81] und Xu (b) [82] . . . . .	15
2.7	Von Sernetz et al. [83] untersuchten CGC-Katalysatorsysteme . . . . .	16
2.8	Von Nomura et al. [89] untersuchten Katalysatorsysteme für die Ethen-Styren Copolymerisation . . . . .	17
2.9	CGC-Katalysator für die Terpolymerisation von Sernetz et al. [94] und Chung [88] . . . . .	20
3.1	Einbauverhalten von 1-Octen [93] und 1-Buten bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation . . . . .	26
3.2	Molmassen in Abhängigkeit zum 1-Butengehalt im Terpolymer . . . . .	28
3.3	Einfluss des $\alpha$ -Olefingehalts auf die Glasübergangstemperatur von Ethen-Styren-Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Octen [93] . . . . .	29
3.4	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von ausgewählten 1-Buten-Terpolymeren . . . . .	30
3.5	Änderung der Reißdehnung und der max. Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom 1-Butengehalt im Terpolymer . . . . .	31
3.6	Einbauverhalten von 1-Buten und 1-Hexen bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation . . . . .	33
3.7	Molmasse in Abhängigkeit zum 1-Olefingehalt im Terpolymer . . . . .	35

---

3.8	Änderungen der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit zum 1-Olefingehalt im Terpolymer . . . . .	36
3.9	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von ausgewählten 1-Hexen-Terpolymeren . . . . .	38
3.10	Änderung der Reißdehnung und der max. Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom 1-Hexengehalt im Terpolymer . . . . .	39
3.11	Änderung der Polymerisationsaktivität bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren . . . . .	41
3.12	Änderung der Polymerausbeute bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren . . . . .	41
3.13	Änderung der Terpolymerzusammensetzung über die Zeit bei Ethen-Styren-Terpolymeren mit 20 mol·% (KSH1/li) und 10 mol·% (KSH3/re) 1-Hexen im Monomergemisch . . . . .	42
3.14	Änderung der Molmasse bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren . . . . .	43
3.15	Änderung der Glasübergangstemperatur bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren . . . . .	44
3.16	Ethen-Norbornen-Copolymerisationsdiagramm . . . . .	47
3.17	Bestimmung der Ethen-Norbornen-Copolymerisationsparameter nach der Fineman-Ross-Methode . . . . .	48
3.18	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum eines Ethen-Norbornen-Copolymer mit 44,7 mol·% Norbornen (EN15) . . . . .	50
3.19	Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von EN-Copolymeren vom Norbornengehalt . . . . .	52
3.20	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven einiger ausgewählten Ethen-Norbornen-Copolymere . . . . .	52
3.21	Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit zum Norbornengehalt im Copolymer . . . . .	54
3.22	Einbauverhalten von Styren bei der Ethen-Norbornen-Terpolymerisation . . . . .	56
3.23	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum eines Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymers mit 27 mol·% Norbornen und 10 mol·% Styren (ENS25) . . . . .	57
3.24	Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren vom Styrengelalt . . . . .	59
3.25	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven einiger ausgewählter Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit 7 mol·% Norbornen (li) und 30 mol·% Norbornen (re) . . . . .	61

---

3.26	Änderung der max. Zugfestigkeit, Reißdehnung in Abhängigkeit vom Styrengehalt in ENS-Terpolymeren . . . . .	63
3.27	Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit vom Styrengehalt in ENS-Terpolymeren .	63
3.28	Einbauverhalten der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere im Vergleich zu den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren . . . . .	65
3.29	NMR-Spektren der Ethen-Styren- und Ethen-Norbornen-Copolymeren im Vergleich zu dem NMR-Spektrum des Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeres mit 28 mol-% Norbornen (ESN10) . . . . .	67
3.30	Abhängigkeit der Molmasse vom Norbornengehalt bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	69
3.31	DSC-Kurven von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren mit steigendem Norbornengehalt . . . . .	70
3.32	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Norbornengehalt bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	71
3.33	Ausgewählte Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	71
3.34	Änderung der Reißdehnung und des E-Moduls in Abhängigkeit des Norbornengehalts in den Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	73
3.35	Änderung der Polymerisationsaktivität bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren .	76
3.36	Änderung der Polymerausbeute bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	76
3.37	Änderung der Terpolymerzusammensetzung über die Zeit bei Ethen-Styren-Terpolymeren mit 25 mol-% (KSN4/li) und 5 mol-% (KSN2/re) Norbornen im Monomergemisch . . . . .	78
3.38	Änderung der Molmasse bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren . . . . .	79
3.39	Änderung der Glasübergangstemperatur bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren	80
3.40	Einbauverhalten von Cyclopenten und Norbornen bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation . . . . .	81
3.41	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Cyclopentengehalt bei Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren . . . . .	83

---

3.42	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere . . . .	84
3.43	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Diengehalt und der Art des Diens bei Ethen-Styren-Dien-Terpolymeren . . . . .	89
3.44	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von den Ethen-Styren-Dien-Terpolymeren . . . .	89
3.45	Einbauverhalten der Ethen-Styren-Terpolymere mit den $\alpha$ -Olefinen und den Cy- cloolefinen . . . . .	91
3.46	Abhängigkeit der Molmassen vom Termonomergehalt bei den Ethen-Styren-Ter- polymeren . . . . .	92
3.47	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Termonomergehalt bei den Ethen- Styren-Terpolymeren . . . . .	94
3.48	Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von Ethen-Styren-Terpolymeren mit rund 7 mol-% Termonomer . . . . .	95
4.1	Foto der eingesetzten Polymerisationsapparatur mit Thermostat (links), Rührer und Gasdosierung (rechts) . . . . .	100

## Abkürzungsverzeichnis

DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
GPC	Gel-Permeation-Chromatographie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MAO	Methylaluminoxan
MMAO	modifiziertes Methylaluminoxan
TMA	Trimethylaluminium
TIBA	Triisobutylaluminium
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
PS	Polystyren
s-PS	Syndiotaktisches Polystyren
a-PS	Ataktisches Polystyren
PMMA	Polymethylmethacrylat
PC	Polycarbonat
COC	Cycloolefin-Copolymere
PVC	Polyvinylchlorid
EVA	Ethen-Vinylacetat-Copolymere
HIPS	High Impact Polystyren
E	Ethen
S	Styren
B	1-Buten
H	1-Hexen
O	1-Octen
N	Norbornen
Cp	Cyclopenten
HD	1,5-Hexadien

DD	1,9-Decadien
MOD	7-Methyl-1,6-Octadien
K2	CGC-Titanocen-Katalysator
B1	Bor-Cokatalysator
Al	Aluminium
Zr	Zirkonium
Ti	Titan
ES27	Ethen-Styren-Ausgangscopolymer mit 40 mol-% Styren
THF	Tetrahydrofuran
[E]	Ethenkonzentration
[S]	Styrenkonzentration
[N]	Norbornenkonzentration
[Ti]	Titan-Katalysatorkonzentration
[B1]	Bor-Cokatalysatorkonzentration
$c_{mon}$	Monomerkonzentration
n	Stoffmenge
CGC	Constrained Geometry Catalyst
r	Copolymerisationsparameter
k	Geschwindigkeitskonstanten
$\rho$	Dichte
$t_{Pol}$	Polymerisationszeit
T	Temperatur
$T_{Pol}$	Polymerisationstemperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
M	Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittlere Molmasse
$M_n$	Zahlenmittlere Molmasse
$M_w/M_n$	Molmassenverteilung
$\varepsilon_{max}$	maximale Reißdehnung
$\sigma_{max}$	maximale Zugfestigkeit

# 1 Einleitung

Seit den 90iger Jahren des letzten Jahrhunderts wird ein entscheidender Wandel in der Kunststoffforschung deutlich. Stand in den 70iger und 80iger Jahren noch die Entwicklung von Hochleistungskunststoffen mit immer neuen Monomerbausteinen im Mittelpunkt, so fand seit den 90iger Jahren immer mehr eine Rückbesinnung auf die „klassischen“ Monomere wie Ethen, Propen und Styren statt. Schwerpunkte bei der jetzigen Forschung im Bereich der Polymerchemie sind nicht die vielfältigen Monomerbausteine, sondern die Weiterentwicklung der Produkteigenschaften bekannter Polymere durch die gezielte Kombination von „klassischen“ Monomerbausteinen unter Einsatz neuartiger Katalysatoren und Verfahren [1, 2].

Aufgrund ihrer vielfältigen Materialeigenschaften können Polyolefine in nahezu allen Bereichen angewendet werden. Mit dem Einsatz von Metallocen-Katalysatoren wurde es möglich den Produktbereich der Polyolefine durch Polymermaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erweitern [1, 3, 4, 5, 6, 9, 10]. Durch die einheitlichen katalytischen Zentren und die hohe Polymerisationsaktivität der Metallocen-Katalysatoren sowie die Steuerung der molekularen Eigenschaften wurde es möglich Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) herzustellen. Bei diesem LLDPE konnte aufgrund dieser neuen Katalysatoren ein gleichmäßiger Comonomereinbau von  $\alpha$ -Olefinen entlang der Polyethylenkette erreicht werden [3]. Mit dieser molekularen Homogenität können gezielt die mechanischen und optischen Eigenschaften der Polymere beeinflusst und kombiniert werden. Dies wiederum führt zu einer zunehmenden Substitution von Low Density Polyethylen (LDPE) durch LLDPE [7, 8, 9]. Aber dennoch sind bei der Entwicklung von metallocene LLDPE nicht nur LDPE ähnliche Eigenschaften gefragt, sondern auch andere Eigenschaften, die zu neuen Anwendungsmöglichkeiten und damit zu einem Ausbau der metallocene LLDPE-Marktanteile führen. So lag 2004 der Marktanteil von LLDPE, was durch Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde, bereits bei 10 % bis 15 % [9].

Während die Copolymerisation von Ethen mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen mit Metallocen-Katalysator zu einer Modifizierung von Polyethylen führe und bereits im großen Maßstab Industriell, für die LLDPE-Herstellung genutzt wird, wird im Bereich der Propen Modifizierung durch die Copolymerisation mit höheren  $\alpha$ -Olefinen derzeit die Überführung der Forschungsdaten in erste

industrielle Anlagen betrieben.

Neben der metallocenkatalysierten Copolymerisation von Ethen mit den  $\alpha$ -Olefinen Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und höheren 1-Olefinen wurde auch die Polymerisation von Ethen mit cyclischen Olefinen durch die Entwicklung der „singel site catalysts“ möglich. Diese neuen Cycloolefin-Copolymere (COC) werden gerade wegen ihrer Eigenschaften wie der hohen optischen Transparenz, der hohen Glasübergangstemperatur sowie ihrer guten chemischen Resistenz bei neuen Produkten angewendet. Bedingt durch ihre Eigenschaften werden COCs zum Beispiel für Teile mit hoher thermischer Belastung, wie Kondensatorfolien und in der Medizintechnik eingesetzt [14, 15, 16]

Nicht nur im Bereich der Polyolefine führte die Entwicklung von Metallocen-Katalysatoren zu neuen Kunststoffen, auch im Bereich des Standardkunststoffs Polystyren (PS) ermöglichten die Metallocen-Katalysatoren die Herstellung von syndiotaktischem Polystyren (s-PS) unter moderaten Bedingungen. Trotz oder gerade wegen seiner Eigenschaften wird s-PS nicht als Konkurrenz für normales PS gesehen, sondern hauptsächlich als Konkurrenz zu den technischen Kunststoffen. Aber im Gegensatz zu LLDPE konnte sich s-PS als neue Produktklasse noch nicht am Markt durchsetzen [11, 12, 13].

Neben den Metallocen-Katalysatoren ermöglichen die von der DOW Chemical Company entwickelten und patentierten aminosilan-substituierten Titanocene (Constrained Geometry Catalysts CGC) die Herstellung von Copolymeren aus den beiden bedeutsamen Monomerbausteinen, Ethen und Styren. Bei der Ethen-Styren-Copolymerisation ermöglichen die aminosilan-substituierten Titanocene einen Einbau von bis zu 50 mol-% Styren in die Copolymere. Diese Produkte auf Basis der DOW INSITE-Katalysatoren wurden erstmals im Mai 1995 vorgestellt. Ihre Besonderheit liegt in der Möglichkeit, die Glasübergangstemperatur je nach dem Styrengehalt von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $35^{\circ}\text{C}$  und die mechanischen Eigenschaften von teilkristallin bis hin zu glasartig amorph zu variieren [12, 93, 79, 85, 86].

Aufgrund dieses breiten Eigenschaftsspektrums und der guten Verarbeitbarkeit der erhaltenen Copolymere wurde angestrebt, diese Produkte unter anderem für Automobilteile sowie als Verpackungsmaterial, Draht- und Kabelummantelung, Spielzeug, Dichtungen und Profile einzusetzen [18]. Weiterhin ist vorstellbar, spezielle Produkte als Schlagzähmodifizierer für PS und PP, zur Substitution von Weich-Polyvinylchlorid (PVC), Ethen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA), HIPS (High Impact Polystyrene) und Blockcopolymeren zu nutzen oder als Compatibilisatoren in PE-PS-Blends einzusetzen [17].

Die Zielstellung dieser Arbeit war eine weitere Eigenschaftsmodifizierung von Ethen-Styren-Copolymeren durch den Einbau geringer Mengen unterschiedlicher Termonomere.

Für diese Modifizierungen sollte zunächst unter Verwendung eines aminosilan-substituierten Titanocens ein Ethen-Styren-Basiscopolymer mit einem möglichst hohen Styrengehalt entwickelt werden. Ausgehend von dieser Grundzusammensetzung sollte der Einfluss von verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen, Cycloolefinen und  $\alpha, \omega$ -Dienen auf das Terpolymerisationsverhalten sowie auf die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der darzustellenden Terpolymere untersucht werden.

Eine weitere Zielstellung war die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen über den gesamten Zusammensetzungsbereich und die anschließende Modifizierung der molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von zwei auszuwählenden Ethen-Norbornen-Ausgangscopolymeren durch den schrittweisen Einbau von Styren als Termonomer.

## 2 Literaturübersicht

Ausgehend von den angestrebten Synthesen von Ethen-Styren-Terpolymeren mit  $\alpha$ -Olefinen, Cycloolefinen und  $\alpha, \omega$ -Dienen soll in diesem Abschnitt zunächst auf die Entwicklung im Bereich der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation eingegangen werden, wobei sich die Betrachtungen auf die eingesetzten  $\alpha$ -Olefine 1-Buten und 1-Hexen beschränken. Im zweiten Abschnitt wird die Entwicklung im Bereich der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit Ergebnissen zur NMR-Analyse dargestellt, da bei der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse zu den Ethen-Terpolymeren mit Norbornen auf die Literaturdaten zur NMR-Analyse zurückgegriffen werden soll. In den letzten beiden Abschnitten soll zum einen die Entwicklung der Ethen-Styren-Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatorentwicklung näher betrachtet werden und zum anderen soll auf die bisherigen Untersuchungen im Bereich der Ethen-Styren-Terpolymerisation eingegangen werden.

### 2.1 Ethen-Olefin-Copolymerisation

Mit der Entwicklung von heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren über homogene Ziegler-Natta Katalysatoren und Metallocen-Katalysatoren hin zu Constrained Geometry Catalysts (CGC-Katalysatoren) rückte die Copolymerisation von Ethen mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten (B), 1-Hexen (H) und 1-Octen (O) in den Interessenbereich der Industrie, da mit diesen Comonomeren die Dichte der Polyethenprodukte in Abhängigkeit vom Comonomergehalt in einem Bereich von 0,94 bis 0,90  $g/cm^3$  variiert werden kann. Aus diesen Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren entstand die Produktklasse der Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) [20, 26, 37, 39].

Die weitere Entwicklung der Katalysatoren führte dazu, dass auch bei Niederdruckverfahren Polyethylene (PE) mit Langkettenverzweigungen hergestellt werden konnten [27, 31, 32]. Diese Kettenverzweigungen haben Auswirkungen auf die Produkteigenschaften. So beeinflussen zum Beispiel Kurzkettenverzweigungen über die Kristallinität auch die Dichte, die Steifigkeit und die chemische Resistenz der Produkte. Im Gegensatz dazu beeinflussen die Langkettenverzweigungen die Schmelzeigenschaften und die Lösungsviskosität [21, 29, 34, 35].

Mit der Entwicklung der homogenen Metallocen-Katalysatoren in Verbindung mit Methylalumin-

oxan (MAO) als Cokatalysator konnten Copolymere mit engeren Molmassenverteilungen und gleichmäßiger statistischen Comonomerverteilungen, die unabhängig von den Molmassen sind, im Vergleich zu Ziegler-Natta-Copolymere hergestellt werden [26, 28, 29, 34]. Diese Entwicklung der Katalysatoren führte dazu, dass die Erforschung der Monomersequenzen in Abhängigkeit zum eingesetzten Katalysator näher betrachtet wurde [26, 29, 31, 33, 34, 36, 37].

So ergaben die Untersuchungen von Malmberg et al. [31], dass bei den untersuchten Katalysatorsystemen  $Et[Ind]_2ZrCl_2/MAO$  und  $Et[IndH_4]_2ZrCl_2/MAO$  die Struktur des Liganden einen deutlichen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten hat. Ihre Untersuchungen ergaben, dass  $Et[Ind]_2ZrCl_2$  zu einer engeren Molmassenverteilung führte und auch das verwendete Comonomer (1-Hexen) besser einbaute als  $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$ . Tulisalo et al. [25] untersuchten ebenfalls den Einfluss der verschiedenen Katalysatorsysteme  $[1,8-C_{10}H_6(NR)_2]TiCl_2/MAO$  im Vergleich zu dem CGC-Katalysator  $(Me_2Si)Cp^*tBuNTiCl_2/MAO$ . Dabei zeigte der CGC-Katalysator die höchste Aktivität für die Ethen-1-Buten-Copolymerisation.

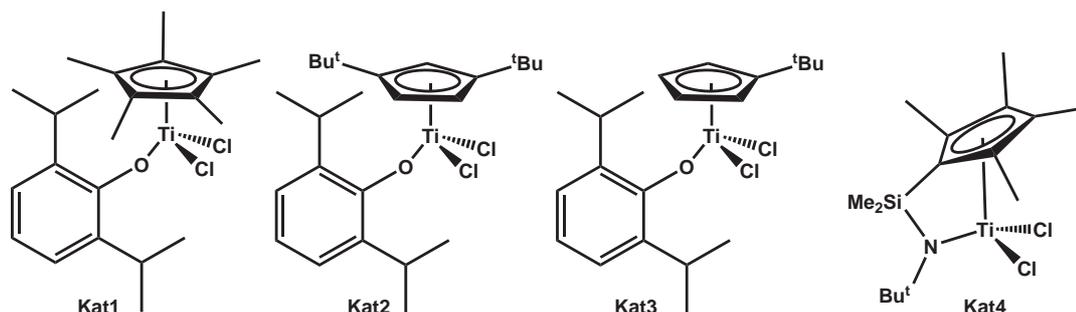


Abbildung 2.1: Eingesetzte Katalysatoren von Nomura et al. [33]

Im Gegensatz dazu haben Nomura et al. [33] zunächst die Homopolymerisation von Ethen, 1-Hexen und 1-Octen mit den in Abbildung 2.1 dargestellten Katalysatoren untersucht. Bei diesen Versuchen wurden unterschiedliche Aktivitäten für die entsprechenden Monomere festgestellt. Der  $Cp^*TiCl_2(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$ -Katalysator (Kat1) in Verbindung mit MAO als Cokatalysator zeigte bei optimalen Bedingungen für die Copolymerisation die höchste Aktivität im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Weiterhin wurde festgestellt, dass der 1-Hexeneinbau von den Substituenten des Cyclopenten-Ringes abhängt. Auf Grund dieser Abhängigkeit zeigt der  $(tBuC_5H_4)TiCl_2(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$ -Katalysator (Kat3) den höchsten 1-Hexeneinbau. Unter gleichen Bedingungen wurden mit Kat1 42,5 mol·%, mit Kat2 37,5 mol·% und mit Kat3 59,0 mol·% 1-Hexen eingebaut. Reybuck et al. [34] untersuchten die Wirkungsweise von sieben Katalysatorsystemen (Abb. 2.2). Bei allen Katalysatoren wird deutlich, dass sie eine höhere Aktivität für Ethen als



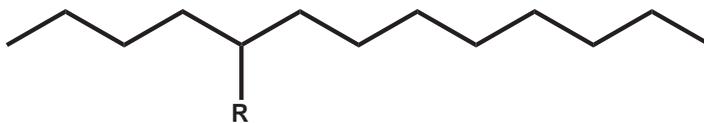
und MMAO2 zu geringen Aktivitäten in Verbindung mit  $[Cp^*Ti(OBz)_3]$  führt. So wurde bei gleicher Monomierzusammensetzung mit MMAO1 20 mol-% 1-Buten und mit MMAO2 nur 10 mol-% 1-Buten eingebaut.

Zur Untersuchung der Polymerzusammensetzung und der Comonomersequenzen wurden meist NMR-Untersuchungen durchgeführt [19, 20, 22, 34, 36]. In Abhängigkeit von den eingesetzten Katalysatorsystemen konnten Unterschiede bei den  $\alpha$ -Olefin- $\alpha$ -Olefin-Sequenzen im Copolymer festgestellt werden.

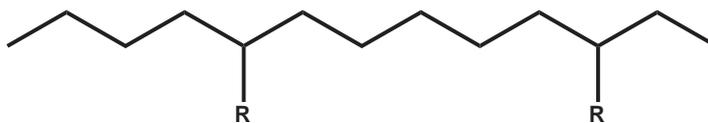
Sahoo et al. [26] untersuchten die Sequenzbildung bei zwei unterschiedlichen Ethen-1-Buten-Copolymeren mit 12 mol-% und 41 mol-% 1-Buten. Für die Synthese dieser Polymere wurde das Katalysatorsystem  $(Me_2Si)Cp^*tBuNTiCl_2/MAO$  verwendet. 1-Buten-1-Buten-Sequenzen wurden bereits bei 12 mol-% 1-Buten gefunden. Bei dem Produkt mit 41 mol-% 1-Buten konnten mehr als zwei aufeinander folgende 1-Buteneinheiten im Polymer nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu zeigte das Katalysatorsystem  $Cp^*TiCl_2[N(Me)_2]/MAO$ , der von Nomura et al. [36] eingesetzt wurde, dass bei einem Einbau von 12 mol-% 1-Hexen nur Spuren einer 1-Hexen-1-Hexen Sequenz gebildet wurden.

Die unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Comonomersequenzen in der Polymerkette, die mit Hilfe von  $^{13}C$ -NMR Analysen gefunden wurden, sind nachfolgend zusammengefasst dargestellt. Bei diesen Darstellungen kann der Rest R je nach eingesetztem Comonomer  $C_2$  für 1-Buten oder  $C_4$  für 1-Hexen sein [19, 20, 22, 23, 24, 26, 30, 33, 34, 36, 38].

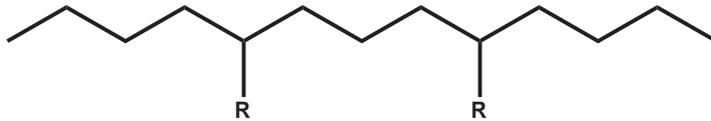
- Isolierte  $\alpha$ -Olefin-Einheit zwischen zwei Ethen-Einheiten



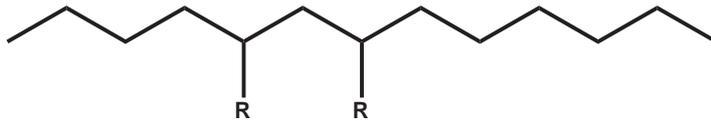
- Zwei Ethen-Einheiten zwischen zwei  $\alpha$ -Olefin-Einheiten



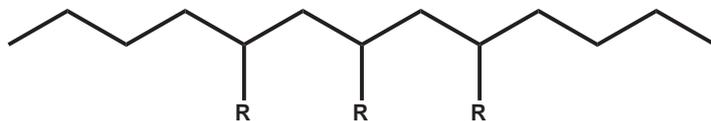
- Alternierende Ethen- $\alpha$ -Olefin-Einheit



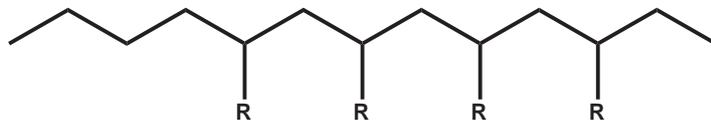
- $\alpha$ -Olefin-Diade



- $\alpha$ -Olefin-Triade



- $\alpha$ -Olefin-Blöcke



## 2.2 Ethen-Cycloolefin-Copolymerisation

Neben der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation hat auch die Copolymerisation von Ethen (E) mit Norbornen (N) mit der Entwicklung der Metallocen-Katalysatoren an Bedeutung gewonnen. Die ersten Ergebnisse zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit Metallocen-Katalysatoren wurden von Kaminsky et al. 1991 veröffentlicht [40]. Das zunehmende Interesse an den Ethen-Norbornen-Copolymeren, auch als Cycloolefin-Copolymere (COC) bezeichnet, basiert auf der hohen optischen Transparenz, der hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), der guten chemischen Resistenz und einer um 20% geringeren Dichte als Polycarbonat (PC). Zusätzlich sind die erhaltenen Copolymere total amorph und werden trotz des höheren Marktpreises für die Cycloolefine im Vergleich zu den Acrylaten als möglicher Ersatz für Polymethylmethacrylate (PMMA) und PC betrachtet. Dies führt dazu, dass eine Nutzung bei wärmebeständigen und optischen Produkten wie zum Beispiel sterilen medizinischen Geräten und CDs oder DVDs, denkbar ist [56, 55, 58, 57].

Die Untersuchungen zur Ethen-Norbornen-Copolymerisation der letzten Jahre zeigen, dass sowohl die Struktur als auch die Polymereigenschaften wie Molmasse und  $T_g$  von dem eingesetzten Katalysatorsystem abhängen. So ergaben die Untersuchungen von Naga et al. [57], dass der Einsatz von  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$  und  $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$  zur Polymerisation von Ethen und Norbornen zu Molmassenverteilungen von 1,5 bis 2,4 und keinem einheitlichen Trend bei den thermischen Eigenschaften führen. Nomura et al. [53] setzten die in Abbildung 2.1 dargestellten Katalysatoren der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation und den Katalysator  $(Ind)TiCl_2(OAr)$  für ihre Untersuchungen zur Ethen-Norbornen-Copolymerisation ein. Das CGC-Katalysatorsystem 4 aus Abbildung 2.1  $(Me_2Si)Cp^*tBuNTiCl_2/MAO$  wurde als Referenzkatalysator für alle anderen Katalysatoren eingesetzt. Ein Vergleich des CGCs mit Kat1 zeigt eine vergleichbare Aktivität für niedrige Norbornengehalte bei einer hohen Molmasse und einer engen Molmassenverteilung. Im Gegensatz dazu weist Kat3 auf Grund der tertiären Butylgruppe eine sehr geringe Aktivität für die E-N-Copolymerisation auf. Die Copolymere des Katalysatorsystems  $(Ind)TiCl_2(OAr)/MAO$  haben neben einer guten Polymerisationsaktivität, einer hohen Molmasse und einer engen Molmassenverteilung nur eine Glasübergangstemperatur und keine Schmelztemperatur wie die Produkte des Katalysatorsystems 1 aus Abbildung 2.1 [53].

Ruchatz und Fink [46] fanden eine Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von den eingesetzten  $Al : Zr$ -Verhältnissen. Bei einem  $Al : Zr$ -Verhältnis von unter 690:1 wurde ein starker Abfall der Polymerisationsaktivität gefunden, da die eingesetzte Aluminiumverbindung (MAO) mit den Verunreinigungen und nicht mehr im ausreichendem Maße mit dem Katalysator  $iPr[IndCp]ZrCl_2$  reagierte. Daraufhin wurde die eingesetzte Katalysatorkonzentration erhöht, um auch kleine MAO-Konzentrationen oberhalb der Scavengertätigkeit einzustellen. Daraufhin war eine Variation des  $Al : Zr$ -Verhältnisses von 200:1 bis 2000:1 möglich [46]. Weitere Untersuchungen von Ruchatz und Fink mit den in Abbildung 2.3 dargestellten Katalysatoren ergaben, dass Kat4 bis zu 85 mol-% Norbornen einbaut, wenn im Monomergemisch 95 mol-% Norbornen vorgelegt werden. Kat1 und Kat2 führen bei gleicher Monomierzusammensetzung zu einem Norborneneinbau von rund 74 mol-%. Alle anderen eingesetzten Katalysatorsysteme ermöglichen einen Norborneneinbau von etwa 50 mol-% bei ebenfalls vorgelegten 95 mol-% Norbornen. Diese Unterschiede im Norborneneinbau weisen auf Unterschiede bei der Mikrostruktur der Copolymere hin, d.h. bei Copolymeren mit maximal 50 mol-% Norbornen liegen hauptsächlich eine alternierende Struktur und weniger Norbornenblöcke als bei Copolymeren mit höherem Norbornenanteil vor [47, 48, 49]. Eine nähere Auseinandersetzung mit möglichen Strukturen bei Ethen-Norbornen-Copolymeren wird weiter unten in diesem Abschnitt erfolgen.

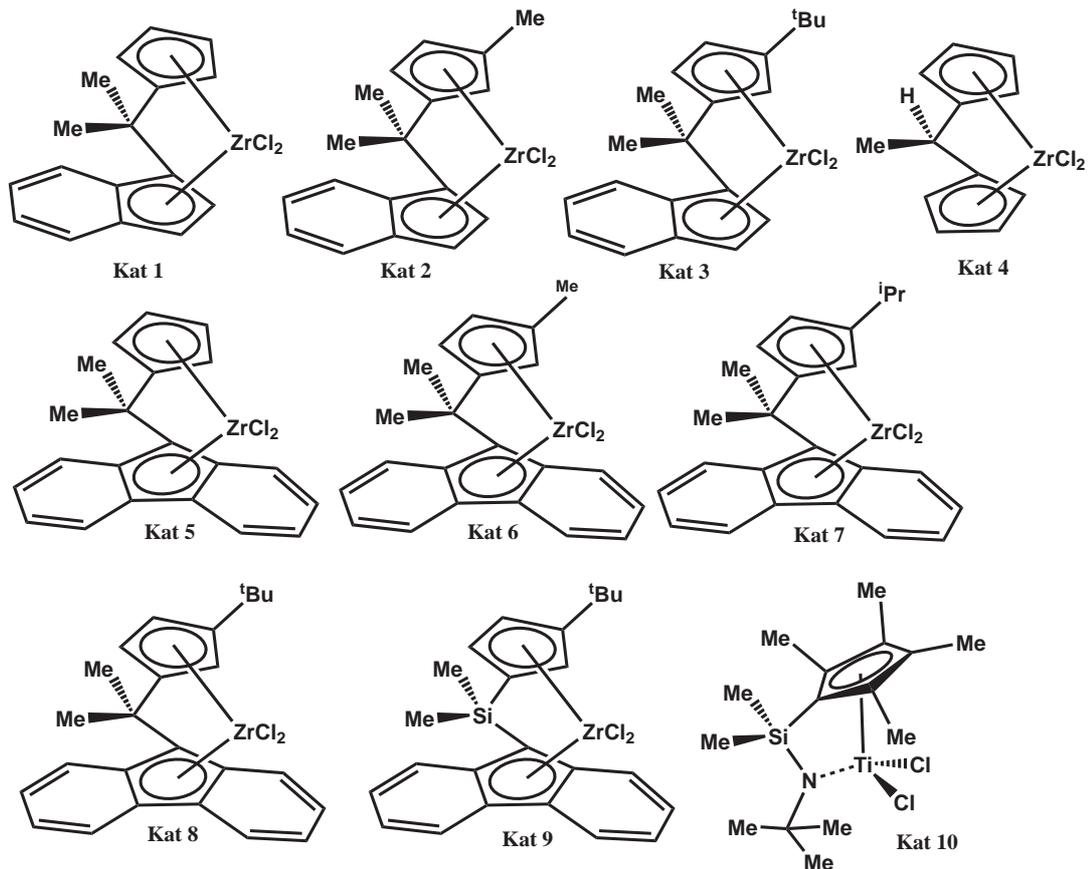


Abbildung 2.3: Von Ruchatz und Fink [48] untersuchte Katalysatorsysteme

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Katalysatorsystemen befassen sich die Untersuchungen von McKnight und Waymouth [50] mit dem Einsatz von CGC-Katalysatoren (Abb. 2.4) für die Ethen-Norbornen Copolymerisation. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die beiden Metallocen-Katalysatorsysteme  $rac - [Et(Ind)_2]ZrCl_2/MAO$  und  $[Me_2C(Flu)(Cp)]ZrCl_2/MAO$  zum Vergleich benutzt. Bei der Norbornen-Homopolymerisation konnte für Katalysator 1 eine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur festgestellt werden, da bei einer Temperaturerhöhung von  $22^\circ C$  auf  $80^\circ C$  eine Erhöhung der Aktivität um den Faktor 6 beobachtet wurde. Die höchste Aktivität für die Norbornen-Homopolymerisation konnte für den Katalysator  $rac - [Et(Ind)_2]ZrCl_2$  nachgewiesen werden. Die Copolymerisation von Ethen und Norbornen wurden bei einer Reaktionstemperatur von  $40^\circ C$  durchgeführt. Ausgehend von gleichen Reaktionsbedingungen für alle Katalysatorsysteme zeigt zum einen Katalysator 1 die höchste Polymerisationsaktivität und zum andern konnte kein Einfluss der Katalysatoren auf die Glasübergangstemperatur festgestellt werden, da alle Copolymere mit rund  $34 mol\cdot\%$  Norbornen eine  $T_g$  im Bereich von  $67^\circ C$  bis  $84^\circ C$  aufweisen. Entgegen den Untersuchungen von Harrington und Crowther konnten

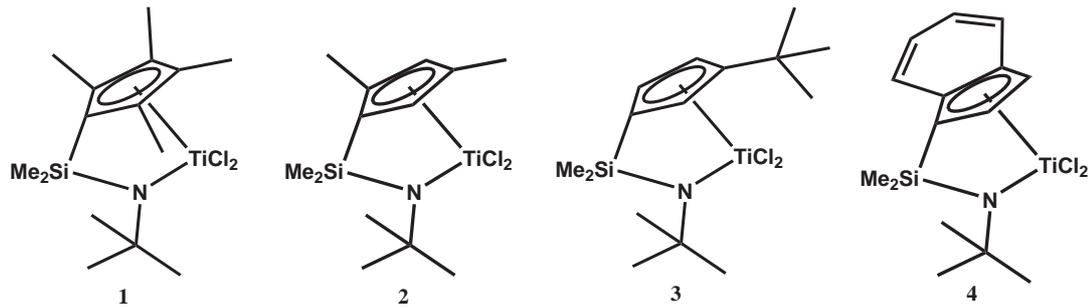


Abbildung 2.4: CGC-Katalysatoren für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation bei McKnight und Waymouth [50]

McKnight und Waymouth keine Schmelztemperaturen für die E-N-Copolymere mit einem Norbornengehalt von mehr als 34 mol-% finden [59, 60]. Das Einbauverhalten der eingesetzten CGC-Katalysatoren zeigt anhand der erhaltenen Copolymerisationsparameter eine deutliche Bevorzugung von Ethen, was durch den Einbau von maximal 50 mol-% Norbornen durch Kat1 bestätigt wird. Dennoch sind laut McKnight und Waymouth alle CGCs in der Lage, Norbornen und Ethen effektiv zu copolymerisieren [50].

Wie bereits erwähnt, hat die Wahl des Katalysatorsystems großen Einfluss auf die Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymere. Die wichtigste Analysenmethode für die Bestimmung der Copolymermikrostruktur ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie. Die am einfachsten auszuwertenden Spektren sind bei alternierenden Ethen-Norbornen Copolymeren zu finden, da diese Spektren nur fünf Signale aufweisen.

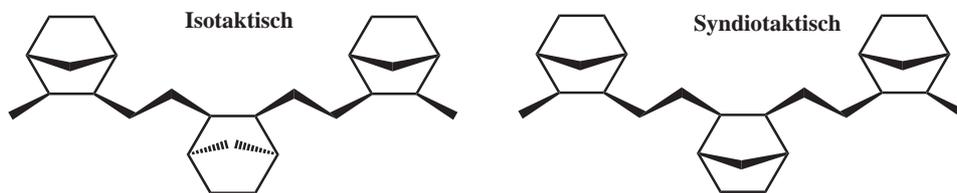
Die ersten Untersuchungen von Copolymerspektren mit Metallocen- und CGC-Katalysatoren durch Ruchatz und Fink [47] zeigten, dass im Spektrum der CGC-Produkte ein höherer Anteil an isolierten Norborneneinheiten enthalten war. Spätere Untersuchungen von Provasoli et al. [51] zeigten, dass die Copolymere, unter Verwendung des CGCs  $\text{Me}_2\text{SiCp}^*t\text{BuNTiCl}_2/\text{MAO}$ , neben isolierten Norborneneinheiten auch syndiotaktische alternierende Norborneneinheiten besitzen. Die von Ruchatz et al. als isolierte Norborneneinheit bezeichneten Signale enthalten laut den Untersuchungen von Provasoli et al. nur einen geringen Anteil an isolierten Norborneneinheiten, der Großteil des Signals stammt von syndiotaktischen alternierenden Norborneneinheiten. Somit weisen die mit  $\text{Me}_2\text{SiCp}^*t\text{BuNTiCl}_2/\text{MAO}$  hergestellten Copolymere hauptsächlich eine alternierende Struktur auf [51, 52, 50, 54]. Weiterhin lässt sich sagen, dass die mit CGC-Katalysatoren synthetisierten Copolymere sowohl meso- als auch racemic-alternierende Ethen-Norbornen-Einheiten aufweisen [43, 45].

Die in der Literatur nachgewiesenen möglichen stereochemischen Zusammensetzungen der Ethen-Norbornen-Copolymere sollen in zusammengefasster Form nachfolgend dargestellt werden. Bei dieser Darstellung wird von maximal drei aufeinander folgenden Norborneneinheiten ausgegangen [41, 42, 43, 44, 47, 51, 52].

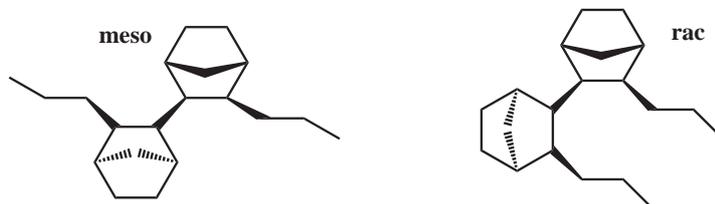
- Isolierte Norbornen-Einheit



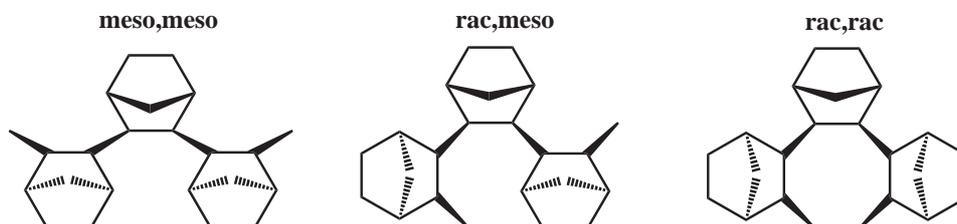
- Alternierende Ethen-Norbornen-Einheit



- Norbornen-Diaden



- Norbornen-Triaden



Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass Copolymere mit bis zu 50 mol-% Norbornen in Abhängigkeit vom gewählten Katalysatorsystem meist eine alternierende Struktur und teilweise auch Norbornen-Diaden aufweisen. Bei einem Norborneneinbau von mehr als 50 mol-% wurden Norbornen-Triaden gefunden und eine gute Aktivität der eingesetzten Katalysatoren für die

Norboren-Homopolymerisation. Bei diesen Copolymeren ist die Existenz von längeren Norbornenblöcken nicht ausgeschlossen, aber diese Blöcke konnten noch nicht durch NMR-Analysen nachgewiesen werden, da die Auswertung der NMR-Spektren sehr komplex ist [47, 50, 51, 52].

## 2.3 Ethen-Styren-Copolymerisation

Neben der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation und der Ethen-Norborne-Copolymerisation wurde auch das Interesse an Ethen-Styren-Copolymerisationen mit fortschreitender Katalysatorentwicklung größer. Die ersten Versuche zur Copolymerisation von Ethen (E) und Styren (S) fanden bereits im Jahre 1988 statt, aber auf Grund der erschwerenden sterischen und elektronischen Faktoren beim Styreneinbau konnte bei den heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren nur Copolymere mit weniger als 1 mol-% Styren synthetisiert werden [61, 62]. Aufgrund der möglichen vielseitigen Anwendbarkeit der Ethen-Styren-Copolymere im Bereich der Verpackungsindustrie, bei Kabel- und Drahtummantelungen, in der Spielzeug- und Automobilindustrie sowie bei Plastekörben und -profilen wurde mit der Entwicklung der Katalysatoren auch ein industrielles Interesse deutlich, da anzunehmen war, dass neben den bereits erwähnten Einsatzmöglichkeiten diese neuen Copolymere auch in neue Märkte und Anwendungen vordringen werden [85, 86]. Weiterhin weisen die Ethen-Styren-Copolymere über den gesamten Einbaubereich des Styrens eine sehr gute Verarbeitbarkeit auf und können nach allen bekannten Verfahren verarbeitet werden [85].

Mit der Herstellung von Ethen-Styren-Copolymeren in den 90er Jahren durch Kakugo et al. [63] wurde die Forschung in dem Bereich der Ethen-Styren-Copolymere deutlich vorangetrieben. Da diese Copolymere laut Kakugo et al. [63] eine alternierende Struktur und einem Styrengehalt von ca. 35 mol-% hatten. Für diese alternierenden E-S-Copolymere wurden Bisphenolat-Ti-Komplexe mit Methylaluminoxan (MAO) verwendet, welche zu den homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren gehören [63]. Die Untersuchungen von Sernetz et al. [64] mit dem gleichen Katalysatorsystem und bei gleichen Reaktionsbedingungen konnten die Ergebnisse von Kakugo et al. jedoch nicht bestätigen.

Auch die Untersuchungen von Longo et al. [65] sind ähnlich wie die Ergebnisse von Kakugo et al. [63] umstritten, da die Versuche von Aaltonen et al. [66, 67] bei gleichen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems nur eine Mischung von Polyethylen und s-PS ergaben. Longo et al. [65, 87] zeigten anhand ihrer Untersuchungen, dass eine Copolymerisation von Ethen und Styren mit dem Katalysatorsystem  $CpTiCl_3/MAO$  möglich ist. Ausschlaggebend

für die synthetisierten Polymere ist das  $Al : Ti$ -Verhältnis. Longo et al. [65, 87] erhielten bei einem  $Al : Ti$ -Verhältnis von 1000:1 ein Blockcopolymer von Polyethen und syndiotaktischem Polystyren (s-PS). Verringerten Longo et al. das Verhältnis dagegen auf 100:1 konnte ein E-S-Copolymer mit einem Styrengelgehalt von maximal 35 mol-% und mit isolierten Styreneinheiten synthetisiert werden. Weitere Untersuchungen zu diesem Katalysatorsystem, als  $MgCl_2$  geträgerten Katalysator, wurden von Kang et al. [65, 66, 67, 70] durchgeführt und ein Styreneinbau von maximal 9 mol-% Styren erhalten. Auch bei diesen Produkten konnte die Entstehung von PE- und PS-Homopolymer nicht vermieden werden.

Die bereits angesprochene Abhängigkeit der Copolymerisation vom  $Al : Ti$ -Verhältnis wurde von Xu und Li [68] in Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex  $CpTi(OBz)_3/MAO$  näher untersucht. Bei einem geringen  $Al : Ti$ -Verhältnis bis 1000:1 konnte ein random Ethen-Styren-Copolymer hergestellt werden. Wurde das  $Al : Ti$ -Verhältnis jedoch erhöht, entstand nur noch s-PS. Wie bereits bei der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde auch bei der Ethen-Styren-Copolymerisation eine Abhängigkeit von der Methylaluminoxan-Zusammensetzung gefunden. In Abhängigkeit vom Trimethylaluminiumgehalt (TMA) im MAO wurde festgestellt, dass bei einem hohen TMA-Anteil nur Homopolymere hergestellt werden konnten. Ein Ethen-Styren-Copolymer mit s-PS-Anteilen konnte bei einem mittleren TMA-Gehalt polymerisiert werden und bei einem niedrigem TMA-Anteil im MAO konnte ein E-S-Copolymer mit isolierten Styreneinheiten synthetisiert werden [68, 69]. Neben den bereits besprochenen Monocyclopentadienylkomplexen sind auch ansa-Metallocene in der Lage Ethen-Styren-Copolymere herzustellen.

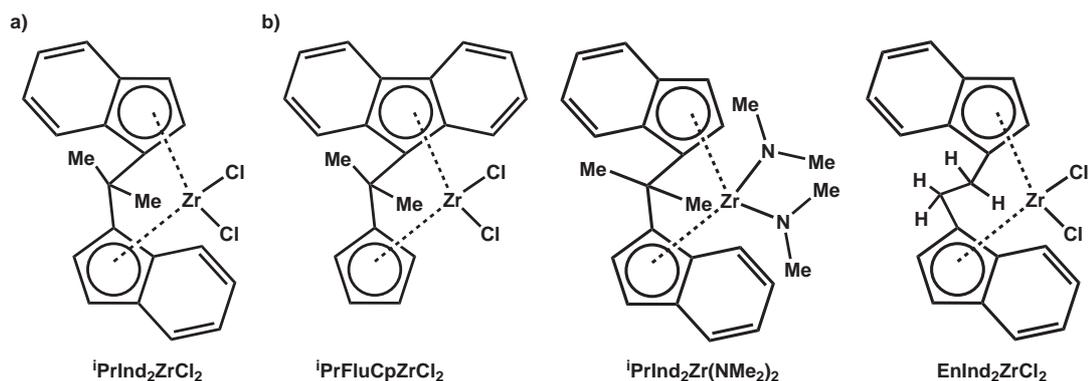


Abbildung 2.5: ansa-Metallocenkatalysatoren für Ethen-Styren-Copolymerisation von Arai et al. (a) [71, 72] und Oliva et al. (b) [73, 74, 75]

Sowohl Arai et al. [71, 72] als auch Oliva et al. [73, 74, 75] erhielten unter Verwendung der in Abbildung 2.5 dargestellten Katalysatoren alternierende Ethen-Styren-Copolymere. Arai et al. [71]

synthetisierten hochmolekulare Copolymere mit einem Styreneinbau von 10 mol·% bis 50 mol·%. Eine Sequenzanalyse der erhaltenen Copolymere zeigt, dass sowohl Ethen-Ethen-, Styren-Ethen- als auch Styren-Styren-Einheiten, welche Kopf-Schwanz verknüpft sind, enthalten sind. Neben den bereits beschriebenen Einheiten konnte auch eine hoch isotaktische alternierende Ethen-Styren-Einheit gefunden werden. Oliva et al. [75] konzentrierte sich dagegen auf die Untersuchung der Kinetik der Copolymerisation und die Kristallstruktur der stereoregulären alternierenden Ethen-Styren Copolymere. Für die kinetischen Untersuchungen wurden ein  $c_2$ - und ein  $c_s$ -symmetrischer Katalysator eingesetzt. Anhand der erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnte ein Einfluss der Katalysatorsymmetrie auf die Taktizität der Copolymere ausgeschlossen werden, da kein signifikanter Unterschied bei den betrachteten Spektren vorlag. Die untersuchten Copolymere wiesen zu einem isotaktischen alternierenden Struktur der Ethen-Styren-Einheiten und zu anderen einen Styrengelhalt von 12 mol·% bis 44 mol·% auf. Die Taktizität wurde mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen nachgewiesen [73, 74].

Die Verwendung von Constrained Geometry Catalysts (CGC) für die Copolymerisation von Ethen mit Styren führte zu „pseudorandom“ Ethen-Styren-Copolymeren mit etwa 50 mol·% Styren. Diese Copolymerisation wurde in einem Patent der DOW Chemical beschrieben und findet Anwendung bei der INSITE-Technologie der DOW Chemical Company. Bei diesen „pseudorandom“ Ethen-Styren-Copolymeren wurden keine regioregulären Styren-Styren-Einheiten gefunden [76]. Ähnliche „pseudorandom“ Copolymere konnten sowohl mit ansa-Metallocen-Katalysatoren als auch mit Monocyclopentadienylkomplexen hergestellt werden [77, 78, 68].

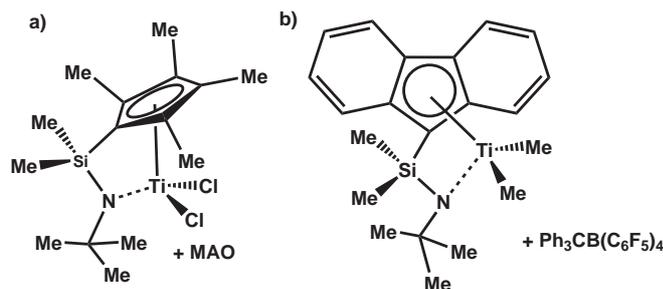


Abbildung 2.6: CGC-Katalysatorsysteme von Sernetz et al. (a) [80, 81] und Xu (b) [82]

Mit den in Abbildung 2.6 dargestellten CGC-Katalysatoren wurden sowohl von Sernetz et al. und auch von Xu Versuche zur Ethen-Styren-Copolymerisation durchgeführt [79, 80, 81, 82]. Die Copolymerisationen von Sernetz et al. [80, 81] mit  $(\text{Me}_2\text{Si})\text{Cp}^*\text{BuNTiCl}_2/\text{MAO}$  ergaben neben einer außergewöhnlich hohen Aktivität des Katalysators, im Vergleich zu konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren, Ethen-Styren-Copolymere mit einem maximalem Styreneinbau von 35 mol·%, ohne

dass die bis dahin übliche Verunreinigungen durch PE- oder PS-Homopolymere gefunden wurden. Die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergab, dass bei diesen Ethen-Styren-Copolymeren Schwanz-Schwanz aber keine Kopf-Schwanz Verknüpfungen der Styreneinheiten existieren. Anhand dieser Ergebnisse wurde von Sernetz et al. ein maximaler Styreneinbau von 66 mol-% vorhergesagt. Wie bereits bei der Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation festgestellt wurde, weisen die Untersuchungen von Sernetz et al. neben einer Comonomerkonzentrationsabhängigkeit der Polymerisationsaktivität und der Molmasse auch eine starke Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften wie Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur von der Styrenkonzentration auf [80].

Ausgehend von dem  $(\text{Me}_2\text{Si})\text{Cp}^*\text{tBuNTiCl}_2/\text{MAO}$  Katalysatorsystem untersuchten Sernetz et al. [83] den Einfluss von Variationen des Cyclopentadienyl(Cp)-Rings und der Stickstoffgruppe (Abb. 2.7) auf die Molmasse und die Polymerisationsaktivität. Die höchste Molmasse wurde mit dem Katalysator IV aus Abbildung 2.7 erzielt, der anstelle des Cp-Ringes einen Flurenyl-Liganden besitzt. Weiterhin konnte eine Erhöhung der Polymerisationsaktivität mit steigender Elektronendichte am Cp-Ring beobachtet werden.

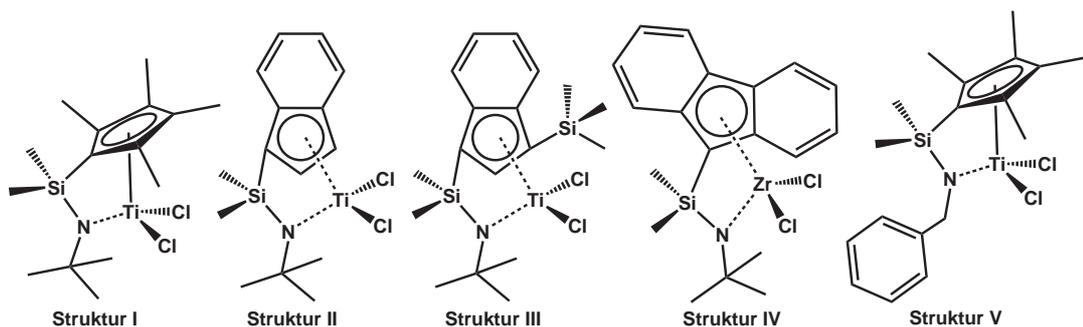


Abbildung 2.7: Von Sernetz et al. [83] untersuchten CGC-Katalysatorsysteme

Xu [82] ging dagegen bei seinen Untersuchungen von einem MAO-freien System aus, da bereits von Pellecchia et al. [84] gezeigt wurde, dass mit  $\text{Cp}^*\text{TiBz}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  die Synthese von alternierenden Ethen-Styren-Copolymeren möglich ist. Xu wählte das in Abbildung 2.6b dargestellte hochaktive Katalysatorsystem für die Synthese von streng alternierenden, isotaktischen Ethen-Styren-Copolymeren. Der Nachweis für die alternierende Struktur erfolgte mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und der Abwesenheit des Signals bei 29,9 ppm für die Ethen-Triade. Wie bei Sernetz et al. waren auch die Produkte von Xu frei von Verunreinigungen durch PE- und PS-Homopolymer. Xu fand heraus, dass die Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration verringert werden kann, wenn ein geringer Anteil von MAO oder TIBA als Scavenger eingesetzt wird. Die Verwendung des Scavengers wurde nötig, da sonst das Katalysatorsystem mit den Verunreinigungen des Lösungs-

mittels reagieren würde, was wiederum zur Bildung eines katalytisch inaktiven Komplexes führt. Eine Erhöhung der Katalysatorlebenszeit wurde erzielt wenn TIBA und nicht MAO als Scavenger eingesetzt wurde, da TIBA zur Stabilisierung des aktiven Katalysatorsystems beitrug [82]. Auf die Verwendung der Aluminiumkomponente kann aber auch verzichtet werden. In diesem Fall muss mit einer ausreichend hohen Konzentration an Katalysator und Cokatalysator gearbeitet werden, damit das Katalysatorsystem als Scavenger fungieren kann. Anhand dieser Ergebnisse war es Xu möglich, bei einer geringen Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration und unter Verwendung einer Aluminiumkomponente als Scavenger, Ethen-Styren-Copolymere mit guter Produktausbeute und einem Styreinbau von bis zu 50 mol-% herzustellen [82].

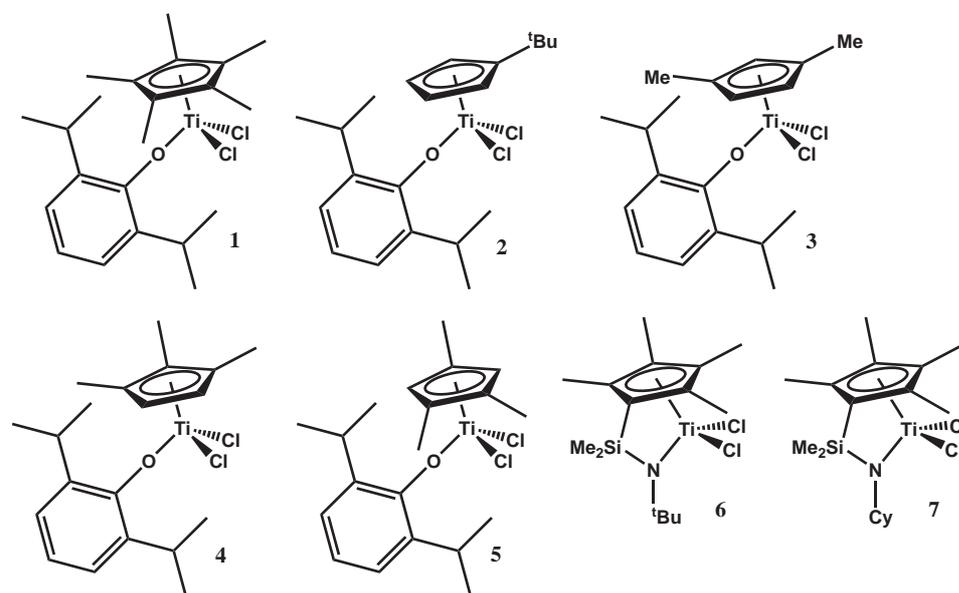


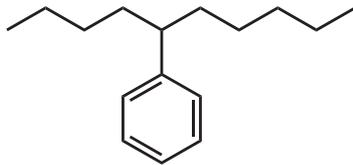
Abbildung 2.8: Von Nomura et al. [89] untersuchten Katalysatorsysteme für die Ethen-Styren Copolymerisation

Abschließend soll noch auf die Untersuchungen von Nomura et al. [33, 53, 89] hingewiesen werden, da die Katalysatoren 1, 3 und 6 aus Abbildung 2.8 bereits bei der Ethen- $\alpha$ -Olefin- und der Ethen-Norbornen-Copolymerisation eingesetzt wurden. Entgegen den bis dahin bekannten Ergebnissen mit Monocyclopentadienyl-Komplexen, wurden bei den Katalysatoren 2 bis 5 keine Verunreinigungen der Copolymere durch PE- oder PS-Homopolymere gefunden. Die eingesetzten CGC-Katalysatoren 6 und 7 dienten Nomura et al. als Vergleichskatalysatoren. Bei den durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass die Katalysatoren 2 bis 5 Styren besser einbauen als der CGC-Katalysator 6, nur Katalysator 7 baute bei geringen Styrengehalten Styren besser ein als die (Cyclopentadienyl)(Aryloxy)Titan(IV)-Komplexe. Bei höheren Styrengehalten zeigt der

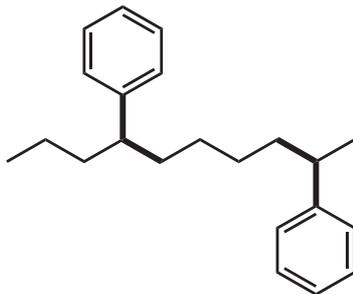
CGC-Katalysator 7 genau wie bei Sernetz et al. einen Einbaustopp für Styren bei ca. 46 mol·%, da auf Grund des Fehlens aufeinander folgender Styren-Kopf-Schwanz-Verknüpfungen bei CGC-Katalysatorsystemen der Styrengehalt auf maximal 66 mol·% begrenzt ist [80]. Im Gegensatz dazu ermöglicht der Katalysator 4 einen Styreneinbau bis zu 74 mol·%, da bei diesen Copolymeren bis zu drei Kopf-Schwanz verknüpfte Styreneinheiten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnten [89].

Genau wie bei der Ethen-Copolymerisation mit den  $\alpha$ -Olefinen und Norbornen wird deutlich, dass die Analyse der NMR-Spektren eine der wichtigsten Methoden ist, um Aussagen über die Mikrostruktur der Copolymere zu erhalten. Somit existieren auch bei der Copolymerisation von Ethen und Styren, in Abhängigkeit zum eingesetzten Katalysatorsystem, mehrere räumliche Anordnungsmöglichkeiten der Styreneinheiten in der Polymerkette. Diese Anordnungen der Styreneinheiten werden in zusammengefasster Form dargestellt:

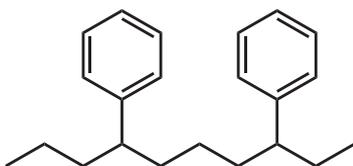
- Isolierte Styren-Einheit



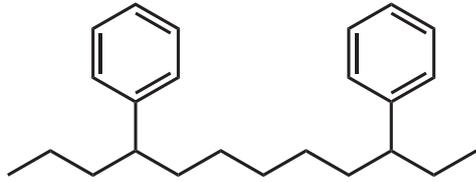
- Isolierte Ethen-Einheit zwischen Styren-Einheiten



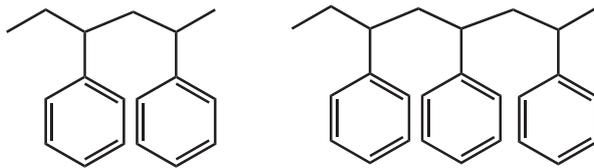
- Alternierende Ethen-Styren-Einheit



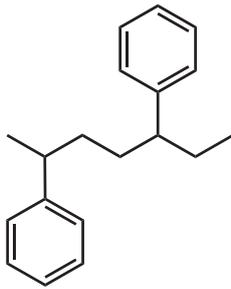
- Zwei Ethen-Einheiten zwischen Styren-Einheiten



- Kopf-Schwanz-Verknüpfungen der Styren-Einheiten (head-to-tail)



- Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen der Styren-Einheiten (tail-to-tail)



Alle dargestellten Ethen-Styren-Verknüpfungen konnten in den Literaturveröffentlichungen zum Thema Ethen-Styren-Copolymerisation nachgewiesen werden [71, 72, 79, 82, 87, 88, 89].

## 2.4 Ethen-Styren-Terpolymerisation

Bei der Terpolymerisation von Ethen und Styren bzw. p-Methylstyren mit einer dritten Komponente wird in der Literatur von einem konstanten Ethen-Styren-(Ethen-p-Methylstyren-)Verhältnis ausgegangen und der Termonomergehalt verändert [88, 93]. Alternativ dazu haben Sernetz et al. [94] und Lee et al. [95] ein konstantes Ethen-Termonomerverhältnis vorgelegt und den Styrengelhalt variiert.

Bei den Untersuchungen von Guest et al. [96] wurde von einem gewähltem Ethen-Propen Copolymer ausgegangen und anschließend sowohl der Propengehalt als auch der Styrengelhalt verändert, bis

ein Ethen-Styren-Copolymer mit vorgegebener Zusammensetzung erhalten wurde. Diese Polymere wurden mit einem CGC-Katalysator hergestellt. Bei einer näheren Untersuchung der erhaltenen Terpolymere zeigt sich, dass alle Ethen-Styren-Propen-Terpolymere einen geringen Anteil von bis zu 0,5 Gewichtsprozenten ataktischem Polystyrens (a-PS) enthalten. Dieser a-PS-Anteil hat laut Guest et al. keinen Einfluss auf die untersuchten mechanischen und rheologischen Eigenschaften. Weiterhin führten Änderungen im Propengehalt zu keinem spürbaren Einfluss auf die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), aber eine Erhöhung des Styrengehalts ergab einen Anstieg der  $T_g$  [96].

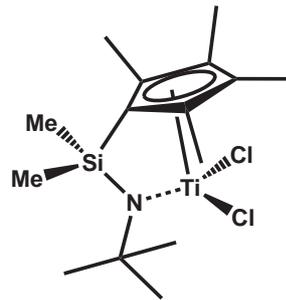


Abbildung 2.9: CGC-Katalysator für die Terpolymerisation von Sernetz et al. [94] und Chung [88]

Neben Propen befassten sich die Untersuchungen von Sernetz und Mülhaupt [94] auch noch mit 1,5-Hexadien, Norbornen und sehr ausführlich mit 1-Octen als Termonomer. Wie bereits erwähnt, gingen Sernetz et al. bei ihren Versuchen mit dem in Abbildung 2.9 dargestellten CGC-Katalysator und 1-Octen als Termonomer von einem konstanten Ethen-1-Octen-Verhältnis aus und variierten den Styrengehalt beliebig. Die erhaltenen Terpolymere waren alle völlig amorphe Materialien, da diese Produkte nur eine Glasübergangstemperatur im Bereich von  $-46^{\circ}\text{C}$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$  und keine Schmelztemperatur aufwiesen. Eine Variation der Styren- und 1-Octengehalte führte, bei geringen Styren- und hohen 1-Octengehalten zu einer  $T_g$  um die  $-46^{\circ}\text{C}$  und bei hohen Styren- und geringen 1-Octengehalten eher zu einer  $T_g$  um die  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Wie bei den Ethen-Copolymeren wurde auch bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation die Analyse der NMR-Spektren dazu benutzt, die Terpolymerzusammensetzung zu bestimmen. Genau wie Guest et al. konnten auch Sernetz et al. keine Kopf-Schwanz verknüpften Styreneinheiten finden [94, 96]. Weiterhin konnten bei Sernetz et al. auch keine Verknüpfungen zwischen Styren- und 1-Octeneinheiten, sondern nur Schwanz-Schwanz verknüpfte Styreneinheiten und Verknüpfungen zwischen Ethen-1-Octen und Ethen-Styren gefunden werden. Die so erhaltenen Terpolymere haben einen 1-Octengehalt von  $8 \text{ mol}\cdot\%$  bis  $21 \text{ mol}\cdot\%$  und bis zu  $25 \text{ mol}\cdot\%$  Styren. Zu den durchgeführten Terpolymerisation von Ethen und Styren mit Propen, Norbornen und 1,5-Hexadien wurden

nur Angaben zu vereinzelt Versuchen gemacht, die keine Aussagen zu allgemeinen Trends der Eigenschaften in Abhängigkeit zum eingesetzten Termonomer erlauben [94].

Im Gegensatz dazu untersuchte Chung [88, 97, 98, 99] den Einfluss von 1-Octen und Propen als Termonomere auf die Ethen/p-Methylstyren-Terpolymerisation mit dem CGC-Katalysatorsystem (Abb. 2.9)  $Me_2SiCp^*tBuNTiCl_2/MAO$ . Die Verwendung von p-Methylstyren anstelle von Styren wurde damit begründet, dass p-Methylstyren bei der Copolymerisation mit Ethen eine deutlich bessere Reaktivität zeigte als Styren, da bei gleichen Reaktionsbedingungen mehr als 80 % p-Methylstyren und weniger als 60 % Styren in das Copolymer eingebaut wurden. Der bessere Einbau von p-Methylstyren im Vergleich zu Styren wird von Chung durch den +I-Effekt der para-Methylgruppe erklärt, da dieser elektronische Effekt einen kationischen Polymerisationsmechanismus begünstigt [88, 90, 91, 92]. Ähnlich wie bei Sernetz et al. konnte Chung bei der Terpolymerisation von Ethen-p-Methylstyren mit Propen die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Propen- und p-Methylstyrengehalts in einem Bereich von  $-49^\circ C$  bis  $-9^\circ C$  verändern. Wurde dagegen 1-Octen als Termonomer eingesetzt, konnte die Glasübergangstemperatur sogar bis auf  $-56^\circ C$  herabgesetzt werden [88, 97, 98, 99]. Bei einem Vergleich der Termonomerzusammensetzung wird deutlich, dass der Einbau eines geringeren 1-Octengehalts in das Terpolymer ausreicht um eine stärkere Absenkung der  $T_g$  zu erreichen, da für eine  $T_g$  von  $-56^\circ C$  bereits 30 mol-% 1-Octen im Termonomer ausreichen. Bei der Terpolymerisation mit Propen konnte selbst mit 43 mol-% nur eine  $T_g$  von  $-49^\circ C$  erreicht werden.

Aber auch der Einsatz von Styren anstelle von p-Methylstyren ermöglicht die Variation der thermischen und mechanischen Eigenschaften bei Ethen-Styren-Terpolymeren in einem breiten Bereich. So konnte anhand von einer früheren Arbeit gezeigt werden, dass ausgehend von einem Ethen-Styren-Copolymer mit rund 40 mol-% Styren die Glasübergangstemperatur beim Einbau von 1-Octen als Termonomer bis auf  $-12^\circ C$  erniedrigt und beim Einbau von Norbornen als Termonomer auf  $64^\circ C$  erhöht werden kann. Die so erhaltenen Polymere weisen mechanische Eigenschaften von amorph/glasartig, bei dem Einbau von Norbornen, hin zu elastomer, beim Einbau von 1-Octen, auf [93].

Entgegen den bereits besprochenen Ethen-Styren-Terpolymerisationen wurden die Untersuchungen von Lee et al. [95] nicht mit einem CGC-Katalysator durchgeführt, sondern mit den zwei typischen ansa-Metallocen-Katalysatoren  $rac - Et(Ind)_2ZrCl_2$  und  $rac - iPr(Ind)_2ZrCl_2$  sowie mit modifiziertem Methylaluminoxan (MMAO) als Cokatalysator. Die Terpolymerisationen wurden mit einem konstanten Norbornen-Ethen-Verhältnis von 2,5 durchgeführt. Bei dem Katalysator

$rac - Et(Ind)_2ZrCl_2$  konnte ein deutlicher Aktivitätsabfall durch Zugabe von Styren im Vergleich zum Ethen-Norbornen-Copolymer beobachtet werden. Dagegen wurde für den Katalysator  $rac - iPr(Ind)_2ZrCl_2$  ein deutlicher Anstieg der Aktivität auf fast das Doppelte im Vergleich zur E-N-Copolymerisation gefunden. Dennoch ist die Polymerisationsaktivität des Katalysators  $rac - Et(Ind)_2ZrCl_2$  deutlich höher als für  $rac - iPr(Ind)_2ZrCl_2$ . Weiterhin wurde für beide Katalysatorsysteme ein Anstieg der  $T_g$ -Werte bei Zugabe von nur 0,5 mol-% Styren gefunden [95].

Anhand der in der Literatur dargestellten gezielten Variation der Terpolymerzusammensetzung wurde deutlich, dass diese neuartigen Terpolymere die Eigenschaften der jeweiligen Ausgangscopolymere weiter variieren und somit neue Anwendungsbereiche erschließen können.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen aus der Literatur wurde versucht durch die Wahl der eingesetzten Termonomere die bereits bekannten Eigenschaften der Ethen-Styren-Copolymere zu verändern. Eine nähere Beschreibung der selbst durchgeführten Untersuchungen und die Darstellung der Ergebnisse sind im nächsten Kapitel zu finden.

### 3 Ergebnisse

Das Ziel der Untersuchungen zur Ethen-Styren-Terpolymerisation sowohl mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten und 1-Hexen, den Cycloolefinen Cyclopenten und Norbornen als auch mit den  $\alpha, \omega$ -Dienen 1,5-Hexadien, 7-Methyl-1,6-Octadien und 1,9-Decadien war es, die thermischen und mechanischen Eigenschaften eines gewählten Ethen-Styren-Copolymers zum einen in Richtung der Elastomere und zum anderen in Richtung der glasartig festen Polymere anhand von unterschiedlichen Zusammensetzungen zu variieren. Für die durchgeführten Polymerisationen wurde in dieser Arbeit die Bezeichnung K2 für den CGC-Katalysator und B1 für den Bor-Cokatalysator gewählt.

Die beiden Katalysatorkomponenten werden in einem Verhältnis von  $Ti : B1 = 1 : 1,1$  eingesetzt. Zusätzlich wurde noch Triisobutylaluminium (TIBA) als Scavenger verwendet. Dies erfolgte zur Reinigung des Reaktionssystems von noch existierenden Verunreinigungen wie bei Xu beschrieben [82]. In Vorversuchen zeigte sich, dass die TIBA-Konzentration unabhängig von der eingesetzten Katalysatorkonzentration gewählt werden kann und nur von der Reinheit des Reaktionssystems abhängt. Somit wurde für alle durchgeführten Polymerisationen eine konstante TIBA-Konzentration verwendet.

Die bereits aus der Literatur beschriebene Variation der Ethen-Styren-Terpolymerzusammensetzung erfolgte in den eigenen Untersuchungen durch die Änderung des jeweiligen Termonomergehalts im Monomergemisch von  $2,5 \text{ mol}\cdot\%$  bis  $20 \text{ mol}\cdot\%$  für die  $\alpha$ -Olefine und bis zu  $40 \text{ mol}\cdot\%$  für Norbornen bzw. bis  $70 \text{ mol}\cdot\%$  für Cyclopenten. Der Gehalt der  $\alpha, \omega$ -Diene wurde bis maximal  $2 \text{ mol}\cdot\%$  variiert. Die Styrenkonzentration war bei allen Ethen-Styren-Terpolymerisationen konstant mit  $1,5 \text{ mol/L}$ . Die Bestimmung der einzelnen Terpolymerzusammensetzungen erfolgte mit Hilfe der Analyse von  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Gel-Permeation-Chromatographie (GPC), die Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Zugspannungs-Dehnungs-Messungen zur Bestimmung der molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften benutzt.

Alle durchgeführten Ethen-Styren-Terpolymerisationen benutzen als Ausgangspunkt ein Ethen-Styren-Copolymer mit  $\sim 42 \text{ mol}\cdot\%$  Styren im Copolymer und ausgehend von der entsprechenden

Monomerzusammensetzung wurden die Termonomeranteile entsprechend den jeweiligen Angaben im Monmergemisch variiert. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass alle Polymerisationen nach einem Ethenverbrauch von  $\sim 3 L$  abgebrochen wurden, da ein zu starker Viskositätsanstieg bei einem Fortsetzen der Reaktion beobachtet wurde.

Nachfolgend soll die Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-Terpolymeren mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten und 1-Hexen, den Cycloolefinen Norbornen und Cyclopenten und mit den  $\alpha, \omega$ -Dienen 1,5-Hexadien, 7-Methyl-1,6-Octadien und 1,9-Decadien dargestellt werden. Zusätzlich soll auf die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen, die Terpolymerisation von Ethen und Norbornen mit Styren und auf die Polymerisationsverläufe von ausgewählten Ethen-Styren Terpolymeren mit 1-Hexen und Norbornen eingegangen werden.

### 3.1 Ethen-Styren-1-Olefin-Terpolymere

Die Terpolymerisationen von Ethen und Styren mit 1-Buten bzw. 1-Hexen wurden bei  $75^\circ C$  unter Verwendung des CGC-Katalysators K2 und B1 als Cokatalysator durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration des Titanocens betrug  $5 \cdot 10^{-6} mol/L$  bei einem  $Ti : B1$ -Verhältnis von 1 : 1, 1. Wie bereits erwähnt, wurde TIBA als Scavenger mit einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{-3} mol/L$  eingesetzt.

Das vorgegebene Reaktionsvolumen von  $200 mL$  bei  $25^\circ C$  ergab sich aus den entsprechenden Volumen von 1-Buten bzw. 1-Hexen und Styren. Für das restliche Reaktionsvolumen wurde Toluol verwendet. Der eingesetzte Ethendruck betrug  $2,4 bar$ , was bei der gewählten Reaktionstemperatur von  $75^\circ C$  einer Ethenkonzentration von  $0,23 mol/L$  entspricht. Nachfolgend wird zunächst auf die Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren eingegangen und anschließend wird die Terpolymerisation mit 1-Hexen näher untersucht.

#### 3.1.1 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren

##### **Terpolymerisation von Ethen, Styren und 1-Buten**

Die Änderung der Monomerzusammensetzung wurde, wie in Tabelle 3.1 dargestellt, von dem Ausgangscopolymer mit  $\sim 42 mol\%$  Styren im Copolymer und  $0 mol\%$  1-Buten bis  $17,5 mol\%$  1-Buten in  $2,5 mol\%$  Schritten durchgeführt. Der Einsatz von 1-Buten nach einer Reinigung in

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Buten

Bedingungen:  $[Ti] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al = 1:1,1:800$ ;  $[E] = 0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S] = 1,5 \text{ mol/L}$ ;  
 $T_{Pol} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	S (mol·%)	B (mol·%)	$c_{mon}$ (mol/L)	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol·%)	S (mol·%)	B (mol·%)
<b>ES27</b>	<b>87</b>	-	<b>1,73</b>	<b>8</b>	<b>16,1</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-
ESB8	84,7	2,5	1,774	16	17,8	56,3	41,8	1,9
ESB9	82,6	5	1,821	12	18,9	56,9	41,0	2,1
ESB10	80,2	7,5	1,87	7	19,6	54,1	38,7	7,2
ESB12	78	10	1,922	25	18,5	54,4	37,6	8,0
ESB13	75,9	12,5	1,977	21	21,1	53,2	36,2	10,6
ESB14	73,7	15	2,035	20	18,3	51,7	35,3	13,0
ESB15	71,5	17,5	2,097	60	19,2	47,9	34,7	17,4

der Gasphase erfolgte in kondensierter Form durch Eintragen in den Reaktor. Eine nähere Beschreibung zur Reinigung von 1-Buten in der Gasphase ist in Kapitel 4.1.1 zu finden. Nachfolgend soll auf das Einbauverhalten von 1-Buten, im Vergleich zu veröffentlichten Daten von Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymeren [93], näher eingegangen werden.

Anhand der NMR-Daten und Abbildung 3.1 wird deutlich, dass der Einbau von 1-Buten fast ideal verläuft, da nahezu die gesamte vorgelegte 1-Butenmenge in die Polymerkette eingebaut wird. Im Vergleich zu 1-Octen (Abb. 3.1) wird deutlich, dass 1-Octen noch besser in das Terpolymer eingebaut wird, was aber damit verbunden ist, dass ein Teil des 1-Butens bei der gewählten Reaktionstemperatur von  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  in die Gasphase des Reaktors entweicht und somit nicht für die Reaktion genutzt werden kann. Der Einbau von 1-Buten geht bei geringen 1-Butenmengen stärker zu Lasten von Ethen, da der Ethengehalt im Terpolymer durch  $2 \text{ mol}\cdot\%$  1-Buten von  $59 \text{ mol}\cdot\%$  Ethen im Ausgangscopolymer auf etwa  $56 \text{ mol}\cdot\%$  Ethen herabgesetzt wird. Bei dem weiteren Einbau von 1-Buten wird sowohl der Ethen- als auch der Styrengelhalt im Terpolymer herabgesetzt, trotzdem bleibt der Einfluss auf den Ethengehalt durch 1-Buten stärker als der Einfluss auf den Styreneinbau.

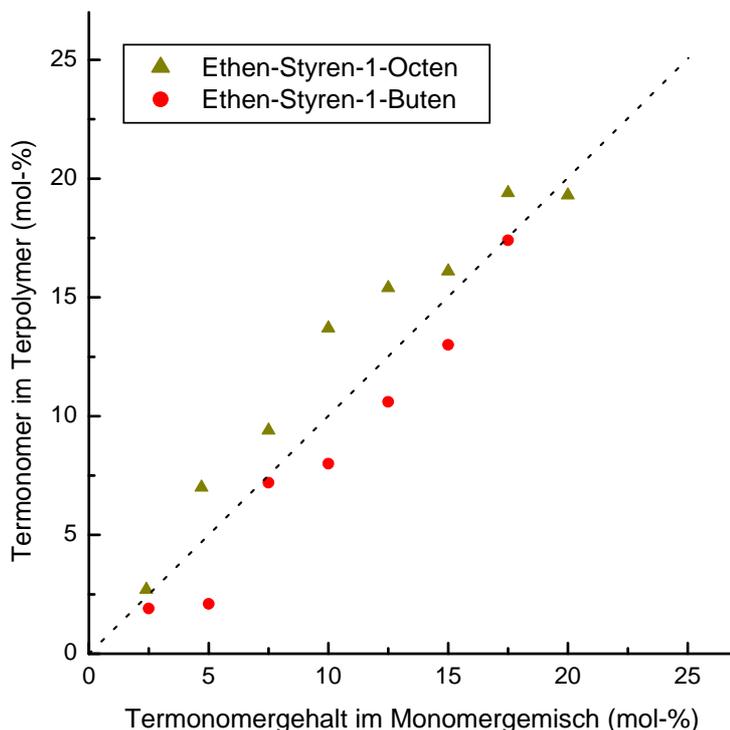


Abbildung 3.1: Einbauverhalten von 1-Octen [93] und 1-Buten bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation

### Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung

Die in Tabelle 3.1 zusammengefassten Terpolymerzusammensetzungen wurden mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei den Terpolymeren mit einem 1-Butengehalt bis 5 mol-% wurde zusätzlich zur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auch eine Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur besseren Bestimmung des 1-Butengehalts vorgenommen. Die für die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung benötigten Parameter zur NMR-Messung sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Messungen wurden nach Verfügbarkeit an einem Varian Gemini 400 oder Varian Unity 500 durchgeführt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen erfolgten je nach eingesetztem Gerät bei 400 MHz (Varian Gemini 400) oder bei 500 MHz (Varian Unity 500) und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgten bei 100 MHz (Varian Gemini 400) oder bei 125 MHz (Varian Unity 500). Als Lösungsmittel für die NMR Proben wurde 1, 1, 2, 2 – Tetrachlorethan –  $D_2$  verwendet.

Wie bereits in Kapitel 2.1 dargestellt, existieren mehrere Möglichkeiten, 1-Buten in die Polymerkette einzubauen. Für die Ethen-1-Buten-Copolymerisation gibt es in der Literatur ausführliche Sequenzanalysen [19, 20, 22, 23, 24, 26], da es sich aber bei den hier untersuchten Produkten um Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere handelt, ist die Durchführung einer Sequenzanalyse mit normalen Spektrenmessungen nicht möglich, weil keine eindeutige Zuordnung der Signale erfolgen kann.

Tabelle 3.2: NMR Parameter

	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR
Pulswinkel	45°	60°
Pulsstärke	44 dB	
Scanzahl	1500	60
Temperatur	363 K	333 K
Pulsintervall	8s	2s
Probenmenge	80 mg	20 mg
Lösungsmittelmenge	0,6 mL	0,6 mL
	Invers gated	

Daher wird für die Berechnung der Terpolymerzusammensetzung von den folgenden vereinfachten Formeln für die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgegangen. Grundlage für die Berechnung sind die aromatischen  $\text{CH}$ -Signale des Styrens, das  $\text{CH}_3$ -Signal des 1-Butens und die restlichen aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Signale.

$$[\text{Styren}] = \frac{[7,1 \text{ ppm bis } 6,9 \text{ ppm}]}{5}$$

$$[1 - \text{Buten}] = \frac{[0,9 \text{ ppm}]}{3}$$

$$[\text{Ethen}] = \frac{([2,3 \text{ ppm}] + [1,5 \text{ ppm}] + [1,1 \text{ ppm}]) - 3 \cdot [\text{Styren}] - 5 \cdot [1 - \text{Buten}]}{4}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Styren}] = 100 \cdot \frac{[\text{Styren}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Buten}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% 1 - \text{Buten}] = 100 \cdot \frac{[1 - \text{Buten}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Buten}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Ethen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Buten}]}$$

Wie bereits geschrieben, wurde für die bessere Bestimmung der 1-Butengehalte bis 5 mol·% neben den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren benutzt (Tab. 3.1), da das  $\text{CH}_3$ -Signal der 1-Buteneinheit bei diesem geringen 1-Buteneinbau im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur als Schulter gemessen werden kann.

### Charakterisierung der Eigenschaften von Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren

Die Ergebnisse der Terpolymercharakterisierung mittels GPC und DSC sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die erhaltenen Terpolymere sind durchweg amorphe Produkte und zeigen mit steigendem 1-Butengehalt im Terpolymer eine Abnahme der Molmassen, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	S	B	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$
	(mol-%)	(mol-%)	(mol-%)	(kg/mol)		(°C)
<b>ES27</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-	<b>153,2</b>	<b>2,11</b>	<b>18,9</b>
ESB8	56,3	41,8	1,9	135,8	2,11	18,3
ESB9	56,9	41,0	2,1	129,8	2,07	17,9
ESB10	54,1	38,7	7,2	108,0	2,07	13,6
ESB12	54,4	37,6	8,0	131,7	2,09	10,9
ESB13	53,2	36,2	10,6	145,1	2,12	8,2
ESB14	51,7	35,3	13,0	122,3	2,14	2,5
ESB15	47,9	34,7	17,4	112,7	2,12	0,3

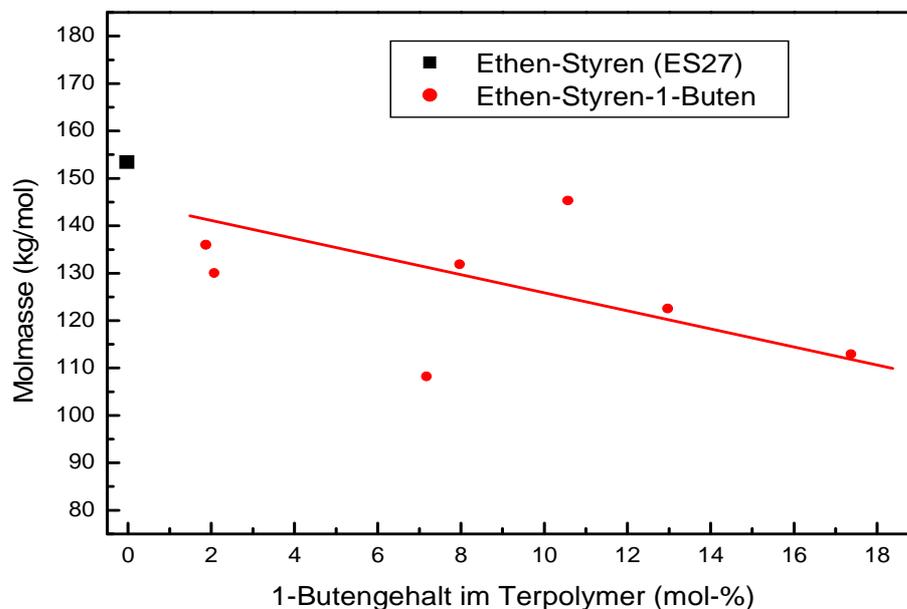


Abbildung 3.2: Molmassen in Abhängigkeit zum 1-Butengehalt im Terpolymer

Aufgrund der Abhängigkeit der Molmassen von der Polymerisationszeit ( $t_{pol}$ ) sind Schwankungen bei den Molmassen, wie bei den Proben ESB10 und ESB13 zu sehen ist, möglich. Die unterschiedlichen Polymerisationszeiten kommen durch die gewählte Abbruchbedingung von  $\sim 3 L$  verbrauchtem Ethen zustande. Die gemessenen Molmassenverteilungen mit Werten um 2, 1 entsprechen den Erwartungen bei der Verwendung von CGC-Katalysatoren [94, 97, 98, 99].

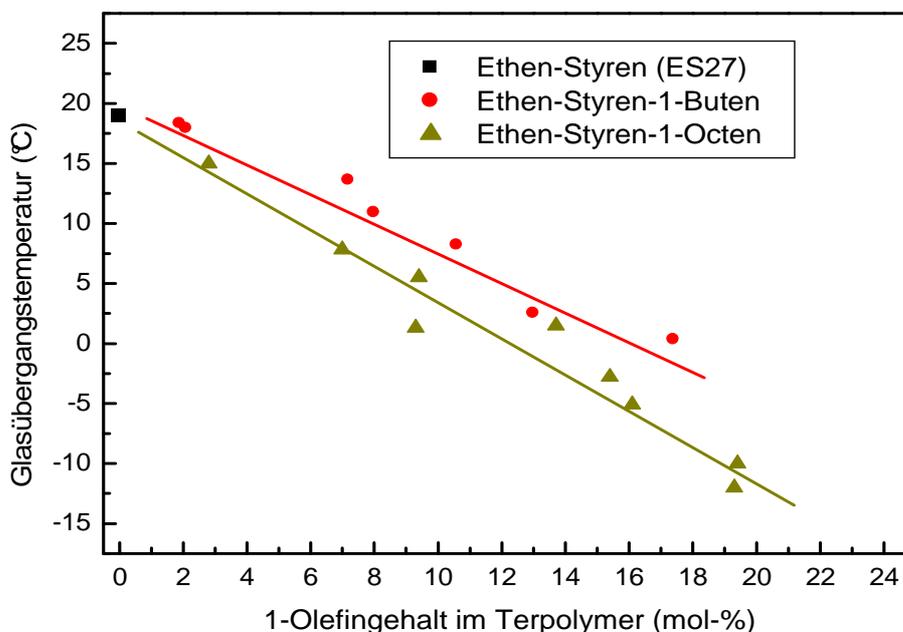


Abbildung 3.3: Einfluss des  $\alpha$ -Olefingehalts auf die Glasübergangstemperatur von Ethen-Styren-Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Octen [93]

Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften der Ethen-Styren-Terpolymere mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten und 1-Octen [93] ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Bei diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass der Einbau von 1-Octen [93] in Ethen-Styren-Terpolymere die Glasübergangstemperatur weiter absenkt als 1-Buten. Der Einbau von  $\sim 7 mol\%$  1-Octen führt zu einer Glasübergangstemperatur von  $8^\circ C$ . Im Gegensatz dazu führt der Einbau von ebenfalls  $7 mol\%$  1-Buten nur zu einem Absenken der  $T_g$  auf  $14^\circ C$ . Durch diesen Unterschied kann die Glasübergangstemperatur mit 1-Buten von  $19^\circ C$  bis  $0^\circ C$  variiert werden und mit 1-Octen ist ein Absenken der  $T_g$  bei gleichen Reaktionsbedingungen bis auf  $-12^\circ C$  möglich.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften einiger ausgewählter Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere wurden Zugspannungs-Dehnungs-Messungen nach der *ISO – Norm 527* durchgeführt. Für diese Messungen wurden die Terpolymere zunächst in  $1 mm$  starke Platten gepresst. Anschließend wurden aus diesen Platten hantelförmige Prüfkörper nach *DIN 53457* hergestellt.

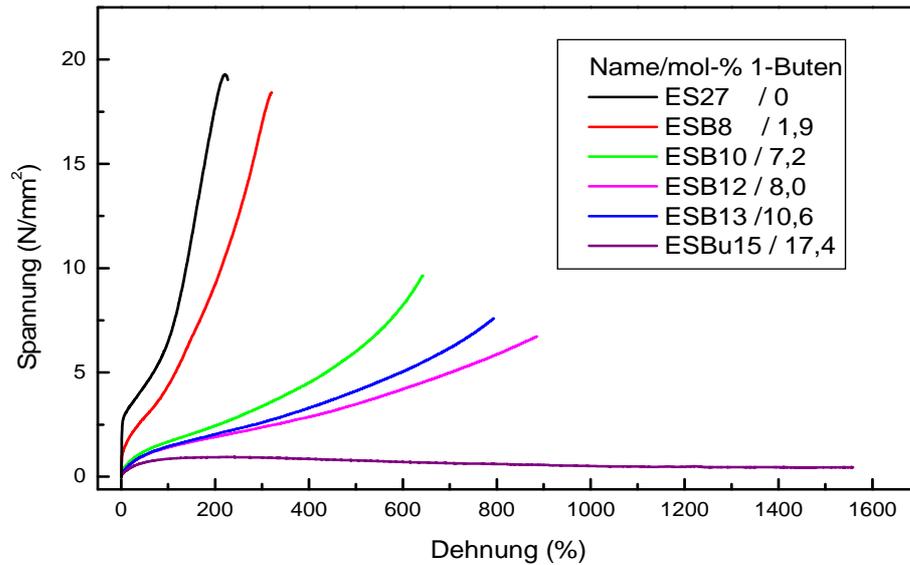


Abbildung 3.4: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von ausgewählten 1-Buten-Terpolymeren

In Abbildung 3.4 sind die gemessenen Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für das Ethen-Styren-Ausgangscopolymer (ES27) und einige Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere dargestellt. Es wird deutlich, dass sich mit zunehmendem 1-Butengehalt die Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere ändern. Bei einem 1-Butengehalt bis etwas 11 mol-% 1-Buten im Terpolymer weisen die Polymere noch ein thermoplastisch-elastisches Verhalten auf, aber bei einer weiteren Erhöhung des 1-Butengehalts (ESB14 und ESB15) ändern sich die mechanischen Eigenschaften hin zu weich-elastisch. Dieses Verhalten soll anhand der Daten für die Reißdehnung und die maximale Zugfestigkeit dargestellt werden. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere

Name	B im Terpol.	E-Modul	Reißdehnung	max. Zugfestigkeit
	(mol-%)	(N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_{max}$ (%)	$\sigma_{max}$ (N/mm <sup>2</sup> )
<b>ES27</b>	-	<b>7,7</b>	<b>231</b>	<b>17,8</b>
ESB8	1,9	13	317,9	17,6
ESB10	7,2	4	617,4	9,9
ESB12	8,0	4	859,2	6,3
ESB13	10,6	3	788,7	8,1
ESB14	13,0	2	>1500	1,4
ESB15	17,4	2	>1500	0,9

Mit zunehmendem 1-Butengehalt im Terpolymer ist für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung ein gegenläufiger Trend zu beobachten. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, führt der 1-Buteneinbau zum Absenken der Zugfestigkeit und gleichzeitig zur Erhöhung der Reißdehnung. Durch den Einbau von

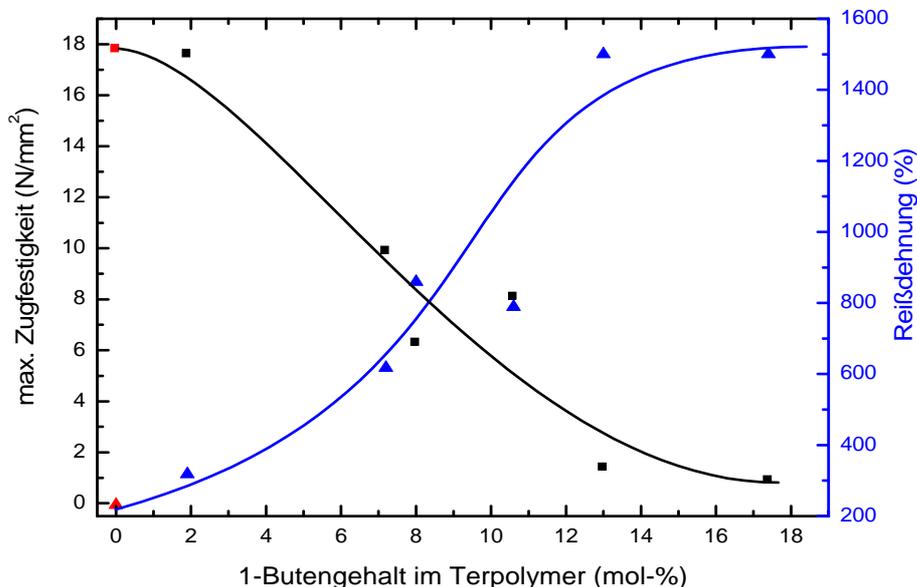


Abbildung 3.5: Änderung der Reißdehnung und der max. Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom 1-Butengehalt im Terpolymer

nur 2 mol-% 1-Buten kann die Reißdehnung des Ausgangscopolymers um 100 % erhöht werden und bereits 7 mol-% 1-Buten verdreifachen den Ausgangswert, bei 13 mol-% 1-Buten im Terpolymer konnte eine Reißdehnung von über 1500 % erreicht werden.

Der betrachtete Gewinn bei der Reißdehnung geht jedoch zu Lasten der Produktsteifigkeit und Produktfestigkeit, was durch ein deutliches Absenken der Zugfestigkeit von 18 N/mm<sup>2</sup> auf 1 N/mm<sup>2</sup> und des abnehmenden E-Moduls deutlich wird.

Das dargestellte mechanische Verhalten der Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere ist vergleichbar mit Angaben aus der Literatur zu Ethen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren und bereits erwähnten Ergebnissen der Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymerisation [93, 100, 101, 102]. Ähnlich wie die Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymere können auch die Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere aufgrund der vielfältigen Variation der Eigenschaften in einem breiten Eigenschaftsspektrum Anwendung finden.

### 3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

#### Terpolymerisation von Ethen, Styren und 1-Hexen

In diesem Abschnitt soll auf die Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymerisation eingegangen werden. Diese Terpolymere wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere hergestellt, die Polymerisationsbedingungen werden bereits zu Beginn des Kapitels 3.1 dargelegt. Genau wie bei der Terpolymerisation mit 1-Buten wurde der 1-Hexengehalt im Monomergemisch in 2,5 mol-% Schritten beginnend bei dem Ausgangscopolymer ES27 bis zu 19 mol-% 1-Hexen variiert (Tab. 3.5).

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Hexen

Bedingungen:  $[Ti] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al = 1:1,1:800$ ;  $[E] = 0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S] = 1,5 \text{ mol/L}$ ;  
 $T_{Pol} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	S (mol-%)	H (mol-%)	$c_{mon}$ (mol/L)	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol-%)	S (mol-%)	H (mol-%)
<b>ES27</b>	<b>87</b>	-	<b>1,73</b>	<b>8</b>	<b>16,1</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-
ESH1	84,7	2,5	1,774	30	12,9	64,8	32,6	2,6
ESH2	82,6	5	1,821	21	13,5	60,6	33,8	5,6
ESH3	80,2	7,5	1,87	60	8,3	59,6	33,0	7,4
ESH4	78	10	1,922	60	9,9	56,8	32,1	11,1
ESH5	75,9	12,5	1,977	60	6,7	57,9	29,4	12,7
ESH6	73,7	15	2,035	25	15,9	56,3	30,4	13,3
ESH7	71,5	17,5	2,097	70	11,0	54,3	29,7	16,0
ESH8	70,3	18,9	2,132	60	8,5	55,4	29,0	15,6

Die Betrachtung der NMR-Daten zeigt einen deutlich geringeren Styreneinbau von maximal 34 mol-% Styren durch die Zugabe von 1-Hexen im Vergleich zum Ausgangscopolymer mit 41 mol-% Styren. Weiterhin wird deutlich, dass auch bei der Terpolymerisation mit 1-Hexen mit steigendem 1-Hexeneinbau der Ethengehalt im Terpolymer stärker abnimmt als Styren, da bereits eine Erhöhung des 1-Hexengehalts von 2,6 mol-% auf 5,6 mol-% den Ethengehalt um 3 mol-% verringert und der Styrengleichzeit fast konstant bleibt. Erst bei einem 1-Hexeneinbau von mehr als 11 mol-% werden die Änderungen bei dem Styrengleichzeit im Terpolymer deutlicher.

In Abbildung 3.6 wird das Einbauverhalten von 1-Hexen im Vergleich zu 1-Buten bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation dargestellt. Dabei wird deutlich, dass 1-Hexen ähnlich wie 1-Buten einen nahezu idealen Einbau in die Ethen-Styren-Terpolymere aufweist.

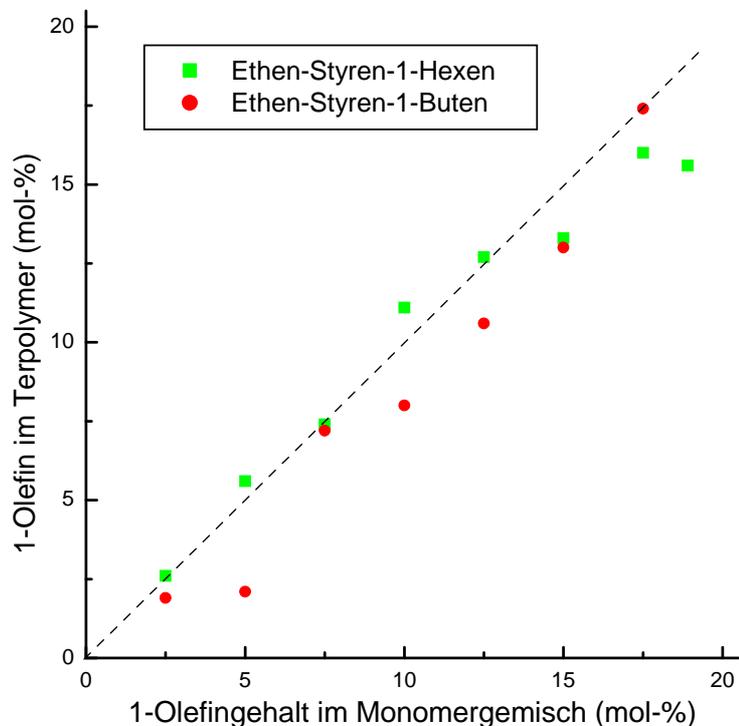


Abbildung 3.6: Einbauverhalten von 1-Buten und 1-Hexen bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation

### Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung

Die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzungen aus Tabelle 3.5 erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und wie bei 1-Buten mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei einem 1-Hexengehalt bis  $3 \text{ mol}\cdot\%$ , da auch bei diesen Polymeren das Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe nur als Schulter im  $^1\text{H}$ -NMR zu sehen ist. Die Bedingungen für die NMR-Messungen wurden analog den Bedingungen bei den Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren gewählt und sind sowohl in Tabelle 3.2 als auch in Kapitel 4.4 beschrieben.

Die Berechnung der Zusammensetzungen wurde mit den unten dargestellten Formeln durchgeführt, wobei die eingesetzten Signale analog den Signalen der Berechnung für die Terpolymerzusammensetzung bei den Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren sind, d.h. dass für diese Berechnungen die aromatischen  $\text{CH}$ -Signale des Styrens, das  $\text{CH}_3$ -Signal des 1-Hexens und die restlichen aliphati-

schen  $CH_2$ -Signale als Grundlage zur Berechnung benutzt werden.

$$[\text{Styren}] = \frac{[7,1 \text{ ppm bis } 6,9 \text{ ppm}]}{5}$$

$$[1 - \text{Hexen}] = \frac{[0,99 \text{ ppm}]}{3}$$

$$[\text{Ethen}] = \frac{([2,3 \text{ ppm}] + [1,5 \text{ ppm}] + [1,1 \text{ ppm}]) - 3 \cdot [\text{Styren}] - 9 \cdot [1 - \text{Hexen}]}{4}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Styren}] = 100 \cdot \frac{[\text{Styren}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Hexen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% 1 - \text{Hexen}] = 100 \cdot \frac{[1 - \text{Hexen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Hexen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Ethen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [1 - \text{Hexen}]}$$

Bei den durchgeführten Analysen der NMR-Spektren wurde festgestellt, dass bei allen Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren Verunreinigungen durch ataktisches Polystyren (a-PS) auftreten, was den geringeren Styreneinbau in das Terpolymer im Vergleich zu den Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren erklärt. Der berechnete a-PS-Anteil liegt bei maximal 0,5 Gew.%. Anhand von früheren Untersuchungen zu Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymeren und Literaturangaben zu Ethen-Styren-Propen-Terpolymeren [93, 96] konnte davon ausgegangen werden, dass dieser geringe a-PS-Anteil die untersuchten mechanischen Eigenschaften nicht beeinflusst, wodurch eine aufwendige Abtrennung des a-PSs nicht nötig war.

### Charakterisierung der Eigenschaften von Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

Die Ergebnisse der NMR-Analysen sollen in diesem Abschnitt durch die Analysen der thermischen, molekularen und mechanischen Eigenschaften ergänzt werden. In Tabelle 3.6 sind die gemessenen Daten für die Glasübergangstemperatur, die Molmassen und die Molmassenverteilung dargestellt. Die Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere sind wie die Terpolymere mit 1-Buten durchweg amorphe Polymere, weisen aber deutlich höhere Molmassen als die Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere auf.

Tabelle 3.6: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	S	H	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$
	(mol·%)	(mol·%)	(mol·%)	(kg/mol)		(°C)
<b>ES27</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-	<b>153,2</b>	<b>2,11</b>	<b>18,9</b>
ESH1	64,8	32,6	2,6	221,1	2,25	5,6
ESH2	60,6	33,8	5,6	209,4	2,31	3,8
ESH3	59,6	33,0	7,4	191,4	3,05	1,3
ESH4	56,8	32,1	11,1	206,8	2,65	-1,1
ESH5	57,9	29,4	12,7	186,8	2,88	-4,7
ESH6	56,3	30,4	13,3	167,5	2,33	-6,2
ESH7	54,3	29,7	16,0	176,6	2,62	-7,6
ESH8	55,4	29,0	15,6	185,7	3,16	-9,6

Abbildung 3.7 zeigt den Vergleich der gemessenen Daten für die Molmassen der Terpolymere mit 1-Buten und 1-Hexen. Der bereits erwähnte Unterschied bei den Molmassen ist mit

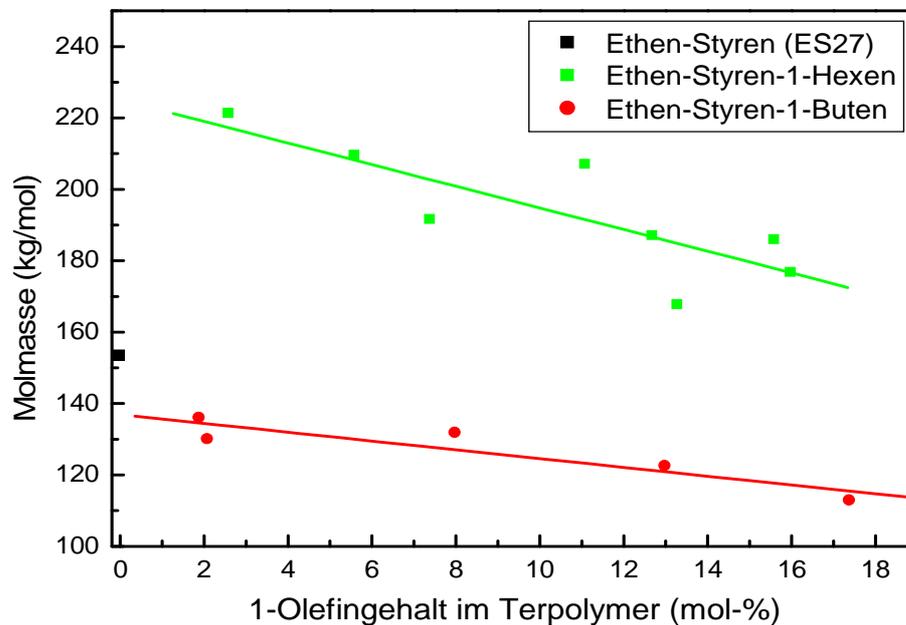


Abbildung 3.7: Molmasse in Abhängigkeit zum 1-Olefin Gehalt im Terpolymer

den unterschiedlichen Polymerisationszeiten der einzelnen Terpolymere und der Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationszeit zu erklären, da mit steigender Polymerisationszeit die Polymerketten stärker wachsen können und somit die Molmasse ansteigt, was anhand der durchgeführten Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf bei der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymerisation in Abschnitt 3.1.2 Abbildung 3.13/li deutlich wird.

Die unterschiedlichen Polymerisationszeiten hängen mit der gewählten Abbruchbedingung von etwa 3 L Ethenverbrauch für alle Terpolymerisationen zusammen. In Tabelle 3.5/Spalte 5 ist zu sehen, dass die Terpolymere mit 1-Hexen eine relativ einheitliche Polymerisationszeit von etwa einer Stunde haben. Im Gegensatz dazu zeigt Tabelle 3.1/Spalte 5 für die Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymere deutlich kürzere Reaktionszeiten von unter einer halben Stunde. Aufgrund dieser unterschiedlichen Polymerisationszeiten ist ein direkter Vergleich der Molmassen der Terpolymere mit 1-Buten und 1-Hexen nicht möglich. Dennoch wird der allgemeine Trend innerhalb der Terpolymerisationsreihen in Abbildung 3.7 deutlich, da mit steigendem  $\alpha$ -Olefineinbau in das Terpolymer die Molmasse sowohl für 1-Buten als auch für 1-Hexen linear abgesenkt wird.

Die durchgeführten DSC-Messungen ergaben ähnlich wie bei den Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren ein lineares Absenken der Glasübergangstemperatur mit steigendem 1-Hexeneinbau in das Terpolymer. Die gemessenen Daten für die DSC-Untersuchungen sind sowohl in Tabelle 3.6 als auch in Abbildung 3.8 dargestellt.

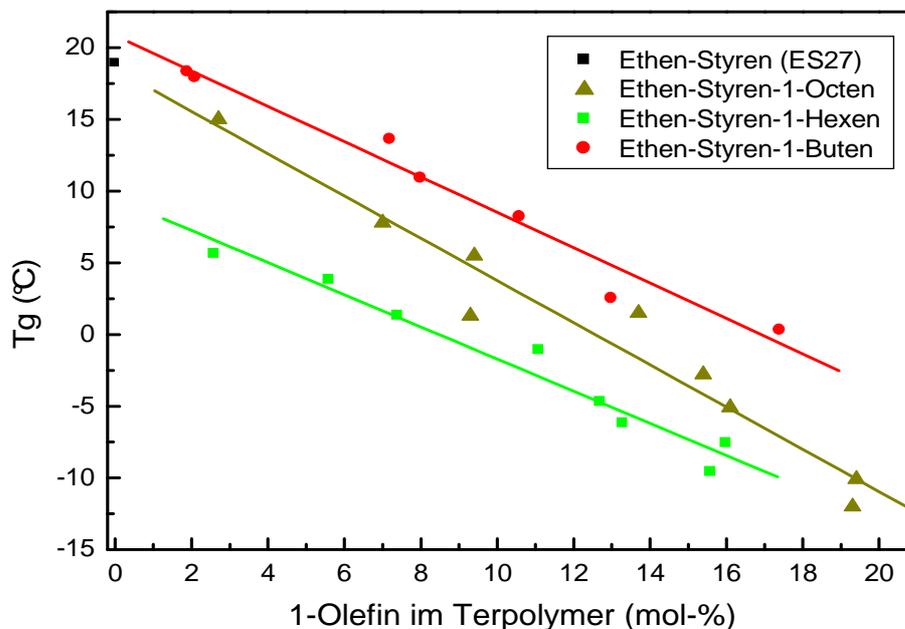


Abbildung 3.8: Änderungen der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit zum 1-Olefin Gehalt im Terpolymer

Bei einer näheren Betrachtung der Abbildung 3.8 wird deutlich, dass 1-Hexen ähnlich wie 1-Octen in Abbildung 3.3 einen stärkeren Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat als 1-Buten. Die geringeren  $T_g$ -Werte der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere können zum einen mit der längeren Seitenkette im Polymer erklärt werden, da eine längere Seitenkette die Morphologie des Polymers stärker beeinflusst und die thermischen Eigenschaften weiter absenkt als eine kürzere Seitenkette. Zum anderen kommen die geringeren  $T_g$ -Werte für die Terpolymere mit 1-Hexen durch einen deutlich geringeren Styreneinbau in das Terpolymer zustande, da nicht nur das eingesetzte Olefin Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Terpolymere haben sollte. Ein Absenken des Styrangehalts kann wie bei Ethen-Styren-Copolymeren [93] ebenfalls zu einem Absenken der Glasübergangstemperatur des Terpolymeres führen. Deutlich wird dies anhand eines Vergleichs zwischen 1-Hexen und 1-Octen als eingesetztes Termonomer. In Abbildung 3.8 sind die  $T_g$ -Werte für die Ethen-Styren-Terpolymerisation mit 1-Octen [93] zum Vergleich dargestellt. Obwohl 1-Octen die längeren Seitenketten hat und damit zu einer von vornherein geringeren  $T_g$  führen sollte, liegt der  $T_g$ -Werte mit  $8^\circ\text{C}$  um  $7\text{K}$  höher als bei einem Terpolymer mit ebenfalls  $7\text{ mol}\cdot\%$  1-Hexen (ESH3). Der wesentliche Grund für diesen Unterschied liegt in den unterschiedlichen Styrangehalten, während das Terpolymer mit 1-Octen einen Styrangehalt von  $41\text{ mol}\cdot\%$  aufweist, hat das Terpolymer mit 1-Hexen nur einen Styrangehalt von  $33\text{ mol}\cdot\%$ . Anhand dieses Vergleiches wird deutlich, dass neben dem Olefineinbau auch der Styrangehalt im Terpolymer Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymere hat. Somit ist auch im Fall der Glasübergangstemperatur ein direkter Vergleich zwischen 1-Buten und 1-Hexen nicht geeignet, dennoch wird deutlich, dass mit der Wahl des Termonomers die Glasübergangstemperatur mit steigendem Olefingehalt im Terpolymer beliebig abgesenkt werden kann und dass die Unterschiede zwischen den einzelnen untersuchten  $\alpha$ -Olefinen nicht so stark sind.

Neben den molekularen und den thermischen Eigenschaften wurden bei einigen ausgewählten Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren Zugspannungs-Dehnungs-Messungen nach *ISO – Norm 527* durchgeführt. Die benötigten hantelförmigen Prüfkörper wurden aus  $1\text{ mm}$  starken Platten nach der *DIN 53457* gestanzt. Eine nähere Beschreibung zur Herstellung dieser Polymerplatten ist in Kapitel 4.4 zu finden.

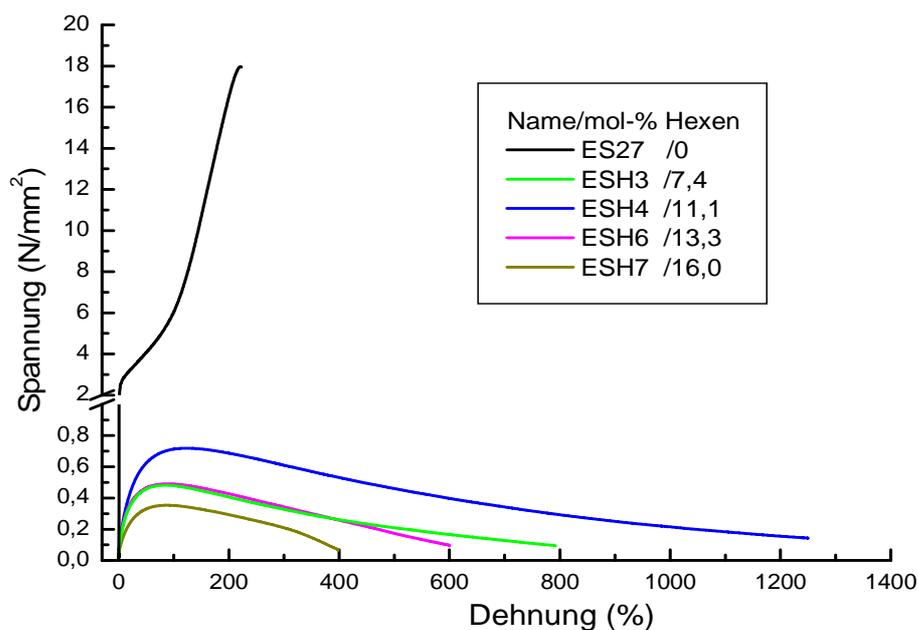


Abbildung 3.9: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von ausgewählten 1-Hexen-Terpolymeren

Die Kurven der Zugspannungs-Dehnungs-Messungen der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere und des Ethen-Styren-Ausgangscopolymers (ES27) sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Anhand der Kurvenverläufe wird deutlich, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere im Vergleich zu dem Ausgangscopolymer ES27 stark ändern. Bei einer Betrachtung der Ergebnisse dieser Zugspannungs-Dehnungs-Messungen in Tabelle 3.7 und der Zusammensetzung der Terpolymere in der Tabelle 3.5 wird der kombinierte Einfluss des 1-Hexen- und Styrengehalts im Terpolymer auf die mechanischen Eigenschaften deutlich.

Tabelle 3.7: Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere

Name	H im Terpol. (mol-%)	E-Modul (N/mm <sup>2</sup> )	Reißdehnung $\epsilon_{max}$ (%)	max. Zugfestigkeit $\sigma_{max}$ (N/mm <sup>2</sup> )
<b>ES27</b>	-	<b>7,7</b>	<b>231</b>	<b>17,8</b>
ESH2	5,6	2	787	2,4
ESH3	7,4	1	731	0,5
ESH4	11,1	1	1144	0,7
ESH6	13,3	1	620	0,5
ESH7	16,0	0	355	0,4

Wie bereits erwähnt, liegt der Styrengehalt bei den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren bei rund 33 mol-% Styren. Im Gegensatz dazu beträgt der Styrengehalt im Ausgangscopolymer und bei den

Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren rund 40 mol-% Styren. Dieser Unterschied bei der Terpolymerzusammensetzung wird bei einem Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren mit den Terpolymeren mit 1-Buten deutlich. Bei den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren wird sowohl einen recht starken Abfall der Werte für das E-Modul von 7,7 bei ES27 auf 2 bei ESH2 als auch ein Absinken der maximalen Zugfestigkeit von 17,8 N/mm<sup>2</sup> (ES27) auf 2,4 N/mm<sup>2</sup> bei geringen 1-Hexengehalten (ESH2) festgestellt (Abb. 3.10). Im Gegensatz dazu wird bei den Terpolymeren mit 1-Buten die maximale Zugspannung von 17,8 N/mm<sup>2</sup> bei ES27 auf zunächst 17,6 N/mm<sup>2</sup> bei ESB8 und dann auf 9,9 N/mm<sup>2</sup> bei ESB10 herab gesenkt (Abb. 3.5). Würde man dagegen die Terpolymere mit 1-Hexen mit einem Ethen-Styren-Copolymer mit 35 mol-% Styren vergleichen [93], stellte man fest, dass das Absinken der maximalen Zugfestigkeit von 5,2 N/mm<sup>2</sup> bei 35 mol-% Styren auf 2,4 N/mm<sup>2</sup> bei ESH2 nicht mehr so drastisch wäre wie bei der Gegenüberstellung der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere mit dem Copolymer ES27.

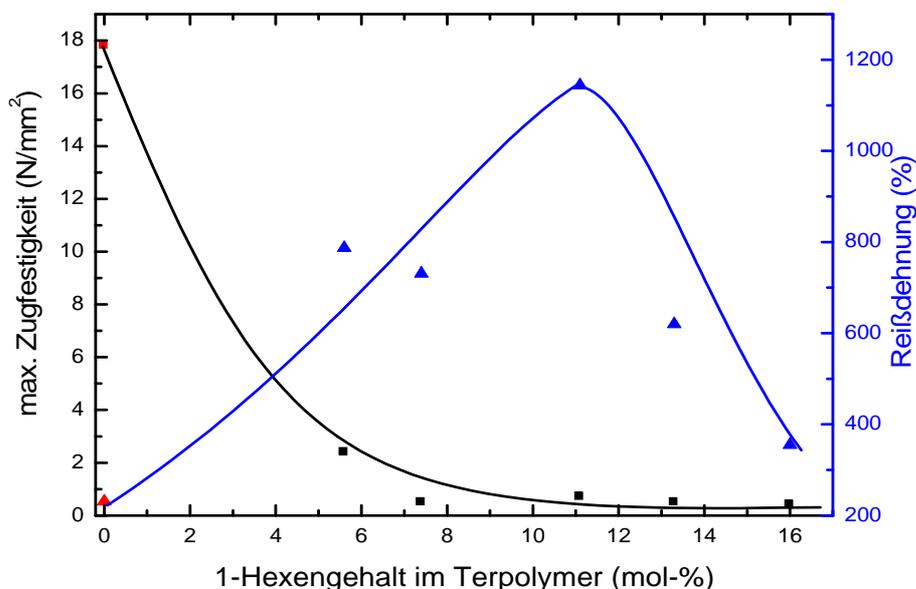


Abbildung 3.10: Änderung der Reißdehnung und der max. Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom 1-Hexengehalt im Terpolymer

Die ebenfalls in Abbildung 3.10 dargestellte Reißdehnung der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere zeigt zunächst einen Anstieg der Reißdehnung auf über 1100% bei 11 mol-% 1-Hexen. Eine weitere Erhöhung des 1-Hexengehalts im Terpolymer führt nicht wie bei den Ethen-Styren-1-Buten-Terpolymeren zu einem erneuten Anstieg oder einer Konstanz der Reißdehnung sondern zu einem Absinken der Reißdehnung. Ein ähnliches Verhalten konnte bei früheren Versuchen zu Ethen-Styren-Copolymeren gefunden werden, da bei diesen Copolymeren die Reißdehnung mit steigendem Styrengehalt im Copolymer erst anstieg und dann wieder absank [93].

### Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf von Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen sollen in diesem Abschnitt die Änderungen während der Terpolymerisation bei drei verschiedenen Ethen-Styren-1-Hexen-Zusammensetzungen untersucht werden. Es wurden Untersuchungen zur Änderung der Polymerisationsaktivität, der Polymerausbeute, der Polymerzusammensetzungen, der Molmasse und der Glasübergangstemperatur bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren mit 5 mol·%, 10 mol·% und 20 mol·% 1-Hexen im Monomergemisch durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.8 dargestellt und sollen im Folgendem näher erläutert werden.

Tabelle 3.8: Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf bei der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymerisation

Bedingung:  $[Ti] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al = 1:1,1:800$ ;  $[E] = 0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S] = 1,5 \text{ mol/L}$ ;

$T_{Pol} = 75^\circ\text{C}$

Name	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	Aktivität $\frac{kg_{Pol}}{mol_{Ti} \cdot hc_{Mon}}$	E (mol·%)	S (mol·%)	H (mol·%)	$M_w$ (kg/mol)	$T_g$ (°C)
KSH2 5 mol·%	5	12,2	80.323	61,0	34,6	4,4	141,1	5,0
	10	26,1	85.881	63,4	33,4	3,2	152,6	4,0
	15	34,0	74.640	64,6	32,7	2,7	165,7	2,8
	20	38,4	63.334	67,9	30,8	2,2	177,8	1,1
	25	42,7	56.312	66,7	30,8	2,5	188,9	1,1
KSH3 10 mol·%	5	15,5	96.704	55,7	33,2	11,0	111,5	-1,7
	10	26,9	84.052	60,3	31,8	7,9	127,8	-1,9
	15	34,3	71.280	59,2	32,4	8,4	146,0	-2,1
	20	38,9	60.677	61,7	31,4	6,9	160,9	-3,5
	25	42,3	52.803	64,3	29,7	6,0	170,5	-4,8
KSH1 20 mol·%	6	9,8	22.664	54,1	28,3	17,6	106,4	-12,1
	10	11,1	15.399	53,8	28,6	17,6	120,7	-12,2
	20	13,1	9.090	53,7	28,7	17,6	122,8	-12,1
	31	14,0	6.266	55,0	28,4	16,6	125,3	-12,2
	46	14,6	4.404	53,5	28,9	17,6	142,6	-12,6
	60	16,1	3.723	56,0	28,4	15,6	136,0	-12,3

Die graphische Darstellung der Änderung der Polymerisationsaktivität in Abbildung 3.11 zeigt un-

abhängig von den drei gewählten Zusammensetzungen eine deutlich höhere Aktivität in den ersten fünf Minuten der Polymerisation. Während dieser Zeit konnte bei allen durchgeführten Terpolyme-

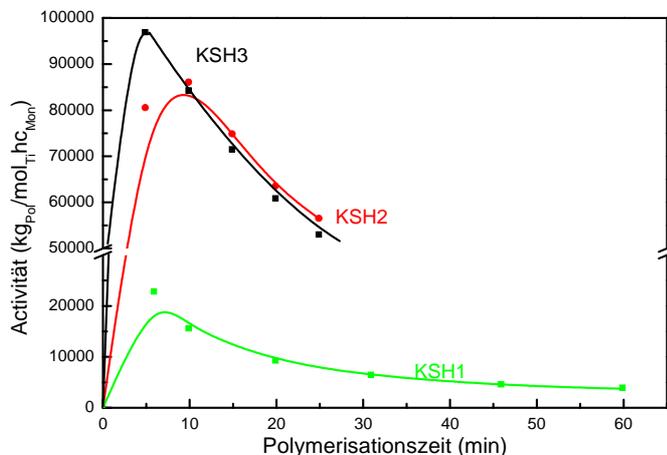


Abbildung 3.11: Änderung der Polymerisationsaktivität bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren  
 risationen ein Temperaturanstieg im Reaktorinneren beobachtet werden. Nach dieser Anfangsphase sinkt die Polymerisationsaktivität langsam und nähert sich wie bei KSH1 einem Grenzwert an. Weiterhin ist zu sehen, dass die Anfangsaktivität ansteigt, wenn im Monomergemisch der 1-Hexengehalt von 5 mol·% auf 10 mol·% erhöht wird. Wird dagegen der 1-Hexengehalt auf 20 mol·% 1-Hexen im Monomergemisch angehoben, wird ein starker Aktivitätsrückgang beobachtet. Verbunden mit der geringeren Polymerisationsaktivität bei dem Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymer mit 20 mol·% 1-Hexen im Monomergemisch ist für dieses Terpolymer eine deutlich geringere Polymerausbeute als für die beiden anderen Systeme mit relativ ähnlichen Polymerisationsaktivitäten gefunden worden. Dennoch zeigen alle drei Systeme einen Anstieg der Polymerausbeute mit fortschreitender Reaktionszeit, wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist.

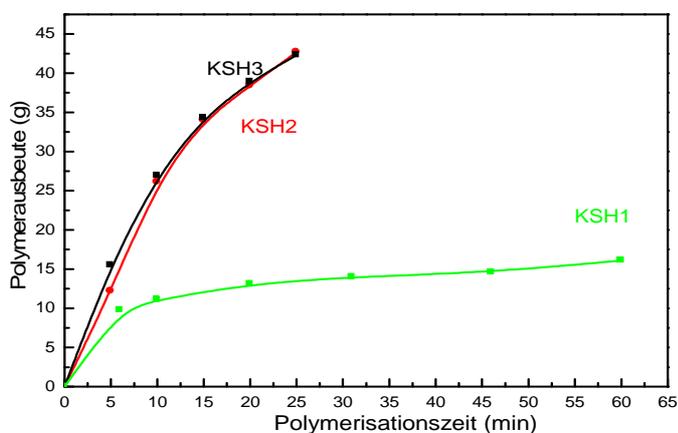


Abbildung 3.12: Änderung der Polymerausbeute bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

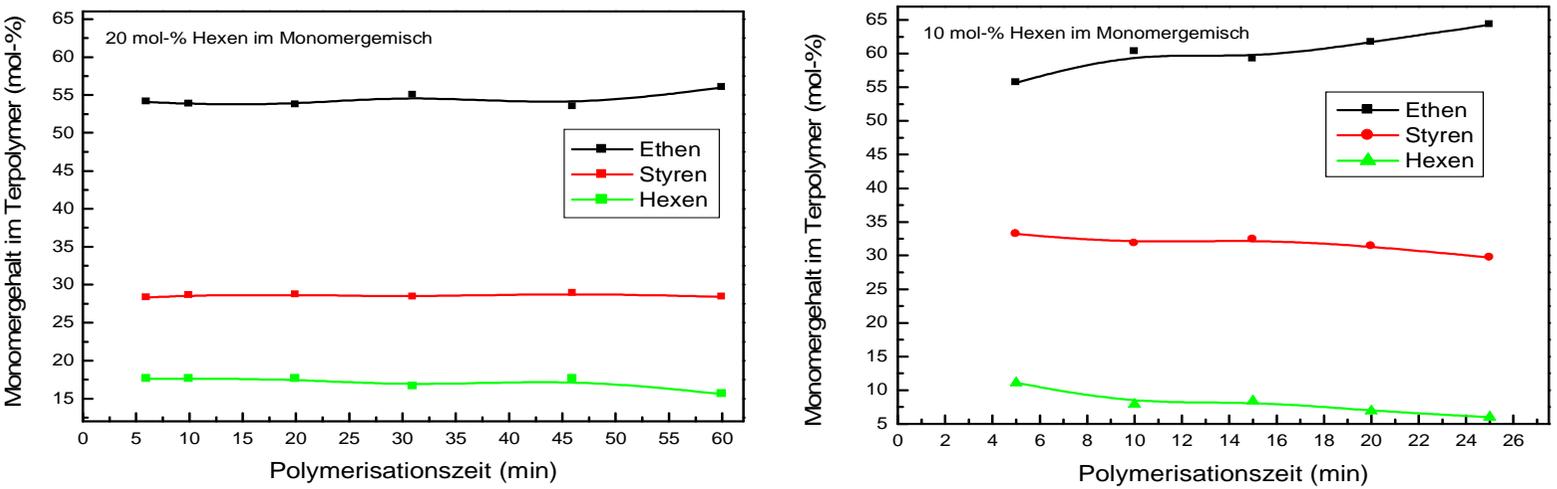


Abbildung 3.13: Änderung der Terpolymerzusammensetzung über die Zeit bei Ethen-Styren-Terpolymeren mit 20 mol-% (KSH1/II) und 10 mol-% (KSH3/re) 1-Hexen im Monomergemisch

Neben der Polymerausbeute wird auch die Terpolymerzusammensetzung durch die Aktivität der Polymerisation beeinflusst. In Abbildung 3.13 sind die Änderungen bei den Terpolymerzusammensetzungen über die Polymerisationszeit für die Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere mit 20 mol-% und 10 mol-% 1-Hexen im Monomergemisch dargestellt. Auf die graphische Darstellung der Änderung der Terpolymerzusammensetzung für das Terpolymer mit 5 mol-% 1-Hexen wurde verzichtet, da der Verlauf ähnlich dem Verlauf in Abbildung 3.13/re für das Terpolymers mit 10 mol-% 1-Hexen ist. Bei der rechten Abbildung wird deutlich, dass sich die Terpolymerzusammensetzung in den ersten 15 Minuten der Polymerisation nicht ändert. Wird die Polymerisation über diese 15 Minuten hinaus fortgesetzt, wird eine Änderung der Terpolymerzusammensetzung deutlich. Aufgrund des konstanten Ethendrucks während der Reaktion ändern sich die Konzentrationsverhältnisse innerhalb des Reaktors, was durch einen Anstieg des Ethengehalts im Terpolymer und somit durch den Abfall der Styren- und 1-Hexengehalte verdeutlicht wird.

Im Gegensatz dazu bleibt bei dem Terpolymer mit 20 mol-% 1-Hexen im Monomergemisch die Terpolymerzusammensetzung über die gesamte Polymerisationszeit relativ konstant, wie in Abbildung 3.13/li zu sehen ist. Dieses Verhalten lässt sich durch die geringere Polymerisationsaktivität im Vergleich zu den beiden Terpolymeren mit 5 mol-% und 10 mol-% 1-Hexen erklären. Bedingt durch die geringere Aktivität verläuft die Ethen-Styren-1-Hexen -Terpolymerisation langsamer und es wird weniger Ethen sowohl verbraucht als auch umgesetzt. Aus diesem Grund findet eine langsamere Änderung der Konzentrationsverhältnisse in Reaktorinneren statt, was sich auf die Terpolymerzusammensetzung auswirkt.

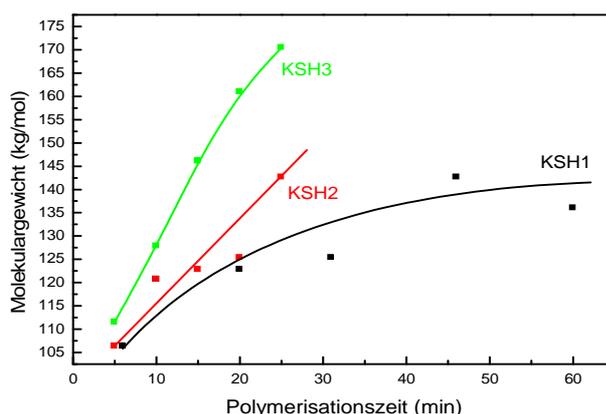


Abbildung 3.14: Änderung der Molmasse bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

Abbildung 3.14 zeigt die Änderung der Molmasse für die untersuchten Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymere mit 5 mol-%, 10 mol-% und 20 mol-% 1-Hexen im Monomergemisch. Bei allen Terpolymeren wird ein Ansteigen der Molmasse mit fortschreitender Polymerisationszeit beobachtet, was

nicht anders zu erwarten war, da bei längeren Polymerisationszeiten die Polymerketten weiter wachsen können und somit zu einem Anstieg der Molmassen führen. Neben dem allgemeinen Trend für die Molmasse werden auch Unterschiede zwischen den einzelnen Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren deutlich. Die Unterschiede bei der Höhe der Molmassen werden genau wie die Polymerausbeute und die Polymerzusammensetzung von der Aktivität hervorgerufen. So hat beispielsweise das Terpolymer mit 10 mol·% 1-Hexen neben der größten Polymerisationsaktivität auch die größten Molmassen und das Terpolymer mit 20 mol·% die kleinsten Molmassen.

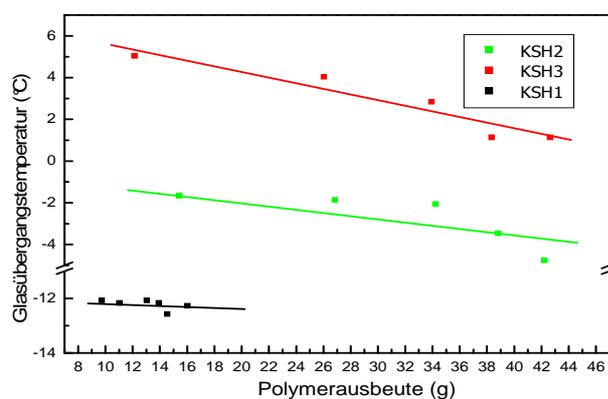


Abbildung 3.15: Änderung der Glasübergangstemperatur bei Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren

Das Verhalten der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit zur Polymerausbeute ist in Abbildung 3.15 zu sehen. Es wird deutlich, dass für das Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymer mit 20 mol·% die Glasübergangstemperatur ähnlich wie die Polymerzusammensetzung nahezu konstant bleibt. Für die Terpolymere mit 5 mol·% und 10 mol·% 1-Hexen sinken die  $T_g$ -Werte mit fortschreiten der Polymerisation, da sich bei diesen Terpolymeren die Polymerzusammensetzung ändert und mit fallendem Styren- und 1-Hexengehalt auch die thermischen Eigenschaften dieser Terpolymere beeinflusst werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass es durchaus günstig ist, die Terpolymerisation mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten und 1-Hexen nach einer Polymerisationszeit von maximal 15 Minuten abubrechen, da sich nach dieser Zeit die Konzentrationsverhältnisse in der Reaktionslösung soweit geändert haben, dass die Reaktionsbedingungen nicht mehr mit den Anfangsbedingungen übereinstimmen und man nicht mehr von einem homogenem System ausgehen kann.

## 3.2 Ethen-Cycloolefin-Co- und -Terpolymere

In diesem Abschnitt des Kapitels 3 soll zunächst die Copolymerisation von Ethen und Norbornen näher betrachtet werden. Anschließend sollen die Terpolymerisationen von Ethen, Norbornen und Styren untersucht werden. Dazu wird zunächst von zwei Ethen-Norbornen-Copolymerzusammensetzungen ausgegangen und der Einfluss von Styren auf die Eigenschaftsänderungen untersucht. Im darauf folgenden Abschnitt wird von dem gleichen Ethen-Styren-Copolymer wie bei der Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymerisation ausgegangen und der Einfluss von Norbornen auf die Änderungen der Polymereigenschaften betrachtet. Weiterhin soll, wie bei der Terpolymerisation mit 1-Hexen, der Polymerisationsverlauf bei drei unterschiedlichen Ethen-Styren-Norbornen-Zusammensetzungen untersucht werden. Im letzten Abschnitt des Kapitels 3.2 soll die Ethen-Styren-Terpolymerisation mit dem zweiten Cycloolefin Cyclopenten dargestellt werden.

Unabhängig von der Art der Polymerisation wurde der gleiche Katalysator (K2) und Cokatalysator (B1) wie bei der Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymerisation eingesetzt, daher bleiben die Bezeichnungen für das Katalysatorsystem aus Kapitel 3.1 erhalten. Der Titanocen-Katalysator wurde mit einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  und bei einem  $Ti : B1$  -Verhältnis von 1 : 1,1 eingesetzt. Die Konzentration des Scavengers TIBA betrug  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

Das Reaktionsvolumen von 200 mL bei 25 °C ergab sich wie in Kapitel 3.1 aus den Volumina für Norbornen bzw. Cyclopenten, Styren und Toluol. Alle nachfolgenden Polymerisationen wurden bei einer Polymerisationstemperatur von 75 °C und einer Ethenkonzentration von 0,23 mol/L (2,4 bar) durchgeführt. Als Abbruchbedingung wurde, wie zu Beginn des Kapitels 3 ausgeführt ein Ethenverbrauch von  $\sim 3 \text{ L}$  gewählt.

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Norbornen-Copolymeren

#### Copolymerisation von Ethen mit Norbornen und die Berechnung der Copolymerisationsparameter

Für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen wurden die Monomerzusammensetzungen in 10 mol·%-Schritten ausgehend von der reinen Ethenpolymerisation verändert. Die Ergebnisse dieser Copolymerisationen sind in Tabelle 3.9 und im Copolymerisationsdiagramm in Abbildung 3.16 dargestellt und sollen auf den folgenden Seiten beschrieben werden.

Mit dem eingesetzten Katalysatorsystem wurden bereits Untersuchungen zur Ethen-Styren-Copoly-

merisation und -Terpolymerisation zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführt [93]. Daher wird in diesem Abschnitt vereinzelt auf die Ergebnisse der Ethen-Styren-Copolymerisation zu Vergleichszwecken eingegangen werden. Die Copolymerzusammensetzung wurde mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Auswertung der NMR-Spektren wird im nachfolgenden Abschnitt näher beschrieben und soll an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

Abhängig von dem eingesetzten Katalysatorsystem wird in der Literatur von einem Norborneneinbau von bis zu 85 mol-% bei vorgelegten 95 mol-% Norbornen ausgegangen [48, 52, 56, 103, 104].

Tabelle 3.9: Zusammensetzung der Ethen-Norbornen-Copolymere

Bedingungen:  $[\text{Ti}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{B1}] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $\text{Ti}:\text{B1}:\text{Al} = 1:1,1:800$ ;  $[\text{E}] = 0,23 \text{ mol/L}$ ;  $T_{\text{Pol}} = 75^\circ\text{C}$

Name	Monomierzusammensetzung			Copolymerzusammensetzung		
	N (mol-%)	$c_{\text{mon}}$ (mol/L)	$t_{\text{Pol}}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol-%)	N (mol-%)
<b>E3</b>	-	<b>0,23</b>	<b>2</b>	<b>6,0</b>	<b>100</b>	-
EN7	10	0,256	10	6,8	97,8	2,2
EN8	20	0,288	15	7,4	95,6	4,4
EN9	30	0,33	13	8,2	93,3	6,7
EN10	40	0,383	15	8,7	88,9	11,1
EN11	50	0,46	22	9,6	83,3	16,7
EN12	60	0,575	15	12,6	80,0	20,0
EN13	70	0,767	60	11,5	69,4	30,6
EN14	80	1,15	30	20,0	65,9	34,1
EN15	90	2,3	50	25,0	55,5	44,5

Für die CGC-Katalysatoren wird dagegen nur von einem maximalem Norborneneinbau bis 50 mol-% ausgegangen [43, 44, 45, 47, 50, 52]. Dieses Einbauverhalten wird für den eingesetzten CGC-Katalysator durch das Copolymerisationsdiagramm in Abbildung 3.16 bestätigt. Der maximale Einbau von etwa 45 mol-% Norbornen deutet darauf hin, dass diese Ethen-Norbornen-Copolymere keine oder nur eine sehr geringe Anzahl von Norbornen-Norbornen-Einheiten besitzen. Eine ausführlichere Betrachtung der Ethen-Norbornen-NMR-Spektren im nächsten Abschnitt wird zeigen, wie die Mikrostruktur dieser Copolymere ist und ob sich Norbornen-Norbornen-Einheiten unter diesen Polymerisationsbedingungen bilden konnten.

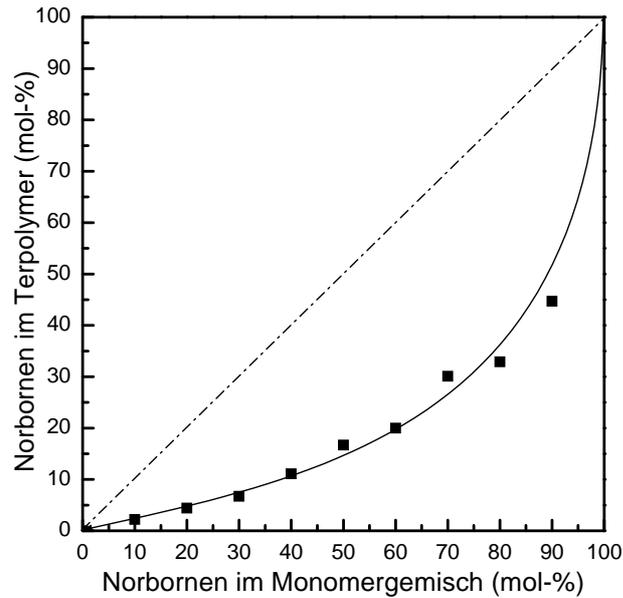


Abbildung 3.16: Ethen-Norbornen-Copolymerisationsdiagramm

Das Ethen-Norbornen-Copolymerisationsdiagramm in Abbildung 3.16 ist eine Möglichkeit, die Copolymerisationsgleichung 3.1 graphisch darzustellen. Aus dieser Copolymerisationsgleichung können die Copolymerisationsparameter nach mehreren Methoden berechnet werden [105], indem lediglich die Wichtungen der experimentellen Werte geändert werden.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} * \frac{(r_1[A] + [B])}{(r_2[B] + [A])} \quad \text{mit } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.1)$$

Der Einsatz der Copolymerisationsgleichung ist deshalb von Vorteil, da lediglich die Kenntnis der Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  notwendig ist und die absoluten Geschwindigkeitskonstanten und die Ausbeuten nicht bekannt sein müssen.

Die Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  geben das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten wieder, wobei dieses Verhältnis die Anlagerung des jeweiligen Monomers an das wachsende Kettenende darstellt. Im Fall der Ethen-Norbornen-Copolymerisation beschreibt  $r_1$  die Monomeranlagerung an ein Ethenkettenende. Analog beschreibt der Copolymerisationsparameter  $r_2$  die Monomeranlagerung an ein Kettenende mit Norbornen. Im Nachfolgenden sollen die Copolymerisationsparameter nicht mehr die Indizes 1 und 2 tragen, sondern für das bessere Verständnis in  $r_E$  und  $r_N$  geändert werden.

Wie bereits erwähnt, können die Copolymerisationsparameter nach mehreren Methoden berechnet werden. Die in der Praxis wohl gängigsten Berechnungsmethoden sind die Methoden nach

Fineman-Ross und nach Kelen-Tüdös [105, 106]. Beide Berechnungen benötigen neben der Copolymerzusammensetzung, die Ausgangskonzentration und eine vernachlässigbar kleine Änderung der Monomerkonzentration, damit  $[A]$  und  $[B]$  gleich  $[A]_0$  und  $[B]_0$  gesetzt werden können. Im Nachfolgenden soll die Berechnungen der Copolymerisationsparameter nach der Methode von Fineman-Ross erfolgen, da zu dieser Methode in der Literatur Vergleichswerte existieren [50].

Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter empfiehlt sich die Umformung der Copolymerisationsgleichung 3.1 in eine lineare Gleichung. Anschließend können die gesuchten Parameter durch die graphische Darstellung dieser Gleichung als Anstieg  $r_E$  und Achsenabschnitt  $r_N$  ermittelt werden (Abb. 3.17). Für die Linearisierung der Gleichung 3.1 nach der Methode von Fineman-Ross wird von folgenden Bedingungen ausgegangen:

$$\text{Mit } f = \frac{d[A]}{d[B]} \quad \text{und} \quad F = \frac{[A]}{[B]}$$

folgt nach umstellen der Gleichung 3.1:

$$\frac{(f-1)F}{f} = r_E * \left(\frac{F^2}{f}\right) - r_N \quad (3.2)$$

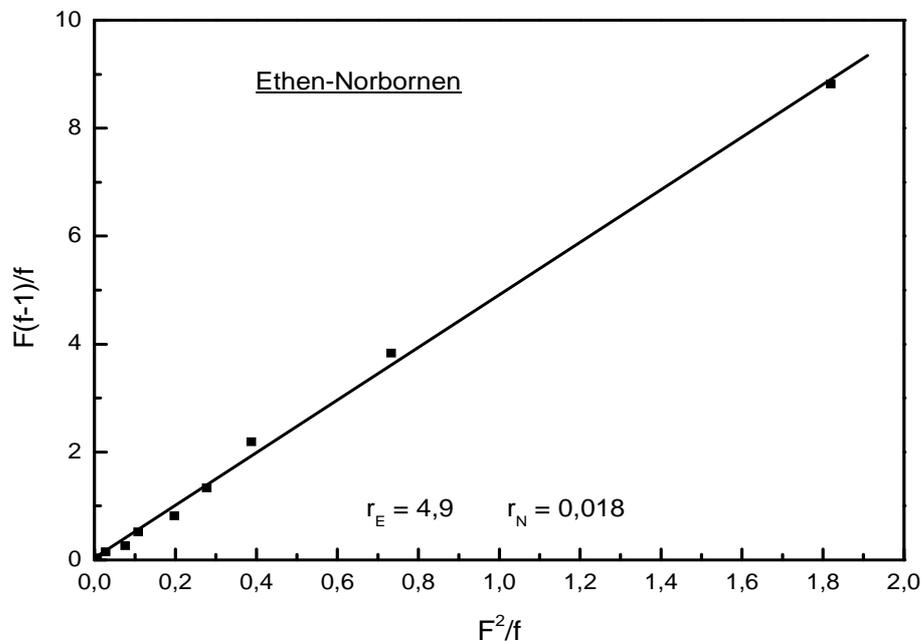


Abbildung 3.17: Bestimmung der Ethen-Norbornen-Copolymerisationsparameter nach der Fineman-Ross-Methode

Die graphische Darstellung der linearen Gleichung 3.2 und die Ergebnisse der Copolymerisationsparameterbestimmung sind in Abbildung 3.17 zu sehen. Anhand der Werte für die Copolymerisationsparameter  $r_E = 4,9$  und  $r_N = 0,018$  wird deutlich, dass genau wie bei den bisherigen Untersuchungen zu Ethen-Styren-Copolymeren [93] der Einbau von Ethen gegenüber dem Einbau von Norbornen bzw. Styren bevorzugt wird. Bei einem Vergleich der erhaltenen Werte für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit Literaturdaten wird deutlich, dass die hier errechneten Werte für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit einem CGC-Katalysator durchaus den Werten von McKnight und Waymouth mit  $r_E = 1,9 - 5,1$  und  $r_N = \sim 0$  für die untersuchten CGC-Katalysatoren entsprechen [50]. Im nächsten Abschnitt bleibt zu klären, inwieweit es trotz des bevorzugten Etheneinbaus möglich ist, in den NMR-Spektren Norbornen-Diaden oder auch -Triaden zu finden.

### Bestimmung der Copolymerzusammensetzung

Die Bestimmung der Ethen-Norbornen-Copolymerzusammensetzung erfolgte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse. Zur Messung der NMR-Spektren wurde das Gerät Varian Unity 500 eingesetzt und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 125 MHz gemessen. Die nötigen Parameter der NMR-Messungen können der Tabelle 3.2 in Kapitel 3.1.1 oder Kapitel 4.4 entnommen werden. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurden etwa 80 mg Copolymer in 0,6 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $D_2$  gelöst und anschließend wurden diese Proben bei 90 °C sowohl getempert als auch gemessen.

Wie in Kapitel 2.2 dargestellt wurde, gibt es mehrere Möglichkeiten wie Norbornen in die Ethenkette eingebaut werden kann und abhängig vom Norborneneinbau können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche Signale gefunden werden. Sind in einem Ethen-Norbornen-Copolymer Norbornen-Norbornen-Sequenzen enthalten, finden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen für isolierte und alternierende Norborneneinheiten bei 29–30 ppm, 33 ppm, 41 ppm und 46–47 ppm auch noch Signale bei 28 ppm, 32 ppm und oberhalb von 48 ppm. Werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weitere Signale sowohl zwischen 34 ppm und 41 ppm als auch zwischen 43 ppm und 47 ppm gefunden, kann von der Existenz von Norbornen-Triaden und möglicherweise längeren Norbornen-Mikroblöcken ausgegangen werden [44, 47, 51].

Bei Ethen-Norbornen-Copolymeren, die mit einem CGC-Katalysator synthetisiert wurden, wurden bis jetzt noch keine Norbornen-Diaden oder längere Mikroblöcke gefunden, da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine zusätzlichen Signale aufweisen [47, 51]. Abbildung 3.18 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spek-

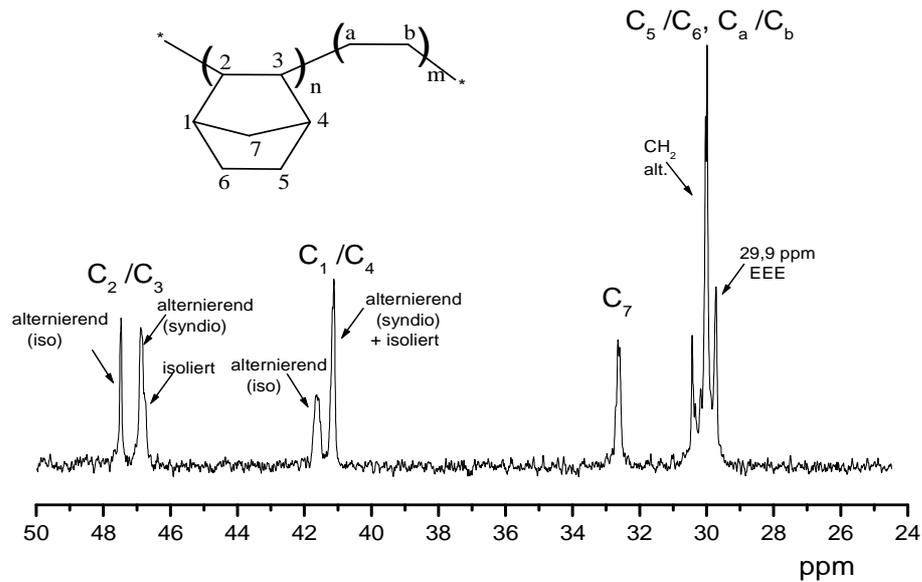


Abbildung 3.18:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Ethen-Norbornen-Copolymer mit 44,7 mol-% Norbornen (EN15)

trum für das synthetisierte Ethen-Norbornen-Copolymer mit dem höchsten Norbornengehalt (EN15) von  $\sim 50$  mol-%. Dabei wird deutlich, dass die Ergebnisse der NMR-Analyse die Vermutungen der Copolymerisationsparameter bestätigt. Anhand der errechneten Copolymerisationsparameter wurde bereits ein deutlich besserer Einbau für Ethen in die Polymerkette als für Norbornen festgestellt und durch die NMR-Analyse wurde gezeigt, dass es sich bei den hergestellten Copolymeren zum Großteil um alternierende Ethen-Norbornen-Copolymere handelt, die keine Norbornen-Mikroblöcke enthalten. Die Berechnungen der Ethen-Norbornen-Copolymerzusammensetzung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde anhand der aliphatischen  $\text{CH}$ - bzw.  $\text{CH}_2$ - Signale durchgeführt. Für die Berechnungen wurde von den nachfolgenden Formeln ausgegangen:

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Norbornen}] = 100 \cdot \frac{[48 \text{ bis } 46 \text{ ppm}] + [42 \text{ bis } 40 \text{ ppm}] + [33 \text{ bis } 32 \text{ ppm}]}{2,5 [31 \text{ bis } 29 \text{ ppm}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 - [\text{mol}\cdot\% \text{ Norbornen}]$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3.9 zu Beginn des Kapitels 3.2.1 zusammengefasst und sollen im nachfolgenden Abschnitt durch die Ergebnisse der thermischen und mechanischen Untersuchungen ergänzt werden.

### Charakterisierung der Eigenschaften von Ethen-Norbornen-Copolymeren

In Tabelle 3.10 sind sowohl die Copolymerzusammensetzungen als auch die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Ethen-Norbornen-Copolymeren dargestellt. Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften wurde mit Hilfe von DSC-Messungen durchgeführt. Dabei wurde für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und für die Kristallschmelztemperatur  $T_m$  zur Auswertung nur der zweite Heizlauf benutzt.

Tabelle 3.10: Zusammensetzung und thermische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere

Polymerzusammensetzung					
Name	E	N	$T_m$	dH	$T_g$
	(mol.%)	(mol.%)	(°C)	(J/g)	(°C)
<b>E3</b>	<b>100</b>	-	<b>131,8</b>	<b>160,3</b>	
EN7	97,8	2,2	116,1	97,0	
EN8	95,6	4,4	107,4	71,0	-6,0
EN9	93,3	6,7	97,4	48,7	-3,6
EN10	88,9	11,1	73,3	25,0	-4,0
EN11	83,3	16,7	54,9	8,6	-1,2
EN12	80,0	20,0			28,7
EN13	69,9	30,1			49,7
EN14	67,1	32,9			71,8
EN15	55,3	44,7			106,6

In Abbildung 3.19 ist sowohl die Schmelz- als auch die Glasübergangstemperatur ausgehend vom reinem Polyethen (E3) mit zunehmendem Norbornengehalt abgebildet. Der Einbau von bereits 2 mol.% Norbornen senkt die Schmelztemperatur um 15 °C, eine weitere Erhöhung des Norbornengehalts im Copolymer führt zu einem Auftreten einer Glasübergangstemperatur neben der Schmelztemperatur.

Ab einem Norbornengehalt größer als 17 mol.% im Copolymer werden die hergestellten Copolymere amorphe Produkte, da die Ethen-Norbornen-Copolymere mit mehr als 17 mol.% Norbornen keine Schmelztemperatur mehr aufweisen. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits bei den Untersuchungen zu den Ethen-Styren-Copolymeren festgestellt werden, auch bei diesen Copolymeren existierte bis etwa 20 mol.% Styren sowohl eine Schmelztemperatur als auch eine Glasübergangstemperatur. Bei einem Styrengehalt > 20 mol.% weisen die Copolymere genau wie die Ethen-Norbornen-Copolymere nur noch eine Glasübergangstemperatur auf [93].

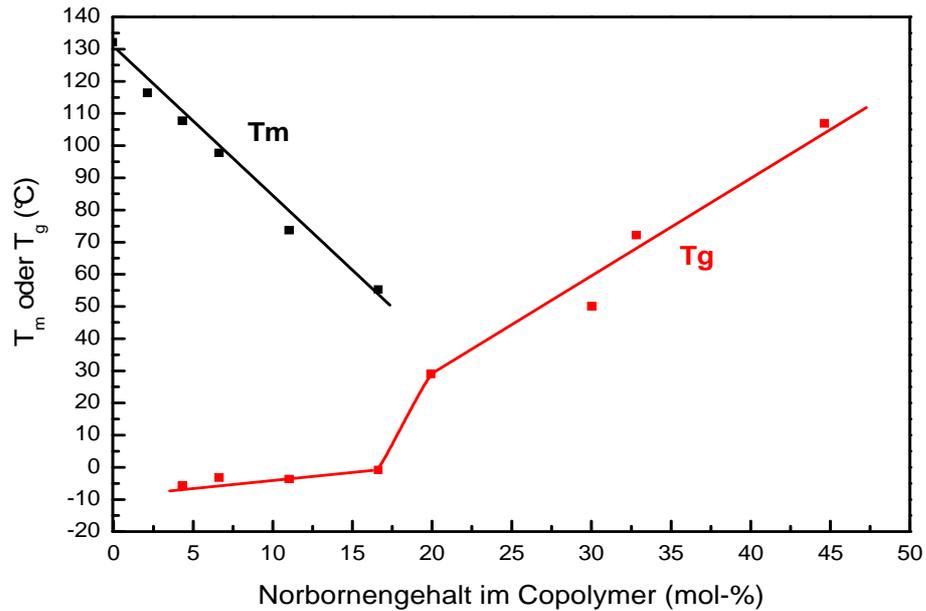


Abbildung 3.19: Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von EN-Copolymeren vom Norbornengehalt

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden genau wie bei den Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymeren Zugspannungs-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Dafür mussten die Copolymeren zunächst in 1 mm starke Platten gepresst werden. Anschließend wurden aus diesen Polymerplatten hantelförmige Prüfkörper nach der *DIN 53457* gestanzt und diese Prüfkörper wurden nach der *ISO – Norm 527* bei Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen vermessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 3.20 graphisch dargestellt.

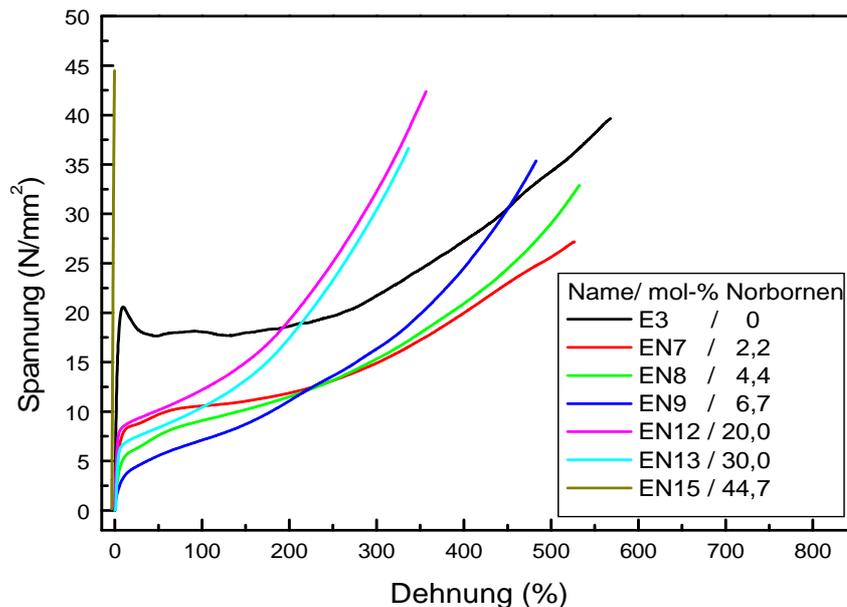


Abbildung 3.20: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven einiger ausgewählten Ethen-Norbornen-Copolymere

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus diesen Zugspannungs-Dehnungs-Kurven wie der E-Modul, die maximale Reißdehnung und die maximalen Zugfestigkeit sind in Tabelle 3.11 zu sehen. Anhand dieser Ergebnisse und den Kurvenverläufen wird deutlich, dass sich die mechanischen

Tabelle 3.11: Mechanische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere

Name	N im Copol.	E-Modul	Reißdehnung	max. Zugfestigkeit
	( <i>mol</i> ·%)	( <i>N/mm</i> <sup>2</sup> )	$\epsilon_{max}$ (%)	$\sigma_{max}$ ( <i>N/mm</i> <sup>2</sup> )
<b>E3</b>	-	<b>608</b>	<b>521</b>	<b>36,2</b>
EN7	2,2	127	528	28,9
EN8	4,4	76	524	33,4
EN9	6,7	38	455	35,0
EN10	11,1	19	404	31,9
EN11	16,7	11	361	33,0
EN12	20,0	114	336	35,8
EN13	30,0	917	311	33,3
EN14	32,9	1722	3	43,2
EN15	44,7	1634	5	43,3

Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere wie die Produktfestigkeit und -steifigkeit mit steigendem Norbornengehalt deutlich ändern, da zunächst ein Abfall des Elastizitätsmoduls vom reinen Polyethen (E3) zum Ethen-Norbornen-Copolymer mit 2 *mol*·% Norbornen festgestellt werden kann (Abb. 3.21). Erst ab einem Norbornengehalt von etwa 20 *mol*·% ist ein deutlicher Anstieg bei den Werten für den E-Modul und die maximale Zugfestigkeit zu beobachten (Tab. 3.11).

Ein ähnliches Verhalten der E-Modulwerte und der maximalen Zugfestigkeit konnte bei früheren Versuchen zu Ethen-Styren-Copolymeren bereits beobachtet werden, da auch bei diesen Copolymeren der E-Modul im Bereich von geringen Styrengehalten abnahm und erst ab einem Styrengehalt von > 32 *mol*·% wieder anstieg [93].

Bei der Betrachtung der Reißdehnung wurde bei den Ethen-Styren-Copolymeren zunächst ein geringer Abfall und anschließend ein sehr deutlicher Anstieg der Reißdehnung bei 30 *mol*·% Styren beobachtet, wurde der Styrengehalt im Copolymer weiter erhöht konnte ein erneutes Abfallen der Reißdehnungswerte beobachtet werden [93].

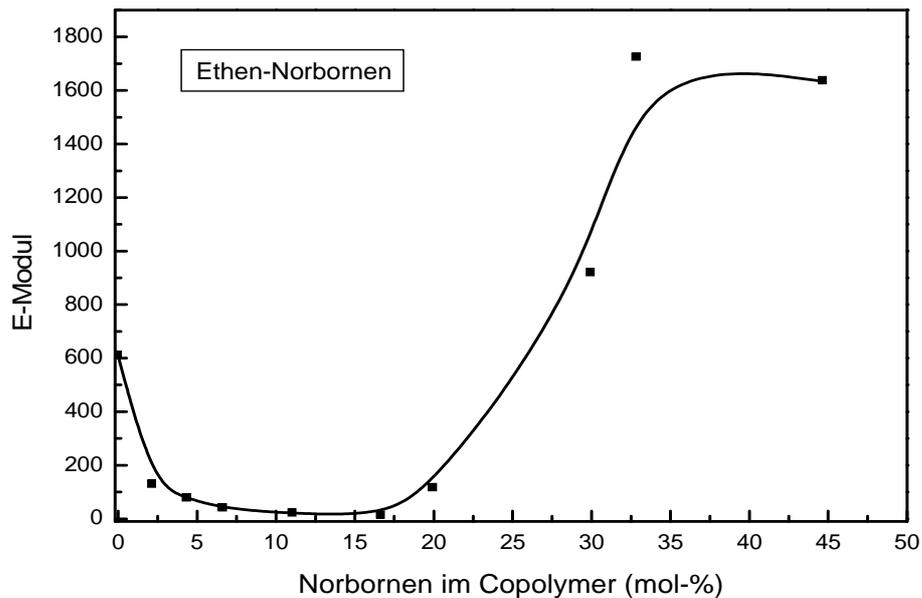


Abbildung 3.21: Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit zum Norbornengehalt im Copolymer

Entgegen diesem Verhalten der Reißdehnung bei den Ethen-Styren-Copolymeren weisen die Ethen-Norbornen-Copolymere mit steigendem Norbornengehalt ein Abfallen der Reißdehnung auf, wobei zu beachten ist, dass nach 30 mol-% Norbornen ein sehr deutlicher Sprung bei den mechanischen Eigenschaften vorliegt. Wird der Norbornengehalt auf mehr als 30 mol-% angehoben, nimmt zum einen die Reißdehnung sprunghaft von 311 % bei EN13 auf 3 % bei EN14 ab und zum anderen steigt der E-Modul von 917 (EN13) auf 1722 (EN14) an. Auch bei der maximalen Zugfestigkeit findet eine Zunahme um  $10 \text{ N/mm}^2$  statt. Eine weitere Erhöhung des Norbornengehalts führt nur noch zu geringfügigen Änderungen bei den mechanischen Eigenschaften. Anhand dieser erhaltenen Eigenschaftsvariationen werden sich die nächsten Untersuchungen mit einer erneuten Änderung der Eigenschaftsspektren der Ethen-Norbornen-Copolymere durch die Terpolymerisation mit Styren beschäftigen.

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren

#### Terpolymerisation von Ethen, Norbornen und Styren

Für die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymerisation wurden die Zusammensetzungen der Ethen-Norbornen-Copolymere mit 7 mol-% und 30 mol-% Norbornen als Ausgangszusammensetzungen eingesetzt. Für die Terpolymerisationen wurde zu diesen Ausgangscopolymerzusammensetzungen die entsprechenden Mengen Styren in 5 mol-% Schritten bis 30 mol-% Styren im Monomergemisch

Tabelle 3.12: Zusammensetzung der Ethen-Norbornen-Terpolymere mit Styren

Bedingungen:  $[Ti]=5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1]=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al=1:1,1:800$ ;  $[E]=0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[N]=0,1 \text{ mol/L}$  oder  $[N]=0,537 \text{ mol/L}$ ;  $T_{Pol}=75 \text{ }^\circ\text{C}$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	N (mol·%)	S (mol·%)	$c_{\text{mon}}$ (mol/L)	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol·%)	N (mol·%)	S (mol·%)
<b>EN9</b>	<b>30</b>	-	<b>0,33</b>	<b>13</b>	<b>8,2</b>	<b>93,3</b>	<b>6,7</b>	-
ENS14	28,9	5	0,347	30	6,6	89,5	7,7	2,8
ENS15	27,3	10	0,367	12	7,5	88,2	8,4	3,4
ENS16	25,8	15	0,388	20	7,7	88,3	7,9	3,8
ENS17	24,2	20	0,413	45	4,9	84,7	9,6	5,7
ENS18	22,7	25	0,44	13	8,7	87,4	7,9	4,7
ENS19	21,2	30	0,471	23	8,9	85,7	7,6	6,7
<b>EN13</b>	<b>70</b>	-	<b>0,767</b>	<b>60</b>	<b>11,5</b>	<b>69,9</b>	<b>30,1</b>	-
ENS20	66,5	5	0,807	30	12,2	69,2	28,4	2,4
ENS21	63,0	10	0,852	20	13,1	68,5	28,2	3,3
ENS22	59,5	15	0,902	25	11,7	65,4	26,7	7,9
ENS23	55,7	20	0,965	45	6,1	65,3	28,8	5,9
ENS24	52,5	25	1,023	30	8,2	66,7	29,2	4,1
ENS25	49,0	30	1,096	45	6,7	63,7	26,7	9,6

zugesetzt, wie in Tabelle 3.12 dargestellt ist. Die Berechnung der Terpolymerzusammensetzungen erfolgte wie bei den Ethen-Norbornen-Copolymeren mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und soll im nächsten Abschnitt beschrieben werden, an dieser Stelle soll das Einbauverhalten von Styren in die Ethen-Norbornen-Terpolymere betrachtet werden.

Anhand der NMR-Daten in Tabelle 3.12 und Abbildung 3.22 wird deutlich, dass das Einbauverhalten von Styren in die Ethen-Norbornen-Terpolymere entgegen den bisherigen Untersuchungen zu den Ethen-Styren-Terpolymeren mit den  $\alpha$ -Olefinen nicht ideal ist. Bei den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren wird mit steigendem Styrengehalt nur maximal ein Drittel des vorgelegten Styren in die Polymerkette eingebaut. Weiterhin kann bei den Terpolymeren mit dem geringeren Norbornengehalt beobachtet werden, dass der Anteil an Norbornen im Terpolymer höher ist als der Norbornenanteil im Copolymer, was im Vergleich zu Styren auf einen besseren Einbau von

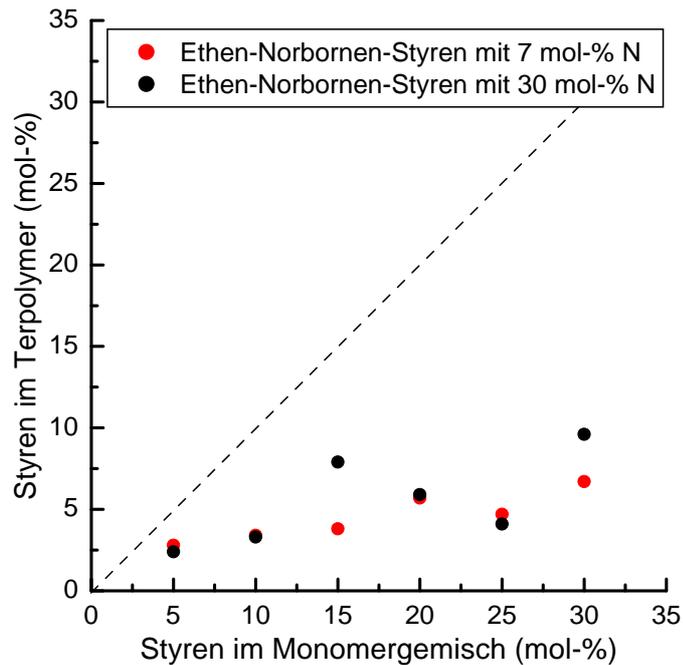


Abbildung 3.22: Einbauverhalten von Styren bei der Ethen-Norbornen-Terpolymerisation

Norbornen in das Terpolymer hindeutet. Neben einem relativ konstantem Norbornengehalt in den untersuchten Terpolymeren, kann bei beiden Ethen-Norbornen-Terpolymerreihen beobachtet werden, dass der Einbau von Styren zu Lasten des Etheneinbaus geht, da mit steigendem Styrengelalt der Ethengehalt zum einen von  $93 \text{ mol}\cdot\%$  auf  $85 \text{ mol}\cdot\%$  in den Terpolymeren mit ursprünglich  $30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Monomergemisch fällt und zum anderen der Ethengehalt in den Terpolymeren mit  $70 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Monomergemisch von  $70 \text{ mol}\cdot\%$  auf  $64 \text{ mol}\cdot\%$  fällt.

Abschließend bleibt noch zu erwähnen, dass auch diese Terpolymerisationen nicht nach einheitlichen Polymerisationszeiten abgebrochen wurden, sondern genau wie bei den bisherigen Untersuchungen ein Ethenverbrauch von  $\sim 3 \text{ L}$  als Abbruchkriterium gewählt wurde, da bei einem höheren Ethenverbrauch ein sehr starker Viskositätsanstieg erfolgt. Dieser Viskositätsanstieg hat zur Folge, dass die entstehende Reaktionswärme nicht mehr im ausreichenden Maße abgeführt werden kann und die Polymerisationsreaktion nicht mehr unter kontrollierbaren Bedingungen ablaufen kann. Die bereits erwähnte Auswertung der benötigten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren soll im Folgenden betrachtet werden.

### Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung

Die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung für die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere wurde mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Als Messgeräte standen genau wie bei

den bisherigen Untersuchungen ein Varian Gemini 400 und ein Varian Unity 500 zur Verfügung. Die Probenvorbereitung erfolgte durch die Einwaage von 80 mg Polymer und anschließendem Lösen bei 90 °C in 0,6 mL 1,1,2,2 – Tetrachlorethan – D<sub>2</sub>. Alle weiteren benötigten Parameter können in Kapitel 4.4 nachgeschlagen werden.

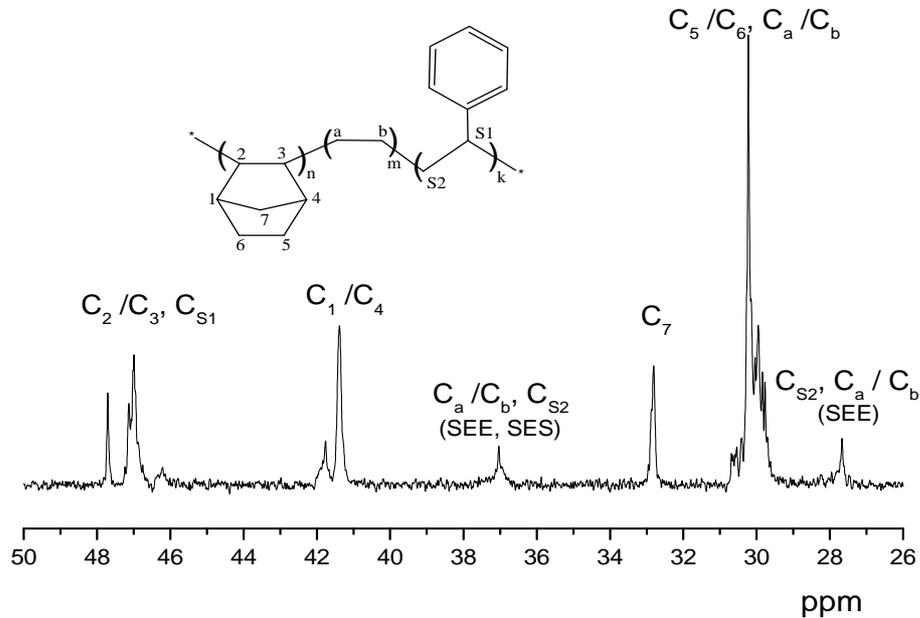


Abbildung 3.23: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymers mit 27 mol·% Norbornen und 10 mol·% Styren (ENS25)

Für die Berechnung der Terpolymerzusammensetzungen aus Tabelle 3.12 wurde im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur der aliphatische Bereich benötigt. Eine Zuordnung der einzelnen benötigten Signale ist in Abbildung 3.23 dargestellt, dabei wird für die Berechnung von Norbornen das CH-Signal bei 42 bis 40 ppm genutzt, was den 2 C-Atomen C<sub>1</sub>/C<sub>4</sub> entspricht. Für die Berechnung des Styrengehalts wurde das CH-Signal bei 46 ppm eingesetzt, aber da dieses Signal mit dem Signal der CH-Gruppen der C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Atome des Norbornens zusammenfällt und somit nicht immer von den Norbornen-Atomen getrennt werden kann, wurde für die Berechnung des Styrengehalts der Norbornenanteil für 2 C-Atome im Bereich von 48 bis 46 ppm herausgerechnet, wie anhand der nachfolgenden Gleichungen zu sehen ist.

$$[\text{Norbornen}] = \frac{[42 \text{ bis } 40 \text{ ppm}]}{2}$$

$$[\text{Styren}] = [48 \text{ bis } 46 \text{ ppm}] - 2 \cdot [\text{Norbornen}]$$

$$[\text{Ethen}] = \frac{([38 \text{ bis } 25 \text{ ppm}] - [\text{Styren}] - 3 \cdot [\text{Norbornen}])}{2}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Norbornen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Norbornen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Styren}] = 100 \cdot \frac{[\text{Styren}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Ethen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

Die dargestellte Zuordnung der einzelnen Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte in Anlehnung an Veröffentlichungen zu Ethen-Norbornen- und Ethen-Styren-Copolymer [40, 41, 42, 47, 51, 79, 82, 87, 88] und durch eigene Berechnungen mit Hilfe der ACD/ChemSketch-Software.

### Charakterisierung der Eigenschaften von Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren

Neben den Zusammensetzungen wurden für die hergestellten Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere auch die thermischen und vereinzelt die mechanischen Eigenschaften (Tab. 3.13 und 3.14) bestimmt.

Tabelle 3.13: Zusammensetzung und thermische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	N	S	$T_m$	dH	$T_g$
	(mol·%)	(mol·%)	(mol·%)	(°C)	(J/g)	(°C)
<b>EN9</b>	<b>93,3</b>	<b>6,7</b>	-	<b>97,4</b>	<b>48,7</b>	<b>-3,6</b>
ENS14	89,5	7,7	2,8	67,8	28,0	-8,3
ENS15	88,2	8,4	3,4	70,3	28,4	-8,9
ENS16	88,3	7,9	3,8	65,3	22,3	-11,0
ENS17	84,7	9,6	5,7	48,3	9,5	-10,6
ENS18	87,4	7,9	4,7	59,7	14,7	-11,9
ENS19	85,7	7,6	6,7	53,9	8,9	-12,1
<b>EN13</b>	<b>69,9</b>	<b>30,1</b>	-			<b>49,7</b>
ENS20	69,2	28,4	2,4			48,9
ENS21	68,5	28,2	3,3			47,4
ENS22	65,4	26,7	7,9			45,5
ENS23	65,3	28,8	5,9			55,1
ENS24	66,7	29,2	4,1			52,0
ENS25	63,7	26,7	9,6			50,2

Leider war eine Bestimmung der molekularen Eigenschaften nicht möglich, da die erhaltenen Terpolymer genau wie die Ethen-Norbornen-Copolymere nicht bei Raumtemperatur löslich waren und somit nur mit einer Hochtemperatur-GPC gemessen werden können. Da diese Messmethode nicht zur Verfügung stand, sollen an dieser Stelle zunächst die thermischen und anschließend die mechanischen Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymer dargestellt werden.

Anhand der DSC-Daten in Tabelle 3.13 für die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere wird deutlich, dass es sich bei den Terpolymeren mit  $\sim 7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen um durchweg teilkristalline Polymere handelt, da bei diesen Terpolymeren sowohl eine Schmelz- als auch eine Glasübergangstemperatur gemessen wurde. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der zweiten Terpolymerisationsreihe mit  $\sim 30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen um rein amorphe Polymere, was durch das Fehlen der Schmelztemperatur deutlich wird. Bei einer näheren Betrachtung der thermischen Eigenschaften in Abbildung 3.24 wird ersichtlich, dass bei den Terpolymeren mit  $\sim 7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen sowohl die Schmelztemperatur als auch die Glasübergangstemperatur mit steigendem Styrangehalt abnehmen.

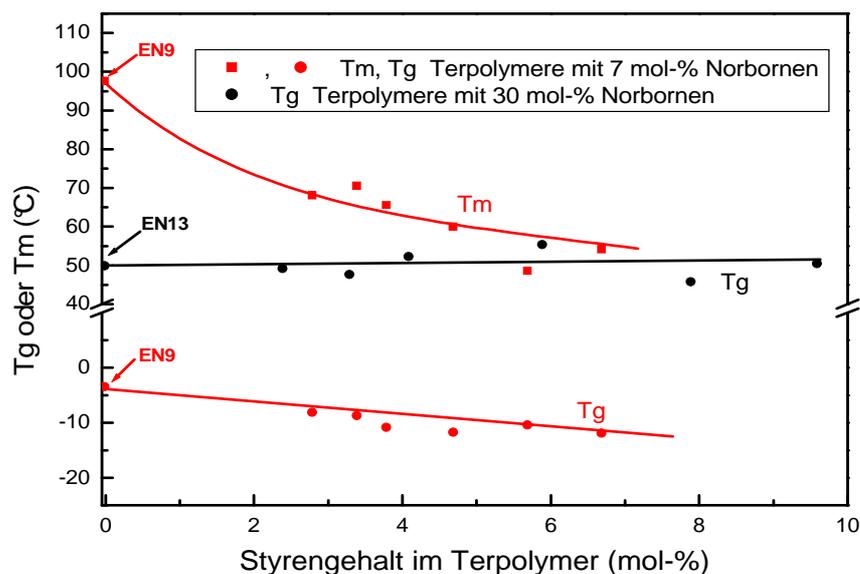


Abbildung 3.24: Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren vom Styrangehalt

Normalerweise ist zu erwarten, dass bei steigendem Styreneinbau die Glasübergangstemperatur der Terpolymere steigt und nicht wie im Fall der Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit  $\sim 7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen fällt. Dieses Verhalten kann mit dem stärkeren Einfluss des Styrens auf die  $T_g$ -Werte begründet werden, da bereits der Einbau von  $25 \text{ mol}\cdot\%$  Styren in ein Ethen-Styren-Copolymer zu einer Glasübergangstemperatur von  $-13^\circ\text{C}$  führt [93]. Im Vergleich dazu liegt die  $T_g$  bei Ethen-

Norbornen-Copolymeren mit einem Norborneneinbau von 20 mol-% schon bei 30 °C. Anhand der dargestellten unterschiedlichen Wirkungen der beiden Monomere Norbornen und Styren auf die thermischen Eigenschaften der Polymere und der Tatsache, dass bei den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren, mit einem Norbornengehalt von  $\sim 7$  mol-%, der Styrengeliege im Bereich des Norbornengehalts liegt, lässt sich das Absenken der Glasübergangstemperatur bei diesen Terpolymeren erklären. Bei den Terpolymeren mit einem Norbornengehalt von  $\sim 30$  mol-% wird entgegen dem thermischen Verhalten der Terpolymere mit einem geringeren Norbornenanteil eine relativ konstante Glasübergangstemperatur mit steigendem Styreneinbau gefunden, was bedeutet, dass sich die Einflüsse von Styren und Norbornen auf die  $T_g$ -Werte ausgleichen.

Neben den thermischen Eigenschaften wurden auch die mechanischen Eigenschaften mit Hilfe von Zugspannungs-Dehnungs-Messungen nach der *ISO – Norm 527* für die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere bestimmt. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte wie bei den bisherigen Untersuchungen nach der *DIN 53457*. Einige ausgewählte Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere sind mit den jeweiligen Kurven der Ethen-Norbornen-Ausgangscopolymeren in Abbildung 3.25 dargestellt.

Die aus diesen Kurven resultierenden Ergebnisse für den E-Modul, die maximale Reißdehnung und die maximale Zugfestigkeit sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Bei der ersten Polymerisationsreihe mit  $\sim 7$  mol-% Norbornen wird deutlich, dass mit steigendem Styrengeliege die Reißdehnung von 455 % für das Ethen-Norbornen-Ausgangscopolymer auf 512 % für das Terpolymer mit 7 mol-% Styren ansteigt und gleichzeitig ein sehr deutlicher Abfall bei dem E-Modul und der maximalen Zugfestigkeit zu beobachten ist, was eine geringere Produktsteifigkeit bedeutet.

Eine graphische Gegenüberstellung der maximalen Zugfestigkeit und der Reißdehnung für die Terpolymere mit 7 mol-% Norbornen und das Ausgangscopolymer EN9 ist in Abbildung 3.26 zu finden. Wie zu sehen ist, zeigen diese Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere ein ähnliches Verhalten wie die Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymere, nur dass die Werte für die maximale Zugfestigkeit deutlich höher sind als die Werte der Terpolymere mit 1-Buten und 1-Hexen.

Ein anderes Verhalten zeigen die Terpolymere der zweiten Polymerisationsreihe mit 30 mol-% Norbornen. Bei diesen Terpolymeren wird mit steigendem Styreneinbau ein sehr starkes Abfallen der Reißdehnung von 311 % für das Ausgangscopolymer EN13 auf 3 % für das Terpolymer mit 10 mol-% Styren gefunden. Im Gegensatz zur Reißdehnung kann für die maximale Zugfestigkeit nur der allgemeine Trend einer Zunahme festgestellt werden, da die gemessenen Werte zu stark schwanken.

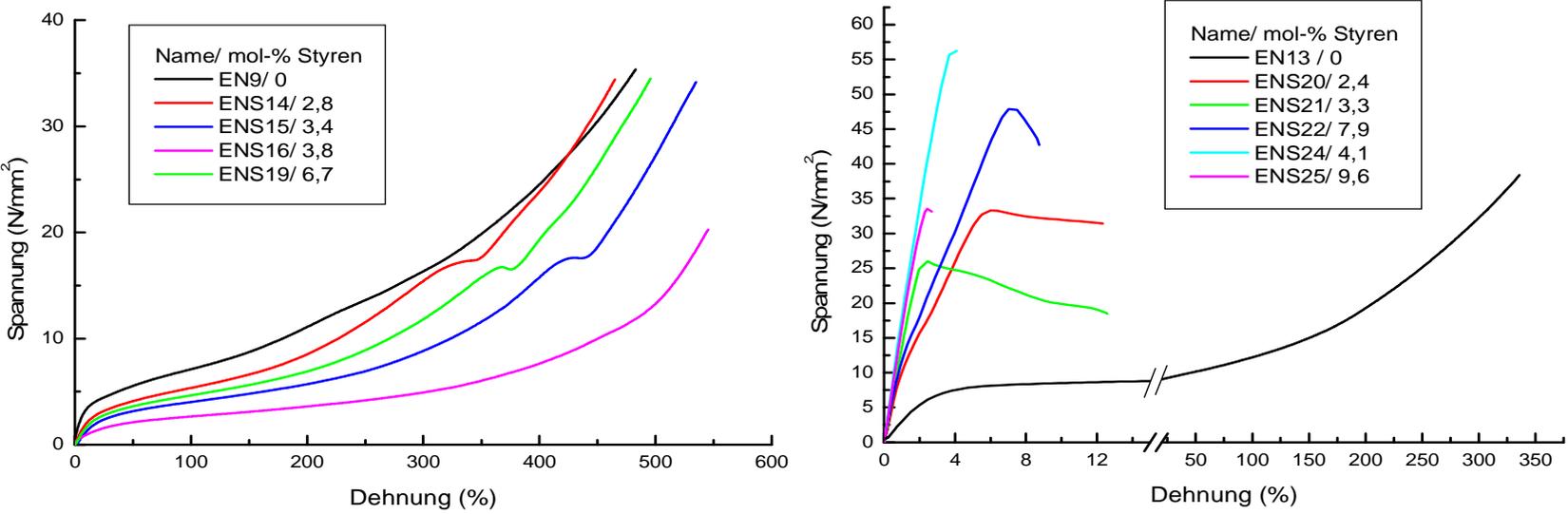


Abbildung 3.25: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven einiger ausgewählter Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit 7 mol-% Norbornen (li) und 30 mol-% Norbornen (re)

Tabelle 3.14: Mechanische Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere

<b>Name</b>	<b>N im Copol.</b> ( <i>mol</i> ·%)	<b>E-Modul</b> ( <i>N/mm</i> <sup>2</sup> )	<b>Reißdehnung</b> $\epsilon_{max}$ (%)	<b>max. Zugfestigkeit</b> $\sigma_{max}$ ( <i>N/mm</i> <sup>2</sup> )
<b>EN9</b>	-	<b>38</b>	<b>455</b>	<b>35,0</b>
ENS14	2,8	20	458	35,2
ENS15	3,4	7	468	29,8
ENS16	3,8	15	533	33,4
ENS18	4,7	8	502	28,6
ENS19	6,7	5	512	21,2
<b>EN13</b>	-	<b>917</b>	<b>311</b>	<b>33,3</b>
ENS20	2,4	1137	17	35,2
ENS21	3,3	1322	15	30,5
ENS22	7,9	1320	9	44,3
ENS24	4,1	1711	4	53,9
ENS25	9,6	1671	3	38,4

Weiterhin kann bei diesen Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren eine Erhöhung der Produktsteifigkeit beobachtet werden, was sich durch das starke Ansteigen des E-Moduls in Abbildung 3.27 deutlich bemerkbar macht. Für das Ausgangscopolymer EN13 beträgt der E-Modul noch 917, für ein Terpolymer mit 2,4 *mol*·% Styren beträgt der Wert für den E-Modul bereits 1137 und bei einem Einbau von 10 *mol*·% Styren ist ein erneuter Anstieg auf 1671 zu finden, das heißt, dass der Einbau von 10 *mol*·% Styren zu fast einer Verdoppelung des Ausgangswertes für den E-Modul führt.

Anhand der gemessenen Werte für die Reißdehnung, die maximale Zugfestigkeit und den E-Modul für beide Ethen-Norbornen-Terpolymerisationsreihen mit Styren wird deutlich, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Terpolymere in Abhängigkeit der gewählten Zusammensetzungen zwischen elastisch und spröde/hart variieren lassen. Dies wiederum zeigt, dass sich die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere für ein breites Einsatzspektrum eignen. Im nächsten Abschnitt sollen analoge Untersuchungen zu Ethen-Styren-Terpolymeren mit Norbornen durchgeführt werden.

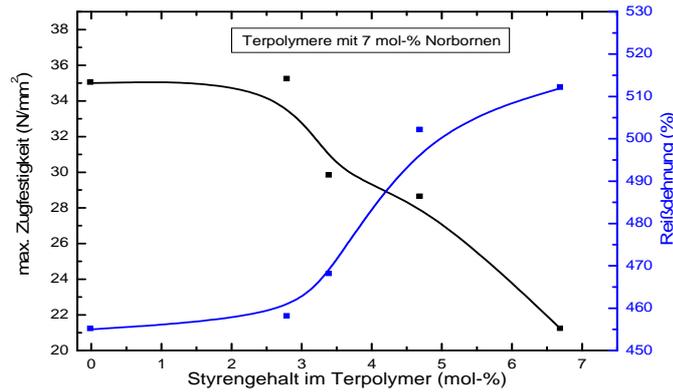


Abbildung 3.26: Änderung der max. Zugfestigkeit, Reißdehnung in Abhängigkeit vom Styrengelhalt in ENS-Terpolymeren

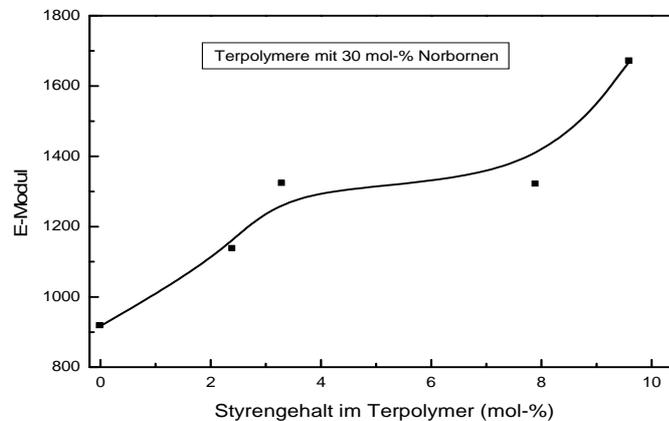


Abbildung 3.27: Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit vom Styrengelhalt in ENS-Terpolymeren

### 3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

#### Terpolymerisation von Ethen, Styren und Norbornen

Bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation mit Norbornen wurde nicht wie im vorherigen Abschnitt von einem konstanten Ethen-Norbornen-Verhältnis ausgegangen, sondern von einem konstanten Ethen-Styren-Verhältnis mit 42 mol-% Styren im Copolymer, genau wie bei den Ethen-Styren-Terpolymerisationen mit 1-Buten und 1-Hexen. Die Änderungen der Monomerzusammensetzungen in 2 mol-% Schritten und ab 20 mol-% Norbornen in 5 bzw. 10 mol-% Schritten sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst. Die dargestellten Terpolymerzusammensetzungen wurden mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Tabelle 3.15: Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit NorbornenBedingungen:  $[Ti]=5 \cdot 10^{-6}$  mol/L;  $[B1]=5,5 \cdot 10^{-6}$  mol/L; Ti:B1:Al=1:1,1:800;  $[E]=0,23$  mol/L;  $[S]=1,5$  mol/L;

$$T_{Pol}=75^{\circ}C$$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	S (mol-%)	N (mol-%)	$c_{mon}$ (mol/L)	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol-%)	S (mol-%)	N (mol-%)
<b>ES27</b>	<b>87</b>	-	<b>1,73</b>	<b>8</b>	<b>16,1</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-
ESN26	85	2	1,765	30	7,7	61,9	35,2	2,9
ESN27	83,2	4	1,802	20	6,3	60,9	34,8	4,3
ESN28	81,5	6	1,840	15	14,6	61,3	33,8	4,9
ESN29	79,8	8	1,880	45	7,2	61,0	32,0	7,0
ESN30	78	10	1,922	36	11,4	62,5	30,4	7,1
ESN6	78	10	1,922	21	14,5	59,7	33,6	6,7
ESN31	76,3	12	1,966	30	13,5	61,3	30,1	8,6
ESN32	74,6	14	2,012	45	12,8	60,9	28,8	10,3
ESN7	73,7	15	2,035	15	20,4	58,6	32,3	9,1
ESN33	72,8	16	2,059	5	18,3	60,6	28,5	10,9
ESN34	71,1	18	2,110	8	18,3	50,2	29,8	19,5
ESN35	69,4	20	2,162	11	16,0	54,8	29,9	15,3
ESN8	69,4	20	2,162	26	16,3	54,7	32,1	13,2
ESN12	65	25	2,307	61	13,7	58,3	26,8	14,9
ESN11	60,7	30	2,471	54	14,8	56,2	22,4	21,7
ESN10	52	40	2,883	24	17,5	60,4	11,8	27,8

Anhand der NMR-Daten in Tabelle 3.15 und der Abbildung 3.28 wird deutlich, dass Norbornen bei den geringen Gehalten nahezu komplett in das Ethen-Styren-Terpolymer eingebaut wird. Ab einem vorgelegten Norbornengehalt von etwa 10 mol-% ändert sich das Einbauverhalten des Norbornens von einem fast idealen Einbau hin zu einem Einbau von rund drei viertel der vorgelegten Norbornenmenge.

Bei einem Vergleich der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere mit den zuvor behandelten Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren wird deutlich, dass bei der Verwendung von Styren als Termonomer ein schlechterer Einbau in das Terpolymer stattfindet als bei der Verwendung von Norbornen als

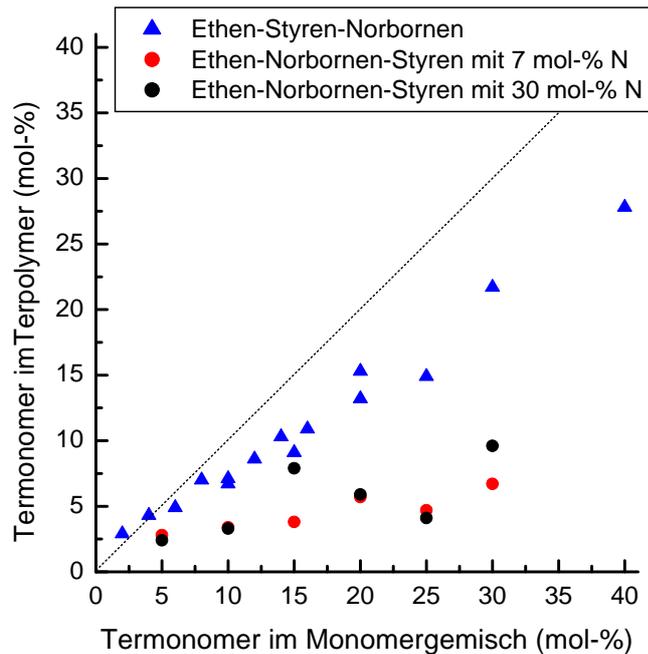


Abbildung 3.28: Einbauverhalten der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere im Vergleich zu den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren

Termonomer (Abb. 3.28). Ein weiterer Unterschied bei der Verwendung von Norbornen sowohl als Comonomerkomponente als auch als Termonomer wird bei der Betrachtung der NMR-Daten in Tabelle 3.12 und 3.15 deutlich. Wird Norbornen als Comonomerkomponente und Styren als Termonomer eingesetzt, kann bei der Terpolymerzusammensetzung trotz steigenden Styrengehalts ein nahezu konstanter Norbornengehalt beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist bei der Verwendung von Styren als Comonomerkomponente und Norbornen als Termonomer eine deutlicher Rückgang des Styrengehalts im Terpolymer mit steigendem Norborneneinbau zu erkennen.

### Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung

Neben der bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnten Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde für die Bestimmung der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerzusammensetzung auch auf die Verwendung von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei geringen Norbornengehalten zurückgegriffen. Für diese Bestimmung wurden die aromatischen  $\text{CH}$ -Signale des Styrens, das Brücken- $\text{CH}_2$ -Signal des Norbornens und die restliche aliphatische  $\text{CH}_2$ -Signale als

Grundlage für die folgenden Berechnungsformeln verwendet.

$$[\text{Styren}] = \frac{[7,1 \text{ ppm bis } 6,9 \text{ ppm}]}{5}$$

$$[\text{Norbornen}] = \frac{[2,4 \text{ ppm}]}{2}$$

$$[\text{Ethen}] = \frac{[2,1 \text{ ppm bis } 1,2 \text{ ppm}] - 2 \cdot [\text{Styren}] - 8 \cdot [\text{Norbornen}]}{4}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Styren}] = 100 \cdot \frac{[\text{Styren}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Norbornen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Norbornen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Ethen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Norbornen}]}$$

Neben der Bestimmung der Zusammensetzung anhand der NMR-Spektren war bei den Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren auch die Frage nach möglichen Norbornen-Mikroblöcken von Interesse.

Durch die ausführlichere Betrachtung der Ethen-Norbornen-Copolymerspektren in Abschnitt 3.2.1 konnte gezeigt werden, dass bei der Copolymerisation von Ethen und Norbornen selbst bei den hohen Norbornengehalten keine Mikroblöcke gebildet werden. Um die mögliche Existenz von Norbornen-Mikroblöcken bei der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation auszuschließen, sollen die Spektren von dem Ethen-Styren-Ausgangscopolymer (ES27), dem Ethen-Norbornen-Copolymer mit dem höchsten Norbornengehalt (EN15) und dem Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymer mit ebenfalls dem höchsten Norborneneinbau (ESN10) verglichen werden (Abb. 3.29).

Um die Übereinstimmungen zwischen den Copolymerspektren und dem Terpolymerspektrum zu verdeutlichen, sind die Signale des Ethen-Styren-Copolymers mit blauen Pfeilen im Terpolymer gekennzeichnet und die Signale des Ethen-Norbornen-Copolymers mit grünen Pfeilen. Die Kennzeichnung von fehlenden Signalen im Terpolymerspektrum, d.h. von Signalen die nur in den Copolymeren gefunden werden, erfolgt durch rote Pfeile.

Anhand dieser Spektren wird deutlich, dass im Spektrum des Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymers das Signal bei 34 ppm für die Styren-Styren-Diaden nicht gefunden werden konnte. Auch bei den Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren mit einem geringeren Norbornengehalt konnte das Signal für

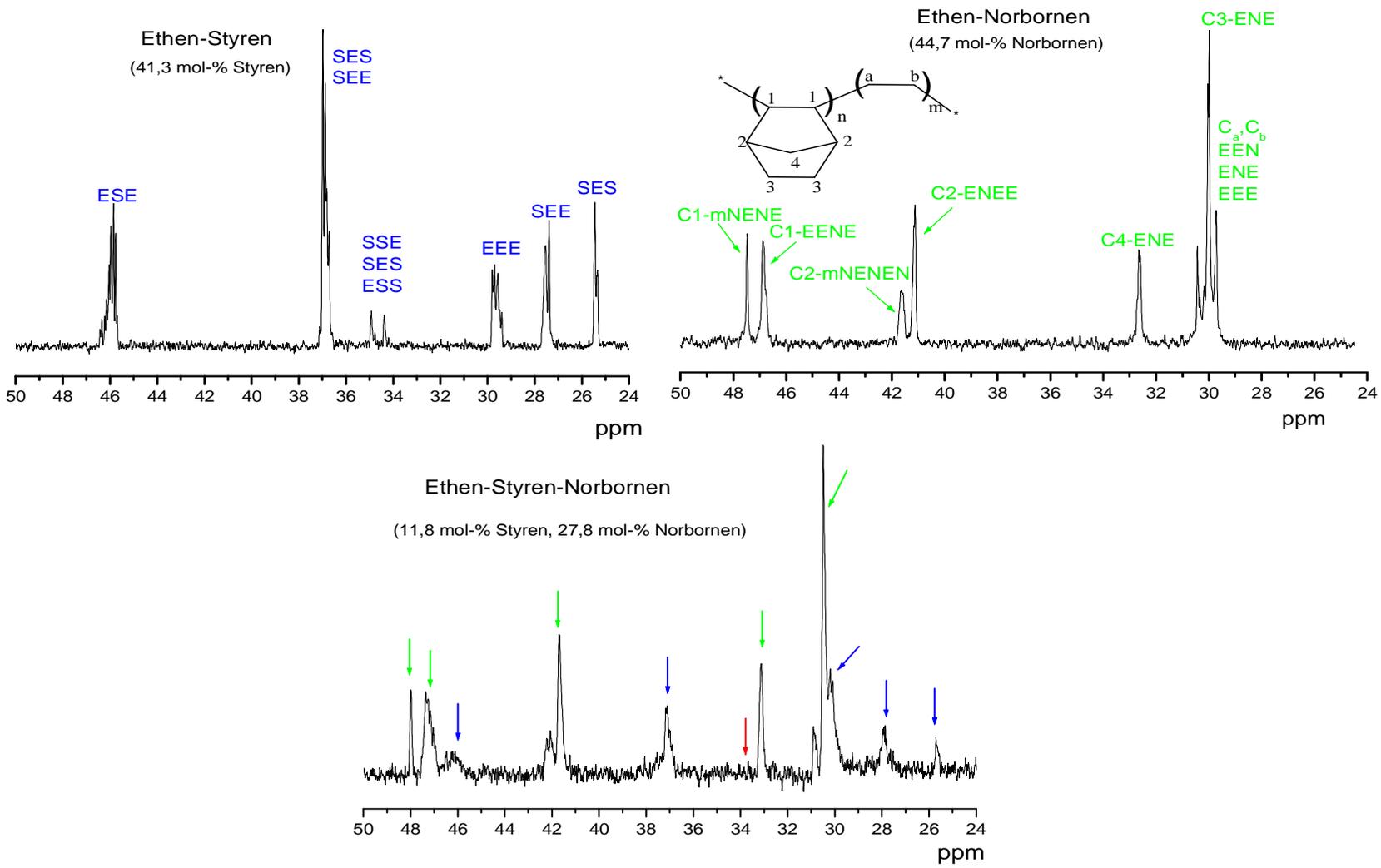


Abbildung 3.29: NMR-Spektren der Ethen-Styren- und Ethen-Norbornen-Copolymeren im Vergleich zu dem NMR-Spektrum des Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymers mit 28 mol-% Norbornen (ESN10)

die Styren-Styren-Diaden nicht mehr nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass bereits der Einbau von 3 mol-% Norbornen den Einbau von Styren soweit stört, dass sich keine Styren-Styren-Diaden mehr in der Polymerkette bilden können und Styren nur noch in alternierender und isolierter Form eingebaut wird. Dieser alternierende Einbau wird durch das Signal bei 25 ppm belegt.

Neben dem nicht mehr gefundenen Signal für die Styren-Styren-Diade konnten keine zusätzlichen Signale im Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerspektrum gefunden werden, die die Existenz von Norbornen-Norbornen-Mikroblöcken oder Styren-Norbornen-Einheiten erklären würde. Somit werden bei den untersuchten Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren sowohl Styren als auch Norbornen nur nach Ethen-Einheiten in die Polymerkette eingebaut und nicht, wie ebenfalls möglich, an ein Kettenende mit Norbornen bzw. Styren.

### Charakterisierung der Eigenschaften von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Im Gegensatz zu den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren aus dem letzten Abschnitt waren die untersuchten Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere alle bei Raumtemperatur in THF löslich.

Tabelle 3.16: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	S	N	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$
	(mol-%)	(mol-%)	(mol-%)	(kg/mol)		(°C)
<b>ES27</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-	<b>153,2</b>	<b>2,11</b>	<b>18,9</b>
ESN26	61,9	35,2	2,9	235,9	2,28	11,8
ESN27	60,9	34,8	4,3	248,1	2,21	14,8
ESN28	61,3	33,8	4,9	237,1	2,09	15,4
ESN29	61,0	32,0	7,0	242,6	2,39	20,0
ESN30	62,5	30,4	7,1	256,2	2,28	21,1
ESN6	59,7	33,6	6,7	242,4	2,44	24,2
ESN31	61,3	30,1	8,6	242,9	2,12	22,0
ESN32	60,9	28,8	10,3	251,2	2,29	23,5
ESN7	58,6	32,3	9,1	214,9	2,34	29,4
ESN33	60,6	28,5	10,9	178,8	2,16	27,6
ESN34	50,2	29,8	19,5	103,3	3,07	24,5
ESN35	54,8	29,9	15,3	233,5	2,14	32,1
ESN8	54,7	32,1	13,2	242,4	2,44	36,4
ESN12	58,3	26,8	14,9	248,4	2,16	42,5
ESN11	56,2	22,4	21,7	255,7	2,02	49,3
ESN10	60,4	11,8	27,8	257,8	2,02	63,6

Somit konnten von diesen Terpolymeren die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht werden. In Tabelle 3.16 sind die Ergebnisse der GPC- und DSC-Messungen den NMR-Daten gegenübergestellt. Als Vergleichswerte sind sowohl die Zusammensetzung als auch die molekularen und thermischen Eigenschaften des Ethen-Styren-Ausgangscopolymers in Tabelle 3.16 dargestellt.

Die erhaltenen Daten der GPC-Messungen sind in Abbildung 3.30 graphisch zusammengefasst. Bei den molekularen Untersuchungen zu den Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymeren in Kapitel 3.1 wurde ein Abfallen der Molmasse mit steigendem  $\alpha$ -Olefingehalt gemessen. Im Gegensatz dazu konnte für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere ein Anstieg der Molmasse beobachtet werden. Bereits der Einbau von 3 mol-% Norbornen führt zu einem Ansteigen der Molmasse von 153 kg/mol für das Ethen-Styren-Ausgangscopolymer auf 236 kg/mol für das Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymer ESN26. Eine weitere Erhöhung des Norbornengehalts im Terpolymer führt zu einem sehr geringen weiteren Ansteigen der Molmasse, dabei steigt die Molmasse bei einem Norbornengehalt von 7 mol-% auf rund 250 kg/mol. Der maximal erreichte Wert für die Molmasse wurde bei etwa 260 kg/mol gefunden.

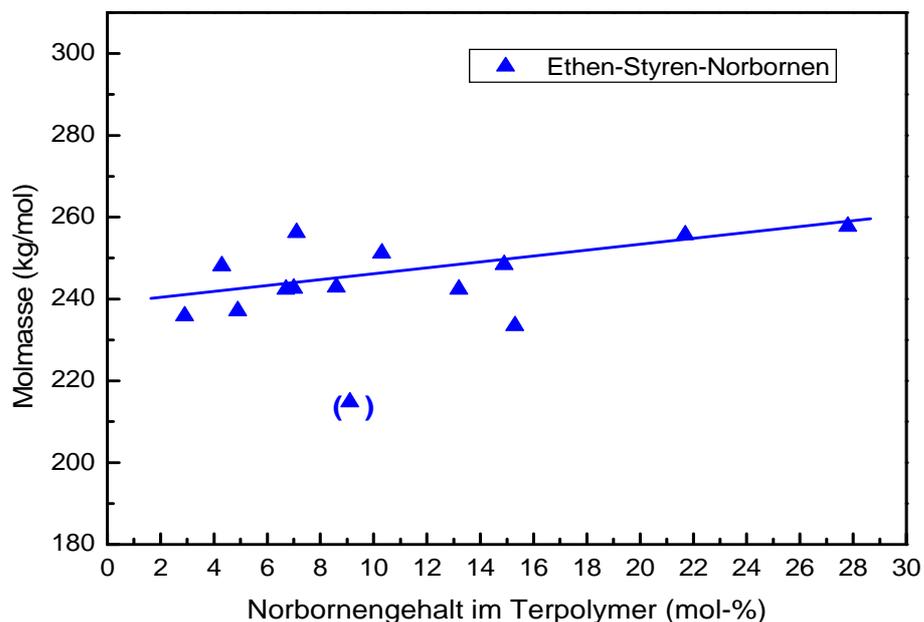


Abbildung 3.30: Abhängigkeit der Molmasse vom Norbornengehalt bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Bei den durchgeführten Messungen fällt auf, dass die Molmassenwerte für die Terpolymere ESN7, ESN33 und ESN34 nicht im Bereich von 230 kg/mol liegen, sondern deutlich geringere Werte aufweisen. So wurde beispielsweise für das Terpolymer ESN34 nur eine Molmasse von 103 kg/mol ge-

messen. Diese Abweichungen bei den GPC-Messungen kommen durch die unterschiedlichen Polymerisationszeiten der einzelnen Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere zustande (Tab. 3.15), da auch diese Polymerisationen nicht nach einer konstanten Reaktionszeit sondern nach einem konstanten Ethenverbrauch abgebrochen wurden, genau wie die Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymerisationen.

Aus den GPC-Messungen wurden nicht nur die Molmassen der jeweiligen Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere bestimmt, sondern auch die entsprechenden Molmassenverteilungen. Die Werte für diese Verteilungen sind ebenfalls in Tabelle 3.16 dargestellt. Die synthetisierten Terpolymere weisen mit einem Wert um 2,2 eine erwartete enge Molmassenverteilung bei der Verwendung eines CGC-Katalysators auf.

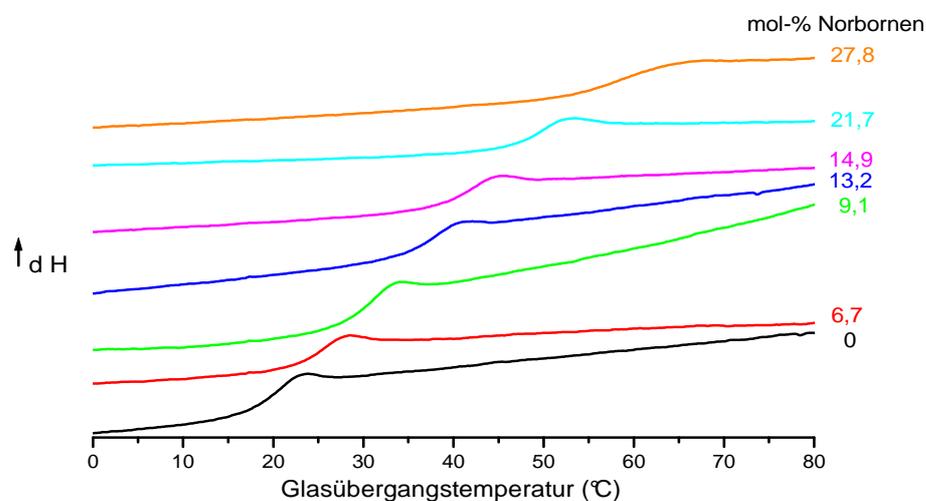


Abbildung 3.31: DSC-Kurven von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren mit steigendem Norbornengehalt

Bei den bisherigen DSC-Untersuchungen wurde für die Darstellung der Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von der Polymerzusammensetzung immer die direkte Auftragung der thermischen Eigenschaft gegen den Co- oder Termonomergehalt gewählt. An dieser Stelle soll die Änderung der Glasübergangstemperatur der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere zunächst durch die Darstellung einiger DSC-Kurven in Abbildung 3.31 erfolgen. Diese DSC-Kurven ergeben sich aus dem zweiten Heizlauf der durchgeführten Messungen und dienen als Grundlage für die bisherige Auswertung der thermischen Eigenschaften bei den untersuchten Co- und Terpolymeren.

Die Darstellung der DSC-Kurven in Abbildung 3.31 und die Auftragung der Glasübergangstemperatur gegen den Norbornengehalt in Abbildung 3.32 zeigen deutlich den erwarteten Anstieg bei den  $T_g$ -Werten mit steigendem Norbornengehalt. Durch den Zusatz von  $\sim 30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Terpolymer konnte die Glasübergangstemperatur von rund  $20^\circ\text{C}$  für das Ausgangscopolymer auf

über 60 °C erhöht werden.

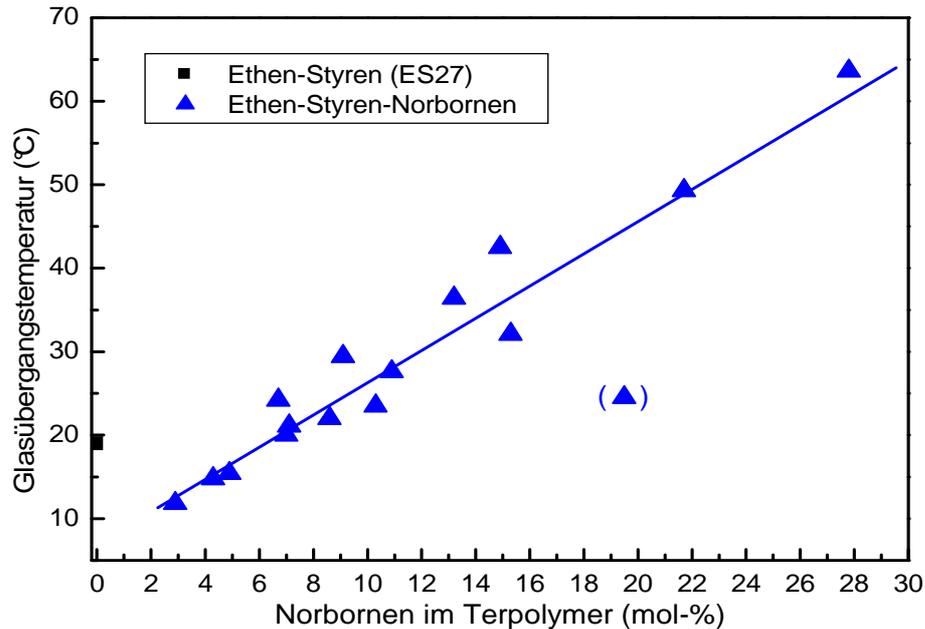


Abbildung 3.32: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Norbornengehalt bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Die Probenvorbereitungen und Messmethoden für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften durch Zugspannungs-Dehnungs-Messungen sind für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere analog den bisherigen Untersuchungen für die Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymere und die Ethen-Norbornen-Co- bzw. -Terpolymere und können in Kapitel 4.4 nachgeschlagen werden.

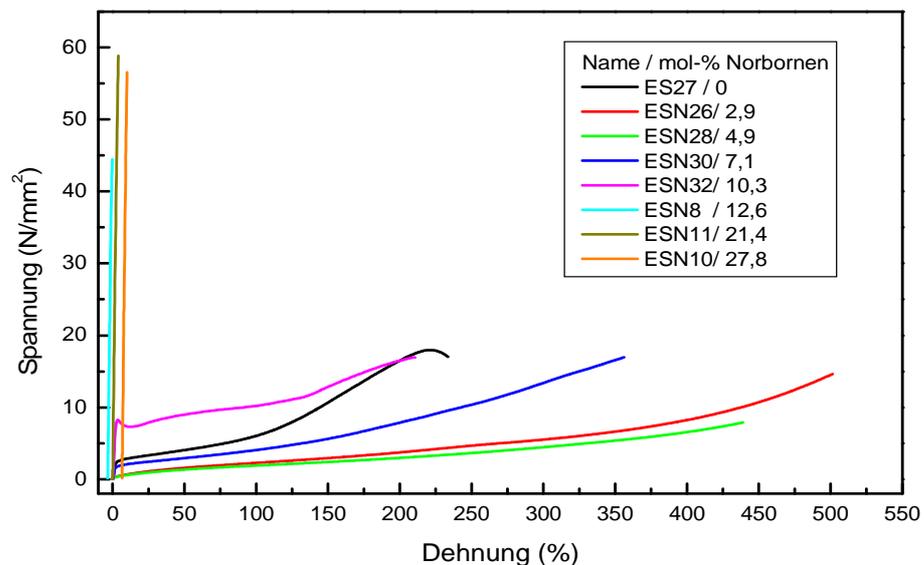


Abbildung 3.33: Ausgewählte Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

In Abbildung 3.33 sind einige der gemessenen Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurde auch bei diesen Terpolymeren das Ethen-Styren-Ausgangscopolymer mit in die Abbildung integriert und anhand der Kurvenverläufe wird deutlich, dass sich die mechanische Eigenschaften der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere mit steigendem Norbornengehalt ändern. Dabei zeigen die Terpolymere mit Norbornen ein anderes Verhalten als die Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Buten und 1-Hexen. Bei diesen Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymeren konnte eine Änderung der mechanischen Eigenschaften von thermoplastisch-elastisch hin zu weich-elastisch beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ändern sich die mechanische Eigenschaften bei den Ethen-Styren-Terpolymeren mit Norbornen mit steigendem Norbornengehalt von thermoplastisch-elastisch nach glasartig-hart.

Dieses Verhalten wird auch durch die Daten für den E-Modul und die maximale Zugfestigkeit in Tabelle 3.17 verständlich. Bei den Ethen-Styren-Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Hexen wurde

Tabelle 3.17: Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere

Name	N im Terpol. (mol.%)	E-Modul (N/mm <sup>2</sup> )	Reißdehnung $\epsilon_{max}$ (%)	max. Zugfestigkeit $\sigma_{max}$ (N/mm <sup>2</sup> )
<b>ES27</b>	-	<b>7,7</b>	<b>231</b>	<b>17,8</b>
ESN26	2,9	4	501	15,3
ESN27	4,3	4	443	17,3
ESN28	4,9	3	439	8,8
ESN30	7,1	7	356	17,6
ESN31	8,6	7	352	14,0
ESN32	10,3	70	219	17,0
ESN8	13,2	1463	6	44,3
ESN12	14,9	1482	4	54,4
ESN11	21,7	1560	5	51,6
ESN10	27,8	1680	3	56,5

ein Abfallen der maximalen Zugfestigkeit und des E-Moduls mit steigendem  $\alpha$ -Olefingehalt beobachtet, bei den Terpolymeren mit Norbornen wurden bis 5 mol.% Norbornen etwas kleinere Werte als bei dem Ausgangscopolymer sowohl für die maximale Zugfestigkeit als auch für den E-Modul gefunden. Dieser Unterschied bei kleinen Norbornengehalten ist auf den geringeren Styrengelhalt im Terpolymer zurückzuführen, im Ausgangscopolymer liegt der Styrengelhalt um bis zu 8 mol.%

höher als in den Terpolymeren und aufgrund der geringen Norbornengehalte kann der Einfluss von Norbornen auf die Terpolymereigenschaften noch nicht den gegenläufigen Trend des sinkenden Styrenghalts überlagern. Bei den Terpolymeren mit einem Norbornengehalt von mehr als 5 mol-% wird der Einfluss von Norbornen auf die Terpolymereigenschaften stärker und es kann ein Ansteigen des E-Moduls und der maximalen Zugfestigkeit beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten der mechanischen Eigenschaften konnte bereits bei den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren im vorhergehenden Abschnitt beobachtet werden, da bei den Terpolymeren mit einem geringen Norbornen- und Styrenghalt auch ein Abfallen der maximalen Zugfestigkeit und des E-Moduls gefunden wurde (Tab. 3.14). Im Gegensatz dazu zeigen die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit einem hohen Norbornengehalt und mit steigendem Styreineinbau ein analoges Verhalten wie die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere mit hohem Norborneneinbau.

Neben den Daten für den E-Modul und die maximale Zugfestigkeit wurden auch Werte für die Reißdehnung der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere aus den Zugspannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt. In Abbildung 3.34 ist die Änderung der Reißdehnung dargestellt, dabei wird deutlich, dass bedingt durch den geringeren Styrenghalt bei den Terpolymeren mit geringem Norbornengehalt die Reißdehnung im Vergleich zum Ausgangscopolymer höher ist. Das Maximum der Reißdehnung wurde bei dem Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymer mit 3 mol-% Norbornen gefunden, eine weitere Erhöhung des Norbornens führt zu der erwarteten Abnahme der Reißdehnung.

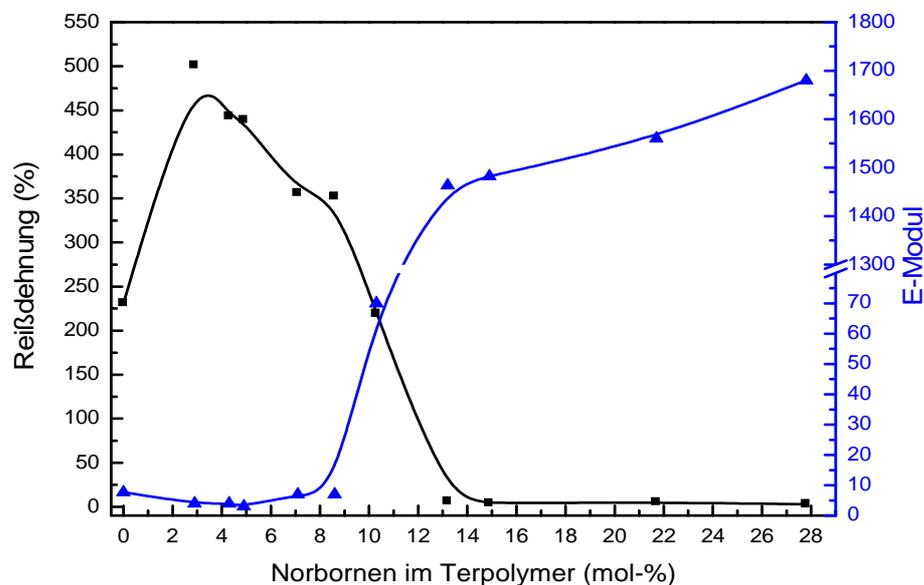


Abbildung 3.34: Änderung der Reißdehnung und des E-Moduls in Abhängigkeit des Norbornengehalts in den Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Ab 8 mol·% Norbornen wird ein deutlicher Abfall der Reißdehnung in Verbindung mit einem deutlichen Anstieg des E-Moduls (Abb. 3.34) und der maximalen Zugfestigkeit beobachtet. Dieses Verhalten weist auch einen Wechsel der Eigenschaften bei den Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren hin, d.h. in dem Bereich von 8 mol·% bis 13 mol·% Norbornen ändern sich die mechanischen Eigenschaften dieser Terpolymere wie bereits erwähnt von thermoplastisch-elastisch nach glasartig-hart, was wiederum dazu führt, dass die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere in einem breiten Bereich angewendet werden können.

Abschließend zur Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation soll im folgenden Abschnitt auf den Reaktionsverlauf bei drei unterschiedlichen Ethen-Styren-Norbornen-Zusammensetzungen eingegangen werden.

### **Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf von Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren**

Genau wie bei der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymerisation sollen auch für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation bei drei verschiedenen Terpolymerzusammensetzungen die Änderung der Polymerisationsaktivität, der Polymerausbeute, der Polymerzusammensetzungen, der Molmassen und der Glasübergangstemperatur während des Polymerisationsverlauf untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden bei 5 mol·%, 10 mol·% und 25 mol·% Norbornen im Monomergemisch durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisationen mit Probenentnahme sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Im Folgenden wird zunächst die Änderung der Polymerisationsaktivität und der Polymerausbeute in Abhängigkeit zur Polymerisationszeit betrachtet und danach soll sowohl auf die Änderung der Terpolymerzusammensetzung als auch auf die Änderung der molekularen und thermischen Eigenschaften eingegangen werden.

Abbildung 3.35 zeigt die Änderung der Polymerisationsaktivität für die drei untersuchten Termonomierzusammensetzungen mit 5 mol·%, 10 mol·% und 25 mol·% Norbornen, dabei wird deutlich, dass die Aktivität für die Termonomierzusammensetzungen mit 5 mol·% und 10 mol·% Norbornen innerhalb der ersten 15 Minuten einen maximal Wert in Abhängigkeit vom Norbornengehalt erreicht. Die höchste Anfangsaktivität und auch die höchste Gesamtaktivität wurde für die Terpolymerisation mit 5 mol·% Norbornen im Monomergemisch gefunden und allgemein wurde mit steigendem Norbornengehalt ein Abfallen der Polymerisationsaktivität beobachtet. Für die Terpolymerisation mit 25 mol·% Norbornen im Monomergemisch konnte in den ersten 10 Minuten ein Anstieg der

Tabelle 3.18: Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf bei der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation

Bedingung:  $[Ti] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al = 1:1,1:800$ ;  $[E] = 0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S] = 1,5 \text{ mol/L}$ ; $T_{Pol} = 75^\circ\text{C}$ 

Name	$t_{Pol}$ (min)	Ausbeute (g)	Aktivität $\frac{kg_{Pol}}{mol_{Ti}hc_{Mon}}$	E (mol·%)	S (mol·%)	N (mol·%)	$M_w$ (kg/mol)	$T_g$ (°C)	
KSN2	5	4,4	28.684	58,8	35,1	6,1	202,5	15,9	
	5 mol·%	10	10,1	33.427	59,7	34,2	6,1	213,9	15,5
		15	15,4	33.893	60,7	33,1	6,2	225,6	14,4
		20	19,6	32.305	63,2	32,8	4,0	238,5	13,9
		30	26,8	29.474	63,9	32,1	4,0	244,9	11,6
		40	35,4	29.178	64,5	31,5	4,0	249,4	9,9
KSN3	5	5,2	32.692	57,9	30,3	11,8	217,6	30,5	
	10 mol·%	10	10,5	32.800	58,6	29,9	11,5	177,4	28,2
		15	15,1	31.353	59,9	28,7	11,4	209,5	26,9
		20	19,2	29.916	62,7	26,8	10,5	233,0	25,5
		30	26,5	27.609	60,1	31,1	8,8	239,1	22,2
		40	34,3	26.761	64,9	25,5	9,6	248,8	20,6
KSN4	7	2,3	8.724	54,9	25,0	20,1	199,2	44,2	
	25 mol·%	10	3,7	9.569	56,5	22,2	21,3	211,0	44,0
		15	5,6	9.727	57,0	23,4	19,6	233,7	44,4
		30	11,2	9.670	59,1	20,4	20,5	245,8	42,6
		45	16,3	9.427	57,8	22,4	20,0	245,8	39,8
		60	21,4	9.277	58,8	21,6	19,6	261,6	37,8

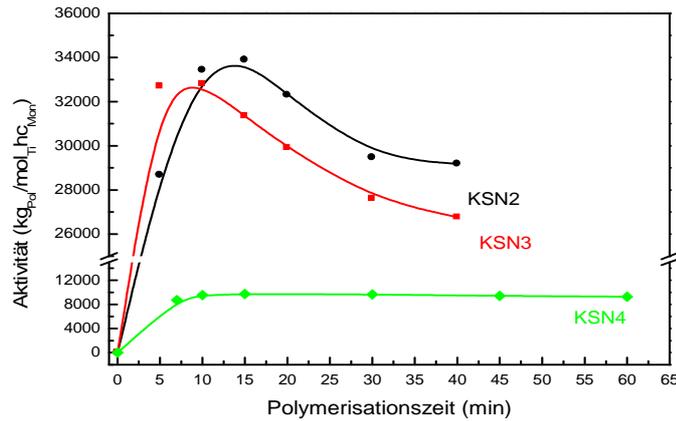


Abbildung 3.35: Änderung der Polymerisationsaktivität bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Aktivität auf maximal  $9600 \text{ kg}_{Pol}/(\text{mol}_{Ti}hc_{Mon})$  beobachtet werden. Im Gegensatz dazu beträgt die maximale Aktivität für die Terpolymerisation mit  $5 \text{ mol}\cdot\%$  bzw.  $10 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Monomergemisch  $34000 \text{ kg}_{Pol}/(\text{mol}_{Ti}hc_{Mon})$  bzw.  $33000 \text{ kg}_{Pol}/(\text{mol}_{Ti}hc_{Mon})$ . Weiterhin wurde für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation mit  $25 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Monomergemisch nach 10 Minuten eine konstante Aktivität für die restliche Reaktionszeit gefunden. Bei den beiden anderen durchgeführten Terpolymerisationen wurde nach der hohen Anfangsaktivität zunächst ein Rückgang der Aktivität bis etwa 30 Minuten beobachtet und für die weitere Reaktionszeit deutet sich ähnlich wie bei der Zusammensetzung mit  $25 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen eine Annäherung der Aktivität an einen Grenzwert an. Der Grenzwert konnte bei diesen beiden Versuchen mit  $5 \text{ mol}\cdot\%$  und  $10 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Monomergemisch nicht erreicht werden, da die Viskosität des Reaktionssystems zu sehr Anstieg und somit ein Weiterführen der Reaktion und eine erneute Probennahme nicht mehr möglich war.

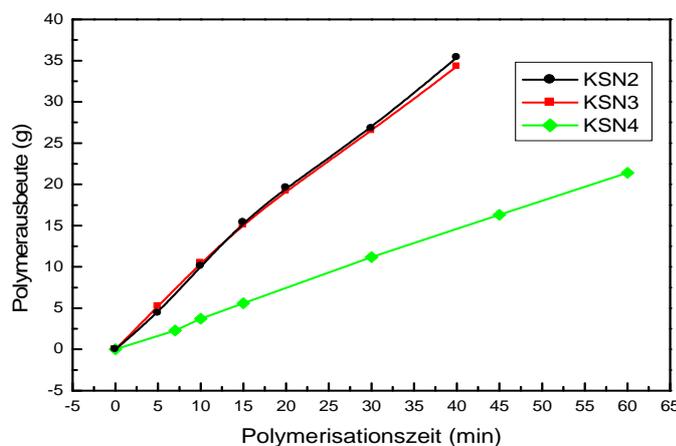


Abbildung 3.36: Änderung der Polymerausbeute bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

In Abbildung 3.36 wird die Änderung der Polymerausbeute mit der Reaktionszeit für die drei untersuchten Termonomerzusammensetzungen dargestellt. Bei der Betrachtung der einzelnen Polymerausbeuten wird deutlich, dass sich der Verlauf der Kurven für die Terpolymerisation mit 5 mol-% und 10 mol-% Norbornen im Monomergemisch nicht unterscheidet. Im Gegensatz dazu ist die Polymerausbeute für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation mit 25 mol-% Norbornen im Monomergemisch deutlich geringer als für die anderen beiden Terpolymerisationen, was mit der geringeren Polymerisationsaktivität für KSN4 zusammenhängt. Dennoch ist bei allen drei Terpolymerisationen die erwartete nahezu lineare Zunahme der Polymerausbeute mit fortschreitender Polymerisationszeit zu beobachten.

Entgegen den Untersuchungen zu den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren zeigen die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere keine ausgeprägte Abhängigkeit der Terpolymerzusammensetzung von der Polymerisationszeit. In Abbildung 3.37 sind die Änderungen der Terpolymerzusammensetzungen über die Polymerisationszeit für die beiden Systeme mit 5 mol-% und 25 mol-% Norbornen im Monomergemisch dargestellt.

Im Vorfeld konnte bereits gezeigt werden, dass die Terpolymerisation mit 5 mol-% Norbornen eine deutlich höhere Polymerisationsaktivität aufweist als die Terpolymerisation mit 25 mol-% Norbornen, was entsprechend den Untersuchungen zu den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren zu einer stärkeren Änderung der Terpolymerzusammensetzung bei dem Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymer mit 5 mol-% Norbornen im Monomergemisch führen sollte. Dennoch weisen beide Darstellungen der Zusammensetzungen eine geringe Änderung der Terpolymerzusammensetzung auf. Bei dem Versuch KSN4 (Abb. 3.37/li) ändert sich die Terpolymerzusammensetzung innerhalb der ersten 10 Minuten, indem eine geringe Zunahme an Norbornen und Ethen aber eine Abnahme bei Styren beobachtet wird. Ab einer Reaktionszeit von 15 Minuten bleibt jedoch die Terpolymerzusammensetzung nahezu konstant, was durchaus mit der geringeren Polymerisationsaktivität in Verbindung gebracht werden kann. Im Vergleich dazu ändert sich die Terpolymerzusammensetzung bei dem Versuch KSN2 (Abb. 3.37/re) erst wesentlich nach 15 Minuten Reaktionszeit zugunsten von Ethen. Für die Norbornen- und Styrengelalte kann ein Rückgang um  $\sim 3$  mol-% beobachtet werden.

Auf die Darstellung der Terpolymerzusammensetzung des Versuches KSN3 wird an dieser Stelle verzichtet, da die Änderung der Terpolymerzusammensetzung in etwa den gleichen Verlauf aufweist wie die Änderung bei dem Versuch KSN2.

Bisher wurde die Änderung der Aktivität, der Ausbeute und der Terpolymerzusammensetzung über die Polymerisationszeit betrachtet, nun soll die Änderung der molekularen und thermischen Eigen-

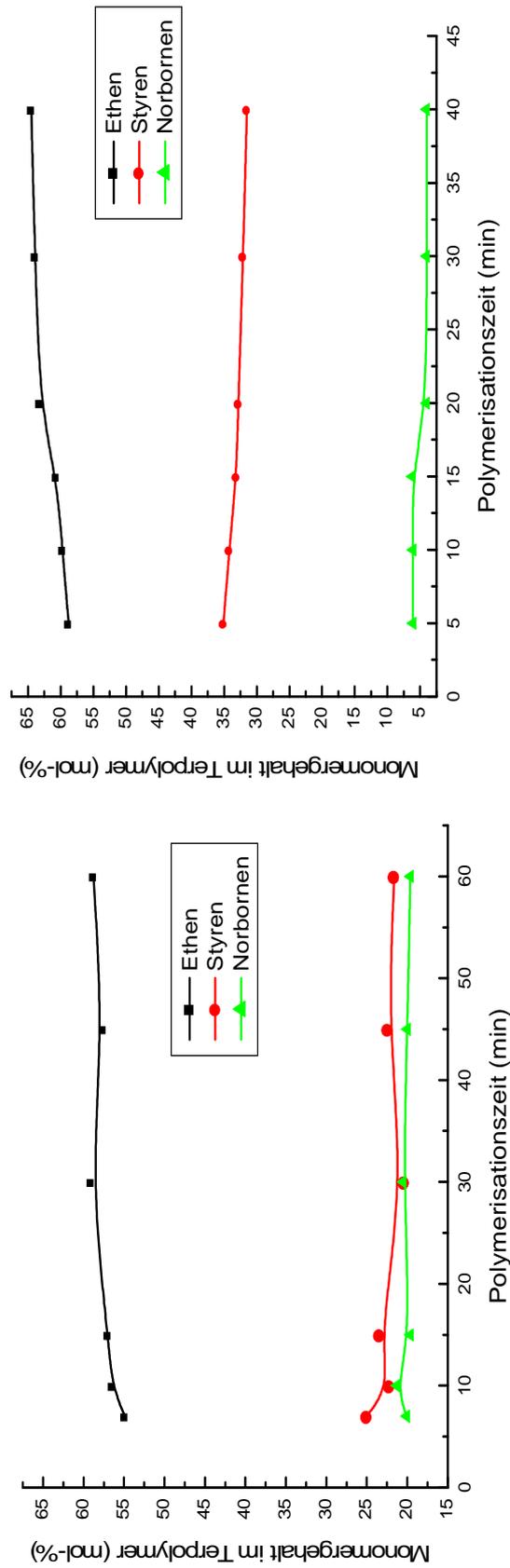


Abbildung 3.37: Änderung der Terpolymerzusammensetzung über die Zeit bei Ethen-Styren-Terpolymeren mit 25 mol-% (KSN4/li) und 5 mol-% (KSN2/re) Norbornen im Monomergemisch

schaften während der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 3.38 und 3.39 sowohl die Molmassen als auch die Glasübergangstemperatur der drei untersuchten Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymersysteme dargestellt.

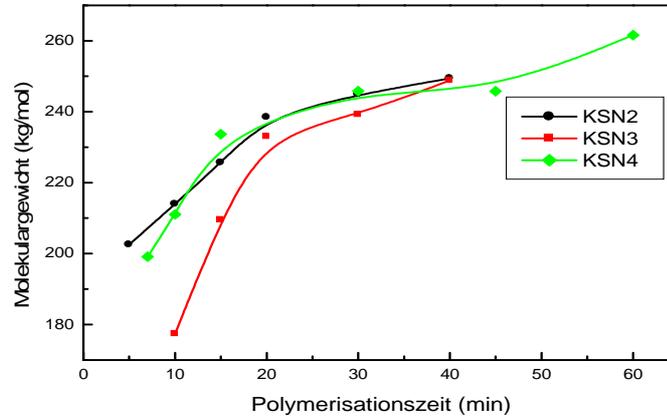


Abbildung 3.38: Änderung der Molmasse bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Anhand von Abbildung 3.38 wird deutlich, dass die Molmasse mit fortschreitender Polymerisationszeit wie erwartet ansteigt. Für die Terpolymerisationen mit 5 mol-% und 10 mol-% Norbornen im Monomergemisch zeigt der Verlauf der Molmassenzunahme zunächst Unterschiede, die aber mit zunehmender Reaktionszeit immer kleiner werden und nach 40 Minuten einen gleichen Wert von  $\sim 250 \text{ kg/mol}$  erreichen. Die Molmassenzunahme bei der Terpolymerisation mit 25 mol-% Norbornen im Monomergemisch entspricht in den ersten 40 Minuten der Reaktion dem Verlauf der Terpolymerisation mit 5 mol-% Norbornen im Monomergemisch. Die weitere Zunahme der Molmasse im Terpolymer mit 25 mol-% Norbornen im Monomer hängt mit der längeren Reaktionszeit des Versuches zusammen und entspricht den Erwartungen zur Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionszeit.

Dieser ähnliche Kurvenverlauf für die Molmassenzunahme lässt sich durch den unterschiedlichen Styrengehalt in den Terpolymeren erklären. Da bereits durch den geringeren Styrengehalt im Terpolymer mit 25 mol-% Norbornen eine höhere Molmasse erreicht wird als bei den Terpolymerisationen mit 5 mol-% und 10 mol-% Norbornen im Monomergemisch, führt der Norborneneinbau bei den Terpolymeren mit 25 mol-% Norbornen im Monomer zu einer ähnlich hohen Molmasse wie bei den Terpolymeren mit 5 mol-% Norbornen im Monomer. Der Einfluss von Styren auf die Molmasse der Ethen-Styren-Copolymere wurde für das eingesetzte Katalysatorsystem und unter den gleichen Bedingungen bereits in einer früheren Arbeit dargestellt [93]. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass mit steigendem Styrengehalt im Copolymer die Molmasse der Ethen-Styren-Copolymere linear abfällt [93].

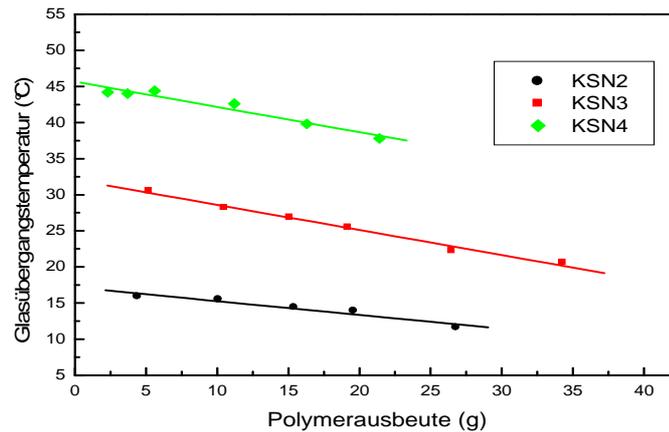


Abbildung 3.39: Änderung der Glasübergangstemperatur bei Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymeren

Die Darstellung der Glasübergangstemperatur in Abbildung 3.39 zeigt deutlich den Einfluss der Terpolymerzusammensetzung auf die thermischen Eigenschaften, da die  $T_g$ -Werte bei einer konstanten Terpolymerzusammensetzung während der gesamten Reaktion gleich bleiben sollten, wie für die Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymerisation mit 20 mol-% Hexen im Monomergemisch in Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde. Im Fall der Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation wurde für alle drei untersuchten Systeme eine geringe Änderung der Terpolymerzusammensetzung über die Reaktionszeit gefunden und somit auch eine Änderung der  $T_g$ -Werte. Mit fortlaufender Polymerisationszeit kann eine Abnahme der Glasübergangstemperatur für die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere mit 5 mol-%, 10 mol-% und 25 mol-% Norbornen im Monomergemisch gefunden werden, da für alle drei Terpolymerisationen sowohl der Styren- als auch der Norbornengehalt im Terpolymer fällt.

### 3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren

Im letzten Abschnitt des Kapitels 3.2 soll noch auf die Ethen-Styren-Terpolymerisation mit einem weiteren Cycloolefin eingegangen werden. Bei diesem Cycloolefin handelt es sich um Cyclopenten. Die Reaktionsbedingungen für diese Ethen-Styren-Terpolymerisationen sind analog zu den bisherigen Ethen-Styren-Terpolymerisationen mit den  $\alpha$ -Olefinen, 1-Buten und 1-Hexen und mit Norbornen. Die Änderungen der Monomerzusammensetzungen sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst und zeigen, dass der Cyclopentengehalt im Monomer erst ab 23 mol-% erhöht wurde.

Tabelle 3.19: Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit CyclopentenBedingungen:  $[Ti]=5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1]=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al=1:1,1:800$ ;  $[E]=0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S]=1,5 \text{ mol/L}$ ;

$$T_{Pol}=75^\circ C$$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	S (mol·%)	Cp (mol·%)	c <sub>mon</sub> (mol/L)	t <sub>Pol</sub> (min)	Ausbeute (g)	E (mol·%)	S (mol·%)	Cp (mol·%)
<b>ES27</b>	<b>87</b>	-	<b>1,73</b>	<b>8</b>	<b>16,1</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-
ESCp3	67	22,7	2,237	120	9,1	64,1	35,2	0,7
ESCp7	67	22,7	2,237	70	14,1	62,4	36,4	1,2
ESCp4	54,7	37	2,744	11	14,1	59,0	38,0	3,0
ESCp5	39,9	54	3,759	22	14,1	60,6	34,2	5,2
ESCp6	26	70	5,767	17	15,5	59,5	32,5	8,0

Dieser hohe Anfangsgehalt von Cyclopenten wurde aufgrund bisheriger Untersuchungen zur Copolymerisation von Propen mit Cyclopenten gewählt [107], da diese Untersuchungen zeigten, dass Cyclopenten ein sehr schlechtes Einbauverhalten hat. Bei der Vorlage von 50 mol·% Cyclopenten konnte bei diesen Untersuchungen zur Copolymerisation von Propen und Cyclopenten nur 1,2 mol·% Cyclopenten eingebaut werden [107]. Die NMR-Daten der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymerisation in Tabelle 3.19 zeigen, dass Cyclopenten in das Terpolymer besser eingebaut werden konnte als in die Propen-Copolymere aus den früheren Untersuchungen [107].

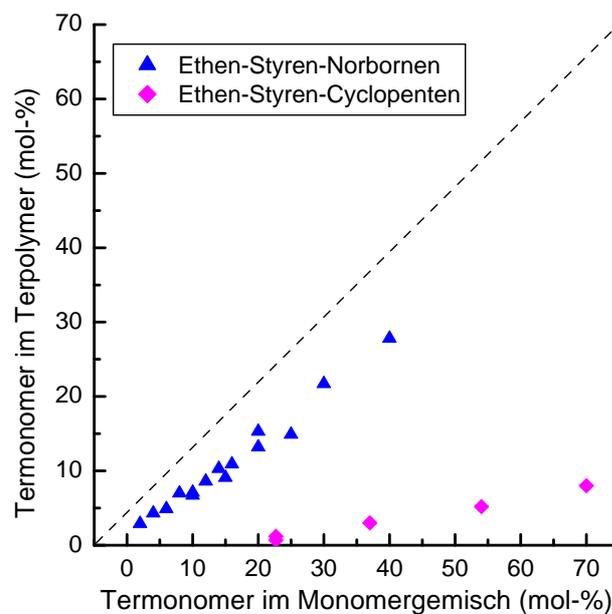


Abbildung 3.40: Einbauverhalten von Cyclopenten und Norbornen bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation

In Abbildung 3.40 sind die Terpolymerzusammensetzungen für die Ethen-Styren-Terpolymere mit Cyclopenten und Norbornen gegenübergestellt, dabei wird deutlich, dass Cyclopenten deutlich schlechter in die Polymerkette eingebaut wird als Norbornen. Bei 70 mol·% Cyclopenten im Monomergemisch werden nur 8 mol·% in das Ethen-Styren-Terpolymer eingebaut. Im Gegensatz dazu wird bei Norbornen für den Einbau von 8 mol·% Norbornen in das Ethen-Styren-Terpolymer nur 12 mol·% Norbornen vorgelegt.

Die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzungen erfolgte auch bei den Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, dabei wurde für Cyclopenten das  $\text{CH}_2$ -Signal bei 30,3 ppm als Grundlage für die Berechnung gewählt.

$$[\text{Styren}] = [45 - 46 \text{ ppm}]$$

$$[\text{Cyclopenten}] = \frac{[30,3 \text{ ppm}]}{2}$$

$$[\text{Ethen}] = \frac{([22 - 29 \text{ ppm}] + [33 - 37 \text{ ppm}]) - [\text{Styren}] - [\text{Cyclopenten}]}{2}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Styren}] = 100 \cdot \frac{[\text{Styren}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Cyclopenten}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Cyclopenten}] = 100 \cdot \frac{[\text{Cyclopenten}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Cyclopenten}]}$$

$$[\text{mol}\cdot\% \text{ Ethen}] = 100 \cdot \frac{[\text{Ethen}]}{[\text{Styren}] + [\text{Ethen}] + [\text{Cyclopenten}]}$$

Eine Auswertung mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren war bei Cyclopenten nicht möglich, da alle Cyclopenten-Signale durch die Ethen- und Styren-Signale überlagert wurden.

Neben den Terpolymerzusammensetzungen wurden für die Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere auch die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt. Eine Gegenüberstellung der Terpolymerzusammensetzungen und der Ergebnisse der GPC- und DSC-Messungen ist in Tabelle 3.20 zu sehen.

Bei der Betrachtung der GPC-Daten wird deutlich, dass die Werte zu stark schwanken um eine allgemeine Aussage zum Einfluss von Cyclopenten auf die Molmasse der Ethen-Styren-Terpolymere treffen zu können. Die unterschiedlichen Molmassen der Terpolymere kommen durch die unterschiedlichen Polymerisationszeiten zustande. So wurde für den Versuch ESCp3 eine Molmasse

Tabelle 3.20: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	S	Cp	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$
	(mol-%)	(mol-%)	(mol-%)	(kg/mol)		(°C)
<b>ES27</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-	<b>153,2</b>	<b>2,11</b>	<b>18,9</b>
ESCP3	64,1	35,2	0,7	216,0	2,45	4,3
ESCP7	62,4	36,4	1,2	203,4	2,12	11,9
ESCP4	59,0	38,0	3,0	165,1	2,23	12,7
ESCP5	60,6	34,2	5,2	161,6	1,97	12,1
ESCP6	59,5	32,5	8,0	236,5	1,94	12,5

von 216 kg/mol bei einer Polymerisationszeit von 120 Minuten gefunden und für den Versuch ESCP4 nur eine Molmasse von 165 kg/mol bei 11 Minuten Reaktionszeit. Die unterschiedlichen Reaktionszeiten sind auch bei den Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren auf die gewählte Abbruchbedingung von einem Ethenverbrauch von  $\sim 3 L$  zurückzuführen.

Aber nicht nur bei den Molmassen sondern auch bei der Glasübergangstemperatur konnte kein allgemeiner Trend innerhalb der Terpolymerisationsreihe mit Cyclopenten gefunden werden, was in Abbildung 3.41 zu sehen ist.

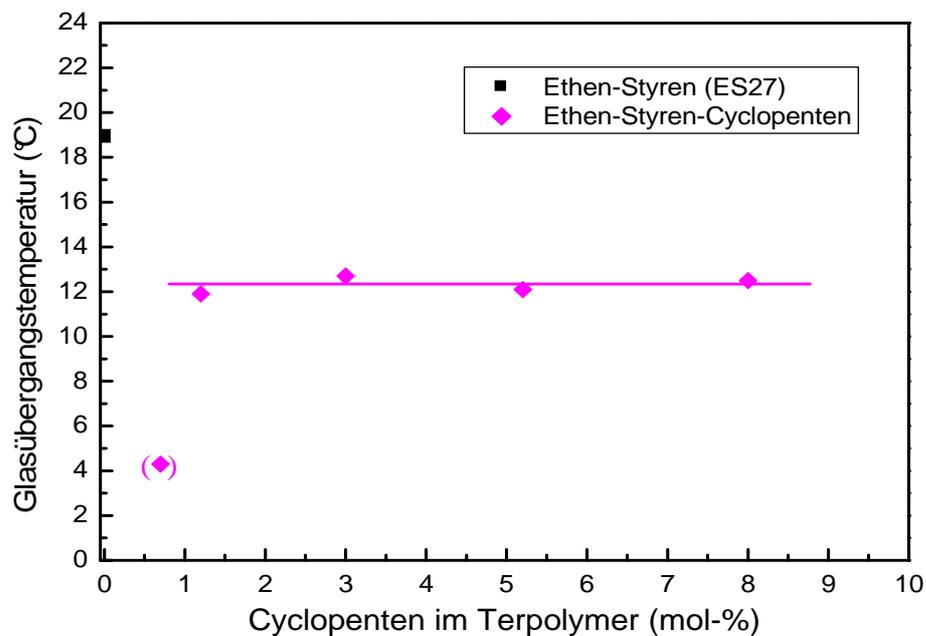


Abbildung 3.41: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Cyclopentengehalt bei Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren

Bei den Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymeren scheint kein Einfluss auf die Glasübergangstemperatur durch den Einbau von Cyclopenten zu bestehen, obwohl Reaktionen zur Copolymerisation von Cyclopenten mit Ethen oder Propen ein Ansteigen der Glasübergangstemperatur mit steigendem Cyclopentengehalt aufweisen [107, 108]. Daher ist anzunehmen, dass sich der Einfluss auf die  $T_g$ -Werte durch einen Anstieg des Cyclopentengehalts und durch den Abfall des Styrengehalts bedingt durch den Cyclopenteneinbau ausgleichen, da das Absenken des Styrengehalts zu einer Verminderung der Glasübergangstemperatur führen sollte [93].

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte für die Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere analog zu den Terpolymerisationen mit 1-Buten, 1-Hexen und Norbornen mit Hilfe von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven.

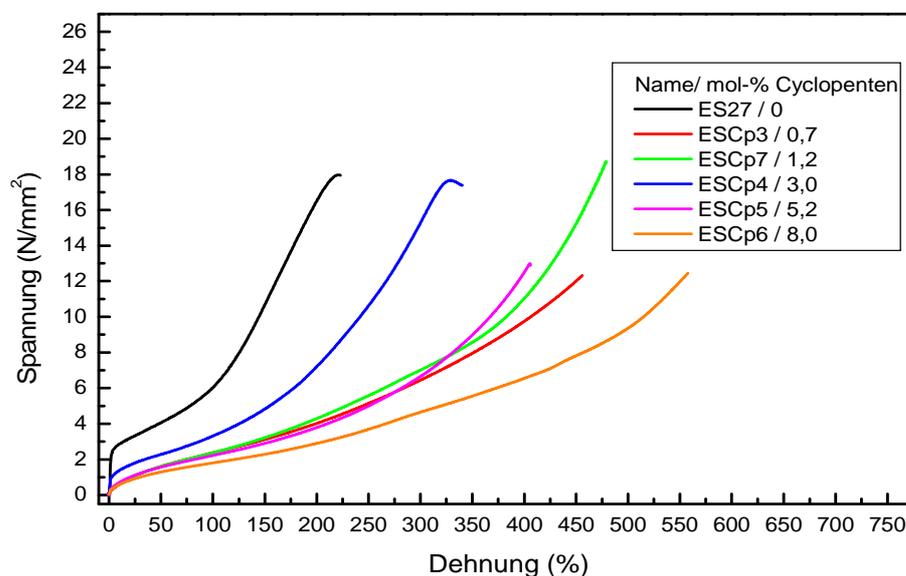


Abbildung 3.42: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere

Abbildung 3.42 zeigt, dass sich die Ethen-Styren-Terpolymere mit Cyclopenten in ihren mechanischen Eigenschaften eher den Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymeren ähneln als den Terpolymeren mit Norbornen, wobei zu bedenken ist, dass die Terpolymere bis 10  $\text{mol}\cdot\%$  Norbornen auch noch thermoplastisch-elastische Eigenschaften hatten und erst oberhalb 10  $\text{mol}\cdot\%$  Norbornen glassartig-harte Eigenschaften aufwiesen. Da aber bei der Terpolymerisation mit Cyclopenten keine Terpolymere mit mehr als 8  $\text{mol}\cdot\%$  Cyclopenten im Terpolymer hergestellt wurden, kann es durchaus sein, dass sich das Eigenschaftsbild der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere noch ändern würde. Ein Beweis über eine mögliche Änderung der mechanischen Eigenschaften wird in dieser Arbeit nicht erbracht, da sich der Einbau von Cyclopenten als nicht wirtschaftlich erwies und anzunehmen ist,

dass selbst die Vorlage von mehr als 70 mol-% Cyclopenten im Monomergemisch nicht zu einem deutlich höheren Einbau von Cyclopenten führen wird.

Tabelle 3.21: Mechanische Eigenschaften einiger Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymere

Name	Cp im Terpol. (mol-%)	E-Modul (N/mm <sup>2</sup> )	Reißdehnung $\epsilon_{max}$ (%)	max. Zugfestigkeit $\sigma_{max}$ (N/mm <sup>2</sup> )
<b>ES27</b>	-	<b>7,7</b>	<b>231</b>	<b>17,8</b>
ESCp3	0,7	5	455	15,0
ESCp7	1,2	4	477	18,6
EScp4	3,0	4	354	16,5
ESCp5	5,2	6	400	13,5
ESCp6	8,0	3	557	13,3

Weiterhin wird bei der Betrachtung der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven und der Daten in Tabelle 3.21 deutlich, dass auch für die mechanischen Eigenschaften wie der E-Modul, die maximale Zugfestigkeit und die Reißdehnung keine einheitlichen oder allgemeine Aussagen getroffen werden können, da die erhaltenen Messwerte zu starken Schwankungen unterliegen. Dies kann wiederum mit den unterschiedlichen Molmassen und somit mit den verschiedenen Polymerisationszeiten zusammenhängen, weil die mechanischen Eigenschaften molmassenabhängig sind.

Am Ende dieses Kapitels 3.2 lässt sich zusammenfassend sagen, dass sowohl die Ethen-Norbornen-Styren- als auch die Ethen-Styren-Norbornen-Terpolymerisation dazu benutzt werden können, die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften bereits existierender Copolymere zu beeinflussen. Neben der Nutzung von Styren bzw. Norbornen lässt sich auch Cyclopenten als Termonomer einsetzen, doch ist dieser Einsatz nicht sonderlich empfehlenswert, da sehr viel Cyclopenten benötigt wird um minimale Auswirkungen bei den Eigenschaften der Ethen-Styren-Terpolymeren zu finden.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung von Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymeren

Die bisherigen Untersuchungen befassten sich mit dem Einbau der  $\alpha$ -Olefine 1-Buten und 1-Hexen sowie mit dem Einbau der Cycloolefine Norbornen und Cyclopenten in ein Ethen-Styren-Ausgangscopolymer. In diesem Kapitel soll der Einbau von  $\alpha, \omega$ -Dienen in das Ethen-Styren-

Ausgangscopolymer und die daraus resultierenden Eigenschaftsänderungen näher betrachtet werden. Die durchgeführten Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymerisationen wurden alle bei 75 °C und unter Verwendung des CGC-Katalysators K2 und B1 als Cokatalysator durchgeführt.

Sowohl die Reaktionsbedingungen als auch die Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration sind analog zu den Ethen-Styren-Terpolymerisationen mit den  $\alpha$ -Olefinen und den Cycloolefinen. Das heißt, dass die Konzentration des Titanocens  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  betrug und der Cokatalysator B1 und der Scavenger TIBA im Verhältnis  $Ti : B1 : Al = 1 : 1,1 : 800$  eingesetzt wurden. Weiterhin betrug das Reaktionsvolumen bei 25 °C ebenfalls 200 mL und ergab sich aus der Summe der eingesetzten Volumina von Styren, dem entsprechenden Termonomer und Toluol. Ethen wurde als gasförmige Komponente mit einem Druck von 2,4 bar eingesetzt, was einer Ethenkonzentration von 0,23 mol/L bei der Reaktionstemperatur von 75 °C entspricht.

Als Termonomere wurden die  $\alpha, \omega$ -Diene 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien und 7-Methyl-1,6-Octadien eingesetzt. Die Termonomergehalte in den Monomermischungen wurde von 1 mol.% bis 2 mol.% bzw. 10 mol.% für die Terpolymerisation mit 1,9-Decadien variiert. Diese Ergebnisse der Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymerisationen sind in Tabelle 3.22 dargestellt.

Tabelle 3.22: Zusammensetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien und 7-Methyl-1,6-Octadien

Bedingungen:  $[Ti]=5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $[B1]=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $Ti:B1:Al=1:1,1:800$ ;  $[E]=0,23 \text{ mol/L}$ ;  $[S]=1,5 \text{ mol/L}$ ;  
 $T_p=75 \text{ }^\circ\text{C}$

Name	Ausgangsbedingungen				Terpolymerzusammensetzung			
	S (mol.%)	Dien (mol.%)	$c_{\text{mon}}$ (mol/L)	$t_{\text{pol}}$ (min)	Ausbeute (g)	E (mol.%)	S (mol.%)	Dien (mol.%)
<b>ES27</b>	<b>87</b>	-	<b>1,73</b>	<b>8</b>	<b>16,1</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-
		1,5-Hexadien						
ESHD3	85,8	1	1,748	6	15,4	61	38	1
ESHD4	85	2	1,765	10	12,9	63,6	35,1	1,3
		1,9-Decadien						
ESDD3	85,8	1	1,748	3	13,3	56,2	43,0	0,8
ESDD4	85	2	1,765	10	5,6	64,1	34,7	1,2
ESDD5	75,7	10	1,508	10	6,7	79,8	17,6	2,6
		7-Methyl-1,6-Octadien						
ESMOD3	85,8	1	1,748	50	12,6	65,8	33,8	0,4
ESMOD4	85	2	1,765	70	12	67,2	32,2	0,6

Die eingesetzten Diene zeigen bei der Terpolymerisation mit Ethen und Styren sehr unterschiedliche Einbauverhalten, was durch eine nähere Betrachtung der NMR-Spektren deutlich wird. So bevorzugt beispielsweise 1,5-Hexadien die Cyclisierung der Monomereinheiten, was durch das Fehlen von Signalen für die Doppelbindung im NMR-Spektrum ersichtlich wird. Im Gegensatz dazu konnte für 7-Methyl-1,6-Octadien die Doppelbindung mit der Methyl-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, d.h. 7-Methyl-1,6-Octadien hat ein  $\alpha$ -olefinanalogenes Einbauverhalten.

Bei den Terpolymeren mit 1,9-Decadien konnten aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren keine eindeutigen Aussagen gewonnen werden, daher wurde für die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung auf die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zurückgegriffen. Doch auch bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten keine Signale für eine nicht eingebaute Doppelbindung gefunden werden, was auf einen Einbau der zweiten Doppelbindung des 1,9-Decadiens hindeutet. Dieser Einbau der Doppelbindung kann sowohl über eine Ringbildung im Polymer als auch durch eine Verzweigung oder Vernetzung des Polymers erfolgen. Im vorliegenden Fall ist anzunehmen, dass eine teilweise bis vollständige Vernetzung des Ethen-Styren-1,9-Decadien-Terpolymers vorliegt, da die Reaktionsmischung bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit nicht mehr gerührt werden konnte und das entstandene Produkt nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte.

Aufgrund der schnellen Vernetzung der Ethen-Styren-Decadien-Terpolymere wurde bei dem Versuch ESD5 von einer geringeren Monomerkonzentration ausgegangen, aber auch bei diesem Versuch trat nach wenigen Minuten der Vernetzungsbeginn ein. Dies deutet darauf hin, dass die Polymerisationstemperatur von  $75^\circ\text{C}$  der eigentlich Grund für die Vernetzung der Ethen-Styren-Terpolymere mit 1,9-Decadien ist, was durch Literaturangaben zur Copolymerisation von Propen bzw. Ethen mit 1,9-Decadien belegt wird [109, 110], da 1,9-Decadien bei hohen Reaktionstemperaturen die Vernetzung bevorzugt.

Neben den Terpolymerzusammensetzungen wurden für die Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymere auch die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse der GPC- und DSC-Messungen sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst.

Tabelle 3.23: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymere

Polymerzusammensetzung						
Name	E	S	Dien	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$
	(mol-%)	(mol-%)	(mol-%)	(kg/mol)		(°C)
<b>ES27</b>	<b>58,7</b>	<b>41,3</b>	-	<b>153,2</b>	<b>2,11</b>	<b>18,9</b>
	1,5-Hexadien					
ESHD3	61	38	1	145,9	2,61	12,4
ESHD4	63,6	35,1	1,3	257,7	3,44	9,9
	1,9-Decadien					
ESDD3	56,2	43,0	0,8	n. best.		17,1
ESDD4	64,1	34,7	1,2	n. best.		5,8
ESDD5	79,8	17,6	2,6	n. best.		2,4
	7-Methyl-1,6-Octadien					
ESMOD3	65,8	33,8	0,4	147,4	2,42	9,9
ESMOD4	67,2	32,2	0,6	141,0	2,32	5,2

Bei der Betrachtung der Molmassen der einzelnen Ethen-Styren-Dien-Terpolymere wird deutlich, dass für die Terpolymere mit 1,9-Decadien keine GPC-Messungen durchgeführt werden konnten, da diese Polymere auf Grund der bereits erwähnten Vernetzung nicht mehr löslich waren und somit nicht mehr vermessen werden konnten. Dagegen weisen die GPC-Daten der Terpolymere mit 1,5-Hexadien und 7-Methyl-1,6-Octadien sehr unterschiedliche Verläufe auf. Bei den 1,5-Hexadien-Terpolymeren ist eine Zunahme der Molmasse und der Molmassenverteilung mit steigendem Hexadiengehalt zu beobachten und im Gegensatz dazu bleibt die Molmasse der Ethen-Styren-Terpolymere mit 7-Methyl-1,6-Octadien mit steigendem Octadiengehalt nahezu konstant. Auch bleiben die gemessenen Molmassenverteilung entsprechend eng, wie bei den Untersuchungen zu den Ethen-Styren-Terpolymeren mit den  $\alpha$ -Olefinen und den Cycloolefinen.

Die Glasübergangstemperaturen der Ethen-Styren- $\alpha, \omega$ -Dien-Terpolymere wurden mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmt. In Abbildung 3.43 ist der Einfluss der eingesetzten Diene auf die  $T_g$ -Werte dargestellt. Bei allen drei Dienen wird deutlich, dass die Glasübergangstemperatur mit steigendem Diengehalt sinkt, was dem Verhalten der  $\alpha$ -Olefine auf die  $T_g$ -Werte entspricht und nicht unbedingt für die Diene erwartet wurde. Der stärkste Einfluss auf die Glasübergangstemperatur konnte für die Ethen-Styren-Terpolymere mit 7-Methyl-1,6-Octadien gefunden werden, da der Einbau von nur 1 mol-% 7-Methyl-1,6-Octadien die  $T_g$  von 19 °C für das Ausgangscopolymer auf 5 °C

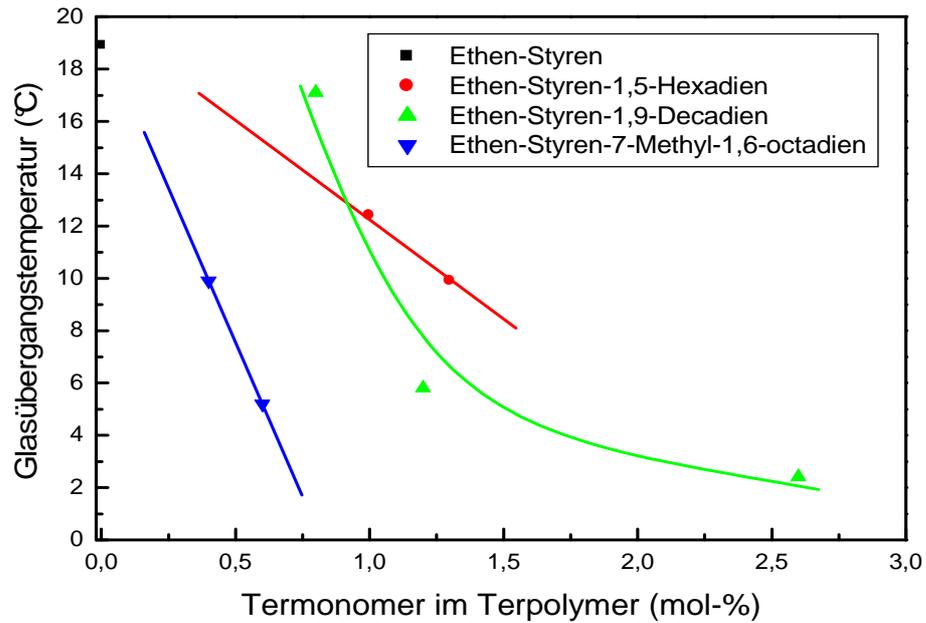


Abbildung 3.43: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Diengehalt und der Art des Diens bei Ethen-Styren-Dien-Terpolymeren

absenkt. Im Gegensatz dazu können die sinkenden  $T_g$ -Werte der Ethen-Styren-Terpolymeren mit Hexadien und Decadien auf die sinkenden Styrengelalte bei diesen Terpolymeren zurück geführt werden.

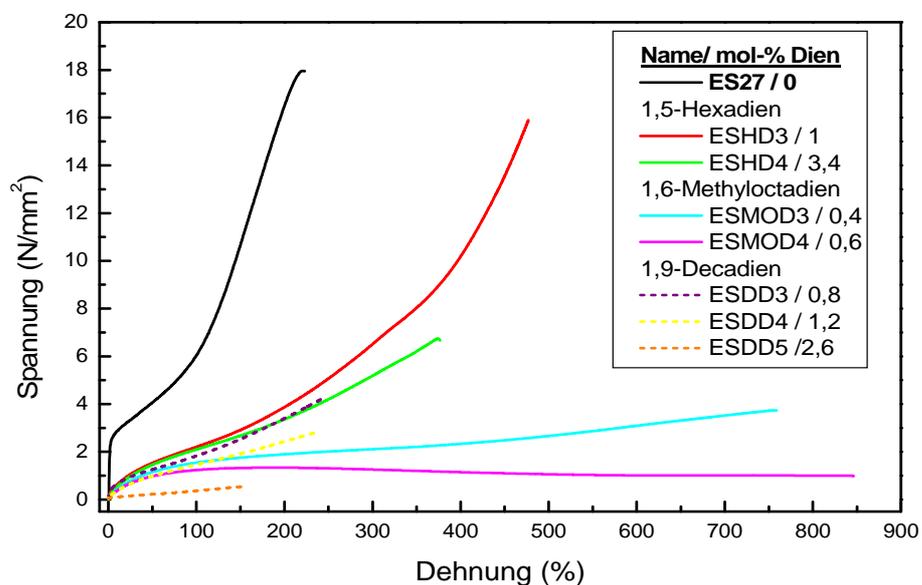


Abbildung 3.44: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von den Ethen-Styren-Dien-Terpolymeren

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolge wie bei den bisherigen Untersuchungen durch die Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven (Abb. 3.44) nach der *ISO – Norm 527*. Wie in Abbildung 3.44 zu sehen ist, wurden für die Ethen-Styren-1,5-Hexadien-Terpolymeren eine

gute Reißdehnungen mit  $\sim 400\%$  und recht gute Zugfestigkeits-Werte mit 6 und 15  $N/mm^2$  gefunden. Dagegen wurden bei den Methyloctadien-Terpolymeren Werte für die Reißdehnung gefunden, die sonst nur mit Ethen-Styren- $\alpha$ -Olefin-Terpolymeren mit hohen  $\alpha$ -Olefingehalten erreicht wurden und das bei einem deutlich geringeren Einbau von 7-Methyl-1,6-Octadien. Im Gegensatz dazu wird bei einem Vergleich der 1,9-Decadien-Terpolymeren zum Ethen-Styren-Ausgangscopolymer deutlich, dass sowohl die Dehnung als auch die Zugfestigkeit mit steigendem Decadiengehalt abnehmen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass von den eingesetzten  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dienen nur 7-Methyl-1,6-Octadien für den Einsatz als Termonomer bei der Ethen-Styren-Terpolymerisation von Bedeutung ist, da 1,5-Hexadien durch die Cyclisierung zu inhomogenen Produkten führt und 1,9-Decadien durch die sehr schnelle Vernetzung des Polymers eine Weiterverarbeitung und Aufarbeitung des Terpolymers verhindert. Mit 7-Methyl-1,6-Octadien können Polymere mit sehr niedrigen Glasübergangstemperaturen unter Verwendung von ebenfalls sehr geringen Mengen an eingesetztem Termonomer hergestellt werden.

### **3.4 Vergleich der Ethen-Styren-Terpolymerisation mit $\alpha$ -Olefinen und Cycloolefinen**

Im letzten Kapitel zur Darstellung der erhaltenen Ergebnisse sollen sowohl die Ergebnisse des Termonomereinbaus als auch die Änderung der molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften für die eingesetzten  $\alpha$ -Olefine den eingesetzten Cycloolefinen gegenübergestellt werden. Diese Gegenüberstellung der einzelnen Termonomere soll verdeutlichen, in welche Richtung und in welchem Ausmaß die Eigenschaften des Ethen-Styren-Ausgangscopolymeren beeinflusst werden können. Neben den hier eingesetzten Termonomeren 1-Buten, 1-Hexen, Norbornen und Cyclopenten werden auch die Ergebnisse der früheren Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymerisation [93] mit in den Vergleich eingebunden.

#### **Einbauverhalten der $\alpha$ -Olefine und Cycloolefine in Ethen-Styren-Terpolymeren**

Die durchgeführten Ethen-Styren-Terpolymerisationen wurden alle bei einer Reaktionstemperatur von  $75^\circ C$  und unter Verwendung eines homogenen Titan-CGC-Katalysators und Bor-Cokatalysators hergestellt. Weiterhin wurden für diese Terpolymerisationen ein Ethendruck von 2,4 bar und eine

Styrenkonzentration von 1,5 mol/L vorgelegt, die Termonomergehalte wurden in einem Bereich von 0 mol-% bis 20 mol-% für die  $\alpha$ -Olefine, bzw. bis 40 mol-% oder 70 mol-% für die Cycloolefine variiert.

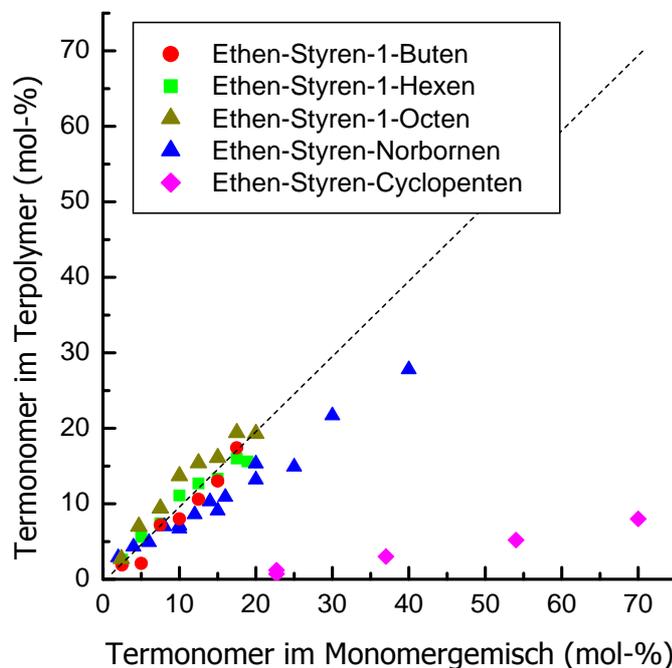


Abbildung 3.45: Einbauverhalten der Ethen-Styren-Terpolymere mit den  $\alpha$ -Olefinen und den Cycloolefinen

Eine graphische Gegenüberstellung des Einbauverhaltens der eingesetzten  $\alpha$ -Olefine 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen sowie der Cycloolefine Norbornen und Cyclopenten in die Ethen-Styren-Terpolymere ist in Abbildung 3.45 zu sehen. Anhand dieser Gegenüberstellung wird deutlich, dass alle drei  $\alpha$ -Olefine einen nahezu idealen Einbau in die Terpolymere aufweisen und dies unabhängig vom eingesetzten Olefin ist. Im Gegensatz dazu wird bei den beiden Cycloolefinen Norbornen und Cyclopenten ein deutlicher Unterschied bei dem Einbau in die Ethen-Styren-Terpolymere gefunden. Bei Cyclopenten werden nur rund 10 % des vorgelegtem Cyclopentens und bei Norbornen werden etwa drei viertel des vorgelegtem Norbornens eingebaut.

Neben dem unterschiedlichen Einbauverhalten der  $\alpha$ -Olefine und der Cycloolefine konnte bei den untersuchten Ethen-Styren-Terpolymeren mit 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen und Cyclopenten ein unterschiedlicher Einfluss der Termonomere auf den Einbau von Ethen und Styren in das Terpolymer beobachtet werden. So konnte bei den  $\alpha$ -Olefinen beobachtet werden, dass der Einbau von 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen zu Lasten von Ethen geht, d.h. das mit steigendem Olefingehalt der Ethengehalt im Terpolymer abnimmt und der Styrengleich nur geringfügig verringert wird.

Für 1-Hexen konnte weiterhin beobachtet werden, dass der Einbau von Styren in die Terpolymere deutlich schlechter ist als bei den Ethen-Styren-Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Octen. Der Styrengehalt bei den 1-Hexen-Terpolymeren liegt bei rund 32 mol-% Styren und bei den Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Octen bei etwa 40 mol-% bis 35 mol-% Styren.

Der Einfluss von Norbornen als Termonomer auf das Einbauverhalten von Ethen und Styren wird durch einen deutlichen Rückgang des Styrengehalts und einem nahezu konstantem Ethengehalt im Terpolymer mit steigendem Norbornengehalt erkennbar (Tab. 3.15). Bei dem Einsatz von Cyclopenten als Termonomer konnte kein einheitlicher Einfluss sowohl auf den Etheneinbau als auch auf den Styreneinbau beobachtet werden.

### Molekulare Eigenschaften

Nicht nur bei den Einbauverhalten weisen die eingesetzten Monomere 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen und Cyclopenten Unterschiede auf, sondern auch bei den erhaltenen Molmassen werden die unterschiedlichen Einflüsse der Monomere deutlich. In Abbildung 3.46 sind die gemessenen GPC-Daten für die  $\alpha$ -Olefine und Norbornen dargestellt.

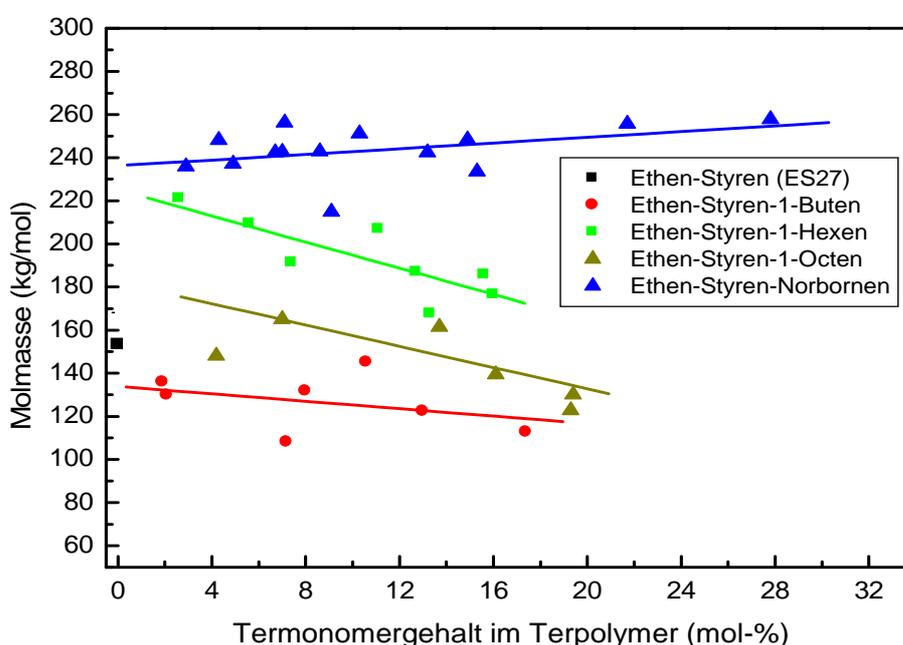


Abbildung 3.46: Abhängigkeit der Molmassen vom Termonomergehalt bei den Ethen-Styren-Terpolymeren

Auf die graphische Darstellung der Molmassen der Ethen-Styren-Cyclopenten-Terpolymere wurde aus den in Kapitel 3.2.4 dargestellten Gründen verzichtet. Die GPC-Daten der anderen vier

eingesetzten Termonomere sind in Abbildung 3.46 graphisch dargestellt.

Anhand der Kurvenverläufe der einzelnen Terpolymerreihen wird deutlich, dass die  $\alpha$ -Olefine 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen zu einer Verringerung der Molmasse mit zunehmendem Termonomergehalt führen. Der Einbau von 19 mol·% 1-Octen senkt die Molmasse der Ethen-Styren-1-Octen-Terpolymere von 150 kg/mol auf 122 kg/mol. Für die Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Buten konnte ein stärkeres Absenken der Molmassen bei einem geringeren 1-Butengehalt im Terpolymer gefunden werden, so senkt der Einbau von 17 mol·% 1-Buten die Molmasse von 135 kg/mol auf 113 kg/mol. Bei den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren konnte ebenfalls ein Sinken der Molmassen beobachtet werden, jedoch liegen die GPC-Daten dieser Terpolymerisationsreihe über den Werten für die Terpolymerisationen mit 1-Buten und 1-Octen, was an der deutlich längeren Polymerisationszeit der Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren liegt. Die Molmassen dieser Terpolymere wird durch den Einbau von 16 mol·% 1-Hexen von 221 kg/mol auf 186 kg/mol abgesenkt.

Im Gegensatz dazu führt der Einbau von Norbornen zu steigenden Molmassen mit zunehmendem Norbornengehalt in den Ethen-Styren-Terpolymeren. Der Einbau von nur 3,4 mol·% Norbornen lässt die Molmasse von 153 kg/mol für das Ausgangscopolymer auf 235 kg/mol ansteigen. Mit fortschreitendem Norborneneinbau in die Ethen-Styren-Terpolymere ist der Anstieg der Molmasse nicht mehr so ausgeprägt, da sich die Werte für die Molmassen nur langsam ändern. Der Einbau von 28 mol·% Norbornen lässt die Molmasse auf 258 kg/mol ansteigen, was einem Anstieg von 23 K gegenüber dem Terpolymer mit 3,5 mol·% Norbornen entspricht.

#### **Thermische Eigenschaften**

Die Ermittlung der thermischen Eigenschaften der untersuchten Ethen-Styren-Terpolymere erfolgte anhand von DSC-Messungen. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen für die Terpolymere mit 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen und Cyclopenten sind in Abbildung 3.47 dargestellt und zeigen, dass auch bei der Glasübergangstemperatur Unterschiede zwischen den eingesetzten Termonomeren existieren.

So führt der Einbau von Norbornen als Termonomer in die Ethen-Styren-Terpolymere zu einer linearen Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 19 °C für das Ausgangscopolymer ES27 auf 64 °C für das Terpolymer mit dem höchsten Norbornengehalt. Dieser Anstieg der  $T_g$ -Werte entspricht einer durchschnittlichen Erhöhung der Glasübergangstemperatur um 1,8 K pro mol·% Norbornen.

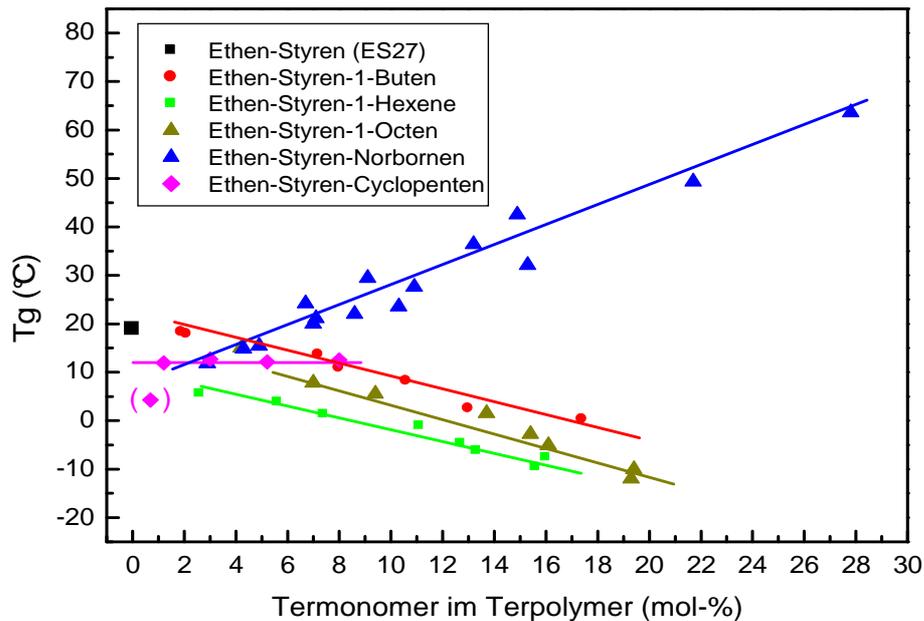


Abbildung 3.47: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Termonomergehalt bei den Ethen-Styren-Terpolymeren

Im Gegensatz dazu zeigen die anderen eingesetzten Termonomere einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Ausgangscopolymers ES27 in die entgegengesetzte Richtung. Der Einbau der  $\alpha$ -Olefine als Termonomere in die Ethen-Styren-Terpolymere führen abhängig vom 1-Olefin zu einer linearen Verringerung der  $T_g$ -Werte auf unterschiedlichem Wertenniveau und zu flexiblen amorphen Polymeren. Die Unterschiede zwischen den einzelnen  $\alpha$ -Olefinen liegt in der durchschnittlichen Ver  
Der Einbau von Cyclopenten hat dagegen keinen erkennbaren Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Ethen-Styren-Ausgangscopolymers ES27, da trotz steigendem Cyclopentengehalt im Terpolymer keine Erhöhung oder Ver

Anhand der durchgeführten DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den synthetisierten Ethen-Styren-Terpolymeren durchweg um amorphe Produkte handelt, da für keines der eingesetzten Termonomere eine Schmelztemperatur gemessen werden konnte.

### Mechanische Eigenschaften

Abschließend sollen neben der Zusammensetzung, den molekularen und thermischen Eigenschaften noch die mechanischen Eigenschaften der Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen und Cyclopenten miteinander verglichen werden.

In Abbildung 3.48 sind die Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für die Ethen-Styren-Terpolymere mit

einem Termonomergehalt von rund  $7 \text{ mol}\cdot\%$  im Vergleich zum Ethen-Styren-Ausgangscopolymer ES27 dargestellt. Für diese Bestimmung der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven wurden Messung nach der *ISO – Norm 527* für die einzelnen Termonomere durchgeführt. Dazu wurden zunächst  $1 \text{ mm}$  starke Polymerplatten hergestellt und nach der *DIN – Norm 53457* zu hantelförmigen Prüfkörpern verarbeitet.

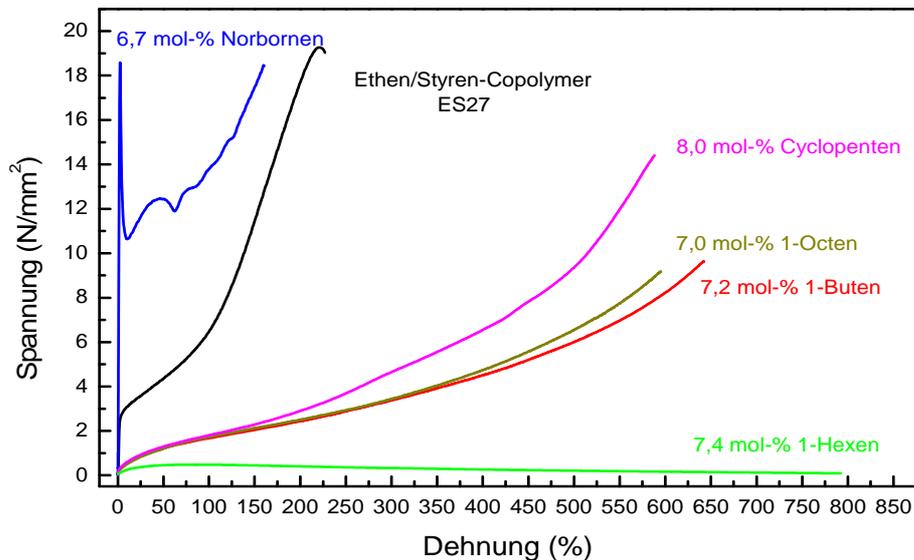


Abbildung 3.48: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von Ethen-Styren-Terpolymeren mit rund  $7 \text{ mol}\cdot\%$  Termonomer

Die in Abbildung 3.48 dargestellten Kurven zeigen, dass auch bei den mechanischen Eigenschaften ein deutlicher Unterschied zwischen den  $\alpha$ -Olefinen und Norbornen besteht. Die Terpolymere mit Cyclopenten verhalten sich bei den mechanischen Eigenschaften eher wie die  $\alpha$ -Olefine und nicht wie Norbornen, obwohl es sich sowohl bei Cyclopenten als auch bei Norbornen um Cycloolefine handelt und man eine ähnliche Übereinstimmung wie bei den  $\alpha$ -Olefinen erwarten würde.

Der Einbau von Norbornen führt zu einer deutlichen Zunahme der Produktfestigkeit und Produktsteifigkeit, was durch den Anstieg der E-Modul-Werte und der Werte für die maximale Zugfestigkeit belegt wird. Im Gegensatz dazu führt sowohl der Einbau der  $\alpha$ -Olefine 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen als auch der Einbau von Cyclopenten in die Ethen-Styren-Terpolymere zu einer Verringerung der Produktfestigkeit und -steifigkeit, was sich durch ein sehr starkes Absenken der E-Modul-Werte und der Werte für die maximale Zugfestigkeit äußert. Im Gegenzug zu den Werten für den E-Modul und die Zugfestigkeit nimmt die Reißdehnung mit steigendem  $\alpha$ -Olefingehalt und Cyclopentengehalt zu. Dies führt dazu, dass die Ethen-Styren-Terpolymere mit 1-Buten und 1-Octen Reißdehnungen über  $1500\%$  erreichen.

In Abbildung 3.48 wird deutlich, dass sich die Kurven für die Terpolymere mit rund 7 mol-% 1-Buten und 1-Octen sehr ähnlich sind. Im Gegensatz dazu weist das Terpolymer mit 7 mol-% 1-Hexen schon eine deutlich geringere Produktfestigkeit auf als die Terpolymere mit 1-Buten und 1-Octen. Dieser Unterschied zwischen 1-Hexen und den anderen beiden  $\alpha$ -Olefinen ist auf den geringeren Styrengelhalt bei den Ethen-Styren-1-Hexen-Terpolymeren im Vergleich zu den Terpolymeren mit 1-Buten und 1-Octen zurückzuführen, da neben den Termonomergehalten auch der Styrengelhalt im Terpolymer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat.

Anhand dieser Gegenüberstellung der Polymereigenschaften für die eingesetzten  $\alpha$ -Olefine und die Cycloolefine sollte zusammenfassend gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften des Ethen-Styren-Ausgangscopolymers je nach Wahl des Termonomers ganz unterschiedlich beeinflussen lassen und somit eine Variation der Polymereigenschaften über einen breiten Bereich möglich wird. So kann beispielsweise die Glasübergangstemperatur des Ethen-Styren-Ausgangscopolymers durch den Einbau von Norbornen auf über 60 °C angehoben werden, was dazu führt, dass diese Terpolymere zu glasartigen spröden Produkten werden. Im Gegenzug führt der Einbau der  $\alpha$ -Olefine zu soft-elastischen Produkten die eine Glasübergangstemperatur von bis zu -12 °C haben. Neben den thermischen und mechanischen Eigenschaften können auch die molekularen Eigenschaften durch die Wahl der Termonomerkomponente beeinflusst werden, was durch die graphische Darstellung in Abbildung 3.46 deutlich wird.

## 4 Experimentelle Daten

In den vorhergehenden Kapiteln wurden neben dem Stand der Forschung auch die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen beschrieben. Ausgehend von den dargestellten Ergebnissen soll in diesem Kapitel zum besseren Verständnis zum einen auf die Reinigung und Handhabung der eingesetzten Monomere und Lösungsmittel eingegangen werden und zum anderen erfolgt eine Beschreibung der Polymerisationsdurchführung und der Polymerisationsapparatur. Abschließend sollen die eingesetzten Analysemethoden näher betrachtet werden.

Bevor im nächsten Abschnitt auf die Reinigung der eingesetzten Chemikalien eingegangen wird, sei darauf verwiesen, dass sowohl der verwendete CGC-Katalysator als auch der Bor-Cokatalysator sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff sind. Dies führte dazu, dass alle experimentellen Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden mussten. Zur Entfernung der störenden Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren aus dem eingesetzten Schutzgas Argon (Fa. Linde AG) wurde das Gas zunächst über eine Oxisorb-Patrone der Fa. Messer-Griesheim und anschließenden über eine Molsiebsäule geleitet.

### 4.1 Eingesetzte Stoffe

#### 4.1.1 Monomere

Bei der Reinigung der eingesetzten Monomere ist zu berücksichtigen, dass sowohl Ethen (Fa. Messer-Griesheim, 3.0) als auch 1-Buten (Fa. Linde, 2.5) als Gase zur Verfügung stehen. Die Entfernung von Restfeuchtigkeits- und Sauerstoffspuren erfolgte bei Ethen durch das Überleiten des Gases über eine Kupferkatalysatorsäule der Fa. Imhoff & Stahl und anschließend über eine Molsiebsäule. Das so erhaltene gereinigte Ethen konnte mittels einer Gasdosierung der Fa. Büchi direkt für die Polymerisation verwendet werden.

Im Gegensatz dazu erfolgte die Reinigung von 1-Buten zunächst durch das Überleiten über eine Aluminiumoxidsäule und eine Molsiebsäule. Anschließend wurde 1-Buten bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einen

Messfinger kondensiert und über eine Kanülenbrücke direkt in den Reaktor geleitet.

Die Reinigung der übrigen Monomere erfolgte ohne den Gebrauch von Säulen, da es sich bei diesen Monomeren um Flüssigkeiten handelt und somit eine Reinigung in der flüssigen Phase möglich ist. Das zweite  $\alpha$ -Olefin 1-Hexen (Fa. Fluka) konnte durch 24-stündiges Rühren über  $NaH$  und anschließender Destillation im Argonstrom gereinigt werden. Der Einsatz dieses Monomers erfolgte wie bei allen weiteren flüssigen Stoffen durch das direkte Einspritzen der gewünschten Monomermengen in den Reaktor unter Schutzgas.

Sowohl Styren (Fa. Fluka) als auch Cyclopenten (Fa. Fluka) wurden zur Reinigung zunächst zweimal mit verdünnter Natronlauge und anschließend zweimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Zur Trocknung wurden beide Monomere zwei Tage über  $CaH_2$  unter Rühren getrocknet. Vor dem jeweiligen Einsatz zur Polymerisation wurde die benötigte Menge Styren im Vakuum und die benötigte Menge Cyclopenten im Argonstrom destilliert.

Neben Cyclopenten wurde Norbornen als weiteres Cycloolefin eingesetzt. Die Reinigung von Norbornen unterscheidet sich von der Reinigung der andern Monomere, da eine Trocknung mit  $NaH$  oder  $CaH_2$  nicht die gewünschte Reinheit des Monomers brachte. Die Trocknung und Reinigung von Norbornen erfolgte durch 24-stündiges Rühren mit einer TIBA-Toluen-Lösung. Anschließend wurde eine Norbornen-Toluen-Lösung im Vakuum abdestilliert. Der Gehalt an Norbornen in dieser destillierten Norbornen-Toluen-Lösung wurde mit Hilfe von  $^1H$ -NMR-Spektren in D6-Aceton nach der folgenden Formel bestimmt:

$$[N] = \frac{n_N * \rho_{Toluen} * 1000}{n_N * M_N + n_{Toluen} * M_{Toluen}} = \frac{n_N * 860}{n_N + 94,157 + n_{Toluen} * 92,141}$$

$$n = \text{Stoffmenge [mol]}, \rho = \text{Dichte [kg/L]}, M = \text{Molmasse [g/mol]}$$

Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass die Dichten von Toluen und der Norbornen-Toluen-Lösung gleich sind.

Die Reinigung der eingesetzten  $\alpha, \omega$ -Diene 1,5-Hexadien, 7-Methyl-1,6-Octadien und 1,9-Decadien erfolgt ähnlich der Reinigung von 1-Hexen. Alle drei  $\alpha, \omega$ -Diene wurden 24 Stunden über  $CaH_2$  und unter Rühren getrocknet und anschließend im Argonstrom destilliert. Auch bei diesen Monomeren erfolgte die Einbringung in den Reaktor mittels Spritzentechnik und unter einer Argonatmosphäre.

### 4.1.2 Katalysator und Cokatalysator

Aufgrund der bereits erwähnten Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des von der DOW Chemical Company zur Verfügung gestellten aminosilan-verbrückten Titanocen-Katalysators, der als toluenische Lösung vorlag und dem Bor-Cokatalysator, mussten alle Arbeiten unter einer Argon-schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Diese Schutzgasatmosphäre konnte zum einen mit der Spritzentechnik und zum anderen durch das Arbeiten in einer Glovebox erfüllt werden.

### 4.1.3 Scavenger und Lösungsmittel

Neben den Monomeren und dem Katalysatorsystem wurde für die durchgeführten Polymerisationen ein Scavenger eingesetzt. Für diesen Scavenger, der als eine 0,8 *molare* TIBA-Lösung eingesetzt wurde, wurde eine reine TIBA-Lösung der Crompton Corp. eingesetzt und mit gereinigtem Toluol auf 0,8 *molar* verdünnt.

Das sowohl für diese TIBA-Lösung als auch für die Polymerisationen eingesetzte Lösungsmittel Toluol (Fa. Fluka) wurde vor dem Einsatz zunächst durch 24-stündiges Kochen über Natrium am Rückfluss und anschließender Destillation im Argonstrom und Überleiten über eine Aluminiumoxid-säule gereinigt.

## 4.2 Polymerisationsbedingungen

### 4.2.1 Polymerisationsapparatur

In diesem Abschnitt sollen die Polymerisationsapparatur, -durchführung und die Polymerisationsansätze näher beschrieben werden. Beginnend mit der Polymerisationsapparatur ist zu sagen, dass alle Polymerisationsversuche ohne Probenentnahme in einem 750 *mL*-Doppelmantel-Glasautoklaven der Firma Büchi, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, durchgeführt wurden. Die Verwendung eines Doppelmantel-Autoklaven ist notwendig um die Reaktionsmischung entweder zu kühlen oder zu erhitzen.

In Abbildung 4.1 ist zu sehen, dass der verwendete Autoklav sowohl mit einem Rührer, einem Temperaturfühler, einem Manometer, einem Überdruckventil, einem Kapillarsystem zur Gaszu- und -ableitung sowie mit einer Einspritzvorrichtung, welche mit Serumkappen verschlossen werden kann,



Abbildung 4.1: Foto der eingesetzten Polymerisationsapparatur mit Thermostat (links), Rührer und Gasdosierung (rechts)

ausgestattet ist. Weiterhin können sowohl die Reaktortemperatur als auch der Reaktordruck mit Hilfe der angeschlossenen digitalen Messgeräte bestimmt werden.

Die Ethendosierung erfolgte über eine Gasdosierung "bpc 6002" (Fa. Büchi) mit entsprechender Computersteuerung und -aufzeichnung. Mit Ausnahme von 1-Buten wurden alle weiteren eingesetzten Komponenten mit Hilfe der Sprizentechnik im Argongegenstrom in den Glasautoklaven eingebracht. Die Einbringung von 1-Buten in die Reaktionslösung erfolgte unter Benutzung einer Kanülenbrücke im Argonstrom.

### 4.2.2 Polymerisationsdurchführung

Vor jeder Polymerisation wurde der Reaktor mit 100 mL Toluol und 5 mL TIBA-Lösung unter einer Argonatmosphäre gespült, mehrmals evakuiert und erneut mit Argon befüllt. Anschließend wurde er nochmals mit 100 mL Toluol unter einer Argonatmosphäre gespült und erneut sekuriert, d.h. es wurden abwechselnd Vakuum und Argon angelegt. Für die eigentliche Polymerisation ergab sich folgende Vorgehensweise:

Nach Zugabe des Lösungsmittels Toluol, des Scavengers und der berechneten Mengen sowohl an Comonomer als auch an Termonomer mittels Sprizentechnik im leichten Argonüberdruck wurde

der Reaktor temperiert. Beim Erreichen der notwendigen Reaktionstemperatur von  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde zunächst der Cokatalysator eingespritzt und ein Ethendruck von  $1\text{ bar}$  hinzudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation durch Zuspritzen des Katalysators und Einstellen des Ethendrucks auf  $2,4\text{ bar}$  gestartet. Dieser benötigte Ethendruck wurde mit Hilfe der Gasdosierung in ca.  $1\text{ min}$  erreicht und während der gesamten Polymerisation konstant gehalten.

Der Reaktionsabbruch richtete sich nicht nach einer konstanten Reaktionszeit sondern nach einem vorgegebenen Ethenverbrauch von rund  $3\text{ L}$ . Die Polymerisation wurde durch das Einlassen der Reaktionsmischung in  $2\text{ L}$  salzsaure Methanol-Ethanol-Lösung gestoppt. Dabei fiel das Produkt als weißer amorpher Niederschlag aus. Die Trocknung erfolgte nach dem Abfiltrieren des Produktes bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuumtrockenschrank bis zu einem konstanten Gewicht.

### 4.2.3 Polymerisationsansätze

Nachdem die allgemeine Durchführung der Polymerisationsversuche beschrieben wurde, sollen nun die nötigen Angaben zu den Polymerisationsansätzen gemacht werden. Anhand der beschriebenen Ergebnisse in Kapitel 3 wird deutlich, dass bei den Polymerisationsansätzen zwischen der Copolymerisation von Ethen mit unterschiedlichen Mengen Norbornen und der Terpolymerisation von Ethen und Styren bzw. Norbornen unterschieden werden muss.

Zunächst sind nachfolgend die Daten für die Copolymerisationen von Ethen und Norbornen dargestellt.

#### Copolymerisation:

<b>Katalysatorsystem:</b>	K2	n	=	$1 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$
	B1	n	=	$1,1 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$
	TIBA	n	=	$8 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$
<b>Monomere:</b>	Ethen	[E]	=	$0,23\text{ mol/L} = 2,4\text{ bar}$
	Norbornen	[N]	=	$2,07\text{ mol/L}$ bis $0,026\text{ mol/L}$
<b>Reaktionsansatz:</b>	Norbornen	+ Toluol	=	$200\text{ mL}$ (bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
<b>Reaktionstemperatur:</b>		$T_p$	=	$75\text{ }^{\circ}\text{C}$

Bei den Terpolymerisationen sehen die Polymerisationsansätze in Vergleich zu den Copolymerisationen anders aus. Zum einen weil ein drittes Monomer zum Reaktionsansatz hinzukommt und zum anderen, weil bei den Terpolymerisationen sowohl Styren als auch zwei unterschiedliche Norbornenmengen als Comonomerkomponente eingesetzt werden. Demnach ergeben sich für die durchge-

fürten Terpolymerisationen die folgenden Bedingungen:

**Terpolymerisation:**

<b>Katalysatorsystem:</b>	K2	n	=	$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
	B1	n	=	$1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
	TIBA	n	=	$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
<b>Monomere:</b>	Ethen	[E]	=	$0,23 \text{ mol/L} = 2,4 \text{ bar}$
	Styren	[S]	=	$1,5 \text{ mol/L}$ bzw.
	Norbornen	[N]	=	$0,1 \text{ mol/L}$ oder $0,537 \text{ mol/L}$
	$\text{mol}\cdot\% \text{Termonomer} = 100 - \text{mol}\cdot\% \text{Ethen} - \text{mol}\cdot\% \text{Styren}$ bzw.			
	$\text{mol}\cdot\% \text{Termonomer} = 100 - \text{mol}\cdot\% \text{Ethen} - \text{mol}\cdot\% \text{Norbornen}$			
<b>Reaktionsansatz:</b>	Styren/Norb. + Termonomer + Toluol = 200 mL (bei 25 °C )			
<b>Reaktionstemperatur:</b>	$T_p$	=	75 °C	

Weiterhin ist anhand der Polymerisationsansätze zu sehen, dass sowohl bei den Copolymerisationen als auch bei den Terpolymerisationen das Reaktionsvolumen konstant bleibt und somit auch die Konzentrationen des Katalysatorsystems, des Scavengers und des Grundmonomers Ethen. Es ändern sich lediglich die Konzentrationen des Co- bzw. des Termonomers und somit die Zusammensetzung des Reaktionsansatz.

### 4.3 Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf

Neben den Versuchen zur Synthese und Charakterisierung der Ethen-Co- und Terpolymere wurden bei zwei Terpolymersystemen Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf durchgeführt. Da bei diesen Versuchen die Entnahme von Proben während der gesamten Reaktionszeit nötig war, unterscheiden sich diese Polymerisationen etwas in der Polymerisationsapparatur, der Handhabung und in der Probenaufarbeitung. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt die Probenentnahme und -aufarbeitung näher beschrieben werden.

#### 4.3.1 Polymerisationsapparatur, Probenentnahme und Probenaufarbeitung

Für die Versuche zum Polymerisationsverlauf wurde ein 1000 mL-Doppelmantel-Glasautoklav mit Bodenauslass der Firma Büchi verwendet. Der sonstige Aufbau der Polymerisationsapparatur ent-

spricht der bereits beschriebenen Apparatur in Abbildung 4.1.

Die Probenentnahme fand nach gewählten Polymerisationszeiten durch Ablassen von ca. 20 mL Reaktionslösung über das Bodenauslassventil am Reaktorboden statt. Während dieser Zeit wurde die Rührgeschwindigkeit kurzzeitig verringert, damit kein zu starker Druckabfall im Reaktorinneren stattfand. Dennoch konnte ein geringer Druckabfall nicht vollständig vermieden werden. Dieser Druckabfall wurde sowohl während als auch kurze Zeit nach der Probenentnahme durch die angeschlossene Gasdosierung ausgeglichen.

Die gewogenen Proben wurden mit 2 mL salzsaurer Methanollösung versetzt, um eine weitere Polymerisation zu verhindern. Anschließend wurden die Proben mit Toluol auf rund 200 mL Lösungsvolumen aufgefüllt. Diese Verdünnung der Probenlösung war nötig, damit das Polymer als feiner Niederschlag und ohne Monomerrückstände ausgefällt werden konnte. Das erhaltene Produkt wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank solange getrocknet bis ein konstantes Gewicht erreicht wurde.

#### **4.4 Analytische Methoden**

Bisher ging es in diesem Kapitel um Grundlagen zur Synthese der untersuchten Co- und Terpolymere. Da aber die Charakterisierung der erhaltenen Polymere nicht zu vernachlässigen ist, befasst sich der letzte Abschnitt dieses Kapitels mit den angewendeten analytischen Methoden zur Polymercharakterisierung.

Die ersten drei Charakterisierungsmethoden wurden bei allen hergestellten Polymeren mit Ausnahme der Ethen-Norbornen-Co- und Terpolymer angewandt. Bei diesen Ethen-Norbornen-Polymeren war eine Bestimmung der Molmassen mittels GPC bei Raumtemperaturen nicht möglich, da diese Produkte unter diesen Bedingungen nicht in Tetrahydrofuran (THF) löslich sind.

Auf die Durchführung der mechanischen Untersuchungen als vierte Charakterisierungsmethode wurde nur für einige ausgewählte Polymerisationsprodukte zurückgegriffen, da bei diesen Untersuchungen der allgemeine Trend, den ein Co- bzw. Termonomer auf die mechanischen Eigenschaften der Ausgangszusammensetzung hat, im Vordergrund steht.

##### Kernresonanzspektroskopie NMR

Zur Bestimmung der Copolymer- und Terpolymerzusammensetzungen wurde die Kernresonanz-

spektroskopie (NMR) verwendet. Dabei wurde bei jedem Polymer sowohl ein  $^{13}\text{C}$ -NMR- als auch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angefertigt.

Für die durchgeführten Messungen standen die Geräte Varian Unity 500 und Varian Gemini 400 zur Verfügung. Diese beiden Geräte unterscheiden sich in den MHz-Zahlen bei den einzelnen Untersuchungsmethoden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurde mit dem Varian Unity 500 bei 500 MHz und dem Varian Gemini 400 bei 400 MHz gemessen. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen standen zum einen 125 MHz (Varian Unity 500) und zum andern 100 MHz (Varian Gemini 400) zur Verfügung.

Alle weiteren Messparameter wie die Temperatur, der Pulswinkel, das Pulsintervall und das Lösungsmittel sind nachfolgend für die  $^{13}\text{C}$ -NMR- und die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen gegenübergestellt.

	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
Pulswinkel	: 45 °	60 °
Pulsintervall	: 8s	2s
Temperatur	: 363K	333K
Lösungsmittel	: 1,1,2,2-Tetrachlorethan- D2 ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )	

Die für die Messungen benötigte Probenmenge beträgt je nach Messmethode 20 bis 80 mg Polymer. Diese Polymermengen wurden mit 6 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan versetzt und bei 90 °C getempert um das Polymer zu lösen und mögliche Luft einschüsse zu entfernen, da diese Einschüsse die NMR-Messungen negativ beeinflussen können.

#### Gel-Permeation-Chromatographie GPC

Neben der Bestimmung der Polymerzusammensetzungen wurden auch die gewichtsmittleren Molmassen und die dazugehörigen Molmassenverteilungen bestimmt. Für diese Charakterisierungen der Polymere wurden die Gel-Permeation-Chromatographie kurz GPC verwendet. Die durchgeführten Messungen erfolgten an einem Gerät der Fa. Knauer und wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Lösungsmittel und Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt.

Ähnlich wie bei den NMR-Messungen sind auch bei den GPC-Messungen weitere Informationen zur Art der Detektierung, der eingesetzten Säulen und einige mehr nachfolgend zusammengestellt.

Detektor	: RI-Viskosität
Säule	: PSS-Gel,SDV-Linear, $5\mu m$
Probenkonzentration	: $1\text{ mg/mL}$
Fließgeschwindigkeit	: $0,8\text{ mL/min}$
Injektionsvolumen	: $100\ \mu L$

Die Auswertung der GPC-Daten erfolgte gegen eine PS-Standard-Kalibrierung.

#### Thermische Analyse

Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften wurde mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie an einer DSC822<sup>e</sup> der Fa. Mettler Toledo durchgeführt. Die Daten des durchgeführten Messprogrammes sind nachfolgend dargestellt. Zur anschließenden Bestimmung und Auswertung der Kenndaten wurde nur der zweite Heizlauf benutzt.

Heiz- und Kühlrate	: $10\text{ K/min}$
Temperaturspanne	: $-50\text{ bis }+150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Inertgas (Spülgas)	: $N_2$
Einwaage	: $5\text{ mg}$
Temperaturprogramm	: Heizen-Kühlen-Heizen

#### Mechanische Untersuchung

Die mechanischen Eigenschaften der Ethen-Co- und Terpolymere wurden durch Zugspannungs-Dehnungs-Messung ermittelt. Dafür wurden zunächst bei  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 30 bis 50 bar Polymerplatten mit einer Stärke von  $1\text{ mm}$  gepresst. Aus diesen Platten wurden hantelförmige Prüfkörper mit  $1\text{ mm}$  Dicke und einer Breite von  $4\text{ mm}$  gestanzt (DIN 53457). Die Zugversuche wurden an einem Gerät der Fa. Zwick bei einer Einspannlänge von 20 bzw.  $40\text{ mm}$ , einer Vorkraft von  $0,1\text{ N}$  und einer Prüfgeschwindigkeit von  $50\text{ mm/min}$  nach der Prüfnorm ISO 527 durchgeführt. Es wurden jeweils 5 bis 8 Prüfkörper eines Produktes vermessen.

## 5 Zusammenfassung

Hauptziel dieser Arbeit war es, ausgehend von einem konstanten Ethen-Styren-Copolymer mit ca. 42 mol-% Styrengehalt die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften dieses Basispolymers zu variieren. Dazu wurden Terpolymerisationen von Ethen und Styren mit den  $\alpha$ -Olefinen 1-Buten und 1-Hexen, den Cycloolefinen Norbornen und Cyclopenten und den  $\alpha, \omega$ -Dienen 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien und 7-Methyl-1,6-Octadien durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurden ein spezieller Titan-CGC-Katalysator und ein Bor-Cokatalysator der DOW Chemical Company eingesetzt.

Weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation hatten das Ziel, Ethen-Norbornen-Copolymere mit möglichst hohem Norbornengehalt und unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems herzustellen. Bei diesen Ethen-Norbornen-Copolymeren waren neben der Bestimmung der thermischen und mechanischen Eigenschaften auch die chemische Zusammensetzung und die Frage nach der Art des Norborneneinbaus in die Polymerkette von Interesse.

Ausgehend von zwei dieser Ethen-Norbornen-Zusammensetzungen und als Vergleich zu den Ethen-Styren-Terpolymerisationen wurden weiterhin Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit unterschiedlichen Styrengehalten synthetisiert. Genau wie bei den Ethen-Styren-Terpolymerisationen war das Ziel dieser Ethen-Norbornen-Terpolymerisationen, die thermischen und mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Ausgangscopolymere zu beeinflussen.

Um einen Vergleich zwischen den einzelnen Polymerisationen zu ermöglichen, wurden alle Polymerisationen unter Verwendung des gleichen Titan-CGC-Katalysators und Bor-Cokatalysators bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit sind nachfolgend beginnend mit der Ethen-Styren-Terpolymerisation zusammengefasst.

- Für die Ethen-Styren-Terpolymerisationen mit 1-Buten, 1-Hexen, Norbornen, Cyclopenten, 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien und 7-Methyl-1,6-Octadien wurde ein Ethen-Styren-Ausgangscopolymer mit rund 42 mol-% Styren gewählt. Ausgehend von diesem Ethen-Styren-Copolymer wurden die Terpolymerzusammensetzungen variiert, um möglichst signifikante Einflüsse auf die Copolymergeigenschaften zu finden.

- Aus den NMR-Spektren ergab sich, dass der Einbau der  $\alpha$ -Olefine 1-Buten und 1-Hexen hauptsächlich zu Lasten des Ethens und der Einbau von Norbornen eher zu Lasten des Styreneinbaus stattfindet. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei den eingesetzten  $\alpha$ -Olefinen ein nahezu idealer Einbau der Termonomere in das Ethen-Styren-Copolymer vorliegt. Bei Cyclopenten wird dagegen nur etwa 10 % und bei Norbornen immerhin drei viertel des vorgelegten Termonomers eingebaut.
- Nicht nur bei den Einbauverhalten der eingesetzten  $\alpha$ -Olefine und Cycloolefine sind unterschiedliche Einflüsse auf die Copolymereigenschaften zu finden, sondern auch bei den Molmassen. So führt der Einbau der  $\alpha$ -Olefine 1-Buten und 1-Hexen zu einer Abnahme der Molmasse mit steigendem  $\alpha$ -Olefingehalt. Wird dagegen Norbornen als Termonomer eingesetzt kann ein Anstieg der Molmasses von  $150 \text{ kg/mol}$  auf  $260 \text{ kg/mol}$  beobachtet werden.
- Der Einbau von Norbornen in die Ethen-Styren-Terpolymere führt zu einer linearen Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf  $64^\circ\text{C}$  bei einem Norbornengehalt von  $28 \text{ mol}\cdot\%$ . Dieser Anstieg der  $T_g$ -Werte entspricht einer durchschnittlichen Erhöhung der Glasübergangstemperatur um  $1,8 \text{ K}$  pro  $\text{mol}\cdot\%$  Norbornen. Im Gegensatz dazu zeigen die eingesetzten  $\alpha$ -Olefine eine Verringerung der Glasübergangstemperatur um  $1,2 \text{ K}$  pro  $\text{mol}\cdot\%$  für 1-Buten und für 1-Hexen.
- Der Einfluss des Termonomereinbaus auf die mechanischen Eigenschaften des Ethen-Styren-Copolymers zeigt sich für Norbornen in einem Übergang der Produkteigenschaften vom zähfesten zum glasig-spröden Verhalten. Dagegen führt der Einbau von 1-Buten, 1-Hexen und Cyclopenten zu einer zunehmenden Flexibilisierung der Materialien mit abnehmender Festigkeit und zunehmendem Dehnungsverhalten.
- Die Verwendung der  $\alpha, \omega$ -Diene 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien und 7-Methyl-1,6-Octadien als Termonomere führt bei den Ethen-Styren-Terpolymerisationen im Fall von 1,5-Hexadien zu einer Zunahme und für 7-Methyl-1,6-Octadien zu keiner nennenswerten Änderung der Molmassen. Bei 1,9-Decadien konnten keine Aussagen zur Molmasse gemacht werden, da diese Terpolymere bereits kurz nach Reaktionsbeginn vernetzen und somit nicht mehr in Lösung gebracht werden können.
- Der Einfluss der eingesetzten  $\alpha, \omega$ -Diene auf die thermischen Eigenschaften des Ethen-Styren-Copolymers macht sich durch ein Absenken der Glasübergangstemperatur bemerkbar. Dieses Verhalten der Diene entspricht dem thermischen Verhalten der  $\alpha$ -Olefine als Termonomer.

Dabei wird deutlich, dass 7-Methyl-1,6-Octadien den stärksten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur ausübt, da bereits der Einbau von nur 1 mol·% 7-Methyl-1,6-Octadien die Glasübergangstemperatur von 19 °C auf 5 °C absenkt.

- Die mechanischen Eigenschaften der  $\alpha, \omega$ -Diene weisen ein sehr unterschiedliches Verhalten auf. Ein Vergleich der drei eingesetzten  $\alpha, \omega$ -Diene ergibt, dass die 1,9-Decadien-Terpolymere sowohl die geringste Dehnung als auch eine geringe Produktfestigkeit besitzen. Im Gegensatz dazu weisen die 1,5-Hexadien-Terpolymere von den eingesetzten  $\alpha, \omega$ -Diene die höchste Festigkeit und die 7-Methyl-1,6-Octadien-Terpolymere die höchste Dehnung auf. Das mechanische Verhalten der 7-Methyl-1,6-Octadien-Terpolymere ist wie das thermische Verhalten dieser Terpolymere ähnlich den Eigenschaften der  $\alpha$ -Olefin-Terpolymere mit hohem  $\alpha$ -Olefingehalt.
- Bei der Ethen-Norbornen-Copolymerisation konnten Copolymere mit bis zu 45 mol·% Norbornen bei vorgelegten 90 mol·% Norbornen synthetisiert werden.
- Die Bestimmung der Zusammensetzung bei den Ethen-Norbornen-Copolymeren erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Anhand dieser Spektren konnte gezeigt werden, dass das eingesetzte Katalysatorsystem sowohl zu einem alternierenden Einbau von Norbornen in die Ethenkette als auch zu isolierten Norborneneinheiten führt. Die Existenz von möglichen Norbornen-Diaden oder -Triaden konnte ebenso wie die Norbornen-Homopolymerisation mit diesem Katalysatorsystem nicht nachgewiesen werden.
- Die Auswirkungen des Norborneneinbaus auf die thermischen Eigenschaften der Ethen-Norbornen-Copolymere werden durch eine Abnahme der Schmelztemperatur von 132 °C auf 55 °C und ab einem Norbornengehalt von 4 mol·% durch eine Zunahme der Glasübergangstemperatur auf bis zu 107 °C deutlich. Weiterhin handelt es sich bei den Ethen-Norbornen-Copolymeren mit einem Norbornengehalt von mehr als 17 mol·% um vollständig amorphe Produkte, die keine Schmelztemperatur mehr aufweisen.
- Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften erfolgte bei den Ethen-Norbornen-Copolymeren durch Zugspannungs-Dehnungs-Messungen. Es zeigte sich, dass die E-Modulwerte und die Werte für die maximale Zugfestigkeit zunächst durch den Norborneneinbau abnahmen und anschließend mit steigendem Norbornengehalt im Copolymer zunahm. Gleichzeitig konnte ein drastischer Abfall der maximalen Reißdehnung mit steigendem Norbornengehalt von 528 % auf 3 % beobachtet werden.

- Für die Ethen-Norbornen-Terpolymerisationen mit Styren wurden zwei Ethen-Norbornen-Zusammensetzungen mit  $7 \text{ mol}\cdot\%$  und  $30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen im Copolymer als Ausgangszusammensetzung gewählt. Ausgehend von diesen Zusammensetzungen wurde Styren in  $5 \text{ mol}\cdot\%$ -Schritten zugesetzt.
- Aus den NMR-Spektren ergab sich, dass der Einbau von Styren bei den Terpolymeren mit dem niedrigeren Norbornengehalten eher zu Lasten von Ethen geht und bei den Terpolymeren mit dem höheren Norbornengehalten zunächst auch zu Lasten von Ethen geht, aber mit steigendem Styreneinbau auch Auswirkungen auf den Norbornengehalt beobachtet werden konnten. Weiterhin konnte auch bei diesen Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren keine Norbornen-Diaden, -Triaden oder Norbornen-Styren-Einheiten gefunden werden.
- Der Einfluss von Styren auf die Ethen-Norbornen-Copolymereigenschaften wird auch durch die Betrachtung der thermischen und mechanischen Eigenschaften deutlich. Bei den Terpolymeren mit  $7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen konnte mit steigendem Styrengelalt sowohl eine Abnahme der Schmelz- als auch der Glasübergangstemperatur beobachtet werden. Weiterhin konnte bei diesen Terpolymeren mit  $7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen eine Zunahme der Reißdehnung und damit verbunden eine Abnahme der maximalen Zugfestigkeit und der E-Modulwerte mit steigendem Styrengelalt beobachtet werden.
- Im Gegensatz dazu weisen die Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymere mit  $30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen mit steigendem Styreneinbau keine deutliche Änderung der Glasübergangstemperatur auf und auch bei den Ergebnissen der Zugspannungs-Dehnungs-Messungen wurde ein anderes Verhalten beobachtet als bei den Ethen-Norbornen-Styren-Terpolymeren mit  $7 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen. Bei den Terpolymeren mit  $30 \text{ mol}\cdot\%$  Norbornen konnte eine Zunahme der maximalen Zugfestigkeit und der E-Modulwerte bei sinkenden Reißdehnungswerten gemessen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] D. Nissen, Kunststoffe 85 (1995), 1730
- [2] R. Mülhaupt, Gummi, Fasern, Kunststoffe 49 (1996), 394
- [3] S. Jagdmann, W. Müller, Kunststoffe 88 (1998) 10, 1660
- [4] M. Lux, W. F. Müller, Kunststoffe 88 (1998) 8, 1130
- [5] G. Hatzmann, S. Jagdmann, R. G. Klimesch, Kunststoffe 86 (1996) 10, 1447
- [6] Kunststoffe 87 (1997) 4, 489
- [7] I. Beulich, M. Cook, Kunststoffe 91 (2001) 10, 54
- [8] G. Beer, Ch. Justus, R. Mantel, W.F. Müller, H. Vogt, M. Vogt , Kunststoffe 92 (2002) 10, 30
- [9] W. Glenz, Kunststoffe 94 (2004) 10, 62
- [10] W. Prätorius, Kunststoffe 90 (2000) 7, 22
- [11] D. Wagner, Kunststoffe 86 (1996) 10, 1466
- [12] A. Torres, K. W. Swogger, Presentation at MetCon '95, Session Five, Houston, Texas, May 19, 1995
- [13] W. Glenz, Kunststoffe 94 (2004)10, 72
- [14] H. Cherdrón, M.-J. Brekner, F. Osan, Angew. Makromol. Chem 223(1994),121
- [15] H.-T. Lang, D. Niedernberg, Kunststoffe 85 (1995), 1948
- [16] G. Klein, Kunststoffe 88 (1998), 2270
- [17] J. R. Wunsch, Polystyrol Kunststoff Handbuch, München (1996), 82
- [18] S. Hoenig, B. Turley, B. van Volkenburgh, Proceedings of 6th Int. Business Forum on speciality polyolefins (1996), 261
- [19] G.J. Ray, J. spanswick, J.R. Knox, C. Serres, Macromolecules 14 (1981), 1323
- [20] E.T. Hsieh, J.C.Randall, Macromolecules 15 (1982), 353

- [21] J. Tulisalo, J. Seppälä, K. Hästbacka, *Macromolecules* 18 (1985), 1144
- [22] H.N. Cheng, *Macromolecules* 24 (1991), 4813
- [23] N. Kuroda, Y. Nishikitani, K. Matsuura, N. Ikegami, *Macromolecules* 25 (1992), 2820
- [24] A. Rossi, J. Zhang, G. Odian, *Macromolecules* 29 (1996), 2331
- [25] K. Nomura, N. Naga, K. Takaoki, *Macromolecules* 31 (1998), 8009
- [26] S.K. Sahoo, T. Zhang, D.V. Reddy, P.L. Rinaldi, L.H. McIntosh, R.P. Quirk, *Macromolecules* 36 (2003), 4017
- [27] S.Y. Lai, J.R. Wilson, G.W. Knight, J.C. Stevens, P.-W.S. Chum, Dow Chemical Company, U.S. Patent 5,272,236,
- [28] J. Xu, X. Xu, L. Feng, L. Chen, W. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), 1524
- [29] F. Zhu, Y. Yang, Y. Huang, S. Lin, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2001), 1935
- [30] E.T. Hsieh, J.C. Randall, *Macromolecules* 15 (1982), 1402
- [31] A. Malmberg, E. Kokko, P. Lehmus, B. Löfgren, J.V. Seppälä, *Macromolecules* 31 (1998), 8448
- [32] P. Lehmus, E. Kokko, O. Härkki, R. Leino, H.J.G. Luttikhedde, J.H. Näsman, J.V. Seppälä, *Macromolecules* 32 (1999), 3547
- [33] K. Nomura, K. Oya, T. Komatsu, Y. Imanishi, *Macromolecules* 33 (2000), 3187
- [34] S.E. Reybuck, A. Meyer, R.M. Waymouth, *Macromolecules* 35 (2002), 637
- [35] J. Hung, A.P. Cole, R.M. Waymouth, *Macromolecules* 36 (2003), 2454
- [36] K. Nomura, K. Fujii, *Macromolecules* 36 (2003), 2633
- [37] W. Kaminsky, M. Arndt, *M. Adv. Polym. Sci* 127 (1997), 143
- [38] K.-J. Chu, J.B.P. Soares, A. Penlidis, S.-K. Ihm, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999), 1298
- [39] M.C. Murray, M.C. Baird, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 38 (2000), 3966
- [40] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* 47 (1991), 83
- [41] M. Arndt-Rosenau, I. Beulich, *Macromolecules* 32 (1999), 7335
- [42] R.A. Wendt, R. Mynott, K. Hauschild, D. Ruchatz, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999), 1340
- [43] I. Tritto, C. Marestin, L. Boggioni, M.C. Sacchi, H.-H. Brintzinger, D.R. Ferro, *Macromolecules* 34 (2001), 5770

- [44] R.A. Wendt, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), 3490
- [45] K. Thorshaug, R. Mendichi, L. Boggioni, I. Tritto, S. Trinkle, C. Friedrich, R. Mülhaupt, *Macromolecules* 35 (2002), 2903
- [46] D.Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* 31 (1998), 4669
- [47] D.Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* 31 (1998), 4674
- [48] D.Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* 31 (1998), 4681
- [49] D.Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* 31 (1998), 4684
- [50] A.L. McKnight, R.W. Waymouth, *Macromolecules* 32 (1999), 2816
- [51] A. Provasoli, D.R. Ferro, I. Tritto, L. Boggioni, *Macromolecules* 32 (1999), 6697
- [52] I. Tritto, C. Marestin, L. Boggioni, L. Zetta, A. Provasoli, D.R. Ferro, *Macromolecules* 33 (2000), 8931
- [53] K. Nomura, M. Tsubota, M. Fujiki, *Macromolecules* 36 (2003), 3797
- [54] I. Tritto, C. Marestin, L. Boggioni, L. Zetta, A. Provasoli, D.R. Ferro, *Macromolecules* 33 (2000), 8931
- [55] W.-J. Huang, F.-C. Chang, P.P.J. Chu, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 38 (2000), 2554
- [56] C.H. Bergström, B.R. Sperlich, J. Ruotoistenmäki, J.V. Seppälä, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 36 (1998), 1633
- [57] N. Naga, Y. Imanishi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 41 (2003), 441
- [58] P.P. Chu, W.-J. Huang, F.C. Chang, S.Y. Fan, *Polymer* 41 (2000), 401
- [59] B.A. Harrington, (Exxon)PCT Int. Appl. WO 96/40806 (1996)
- [60] B.A. Harrington, D.J. Crowther, *J. Mol. Catal. A: Chem* 128 (1998), 79
- [61] K. Soga, D.-H. Lee, H. Yanagihara, *Polym. Bull.* 20 (1988), 237
- [62] R. Mani, C. M. Burns, *Macromolecules* 24 (1991), 5476
- [63] M. Kakugo, T. Myatake, K. Mizunuma, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 56 (1990), 517
- [64] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, S. Fokken, J. Okuda, *Macromolecules* 30 (1997), 1562
- [65] P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, *Makromol. Chem.* 191 (1990), 2387
- [66] P. Aaltonen, J. Seppälä, *Eur. Polym. J.* 30 (1994), 683
- [67] P. Aaltonen, J. Seppälä, *Eur. Polym. J.* 31 (1995), 79

- [68] G. Xu, Sh. Lin, *Macromolecules* 30 (1997), 685
- [69] Q. Wu, Zh. Ye, Q. Gao, Sh. Lin, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998), 1715
- [70] K. K. Kang, J.-K. Oh, Y.-T. Jeong, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), 846
- [71] T. Arai, T. Ohtsu, Sh. Suzuki, *Macromol. Rapid Commun.* 19 (1998), 327
- [72] T. Arai, T. Ohtsu, Sh. Suzuki, ACS Symposium Series 749, *Olefin Polymerisation*, American Chemical Society, Washington DC (2000), 66
- [73] V. Venditto, G. De Tulli, L. Izzo, L. Oliva, *Macromolecules* 31 (1998), 4027
- [74] L. Oliva, A. Immirzi, C. Tedesco, V. Venditto, A. Proto, *Macromolecules* 32 (1999), 2675
- [75] L. Oliva, P. Longo, and L. Izzo, M. Di Serio, *Macromolecules* 30 (1997), 5616
- [76] J. C. Stevens, F. J. Timmens, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815 (1991)
- [77] N. Inoue, T. Shiomura, M. Kouno, *Eur. Pat. Appl.* 108824 (1993)
- [78] L. Oliva, L. Caporaso, C. Pellicchia, A. Zambelli, *Macromolecules* 28 (1995), 4665
- [79] M. J. Guest, Y. W. Cheung, C. F. Diehl, S. M. Hoenig, *Metallocene-based Polyolefins* ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky, Wiley & Sons Ltd. (2000), 271
- [80] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, R.M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996), 1071
- [81] Y. Thomann, F.G. Sernetz, R. Thomann, J. Kressler, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997), 739
- [82] G. Xu, *Macromolecules* 31 (1998), 2395
- [83] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, J. Okuda, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* 35 (1997), 1571
- [84] C. Pellicchia, D. Pappalardo, M. D'Arco, A. Zambelli, *Macromolecules* 29 (1996), 1158
- [85] S. Hoenig, B. Turley, B. Van Volkenburgh, *Proceedings of 6th Int. Business Forum on Speciality Polyolefins* (1996), 263
- [86] Y. W. Cheung, M. J. Guest, ANTEC'96, 1634
- [87] L. Oliva, S. Mazza, P. Longo, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996), 3115
- [88] T. C. Chung, *Metallocene-based Polyolefins* ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky, Wiley & Sons Ltd. (2000), 293

- [89] K. Nomura, H. Okumura, T. Komatsu, N. Naga, *Macromolecules* 35 (2002), 5388
- [90] R.F. Jordan, *J. Chem. Educ.* 65 (1988), 285
- [91] J.J. Eshnis, Y.Y. Tan, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* 11 (1992), 362
- [92] x. Yang, C.L. Stern, J.T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), 10015
- [93] D. Hackethal, Diplomarbeit (2002), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [94] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci.: Part A* 35 (1997), 2549
- [95] D.-H. Lee, Y.Y. Choi, J.H. Lee, Y.S. Park, S.S. Woo, *e-Polymers* 2001, no.019
- [96] M.J. Guest, Y.W. Cheung, T.P. Karjala, *ANTEC* 2001, 1709
- [97] H. L. Lu, S. Hong, T. C. Chung, *Macromolecules* 31 (1998), 2028
- [98] T. C. Chung, *Polym. Prepr.* 39 (1998), 218
- [99] T. C. Chung, H. L. Lu, R. D. Ding, *Macromolecules* 30 (1997), 1272
- [100] M. Al-Hussein, G. Strobl, *Macromolecules* 35 (2002), 8515
- [101] J.T. Graham, R.G. Alamo, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 35 (1997), 213
- [102] S. Bornemann, Diplomarbeit (1997), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [103] M. Arndt, I. Beulich, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998), 1221
- [104] I. Tritto, L. Boggioni, M.C. Sacchi, P. Locatelli, D.R. Ferro, A. Provasoli, *Macromol. Rapid Commun.* 20 (1999), 279
- [105] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2.Aufl., Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1992)
- [106] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1990)
- [107] M. Arnold, O. Henschke, F. Köller, *Macromolecular Reports*, A33(Suppl. 3&4) (1996), 219
- [108] M. Fujita, G.W. Coates, *Macromolecules* 35 (2002), 9640
- [109] S. Bornemann, T. Schimmel, J. Knorr, M. Arnold, *Polym. Prepr.* 41 (2000), 468
- [110] N. Naga, Y. Imanishi, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), 2155

## Summary

The aim of this work was the production and characterization of ethene-styrene terpolymers and ethene-norbornene co- and terpolymers. These polymerisations were carried out at 75 °C with an aminosilane-bridged titanocene catalyst, a boron cocatalyst and TIBA as scavenger.

The incorporation of norbornene into ethene-norbornene copolymers was possible to a content up to 50 mol·% in the copolymer. The copolymer composition was determined by <sup>1</sup>H-NMR- and <sup>13</sup>C-NMR- spectroscopy. It was found, that the NMR investigation shows no signals indicating norbornene-norbornene couplings.

The thermal behaviour of the ethene-norbornene products were investigated using DSC techniques at a heating rate of 10 K/min. The melting and glass transition temperature are strongly affected by the norbornene content. With the incorporation of 17 mol·% norbornene in the ethene-norbornene copolymers the melting temperature decreases from 132 °C down to 55 °C. The glass transition temperature increases from -6 °C to 107 °C when norbornene incorporation is raised from 4 mol·% to 45 mol·% norbornene content.

For the polymerisation of ethene-norbornene-styrene terpolymers two ethene-norbornene-compounds with 7 mol·% and 30 mol·% norbornene were used as initial compounds. Styrene was afterwards added in steps of 5 mol·%. The terpolymer composition of these terpolymers was also determined by <sup>1</sup>H-NMR- and <sup>13</sup>C-NMR- spectroscopy. These NMR investigations do not show signals indicating norbornene-norbornene, norbornene-styrene or styrene-styrene couplings.

The melting and glass transition temperature decrease when styrene is incorporated into the ethene-norbornene terpolymers with the lower norbornene content. The incorporation of styrene influences the mechanical behaviour as well. With rising styrene content the elongation increases and the maximum tensile strength and the E-modulus decrease. In opposite to that the styrene incorporation into the ethene-norbornene terpolymers with the higher norbornene content does not influence the glass transition temperature but the mechanical behaviour. The maximum tensile strength and the E-modulus increase with increasing styrene content and the elongation decreases.

For the ethene-styrene terpolymerisation we used 1-butene, 1-hexene, norbornene, cyclopente-

ne, 1,5-hexadiene, 1,9-decadiene and 7-methyl-1,6-octadiene as termonomers. The initial ethene-styrene compound contains 40 *mol*·% styrene.

The incorporation of  $\alpha$ -olefins and cycloolefins show different influences on the ethene/styrene-copolymers. The terpolymer composition was determined by  $^1\text{H}$ -NMR- and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy. It was found, that the incorporation of 1-butene and 1-hexene are nearly ideal. In contrast to that only 10% cyclopentene but 75% norbornene was incorporated into the ethene-styrene terpolymers.

The molecular weight of the terpolymer samples were determined by SEC. The molecular weight of the 1-butene and 1-hexene terpolymers decreases with increasing  $\alpha$ -olefin content. Contrary to that the molecular weight of the ethene-styrene-norbornene terpolymers increases with increasing norbornene content.

At a norbornene content of 28 *mol*·% the incorporation of norbornene into ethene-styrene terpolymers leads to a linear increase of the glass transition temperature to 64°C. This increase corresponds to an average increase of 1,8 K per *mol*·%. For the  $\alpha$ -olefins the average decrease of the glass transition temperature is 1,2 K per *mol*·% for 1-butene and 1-hexene.

The mechanical behaviour changes from ductile to glassy-hard for the ethene-styrene-norbornene terpolymers with rising norbornene content. The ethene-styrene terpolymers with 1-butene, 1-hexene and cyclopentene became more ductile and elastic.

For the ethene-styrene- $\alpha$ , $\omega$ -diene terpolymers the terpolymers with 7-methyl-1,6-octadiene show the strongest influence on the glass transition temperature and the mechanical behaviour. Already 1 *mol*·% 7-methyl-1,6-octadiene decreases the glass transition temperature from 19°C down to 5°C.

Hiermit erkläre ich, Daniela Pollmächer, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der im Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle/Saale,

Daniela Pollmächer

# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

Name Daniela Pollmächer  
geb. Hackethal

Adresse Markt 26  
D-06217 Merseburg

Tel. (034 61) 82 3063

E-Mail daniela.pollmächer@gmx.de

Geb. am 21. 10. 1978 in Halle/Saale  
Verheiratet, deutsch

## Schulbildung

09.1985–09.1991 Grundschule in Halle/Saale

09.1991–09.1997 Georg-Cantor-Gymnasium Halle  
Gymnasium mit mathematisch-naturwissenschaftlichem Schwerpunkt  
Leistungskurse Chemie, Mathematik und Deutsch: Abiturnote gut

## Studium

10.1997–10.1999 Vordiplom Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Gesamtnote gut

10.1999–05.2002 Hauptstudium Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Fächer: Makromolekulare Chemie, Organische Chemie, Anorganische Chemie, Physikalische Chemie, Instrumentelle Analytik, Technische Chemie  
Diplomarbeit: „Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung von Ethylen/Styren-Co- und Terpolymeren“, Note sehr gut  
Gesamtnote gut

## Weitere Akademische Ausbildung

05.2002–11.2004 Promotion Makromolekulare Chemie in Zusammenarbeit mit DOW Chemical  
Thema: „Ethen/Styren-Terpolymere: Synthese, Struktur, Eigenschaften“

seit 04.2003 Wirtschaftswissenschaftliches Studium an der Fernuniversität Hagen

01.2004–04.2005 Stipendium des Instituts für Polymerwerkstoffe

## **Berufserfahrung**

05.2002–12.2003    Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymerwerkstoffe  
seit 05.2005        Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Fraunhofer Gesellschaft am  
Institut für angewandte Polymerforschung

## **Praktikum**

09.1995-06.1996    Institut für Werkstoffwissenschaften (MLU)  
Kunststoffrecycling

02.2000-03.2000    Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (MLU)  
biologisch abbaubare Kunststoffe

07.2000-09.2000    Secil-Companhia de Cal e Cimento, Portugal  
Prozess- und Qualitätskontrolle

10.2000-05.2001    Institut für Organische Chemie, Arbeitsgruppe Theoretische Chemie  
Molecular Modelling und theoretische Molekülberechnungen

07.2001-08.2001    Instituts für Polymerwerkstoffe  
Synthese und Modifizierung

## **Sprachen**

Deutsch (Muttersprache)  
Englisch (fließend)  
Russisch (Grundkenntnisse)

## **Sonstiges**

Kenntnisse im Bereich der NMR, FT-IR, DSC, GPC, HPLC, MS und  
mechanischen Analyse bei polymeren, organischen und anorganischen  
Werkstoffe

Kenntnisse in Microsoft Office, Microcal Origin, ChemOffice,  $\text{\LaTeX}$  ,  
ACD/ ChemSketch und MestRe

Sachkundenachweis gemäß 5 Chemikalien-Verbotsverordnung  
Führerschein Klasse 3 vorhanden

Daniela Pollmächer  
Merseburg, 7. September 2005