

Modifizierte Polypropylene durch Metallocen-Katalyse



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Frank Köller

geb. am 26. 01. 1969 in Merseburg

Gutachter:

1. Doz. Dr. M. Arnold

2. Prof. Dr. J. Kreßler

3. Prof. Dr. O. Nuyken

Halle(Saale), 24. 11. 1998

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1995 bis Oktober 1998 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

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

Herrn Dr. S. Poser danke ich für die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Herrn S. Bornemann danke ich für die gute Zusammenarbeit auf experimentellem Gebiet.

Herrn Dr. D. Ströhl danke ich für zahlreiche wertvolle Hinweise zur Anfertigung der Hochtemperatur-NMR-Spektren.

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

Frau C. Becker danke ich für die Anfertigung von REM-Aufnahmen, Frau Redel und Frau Sachse für die zahlreich ausgeführten Zugspannungs-Dehnungs-Messungen, Frau G. Kohlmann für die GPC-Messungen.

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

Meiner Frau Solveig danke ich für ihr Verständnis und für die große moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung

2. Theoretischer Teil
 - 2.1. Metallocen-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen
 - 2.2. Olefincopolymere
 - 2.3. Polypropylen-Pfropfcopolymere
 - 2.4. Polypropylen-Blends
 - 2.4.1. Polypropylen/Polystyren-Blends

3. Ergebnisse und Diskussion
 - 3.1. Synthese von unterschiedlich verzweigten Polypropylenen mit Metallocenen
 - 3.1.1. Ergebnisse der Copolymerisation mit einem isospezifischen Metallocen
 - 3.1.1.1. Thermische Eigenschaften der Propen/1-Olefin-Copolymere
 - 3.1.1.2. Mechanische Eigenschaften der Propen/1-Olefin-Copolymere
 - 3.1.2. Ergebnisse der Copolymerisation mit einem aspezifischen Metallocen
 - 3.2. Darstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit definierter Seitenkettenlänge
 - 3.2.1. Propen/Norbornen-Copolymerisation
 - 3.2.2. Darstellung von norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren
 - 3.2.3. Synthese von PP-Pfropfcopolymeren
 - 3.3. Polypropylen-Pfropfcopolymere als Phasenvermittler in PP/PS-Blends
 - 3.3.1. Mechanische Eigenschaften der kompatibilisierten PP/PS-Blends
 - 3.3.2. Morphologie von Polypropylen/Polystyren-Blends mit PP-g-PS Pfropfcopolymeren
 - 3.3.3. Vergleich der Wirksamkeit der PP-Pfropfcopolymere als Phasenvermittler in Polypropylen/Polystyren-Blends

4. Experimenteller Teil
 - 4.1. Polymerisationsapparatur
 - 4.2. Polymerisationsdurchführung
 - 4.2.1. Darstellung von Propen/1-Olefin-Copolymeren
 - 4.2.1.1. Polymerisationsansätze
 - 4.2.2. Synthese von α -norbornenyl-Polystyrenmakromonomeren
 - 4.2.2.1. Synthese von 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (NBCH₂Cl)
 - 4.2.2.2. Synthese des funktionellen Initiators für die anionische Polymerisation von Styren
 - 4.2.2.3. Anionische Polymerisation von Styren
 - 4.2.3. Copolymerisation von Propen und α -norbornenyl-Polystyrenmakromonomeren
 - 4.3. Verwendete Chemikalien
 - 4.3.1. Argon
 - 4.3.2. Lösungsmittel
 - 4.3.3. Monomere
 - 4.3.4. Katalysatoren
 - 4.4. Herstellung von Polypropylen/Polystyren-Blends
 - 4.5. Analytische Methoden
 - 4.5.1. Gelpermeationschromatographie
 - 4.5.2. Kernresonanzspektroskopie
 - 4.5.3. Thermische Analyse
 - 4.5.4. Rasterelektronenmikroskopie
 - 4.5.5. Zugspannungs-Dehnungs-Messungen
5. Zusammenfassung
6. Literaturverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren ist ein deutlicher Wandel in der Zielstellung der Kunststoffforschung zu beobachten. Die in den siebziger und achtziger Jahren forcierten Arbeiten zur Entwicklung von Hochleistungskunststoffen durch Polymerisation von immer neuen, spezielleren Monomeren wurde deutlich reduziert. Die Forschung konzentriert sich heute wieder verstärkt auf die großen Kunststoffklassen, wobei nicht die Vielfalt der Monomere, sondern die Vielfalt der Produkteigenschaften durch neuartige Kombination der bekannten Bausteine im Mittelpunkt stehen. Die ausschließlich eigenschaftsbezogene Entwicklung von Polymeren aus „exotischen“ Ausgangsstoffen, ist zugunsten einer rasanten verfahrenchemischen Entwicklung mit neuen Katalysatoren und Initiatoren für die kontrollierte Polymerisation lange bekannter Monomere zurückgetreten /1,2/.

Metallocene etablieren sich gegenwärtig als eine neue Generation von Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen, die es ermöglichen, neuartige Polyolefinmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erzeugen. Sie zeichnen sich durch einheitliche katalytische Zentren („single-site“ Katalysatoren), hohe Polymerisationsaktivität sowie durch die Möglichkeit der Steuerung von Molmasse und Molmassenverteilung, Stereochemie und Comonomereinbau aus /3/. Mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Polyolefine weisen bedingt durch die einheitliche Art der katalytisch aktiven Zentren eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf. Sie ermöglichen die Erzeugung von statistischen Olefincopolymeren. Metallocen-Systeme können in bereits bestehende Produktionsverfahren eingeführt werden. Diese „drop in“ Technologie erhöht die Attraktivität der Metallocen-Katalyse erheblich /4/.

Die Entwicklung der stereospezifischen Polymerisation von Olefinen nahm seit ihrer Entdeckung einen rasanten Aufschwung. Im Jahre 1954 erhielt G. Natta mit dem zuvor von Ziegler entdeckten Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ bei der Polymerisation von Propen ein Gemisch aus ataktischem und isotaktischem Polypropylen /5/.

Die erste Produktion von isotaktischem Polypropylen mit der sogenannten ersten Katalysatorgeneration erfolgte im Jahre 1957 bei Montecatini. Das unmodifizierte Polymere zeichnete sich durch eine niedrige Dichte, einen hohen Kristallitschmelzpunkt von 165°C , chemische Resistenz, Härte, Oberflächenglanz und Orientierbarkeit aus. Es wies allerdings auch deutliche Mängel wie geringe UV-Stabilität und Sprödigkeit unter 0°C auf /6/. 1970 wurde

bei Fa. Solvay (Brüssel) mit AlEt_2Cl aktivierten donormodifizierten TiCl_3 -Systemen die zweite Katalysatorgeneration entwickelt. Mit diesen Katalysatoren war eine Verbesserung der Aktivität und eine höhere Stereoregularität erreichbar. Auf eine Abtrennung von ataktischem Polypropylen aus dem Produkt konnte verzichtet werden, nicht aber auf die Entfernung der Katalysatorrückstände /7,8/.

Entscheidend für die Entwicklung der modernen stereospezifischen, heterogenen Katalysatorgenerationen war das Trägern der Titanverbindungen auf wasserfreien Magnesiumsalzen und ihre Modifizierung mit Lewis-Basen /9/. Diese, als dritte Katalysatorgeneration bezeichneten Trägerkatalysatoren, produzierten Polyethylen und Polypropylen in sehr hohen Ausbeuten und sehr hoher Stereospezifität und erlaubten darüber hinaus erstmalig die Polymerisation in flüssigem Propen /10/.

Ziegler-Natta-Katalysatoren der 4. Generation ermöglichen zusätzlich eine Kontrolle der Polymorphologie. Die kugelförmigen Katalysatoren der „reactor granulate technology“ produzieren kugelförmige Polymerpartikel, die durch Abdampfen des Monomeren leicht abgetrennt werden können. Die Einsparung von Extrusion und Granulierung macht die Herstellung von Polypropylen zu einem äußerst umweltfreundlichen Verfahren /11/.

Die ersten homogenen Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, wie z.B. das Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (Cp_2TiCl_2), wurden von Breslow und Newburg Ende der fünfziger Jahre beschrieben /12/. Die Aktivität dieser Systeme war zunächst nur sehr gering und auf Ethen beschränkt. Sie gestatteten jedoch, den Mechanismus der Olefinpolymerisation zu studieren /13/. Ein entscheidender Fortschritt bei der Entwicklung der modernen Metallocene war die Entdeckung, daß Spuren von Wasser, welches lange Zeit als wirkungsvolles Katalysatorgift galt, aluminiumalkylaktivierte Metallocen-Katalysatoren zu hochaktiven Katalysatorsystemen umwandeln konnte /14/. Kaminsky und Sinn entwickelten das durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium entstehende Methylaluminoxan (MAO) als effektiven Cokatalysator für Metallocene /15/. Das System Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid/Methylaluminoxan erwies sich als hochaktiv für die Polymerisation von Ethen /16/. Mit ihm gelang Sinn und Kaminsky Ende der siebziger Jahre erstmals auch die Polymerisation von Propen. Das erhaltene Polypropylen wies eine ideal ataktische Struktur auf, was mit anderen Katalysatoren bis dahin nicht zu erreichen war /17/.

Ausgehend von Ethylen-verbrückten Liganden erhielt Brintzinger Anfang der achtziger Jahre chirale, konformativ fixierte *ansa*-Metallocen-Komplexe /18/. Sie ermöglichten erstmals die

stereospezifische Olefinpolymerisation. Nach Aktivierung mit Methylaluminoxan erhielten Ewen mit dem Katalysator $\text{Et}(\text{THind})_2\text{TiCl}_2$ /19/ sowie Kaminsky mit dem System $\text{Et}(\text{THind})_2\text{ZrCl}_2$ /20/ durch Polymerisation von Propen hochisotaktisches PP. Diese Entdeckung war der Ausgangspunkt für eine stürmische Weiterentwicklung dieser neuartigen Klasse von Katalysatoren, mit denen es gelingt, die Eigenschaften von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen und Polypropylen, gezielt zu variieren und auch völlig neue Kunststoffe „maßzuschneidern“ /21/.

Ein breites Eigenschaftsbild, gute Verarbeitbarkeit und ein günstiges Preisniveau haben Polypropylen heute zu einem bestens etablierten Standardkunststoff werden lassen. In den vergangenen zehn Jahren ist der Verbrauch an Polypropylen weltweit überdurchschnittlich gestiegen, die jährliche Zuwachsrate für den Zeitraum von 1994 bis 2000 beträgt nach einer Schätzung ca. 9 % (Abb. 1) /22/. Es wird prognostiziert, daß Polypropylen noch in diesem Jahrzehnt zum meistgebrauchten Massenkunststoff avanciert /6/.

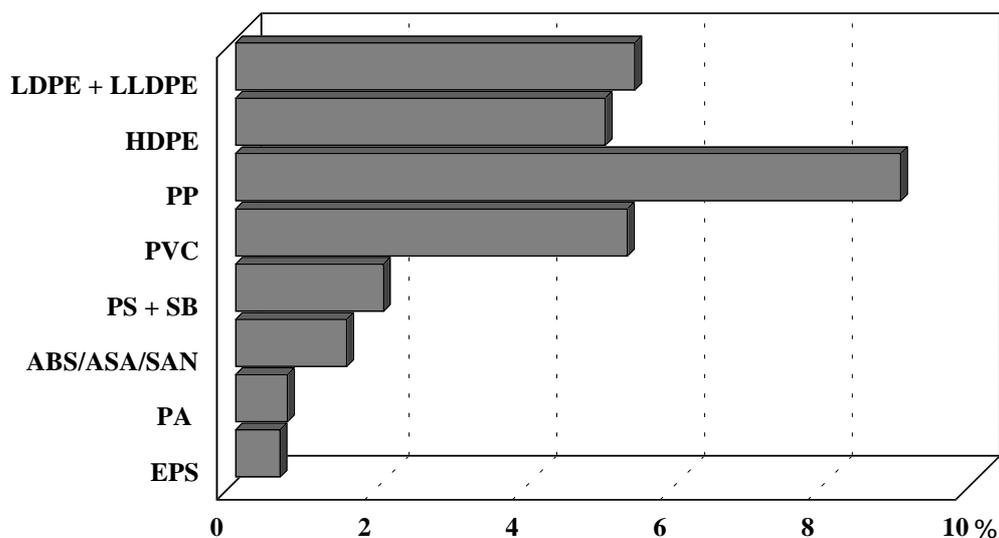


Abb. 1 Kunststoffverbrauch weltweit, jährliche Zuwachsrate für den Zeitraum 1994 bis 2000

Die große Eigenschaftsbreite machte es möglich, daß PP in erheblichem Maße andere Werkstoffe wie Holz, Papier oder Keramik, aber auch andere Kunststoffe in vielen Bereichen substituieren konnte, so ABS im Automobilbau, PA im Fasersektor oder PVC bei Folien und Verpackungen /23/.

Zum stetigen Anstieg des Verbrauches an Polyolefinen trägt auch der mit der Einführung der Metallocene erreichte Zugang zu neuartigen Polymermaterialien bei. So sind durch

Metallocen-Katalyse erstmalig Cycloolefincopolymere (COC) /24/, syndiotaktisches Polypropylen (s-PP) /25/ oder elastomere Polypropylene /26/ im technischen Maßstab zugänglich. Ein weiterer Vorteil der Anwendung von Polyolefin-Materialien liegt in ihrer umweltschonenden Herstellung. So können im Gasphasenverfahren mit 1 g Katalysator rund 40 Tonnen Polypropylen ohne zu deponierende Nebenprodukte und Lösungsmittlemissionen hergestellt werden /27/. Neueste Untersuchungen zur Möglichkeit des Polyolefinabbaus durch Hydrogenolyse zu kurzkettigen Alkanen erhöhen die Attraktivität dieser Werkstoffklasse auch aus ökologischer Sicht /28/.

Zielstellung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die weitreichende Modifikation der Materialeigenschaften von Polypropylen durch Copolymerisation mit 1-Olefinen, sowie die Synthese neuartiger Polypropylen-Pfropfcopolymere mit einheitlicher Seitenkettenlänge.

Der Einbau von 1-Octen in die Polypropylengrundkette führt zu Copolymeren mit linearen Kurzkettenverzweigungen. Der Einbau von 4-Methylpent-1-en in die wachsende Polypropylenkette führt demgegenüber zu PP-Materialien mit verzweigten Seitenästen.

Die Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Seitenketten auf die thermischen und mechanischen Produkteigenschaften war ein Ziel der vorliegenden Arbeit.

Neben der Darstellung dieser Propen-Copolymere über den gesamten Zusammensetzungsbereich, war die Änderung der thermischen und mechanischen Produkteigenschaften der Copolymere durch den Einbau geringer Mengen an α -Olefinen in die Polypropylengrundkette von besonderem Interesse.

Eine weitere Zielstellung bestand in der Synthese von neuartigen Polypropylen-g-Polystyren Pfropfcopolymeren mit einheitlicher Seitenkettenlänge. Ausgehend von den Erkenntnissen der Copolymerisation von Propen und Norbornen sollten geeignete Reaktionsbedingungen für die Metallocen-katalysierte Copolymerisation von norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren erarbeitet werden (Makromonomer-Methode) und Polypropylen-Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge und Seitenkettenanzahl dargestellt werden.

Die dargestellten Pfropfcopolymere mit definierter Seitenkettenlänge sollten im Anschluß auf ihre Wirkung als Phasenvermittler in Polypropylen/Polystyren-Blends untersucht werden.

2. Theoretischer Teil

2.1. Metallocen-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen

Seit der Entdeckung der koordinativen Polymerisation durch Ziegler und Natta Anfang der fünfziger Jahre nahm die Zahl neuer Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Olefinen einen rasanten Aufschwung. Die Katalysatorentwicklung verlief in mehreren Etappen und führte zu einer Vielzahl hochaktiver, stereospezifischer, heterogener Katalysatorsysteme.

Seit Anfang der achtziger Jahre eröffnen homogene Metallocen-Katalysatoren bis dahin ungeahnte Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Polymerstrukturen und gelten als neue Katalysatorgeneration der stereospezifischen Olefinpolymerisation /29/.

Kaminsky und Sinn entdeckten 1980 mit dem System Bis(cyclopentadienyl)titanidchlorid/Methylaluminoxan einen hochaktiven Katalysator zur Polymerisation von Propen und höheren 1-Olefinen. Vorausgegangen war die Beobachtung, daß Spuren von Wasser die Polymerisationsaktivität des Systems $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$ erheblich steigerten /30/. Es erfolgte anschließend die gezielte Entwicklung von Methylaluminoxan als Cokatalysator für Metallocene /31/. Obwohl oligomere Aluminoxane seit längerer Zeit bekannt sind, ist ihre exakte Struktur und Zusammensetzung noch nicht vollständig geklärt. Die Darstellung von Aluminoxan kann einerseits durch kontrollierte Hydrolyse von AlMe_3 , und andererseits durch die Reaktion von Trimethylaluminium mit dem Kristallwasser anorganischer Salze erfolgen. Es liegt hauptsächlich als lineares oder cyclisches Oligomer mit $n \approx 5 - 20$ vor /32/. Reste von AlMe_3 sind an Gleichgewichten der Umwandlung verschiedener MAO-Oligomere beteiligt /33/. Modellrechnungen von Sinn /34/ weisen dem Aluminoxan eine Cluster-Struktur zu, bei der durch kovalente und koordinative Bindungen lineare und cyclische Einheiten verbunden sind. In Abb. 2 ist die Wirkungsweise von MAO schematisch dargestellt.

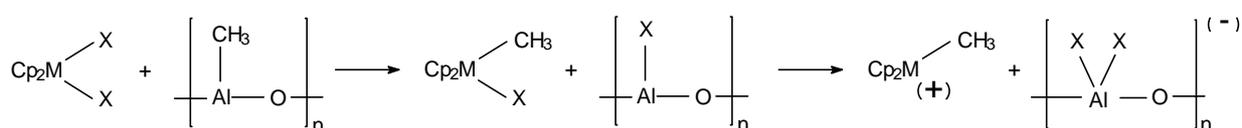


Abb. 2 Bildung des aktiven Zentrums am Metallocen durch Reaktion mit MAO

Die Wirkung von Methylaluminoxan beruht auf dem Ligandenaustausch mit dem Metallocendichlorid, welcher über die Zwischenstufe des Monomethylkomplexes bei Überschuß an

MAO zum Metallocendimethylkomplex führt. Eine Konzentrationserhöhung von MAO auf ein Al : Zr-Verhältnis von ca. 200 : 1 oder mehr führt zur Abstraktion von CH_3^- -Ionen und zur Ausbildung von CH_3MAO^- -Ionen. Diese fungieren als schwach koordinierte Gegenionen zu den entstandenen Metallocenmonomethyl-Kationen /35/. Für große schwach koordinierte Anionen wie z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ oder $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}\text{B}^-$ wurden starke Wechselwirkungen mit dem Metallocen-Kation nachgewiesen /36/. Die Systeme $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+ / (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ erweisen sich als gute Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen, polymerisieren Propen jedoch lediglich zu niedermolekularen ataktischen Produkten /37/.

Ein großer Fortschritt gelang durch die Einführung von perfluorierten Tetraphenylborat als Gegenion zum positiv geladenen Metallocenkomplex /38/. Die durch Abstraktion eines CH_3^- -Anions aus einem Dimethylzirconocenkomplex mit Trityltetrakis(perfluorophenyl)borat entstehenden Katalysatorsysteme des Typs $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+ / (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ waren die ersten definierten Zirconocen-Katalysatorsysteme, die Propen und höhere Olefine ohne Zusatz weiterer Aktivatoren mit hoher Aktivität polymerisierten /39/.

Die ersten Metallocene, die in Verbindung mit MAO zum Einsatz kamen, waren Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen des Zirkoniums und des Titans. Ihre Aktivität zur Polymerisation von Ethen war größer als die aller bis dahin bekannten heterogenen Systeme. Bei der Polymerisation von Propen erhielt man allerdings lediglich ataktische Polymere.

Der Durchbruch bei der Entwicklung der koordinativen Olefinpolymerisation gelang durch die Einführung verbrückter Metallocene, auf der Basis von Bisindenylkomplexen /40/.

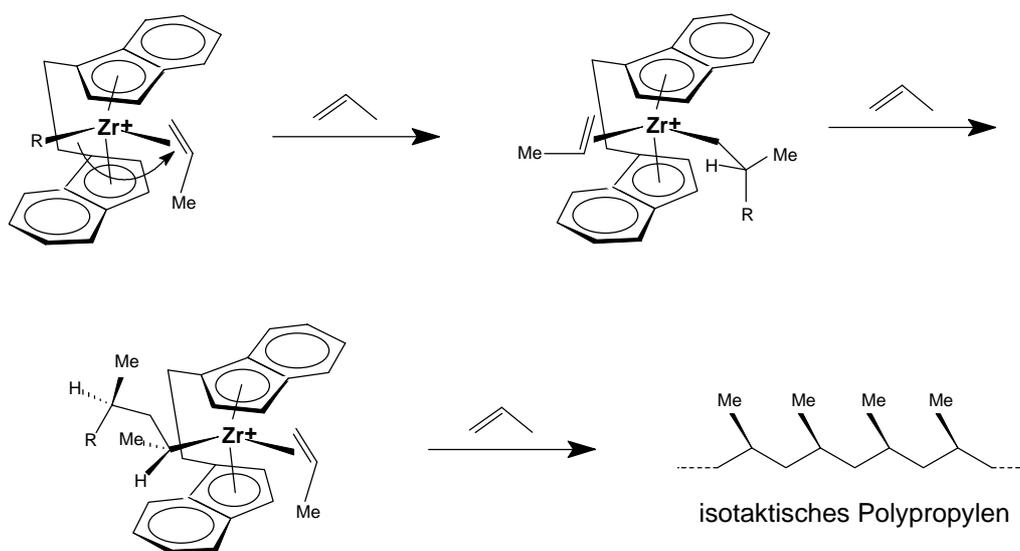


Abb. 3 Mechanismus der isospezifischen Metallocen-katalysierten Propenpolymerisation

Durch die Verbrückung der Liganden entsteht ein stereorigider löslicher Komplex mit stereoselektiver Vorzugsrichtung beim Insertionsschritt. Die Chiralität des aktiven Zentrums als Voraussetzung für die Synthese isotaktischer Polymere wurde bereits 1958 von Patat und Sinn vorausgesagt /41/.

Mit dem Katalysatorsystem $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ erhielt Ewen bei der Polymerisation von Propen ein Gemisch aus 63% isotaktischem und 37% ataktischem Polypropylen /42/. Die Darstellung von vollständig isotaktischem Polypropylen gelang erstmals Kaminsky mit einem von Brintzinger synthetisierten Zirkonocenverbindung $[\text{En}(\text{THInd})_2]\text{ZrCl}_2$ mit Methylaluminoxan als Cokatalysator /43/.

Metallocen-Katalysatoren zeichnen sich neben ihrer enormen Polymerisationsaktivität auch besonders durch ihre einstellbare Stereoselektivität aus. Der Mechanismus der Insertionsreaktion von 1-Olefinen beruht nach Cossee et. al. auf der zunächst schwachen koordinativen Bindung des Olefins durch das Metallocenmonomethyl-Kation /44/.

Der Alkyligand wird anschließend über einen cyclischen Übergangszustand auf das β -C-Atom des Olefins übertragen, eine neue Metall-Kohlenstoff-Bindung wird gebildet. Durch Verwendung teildeuterierter Monomere konnte gezeigt werden, daß ausschließlich eine *cis*-Addition des Olefins an das Übergangsmetallalkyl erfolgt /45/. Durch eine α -agostische Wechselwirkung eines Protons mit dem Zentralatom erfolgt eine Stabilisierung des Übergangszustandes. Die Polymerisation von 1-Olefinen ist nur dann stereospezifisch, wenn der Katalysator in der Lage ist, zwischen den beiden Seiten des prochiralen 1-Olefins zu unterscheiden. Wird ausschließlich die *re*- bzw. die *si*-Seite angegriffen, erhält man in beiden Fällen isotaktische Poly(1-olefine) /46/. Für die Stereoregularität der Poly(1-olefine) ist der stereochemische Verlauf der Insertionsreaktion von Bedeutung. Ein eintretendes Olefin wird in die *trans*-Position zum β -C-Atom der metallgebundenen Polymerkette orientiert. Die Polymerkette ihrerseits wechselt dabei ihre Position und wird in die sterisch am wenigsten beanspruchte Stelle des Ligandengerüsts gedrängt. Metallocen-Katalysatoren, die auf Grund ihrer Liganden C_2 -Symmetrie besitzen, bieten jedem Olefin die gleiche enantiofaciale Orientierung und produzieren somit isotaktische Poly(1-olefine) /47/. Dabei kann die stereochemische Kontrolle zum einen durch das chirale Übergangsmetallzentrum, zum anderen durch das stereogene C-Atom des zuletzt in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eingeschobene 1-Olefin erfolgen.

Man unterscheidet entsprechend zwischen stereochemischer Kontrolle des Katalysatorzentrums („enantiomorph-site control“) und der stereochemischen Kontrolle des Kettenendes („chain-end control“)/48/.

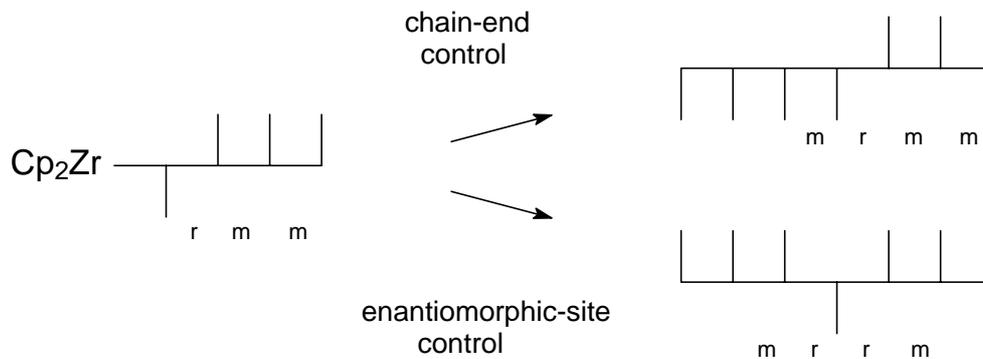


Abb. 4 Polypropylen-Mikrostruktur bei stereochemischer Kontrolle durch den Katalysator bzw. durch das Kettenende

Bei der stereochemischen Kontrolle durch das zuletzt insertierte 1-Olefin ändert sich bei einer Fehlinsertion die Konfiguration des stereogenen C-Atoms am Kettenende. Diese Inversion der Konfiguration wird in der Polymerkette fortgesetzt bis wieder eine Fehlinsertion auftritt. Mit dem homogenen Katalysatorsystem $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2/\text{MAO}$ werden bei Temperaturen unterhalb $-30\text{ }^\circ\text{C}$ die für isospezifische Polymerisation mit Kontrolle des Kettenendes typischen isotaktischen Stereoblock-Polypropylene gebildet /45/. Bei stereochemischer Kontrolle durch das Katalysatorzentrum bleiben Insertionsfehler isoliert, da sich die Konfiguration des für die stereochemische Kontrolle verantwortlichen Katalysatorzentrums nicht verändert hat.

Die in Abb.4 schematisch dargestellten Kettendefekte lassen sich durch die charakteristischen Signale für (mrrm)- bzw. (mrrm)-Pentaden der Methylgruppen im hochaufgelösten ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden.

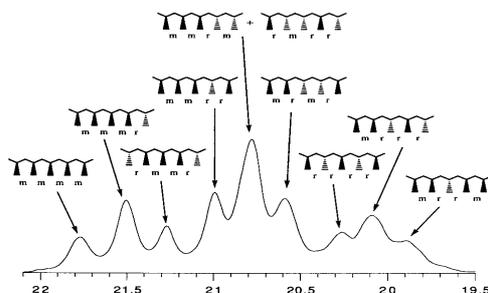


Abb. 5

Ausschnitt eines ^{13}C -NMR-Spektrums von Polypropylen mit Zuordnung der charakteristischen Pentaden-Signale nach /50/

Im Unterschied zu C_2 -symmetrischen, isospezifischen Metallocen-Katalysatoren ist es möglich, mit C_s -symmetrischen Metallocenen hochsyndiotaktische Poly(1-olefine) zu erhalten /51/. Mit Isopropyliden(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid gelang Ewen erstmals die syndiospezifische Polymerisation von Propen zu s-PP /52/. Die wachsende Polymerkette wechselt bei jedem Insertionsschritt ihre Position am Metallocen. Bedingt durch die Katalysatorstruktur invertiert jeweils die Konfiguration am Katalysatorzentrum. Die unterschiedliche enantiofaciale Orientierung bewirkt einen wechselseitigen Angriff am prochiralen 1-Olefin, was zur Bildung der syndiotaktischen Struktur führt /53/.

Mit syndiospezifischen Katalysatoren sind nunmehr auch hochmolekulare, syndiotaktische Poly(1-olefine) im technischen Maßstab zugänglich. Syndiotaktisches Polypropylen ist besonders geeignet für die Herstellung von Folien mit erhöhter Transparenz und Zähigkeit /54/.

Mit dem Katalysatorsystem Ethylen(1-tetramethylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid /MAO lassen sich hingegen Polypropylene mit statistisch verteilten, ataktischen und isotaktischen Blöcken unterschiedlicher Länge erzeugen /55/. Diese Polypropylenmaterialien besitzen elastomeren Charakter. Über die Steuerung des Verhältnisses von ataktischen und isotaktischen Polypropylensequenzen in der Polymerkette lassen sich Steifigkeit und Festigkeit dieser Materialien gezielt beeinflussen /56/. Zu ähnlichen elastomeren Polypropylenmaterialien gelangt man durch die Verwendung eines oszillierenden, unverbrückten Bis(indenyl)-zirkoniumkomplexes mit jeweils zwei Phenylsubstituenten in 2-Position /57/.

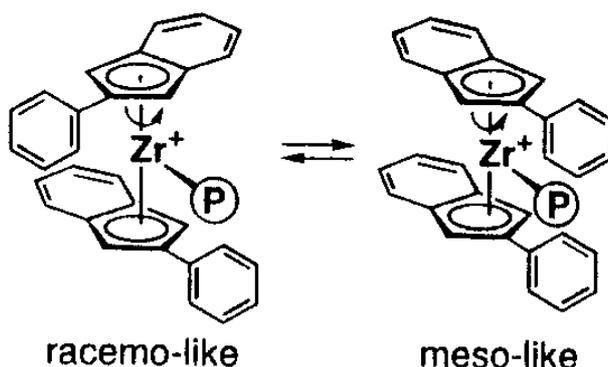


Abb. 6 Struktur eines oszillierenden Metallocen-Katalysators

In Abhängigkeit von Monomerkonzentration und Temperatur treten *rac*- bzw. *meso*- ähnliche Konformationen auf, die entsprechend isotaktische oder ataktische Sequenzen in der wachsenden Polypropylenkette bewirken /58/.

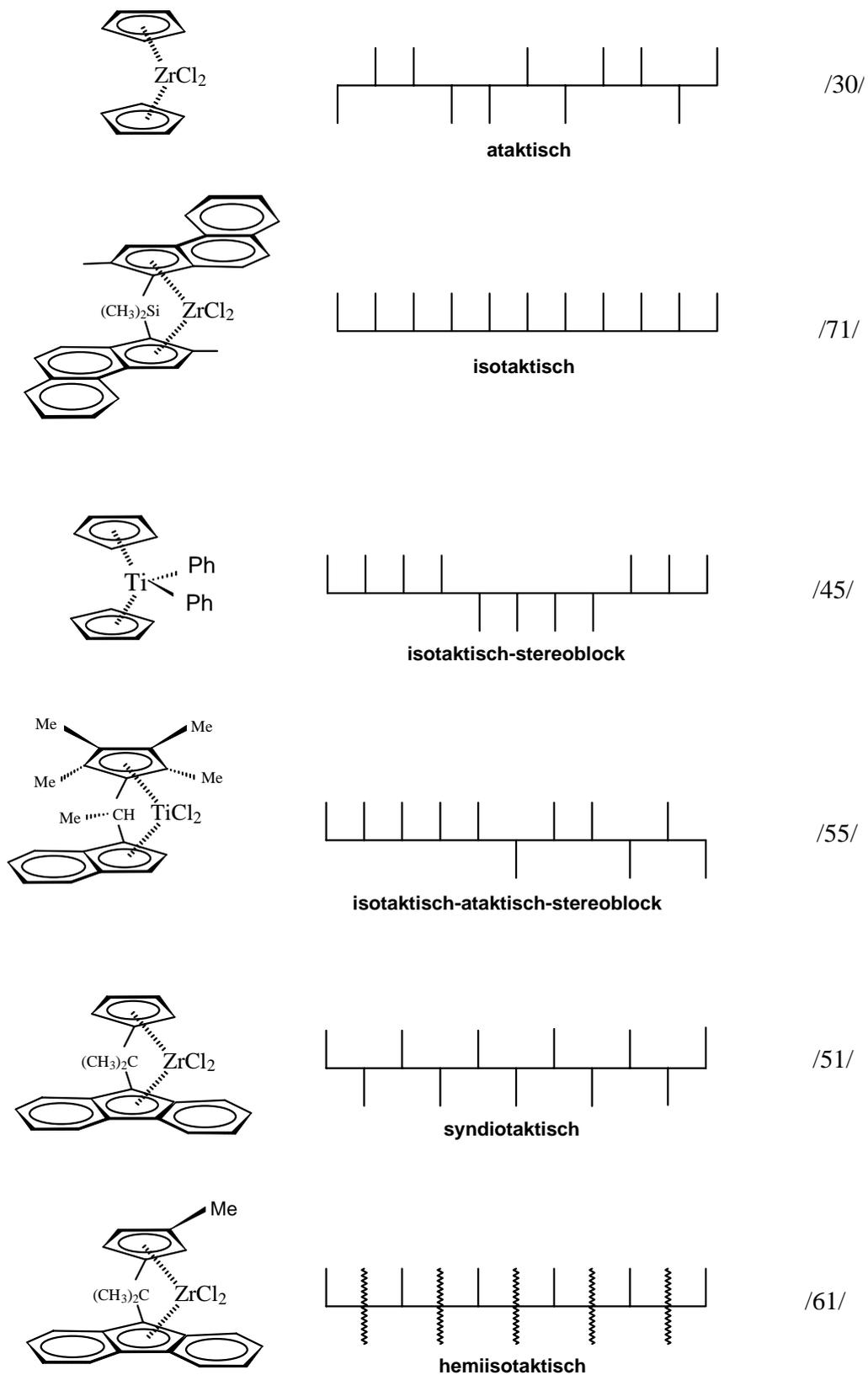


Abb.7 Zusammenhang von Katalysatorgestalt und Mikrostruktur von Polypropylen

Auch mit nicht stereoselektiven Metallocenen lassen sich elastomere Polypropylene erzeugen. So erhielt Resconi mit dem Metallocen-System $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Fluo})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hochmolekulares, elastomeres Polypropylen (ELPP) mit isotaktischen, kristallisierfähigen Segmentanteilen /59/. Der Nachteil der mit -5°C relativ hohen Glasübergangstemperatur von ELPP kann durch den Einbau von Comonomeren beseitigt werden /60/.

Wird die Symmetrie eines C_5 -symmetrischen Metallocen-Katalysators durch eine entsprechende Ligandenvariation erniedrigt, erhält man unsymmetrische Komplexe. Diese Moleküle besitzen zwei verschiedene Komplexseiten, an die das Monomer koordinieren kann. Durch Anfügen einer Methyl- oder *t*-Butylgruppe an den Cyclopentadienylliganden gelangt man zu Katalysatoren, welche 1-Olefine lediglich an einer Seite des Katalysators stereoselektiv insertieren, der darauffolgende Insertionsschritt erfolgt statistisch. Mit der Verwendung derartiger Katalysatorsysteme lassen sich somit hemiiotaktische Strukturen erzeugen, bei denen jede zweite Monomereinheit im Polymer die gleiche Konfiguration besitzt /61/. Obwohl hemiiotaktische Polypropylen-Stereoisomere noch keine technische Anwendung finden, lassen sich aus der Analyse der Mikrostruktur Hinweise auf den Mechanismus der Metallocenkatalyse ableiten /62/. Der Zusammenhang zwischen Katalysatorgeometrie und Mikrostruktur der entsprechenden Polypropylene ist in Abb.7 dargestellt.

Metallocen-Katalysatoren verbinden neben einer außerordentlich hohen Aktivität zur Polymerisation von Olefinen die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung verschiedener Polymereigenschaften durch die Variation der Metallocen-Struktur. So lassen sich durch die Wahl eines geeigneten Substitutionsmusters sowohl die Aktivität des Katalysators, das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und die Stereochemie der Polymere, als auch der Comonomereinbau in die Polymerkette bewußt steuern /63/.

Durch die Variationen des Zentralatoms, der Brückeneinheit sowie der Ligandenstruktur von Metallocenen läßt sich das Polymerisationsverhalten in sehr unterschiedlicher Weise beeinflussen. Der Vergleich von Metallocenen mit gleichem Substitutionsmuster und unterschiedlichem Zentralatom erbringt eine deutliche Abnahme der Polymerisationsaktivität in der Reihenfolge $\text{Ti} \gg \text{Zr} > \text{Hf}$, welche die Zunahme der Bindungsstärke der Metall-Kohlenstoff-Bindung und die damit verbundene geringere Insertionsgeschwindigkeit widerspiegelt /64/. Hafnocen-Katalysatoren produzieren im Vergleich zu ihren homologen

Zirkonocenen Polymere mit deutlich höherem Molekulargewicht /65/. Allerdings stehen ihr hoher Preis und ihre geringe Aktivität einer industriellen Anwendung im Wege.

Analoge Titan-Verbindungen erweisen sich bei höheren Temperaturen als instabil, so daß sich die industrielle Forschung auf Zirkonocen-Katalysatoren konzentriert /66/.

Die Auswirkung unterschiedlicher Brückeneinheiten in *ansa*-Metallocenen auf deren Aktivität beruht auf der Möglichkeit der Veränderung des Öffnungswinkels zwischen den Liganden. Die Einführung einer Me₂Si-Gruppe führt im Vergleich zu einem C₂H₄-verbrückten Metallocen zu einer Vergrößerung des „gap aperture“ und somit zu einer besseren Erreichbarkeit des katalytisch aktiven Zentrums /67/. Entsprechend erweisen sich Zirkonocene mit drei- oder viergliedriger Brücke und einem damit verbundenen deutlich kleineren Öffnungswinkel als nahezu inaktiv für die Propenpolymerisation /68/.

Auch unterschiedliche Substituenten am gleichen Ligandensystem können die Katalysatoraktivität erheblich beeinflussen. Dabei sind deutliche Unterschiede in den Auswirkungen der Substituenten auf die Polymereigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Position am Indenylsystem zu beobachten. Mit dem unsubstituierten Katalysatorsystem Bis(indenyl)-zirconiumdichlorid/MAO erhält man lediglich Polypropylene mit einem Molekulargewicht < 50.000 g/mol, welche für eine technische Anwendung nicht relevant sind /69/. Die Einführung einer Methylgruppe in 2-Position verhindert demgegenüber den Kettenabbruch der wachsenden Polymerkette durch Hydridübertragung zum Propen-Monomer. Es resultiert ein deutlicher Anstieg des erreichbaren Molekulargewichts auf das Vier- bis Fünffache sowie eine Erhöhung der Isotaktizität /70/.

Grund dafür sind neben den verstärkten sterischen Abschirmungseffekten aufgrund der Vergrößerung der Liganden auch die weitere Einschränkung seiner Beweglichkeit.

Die Annelierung eines weiteren aromatischen Sechsrings an das Indenylligandensystem führt dagegen zu einer Steigerung der Katalysatoraktivität im Vergleich zum Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirconiumdichlorid. Die Kombination beider Effekte führt mit Dimethylsilylbis-(4-methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid zu einem hochaktiven, hochisoselektiven Katalysatorsystem, mit welchem Polypropylen mit technisch relevantem Molekulargewicht zugänglich ist /71/.

Tabelle 1 verdeutlicht den Zusammenhang von Ligandenstruktur der Katalysatorsysteme und den Eigenschaften der mit den entsprechenden Metallocenen dargestellten Polypropylene.

Darüber hinaus lassen sich durch spezielle, sterisch anspruchsvolle Liganden Metallocene so optimieren, daß durch Metallocen-Katalyse Polypropylene mit einem Molekulargewicht bis ca. 1.000.000 g/mol bei außerordentlich hoher Aktivität darstellbar sind. So ist es möglich, mit dem von Spalek et al. vorgestellten Katalysatorsystem Dimethylsilylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid/MAO Polypropylen mit einem Molekulargewicht von 920.000 g/mol bei einer Katalysatoraktivität von 875 kg PP/mol Zr·h darzustellen /72/.

Tab.1 Polymerisation von Propen mit verschiedenen Metallocen/MAO-Systemen
($T_{\text{pol.}} = 70^{\circ}\text{C}$, 3 bar Propen, Zr :Al = 1 : 15.000) /47, 73, 74/

Ligand	Katalysator- aktivität (kg PP/mol Zr·h)	M_w (kg/mol)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Isotaktizität (%)
Indenyl	190	36	137	81,7
2-Me-Ind	99	195	145	88,5
Benzindenyl	274	27	138	80,5
2-Me-Benzind	248	330	146	88,7

Die Schmelzpunkte der mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten Polypropylene liegen zumeist deutlich unter denen der mit konventionellen heterogenen Katalysatorsystemen verfügbaren Polypropylenen. Die statistisch über die Polymerkette verteilten Fehlstellen vermindern das Kristallisationsvermögen der Metallocen-Polypropylene.

Die Kristallinität und somit der Schmelzpunkt der Polypropylene lassen sich durch entsprechende Wahl des Ligandensystems ebenfalls in weiten Bereichen einstellen. Mit dem Katalysatorsystem *rac*-Et(2,4,7-Me₃Ind)₂ZrCl₂/Ph₃CB(C₆F₅)₄ sind so in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur Polypropylene mit Schmelzpunkten bis zu 168,9 $^{\circ}\text{C}$ verfügbar /75/.

2.2. Olefincopolymere

Copolymere, insbesondere die von Ethen und Propen mit höheren 1-Olefinen, besitzen großes industrielles Interesse. Ihr Produktionsvolumen ist dem der Homopolymere vergleichbar /76/. Neue Möglichkeiten, die Eigenschaften solcher Copolymere mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren gezielt einzustellen, sind dabei von besonderer Bedeutung. Konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme sind „multi-site“-Katalysatoren, in denen verschiedenartige katalytisch wirksame Zentren vorliegen, welche sehr uneinheitliche Polymere bilden können. Der Einbau eines Comonomeren erfolgt sehr unterschiedlich. Neben Copolymeren mit relativ hohem Comonomergehalt und niedrigem Molekulargewicht werden Polymere mit deutlich höherem Molekulargewicht gebildet, die erheblich weniger Comonomer enthalten. Die Polydispersität solcher Systeme kann Werte zwischen 3 und 50 annehmen /77/.

Metallocene zeichnen sich demgegenüber durch die Einheitlichkeit ihrer katalytisch aktiven Zentren aus. Sie spiegelt sich in der relativ engen Molekulargewichtsverteilung der Produkte wider. Typisch für Polyolefine, die mit „single-site“-Katalysatoren hergestellt werden können, ist ein Wert für die Polydispersität von $M_w/M_n \approx 2$ /78/.

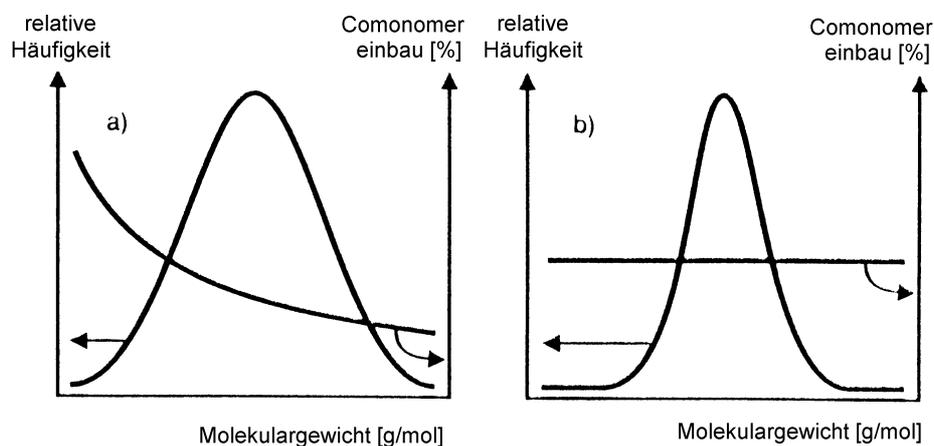


Abb. 8 Vergleich des Copolymerisationsverhaltens von konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren (a) und Metallocenen (b)

Ein besonderer Vorteil der Metallocen-Katalyse ist der statistisch erfolgende Comonomereinbau in eine Polymerkette, der entscheidenden Einfluß auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften des Copolymeren hat. Durch den gleichmäßigen Einbau des Comonomeren resultieren bei der Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Ethen mit

höheren α -Olefinen schon bei geringem Comonomergehalt (ca. 10 mol-%) amorphe Produkte. Demgegenüber finden sich bei der ungleichmäßigen Comonomerverteilung in den Produkten herkömmlicher Ziegler-Natta-Katalysatoren, oft noch bei hohem 1-Olefingehalt kristalline Anteile im Produkt, da das 1-Olefin bevorzugt in niedermolekulare Produkte eingebaut wird und die hochmolekularen Anteile mit geringem Comonomeranteil kristallisierfähige Kettensegmente besitzen /79/.

Das durch Copolymerisation von Ethen mit 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen verfügbare LLDPE (Linear Low Density Polyethene) besitzt durch seine regelmäßige Kurzkettenverzweigung sehr geringe Kristallinität und damit verbunden eine niedrige Dichte /80/. Die „Exact“- (Exxon) bzw. „Affinity“-Materialien (Dow) lassen sich im Vergleich zu herkömmlichen Copolymeren besser thermoplastisch verarbeiten. Durch die maßgeschneiderte Polymerarchitektur lassen sich bis dahin nicht erreichbare Eigenschaftskombinationen erzielen. Die höhere Flexibilität und Transparenz dieser Werkstoffe erweitern die Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien erheblich, z.B. für Folien /81/.

Der zunehmende Einbau von 1-Olefinen hat einen starken Einfluß auf das Molekulargewicht der Ethen/1-Olefin-Copolymere. Mit zunehmendem Gehalt an 1-Olefin nehmen die Molekulargewichte der Copolymere sehr stark ab, so daß es mit konventionellen Katalysatoren sehr schwierig ist, Copolymere mit hohem 1-Olefinanteil herzustellen. Durch die Verwendung von Metallocen-Katalysatoren und dem damit verbundenen statistischen Einbau von Comonomeren in die PE-Kette lassen sich hochmolekulare Polyethylencopolymere mit hohem Comonomergehalt darstellen /82/. Mit Metallocenen läßt sich der Comonomeranteil in Ethen/1-Olefin-Copolymeren über den gesamten Zusammensetzungsbereich variieren und somit die bisher bestehende Lücke zwischen LLDPE und Kautschuken schließen. Die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften machen LLDPE zu einem der wichtigsten Polyolefin-Materialien /83/.

Mit der neuen Generation der Metallocen-Katalysatoren für die koordinative Polymerisation sind alle möglichen Einbauverhältnisse von 0% bis 100% 1-Olefin durch Variation der Monomerzusammensetzung technisch realisierbar, ohne die Metallocen-spezifischen Eigenschaften, insbesondere die enge Molekulargewichtsverteilung, der Copolymere zu verlieren. Copolymere mit hohem Comonomeranteil sind für die Kautschukindustrie von besonderem Interesse, da sie in ihren Zugspannung-Dehnungs-Eigenschaften herkömmlichen

Elastomeren ähneln und Anwendungen als Kabelisolierung oder in Automobilschläuchen zulassen /84/.

Auch das Copolymerisationsverhalten von Metallocenkatalysatoren kann durch die Ligandenstruktur des Metallocens gezielt gesteuert werden. Bemerkenswert ist, daß chirale *ansa*-Metallocen-Katalysatoren höhere 1-Olefine wesentlich besser in die wachsende Polymerkette einbauen, als einfache unverbrückte Metallocene /85/.

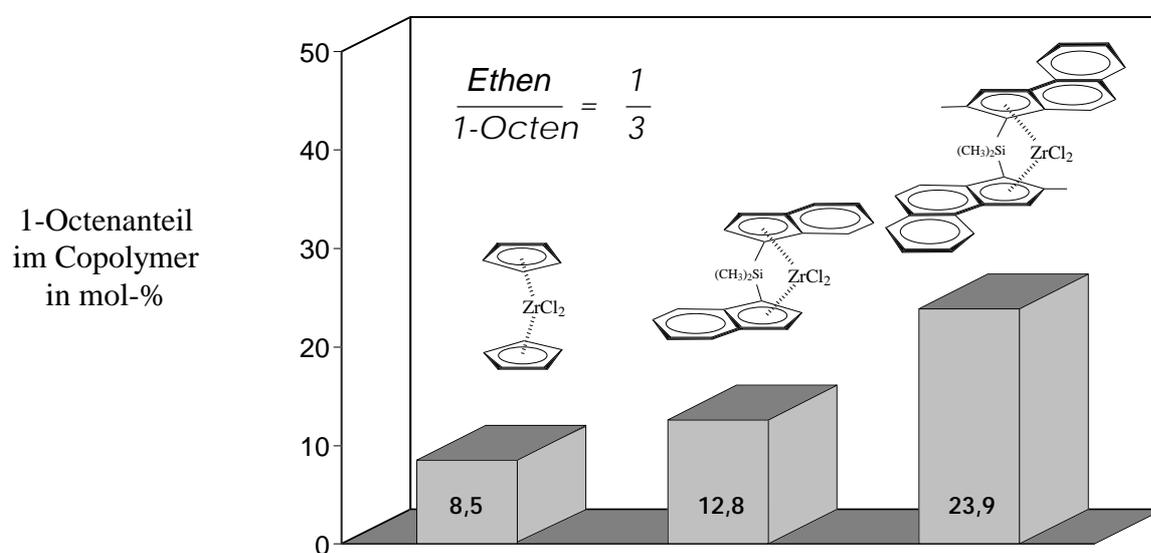


Abb. 9 Einfluß der Ligandenstruktur auf das Copolymerisationsverhalten bei der Ethen/1-Octen-Copolymerisation /86/

Für das Produkt der Copolymerisationsparameter, welches als Indikator für die Verteilung eines Comonomeren entlang der Kette gelten kann, werden bei der Copolymerisation von Olefinen durch „single-site“-Katalysatoren oft Werte von $r_1 \cdot r_2 \approx 1$ gefunden. Dieser Wert ist ein Beleg für die chemische Einheitlichkeit, sowie für den vom Polymerisationsgrad unabhängigen Comonomergehalt der Copolymeren /87/.

Der statistisch erfolgende Einbau von Comonomeren in die Polymergrundkette hat gravierenden Einfluß auf die thermischen und optischen Materialeigenschaften der Copolymeren. Die mit Metallocenen dargestellten Olefinocopolymere weisen gegenüber den mit konventionellen Katalysatoren synthetisierten Copolymeren gleicher Bruttozusammensetzung einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt auf. Die statistisch über die Kette verteilten

Verzweigungen verhindern die Bildung längerer kristallisierfähiger Segmente, was sich neben der niedrigeren Schmelztemperatur bei gleichem Comonomergehalt in einer höheren Transparenz der Produkte widerspiegelt /88/.

Als besonders effektiv für die Polymerisation von Ethen und für die Darstellung von Ethen/1-Olefin-Copolymeren erwiesen sich die von Dow Chemical entwickelten dimethylsilyl-verbückten Amidocyclopentadienylkomplexe des Titan. In Bezug auf die Comonomerauswahl sind diese mit MAO aktivierten Monocyclopentadienylkomplexe („constrained geometry catalysts“) erheblich weniger eingeschränkt als die *ansa*-Metallocene /89-95/. So sind mit diesem Katalysatortyp erstmalig auch Ethen/Styren-Copolymere zugänglich, welche außerordentliches industrielles Interesse besitzen /96/. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen und der Ligandenstruktur der Metallocene sind Ethen-Copolymere mit einem Styrengelalt bis zu 53 mol-% /97/, sowie Terpolymere Ethen/Styren/1,5-Hexadien darstellbar /98/. Bemerkenswert ist, daß die Styreneinheiten in den Ethencopolymeren, welche mit dem System $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}-t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ synthetisiert wurden, ausschließlich Schwanz-Schwanz-Verknüpfung aufweisen, so daß lediglich zwei Styrenmoleküle nacheinander in die Polymerkette eingebaut werden können. Die somit theoretisch maximale Einbaurrate von 66,6 mol-% Styren konnte allerdings auch bei großen Styrenüberschüssen im Monomergemisch nicht erreicht werden/99/.

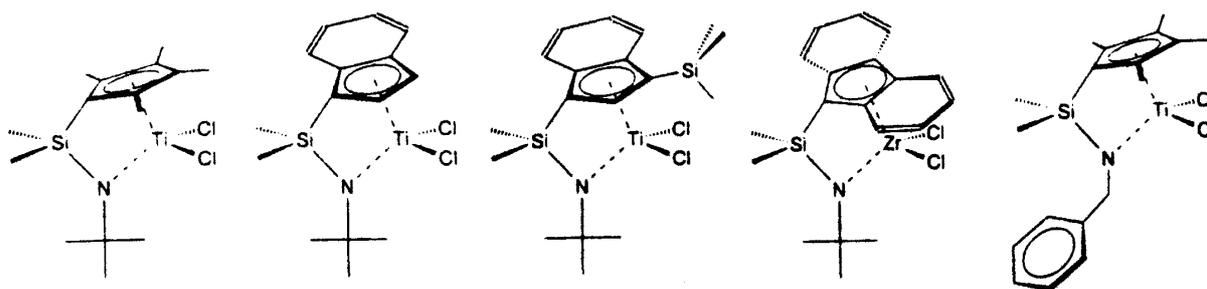


Abb. 10 Strukturvarianten von Monocyclopentadienylkomplexen mit Me_2Si -verbückten Alkyl- bzw. Arylamidoligandengerüst /97/

Es wird erwartet, daß Ethencopolymere mit hohem Comonomeranteil, z.B. Ethen/Styren oder Ethen/1-Octen, in Zukunft mit konventionellen Elastomeren und thermoplastischen Elastomeren z.B. PS-*b*-PB-*b*-PS (SBS) verstärkt konkurrieren werden. Ein besonderes Ziel ist

die Entwicklung von halogenfreien flexiblen Polyolefinen, um PVC in bestimmten Anwendungsbereichen zu ersetzen /9/.

Desweiteren sind diese Monocyclopentadienylkomplexe in der Lage, die während der Polymerisation durch β -Hyrideliminierung entstehenden vinylterminierten Makromoleküle wieder als Comonomer in die wachsende PE-Kette einzubauen /100/. Die somit erhaltenen langkettenverzweigten Polyethylene (HBPE) verfestigen sich beim Dehnen der Polymer-schmelze, was die Herstellung hochwertiger dünner Folien ermöglicht /101,102/. Durch die gezielte Einstellung von Langkettenverzweigungen im Polyethylen lassen sich die rheologischen Eigenschaften dieser Materialien steuern /103/.

Die Copolymerisation von Ethen mit vinylterminierten Polypropylen-Makromonomeren führt zu PE-Materialien mit PP-Seitenketten /104/.

Neben den enormen Möglichkeiten der Modifikation der Materialeigenschaften durch Variation der Katalysatorstruktur sind mit Metallocen-Katalysatoren auch völlig neuartige Polymerklassen mit außergewöhnlichen Eigenschaften darstellbar.

Ein Beispiel für eine völlig neuartige Kunststoffklasse auf der Basis von Polyolefinen, welche mit der Entwicklung der Metallocene zugänglich wurden, sind die Cycloolefinpolymere und Cycloolefincopolymere (COC) /105,106/. Metallocen-Katalysatoren sind in der Lage, cyclische Olefine unter Erhalt der Ringstruktur zu polymerisieren. Die Homopolymere von Cyclopenten und Norbornen sind außerordentlich hoch schmelzende und chemikalienresistente Polymermaterialien /107/. Durch die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen erhält man transparente Polyolefincopolymere mit einer hohen Wärmeformbeständigkeit /108/.

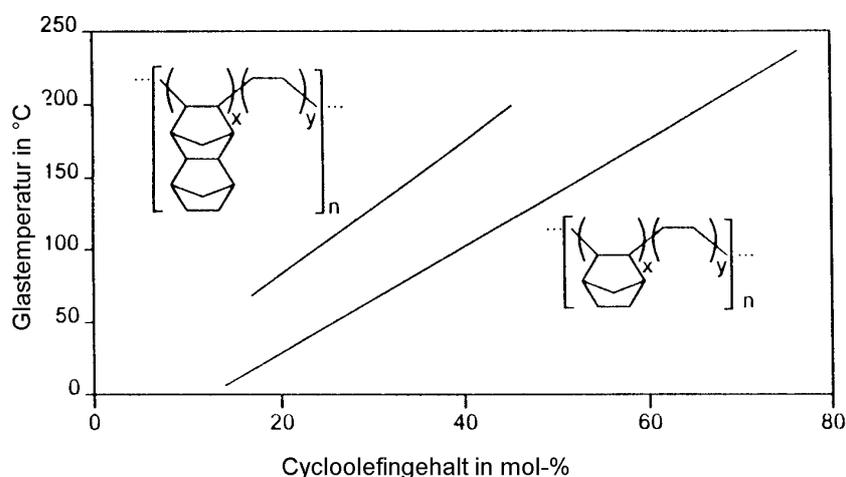


Abb. 11 Glasübergangstemperaturen von Cycloolefincopolymeren aus Ethen und Dimethanooctahydronaphthalen (oben) bzw. Norbornen (unten) /108/

Die statistischen Ethencopolymere, der aus Cyclopentadien und Ethen leichtzugänglichen Cycloolefine Norbornen bzw. Dimethanooctahydronaphthalen (DMON) /109-111/, sind amorphe Materialien, deren Glasübergangstemperatur mit wachsendem Cycloolefingehalt im Copolymer ansteigt (Abb. 11). Als besonders geeignet für die Copolymerisation von Ethen mit Cycloolefinen erwies sich das Metallocen-System $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ /112/.

Die amorphen Ethen/Norbornen-Copolymere verfügen neben der einstellbaren Wärmeformbeständigkeit und einer niedrigen Dichte auch über hervorragende optische und elektrische Eigenschaften. Außerdem besitzen sie eine sehr geringe Wasseraufnahme, sowie gute Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf /113/. Sie sind seit einigen Jahren unter dem Handelsnamen Topas® (Thermoplastic Olefin Polymers of Amorphous Structure; Hoechst) auf dem Markt /114/.

Je nach Metallocen-Typ können aber auch transparente, teilkristalline COC mit einer Glasübergangstemperatur um 150°C und einer Schmelztemperatur um 295°C hergestellt werden. Die mit dem Metallocen-System $\text{Me}_2\text{Si}[(t\text{-BuCp})(\text{Fluo})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ verfügbaren „pseudo-alternierenden“ Ethen/Norbornen-Copolymere besitzen in Abhängigkeit vom verwendeten Cycloolefintyp Wärmeformbeständigkeiten bis zu 180°C . Der für die Herstellung derartiger Copolymere verwendete unsymmetrische Metallocen-Katalysator besitzt durch seine Ligandenstruktur zwei unterschiedlich gut zugängliche Koordinationsseiten. Während eine Seite des katalytisch aktiven Zentrums durch den Fluorenyl-Liganden und die zusätzlich angefügte tert-Butylgruppe am Cyclopentadienring für das sterisch anspruchsvolle Olefin Norbornen vollständig blockiert ist, können an der anderen Katalysatorseite beide Monomere insertiert werden /115/.

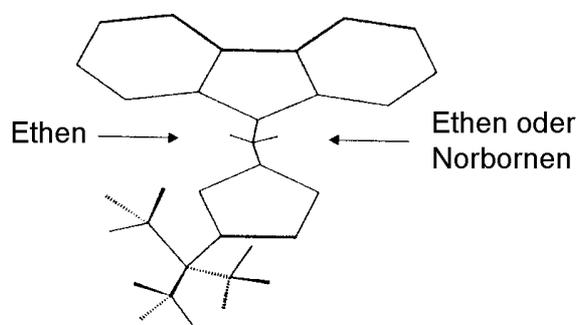


Abb. 12 Struktur des Metallocen-Katalysators $\text{Me}_2\text{Si}[(t\text{-BuCp})(\text{Fluo})]\text{ZrCl}_2$

Bei großen Überschüssen an Norbornen in Monomierzusammensetzung können somit Ethen/Norbornen-Copolymere mit überwiegend alternierender Struktur erhalten werden. Die alternierenden COC zeichnen sich durch ihre Resistenz gegenüber Lösungsmitteln aus und sind aufgrund der geringen Kristallitgröße von weniger als 0,1 μm trotz Teilkristallinität transparent /116/. Mit einem Brechungsindex von 1,53 (Quarzglas 1,55) eignen sich diese COC-Materialien hervorragend für optische Bauteile /112/. Weitere mögliche Einsatzgebiete stellen temperaturbeständige Kondensatorfolien und Anwendungen im medizinischen Bereich dar.

Ein anderer Weg zu „pseudo-alternierenden“ Olefin-Copolymeren besteht in der Verwendung der *meso*-Struktur eines verbrückten Bisindenyl-Metallocenkatalysators für die Copolymerisation von Ethen mit längeren 1-Olefinen /117/. Auch hier wird eine Seite des Katalysatorzentrums durch die Ausrichtung der Liganden so stark abgeschirmt, daß es für das sterisch anspruchsvollere Olefin unzugänglich wird, während die weniger abgeschirmte Seite des Katalysators beiden Monomeren für eine Insertion offen steht. Für die Darstellung von überwiegend alternierenden Copolymersequenzen bedarf es auch hier eines großen molekularen Überangebotes der sterisch anspruchsvolleren Monomerkomponente im Ausgangsgemisch.

Die meisten konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren, welche aus einem Übergangsmetall der 4. Nebengruppe und Aluminiumalkylen bestehen, sind sehr starke Lewis-Säuren und bilden mit Lewis-Basen entsprechend stabile Komplexe. Mit der Zugabe von polaren Comonomeren wie z. B. Acrylaten werden die katalytisch aktiven Zentren dieser Systeme durch die starken Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen „vergiftet“, da die polaren Monomere erfolgreich mit den Olefinen, welche schwächere Lewis-Acidität besitzen, um die freie Koordinationsstelle am Katalysatorzentrum konkurrieren. Die industriell bedeutsame Polarmodifizierung von Polyolefinen stellt somit weiterhin eine Herausforderung an die Synthese neuer Metallocen-Katalysatoren dar. Bei verschiedenen Versuchen zur Copolymerisation von sterisch anspruchsvollen polaren Olefinen wie z.B. 10-Undecen-1-ol /118/, 6-*t*-Butyl-[2-(1,1dimethylhept-6-enyl)]-4-methyl-phenol /119/, ω -Chlor- α -Olefinen /120/ oder N,N-Diisopropylaminopent-1-en /121/ mit Ethen erwies sich die Katalysatoraktivität sowie die Einbaurrate dieser Comonomere als außerordentlich gering.

Mit speziellen Nickel- oder Palladium-Katalysatoren können diese Probleme umgangen werden. So lassen sich auf Nickel-Yliden basierende Systeme für die Darstellung von hochmolekularen Ethenhomo- und copolymeren maßschneidern /122/. Diese Katalysatorsysteme tolerieren polare Monomere wie z.B. Kohlenmonoxid, Acrylate oder Undecencarboxylate /123/. Große wirtschaftliche Bedeutung wird der Einführung von Nickel- bzw. Palladium-Katalysatoren durch Brookhard beigemessen (Abb. 13), das Patent der Firma Du Pont umfaßt allein 562 Ansprüche /124/.

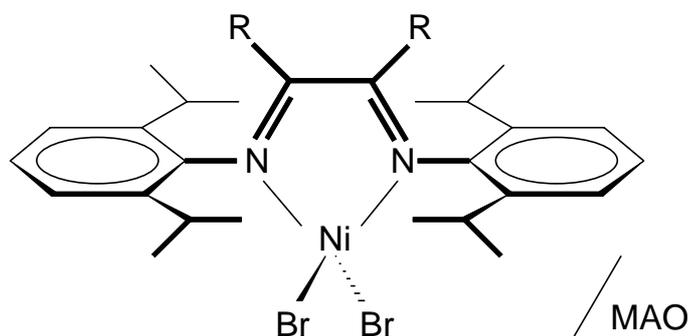


Abb. 13 Strukturvariante eines Nickel(II)-Katalysators zur Polymerisation von Olefinen

Diese Systeme ermöglichen durch Variation von Druck, Temperatur und Ligandenstruktur die Darstellung von linearem, semi-kristallinen HDPE bis hin zu außerordentlich hochverzweigten Polyethylenen mit mehr als 100 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen /125/. Diese Materialien werden unter dem Handelsnamen Versipol[®] angeboten.

Weiterhin erlauben diese neuartigen Katalysatoren die Umsetzung von Ethen und Methylmethacrylat zu oligomeren Copolymerisationsprodukten. Dies eröffnet eine attraktive Syntheseroute zur Herstellung von polar-modifiziertem LLDPE mit verbesserten Adhäsionseigenschaften /126/.

Desweiteren bieten diese Nickel-Diimin-Katalysatoren (Abb. 13) die Möglichkeit der „lebenden“ Olefinpolymerisation. So wird für die Polymerisation von Propen bei einer Temperatur von -10 °C ein kontinuierlicher Anstieg der Molmasse des Polypropylen mit zunehmender Polymerisationszeit bei gleichbleibend niedriger Molmassenverteilung mit Werten von $D \approx 1,1$ verzeichnet /127/.

Auch Katalysatorsysteme des Typs $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sind in der Lage, Olefine wie Propen und 1-Hexen bei niedrigen Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) lebend zu polymerisieren /128/. Trotz der niedrigen Katalysatoraktivität der derzeitigen Metallocensysteme eröffnet die beschriebene „lebende“ Olefinpolymerisation völlig neue Wege bei der Darstellung definiert strukturierter Polyolefinmaterialien, wie z.B. Olefin-Blockcopolymeren. Auch für die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid können die Nickel- und Palladium-Katalysatoren genutzt werden /129/. Im Unterschied zur radikalisch initiierten Copolymerisation entstehen keine statistischen, sondern streng alternierende Copolymere /130/. Während der statistische Einbau von Kohlenmonoxid den photo-chemischen Abbau von Polyethylen begünstigt, ist das durch Nickel- bzw. Palladium-Katalysatoren entstehende Polyketon Poly(ethen-*alt*-CO) chemisch sehr resistent, kristallin und schmilzt bei ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ /131/. Durch die zusätzliche Inkorporation geringer Anteile an 1-Olefinen kann der Schmelzpunkt auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt werden, was eine Verarbeitung des Materials im Schmelzprozeß ermöglicht. Poly[(ethen-*alt*-CO)-co-(propen-*alt*-CO)] (Carilon[®] Shell) /132/ ist ein semikristalliner thermoplastischer Kunststoff, der in seinen Werkstoffeigenschaften erfolgreich mit Polyamid 6 und Polyacetalen konkurriert. Die Palette dieser neuartigen Werkstoffklasse ist in letzterer Zeit erheblich erweitert worden /133-135/. In Abhängigkeit von der Stereoregularität sind Poly(1-olefin-*alt*-CO) steife oder elastomere Polymere, welche attraktive Materialien für Polymerblends bilden /136/.

2.3. Polypropylen-Pfropfcopolymere

Auf Grund seines vielseitigen Eigenschaftsspektrums, der niedrigen Herstellungskosten und seiner wachsenden technischen Anwendungen besitzt Polypropylen eine herausragende Stellung innerhalb der synthetischen Polymerwerkstoffe /137/. Allerdings wird der Einsatz von PP in verschiedenen Bereichen durch die niedrige Oberflächenenergie, das Fehlen funktioneller Gruppen, die Schwierigkeiten bei der Einfärbung, die mangelhafte Oxidationsbeständigkeit, die schlechte Adhäsion an Metallen oder Glas und die Unmischbarkeit mit anderen Polymeren stark limitiert. Die chemische Modifizierung von Polypropylen besitzt somit große wirtschaftliche Bedeutung zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von PP /138/.

Eine Möglichkeit dazu besteht in der Darstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren. PP-Pfropfcopolymere sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Eine kostengünstige und technisch am häufigsten genutzte Variante ist das radikalische Pfropfen polarer Monomere auf PP in der Schmelze („grafting onto“). Dabei besitzen die Temperatur, das Monomer, sowie Art und Konzentration des Initiators entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Als Initiatoren für die radikalische Pfropfung auf PP kommen vorzugsweise Peroxide wie z.B. Benzoylperoxid /139/, Dicumylperoxid /140/ oder Di(*t*-butyl)peroxid /141/ zum Einsatz. Die Reihe der für das radikalische Pfropfen verwendeten Monomere reicht von Maleinsäureanhydrid /142/, Acrylsäure /143/, Vinylacetat /139/, Methylmethacrylat /144/ bis hin zu Vinylchlorid /145/ oder Styren /144, 146/.

Derartige polarmodifizierte Pfropfcopolymerisate lassen sich auf Grund ihres veränderten Eigenschaftsprofils als Blendkomponenten oder Verträglichkeitsvermittler bei der Herstellung von Polymerlegierungen sowie als Matrixstoffe für die Produktion von Verbundwerkstoffen einsetzen. Ein Nachteil der radikalischen Pfropfung auf PP mit Peroxiden besteht im gleichzeitig stattfindenden PP-Kettenabbau, welcher die mechanischen Eigenschaften der Materialien mindert. Der Kettenabbau kann aber durch die Zugabe geeigneter Elektronendonatoren minimiert werden /138/.

Eine weitere Methode zur Funktionalisierung der Polypropylengrundkette besteht in der Halogenierung mit z. B. CCl_4 als Chlorierungsmittel bei Temperaturen $> 60^\circ\text{C}$ /147/.

Diese Synthesevariante erlaubt die Darstellung von Pfropfcopolymeren, welche frei sind von Homopolymeren des jeweiligen Comonomeren /148/.

Auch mit homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren lassen sich funktionelle Polypropylene darstellen. So entstehen durch Copolymerisation von Propen mit Hexenyl-9-borabicyclononan mit $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ /149/ Polypropylenketten mit funktionellen Borangruppen /150/. Die geringe Oxidationsbeständigkeit dieser Trialkylborangruppen läßt sich für eine peroxid-initiierte radikalische Polymerisation nutzen. Auf diesem Wege wurden PP-Pfropfcopolymere mit Polymethylmethacrylat-, Polystyren-, Polyamid- und Polyacrylnitril-Seitenketten dargestellt /151/. Unter Variation des Borangehaltes im Copolymeren, des Lösungsmittels, der Monomerkonzentration und der Sauerstoffzufuhr lassen sich sowohl die Anzahl, als auch die Länge der entstehenden Pfropfäste im Copolymer regeln. So konnten PP-g-PMMA Pfropfcopolymere mit einem PMMA-Gehalt von 5 bis 67 mol-% synthetisiert werden. Als Nebenprodukt entstehen hierbei allerdings ca. 25 % PMMA-Homopolymer /152/.

Durch Metallocen-Katalyse dargestellte Ethen- bzw. Propen/p-Methylstyren-Copolymere lassen sich für die Darstellung einer Vielzahl von Pfropfcopolymeren verwenden /153/. Mit *sec*-Butyllithium erfolgt eine Litiierung der Methylgruppen der Comonomere, welche sich anschließend für eine anionische Polymerisation verschiedener anderer Monomere nutzen lassen. Auf diesem Wege konnten u.a. PE-g-PS und PE-g-PMMA sowie ihre analogen PP-Pfropfcopolymere dargestellt werden.

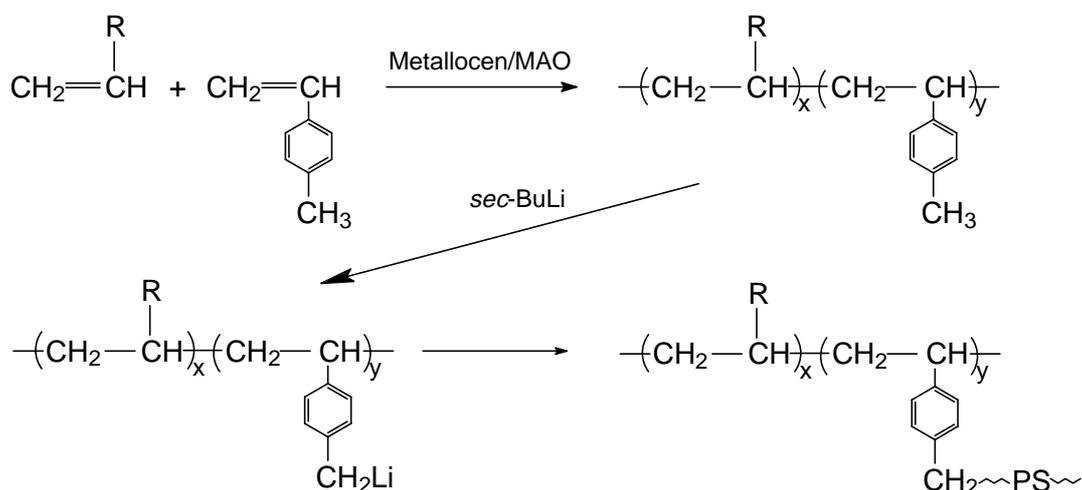


Abb.14 Darstellung von PE- bzw. PP-Pfropfcopolymeren nach /154/

Kresge berichtet über die Möglichkeit der Synthese von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit isotaktischen Polypropylen-Seitenketten /155/. Man erhält EPDM-g-PP-Pfropfcopolymere in

einem zweistufigen Prozeß. Hierfür wurde zunächst ein Ethen/Propen/Vinylnorbornen-Terpolymer erzeugt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird bei einer Propenpolymerisation die exocyclische Doppelbindung der Dienkomponente im Terpolymer in die wachsende PP-Kette eingebaut, was zur Bildung von verzweigten Strukturen führt.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren bestehen in der Funktionalisierung des PP-Kettenendes mit Halogenen /156,157/, dem Pfropfen auf PP durch Absorption von UV- oder radioaktiver Strahlung /158/, dem Pfropfen auf PP in der Festphase mit radikalbildenden Initiatoren /159/, dem reaktiven Pfropfen in der Schmelze /160/ sowie durch mechano-chemische Reaktionen. Einen weitreichenden Überblick über die Möglichkeiten der Modifikation von Polypropylen durch Pfropfreaktionen geben Xu und Lin /161/. Der Nachteil aller hier aufgeführten Synthesen ist, außer der Bildung von nicht gepfropften Anteilen, die Unheitlichkeit der entstehenden Pfropfcopolymere, was die Charakterisierung ihrer molekularen Strukturen erschwert.

Eine effiziente und vielseitig anwendbare Variante zur Synthese von Pfropfcopolymeren mit definierter Seitenkettenlänge stellt die in Abb. 15 schematisch dargestellte Makromonomer-Methode dar /162-165/. Als Makromonomere werden Polymere mit relativ geringer Molmasse, bevorzugt im Bereich von 2.000 g/mol bis 20.000 g/mol, bezeichnet, welche am Kettenende eine polymerisierbare Endgruppe tragen. Die bei der Copolymerisation von Makromonomeren mit anderen Monomeren entstehenden Pfropfcopolymere werden oft auch als Kammpolymere bezeichnet.

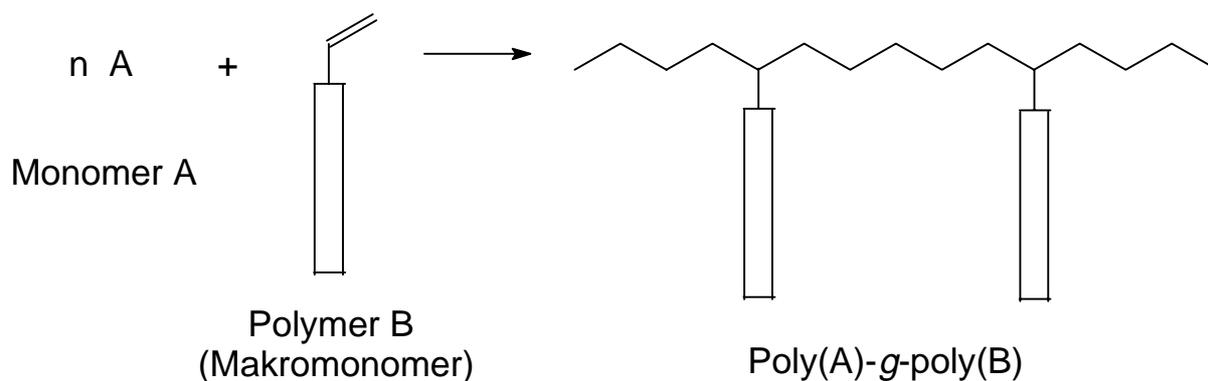


Abb.15 Makromonomer-Methode zur Synthese von Pfropfcopolymeren

Makromonomere lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen. Bevorzugte Methoden ihrer Synthese sind, je nach Monomertyp, die anionische Polymerisation /166/, die kationische Polymerisation /167/ und die „group transfer polymerization“ (GTP) /168/, da so durch die Wahl der entsprechenden Reaktionsparameter Makromonomere mit gezielt einstellbarer Molmasse, enger Molmassenverteilung und hoher Funktionalität erhalten werden können. Die polymerisationsfähige Endgruppe des Makromonomeren wird entweder bei der Initiierung, beim Kettenabbruch oder bei einer nachfolgenden chemischen Umsetzung eingeführt. Die Polymerisation mit einem funktionellen Initiator gewährleistet im Gegensatz zur Verfahrensweise des „end-capping“, daß alle entstehenden Makromonomere eine polymerisierbare Endgruppe tragen.

Ziegler-Natta-Katalysatoren lassen sich ebenfalls für die Darstellung von Pfropfcopolymeren nach der Makromonomer-Methode nutzen. Die Terpolymerisation von Ethen, Propen und allyl-terminierten PS-Makromonomeren mit dem System $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ führt zu EPR-g-PSPfropfcopolymeren /169/. Die Copolymerisation von Ethen und allyl-terminierten PS-Makromonomeren mit Hilfe eines geträgerten Titan-Katalysators ermöglicht die Darstellung von PE-g-PS-Copolymeren /170/.

Auch Metallocene sind in der Lage, Makromonomere in die wachsende Polymerkette einzubauen. So konnten mit verschiedenen Metallocenen durch Copolymerisation von Ethen und allyl-terminierten Polypropylen-Makromonomeren PE-Pfropfcopolymere mit Polypropylen-Seitenketten dargestellt werden /171-173/. Die Metallocen-katalysierte Copolymerisation von Propen mit allyl-terminierten PS-Makromonomeren führte zu entsprechenden PP-g-PS-Copolymeren /174/. Die dargestellten Polypropylen-Pfropfcopolymere stellen effektive Phasenvermittler für Polypropylen/Polystyren-Blends dar.

2.4. Polypropylen-Blends

Polymermischungen nehmen innerhalb der Gruppe der Kunststoffe eine immer bedeutendere Stellung ein. Der weltweite Umsatz an Polypropylen-Blends verzeichnet ein jährliches Wachstum von 9 bis 10 % /175/. Dieses starke Wachstum ist vor allem auf den Automobilsektor zurückzuführen, da hier PP-Blends in zunehmendem Maße andere Werkstoffe, insbesondere auch andere Kunststoffe substituieren /176/. Die Darstellung von Polymer-Blends erlaubt die gezielte Kombination von verschiedenen Polymereigenschaften. Ihre Herstellung zur Schaffung von Materialien mit speziellen Eigenschaftskombinationen für verschiedene Anwendungen erweist sich zusätzlich oft als kostengünstigere Variante gegenüber der Entwicklung neuartiger Polymere. In den letzten 20 Jahren wurde so eine Vielzahl verbesserter Kunststoffe entwickelt, welche ein attraktives Preis/Leistungs-Verhältnis aufweisen /177/.

Die meisten Polymere sind auf Grund ihrer niedrigen Mischungsentropie miteinander nicht mischbar. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß sehr viele Polymerblends mit unterschiedlichsten Eigenschaften zur Verfügung stehen. Die mechanischen Eigenschaften eines Blends sind aber nicht nur eine Funktion ihrer Zusammensetzung, sie hängen auch vom Dispersionsgrad, der Phasengestalt sowie von den Wechselwirkungen der Blendphasen untereinander ab. Über die Kontrolle der Morphologie erreicht man so eine Kontrolle der Blendeigenschaften /178/.

Trotz der anwendungstechnisch wertvollen Eigenschaften des PP, ist der Einsatz von Polypropylen durch seine niedrige Schlagzähigkeit in der Kälte limitiert. Um die Schlagzähigkeit von harten, spröden Kunststoffen zu erhöhen, lassen sich Kombinationen aus einer harten Matrix (z.B. PP) und einer weichen dispersen Phase (z.B. EP(D)M) verwenden. Die kontinuierliche harte Phase gewährleistet Steifigkeit, Härte und Wärmeformbeständigkeit /179/. Die fein verteilte, meist vernetzte weiche Kautschukphase ermöglicht durch ihr im Vergleich zur Matrix unterschiedliches Abkühlungsverhalten im Verbundsystem eine bessere Spannungsübertragung bei Bruchbeanspruchung und verhindert somit die Bildung von Makrorissen, welche sonst zum vorzeitigen Bruch des Materials führen. PP/EPDM-Mischungen zeichnen sich durch eine erhöhte Schlagzähigkeit aus /180/. Zur Verbesserung der Kälteschlagzähigkeit lassen sich auch andere Elastomerkomponenten wie z.B. Styren/Butadien-Kautschuk /181/, Natur- und Nitrilkautschuk /182/, Polybutadien /183/ oder

Polyisobutylen /184/ einsetzen. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zum Polypropylen sowie der damit verbundenen besseren Verträglichkeit und Adhäsion sind EPM und EPDM am besten für die Schlagzähmodifizierung von PP geeignet.

Die mit der Entwicklung der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation verfügbaren Ethen/1-Octen-Copolymere mit einem 1-Octengehalt größer 20 mol-% besitzen eine weiter verbesserte Verträglichkeit mit Polypropylen und können die Schlagzähigkeit des PP-Blend erhöhen. Mit der Variation des 1-Octengehaltes im Ethencopolymer läßt sich die Verträglichkeit mit PP und damit der Einfluß auf das mechanische und rheologische Verhalten des Blends gezielt steuern /185/. Mit einem Anteil von ca. 90 % ist wiederum die Automobilindustrie der Hauptabnehmer für derartige PP-Elastomerblends. Diese PP-Blends werden z.B. zur Produktion von Stoßfängern, Armaturentafeln oder als Material für die Innenverkleidung genutzt.

2.4.1. Polypropylen/Polystyren-Blends

Die Bemühungen, die jeweiligen Eigenschaftsvorteile von Polystyren und Polyolefinen zu verbinden, scheiterten oft an der Unverträglichkeit dieser Polymermaterialien. Durch die thermoplastische Verarbeitung von Mischungen aus isotaktischem PP und ataktischem PS entstehen inhomogene Blends mit einer grobdispersen Struktur und sich daraus ergebenden unbefriedigenden Werkstoffeigenschaften /186/. Möglichkeiten zur gezielten Verbesserung der Phasenhäsion zweier nicht mischbarer Polymere bestehen neben dem Vernetzen, dem Pfropfen auf eine der beiden Komponenten oder in der Darstellung von interpenetrierenden Netzwerken und in der Zugabe von Block- bzw. Pfropfcopolymeren als Phasenvermittler /187/.

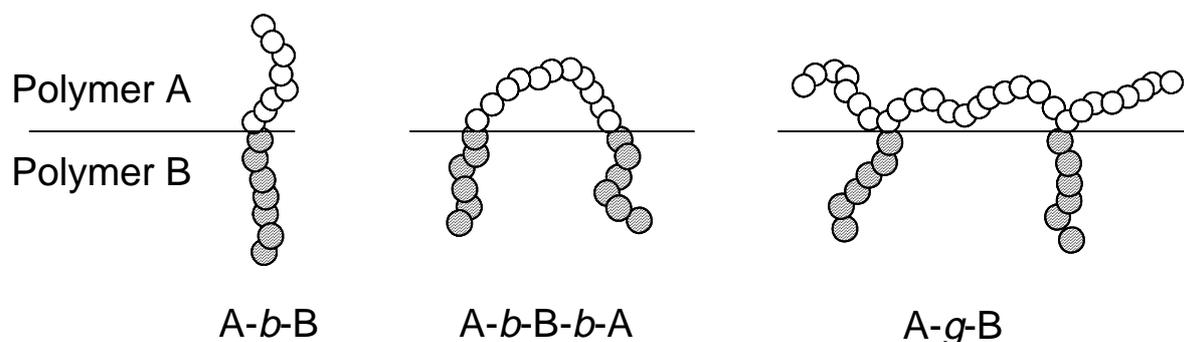


Abb. 16 Block- und Pfropfcopolymere zur Beeinflussung der Phasengrenzfläche /188/

Diese „compatibilizer“ neigen dazu, sich an der Phasengrenzfläche anzulagern, insbesondere dann, wenn z.B. in einem Blockcopolymer der Block A chemische Affinität zur Blendphase A besitzt und entsprechend Block B der Phase B ähnelt. Verträglichkeitsvermittler können so die Grenzflächenspannung zwischen Matrix und disperser Phase reduzieren. Diese Abnahme der Grenzflächenspannung führt zu einer Verringerung der Teilchengröße der dispersen Phase im Blend. Die Verfeinerung der Blendmorphologie hat eine Verbesserung des mechanischen Verhaltens zur Folge /189/. Blends mit einer Teilchengröße zwischen 0,5 μm und 1,0 μm besitzen die besten mechanischen Eigenschaften /190/. Durch das Eindringen des Verträglichkeitsvermittlers in die Matrix und die disperse Phase wird zusätzlich die Bindung zwischen den Phasen verstärkt. Die Wirkung eines Phasenvermittlers kommt nur dann voll zur Geltung, wenn seine Eigenschaften auf das jeweilige Blend zugeschnitten sind. Diblockcopolymeren, welche chemisch den Homopolymeren des Blends gleichen, erfordern hohe Blocklängen, da sich sonst Micellen in den Homopolymerphasen bilden können.

Für Polypropylen/Polystyren-Blends wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Block- und Pfropfcopolymeren hinsichtlich ihrer Wirkung als Phasenvermittler untersucht. So kann durch den Zusatz von Styren/Ethen-*co*-Propen- /191/, hydrierten Isopren/Styren- /192/, Styren/Butadien-Diblockcopolymeren /193/ bzw. von Styren/Ethen-*co*-Buten/Styren-Triblockcopolymeren /194/ sowie von Styren-gepfropftem Polypropylen /195/ und Styren-gepfropftem elastomeren Polypropylen /196/ die Kompatibilität von Polypropylen/Polystyren-Blends erheblich verbessert werden. Eine erhöhte Kompatibilität der beiden Polymerphasen wird auch dadurch erreicht, daß die radikalische Polymerisation von Styren in Gegenwart des dispergierten Polypropylens stattfindet /197/.

3. Ergebnisse und Diskussion

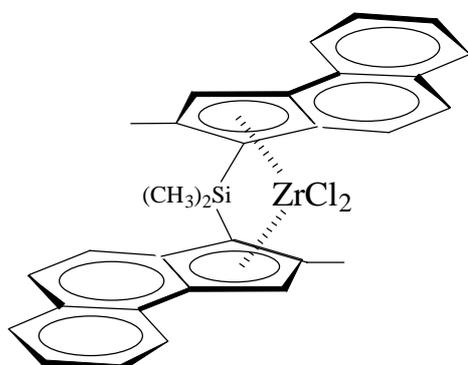
3.1. Synthese von unterschiedlich verzweigten Polypropylenen mit Metallocenen

Die Entwicklung der neuen Metallocen-Katalysatoren für die homogene Polymerisation von Olefinen hat die Möglichkeiten für die Darstellung von Olefincopolymeren und damit das Anwendungsgebiet derartiger Materialien erheblich erweitert. Auf Grund der Einheitlichkeit der katalytisch aktiven Zentren produzieren Metallocen-Komplexe engverteilte, statistische Copolymere, welche bei der Polymerisation von Ethen zur Entwicklung völlig neuartiger Produktlinien führte. Dabei reicht das Eigenschaftsspektrum der neu verfügbaren Polyethylen-Materialien von LLDPE bis hin zu thermoplastischen Elastomeren oder hochtemperaturbeständigen Cycloolefincopolymeren.

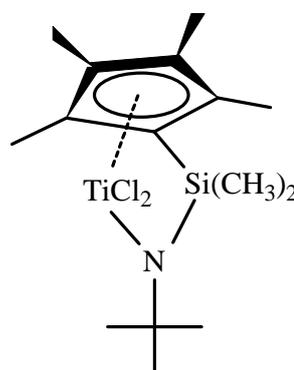
Metallocen-Katalysatoren bieten neben der Möglichkeit der Herstellung neuartiger Polyethylen-Materialien auch ein großes Potential für eine weitreichende Modifikation von Polypropylen. So lassen sich durch Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren die thermischen, mechanischen und optischen Eigenschaften in weiten Grenzen variieren.

Ziel der im Folgenden dargestellten Arbeiten war die grundlegende Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens von Propen mit unterschiedlichen 1-Olefinen durch hochaktive Metallocen-Katalysatoren und die Ermittlung ihres Einflusses auf das thermische und mechanische Verhalten der Polypropylen-Materialien.

Für die Copolymerisation mit Propen wurden mit 1-Octen ein lineares und mit 4-Methylpent-1-en ein verzweigtes 1-Olefin verwendet. Für die Untersuchungen wurde mit technisch relevanten Hochleistungskatalysatoren gearbeitet.



Dimethylsilylbis(2-methylbenzo(e)-indenyl)zirkoniumdichlorid
(isospezifisch)



Dimethylsilyl-(tert-butylamido) (tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid
(aspezifisch)

Abb. 17 Struktur der verwendeten Metallocen-Katalysatoren

3.1.1. Ergebnisse der Copolymerisation mit einem isospezifischen Metallocen

Zur grundlegenden Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens von Propen und 1-Octen mit dem isospezifischen Katalysatorsystem Dimethylsilylbis(2-methylbenzo(e)-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden Copolymerisationsversuche unternommen, bei denen die Zusammensetzung des Monomergemisches über den Gesamtbereich variiert wurde. In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse und Produkteigenschaften zusammengefaßt.

Tab. 2 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen mit 1-Octen

α -Olefin	Comonomer in Ausgangsmischung (Mol-%)	Comonomer im Copolymer (Mol-%)	Katalysatoraktivität (kg Polymer/mol Zr*h)	M_w (kg/mol)	D	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
-	0	0	3300	172	2,8	-6	155	87,2
Octen	2	1	5180 ^{a)}	119	2,9	-8	141	67,7
Octen	4	2	6550 ^{b)}	n.b.	n.b.	-8	135	57,5
Octen	6	3	6420 ^{a)}	127	2,6	-9	133	42,5
Octen	10	5	6650 ^{b)}	n.b.	n.b.	-12	117	36,7
Octen	15	7	2669	181	2,1	-15	99	32,4
Octen	20	8	1715	n.b.	n.b.	-16	88	31,0
Octen	25	13	1640 ^{b)}	178	1,5	-21	60	22,5
Octen	35	20	1040 ^{c)}	106	1,4	-27	49	4,9
Octen	50	29	770 ^{c)}	168	1,4	-32	-	-
Octen	60	32	407 ^{c)}	107	1,4	-38	-	-
Octen	70	43	310 ^{c)}	71	1,3	-43	-	-
Octen	75	45	257 ^{c)}	106	1,5	-45	-	-
Octen	80	54	200 ^{c)}	110	1,5	-51	-	-
Octen	90	80	144 ^{c)}	97	1,6	-58	-	-
Octen	100	100	73 ^{c)}	108	1,5	-65	-	-

^{a)} Polymerisationszeit 30 min; $[Zr] = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l

^{b)} Polymerisationszeit 30 min; ^{c)} Polymerisationszeit 90 min

Die Versuche zur Copolymerisation von Propen mit dem verzweigten Olefin 4-Methylpent-1-en wurden zunächst zur besseren Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß die Katalysatoraktivität des Metallocens für die Copolymerisation von Propen und 4-Methylpent-1-en deutlich geringer war als die für die Copolymerisation von Propen mit dem unverzweigten 1-Octen. Entsprechend wurden die Versuchsparameter dem Copolymerisationsverhalten angepaßt, es wurde mit einer höheren Katalysatorkonzentration gearbeitet und die Reaktionszeiten verlängert. Tabelle 3 faßt die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche von Propen und 4-Methylpent-1-en mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ zusammen.

Tab. 3 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen mit 4-Methylpent-1-en

α -Olefin	Comonomer in Ausgangsmischung (Mol-%)	Comonomer im Copolymer (Mol-%)	Katalysatoraktivität (kg Polymer/mol Zr \cdot h)	M_w (kg/mol)	D	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)
-	0	0	3300	172	2,8	-6	155	87,2
4MP	4	1	470 ^{a)}	114	2,2	-7	142	69,2
4MP	7	3	140 ^{a)}	93	2,1	-10	136	57,9
4MP	10	4	260 ^{b)}	n.b.	n.b.	-10	133	56,9
4MP	20	7	170 ^{b)}	n.b.	n.b.	-12	107	36,3
4MP	25 ^{e)}	10	130 ^{b)}	63	1,4	-11	85	22,4
4MP	32	14	90 ^{b)}	58	1,6	-8	48	12,2
4MP	40	16	48 ^{b)}	43	1,5	-7	-	-
4MP	50 ^{e)}	21	37 ^{b)}	49	1,3	-3	-	-
4MP	60 ^{e)}	27	25 ^{b)}	42	2,1	0	-	-
4MP	75	34	19 ^{b)}	47	2,3	7	-	-
4MP	85	45	10 ^{c)}	66	2,5	11	-	-
4MP	90	62	5 ^{d)}	61	2,7	18	110	2,5
4MP	95	85	5 ^{d)}	n.b.	n.b.	24	175	12,9
4MP	100	100	4 ^{d)}	39	2,4	26	225	19,8

Polymerisationszeit: ^{a)} 30 min, ^{b)} 240 min, ^{c)} 480 min, ^{d)} 600 min; ^{e)} $[\text{Zr}] = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Bei der Copolymerisation von Propen mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en wurde eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität des Metallocen-Katalysators in Abhängigkeit vom Comonomergehalt der Ausgangsmischung beobachtet. Die erhöhten Katalysatoraktivitäten, welche für die Copolymerisationen mit geringem 1-Olefingehalt der Ausgangsmischung ermittelt wurden, lassen sich nicht auf einen Comonomereffekt zurückführen, wie er bei der Copolymerisation von Propen mit 1-Buten und 1-Hexen beschrieben wurde /198/. Die erhöhten Werte resultieren aus der kürzeren Polymerisationszeit und dem charakteristischen Verhalten eines Metallocen-Katalysators, dessen Polymerisationsaktivität in der Startphase der Polymerisation ein Maximum durchläuft. Die verkürzte Polymerisationszeit wurde gewählt, um den Umsatz an 1-Olefin zu begrenzen und so das Monomerverhältnis in der Ausgangsmischung konstant zu halten. Mit steigendem 1-Olefingehalt der Ausgangsmischung nimmt die Katalysatoraktivität ab, so daß die Versuche zur Copolymerisationen mit höherem Comonomergehalt bei längeren Polymerisationszeiten und teilweise erhöhter Metallocen-Konzentration durchgeführt wurden.

Die Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems wird bei der Propencopolymerisation durch 4-Methylpent-1-en sehr viel stärker beeinflusst, als durch das lineare 1-Octen. Der Grund hierfür liegt in der Struktur des 4-Methylpent-1-en, welches beim Einbau in die Polypropylenkette das katalytische Zentrum durch seine Methylverzweigung stärker abschirmt und somit den folgenden Insertionsschritt sterisch behindert. Ein analoger Effekt wurde bei der Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Ethen mit 4-Methylpent-1-en beobachtet /199/. Im Ergebnis ist eine starke Abnahme der Katalysatoraktivität bereits bei geringen Mengen des verzweigten 1-Olefins im Ausgangsgemisch zu verzeichnen.

Die Ermittlung der Copolymerzusammensetzung erfolgte mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Für die Untersuchungen wurde die „inverse gated decoupling“ Methode angewandt. Durch die Beschränkung der Protonenbreitbandentkopplung auf die Impulsphase und die Aquisitionszeit erreicht man eine Unterdrückung des Kern-Overhauser-Effektes und erhält integrierbare ^{13}C -NMR-Spektren.

Zur Auswertung der Copolymerzusammensetzung wurden die Intensitäten der unterschiedlichen Methylen-Kohlenstoffatome verglichen. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymere sind im Bereich von 41 bis 46 ppm drei getrennte Signale zu erkennen, welche den drei Diaden Propen/Propen (41 ppm); Propen/Octen (43 ppm) sowie Octen/Octen (46 ppm) zuzuordnen sind. Das Octen/Octen Diadensignals wird erst bei höherem 1-Olefingehalt der

Copolymere beobachtet und belegt dessen statistischen Einbau in die wachsende Polypropylen-
grundkette. In den folgenden Abbildungen ist der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren eines
Propen/1-Octen und eines Propen/4-Methylpent-1-en Copolymeren dargestellt.

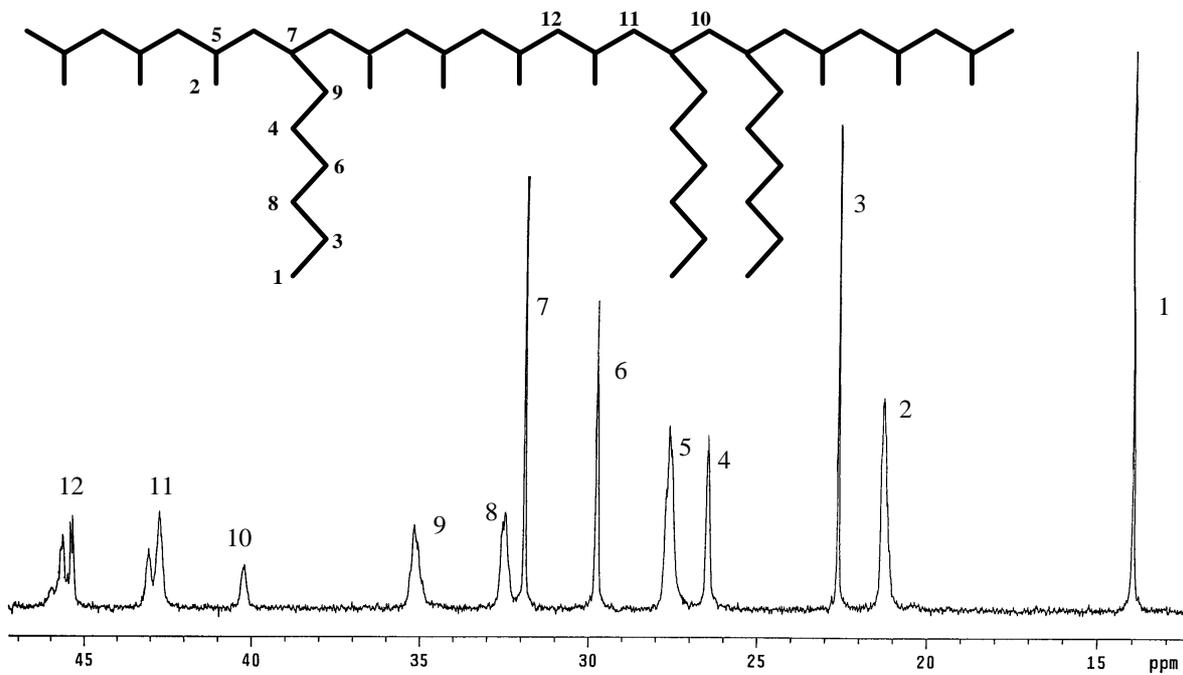


Abb. 18 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Propen/1-Octen-Copolymeren (29 mol-% 1-Octengehalt)

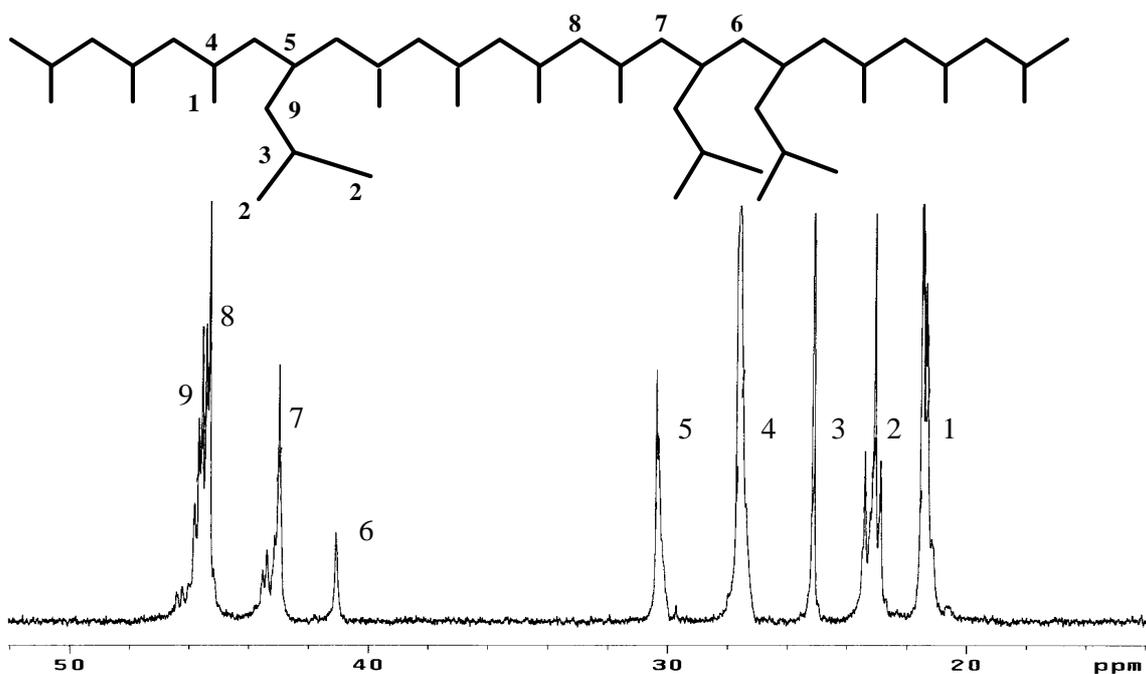


Abb. 19 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren
(21 mol-% 4-Methylpent-1-engehalt)

Aus den aus ^{13}C -NMR-Spektren gewonnenen Werten für die Copolymerzusammensetzungen für Propen/1-Octen und Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere wurden die Copolymerisationsdiagramm für beide Systeme ermittelt. Sie sind gemeinsam in Abb. 20 abgebildet.

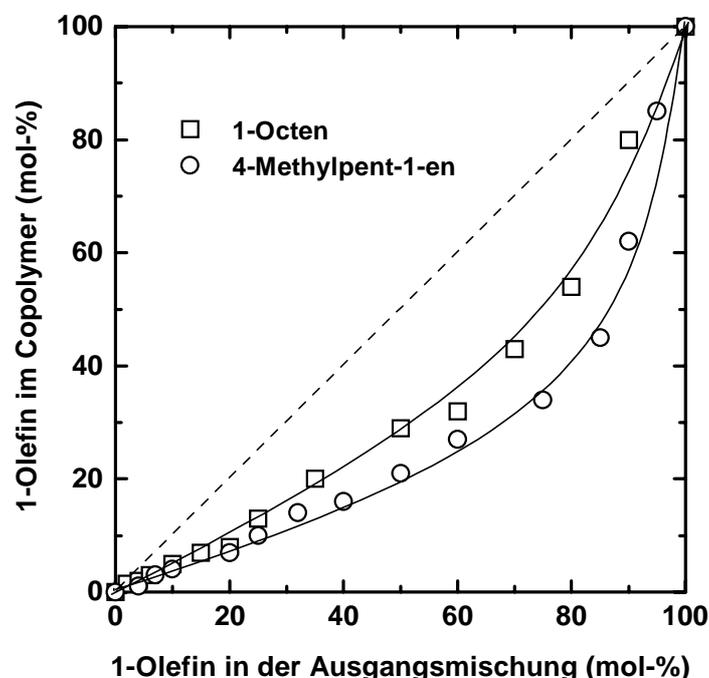


Abb. 20 Copolymerisationsdiagramm für die Systeme Propen/1-Octen und Propen/4-Methylpent-1-en mit $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$

Wie aus dem Copolymerisationsdiagramm ersichtlich wird, lassen sich mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ durch die Wahl des Monomerverhältnisses Copolymere aus Propen mit 1-Octen sowie mit 4-Methylpent-1-en in jeder beliebigen Copolymerzusammensetzung darstellen. Dabei wird zum einen ein recht gutes Einbauverhalten des Katalysators bezüglich der eingesetzten 1-Olefine beobachtet, gleichzeitig kann aber auch ein deutlicher Reaktivitätsunterschied der unterschiedlich strukturierten Olefine festgestellt werden. Aufgrund der leichter zugänglichen Doppelbindung wird das lineare Olefin 1-Octen im Vergleich zum verzweigten 4-Methylpent-1-en besser in die Polypropylengrundkette eingebaut.

Dieser Befund spiegelt sich auch in den Copolymerisationsparametern für die untersuchten Systeme wieder. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sind ein Maß für die Reaktivität des entsprechenden Monomeren bei der Copolymerisation. Der Copolymerisationsparameter r_1 stellt das Verhältnis der Anlagerungsgeschwindigkeiten eines gleichen und eines anderen

Monomeren an ein Kettenende mit dem Monomeren 1 dar. Der Copolymerisationsparameter r_2 bezeichnet das entsprechende Verhältnis für ein Kettenende mit dem Monomeren 2 als zuletzt eingebauter Einheit. Für die Copolymerisationsparameter gilt somit:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{sowie} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Zur Berechnung der Copolymerisationsparameter stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Bei kleinen Umsatzintervallen bietet sich die graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch die linearisierte Copolymerisationsgleichung (Finemann-Ross-Gleichung) an. Die Kelen-Tüdös-Methode zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ist für größere Umsatzintervalle anwendbar als Finemann-Ross-Gleichung.

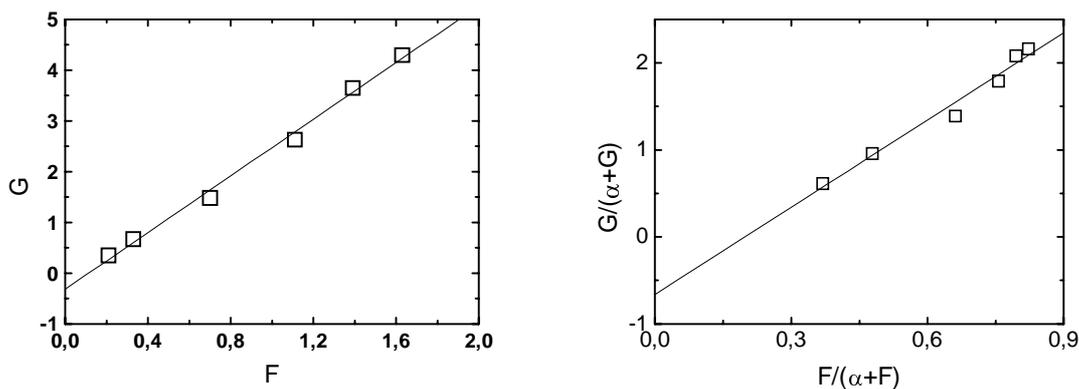


Abb. 21 Graphische Auftragung der linearisierten Copolymerisationsgleichung nach Finemann-Ross und Kelen-Tüdös für die Copolymerisation von Propen und 1-Octen

Ein weiteres Verfahren zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wird von Soga beschrieben /200/. Zur Berechnung dienen die Intensitäten der Propen/Propen [PP], Propen/1-Olefin [PO] und 1-Olefin/1-Olefin [OO] Diadensignale der Methylenkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 41 ppm und 46 ppm. Die Copolymerisationsparameter berechnen sich entsprechend:

$$r_1 = \frac{2 [\text{PP}]}{[\text{PO}] X} \quad r_2 = \frac{2 [\text{OO}] X}{[\text{PO}]}$$

wobei X das Verhältnis der Monomere im Ausgangsgemisch charakterisiert.

Die Berechnung der Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von Propen mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en erfolgt nach dem oben beschriebenen Verfahren der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektrum. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 4 Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von Propen mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ (nach Soga /200/)

Comonomer	r_1	r_2	$r_1 * r_2$
1-Octen	2,71	0,30	0,89
4-Methylpent-1-en	6,20	0,26	1,24

In Analogie zur Copolymerisation von Ethen und 4-Methylpent-1-en /201/ zeigt der Vergleich der Copolymerisationsparameter einen sehr deutlichen Anstieg des r_1 -Wertes vom linearen zum verzweigten Olefin. Die Anlagerungsgeschwindigkeit des 4-Methylpent-1-en an ein Kettenende mit Propen als zuletzt insertierter Monomereinheit (k_{12}) ist im Vergleich zum 1-Octen deutlich kleiner, was sich in einem größeren Wert für r_1 niederschlägt. Auch die Bildung von Comonomerdiaden erfolgt beim 4-Methylpent-1-en langsamer als beim 1-Octen. Die Folge des niedrigeren Betrages für k_{22} ist ein kleinerer Wert für den Copolymerisationsparameter r_2 .

Die Produkte der Copolymerisationsparameter mit $r_1 * r_2 \approx 1$ belegen den statistischen Einbau der Comonomere in die Polypropylengrundkette, was die Möglichkeit der Herstellung von statistischen Copolymeren von Propen und 1-Octen bzw. 4-Methylpent-1-en mit dem homogenen Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ in jeder beliebigen Copolymerzusammensetzung unterstreicht.

3.1.1.1. Thermische Eigenschaften der Propen/1-Olefin-Copolymere

Die thermischen Eigenschaften der Propen/1-Olefin-Copolymere wurden mittels DSC untersucht. Durch den Einbau von Comonomeren in die Polypropylengrundkette werden die Schmelzpunkte und die Kristallinität der Propencopolymere im Vergleich zum Polypropylen-Homopolymer deutlich abgesenkt. Aus der Inkorporation von statistisch verteilten Verzweigungen resultieren kürzere Polypropylensequenzen, die zu kleineren Kristalliten führen und den niedrigeren Schmelzpunkt der Produkte bedingen. Die Beeinflussung des Schmelzverhaltens von Propen/1-Olefin-Copolymeren ist bei der Metallocen-katalysierten Copolymerisation größer als bei Produkten, welche mit heterogenen Katalysatorsystemen hergestellt werden. Heterogene Katalysatoren bauen Comonomere bevorzugt in niedermolekulare Produktbestandteile ein. Die höhermolekularen Anteile besitzen mit ihrem geringen Gehalt an 1-Olefin ein weniger gestörtes Kristallisationsvermögen, was sich in einer geringeren Schmelzpunktabnahme der Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomergehalt äußert. Abbildung 22 zeigt den Einfluß von 1-Octen auf das Schmelzverhalten der Propencopolymere.

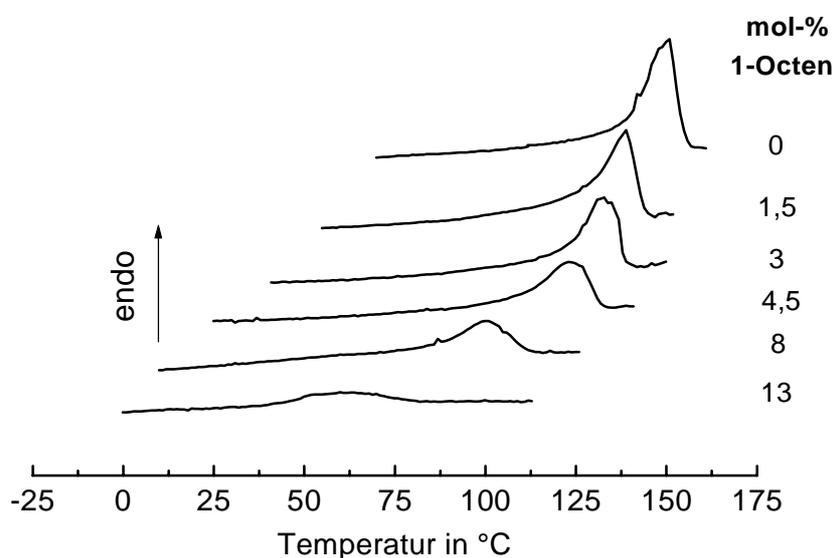


Abb. 22 DSC-Aufheizkurven der Propen/1-Octen-Copolymere (1-Olefingehalt im Copolymer in mol-%)

Der Schmelzpunkt von 155°C für das dargestellte isotaktische Polypropylen ist ein Zeichen für die hohe Stereoselektivität des verwendeten Katalysatorsystems. Bereits der Einbau von

3 mol-% 1-Olefin ins Copolymer bewirkt eine Schmelzpunktdepression um ca. 20 K. Eine Abnahme des Schmelzpunktes um ca. 70 K bei einem Comonomergehalt von 10 mol-% ist ein weiterer Hinweis auf den statistisch erfolgenden Einbau eines Comonomeren durch das verwendete Metallocen.

Das Schmelzverhalten von Propencopolymeren hängt in starkem Maße von der Struktur des eingebauten 1-Olefins ab. So wurde für Propen/1-Olefin-Copolymere ein zunehmender Einfluß der Kettenlänge des eingebauten Comonomeren auf den Schmelzpunkt des Copolymeren beobachtet [202]. 1-Octen und 4-Methylpent-1-en zeigen demgegenüber überraschenderweise in den dargestellten Propencopolymeren eine nahezu identische Beeinflussung des Schmelzverhaltens der Produkte mit geringem 1-Olefinanteil. Der Einbau einer verzweigten C₄-Seitenkette bewirkt im Vergleich zu einer linearen C₆-Verzweigung offensichtlich den gleichen Störeffekt auf Kristallinität und damit auf den Schmelzpunkt.

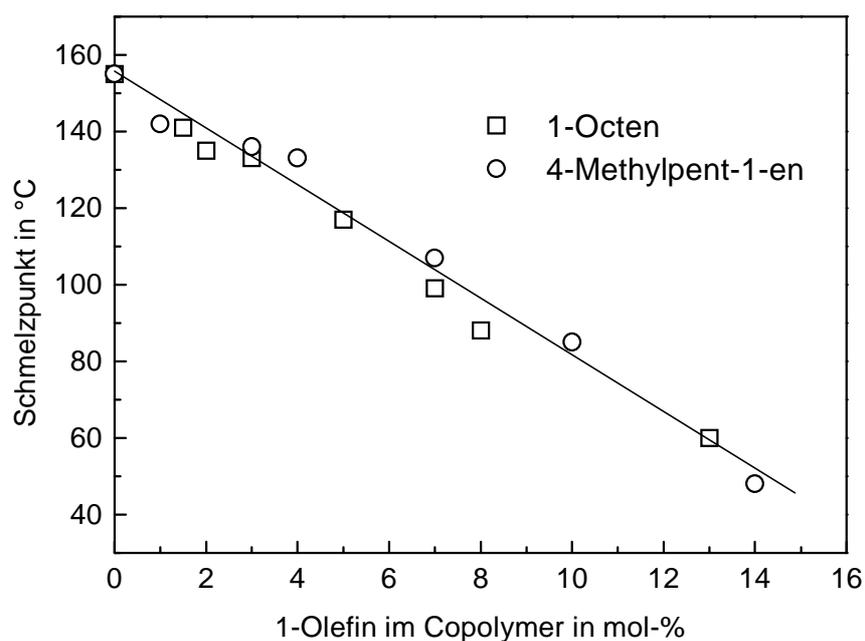


Abb. 23 Einfluß des 1-Olefingehaltes auf das Schmelzverhalten der Propencopolymere

Die Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens durch den zunehmenden Einbau von 1-Olefinen in die Polypropylenkette ist auch optisch sehr gut an einer Verringerung der Kristallitgröße zu beobachten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen eines unmodifizierten Metallocen-PP und eines Propen/1-Octen-Copolymeren mit 3 mol-% 1-Octen machen den Einfluß auf das Kristallisationsverhalten der Polymere sehr deutlich. In Abb. 24 ist die

Sphärolithstruktur des dargestellten isotaktischen Polypropylen zu erkennen. Die Möglichkeit der Ausbildung großer Sphärolithe wird durch die Inkorporation eines 1-Olefins in die PP-Kette erheblich behindert, was sich in einer abnehmenden Kristallitgröße mit zunehmendem Comonomergehalt der Propencopolymere äußert (Abb. 25).

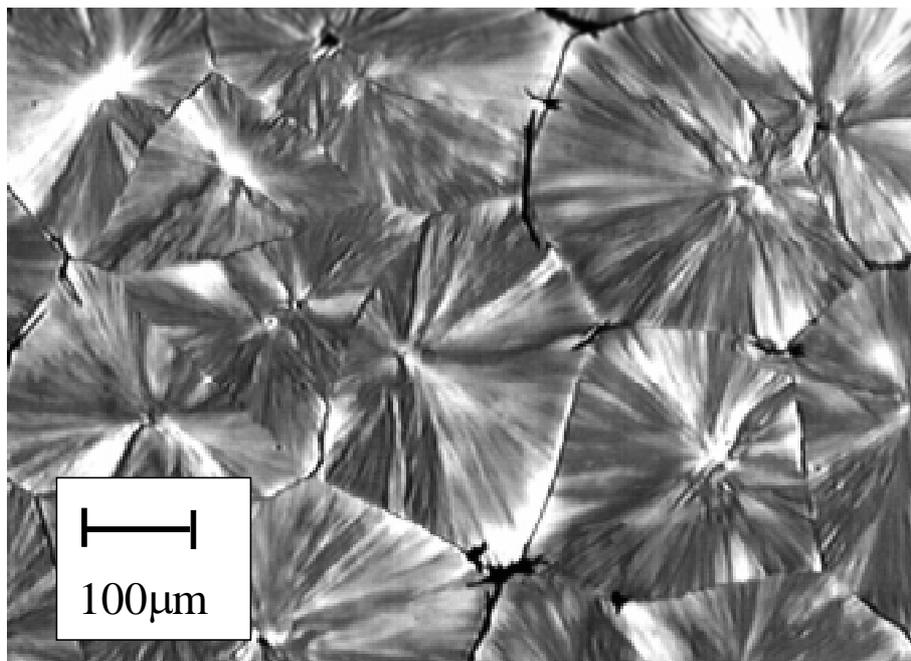


Abb. 24 Sphärolithstruktur des dargestellten isotaktischen Polypropylens

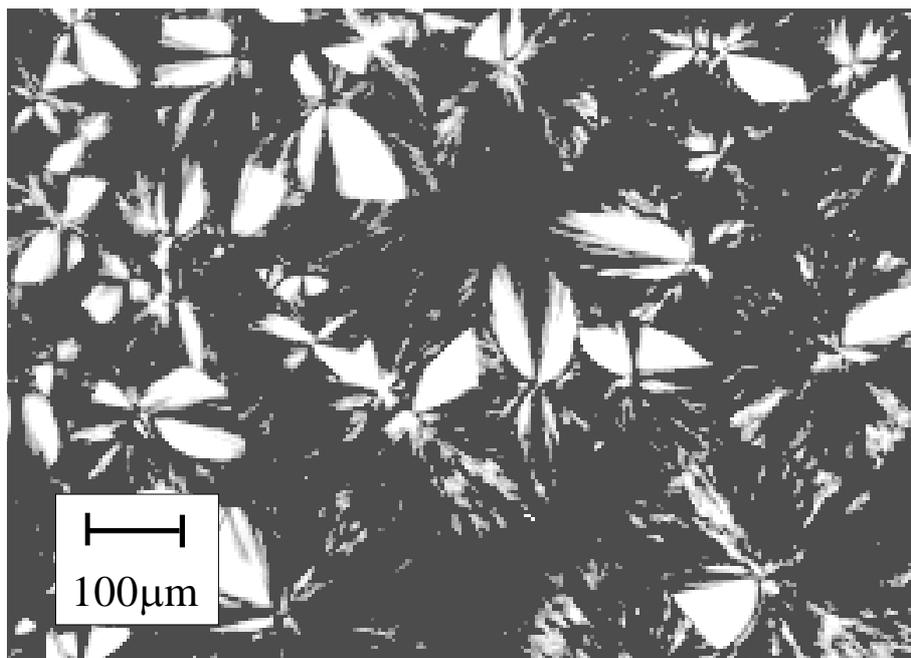


Abb. 25 Sphärolithstruktur eines Propen/1-Octen-Copolymeren (3 mol-% 1-Octengehalt)

Auch die Schmelzenthalpie der Copolymere nimmt mit zunehmendem 1-Olefingehalt kontinuierlich ab. Copolymere mit einem Comonomergehalt größer 20 mol-% (Propen/1-Octen-Copolymere) bzw. 15 mol-% (Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere) sind amorph. Das statistisch in die PP-Kette eingebaute 1-Olefin verhindert die Ausbildung von kristallinen Strukturen. Bemerkenswerter ist, daß Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere mit einem Comonomergehalt über 60 mol-% wieder teilkristallines Verhalten aufweisen. Die Schmelzpunkte der Copolymere steigen mit wachsendem Comonomergehalt sehr stark an. Ursache hierfür ist offensichtlich das Kristallisationsvermögen von 4-Methylpent-1-en-Segmenten in der Polymerkette. Für das mit dem Metallocensystem $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ synthetisierte Poly(4-methylpent-1-en) wurde ein Schmelzpunkt von 225°C ermittelt.

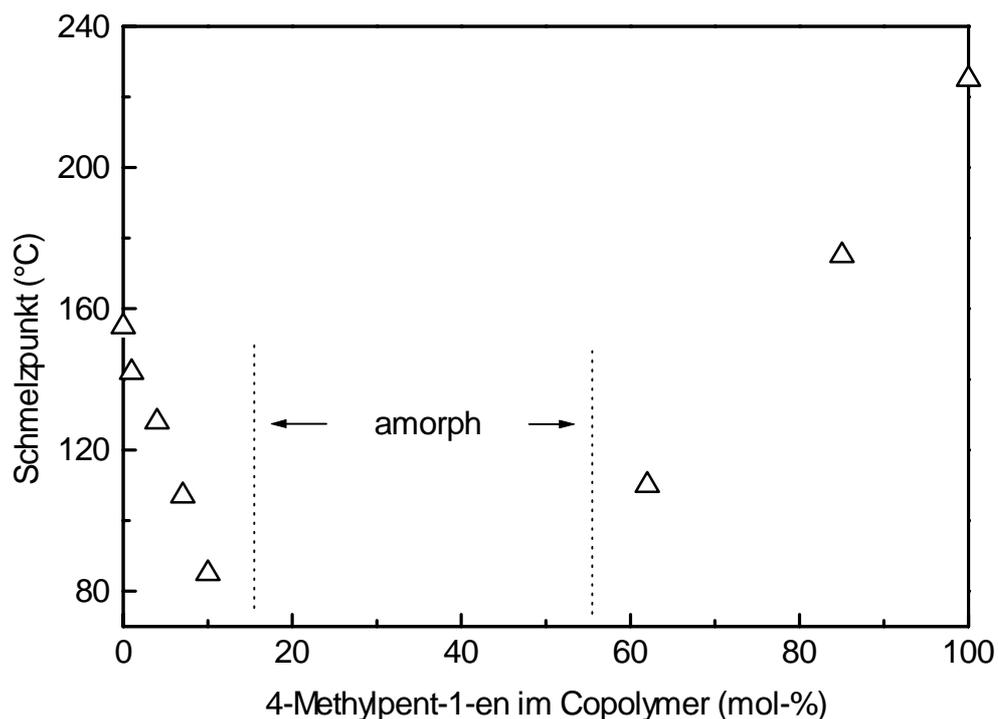


Abb. 26 Schmelzverhalten der Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere

Die Glasübergangstemperatur der Propencopolymere mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en wird von den verschiedenen strukturierten 1-Olefinen in sehr unterschiedlicher Weise beeinflusst. Während der zunehmende Einbau von 1-Octen in die Polypropylenkette eine stetige Abnahme der Glasübergangstemperatur zur Folge hat, durchläuft die Glasübergangs-

temperatur der Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere bei einem Comonomergehalt von 10 mol-% ein Minimum und steigt bei zunehmendem Gehalt an 4-Methylpent-1-en im Copolymer wieder leicht an.

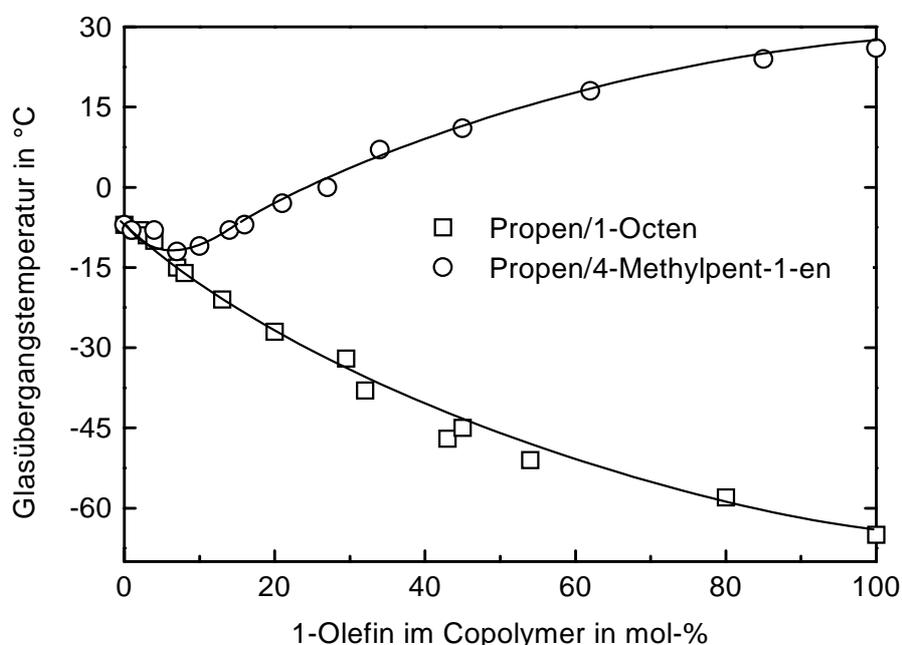


Abb. 27 Vergleich der Glasübergangstemperaturen von Propencopolymeren mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en

Die Molekulargewichte der mit diesem isospezifischen Metallocen-Katalysator dargestellten Copolymere liegen in Abhängigkeit von der Art und dem Gehalt an Comonomer im Bereich von 170.000 g/mol bis 40.000 g/mol (Tab. 2 und 3). Sowohl bei der Copolymerisation von Propen mit 1-Octen als auch mit 4-Methylpent-1-en ergibt sich eine signifikante Abhängigkeit der erreichten Molekulargewichte der Copolymere vom Comonomergehalt der Ausgangsmischung und somit von dessen Einbaurrate in das entsprechende Copolymer. Beide 1-Olefine bewirken mit zunehmendem Einbau eine Absenkung der Molmassen der Copolymere, wobei für das Comonomer 4-Methylpent-1-en ein deutlich größerer Einfluß zu verzeichnen ist. Dies wird durch den Vergleich der Molmassen der einzelnen Homopolymere deutlich. Für Polypropylen wurde ein Molekulargewicht (M_w) von 172.000 g/mol ermittelt, während im Gegensatz dazu die Molmassen von Poly(1-octen) 108.000 g/mol bzw. von Poly(4-methylpent-1-en) 39.000 g/mol betragen.

3.1.1.2. Mechanische Eigenschaften der Propen/1-Olefin-Copolymere

Der Einbau von 1-Olefinen in die Polypropylengrundkette hat einen gravierenden Einfluß auf das mechanische Verhalten der PP-Materialien. Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Produkte wurden an dargestellten Propen/1-Octen bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren Zugspannungs-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden aus den Proben bei einer Temperatur von 180 °C 1 mm starke Platten gepreßt und daraus anschließend hantelförmige Prüfkörper ausgestanzt, die zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte eingesetzt wurden. In Tabelle 5 sind die charakteristischen mechanischen Kennwerte Elastizitätsmodul E, Zugfestigkeit σ_{\max} , Reißdehnung ϵ_R , Streckspannung σ_S und Streckdehnung ϵ_S zusammengefaßt.

Tab. 5 Ergebnisse der Zugspannung-Dehnungs-Messungen an Propen/1-Olefin-Copolymeren

Comonomer	Comonomer- gehalt	E (MPa)	σ_S (N/mm ²)	ϵ_S (%)	σ_{\max} (N/mm ²)	ϵ_R (%)
-	0	1960	37,2	2,9	37,2	2,9
1-Octen	1,5	1455	31,0	4,7	31,0	330
	2	1124	26,1	5,0	28,1	325
	3	1043	25,8	5,0	25,9	310
	4	776	20,8	5,3	26,0	371
	4,5	624	17,6	5,9	27,3	428
	8	213	10,9	10,8	27,0	641
4-Methyl- pent-1-en	1,5	1405	36,8	6,0	36,8	8,8
	4	939	26,2	7,5	26,2	469
	8	335	14,8	9,8	25,9	560

Wie bereits beim thermischen Verhalten beobachtet werden konnte, so ist auch bei den mechanischen Eigenschaften der Propencopolymere ein großer Einfluß bereits kleiner Mengen an eingebautem 1-Olefin festzustellen. Führte die Inkorporation von wenigen mol-% 1-Olefin in das Polypropylen zum einen durch die Störung der Kristallinität zu einer starken

Schmelzpunktdepression, so nimmt andererseits die Dehnbarkeit der Propencopolymere mit geringen Gehalten an 1-Octen bzw. 4-Methylpent-1-en erheblich zu.

Das mit dem Zirkonocen-Katalysator dargestellte isotaktische Polypropylen weist neben einem Elastizitätsmodul von 1566 MPa und einer Reißfestigkeit von 37,2 N/mm² nur eine sehr geringe Reißdehnung von ca. 3 % auf. Bei der Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Propen mit 1-Olefinen wird durch den statistischen Einbau unterschiedlicher Seitenketten in das Polypropylen das mechanische Verhalten, insbesondere die Reißdehnung, erheblich verbessert und kann durch die 1-Olefineinbaurrate in das Copolymer gezielt gesteuert werden.

Die Propen/1-Octen und Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere wurden hinsichtlich des Einflusses eines steigenden Comonomergehaltes auf das mechanische Verhalten der Copolymere untersucht. Dazu wurden Propencopolymere mit variablen Comonomergehalt von einem bis zehn mol-% dargestellt und die mechanischen Eigenschaften der Produkte in Abhängigkeit vom 1-Octen- bzw. 4-Methylpent-1-en-Gehalt betrachtet. Abb. 28 zeigt die Ergebnisse der Zugspannungs-Dehnungs-Messungen am Beispiel der Propen/1-Octen-Copolymere mit unterschiedlichem 1-Octengehalt.

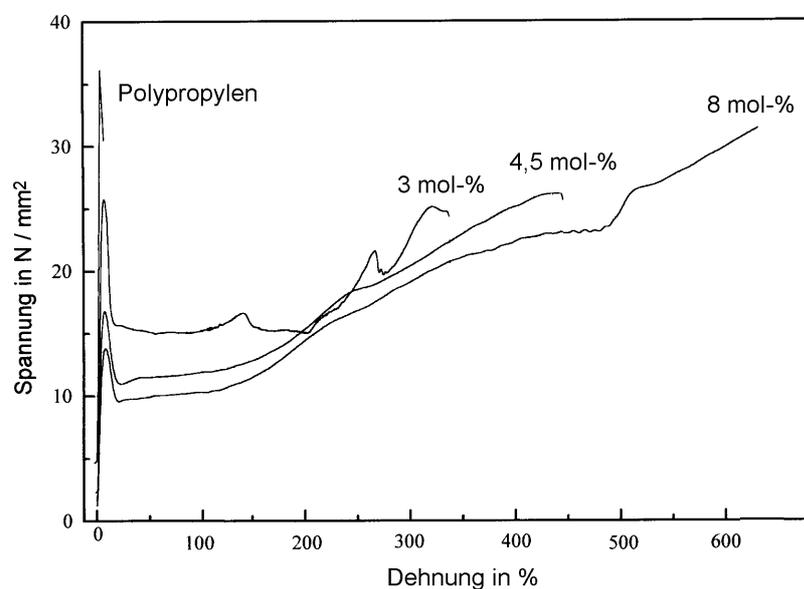


Abb. 28 Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für Propen/1-Octen-Copolymere mit unterschiedlichem 1-Octengehalt

Für 1-Octen- bzw. 4-Methylpent-1-en-Copolymere wird ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Comonomergehalt der Copolymere und den mechanischen Produkteigenschaften

gefunden. Bei Propencopolymeren mit geringer 1-Octeneinbaurrate wird eine kontinuierliche Abnahme der Streckspannung im Bereich kleiner Dehnung in Abhängigkeit vom Comonomergehalt beobachtet. Nach Überschreitung einer Fließgrenze ε_L bei einer Dehnung von ca. 15 % läßt sich zunächst ein Zuwachs der Dehnung bei nahezu unveränderter Zugspannung beobachten. Oberhalb einer Verformung von ca. 150 % steigt die Zugspannung bei wachsender Dehnung gleichmäßig an. Mit wachsendem 1-Octengehalt nimmt die Dehnbarkeit der Materialien sehr stark zu. Bereits der Einbau von 4,5 mol-% 1-Octen in das Copolymer bewirkt einen Anstieg der Reißdehnung auf 430 %, bei 8 mol-% Comonomergehalt sind es bereits 640 %. Die bei zunehmender Dehnung auftretende Spannungsverhärtung führt dazu, daß die Copolymere mit wachsendem Comonomergehalt relativ hohe Parameter der Zugspannung besitzen, die Werte der Zugspannung der Propencopolymere erreichen annähernd die des unmodifizierten Polypropylen (Abb. 28).

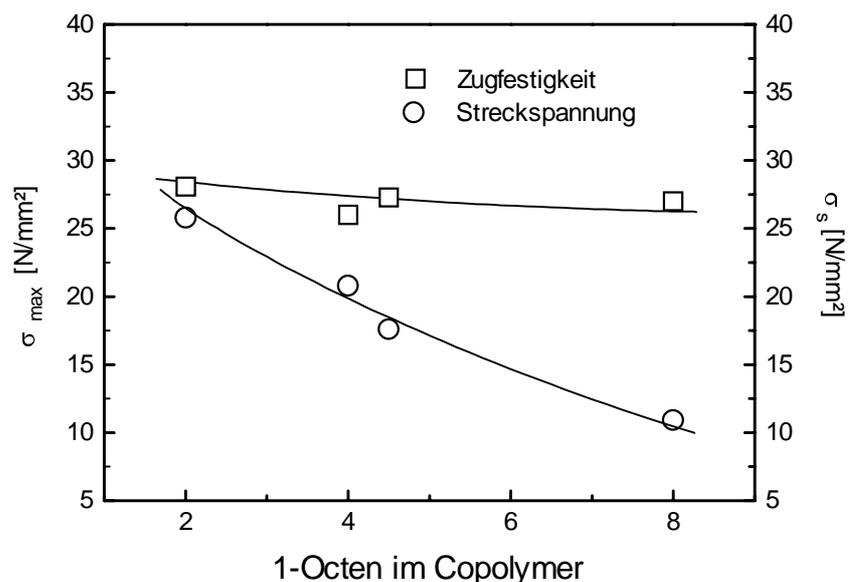


Abb. 29 Zugfestigkeit und Streckspannung von Propen /1-Octen-Copolymeren

Auch der Einbau von 4-Methylpent-1-en in das Propencopolymer bewirkt eine Steigerung der Dehnbarkeit der Polypropylen-Materialien. Gleichzeitig nimmt auch hier die Streckspannung der Produkte in Abhängigkeit von der Einbaurrate des Comonomeren gleichmäßig ab. Ein Vergleich mit Propen/1-Octen-Copolymeren mit gleichem Comonomergehalt zeigt, daß die

Steckspannung durch den Einbau von 4-Methylpent-1-en in das Copolymer weniger stark beeinflußt wird, als dies für 1-Octen der Fall ist. Beträgt der Wert der Streckspannung eines Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren mit einem Gehalt von 4 mol-% 26,2 N/mm², so wird durch den Einbau von 4 mol-% 1-Octen der Betrag der Streckspannung des Copolymeren von 37,2 N/mm² (Polypropylen) auf 20,6 N/mm² abgesenkt. Die Verwendung von 4-Methylpent-1-en als Comonomer hat eine im Vergleich zu den Propen/1-Octen-Copolymeren identische Wirkung auf die Dehnbarkeit der Produkte.

Der Elastizitätsmodul, als Maß für die Steifigkeit eines Werkstoffs, sinkt mit steigendem Gehalt an 1-Olefin im Propencopolymer kontinuierlich ab. Die Wirkung des Einbaus der unterschiedlich strukturierten 1-Olefine auf den E-Modul der Copolymere ist nahezu gleich. Entsprechend der Abnahme des Elastizitätsmoduls werden mit wachsendem Comonomergehalt zunehmend weichere Produkte erhalten (Abb. 30).

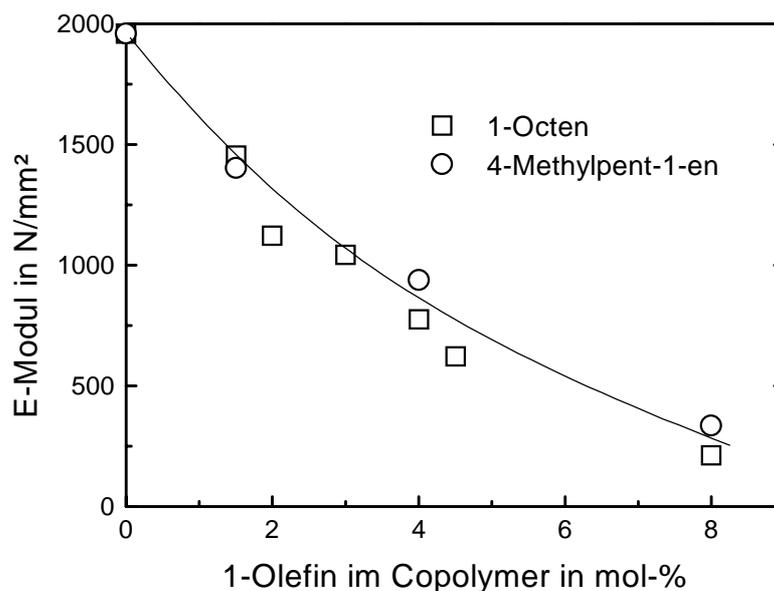


Abb. 30 Einfluß des Comonomergehaltes auf den Elastizitätsmodul der Propencopolymere

Für Propen/1-Olefin-Copolymere konnte gezeigt werden, daß eine Zunahme der Länge des verwendeten Comonomeren zu einer deutlichen Abnahme der Streckspannung und des E-Moduls der Copolymere führte [203]. Wie jedoch zuvor schon beim thermischen Verhalten der Propen/1-Olefin-Copolymere beobachtet, besitzen das lineare 1-Octen und das verzweigte 4-Methylpent-1-en einen vergleichbaren Einfluß auch auf die mechanischen Eigenschaften der Propencopolymere.

3.1.2. Ergebnisse der Copolymerisation mit einem aspezifischen Metallocen-Katalysator

Dow Chemical nutzt seit einigen Jahren einen eigens entwickelten Katalysator zur Produktion von Metallocen-PE und Polyolefin-Elastomeren [204]. Die neue Insite[®]-Produktionstechnologie nutzt dabei die Möglichkeiten der „Constrained Geometry Catalysts“-Katalysatorfamilie. Hierbei handelt es sich um MAO aktivierte dimethylsilyl-verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe des Titan. Durch seinen im Vergleich zu den *ansa*-Metallocenen größeren Öffnungswinkel besitzt dieser Katalysatortyp ein hervorragendes Einbauverhalten für eine große Anzahl verschiedener 1-Olefine und ist somit in der Lage, Polyethylen-Materialien mit einem breiten Eigenschaftsspektrum darzustellen. Sie reichen von LLDPE bis hin zu Polyolefin-Elastomeren. Polyethylen-Materialien mit einer Dichte größer 0,885 g/cm³ (Ethen/1-Octen-Copolymere mit einem Comonomergehalt unter 20 wt-%) werden als Polyolefin-Plastomere bezeichnet und unter dem Handelsnamen Affinity[®] (Dow) angeboten. PE-Materialien mit einem Comonomergehalt größer 20 wt-% und einer Dichte unter 0,885 g/cm³ besitzen elastomeren Charakter (Engage[®], Dow). All diese neuartigen Polymermaterialien unterscheiden sich von früheren Produkten durch ihre relativ enge Molekulargewichtsverteilung. Ursache dafür ist die Einheitlichkeit der katalytisch aktiven Zentren und der ebenfalls für Metallocene typische statistisch erfolgende Comonomereinbau. Von besonderem industriellen Interesse sind dabei die Copolymerarten mit hohem Comonomeranteil, da deren Zugspannungs-Dehnungs-Eigenschaften denen der herkömmlichen Elastomeren ähnelt und sie aufgrund ihrer guten Vernetzbarkeit ein Anwendungsfeld im Bereich der Kabelisolation besitzen.

Über die Anwendung derartiger Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Propen bzw. für die Darstellung von Propencopolymeren ist in der Literatur wenig bekannt. Auf Grund der offenen Ligandenstruktur ist das System Dimethylsilyl-(*t*-butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)-titandichlorid/Methylaluminoxan nicht in der Lage, Propen oder höhere 1-Olefine stereospezifisch zu polymerisieren. In Abhängigkeit von Monomerkonzentration und Temperatur lassen sich jedoch ataktische Polypropylene mit hohem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung darstellen.

Für die Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten von Propen und 1-Octen sowie 4-Methylpent-1-en mit dem aspezifischen Katalysatorsystem Dimethylsilyl-(*tert*-butylamido)-(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid/MAO wurden die Versuchsbedingungen aus den vorangegangenen Arbeiten zur Copolymerisation mit dem System $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ übernommen, um eine direkte Vergleichbarkeit zu den vorangegangenen Ergebnissen der Propen/1-Olefin-Copolymerisation zu erreichen. Die Zusammensetzung des Monomergemisches wurde wiederum über den Gesamtbereich variiert. Die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche sowie die Produkteigenschaften der erhaltenen Copolymere sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 6 Ergebnisse der Copolymerisation von Propen mit 1-Octen und 4-Methylpent-1-en

α -Olefin	Comonomer in Ausgangsmischung (Mol-%)	Comonomer im Copolymer (Mol-%)	Katalysatoraktivität (kg P/mol Zr* <i>h</i>)	M_w (kg/mol)	D	T_g (°C)	Δc_p (J/g*K)
-	0	0	387	188,1	1,4	-3,2	0,30
1-Octen	10	6,2	600	73,7	1,7	-7,4	0,47
	25	12,1	367	54,5	1,6	-11,1	0,43
	40	21,3	323	72,9	1,6	-15,6	0,41
	50	32,6	349	66,6	1,8	-20,5	0,37
	60	39,6	286	32,6	1,4	-37,5	0,31
	75	67,6	205	26,3	1,3	-49,8	0,37
	90	88,8	62	21,7	1,7	-59,9	0,40
	100	100	5	14,6	1,3	-68,1	0,42
4-Methylpent-1-en	10	1,2	525	128,7	1,8	-3,5	0,43
	25	6,7	329	55,5	1,6	-7,5	0,44
	50	17,0	122	32,0	1,6	-8,1	0,42
	75	43,7	22	7,8	1,4	-0,3	0,37
	90	75,1	8	6,6	1,3	6,7	0,36
	100	100	2	6,7	1,3	18,3	0,35

In Bezug auf die Aktivität dieses aspezifischen Metallocen-Katalysators zur Copolymerisation von Propen mit den verwendeten 1-Olefinen lassen sich deutliche Unterschiede zum speziell für die Propenpolymerisation entwickelten *ansa*-Metallocen beobachten. Die Aktivität des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ zur Polymerisation von Propen ist im Vergleich zum isospezifischen System $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ deutlich geringer. Wie auch bei den vorangegangenen Versuchen zur Synthese von isotaktischen Propen/1-Olefin-Copolymeren beobachtet, wird die Katalysatoraktivität durch den Zusatz von 1-Olefinen zum Ausgangsgemisch stark beeinträchtigt. Dennoch lassen sich durch Variation der Monomerzusammensetzung Propen/1-Olefin-Copolymere jeder beliebigen Copolymerzusammensetzung darstellen.

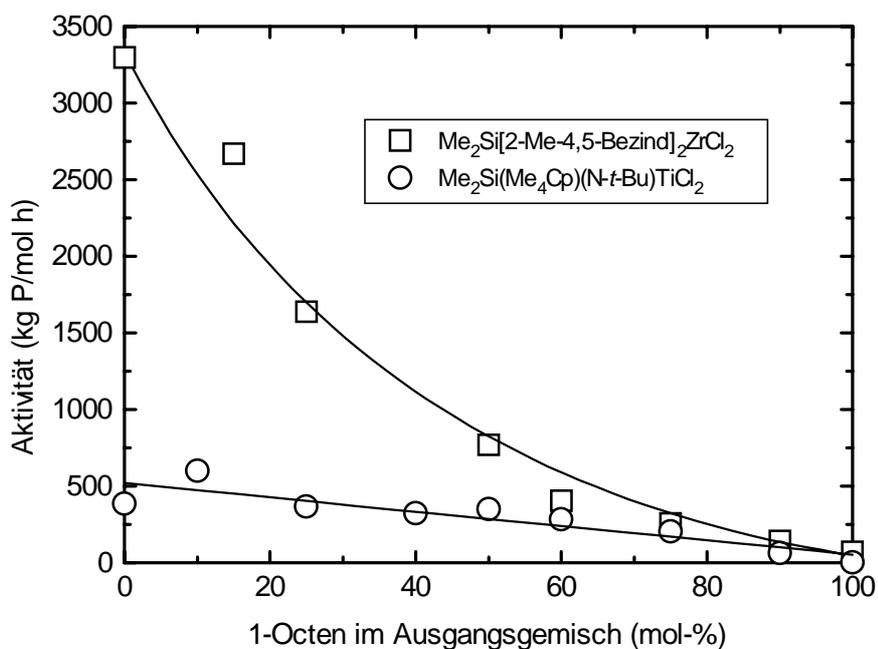


Abb. 31 Vergleich der Polymerisationsaktivität der verwendeten Metallocen-Katalysatoren am Beispiel der Propen/1-Octen-Copolymere

Die Polymerisationsaktivität wurde in den durchgeführten Versuchen zur Darstellung der ataktischen Propencopolymere wiederum durch das verzweigte 1-Olefin 4-Methylpent-1-en stärker beeinflusst, als durch das lineare 1-Octen. Das durch den größeren Öffnungswinkel des Ligandensystems im Vergleich zum vorher verwendeten *ansa*-Metallocen besser zugängliche katalytisch aktive Zentrum des Monocyclopentadienylkomplexes wird durch die Methyl

verzweigung des 4-Methylpent-1-en ebenfalls stark abgeschirmt, was sich in einer niedrigeren Copolymerisationsaktivität bei gleicher Monomierzusammensetzung niederschlägt (Tab. 6).

Die Ermittlung des Comonomergehaltes der Produkte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da in den Spektren der ataktischen Copolymere keine isolierten Signale einzelner Protonen auftreten. Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung wurden ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt. Um die Signalintensitäten der Kohlenstoffatome vergleichen zu können wurden die Spektren wiederum mit der „inverse gated decoupling“-Methode aufgenommen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines ataktischen Propencopolymeren lassen sich die Comonomereinbauraten nicht mehr durch den Vergleich der Diadensignale der Methylenkohlenstoffatome ermitteln, wie dies bei den isotaktischen Propen/1-Olefin-Copolymeren möglich war. Die fehlende Stereoregularität der PP-Kette bewirkt eine breite Aufspaltung der Signale der Kohlenstoff-Atome in alle denkbaren Pentadensignale (Abb. 5), was zu einer erheblichen Signalverbreiterung im Spektrum führt. Eine Auftrennung der einzelnen Pentadensignale war unter den gegebenen Meßbedingungen nicht möglich. Zur Auswertung der Copolymerzusammensetzung wurden daher die Signalintensitäten der Methylkohlenstoffatome des Propen und der Comonomere miteinander verglichen und daraus der Comonomergehalt ermittelt. So lassen sich z.B. im ^{13}C -NMR-Spektrum eines ataktischen Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren die Signale des Methylkohlenstoffatome der Propeneinheiten (19 ppm - 21 ppm) von denen des 4-Methylpent-1-en (21 ppm - 22 ppm) unterscheiden und für die Auswertung der Copolymerzusammensetzung heranziehen. Zur Unterscheidung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden zusätzlich DEPT-Messungen (distortionless enhancement by polarization transfer) durchgeführt [205]. Durch eine spezielle Pulsfolge lassen sich durch dieses Verfahren primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome unterscheiden, so daß eine gesicherte Signaluordnung getroffen werden konnte.

In Abb. 32 sind die ^{13}C -NMR-Spektren und die Zuordnung der einzelnen Signale eines Polypropylen (A), eines Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren mit 36,2 mol-% Comonomergehalt (B) sowie eines Poly(4-methylpent-1-en) (C) gegenübergestellt, welche mit dem aspezifischen Metallocen-Katalysatorsystem $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}-t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ unter den beschriebenen Bedingungen dargestellt wurden.

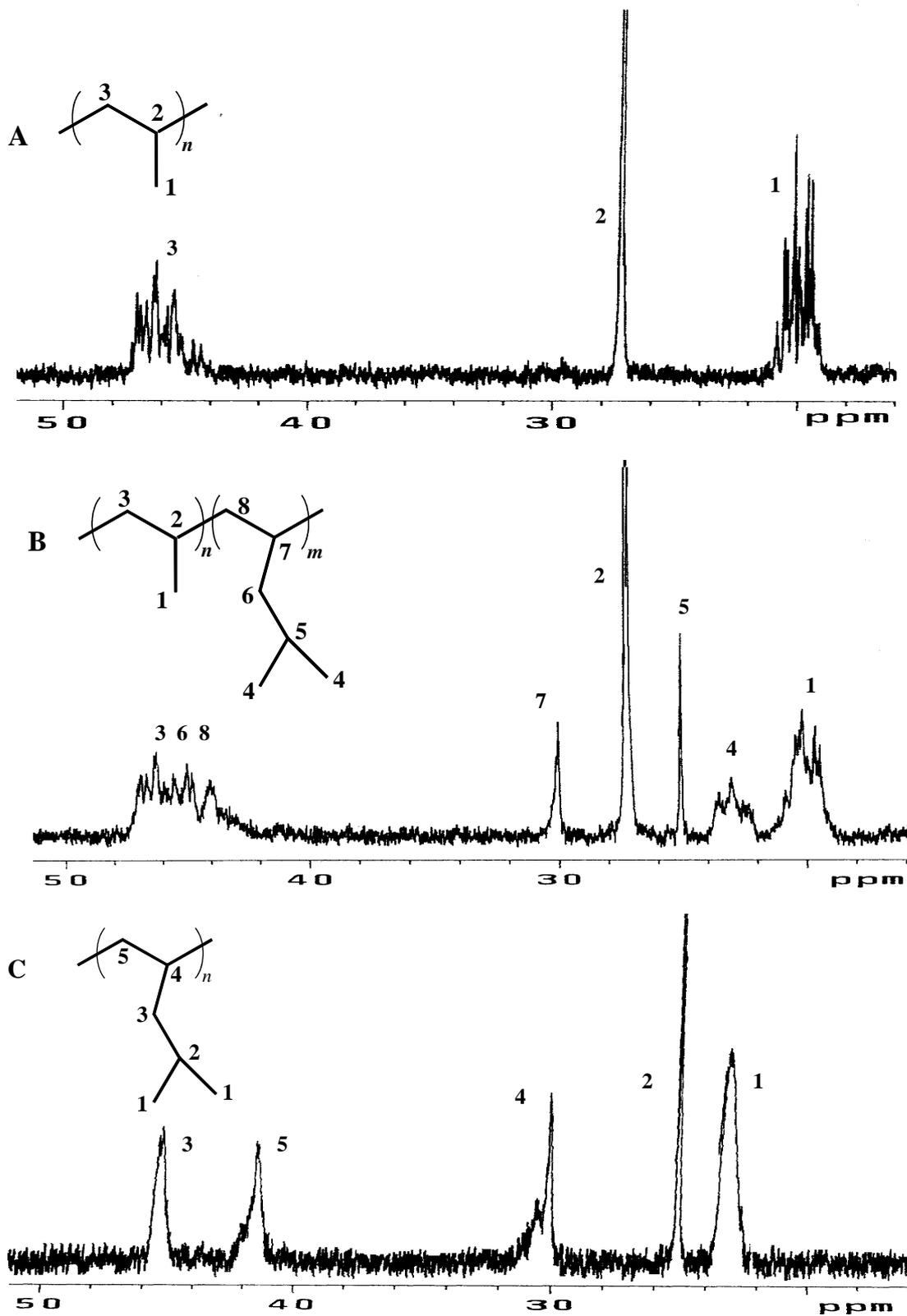


Abb. 32 ^{13}C -NMR-Spektren von Polypropylen (A),
 Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymer (B) und Poly(4-methylpent-1-en) (C)

Aus der ermittelten Zusammensetzung der Copolymere konnten für die untersuchten Propen/1-Olefin-Systeme die Copolymerisationsdiagramme bestimmt werden. Sie sind in Abb. 33 gemeinsam dargestellt.

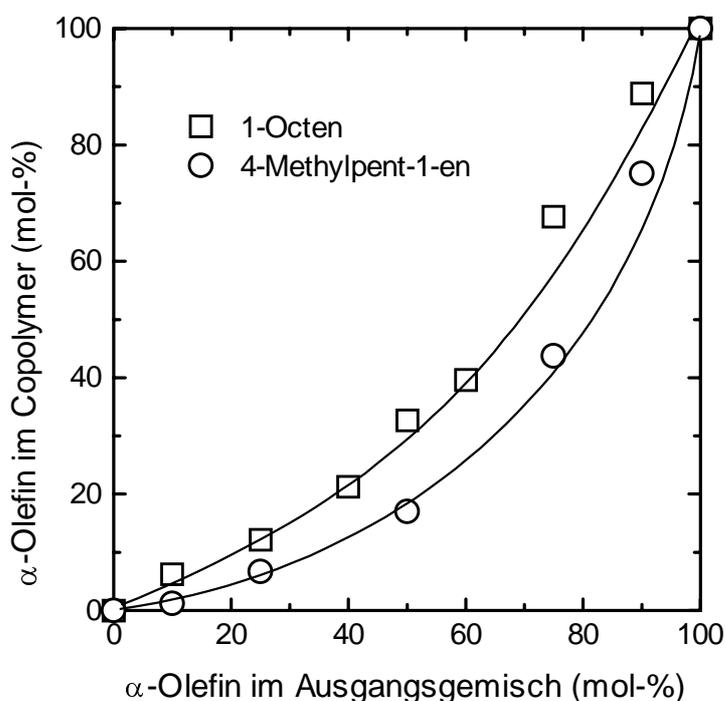


Abb. 33 Copolymerisationsdiagramm für die Systeme Propen/1-Octen und Propen/4-Methylpent-1-en mit $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$

Wie aus dem Copolymerisationsdiagramm ersichtlich ist, werden durch das Katalysatorsystem $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ sowohl 1-Octen als auch 4-Methylpent-1-en außerordentlich gut in die wachsende Polymerkette eingebaut. Der Reaktivitätsunterschied zwischen Propen und den verwendeten 1-Olefinen ist beim aspezifischen System sogar noch etwas geringer als beim untersuchten isospezifischen Katalysatorsystem, so daß bei gleicher Monomerzusammensetzung Copolymere mit höherem Comonomeranteil im Copolymer erhalten werden. Dies spiegelt sich auch in den Copolymerisationsparametern wider. Sie wurden mit der für größere Umsatzintervalle anwendbaren Methode von Kelen Tüdös ermittelt und betragen für das System Propen/1-Octen $r_1 = 2,7$, $r_2 = 0,7$, mit $r_1 \cdot r_2 = 1,89$; sowie für das System Propen/4-Methylpent-1-en $r_1 = 5,3$, $r_2 = 0,4$, mit $r_1 \cdot r_2 = 2,12$.

Das im Vergleich zum *ansa*-Metallocen bessere Einbauvermögen für höhere 1-Olefine kommt insbesondere im Bereich des Überschusses an Comonomer in der Ausgangsmischung zum Ausdruck. In Abb. 34 ist der Vergleich des Einbauverhaltens von 1-Octen in die Polypropylengrundkette in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem dargestellt.

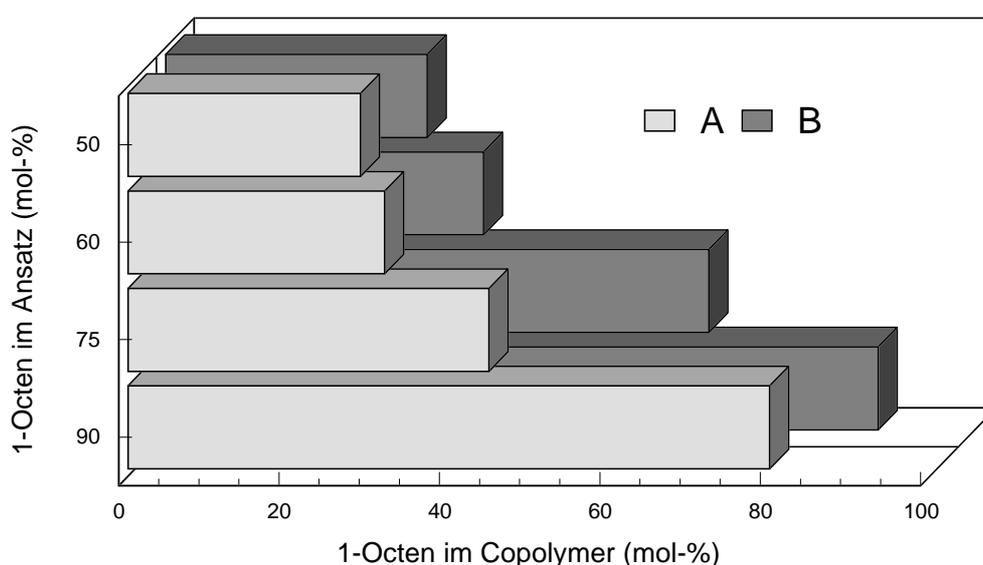


Abb. 34 Vergleich des Einbauverhaltens der untersuchten Metallocene am Beispiel der Propen/1-Octen-Copolymere

[A] $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$

[B] $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$

Bei den dargestellten Propen/1-Octen- bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren wird eine deutliche Beeinflussung der Molekulargewichte der Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomergehalt der Ausgangsmischung beobachtet. Wie für die Metallocen-katalysierte Propencopolymerisation bekannt, ist auch bei dem System $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ mit der Zunahme des Comonomeranteils im Reaktionsansatz ein Rückgang der erreichten Molmassen zu verzeichnen. Das Molekulargewicht M_w nimmt durch den Zusatz der verwendeten 1-Olefine von ca. 190.000 g/mol (Polypropylen) bis auf etwa 15.000 g/mol (Poly(1-octen)) bzw. ca. 6.000 g/mol (Poly(4-methylpent-1-en)) ab. Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der synthetisierten Propencopolymere ist mit Werten < 2 recht eng. Bemerkenswert ist, daß mit steigendem Comonomergehalt die Polydispersität der Produkte abnimmt (Tab. 6). In Abb. 35 sind die GPC-Kurven von Propen/4-Methylpent-1-en Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomergehalt dargestellt.

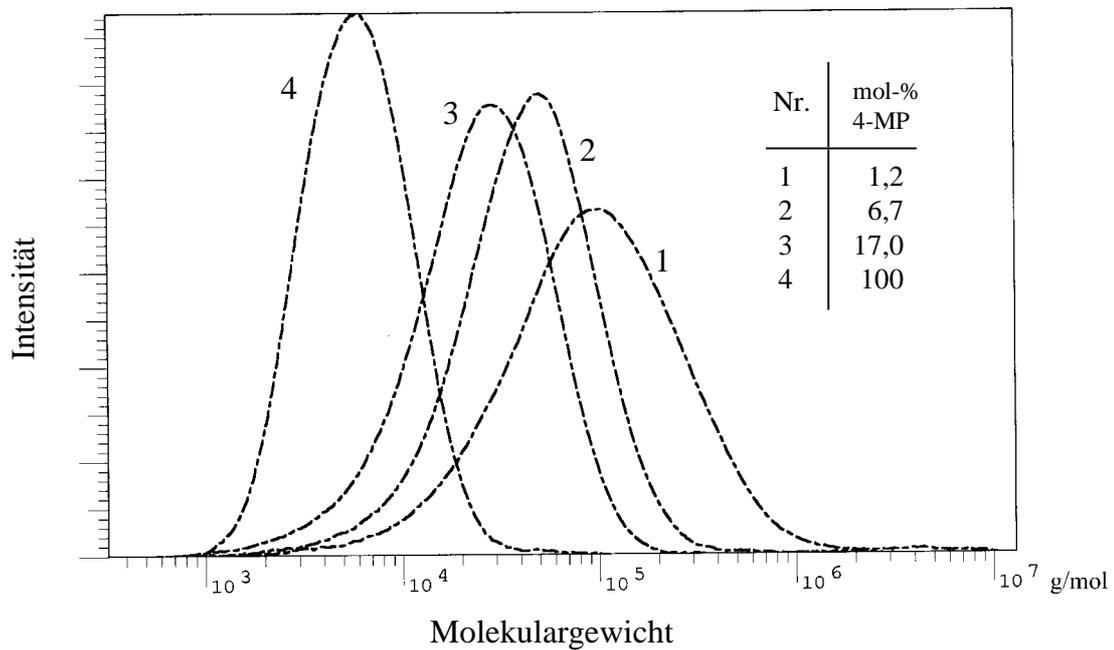


Abb. 35 GPC-Kurven von Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymeren

Im Gegensatz zu den entsprechenden teilkristallinen Ethen/1-Octen-Copolymeren [206] besitzen die mit dem „Constrained Geometry Catalyst“ (CGC) dargestellten Propen/1-Octen- bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere keine kristallinen Bereiche und sind vollständig amorph. Wie zuvor bei den isotaktischen Copolymeren beobachtet, bewirkt der Einbau von Kurzkettenverzweigungen in das Polypropylen eine deutliche Absenkung der Glasübergangstemperatur der Propencopolymere von $-3,2^{\circ}\text{C}$ für Polypropylen bis auf -68°C für Poly(1-octen). Die T_g der Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere durchläuft analog zu den isotaktischen Copolymeren ein Minimum und steigt mit wachsendem Comonomergehalt wieder an. Die T_g von Poly(4-methylpent-1-en) liegt mit $18,3^{\circ}\text{C}$ etwas niedriger im Vergleich zum isotaktischen Polymer. Der Grund hierfür ist aber weniger auf die Unterschiede der Stereospezifität der verwendeten Katalysatoren zurückzuführen, als vielmehr auf das mit $M_w = 6.000\text{ g/mol}$ recht niedrige Molekulargewicht des ataktischen Poly(4-methylpent-1-en).

In Abb. 36 ist die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur der ataktischen Polypropylen-Materialien durch den wachsenden Einbau von Kurzkettenverzweigungen in das Copolymer dargestellt.

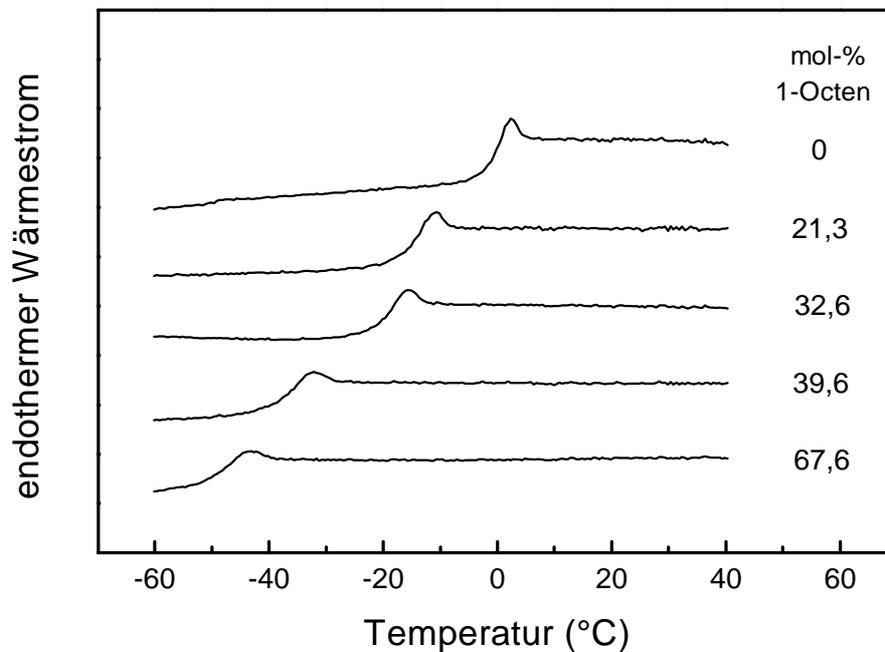


Abb. 36 DSC-Kurven von Propen/1-Octen-Copolymeren mit unterschiedlichem Gehalt an 1-Octen

Durch Variation der Art und des Gehaltes an Comonomer lassen sich somit ataktische Polypropylen-Materialien mit einer variablen Glasübergangstemperatur zwischen -68,1 °C (ataktisches Poly(1-octen)) und 18,3 °C (ataktisches Poly(4-methylpent-1-en)) darstellen.

3.2. Darstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit definierter Seitenkettenlänge

Metallocene besitzen ein großes Potential zur Herstellung von definiert strukturierten Olefin-Copolymeren. Neben unterschiedlichsten 1-Olefinen wie z.B. 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methylpent-1-en, Styren oder *p*-Methylstyren, werden auch cyclische Olefine wie z.B. Cyclopenten, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen) oder Dimethanooctahydronaphthalen (DMON) und deren Phenylderivate /207/. Metallocene sind des weiteren in der Lage, Makromonomere in die Polypropylengrundkette einzubauen /208/.

In den folgenden Untersuchungen sollte die Fähigkeit von Metallocen-Katalysatoren zur Darstellung von definiert verzweigten Polypropylen-Pfropfcopolymeren ermittelt werden. Diese Polypropylen-Pfropfcopolymere sollten als Phasenvermittler in Blends von isotaktischem Polypropylen und ataktischem Polystyren eingesetzt werden und eine gezielte Beeinflussung der mechanischen und morphologischen Blendeigenschaften ermöglichen. Es sollten PP-Pfropfcopolymere mit einheitlicher Seitenkettenlänge und variabler Pfropfastzahl und Pfropfastlänge dargestellt werden.

Für die Darstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit einheitlicher Seitenkettenlänge eignet sich insbesondere die unter 2.3. beschriebene Makromonomer-Methode. Voraussetzung dafür sind Makromonomere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und hoher Funktionalität (prozentualer Anteil an polymerisationsfähigen Makromonomer-Endgruppen). Weiterhin sollte gewährleistet sein, daß die Kopfgruppe der Makromonomere gut in eine wachsende Polypropylenrückgratkette eingebaut wird. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen ist bekannt, daß Metallocene in der Lage sind, cyclische Olefine unter Ringerhalt über die Doppelbindung zu polymerisieren /209-211/.

Zur Realisierung einer guten Phasenbindung der Polypropylengrundkette der Pfropfcopolymere an die PP-Phase im Blend wurde ein isospezifische Metallocen-Katalysator ausgewählt. Aus eigenen Untersuchungen ist bekannt, daß Norbornen mit dem Metallocen-Katalysator $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ außerordentlich gut in die PP-Kette eingebaut wird /212/, so daß es daher sinnvoll erscheint, norbornenyl-terminierte Polystyren-Makromonomere zur Copolymerisation mit Propen einzusetzen. Über die Möglichkeit der Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Propen und norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren ist aus der Literatur bisher nichts bekannt.

Die Verwendung des Metallocensystems $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ sollte darüberhinaus für größere Molekulargewichte der Polypropylengrundkette im Vergleich zum oben erwähnten Metallocen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ sorgen.

Die mechanischen und morphologischen Eigenschaften der PP/PS-Blends sollten in Abhängigkeit von der Struktur verwendeten PP-g-PS Pfropfcopolymeren analysiert werden.

3.2.1. Propen/Norbornen-Copolymerisation

In einem ersten Schritt wurden zur Ermittlung des Einbauverhaltens der Kopfgruppe der Makromonomere durch das verwendete Metallocen, verschiedene Propen/Norbornen-Copolymere synthetisiert. Für die Copolymerisation von Propen mit Norbornen wurde das Metallocen-Katalysatorsystem $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ unter den in Abschnitt 3.1.1. aufgeführten Reaktionsbedingungen eingesetzt. Durch Variation der Monomerverhältnisse läßt sich der Comonomergehalt der Copolymere gezielt steuern. Tab. 7 faßt die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche zusammen.

Tab. 7 Copolymerisation von Propen und Norbornen mit $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$

Norbornen im Ansatz (mol-%)	Norbornen im Copolymer (mol-%)	Katalysatoraktivität (kg P/mol*h)	M_w (kg/mol)	D	T_g (°C)	Δc_p (J/g*K)	F_p (°C)	ΔH (J/g)
0	0	3300	172	2,8	-6,0	0,23	155,0	87,2
3,3	0,9	88,7	62,1	1,9	-8,3	0,09	138,7	70,5
6,3	2,3	90,8	39,7	2,2	-9,3	0,16	125,9	46,2
9,0	3,2	99,2	44,6	2,0	1,8	0,10	95,8	29,4
14,9	9,9	49,5	24,9	1,9	5,1	0,49	87,3	17,1
17,0	13,2	38,7	20,7	2,0	11,1	0,41	-	-
26,8	23,0	7,3	15,1	1,8	14,8	0,45	-	-

Die Ermittlung der Zusammensetzung der synthetisierten Copolymere erfolgte mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Signale bei 2,07 ppm und 2,21 ppm in den ^1H -NMR-Spektren lassen sich entsprechend Abb. 37 den Protonen des in die PP-Kette eingebauten Norbornen zuordnen. Aus dem Intensitätsvergleich dieser Signale und der Gesamtsignalintensität läßt sich die Einbaurrate von Norbornen in das Copolymer entsprechend der Beziehung:

$$\text{Norbornengehalt} = \frac{3I}{I_{\text{ges}} - 5I} \cdot 100 \text{ [mol-\%]}$$

berechnen, wobei I die Signalintensität der beiden Norbornenprotonen in der Kette darstellt. Propen/Norbornen-Copolymere sind bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Die Aufnahme der ^1H -Kernresonanzspektren erfolgte deshalb bei 120 °C in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ als Lösungsmittel.

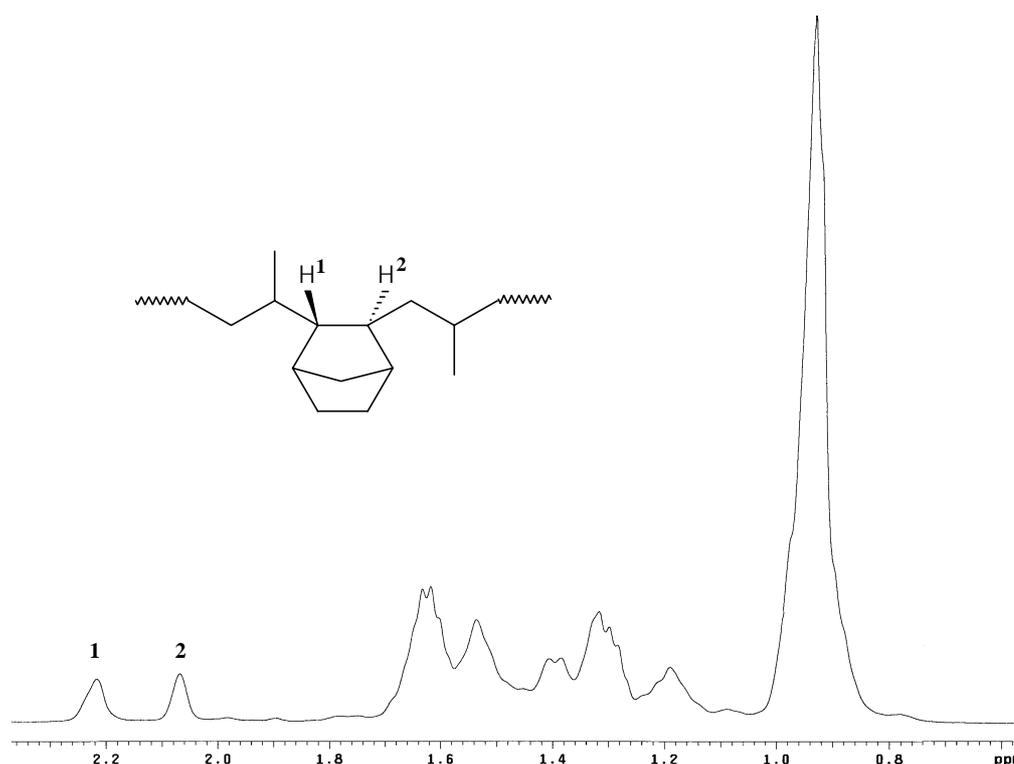


Abb. 37 ^1H -NMR-Spektrum eines Propen/Norbornen-Copolymeren (13,2 mol-% Norbornen)

Das cyclische Olefin wird, wie aus Tab. 7 und dem dazugehörigen Copolymerisationsdiagramm Abb. 38 ersichtlich wird, sehr gut in die PP-Kette eingebaut. Norbornen besitzt allerdings einen ausgeprägt aktivitätssenkenden Einfluß auf das Metallocen-Katalysatorsystem.

Wie in vergleichbaren Versuchen zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen /213/, nimmt die Aktivität schon bei geringen Anteilen an Norbornen in der Ausgangsmischung erheblich ab. Mit steigendem Norbornenanteil im Ausgangsgemisch sank die Katalysatoraktivität so stark ab, daß auf die Darstellung von Propen/Norbornen-Copolymeren mit höheren Norbornengehalten im Copolymer aufgrund der zu erwartenden langen Polymerisationszeiten und geringen Ausbeuten verzichtet wurde.

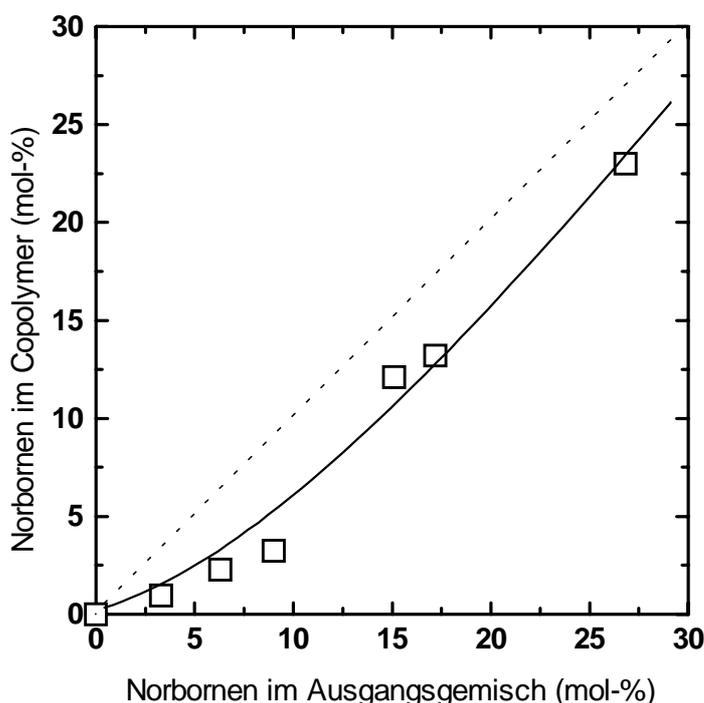


Abb. 38 Copolymerisationsdiagramm für das System Propen/Norbornen mit $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ als Katalysator

Der Einbau von Norbornen in die PP-Kette bewirkt, analog zu den vorher untersuchten 1-Olefinen, eine Verringerung der Kristallinität der Copolymere, welche sich in der Abnahme des Schmelzpunktes und der Schmelzenthalpie der Copolymere mit wachsendem Comonomergehalt widerspiegelt. Copolymere mit einem Gehalt an Norbornen größer als 15 mol-% sind amorph. Die Glasübergangstemperatur der Propen/Norbornen-Copolymere steigt mit zunehmendem Norbornengehalt im Copolymer stetig an.

Die Molekulargewichte der Copolymere werden durch die Gegenwart von Norbornen sehr stark beeinflusst. Schon geringe Mengen Cycloolefin im Ausgangsgemisch bewirken eine deutliche Reduzierung der Copolymermolmassen. Wegen der schlechten Löslichkeit der

Propen/Norbornen-Copolymere erfolgte die Ermittlung der Molmassen mit Hilfe einer Hochtemperatur-GPC bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Mit Hilfe dieser Methode läßt sich zusätzlich der Norbornengehalt der Copolymere bestimmen. Die Berechnung der Comonomereinbaurrate erfolgte aus der chromatographischen Peakfläche in Relation zu den Peakflächen der Homopolymere bezogen auf gleiche Konzentration /214/. Da zur Kalibrierung der Peakfläche kein geeignetes Polynorbornen zur Verfügung stand, wurde auf Angaben in der Literatur zurückgegriffen /215/. Die ermittelten Einbauraten an Norbornen stimmen sehr gut mit den aus der ¹H-NMR-Spektroskopie gewonnenen Daten überein.

Die mit dem Metallocen-Katalysatorsystem Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂ZrCl₂/MAO erreichten Molekulargewichte der Propen/Norbornen-Copolymere sind im Vergleich zu den mit Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO dargestellten Copolymeren deutlich größer.

Die Molmassenverteilung erweist sich mit Werten von $M_w/M_n \approx 2$ als relativ eng, so daß eine Voraussetzung zur Darstellung von definiert strukturierten Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit norbornenyl-terminierten Makromonomeren geschaffen wurde.

3.2.2. Darstellung von norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren

Die Darstellung von norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren kann auf verschiedene Weise erfolgen, zum einen mit der Methode des „end-capping“ und zum anderen durch Start mit einem funktionellen Initiator. Beide Möglichkeiten werden in der Literatur beschrieben.

Der Abbruch der „lebenden“ anionischen Polymerisation von Styren mit 5-Brommethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en führte zu PS-Makromonomeren mit einer Funktionalität von lediglich 70 %. Sie wurden zur Darstellung von PE-Pfropfcopolymeren mit einem heterogenen Titan- sowie mit einem homogenen Vanadium-Katalysator eingesetzt. Die molekularen Strukturen der Pfropfcopolymere wurden nicht genauer charakterisiert. Da die mechanischen Eigenschaften der Produkte dem PE sehr ähneln, muß angenommen werden, daß der Pfropfungsgrad gering ist /216/.

Über die Darstellung von α -norbornenyl PS-Makromonomeren durch Start der Polymerisation von Styren mit einem funktionellen Initiator berichtet Heroguez /217/. Die auf diesem Wege hergestellten PS-Makromonomere tragen zu 100% eine polymerisierbare Norbornenyl-End-

gruppe. Neben Polystyren-Makromonomeren sind auch norbornenyl-terminierte Polybutadien- und Polyethylenoxid-Makromonomere sowie Polystyren-*b*-Polyethylenoxid-Blockcopolymerer mit einer polymerisierbaren Norbornenyl-Kopfgruppe bekannt /218/. In weitergehenden Untersuchungen wurden diese Makromonomere für die ringöffnende Metathesepolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem Molybdän-Katalysator eingesetzt. In Abb. 39 sind die durch ringöffnende Copolymerisation verschiedener norbornenyl-terminierter Makromonomere verfügbaren sternförmigen Poly(makromonomere) dargestellt.

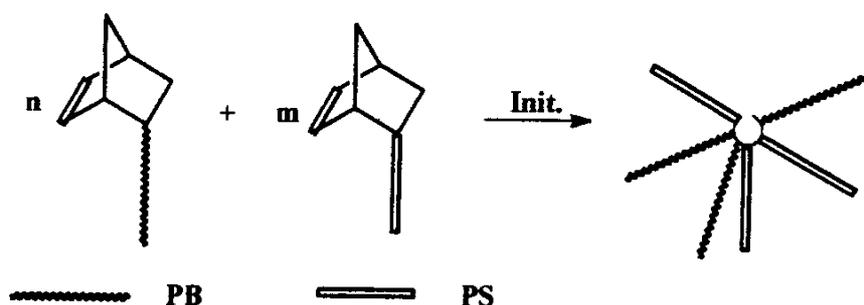


Abb. 39 Ringöffnende Copolymerisation von α -norbornenyl-terminierten Polybutadien- und Polystyrenmakromonomeren nach /219/

Für die eigenen Untersuchungen wurde die Syntheseroute zur Herstellung der PS-Makromonomere modifiziert. Heroguez überführte 5-Hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (NBCH₂OH) mit Hilfe von Triphenylphosphin in CCl₄ bei 60°C in das entsprechende 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (NBCH₂Cl), wobei Tetrachlorkohlenstoff als Chlorierungsmittel wirkt /219/.

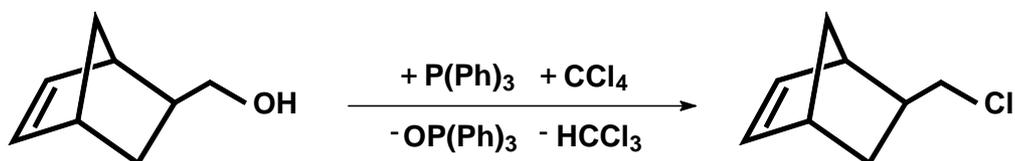


Abb. 40 Synthese von 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en nach /219/

Es zeigte sich jedoch, daß die anschließende anionische Polymerisation von Styren durch Spuren von CCl₄ im Reaktionsprodukt stark behindert wurde.

Es bedurfte einer Synthesevariante, die die Vorstufe des Initiators für die anionische Polymerisation von Styren ohne störende Nebenprodukte zugänglich macht. Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Allylchlorid stellte eine geeignetere und zugleich kostengünstigere Möglichkeit zur Darstellung von NBCH₂Cl, auch im größeren Maßstab, dar /220/.

Für die Umsetzung bei einer Temperatur von 170 °C wird kein Katalysator benötigt. Die Darstellung von NBCH₂Cl gelingt in guter Ausbeute und hoher Reinheit.

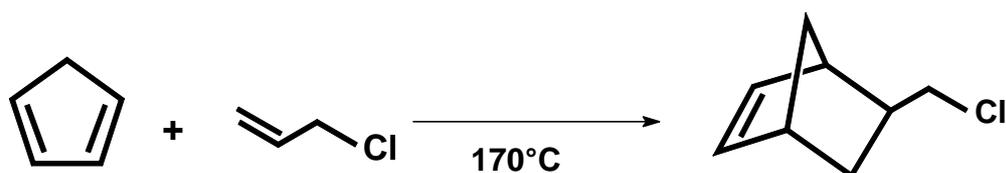


Abb. 41 Synthese von 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en

Nach entsprechender Lithiierung erhält man mit Norbornenyllithium (NBCH₂Li) einen funktionellen Initiator für die anionische Polymerisation von Styren.

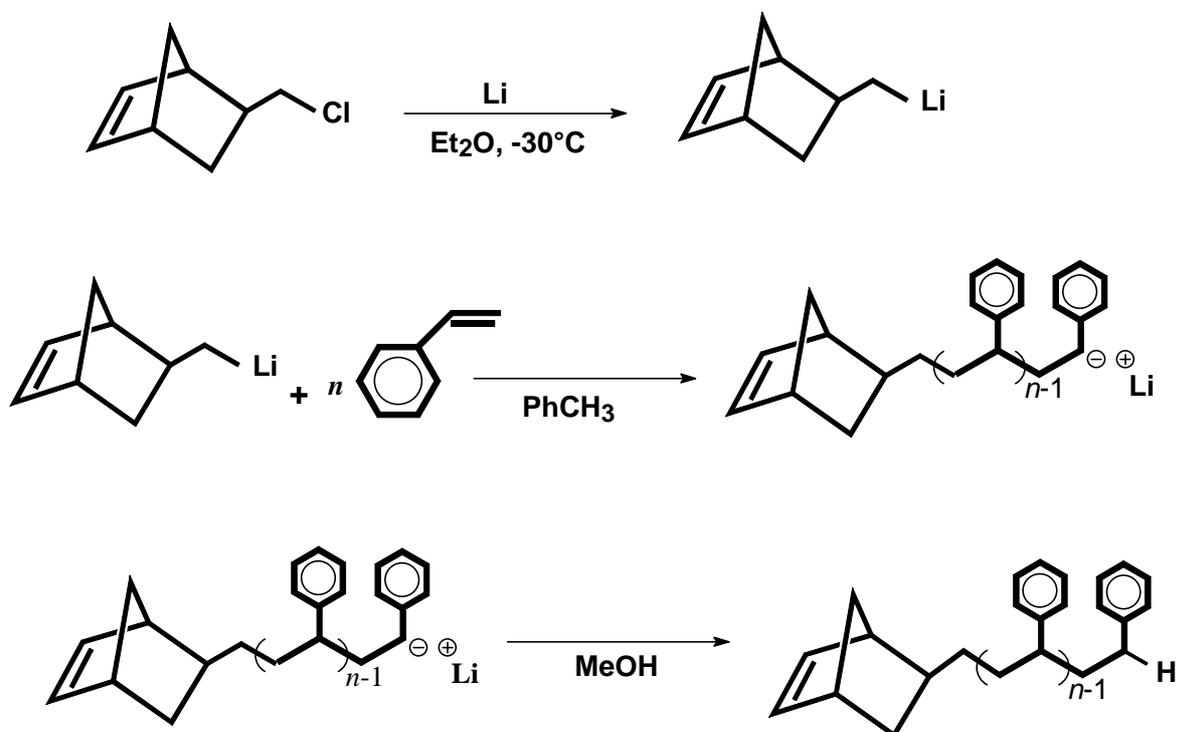


Abb. 42 Syntheschema zur Herstellung von norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren

Die Methode der „lebenden“ anionischen Polymerisation ist für die Darstellung von Makromonomeren mit enger Molekulargewichtsverteilung, als Voraussetzung der Synthese von PP-Pfropfcopolymeren mit definierter Länge der PS-Seitenketten, geeignet.

Als Voraussetzung muß gewährleistet sein, daß die Startreaktion quantitativ und genügend schnell gegenüber der Kettenwachstumsgeschwindigkeit abläuft, um Makromonomere definierter Molmasse und enger Molmassenverteilung zu erzeugen. Die bei der Initiierung eingeführte Kopfgruppe des Makromonomeren darf nicht in weitere Polymerisationsschritte einbezogen werden, da sonst verzweigte Produkte entstehen könnten. All diese Voraussetzungen sind bei der beschriebenen Syntheseroute erfüllt.

Es wurden Makromonomere im Molmassenbereich von $M_n = 700$ g/mol bis 18.000 g/mol hergestellt, welche aufgrund der Initiierung der anionischen Styrenpolymerisation mit NBCH₂Li alle eine polymerisierbare Endgruppe tragen.

Tab. 8 Synthetisierte α -norbornenyl-terminierte PS-Makromonomere

PS-Makromonomer	$M_{n, th}$ (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	T_g (°C)
NBPS 500	500	720	790	1,10	7,8
NBPS 1.000	1.200	3.115	3.980	1,28	86,5
NBPS 4.000	4.000	4.450	4.900	1,08	92,3
NBPS 10.000	10.000	9.800	11.500	1,17	96,0
NBPS 15.000	15.000	17.940	18.520	1,03	99,4

Im Bereich geringer Molmassen ist die T_g der PS-Makromonomere abhängig vom Molekulargewicht. Die Glasstemperatur nimmt mit steigender Molmasse in erwarteter Weise zu.

Die Molekulargewichtsverteilung der synthetisierten Polystyren-Makromonomere ist mit Werten von $M_w/M_n < 1,3$ recht eng, so daß eine weitere Voraussetzung der Synthese von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit definierter Seitenkettenlänge geschaffen wurde.

Aufgrund der gewählten Syntheseroute besitzen die hergestellten α -norbornenyl PS-Makromonomere zu 100 % eine polymerisierbare Endgruppe. Mittels ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektro-

skopie von niedermolekularen PS-Makromonomere konnte die vollständige Funktionalität nachgewiesen werden. In Abb. 43 ist das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum eines norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren mit einem Molekulargewicht von $M_w = 3.100$ g/mol dargestellt.

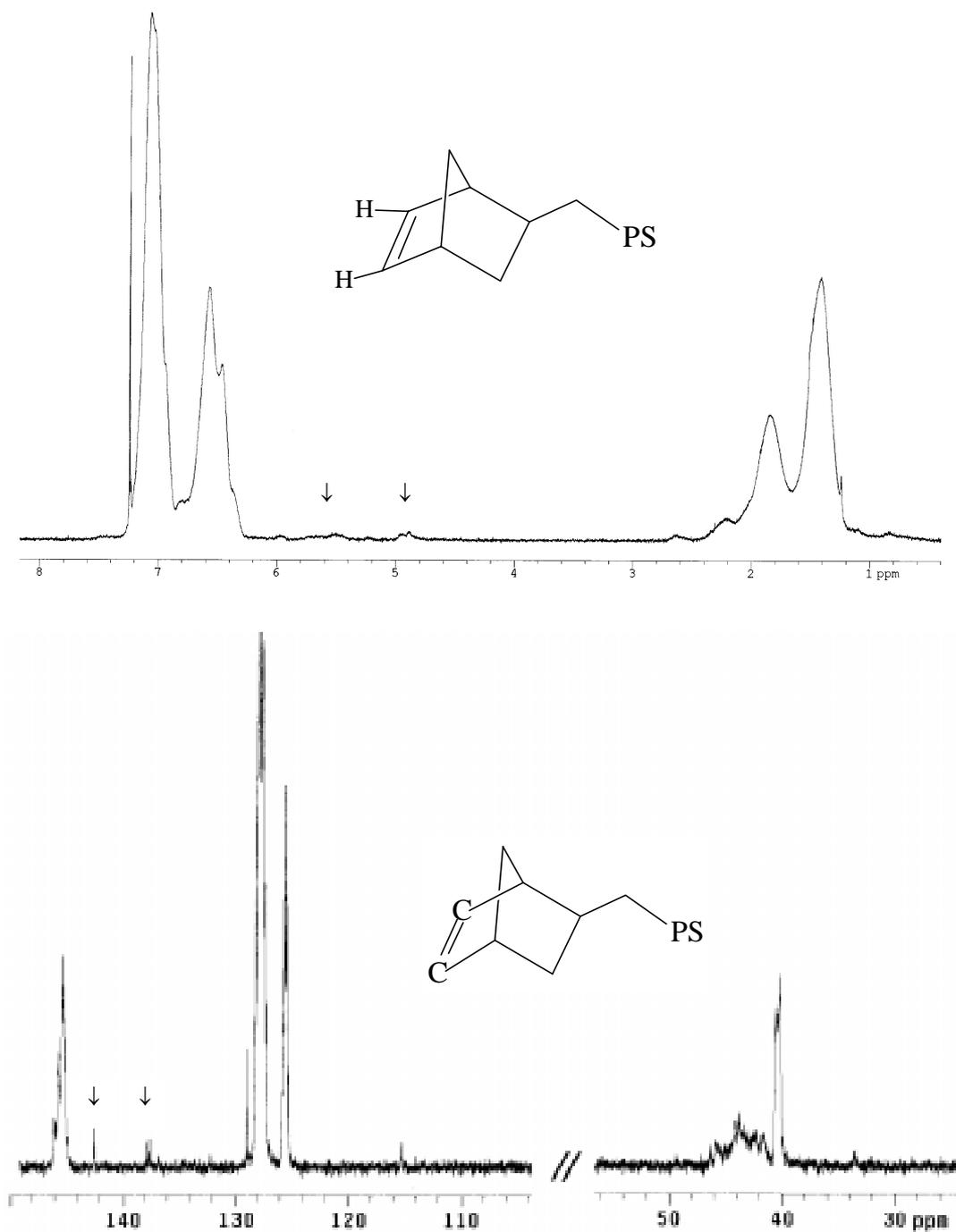


Abb. 43 ^1H -NMR-Spektrum eines norbornenyl-PS-Makromonomeren (oben)

^{13}C -NMR-Spektrum eines norbornenyl-PS-Makromonomeren (unten)

3.2.3. Synthese von PP-Propfcopolymeren

Für die Darstellung der Polypropylen-Pfropfcopolymeren wurde die bereits beschriebene Makromonomer-Methode angewandt. Die synthetisierten norbornenyl-terminierter PS-Makromonomere unterschiedlicher Molmasse wurden zur Copolymerisation mit Propen entsprechend dem in Abb. 44 dargestellten Reaktionsschema eingesetzt. Um die angegebenen Propen/Makromonomer-Verhältnisse realisieren zu können, wurde bei einem Propendruck zwischen 0,1 bar und 0,2 bar gearbeitet.

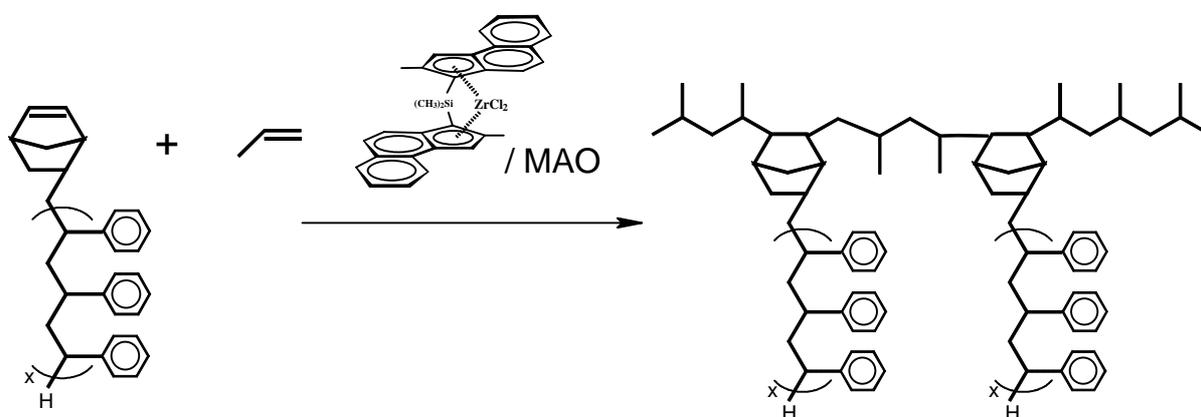


Abb. 44 Synthese von PP-g-PS Pfropfcopolymeren

Tab. 9 Copolymerisation von Propen und NBPS-Makromonomeren

PP-g-PS	M _w NBPS (g/mol)	mol. Verhältnis NBPS/ Propen	M _w PP-g-PS (g/mol)	PS-Gehalt (Ma-%)	Pfropfast/ Molekül	F _p (°C)
500/1 ^{a)}	790	1 : 20	14,8	5,0	0,9	141,1
500/2 ^{a)}	790	1 : 15	8,9	18,2	2,0	124,2
500/3 ^{a)}	790	1 : 10	6,2	31,6	2,5	106,5
4000/1	4.900	1 : 50	29,8	11,9	0,7	141,9
4000/2	4.900	1 : 20	18,5	31,6	1,2	115,0
4000/3	4.900	1 : 10	31,1	53,7	3,4	126,4
10000/1	11.500	1 : 134	46,2	9,9	0,5	141,9
10000/2	11.500	1 : 50	51,0	72,4	3,2	126,4
15000/1	18.520	1 : 20	33,9	68,9	1,3	121,7

^{a)} Katalysatorsystem Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO

Die in Tab. 9 zusammengefaßten Ergebnisse der Metallocen-katalysierten Copolymerisation von Propen und α -norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren belegen die Möglichkeit der Darstellung von PP-Pfropfcopolymeren mit PS-Seitenketten definierter Länge durch die Anwendung der Makromonomer-Methode. Es konnten PP-Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge und Seitenkettenanzahl dargestellt werden. Durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Makromonomer läßt sich der Polystyrengehalt im Pfropfcopolymer gezielt beeinflussen.

Die Katalysatoraktivität der verwendeten Metallocene wird durch den Einsatz der norbornenyl-terminierten PS-Makromonomeren stark herabgesetzt. Gründe hierfür sind neben der bereits bei der Propen/Norbornen-Copolymerisation beobachteten geringeren Insertionsgeschwindigkeit des Cycloolefins in die PP-Kette auch der aus ihrer Größe resultierende Platzbedarf der Makromonomere. Die Zugänglichkeit des katalytisch aktiven Katalysatorzentrums wird mit zunehmender Länge des Makromonomeren erschwert, was sich in einer Aktivitätsabnahme mit steigender Makromonomermolmasse zeigt. Auf die Einführung längerer Polystyrenseitenketten in die PP-Grundkette wurde aufgrund der zu erwartenden äußerst niedrigen Katalysatoraktivität des verwendeten Metallocensystem verzichtet. Der Versuch der Homopolymerisation von norbornenyl-terminierten PS-Makromonomeren blieb aus den genannten Gründen ohne Erfolg.

Die Ermittlung der Molekulargewichte der synthetisierten Pfropfcopolymere erfolgte mit Hilfe der Hochtemperatur GPC bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol. Die Zusammensetzung konnte über den Vergleich der Peakflächen der Pfropfcopolymere mit Polypropylen- und Polystyrenproben bestimmt werden, da PP und PS den Brechungsindex der Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel entgegengesetzt beeinflussen und entsprechend PP ein positives und PS ein negatives Detektorsignal am Differentialrefraktometer ergeben. Die mittlere PS-Pfropfastzahl je Molekül wurde als Quotient aus dem Polystyrenanteil an der Pfropfcopolymermolmasse und der Molmasse des entsprechenden Makromonomeren berechnet. Mit dem Katalysatorsystem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurden Polypropylen-*g*-Polystyren-Pfropfcopolymere mit sehr unterschiedlichem Polystyrengehalt von ca. 10 wt-% bis über 70 wt-% dargestellt.

In Abb. 45 ist das Hochtemperatur-GPC-Chromatogramm eines PP-*g*-PS Pfropfcopolymeren im Vergleich zum eingesetzten PS-Makromonomeren dargestellt, dessen Kurve für diesen Vergleich an der Grundlinie gespiegelt wurde. Die Kurve des Pfropfcopolymeren weist keine

Schulter nach unten auf, was zum einen auf eine erfolgreiche Extraktion des unumgesetzten Makromonomeren aus dem Reaktionsprodukt und zum anderen auf statistischen Einbau der PS-Makromonomere in die PP-Grundkette hinweist. Die Molekulargewichte der mit dem homogenen Metallocen $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ liegen im Bereich von $M_w \approx 20.000$ bis 50.000 g/mol. Aufgrund der Größe der eingesetzten Makromonomere erfolgt eine starke Beeinflussung der erreichbaren Molekulargewichte der Polypropylengrundkette.

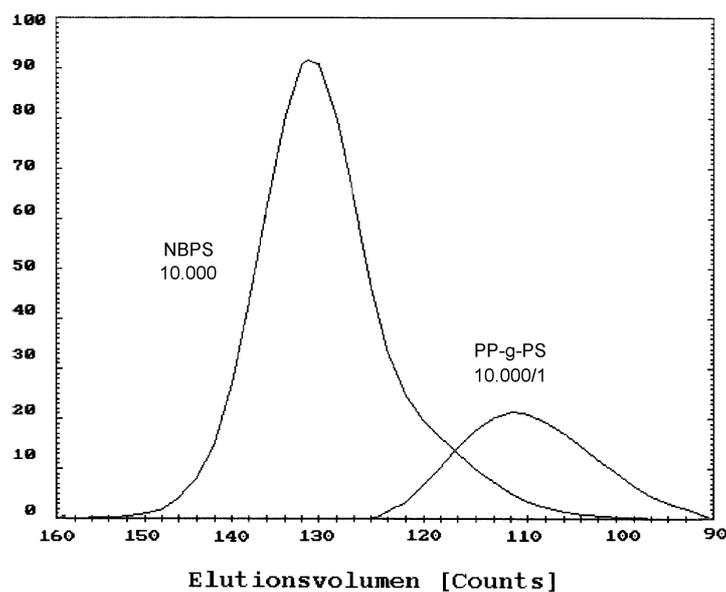


Abb. 45 Hochtemperatur-GPC-Chromatogramm des PP-g-PS-Pfropfcopolymeren 10.000/2

Als weitere Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der Pfropfcopolymere diente die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Trotz des teilweise sehr hohen Polystyrengehaltes der Pfropfcopolymere erwiesen sie sich als schwer löslich, so daß die NMR-Messungen bei einer Temperatur von 100°C in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Die schlechte Löslichkeit der Copolymere bei Raumtemperatur deutet auf eine Phasenseparation der miteinander unverträglichen Copolymerbestandteile Polypropylen und Polystyren hin. Durch den Vergleich der Signalintensitäten der aromatischen Protonen des Polystyren und der aliphatischen Polypropylenprotonen konnte ebenfalls der Polystyrengehalt im Pfropfcopolymer bestimmt und daraus die Anzahl der Seitenkettenverzweigungen berechnet werden. Abb. 46 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PP-g-PS Pfropfcopolymeren 10.000/2 und die Zuordnung der Protonensignale zur PP-Grundkette (PP) bzw. zu den PS-Seitenketten (PS).

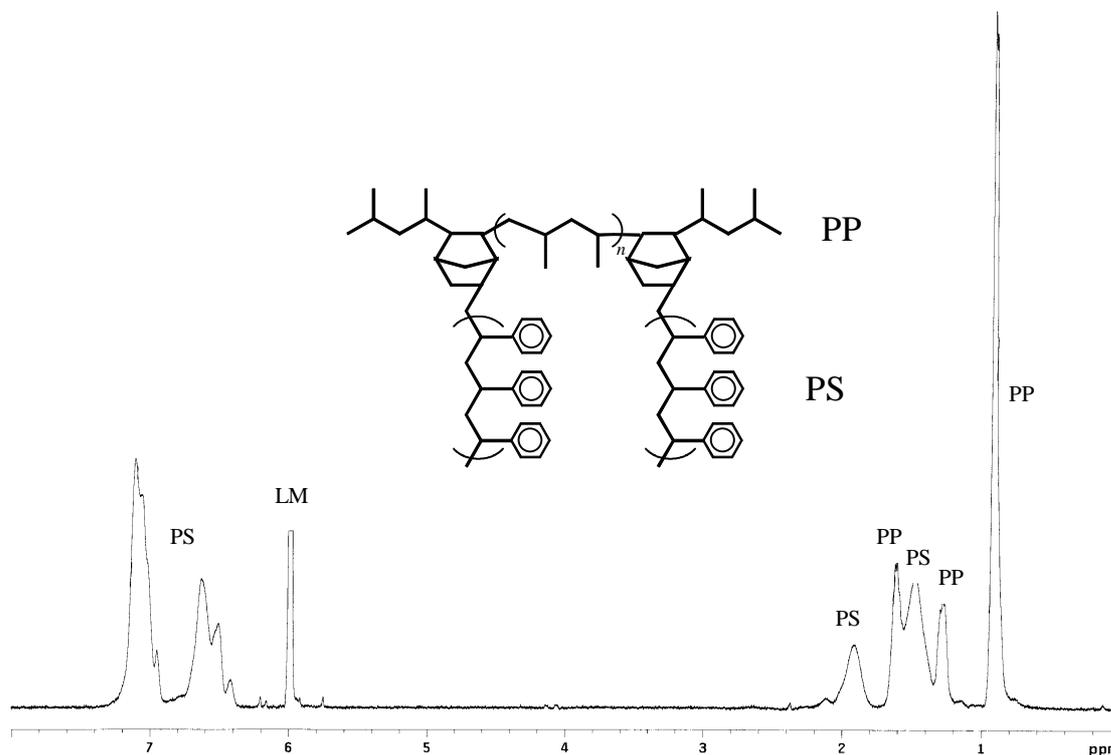


Abb. 46 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PP-g-PS Pfropfcopolymeren 10.000/2

Der Polystyrengehalt der Pfropfcopolymere hat einen maßgeblichen Einfluß auf ihr thermisches Verhalten. Der zunehmende Einbau von Polystyren-Makromonomeren bewirkt eine Abnahme der Länge der Polypropylensequenzen in der Grundkette und damit zu einer deutlichen Abnahme der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie der Copolymere.

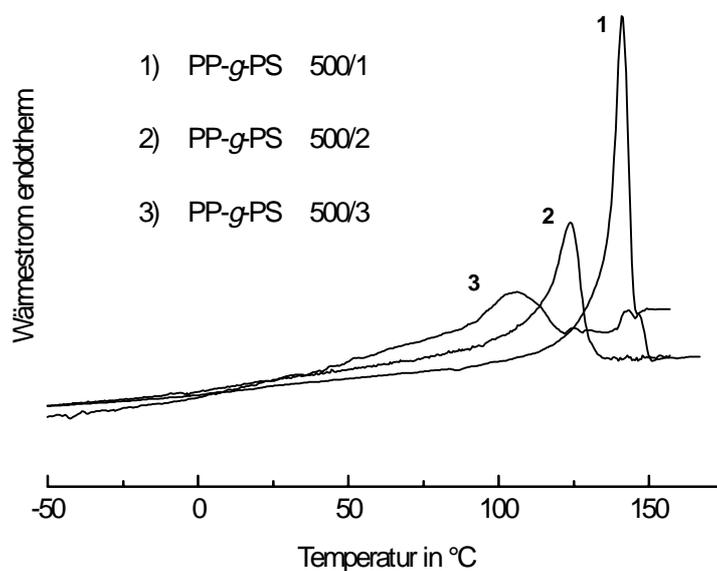


Abb. 47 DSC-Aufheizkurven von Polypropylen-g-Polystyren-Pfropfcopolymeren

Dieser Effekt wird mit abnehmender Gesamtmolmasse der Pfropfcopolymere noch verstärkt, so daß bereits der Einbau von wenigen Seitenketten in die PP-Grundkette zu einer starken Schmelzpunktdepression führt. Dabei läßt sich im PP-*g*-PS 10.000/2 mit einem Polystyrenanteil von 72,4 wt-% aber immer noch ein Schmelzbereich für die Polypropylengrundkette mit einem Peakmaximum bei 126 °C beobachten, welches auf die Anwesenheit einer separaten Polypropylenphase im Copolymer hindeutet.

3.3. Polypropylen-Pfropfcopolymere als Phasenvermittler in PP/PS-Blends

Die Modifikation der Eigenschaften von Polypropylen durch die Darstellung von Blends mit anderen Polymeren ist eine weitläufig genutzte Verfahrensweise, um das Anwendungspotential von PP zu erweitern. Die Herstellung von PP/PS-Blends stellt eine Möglichkeit dar, die Wärmeformbeständigkeit und Steifigkeit des Polypropylen gezielt zu verbessern. PP/PS- und auch PE/PS-Blends dienen dabei zur Substitution von PVC und ABS bei Mono- und Mehrschichtfolien /221/.

Die thermodynamische Unverträglichkeit von Polypropylen mit Polystyren und vielen anderen Kunststoffen führt bei der Herstellung von PP-Blends zu mehrphasigen Produkten mit unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften. Um die jeweiligen vorteilhaften Eigenschaften der Blendkomponenten wie z.B. Spannungsrißbeständigkeit und Wasserdampfdichtigkeit der Polyolefine und gute Verarbeitbarkeit des Polystyren zu kombinieren, können dem Blend Verträglichkeitsvermittler („compatibilizer“) zugesetzt werden. Voraussetzung für die Kopplung der Eigenschaftsprofile sind eine effiziente Dispergierung der im Unterschuß vorhandenen Blendkomponente sowie die Anbindung der dispergierten Mikrophasen an die kontinuierliche Polymermatrix. Typische Phasenvermittler bestehen aus segmentierten Polymeren, wobei die Segmente mit mindestens einer Blendkomponente verträglich sind. Die Anlagerung an der Grenzschicht der Blendphasen bewirkt eine Reduzierung der Grenzflächenspannung und somit eine Verringerung des Partikeldurchmessers der dispersen Phase. Durch die hohe Grenzflächenhaftung werden Spannungen effizient übertragen, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt.

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Polypropylen-*g*-Polystyren-Pfropfcopolymere sollten im folgenden auf ihre Wirkung als Phasenvermittler in PP/PS-Blends untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst unkompatibilisierte PP/PS-Blends unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Ihr mechanisches Verhalten ist Tab. 11 und Abb. 48 dargestellt.

Tab. 10 Eigenschaften der Polymere für die Blendherstellung

Typ	Polymer	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	D
SHELL KF6100H	Polypropylen	324	72	4,5
BUNA PS-S134	Polystyren	213	94	2,3

Tab. 11 Mechanische Eigenschaften von PP/PS-Blends

Bez.	Blend PP/PS	E-Modul (MPa)	σ_{\max} (N/mm ²)	ε_R (%)
PP	100/0	1632	34,7	29,9
B 1	90/10	1507	27,6	23,8
B 2	80/20	1595	22,6	18,4
B 3	70/30	1480	19,4	12,1
B 4	60/40	1434	16,3	5,6

Die aus Zugspannungs-Dehnungs-Messungen ermittelten mechanischen Kenngrößen der PP/PS-Blends zeigen mit wachsendem Polystyrengehalt neben leicht sinkenden Werten des Elastizitätsmoduls eine deutliche Abnahme der Zugspannung und der Dehnbarkeit.

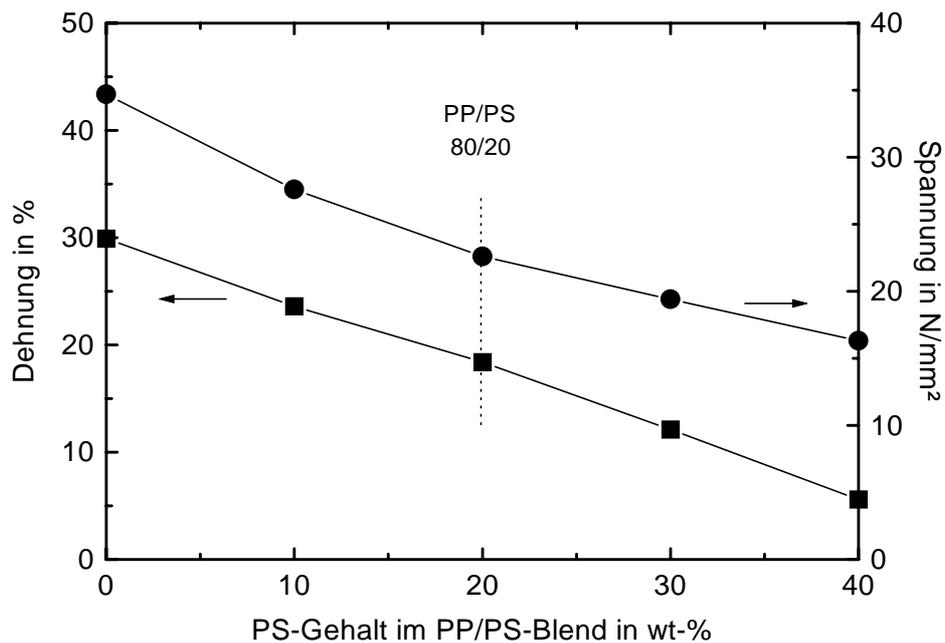


Abb. 48 Ermittelte Werte für Zugspannung und Dehnung für PP/PS-Blends in Abhängigkeit vom PS-Gehalt

Die systematischen Untersuchungen der Phasenvermittlerwirkung der dargestellten Polypropylen-Pfropfcopolymere wurden an PP/PS-Blends mit einem Gewichtsanteil von 20 wt-% Polystyren durchgeführt.

3.3.1. Mechanische Eigenschaften der kompatibilisierten PP/PS-Blends

Um die Wirkungen der beschriebenen Polypropylen-Pfropfcopolymere mit definierter PS-Seitenkettenlänge auf das mechanische Verhalten von PP/PS-Blends zu charakterisieren, wurden Blends gleicher Zusammensetzung und einem Pfropfcopolymergehalt zwischen 0,5 wt-% und 5 wt-% hergestellt und die mechanischen Eigenschaften aus Zugspannungs-Dehnungs-Messungen ermittelt.

Tab. 12 Mechanische Eigenschaften von kompatibilisierten PP/PS-Blends

Bez.	Blend PP/PS	Pfropfcopolymer im Blend		E-Modul (MPa)	σ_{\max} (N/mm ²)	ϵ_R (%)
		Typ	Gehalt in wt-%			
B 2	80/20	-	-	1595	22,6	18,4
B 17	80/20	500/1	0,5	1627	24,6	15,5
B 18	80/20	500/1	1,0	1658	25,3	19,8
B 22	80/20	500/2	1,0	1660	25,5	14,5
B 21	80/20	500/2	1,5	1657	25,6	15,2
B 20	80/20	500/3	1,0	1666	27,5	15,8
B 45	80/20	4.000/1	1,0	1502	31,0	5,3
B 45	80/20	4.000/1	2,0	1588	32,0	4,8
B 44	80/20	4.000/1	3,0	1649	34,4	5,8
B 49	80/20	4.000/1	5,0	1685	35,1	5,2
B 29	80/20	4.000/2	1,0	1585	32,4	4,9
B 47	80/20	4.000/2	2,0	1655	33,2	5,2
B 48	80/20	4.000/2	3,0	1698	34,8	5,0
B 37	80/20	4.000/3	1,0	1655	33,0	4,8
B 38	80/20	4.000/3	2,0	1695	33,6	4,1
B 26	80/20	4.000/3	3,0	1697	34,4	4,1
B 12	80/20	10.000/1	0,5	1655	28,6	5,6
B 10	80/20	10.000/1	1,0	1623	31,7	6,1
B 11	80/20	10.000/1	1,5	1602	33,6	5,8
B 33	80/20	10.000/1	2,0	1770	35,7	3,9
B 34	80/20	10.000/1	3,0	1785	36,4	4,4
B 35	80/20	10.000/1	5,0	1834	38,5	4,9
B 15	80/20	10.000/2	0,5	1627	29,6	5,7
B 14	80/20	10.000/2	1,0	1662	33,5	4,7
B 16	80/20	10.000/2	1,5	1722	37,6	6,2
B 27	80/20	15.000/1	1,0	1621	30,7	6,3
B 40	80/20	15.000/1	2,0	1673	31,4	4,9
B 41	80/20	15.000/1	3,0	1736	33,3	4,4

Wie sehr deutlich zu ersehen ist, wird das mechanische Verhalten der Polypropylen/Polystyren-Blends durch den Zusatz von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit unterschiedlicher PS-Seitenkettenlänge in verschiedener Weise beeinflusst.

Der Zusatz von sehr niedermolekularen Verträglichkeitsvermittlern hat eine geringe Phasenanbindung zur Folge [222]. Erwartungsgemäß bewirkt der Zusatz von PP-g-PS Pfropfcopolymeren mit einer PS-Seitenkettenmolmasse von 790 g/mol (PP-g-PS 500/1, 500/2 und 500/3) kaum eine Veränderung des Zugspannungs-Dehnungs-Verhaltens der PP/PS-Blends. Die mit den entsprechenden Pfropfcopolymeren kompatibilisierten PP/PS-Blends lassen aber bereits bei einem Zusatz von einem Gewichtsprozent eine geringfügige Steigerung der Zugspannung der Polymerblends erkennen. Der Elastizitätsmodul der Blends steigt durch den Zusatz des Pfropfcopolymere geringfügig an, während die Dehnbarkeit etwas verringert wird (Abb.49).

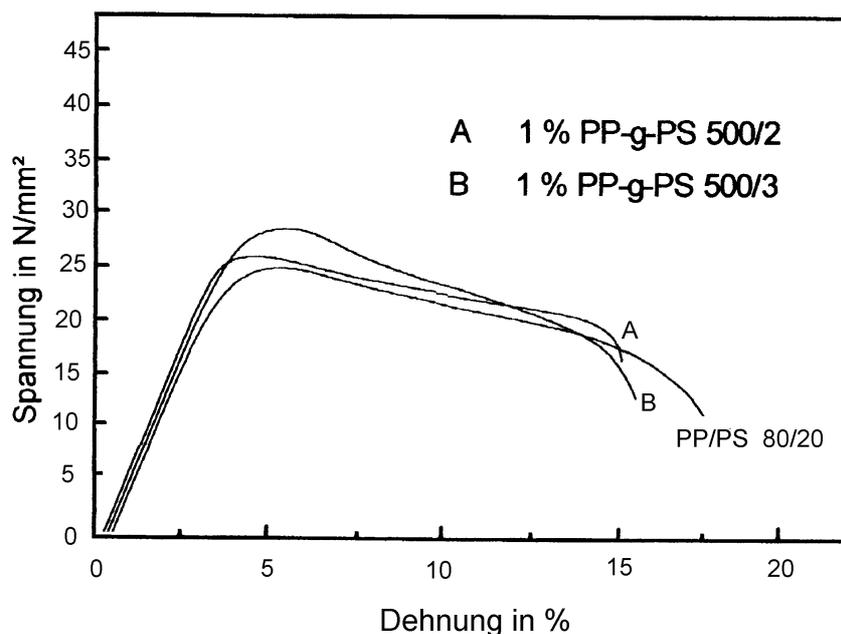


Abb. 49 Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von PP/PS-Blends (80/20) mit 1 wt-% an Pfropfcopolymer PP-g-PS 500/2 bzw. PP-g-PS 500/3 im Vergleich zum unkompatibilisierten Blend (vgl. Tab. 12)

Offensichtlich sind zum einen die in die Polypropylengrundkette eingebauten Polystyren-Seitenketten mit einem Molekulargewicht von lediglich 790 g/mol zu kurz, um genügend in die disperse PS-Phase eindringen zu können und so eine Phasenanbindung bewirken zu können. Zum anderen sind die Gesamtmolmassen dieser PP-g-PS Pfropfcopolymere sehr

niedrig, so daß vermutlich auch die Anbindung an die kontinuierliche PP-Phase im Blend nur unzureichend ist. Um eine effiziente phasenvermittelnde Wirkung zu erzielen, sind offensichtlich sowohl größere PS-Seitenketten als auch längere Polypropylensequenzen in der Grundkette des Pffropfcopolymeren notwendig.

Der Zusatz von PP-Pffropfcopolymeren mit PS-Seitenketten mit einem Molekulargewicht von $M_w = 4.900$ g/mol zum PP/PS-Blend macht sich dementsprechend durch eine signifikante Veränderung des mechanischen Verhaltens der Polymerblends bemerkbar. Durch den Zusatz von einem Gewichtsprozent des PP-Pffropfcopolymeren PP-g-PS 4.000/1 steigt die Zugspannung des PP/PS-Blend von $22,6$ N/mm² (unkompatibilisierter PP/PS-Blend) auf $31,0$ N/mm² an. Der wachsende Polystyrenanteil im Pffropfcopolymer und somit die zunehmende Zahl von Polystyren-Seitenketten im Copolymer hat eine Verstärkung der Phasenvermittlerwirkung zur Folge. So wird die Zugspannung der PP/PS-Blends durch den Zusatz von 1 wt-% PP-g-PS 4.000/2 (PS-Gehalt 31,6 wt-%) auf $32,4$ N/mm² erhöht, während die Zugabe von 1 wt-% PP-g-PS 4.000/3 (PS-Gehalt 53,7 wt-%) sogar einen Anstieg des Wertes der Zugspannung auf $33,0$ N/mm² bewirkt.

Die Dehnbarkeit der Polypropylen/Polystyren-Blends wird durch den Zusatz der Pffropfcopolymere erheblich reduziert. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zur Zugspannung die Dehnbarkeit der PP/PS-Blends von der Pffropfastdichte im Pffropfcopolymer unbeeinflusst bleibt. Die Werte liegen zwischen 4 % und 6 %, es handelt sich durchweg um spröde Materialien.

Die aus Zugspannungs-Dehnungs-Messungen ermittelten Ergebnisse zeigen, daß die synthetisierten Polypropylen-Pffropfcopolymere mit einer Seitenkettenmolmasse von $M_w = 4.900$ g/mol bereits gute Phasenvermittlerwirkung aufweisen.

Durch den Einsatz von Polypropylen-Pffropfcopolymeren mit PS-Seitenketten, welche ein Molekulargewicht von $M_w = 11.500$ g/mol besitzen, kann das mechanische Verhalten der kompatibilisierten PP/PS-Blends noch erheblich stärker beeinflusst werden. Bereits der Zusatz von einem wt-% des Pffropfcopolymeren PP-g-PS 10.000/1 bewirkt eine Zunahme der Zugspannung des Blends um ca. 40 % auf $31,7$ N/mm². Mit der Erhöhung der Pffropfastdichte im Copolymer und dem damit verbundenen wachsenden Polystyrenanteil im Pffropfcopolymer wird dieser Effekt noch einmal deutlich erhöht. Durch die Zugabe von 1,0 wt-% des synthetisierten Pffropfcopolymeren PP-g-PS 10.000/2 kann die Zugspannung um ca. 50 % auf $33,5$ N/mm² und durch Zugabe von 1,5 wt-% sogar um 66 % auf $37,6$ N/mm² erhöht werden.

Durch die Variation der zugesetzten Menge an PP-g-PS Pffropfcopolymer lässt sich die Zugspannung der PP/PS-Blend gezielt steuern. Eine Steigerung des Phasenvermittlergehaltes im Blend hat eine Erhöhung der Zugspannung zur Folge. Ein kontinuierlicher Anstieg von Steifigkeit und Zugfestigkeit der Blends lässt sich insbesondere für den Bereich eines Pffropfcopolymeranteils von 0,5 wt-% bis 2 wt-% im Blend beobachten. Mit einer weiteren Erhöhung des Gehaltes an Pffropfcopolymer im PP/PS-Blend lassen sich die mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends nur noch geringfügig verbessern.

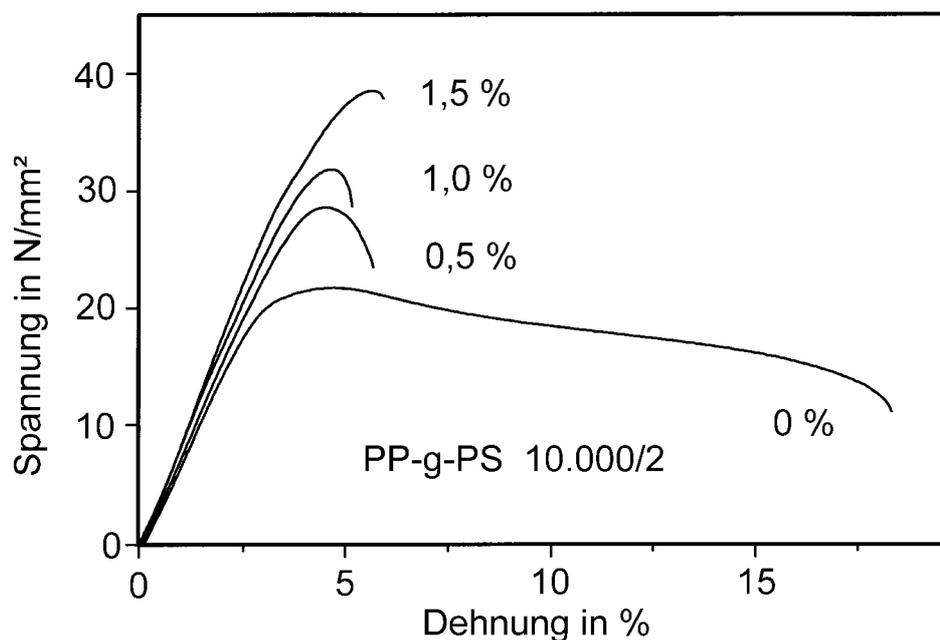


Abb. 50 Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von PP/PS-Blends (80/20) mit unterschiedlichem Gehalt an Pffropfcopolymer PP-g-PS 10.000/2 im Vergleich zum unkompatibilisierten Blend

Die aus den Zugspannungs-Dehnungs-Messungen ermittelten mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends sind Beleg für eine deutlich verbesserte Phasenanbindung durch den Zusatz der nach der Makromonomer-Methode gewonnenen PP-g-PS-Pffropfcopolymere.

Die Dehnbarkeit der mit den dargestellten PP-Pffropfcopolymeren kompatibilisierten Polypropylen/Polystyren-Blends wird durch den Zusatz des Phasenvermittlers deutlich herabgesetzt. Bereits der Zusatz geringer Mengen von PP-Pffropfcopolymeren mit einer PS-Seitenkettenmolmasse von 4.900 g/mol bzw. 11.500 g/mol bewirkt eine Reduzierung der Dehnbarkeit der PP/PS-Blends auf ca. ein Viertel ihres Ausgangswertes. Mit zunehmendem Pffropfcopolymeranteil im Blend wird die Dehnbarkeit der PP/PS-Blends nicht weiter

abgesenkt, unabhängig vom Gehalt an Pffropfcopolymer liegen die Dehnungswerte der kompatibilisierten Blends zwischen 4 % und 6 % (Abb. 51).

Auch ein Polypropylen-Pffropfcopolymer mit einer PS-Seitenkettenmolmasse von 18.000 g/mol wurde hinsichtlich seiner Wirkung als Verträglichkeitsvermittler in PP/PS-Blends untersucht.

Das mechanische Verhalten der PP/PS-Blends mit unterschiedlichem Gehalt an PP-g-PS 15.000/1 läßt auch hier eine phasenvermittelnde Wirkung des Pffropfcopolymeren durch erhöhte Zugfestigkeit und eingeschränkte Dehnbarkeit der kompatibilisierten Blends erkennen. Die Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte sind allerdings im Vergleich zu einem Pffropfcopolymeren mit vergleichbarem Polystyrengehalt und einer Seitenkettenmolmasse von 4.900 g/mol (PP-g-PS 10.000/2) wesentlich geringer. Die im Gegensatz zum PP-Pffropfcopolymeren PP-g-PS 15.000/1 größere Anzahl an Polystyren-Seitenketten im Pffropfcopolymer PP-g-PS 10.000/2 ist offensichtlich ausschlaggebend für die bessere Wirksamkeit als Verträglichkeitsvermittler in Polypropylen/Polystyren-Blends.

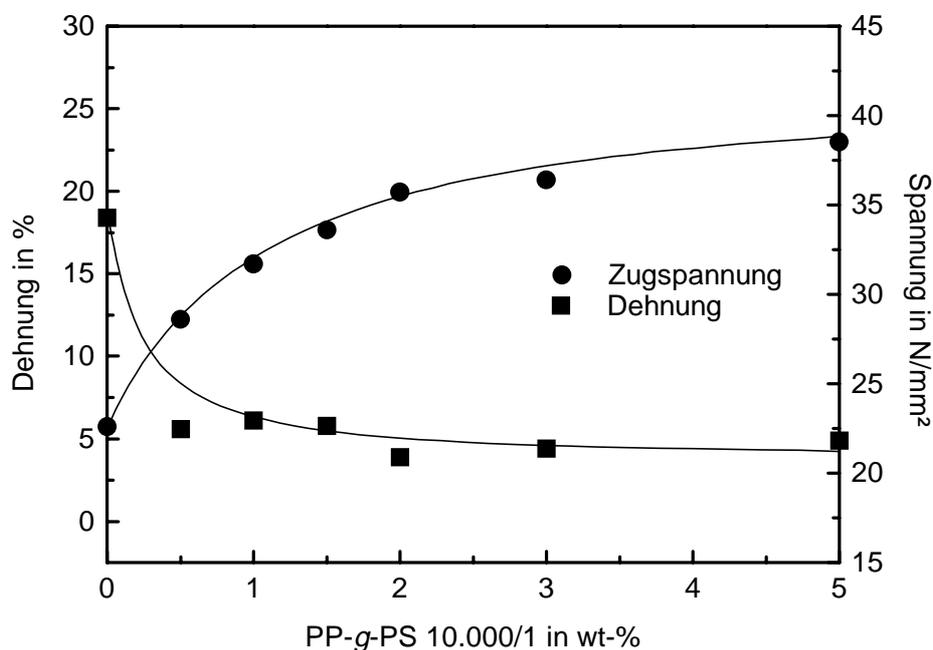


Abb. 51 Mechanische Eigenschaften von PP/PS-Blends (80/20) mit unterschiedlichen Anteilen des Pffropfcopolymeren PP-g-PS 10.000/1

3.3.2. Morphologie von Polypropylen/Polystyren-Blends mit PP-g-PS Pfropfcopolymeren

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß durch die Zugabe von PP-g-PS Pfropfcopolymeren das mechanische Verhalten von PP/PS-Blends sehr stark verändert werden kann. Aus mehreren Untersuchungen ist bekannt, daß die Zugabe von Block- bzw. Pfropfcopolymeren zu PP/PS-Blends eine Veränderung der Morphologie der unmischbaren Blendkomponenten bewirkt /223-225/.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sollte deshalb in weiteren Untersuchungen geklärt werden, ob beim Einmischen von PP-g-PS Pfropfcopolymeren ein ähnlicher Effekt erreicht wird.

Für die REM-Untersuchungen wurden die Bruchflächen der Prüfkörper aus dem jeweiligen Zugspannungs-Dehnungs-Versuch betrachtet. Der Zusatz eines Verträglichkeitsvermittlers zu einem heterogenen Polymerblend sollte zum einen zu einer besseren Dispergierung der im Unterschuß vorliegenden Blendphase führen und zum anderen deren Haftung an der kontinuierlichen Polymermatrix erhöhen.

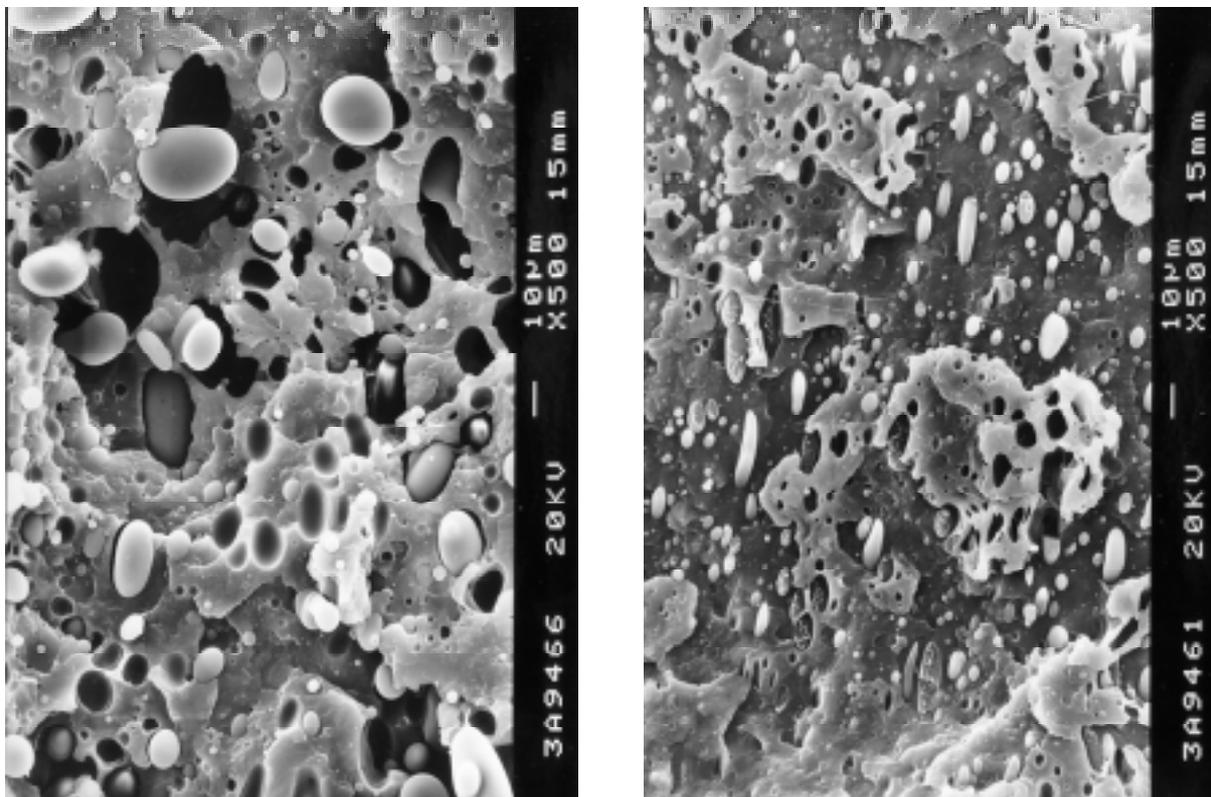


Abb. 52 REM-Aufnahmen eines unkompatibilisierten PP/PS-Blends (80/20) (links) und eines PP/PS-Blends (80/20) mit 3 wt-% PP-g-PS 4.000/3 (rechts) jeweils 500fach

Die in Abb. 52 links dargestellte Bruchfläche eines Polypropylen/Polystyren-Blends ohne Zusatz eines Phasenvermittlers läßt vollständige Phasenseparation erkennen. Die verhältnismäßig großen Polystyrenpartikel sind ohne sichtbare Haftung lose in der Polypropylenmatrix eingelagert. Der Bruch des Materials erfolgt an der Grenzfläche der Blendphasen. Hohlräume deuten auf Polystyrendomänen hin, welche auf Grund mangelnder Haftung beim Zugversuch aus der Probe herausgefallen sind /226/.

Die Abb. 52 (rechts) illustriert sehr klar die Wirkung des zugesetzten Phasenvermittlers auf das morphologische Verhalten. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen den Blendphasen bei Zugabe eines PP-g-PS Pfropfcopolymeren führt zur Verringerung der Partikeldurchmesser der dispersen PS-Phase im PP/PS-Blend, was ein entscheidender Grund für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der kompatibilisierten PP/PS-Blends ist.

Ein vergrößerter Ausschnitt aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Bruchfläche des unbehandelten PP/PS-Blends zeigt eine ausgeprägte Zweiphasenmorphologie, in der sehr klar die glatte Oberfläche der Polystyrendomänen zu erkennen ist. Dies ist ein deutlicher Hinweis für die mangelnde Grenzflächenhaftung zwischen den Polymerphasen. Die Unverträglichkeit der Blendphasen und das Fehlen der Phasenbindung sind Ursache für die nachteiligen mechanischen Eigenschaften der unkompatibilisierten PP/PS-Blends.

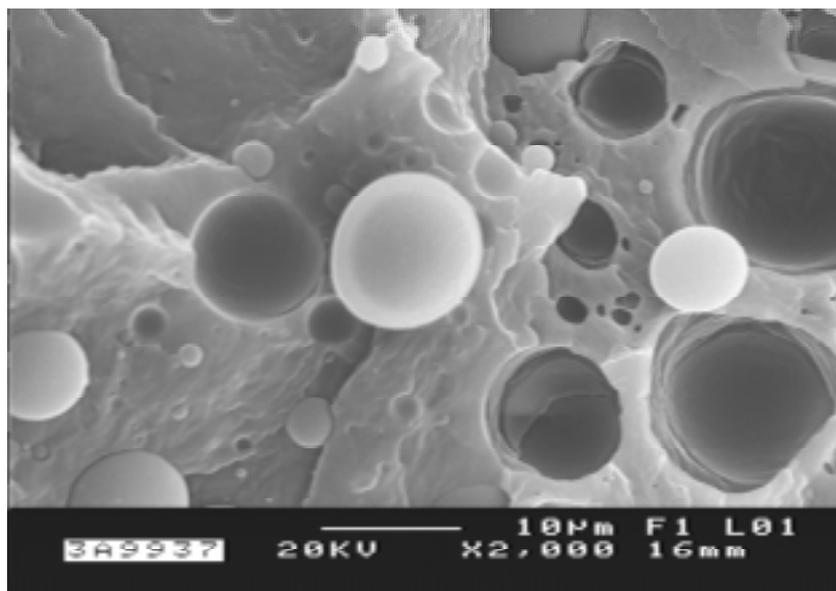


Abb. 53 REM-Aufnahme eines PP/PS-Blends (80/20) ohne Phasenvermittler (2.000fach)

Bei der Untersuchung des mechanischen Verhaltens der PP/PS-Blends hatte sich gezeigt, daß neben der eingesetzten Menge auch die molekulare Struktur des PP-Pfropfcopolymeren von entscheidender Bedeutung ist. Durch den Zusatz von PP-g-PS-Pfropfcopolymeren mit einer Seitenkettenmolmasse von $M_w = 790$ g/mol werden die mechanischen Parameter Zugspannung, Dehnung und Elastizitätsmodul nur geringfügig beeinflusst. Dies sollte sich auch in der Beeinflussung der Blendmorphologie widerspiegeln.

In Abb. 54 sind die Bruchflächen von PP/PS-Blends abgebildet, welchen zur Verträglichkeitsvermittlung jeweils ein Gewichtsprozent der Pfropfcopolymere PP-g-PS 500/1 bzw. PP-g-PS 500/3 zugesetzt wurden. Die Pfropfcopolymere mit einer PS-Seitenkettenmolmasse von 790 g/mol unterscheiden sich im PS-Gehalt und somit in der Zahl der PS-Pfropfäste (vgl. Tab 9).

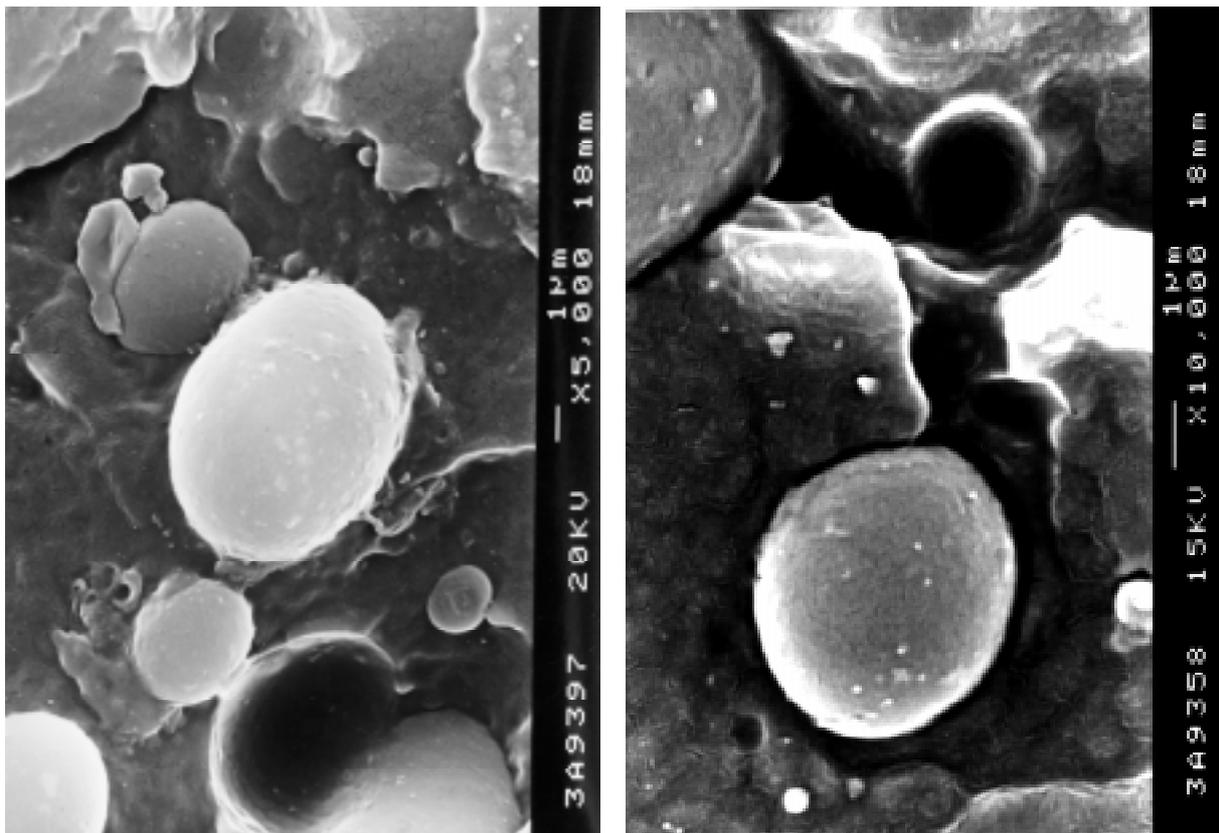


Abb. 54 REM-Aufnahmen eines PP/PS-Blends (80/20) mit 1 wt-% PP-g-PS 500/1(links) und eines PP/PS-Blend (80/20) mit 1 wt-% PP-g-PS 500/3 (rechts) jeweils 2000fach

Im Gegensatz zur glatten Oberfläche der Polystyrendomänen im nicht kompatibilisierten Blend (Abb. 53) ist in den Aufnahmen der Bruchflächen der kompatibilisierten Blends die

Anlagerung der PP-g-PS-Pfropfcopolymere an die Grenzschicht der miteinander unmischbaren Polymerphasen zu erkennen. Die Anlagerung der Pfropfcopolymere an der Phasengrenzfläche der Polymere bewirkt eine Haftung der PS-Domänen an der PP-Phase. Auf der Oberfläche der Polystyrenpartikel ist eine Schicht von Matrixmaterial zu erkennen, welche beim Bruch aufgrund der Wechselwirkungen der Pfropfcopolymere mit den Blendphasen aus der kontinuierlichen Polypropylenphase herausgerissen wurde. Offensichtlich sind aber insbesondere die Polypropylensequenzen in der Rückgratkette des Pfropfcopolymeren zu kurz, um die Polystyrenteilchen fest in der Polypropylenmatrix zu verankern. Der Bruch erfolgt weiterhin an der Phasengrenzfläche der Polymere. Allerdings macht sich bereits diese geringfügige Phasenanhaftung in den beobachteten Veränderungen des mechanischen Verhaltens der PP/PS-Blends bemerkbar (Abb. 49). Mit steigender Pfropfastzahl im Pfropfcopolymer läßt sich dagegen keine signifikante Veränderung der mechanischen Blendeigenschaften beobachten.

Die Verwendung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit einer Seitenkettenmolmasse von $M_w = 4.900$ g/mol hatte bereits bei sehr geringen Gewichtsanteilen des Copolymeren im Blend einen erheblichen Einfluß auf Zugspannung, Dehnbarkeit und Elastizitätsmodul der PP/PS-Blends. Die verbesserte Phasenanbindung der PS-Partikel an die PP-Matrix wird auch aus den REM-Aufnahmen der Bruchflächen sichtbar.

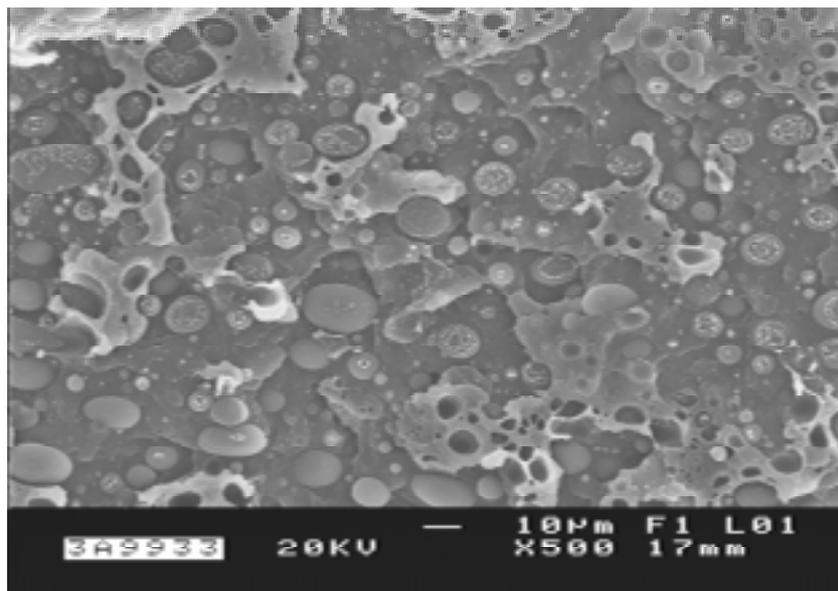


Abb. 55 REM-Aufnahme eines PP/PS-Blends (80/20) mit 1 wt-% PP-g-PS 4.000/3; 500fach

Auch die Morphologie der mit den PP-g-PS Pfcropfcopolymeren 4.000/1, 4.000/2 bzw. 4.000/3 kompatibilisierten PP/PS-Blends zeigt deutlich erkennbare Unterschiede im Vergleich zum reinen Blend auf. Neben der verbesserten Dipergierwirkung durch den Zusatz der Pfcropfcopolymere, welche sich in der Verringerung der Teilchengröße zeigt, wird auch die resultierende starke Phasenbindung der PS-Parikel an die PP-Matrix durch die Wechselwirkung der zugesetzten PP-g-PS-Pfcropfcopolymere mit den Blendphasen sichtbar. Die Polystyrenteilchen haften so stark in der Polypropylenmatrix, daß sie beim Bruch nicht mehr aus der Matrix gerissen werden, sondern bei Zugbeanspruchung selbst zerrissen werden. Zur besseren Veranschaulichung dieses Effektes wurden die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Blendbruchflächen in verschiedenen Winkeln aufgenommen. So wurde die Bruchfläche eines mit PP-g-PS 4.000/3 kompatibilisierten PP/PS-Blends (80/20) um 7° (Abb. 56 links) bzw. 40° (Abb. 56 rechts) gekippt. Diese Verfahrensweise macht die fest in der PP-Matrix haftenden und beim Bruch zerbrochenen Polystyrendomänen gut sichtbar. Mit steigender Pfcropfastanzahl des zugesetzten PP-g-PS Pfcropfcopolymeren kann die Zugspannung der PP/PS-Blends weiter erhöht werden.

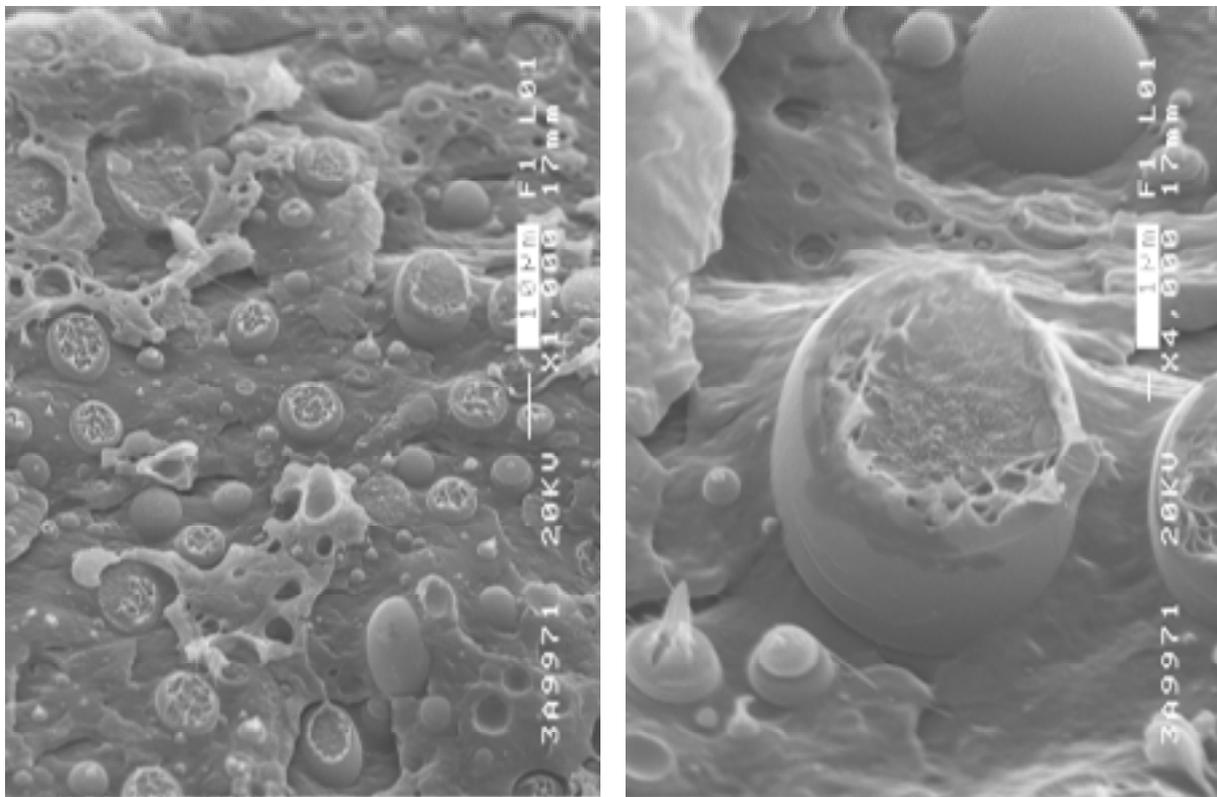


Abb. 56 REM-Aufnahmen eines PP/PS-Blends (80/20) mit 1 wt-% PP-g-PS 4.000/3
1000 fach (links) 4000 fach (rechts)

Die Ursache für die schwammartig erscheinende Grenzfläche der Polystyrendomänen konnte bisher nicht vollständig geklärt werden. Sie könnte auf die geringe Konzentration des Phasenvermittlers im Polymerblend zurückzuführen sein, die nicht die gesamte Phasengrenzfläche bedecken kann. Die beobachtete starke Phasenanbindung von Polypropylen und Polystyren in den kompatibilisierten PP/PS-Blends ist ausschlaggebend für die Auswirkungen auf das mechanische Verhalten der PP/PS-Blends. Für die kompatibilisierten Blends wurde mit wachsendem Gehalt an Pfcopolymer Spröbruch bei deutlich erhöhter Zugspannung beobachtet.

Die dargestellten Polypropylen-*g*-Polystyren Pfcopolymere mit einer Seitenkettenmolmasse von $M_w = 11.500 \text{ g/mol}$ erwiesen sich als außerordentlich wirksame Verträglichkeitsvermittler für die untersuchten PP/PS-Blends. Bei einem Gewichtsanteil von lediglich einem Prozent im Blend ließ sich durch die Verwendung des Pfcopolymers PP-*g*-PS 10.000/2 die Zugspannung eines PP/PS-Blends (80/20) um 50 % steigern.

Die durch den Zusatz dieser Pfcopolymere zum PP/PS-Blends erreichte sehr starke Phasenanbindung der Polystyrenpartikel an die Polypropylenmatrix wird durch die entsprechenden REM-Aufnahmen der Bruchflächen der kompatibilisierten Blends sehr deutlich. Die Bruchfläche eines mit einem Gewichtsprozent PP-*g*-PS 10.000/2 kompatibilisierten PP/PS-Blends ist in Abb. 56 in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

Die Bruchoberfläche des kompatibilisierten Blends erscheint homogen, erst bei erhöhter Vergrößerung sind die fest in die Polypropylenmatrix eingebundenen Partikel der im Unterschluß vorliegenden PS-Phase zu erkennen. Der bei entsprechender Zugbeanspruchung erfolgende spröde Bruch des Materials verläuft quer durch die eingebundenen PS-Partikel hindurch, was die feste Einbindung der PS-Domänen zusätzlich unterstreicht.

Das morphologische Verhalten von PP/PS-Blend, welchen zur Verträglichkeitsvermittlung Polypropylen-Pfcopolymere mit einer Seitenkettenlänge von $M_w = 18.500 \text{ g/mol}$ zugegeben wurden, ähnelt dem der mit PP-*g*-PS 4.000/2 kompatibilisierten Blends. Beide Pfcopolymere besitzen eine vergleichbare Seitenkettenanzahl. Die Erhöhung der Seitenkettenmolmasse in den PP-*g*-PS führt offensichtlich nicht zu einer weiteren Verbesserung der Wirkung als Phasenvermittler, da auch das mechanische Verhalten der PP/PS-Blends, welche mit gleichen Gewichtsanteilen der Pfcopolymere PP-*g*-PS 4.000/2 und 15.000/1 kompatibilisiert wurden, in sehr ähnlicher Weise beeinflusst wird.

Die in Abb. 58 zusammengestellten Stereo-Bilder¹ der Bruchflächen von PP/PS-Blends stellen zum einen die unterschiedliche phasenvermittelnde Wirkung der verschieden strukturierten Pfropfcopolymere im Vergleich zum nicht kompatibilisierten PP/PS-Blend dar und geben darüberhinaus einen anschaulichen räumlichen Eindruck der Morphologie der Bruchflächen.

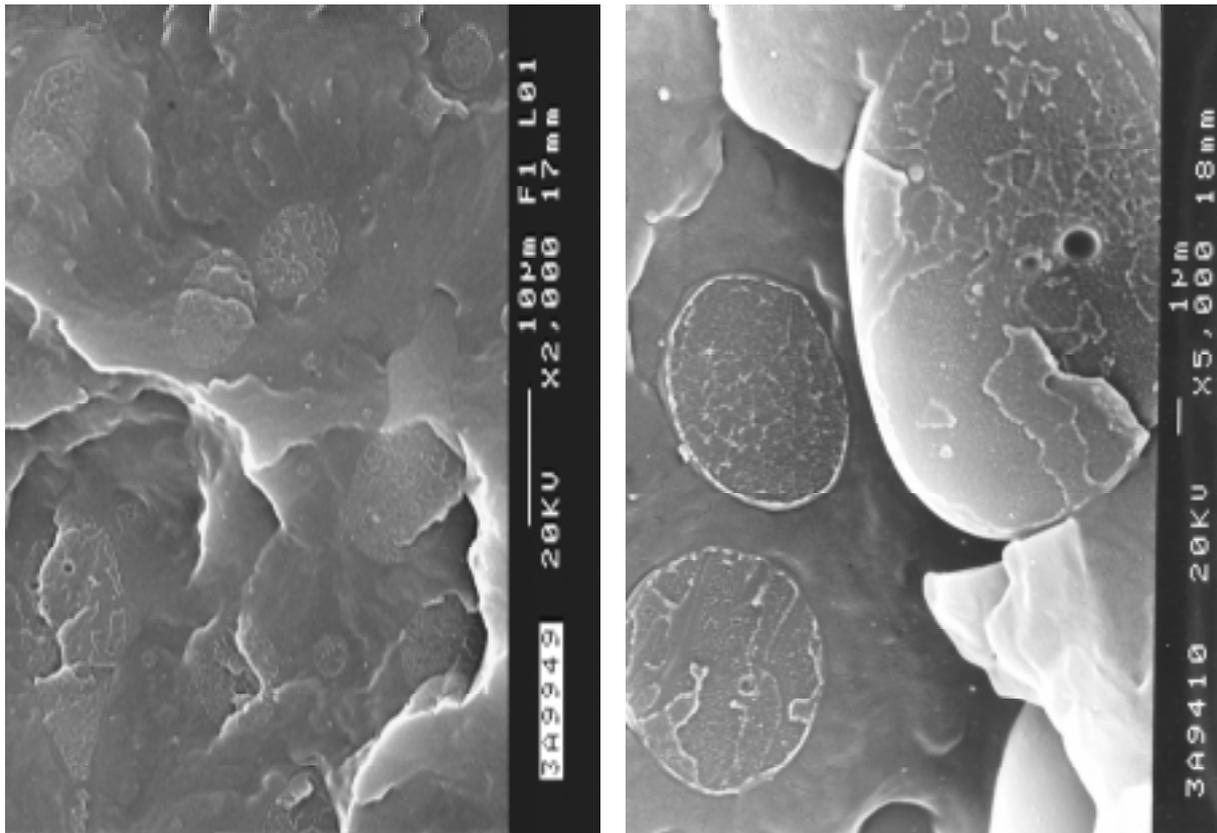


Abb. 57 REM-Aufnahmen eines PP/PS-Blends (80/20) mit 1 wt-% PP-g-PS 10.000/2
(links 2.000 fach; rechts 5.000 fach)

¹⁾ Zur Betrachtung der Stereobilder beiliegende Stereobrille benutzen.

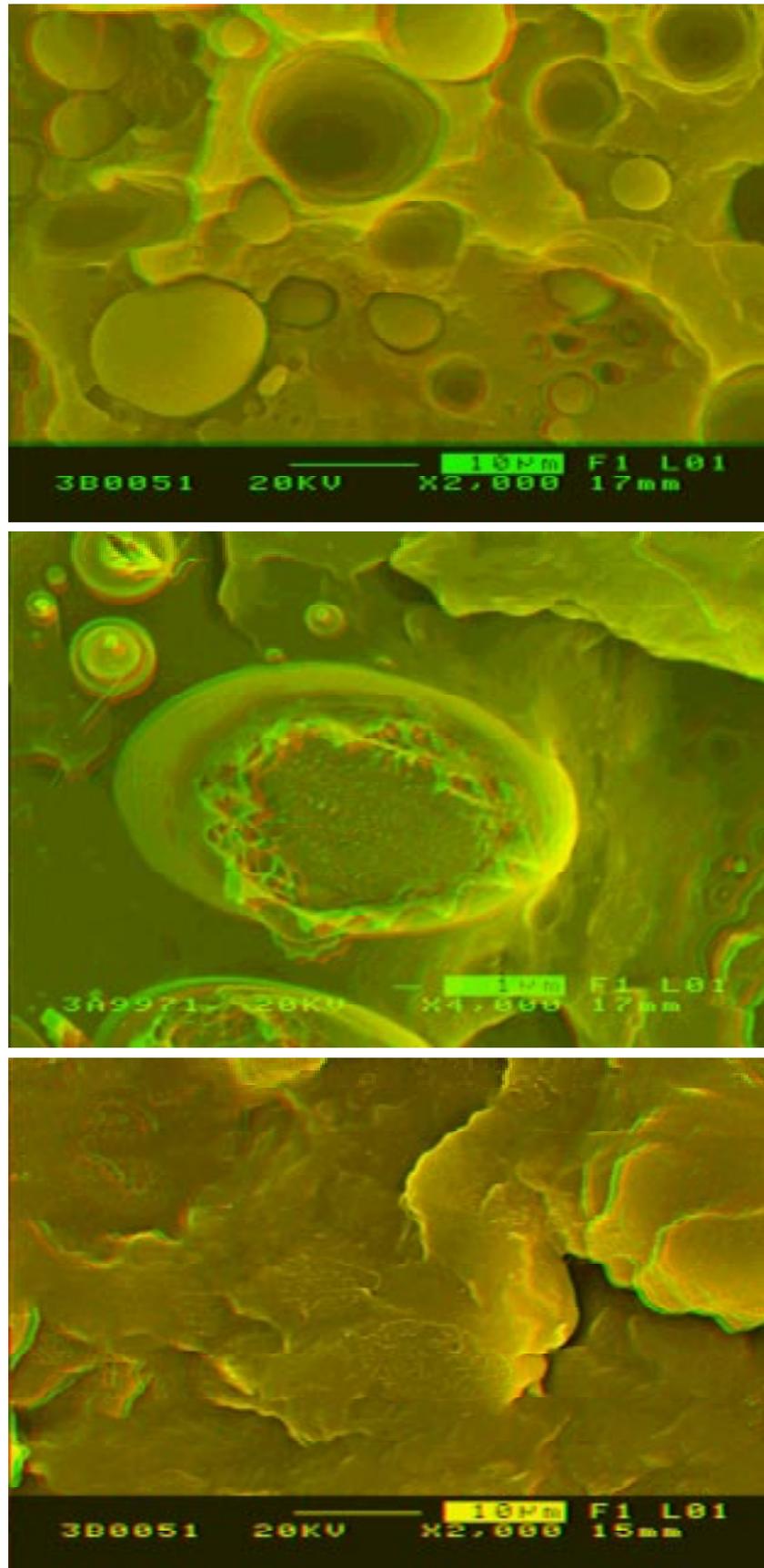


Abb. 58 Stereoaufnahmen von PP/PS-Blends (80/20) ohne Zusatz (oben);
mit 1 wt-% PP-g-PS 4.000/3 (Mitte) und mit 1 wt-% PP-g-PS 10.000/2 (unten)

3.3.3. Vergleich der Wirksamkeit der PP-Pfropfcopolymere als Phasenvermittler in Polypropylen/Polystyren-Blends

Der Einsatz von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit definierter Polystyrenseitenkettenlänge als Kompatibilisatoren in Polypropylen/Polystyren-Blends und ihre unterschiedliche Wirksamkeit als Phasenvermittler in Abhängigkeit von der Polystyren-Seitenkettenlänge bzw. der Pfropfastdichte im Copolymer machen es möglich, aus den beschriebenen Zugspannungs-Dehnungs-Messungen und den Morphologiebetrachtungen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinsichtlich der molekularen Struktur der Pfropfcopolymere und des mechanischen Verhaltens der kompatibilisierten Blends abzuleiten.

Die durch Copolymerisation mit Propen und Polystyren-Makromonomeren mit einem Molekulargewicht von $M_w = 790$ g/mol gewonnenen PP-g-PS Pfropfcopolymeren stellen nur unzureichende Phasenvermittler dar, ihre Auswirkungen auf Morphologie und Mechanik der PP/PS-Blends sind verhältnismäßig gering. Sowohl die Polystyren-Seitenketten als auch die Polypropylen-Rückgratkette der dargestellten Pfropfcopolymere sind zu kurz, um die Eigenschaften der PP/PS-Blends in größerem Umfang zu beeinflussen. Aus den vorangegangenen Untersuchungen zeichnet sich ab, daß eine Seitenkettenmolmasse von ca. 5.000 g/mol im Pfropfcopolymer die erforderliche Mindestgröße für eine effektive Anbindung der PS-Partikel an die PP-Matrix darstellt. Mit einer Vergrößerung der Seitenkettenmolmasse auf 11.500 g/mol läßt sich dieser Effekt noch etwas steigern. Mit einer weiteren Erhöhung der Seitenkettenlänge der Pfropfcopolymere läßt sich kein signifikanter Zugewinn der Zugspannung der kompatibilisierten Blends mehr erreichen. Dies zeigt sich besonders deutlich im Vergleich der mechanischen und morphologischen Eigenschaften der PP/PS-Blends, welche mit jeweils einem Gewichtsprozent der Pfropfcopolymere PP-g-PS 4.000/2 bzw. 15.000/1 kompatibelisiert wurden. Beide Pfropfcopolymere besitzen neben der gleichen Pfropfastanzahl (1,2 bzw. 1,3 Seitenketten/Molekül) auch vergleichbare Molekulargewichte der Polypropylengrundkette ($M_w \approx 14.000$ g/mol) und unterscheiden sich lediglich in der Länge der Seitenkette. Die mechanischen Kennwerte sowie die Morphologie der betrachteten PP/PS-Blends sind nahezu identisch, so daß eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends nur durch die Erhöhung der Seitenkettenanzahl im Pfropfcopolymeren zu erreichen ist.

Entsprechend haben die Polypropylen-Pfropfcopolymere mit der größerer Seitenkettenanzahl den stärksten Effekt auf das mechanische Verhalten der kompatibilisierten PP/PS-Blends. Der Vergleich der PP-*g*-PS-Pfropfcopolymere 10.000/2 und 15.000/1, welche annähernd den gleichem Polystyrenanteil im Pfropfcopolymer aufweisen (72,4 wt-% bzw. 68,9 wt-%), sich aber in der PS-Seitenkettenlänge und -anzahl unterscheiden (3,2 bzw. 1,2), zeigt, daß durch ein PP-*g*-PS Pfropfcopolymer mit einer größeren Anzahl kürzerer Seitenketten ein größerer Phasenvermittlereffekt zu erzielen ist, als mit einer geringen Zahl längerer Seitenketten. In Abb. 59 ist dies schematisch veranschaulicht.

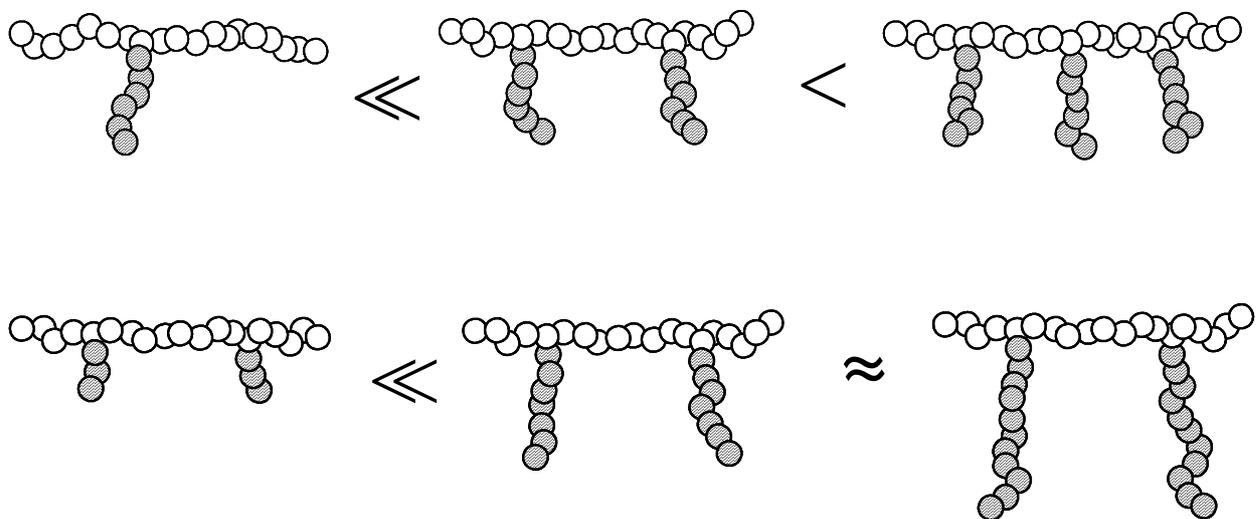


Abb. 59 Vergleich der Wirksamkeit unterschiedlich strukturierter PP-*g*-PS als Phasenvermittler in PP/PS-Blends

Aus den Ergebnissen der Zugspannungs-Dehnungs-Messungen wird deutlich, daß die Polystyrenseitenketten der Pfropfcopolymere mit einem PS-Molekulargewicht bereits ab ca. 5.000 g/mol in der Lage sind, bei der Blendherstellung ($T = 180^{\circ}\text{C}$) genügend tief in die amorphen Polystyrendomänen ($T_g = 100^{\circ}\text{C}$) einzudringen. Die bei Raumtemperatur glasartig, harten Polystyrenpartikel werden so fest in die Polypropylenmatrix eingebunden.

Die Molekulargewichte der Polystyren-Seitenketten, welche die aufgezeigte Phasenbindung der Polystyrendomänen an die kontinuierliche PP-Matrix bewirken, liegen deutlich unter dem für Polystyren bestimmten „entanglement“-Molekulargewicht von 20.000 g/mol [227], so daß davon ausgegangen werden kann, daß eine Kettenverschlaufung keine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Phasenbindung darstellt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Polymerisationsapparatur

Die Polymerisationsversuche wurden in einem 0,5 Liter-Metallautoklav der Fa. Büchi durchgeführt. Der Autoklav ist mit einem Doppelmantel zur Kühlung bzw. Heizung, einem Rührer, einem Kapillarsystem zur Gaszuführung und -ableitung, einem Abbläbventil, Vorratsbüretten sowie mit einer speziellen Einspritzvorrichtung mit Serumkappenverschluß ausgerüstet. Der Autoklav wurde mit Hilfe eines Thermostaten temperiert. Die Temperaturregistrierung erfolgte mit Hilfe eines Temperaturfühlers (Thermoelement Pt 100) im Innenraum des Autoklaven. Der Autoklav war zusätzlich mit einer Gasdosiereinrichtung „bpc 6002“ ausgerüstet.

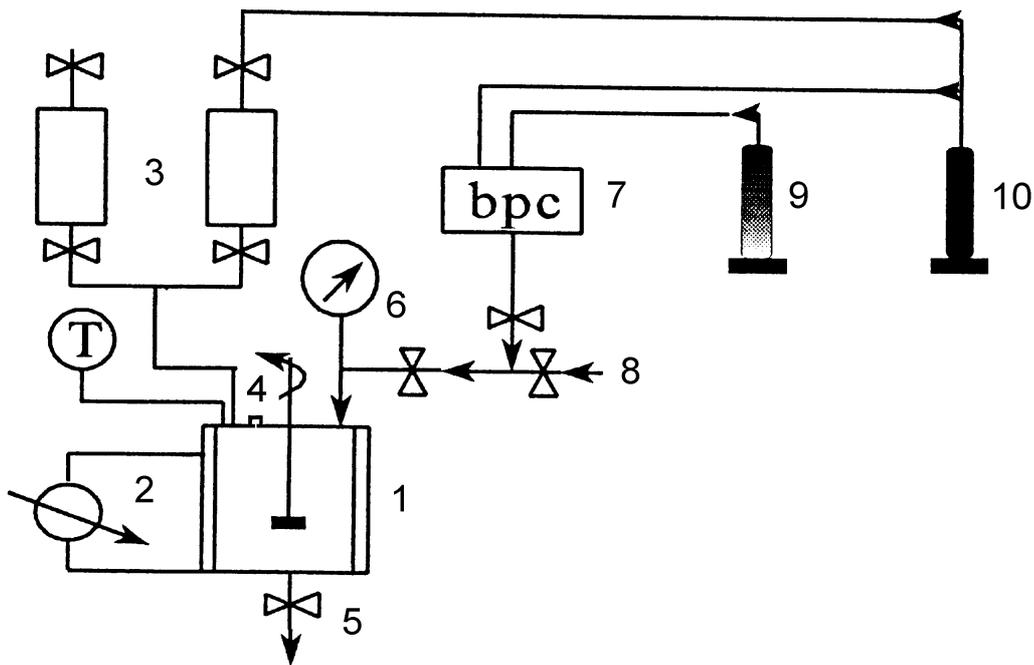


Abb. 60 Polymerisationsapparatur

- 1) 0,5 l Metallautoklav (Fa. Büchi)
- 2) Thermostat/Kryostat
- 3) Druckbüretten
- 4) Einspritzvorrichtung
- 5) Abbläbventil
- 6) Manometer
- 7) Gasdosiereinrichtung
- 8) Zuleitung Hahnleiste
- 9) Propenvorrat
- 10) Argonvorrat

4.2. Polymerisationsdurchführung

4.2.1. Darstellung von Propen/1-Olefin-Copolymeren

Vor Beginn der Polymerisation wurde der Reaktor mehrfach evakuiert, auf Dichtigkeit geprüft und mit Argon gefüllt. Anschließend wurde der Reaktor mit 100 ml Toluol und 5 ml einer 10%-igen MAO-Lösung für ca. 10 min. gespült und nach Ablassen der Spüllösung erneut evakuiert. Die Zugabe des Lösungsmittels, der Methylaluminoxan-Lösung und flüssiger bzw. gelöster Monomere erfolgte mittels Spritzentechnik gegen einen geringfügigen Argongegendruck. Nach der Temperierung auf die gewünschte Polymerisationstemperatur wurde die Polymerisation durch Zugabe der mit MAO voraktivierten Katalysatorkomponente gestartet. Durch den Einsatz der Gasdosierung konnte ein konstanter Propendruck für die Dauer der Polymerisation gewährleistet werden. Zum Abbruch der Polymerisation wurde die Reaktionslösung durch das Ablassventil am Boden des Reaktors in ca. 2 l einer 1 %igen HCl/Methanollösung geleitet. Die ausgefällten Reaktionsprodukte wurden filtriert (ataktische Copolymere dekantiert), mit Methanol gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2.1.1. Polymerisationsansätze

Für alle Polymerisationen wurden 250 ml Toluol als Lösungsmittel verwendet.

Standardansätze für die Copolymerisation von Propen und 1-Olefinen:

- a) Propen/1-Octen-Copolymere
- | | |
|--|---|
| Propen | 0,7 bar |
| 1-Olefine | entsprechend Monomerverhältnis variiert |
| $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ | $8 \cdot 10^{-6}$ mol/l |
| Methylaluminoxan | $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l |
- b) Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere
- | | |
|--|---|
| Propen | 0,7 bar |
| 1-Olefine | entsprechend Monomerverhältnis variiert |
| $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ | $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l |
| Methylaluminoxan | $6,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l |
- c) Propen/1-Octen-Copolymere und Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere
- | | |
|---|---|
| Propen | 1 bar |
| 1-Olefine | entsprechend Monomerverhältnis variiert |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ | $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l |
| Methylaluminoxan | $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l |
- d) Propen/Norbornen-Copolymere
- | | |
|--|---|
| Propen | 1 bar |
| 1-Olefine | entsprechend Monomerverhältnis variiert |
| $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ | $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l |
| Methylaluminoxan | $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l |

4.2.2. Synthese von α -norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren

4.2.2.1. Synthese von 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (NBCH₂Cl)

142 g Allylchlorid (75 ml, 0,56 mol) (Fa. Fluka) und 73 g Dicyclopentadien (153 ml, 1,86 mol) (Fa. Fluka) werden ohne weitere Reinigung in einem elektrisch beheizbaren Rührautoklav 8 h auf eine Temperatur von 170 °C bis 180 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Allylchlorids wird die Reaktionsmischung im Vakuum destilliert. Dabei erhält man 5-Chlormethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en als farbloses, viskoses Reaktionsprodukt in 85 %-iger Ausbeute und hoher Reinheit mit $K_p = 55 \text{ °C}/11 \text{ mmHg}$.

4.2.2.2. Synthese des funktionellen Initiators für die anionische Polymerisation von Styren

Norbornenyllithium (NBCH₂Li) wurde durch die sukzessive Umsetzung von Lithiumdraht mit NBCH₂Cl in Diethylether erhalten, wobei während der Reaktion eine Temperatur von -30°C nicht überschritten werden durfte. Das Anspringen der Reaktion zeigte sich durch stellenweise Schwärzung des Lithiumdrahtes. Der Umsatz erfolgte quantitativ, die Konzentration des Initiators wurde durch die Doppeltitrationmethode nach Gilman bestimmt. Der Einsatz des Initiators erfolgte als Lösung in Diethylether.

4.2.2.3. Anionische Polymerisation von Styren

Die anionische Polymerisation von Styren erfolgte in 250 ml Einhalskolben mit Dreiwegehahn und Serumkappenverschluß. Vor Beginn der Polymerisation wurde der Kolben mit einem Heißluftgebläse unter Vakuum ausgeheizt, sekuriert und mit Argon gespült. Anschließend erfolgte die Zugabe des Lösungsmittels Toluol und von frisch destilliertem Styren. Durch Zuspitzen einer berechneten Menge Initiatorlösung wurde die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet. Der erfolgte Start der anionischen Polymerisation von Styren machte sich durch eine intensive Rotfärbung der Lösung (Polystyryl-Anionen) bemerkbar. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde die Polymerisation durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen. Das Produkt in Methanol gefällt, filtriert und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 100°C getrocknet.

4.2.3. Copolymerisation von Propen und α -norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren

Standardansatz für die Copolymerisation von Propen und α -norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren

a)	Propen	0,1 bar
	NBPS	entsprechend Monomerverhältnis variiert
	$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$	$4 \cdot 10^{-5}$ mol/l
	Methylaluminoxan	$4 \cdot 10^{-2}$ mol/l

4.3. Verwendete Chemikalien

4.3.1. Argon

Alle experimentellen Arbeiten und Polymerisationen wurden unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren wurde das hierzu verwendete Argon (Fa. Linde) über eine Oxisorb-Patrone (Fa. Messer-Griesheim) und eine Molsiebsäule (Molsieb 3) geleitet.

4.3.2. Lösungsmittel

Toluen wurde von der Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH in vorgetrockneter Form erhalten. Es wurde vor seiner Verwendung mehrere Tage am Rückfluß über Natrium/Benzophenon erhitzt und anschließend abdestilliert.

Tetrahydrofuran (Fa. Fluka) wurde zur Entfernung von Peroxiden über KOH gelagert und danach über CaH_2 und Natrium getrocknet. Feuchtigkeitsspuren wurden in einer Ketylierung (Rückfluß über Natrium/Benzophenon) entfernt.

Diethylether wurde mehrere Tage am Rückfluß über Natrium/Benzophenon erhitzt und vor seiner Verwendung frisch destilliert.

4.3.3. Monomere

Propen (Fa. Linde) wurde zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren über eine Hydrosorb-Patrone (Fa. Messer-Griesheim) geleitet.

1-Octen und 4-Methylpent-1-en (Fa. Fluka) wurden über CaH_2 getrocknet und vor ihrer Verwendung unter Inertgasatmosphäre destilliert.

Norbornen (Fa. Aldrich) wurde durch Destillation unter Argon gereinigt und kam als Lösung in Toluol zum Einsatz.

Styren (Fa. Fluka) wurde mit einer 10%igen KOH-Lösung entstabilisiert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Danach wurde das Styren über Kupferspänen destilliert.

4.3.4. Katalysatoren

Die verwendeten Katalysatoren $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ wurden von der Fa. Witco, das Metallocen $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

Methylaluminoxan (Fa. Witco) ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) wurde als 10 %ige Lösung in Toluol mit einem Restgehalt von 1,6 % Trimethylaluminium ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.4. Herstellung von Polypropylen/Polystyren-Blends

Die Herstellung der Blends erfolgte in einer Knetkammer (Brabender/Plasticorder). Mit dem als Granulat eingesetzten Polypropylen und Polystyren wurden der Phasenvemittler und 0,4 % eines Stabilisatorgemisches aus je 25 % Irganox B 225 und J 3025 (Fa. Ciba-Geigy) sowie 50% Jonol zugegeben. Nach Einfüllen der Gesamtmenge in die Knetkammer wurde 15 min bei 180°C mit 60 U/min geknetet. Die Herstellung der Probepplatten aus der Knetermischung erfolgte durch Verpressen in einer Collin-Pressen bei einer Temperatur 180°C und einem Druck von 100 bar.

4.5. Analytische Methoden

4.5.1. Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molmassen und der Molmassenverteilung erfolgte mit einem Gerät der Fa. Knauer mit RI/Visko- und UV-Detektor bei 25 °C. Als Lösungsmittel diente THF mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,8 ml/min. Die Probenkonzentration betrug ca. 1-2 mg/ml. Es kamen die Trennsäulen PSS linear (5 µm, 8 x 300 mm) und PSS 10⁴• (5 µm, 8 x 300 mm) zum Einsatz (Probenmenge 20 µl).

Die bei Raumtemperatur in THF unlöslichen Proben wurden mit einem Gerät der Fa. Knauer bei 135°C mit 1,2,4-Trichlorbenzen als Elutionsmittel vermessen (Trennsäulen 500, 104, 105 und 106; Fluß 1 ml/min; Konzentration ca. 1 mg/ml; Probenmenge 400 µl).

4.5.2. Kernresonanzspektroskopie

¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl₃ bei 27°C. Schlechter lösliche Proben wurden bei 120°C in C₂D₄Cl₂ als Lösungsmittel untersucht. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit der „inverse gated decoupling“-Methode aufgenommen.

4.5.3. Thermische Analyse

Die DSC-Untersuchungen wurden mit dem Gerät DSC 2 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit betrug jeweils 10 K/min. Es wurden zwei Aufheizungen durchgeführt und die zweite Aufheizkurve ausgewertet (Probenmenge ca. 5-10 mg).

4.5.4. Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Untersuchungen wurden an einem Gerät JSM 6300 der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Nach Beschichtung mit Gold wurden die im Zugversuch entstandenen Bruchflächen der Prüfkörper untersucht.

4.5.5. Zugspannungs-Dehnungs-Messungen

Die Charakterisierung des mechanischen Verhaltens erfolgte durch Zugspannungs-Dehnungs-Messungen an einem Gerät der Fa. Zwick. Für die Messungen wurden Schulterstäbe mit einer Länge von 50 mm und einer Dicke von 1 mm eingesetzt, welche zuvor aus den gepreßten Platten ausgestanzt wurden. Die Einspannlänge betrug 25 mm, die Prüfgeschwindigkeit 50 mm/min.

5. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Modifikation der Materialeigenschaften von Polypropylen durch Metallocen-katalysierte Copolymerisation mit 1-Olefinen, sowie die Synthese neuartiger Polypropylen-*g*-Polystyren Pfropfcopolymere mit einheitlicher Seitenkettenlänge.

Für die Copolymerisation mit Propen wurde mit 1-Octen ein lineares und mit 4-Methylpent-1-en ein verzweigtes Olefin eingesetzt. Mit dem Katalysatorsystem $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ konnten durch die Variation der Monomerverhältnisse Propen/1-Octen- bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere über den gesamten Zusammensetzungsbereich dargestellt werden. Dabei wurde zum einen ein gutes Einbauverhalten bezüglich der eingesetzten 1-Olefine beobachtet, zum anderen aber auch ein deutlicher Reaktivitätsunterschied in Abhängigkeit von der molekularen Struktur der Olefine festgestellt. Das lineare Olefin 1-Octen wurde erwartungsgemäß besser als das sterisch anspruchsvollere 4-Methylpent-1-en in die Polypropylengrundkette eingebaut. Beide Comonomere führen mit wachsendem Anteil im Reaktionsansatz zur Abnahme der Katalysatoraktivität. Die Copolymerisationsparameter für das System Propen/1-Octen wurden mit $r_1 = 2,71$ und $r_2 = 0,30$ sowie für das System Propen/4-Methylpent-1-en mit $r_1 = 6,20$ und $r_2 = 0,26$ ermittelt.

Die Produkte der Copolymerisationsparameter mit $r_1 * r_2 \approx 1$ belegen den statistischen Einbau der Comonomere in die Polypropylengrundkette.

Durch den statistischen Einbau der Comonomere in die Polypropylengrundkette können die Schmelztemperaturen und die Kristallinität der Propencopolymere gezielt beeinflusst werden. Dabei führt bereits der Einbau von 3 mol-% 1-Olefin ins Copolymer zu einer Abnahme des Schmelzpunktes von 155 °C (Polypropylen) um ca. 20 K. Copolymere mit einem Gehalt von mehr als 20 mol-% 1-Octen bzw. 15 mol-% 4-Methylpent-1-en sind amorph.

Für Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere mit einem Comonomergehalt über 60 mol-% wurde im Gegensatz zu den entsprechenden Propen/1-Octen-Copolymeren teilkristallines Verhalten gefunden. Die Schmelzpunkte der Copolymere steigen mit zunehmendem Comonomergehalt bis auf 225°C für Poly(4-methylpent-1-en) an.

Die Glasübergangstemperatur der Propencopolymere wird von den verschiedenen strukturierten 1-Olefinen in sehr unterschiedlicher Weise beeinflusst. Der zunehmende Einbau von 1-Octen in die Polypropylenkette führt zu einer stetigen Abnahme der Glasübergangstemperatur der Copolymere von -10 °C (Polypropylen) bis -65 °C für Poly(1-Octen). Die T_g der Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere durchläuft dagegen ein Minimum bei ca. 10 mol-% Comonomergehalt ($T_g = -12\text{ °C}$) und steigt anschließend bis auf 26 °C für Poly(4-methylpent-1-en) an.

Die Molekulargewichte der mit diesem isospezifischen Metallocen-Katalysator dargestellten Copolymere liegen in Abhängigkeit von der Art und dem Gehalt an Comonomer im Bereich von 170.000 g/mol bis 40.000 g/mol . Der zunehmende Einbau von Comonomeren bewirkt eine Abnahme der Molmassen der Copolymere.

Das mechanische Verhalten von Polypropylen läßt sich durch Copolymerisation mit 1-Olefinen gezielt beeinflussen. Das dargestellte isotaktische Polypropylen besitzt neben einem E-Modul von 1566 MPa und einer Reißfestigkeit von $37,2\text{ N/mm}^2$ nur eine sehr geringe Reißdehnung von ca. 3 %. Der Einbau geringer Mengen 1-Olefin in die PP-Kette bewirkt einen erheblichen Anstieg der Dehnbarkeit der Materialien. Die Reißdehnung kann bis auf 640 % gesteigert werden (Propencopolymere mit 8 mol-% 1-Octen). Die bei zunehmender Dehnung auftretende Spannungsverhärtung führt dazu, daß die Copolymere relativ hohe Parameter der Zugspannung besitzen, welche nahezu die Werte des unmodifizierten Polypropylen erreichen.

Über die Anwendung von „constrained geometry catalysts“ (CGC) für die Polymerisation von Propen bzw. für die Darstellung von Propencopolymeren ist in der Literatur wenig bekannt.

Durch Variation der Monomerzusammensetzung konnten Propen/1-Octen- bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere über den gesamten Zusammensetzungsbereich dargestellt werden.

Die Aktivität des aspezifischen Katalysatorsystems $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ zur Polymerisation von Propen ist im Vergleich zum isospezifischen System $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ deutlich geringer.

Das im Vergleich zum vorher verwendeten *ansa*-Metallocen besser zugängliche katalytisch aktive Zentrum des Monocyclopentadienylkomplexes führt dazu, daß sowohl 1-Octen als auch 4-Methylpent-1-en noch besser in die wachsende PP-Kette eingebaut werden.

Die Copolymerisationsparametern konnten für das System Propen/1-Octen mit $r_1 = 2,7$, $r_2 = 0,7$ und mit $r_1 = 5,3$, $r_2 = 0,4$ für das System Propen/4-Methylpent-1-en bestimmt werden.

Das Molekulargewicht M_w nimmt durch den Zusatz der verwendeten 1-Olefine von ca. 190.000 g/mol (Polypropylen) bis auf etwa 15.000 g/mol Poly(1-octen) bzw. ca. 6.000 g/mol Poly(4-methylpent-1-en) ab.

Die dargestellten Propen/1-Octen- bzw. Propen/4-Methylpent-1-en-Copolymere sind vollständig amorph. Durch Variation der Art und des Gehaltes an Comonomer lassen sich ataktische Polypropylen-Materialien mit einer variablen Glasübergangstemperatur zwischen $-68,1$ °C (Poly(1-octen)) und $18,3$ °C (Poly(4-methylpent-1-en)) darstellen.

Eine weitere Zielstellung dieser Arbeit bestand in der Synthese von neuartigen Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit einheitlicher Seitenkettenlänge und ihr Einsatz als Phasenvermittler in Polypropylen-Blends.

Ausgehend von den Erkenntnissen der Copolymerisation von Propen und Norbornen wurden geeignete Reaktionsbedingungen für die Metallocen-katalysierte Copolymerisation von Propen mit norbornenyl-terminierten Polystyren-Makromonomeren erarbeitet (Makromonomer-Methode) und Polypropylen-*g*-Polystyren Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge und Seitenkettenanzahl dargestellt.

Es konnte gezeigt werden, daß das Metallocensystem $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in der Lage ist, Norbornen außerordentlich gut in die wachsende Polypropylenkette einzubauen. Die Molmassenverteilung erwies sich mit Werten von $M_w/M_n \approx 2$ als relativ eng, so daß eine erste Voraussetzung zur Darstellung von definiert strukturierten Polypropylen-Pfropfcopolymeren durch Copolymerisation von Propen mit norbornenyl-terminierten Makromonomeren bestand.

Ausgehend von den Ergebnissen in der Literatur wurde die Syntheseroute zur Herstellung der norbornenyl-terminierten PS-Makromonomere modifiziert.

Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Allylchlorid stellte eine geeignetere und zugleich kostengünstigere Möglichkeit zur Darstellung von NBCH₂Cl dar.

Durch vollständige Lithiierung und anschließende „lebende“ anionischen Polymerisation von Styren konnten PS-Makromonomere im Molmassenbereich von $M_n = 700$ g/mol bis 18.000 g/mol hergestellt werden, welche eine enge Molekulargewichtsverteilung und aufgrund der Initiierung mit einem funktionellen Initiator alle eine polymerisierbare Endgruppe tragen.

Die Makromonomer-Methode erwies sich als eine effiziente Synthesevariante zur Darstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren mit einheitlicher Seitenkettenlänge.

Auf diesem Wege konnten PP-Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge und Seitenkettenanzahl dargestellt werden. Durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Makromonomer läßt sich der Polystyrengehalt im Pfropfcopolymer gezielt steuern. Die synthetisierten Pfropfcopolymere besitzen Polystyrengehalte von ca. 10 wt-% bis über 70 wt-%.

Somit stand eine Vielzahl von definiert strukturierten PP-Pfropfcopolymeren zur Verfügung, die im weiteren auf ihre Wirkung als Phasenvermittler in PP/PS-Blends getestet werden sollten. Dazu wurde eine große Anzahl von mechanischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

Die systematischen Untersuchungen der Phasenvermittlerwirkung der dargestellten Polypropylen-Pfropfcopolymere wurden an PP/PS-Blends mit einem Gewichtsanteil von 20 wt-% Polystyren durchgeführt, welchen zwischen 0,5 wt-% und 5 wt-% der synthetisierten Pfropfcopolymere zugesetzt wurden.

Der Zusatz von PP-g-PS-Pfropfcopolymeren mit einer PS-Seitenkettenmolmasse von 790 g/mol (PP-g-PS 500/1, 500/2 und 500/3) hatte lediglich eine geringe Phasenbindung zur Folge.

Dagegen machte sich der Zusatz von PP-Pfropfcopolymeren mit PS-Seitenketten mit einem Molekulargewicht von $M_w = 4.900$ g/mol zum PP/PS-Blend in einer signifikanten Veränderung des mechanischen Verhaltens der Polymerblends bemerkbar.

Durch Zumischen von nur einem Gewichtsprozent des PP-Pfropfcopolymeren PP-g-PS 4.000/1 ließ sich die Zugspannung des PP/PS-Blend von 22,6 N/mm² (unkompatibilisierter PP/PS-Blend) auf 31,0 N/mm² erhöhen.

Die zunehmende Zahl von Polystyren-Seitenketten im Copolymer hat eine Verstärkung der Phasenvermittlerwirkung zur Folge. So wird die Zugspannung der PP/PS-Blends durch den Zusatz von 1 wt-% PP-g-PS 4.000/2 (PS-Gehalt 31,6 wt-%) auf 32,4 N/mm² erhöht, während die Zugabe von 1 wt-% PP-g-PS 4.000/3 (PS-Gehalt 53,7 wt-%) sogar einen Anstieg des Wertes der Zugspannung auf 33,0 N/mm² bewirkt.

Polypropylen-Pfropfcopolymere mit PS-Seitenketten mit einem Molekulargewicht von $M_w = 11.500$ g/mol haben den größten Effekt auf das mechanische Verhalten der PP/PS-Blends. Bereits der Zusatz von 1 wt-% PP-g-PS 10.000/1 bewirkt eine Zunahme der Zugspannung des Blends um ca. 40 % auf 31,7 N/mm². Mit der Erhöhung der Pfropfastdichte wird dieser Effekt noch einmal deutlich erhöht.

Durch die Zugabe von 1,0 wt-% des synthetisierten Pfropfcopolymeren PP-g-PS 10.000/2 kann die Zugspannung um ca. 50 % auf 33,5 N/mm² und durch Zugabe von 1,5 wt-% sogar um 66 % auf 37,6 N/mm² erhöht werden.

Die Dehnbarkeit der Polypropylen/Polystyren-Blends wird durch den Zusatz der Pfropfcopolymere erheblich reduziert. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zur Zugspannung die Dehnbarkeit der PP/PS-Blends von der Pfropfastdichte im Pfropfcopolymer unbeeinflusst bleibt. Die Werte liegen zwischen 4 % und 6 %, es handelt sich durchweg um spröde Materialien.

Mit einer weiteren Erhöhung der Seitenkettenlänge der Pfropfcopolymere läßt sich kein signifikanter Zugewinn der Zugspannung der kompatibilisierten Blends mehr erreichen. Es stellte sich heraus, daß eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends nur durch die Erhöhung der Seitenkettenanzahl im Pfropfcopolymeren zu realisieren ist.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ R. Mülhaupt; *Gummi, Fasern, Kunststoffe*; **49** (1996) 394
- /2/ D.Nissen; *Kunststoffe* **85** (1995) 1730
- /3/ A. D. Horton; *TRIP* **2** (1994) 158
- /4/ E. Seiler; *Kunststoffe* **85** (1995) 1109
- /5/ G. Natta; *J. Polym. Sci.* **16** (1955) 143
- /6/ W. Neißl, H. Ledwinka; *Kunststoffe*; **83** (1993) 577
- /7/ R. Mülhaupt, in G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Eds.) *Ziegler Catalysts* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1995) 35
- /8/ P. Pino, R. Mülhaupt; *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 857
- /9/ P. Galli, J. C. Haylock; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **63** (1992) 19
- /10/ J. Okuda; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 8
- /11/ M. Antberg, V. Dolle, S. Haftka, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, H. J. Zimmermann; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49** (1991) 333
- /12/ D. S. Breslow, N. R. Newberg; *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5073
- /13/ M. Bochmann; *Nachr.Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1220
- /14/ K. H. Reichert, K. R. Meyer; *Makromol. Chem.* **169** (1973) 163
- /15/ W.Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4** (1983) 417
- /16/ W. Kaminsky; *Catalysis Today* **20** (1994) 257
- /17/ P. Pino, R. Mülhaupt; *Angew.Chem.* **92** (1980) 869
- /18/ H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, L. Zsolani, G. Huttner; *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233
- /19/ J. A. Ewen; in T. Keii, K. Soga (Eds.) *Catalytic Polymerization of Olefins* Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1986) 271
- /20/ W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild; *Angew. Chem.* **97** (1985) 507
- /21/ Aulbach; *Chemie in unserer Zeit* **28** (1994) 197
- /22/ *Kunststoffe* **87** (1997) 1504
- /23/ C. Gondro; *Kunststoffe* **83** (1993) 732
- /24/ T. Kohara; *Macromol. Symp.* **101** (1996) 571
- /25/ *European Chemical News* May (1993) 43
- /26/ W. J. Gauthier, S. Collins; *Macromol. Symp.* **98** (1995) 223
- /27/ R. Mülhaupt; *Chimia* **51** (1997) 76
- /28/ V. Dufaud, J.-M. Basset; *Angew.Chem.* **110** (1998) 848
- /29/ T. Sasaki, T. Ebara, H. Johoji; *Polym. Adv. Technol.* **4** (1993) 406
- /30/ W. Kaminsky, H. J. Sinn; *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99
- /31/ H. J. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt; *Angew. Chem.* **92** (1980) 396
- /32/ W. Kaminsky, J. Herwig; *Polym. Bull.* **9** (1983) 464
- /33/ N. Herfert, G. Fink; *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1359
- /34/ H. Sinn; *Macromol. Symp.* **97** (1995) 27
- /35/ I. Tritto, M. G. Sacchi, P. L. Locatelli, S. X. Li; *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 1537
- /36/ G. G. Hlatky, H.Turner, R. R. Eckman; *J. Am Chem. Soc.* **111** (1989) 2728
- /37/ R. Mülhaupt, B. Rieger; *Chimia* **50** (1996) 10
- /38/ G. G. Hlatky, D. T. Upton, H. W. Turner; *Chem. Abstr.* **115** (1991) 256897v
- /39/ M. Bochmann; *Nach. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1223

- /40/ H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth; *Angew. Chem.* **107** (1995) 1255
- /41/ F. Patat, H. G. Sinn; *Angew. Chem.* **70** (1958) 496
- /42/ J. A. Ewen; *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355
- /43/ W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 507
- /44/ D. Fischer, R. Mülhaupt; *J. Organomet. Chem.* (1991) 417
- /45/ V. Buscio, D. Brita, L. Caporaso, R. Cipullo, M. Vacatello; *Macromolecules* **30** (1997) 3971
- /46/ P. Corradini, V. Buscio, G. Guerra; in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.) *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1988) 337
- /47/ M. C. Sacchi, E. Barsties, I. Tritto, P. Locatelli; *Macromolecules* **30** (1997) 3955
- /48/ G. Di Silvestro, P. Sozzani, A. Terragni; *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 3209
- /49/ J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wendler, H. H. Winter; *Macromolecules* **30** (1997) 3447
- /50/ M. D. Bruce, R. M. Waymouth; *Macromolecules* **31** (1998) 2708
- /51/ W. Kaminsky, M. Arndt; in B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.) *Applied Homogeneous catalysis with organometallic compounds* VCH Weinheim (1995) 222
- /52/ J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49** (1991) 253
- /53/ K. Sinclair, R. B. Wilson; *Chemistry and Industry* **7** (1994) 857
- /54/ J. Chowdhury, S. Moore; *Chemical Engineering* (4) (1993) 34
- /55/ W. J. Gauthier, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, S. Collins; *Macromolecules* **28** (1995) 3771
- /56/ L. L. Böhm, H. F. Enderle, M. Fleissner, F. Kloos; *Angew. Makromol. Chem.* **244** (1997) 93
- /57/ G. W. Coates, R. M. Waymouth; *Science* **267** (1995) 217
- /58/ K. B. Wagener; *Science* **267** (1995) 191
- /59/ L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Reingold, G. P. A. Yap; *Organometallics* **15** (1996) 998
- /60/ L. Resconi, R. Silvestri; in J. P. Salamone (Eds.) *Polymeric Material Encyclopedia* CRC Press, Boca Raton (1996) 6609
- /61/ W. Kaminsky; *Angew. Chem.* **223** (1994) 101
- /62/ M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani; *Macromolecules* **26** (1993) 946
- /63/ M. Rättsch; *Kunststoffe* **88** (1998) 1108
- /64/ D. Fischer; Dissertation Universität Freiburg 1992
- /65/ J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang; *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1643
- /66/ P. Mapleston; *Modern Plastics International* (3) (1990) 61
- /67/ K. Hortmann, H. H. Brintzinger; *New J. Chem.* **16** (1992) 51
- /68/ W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter; *Angew. Chem.* **101** (1989) 1536
- /69/ W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann; *Angew. Chem.* **104** (1992) 1373
- /70/ S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H. H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser; *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **33** (1995) 1305
- /71/ BASF AG, EP-A-518 237; BASF AG US-5,296,434

- /72/ W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus; *Organometallics* **13** (1994) 954
- /73/ W. Spaleck, M. Aulbach, B. Bachmann, F. Küber, A. Winter; *Macromol. Symp.* **89** (1995) 237
- /74/ F. Langhauser, J. Kehrt, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller; *Angew. Makromol. Chem.* **223** (1994) 155
- /75/ H. Deng, H. Winkelbach, K. Taeji, W. Kaminsky, K. Soga; *Macromolecules* **29** (1996) 6371
- /76/ M. Lux, W. F. Müller; *Kunststoffe* **88** (1998) 1130
- /77/ M. W. Aarts, L. Fanichet; *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **48** (1995) 497
- /78/ W. Kaminsky; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **9** (1998) 1413
- /79/ M. J. Schneider, R. Mülhaupt; *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 1121
- /80/ J. Suhm, M. J. Schneider, R. Mülhaupt; *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **35** (1997) 735
- /81/ D. G. Block; *Plastics World* **53** (1995) 37
- /82/ *Modern Plastics International* (3) (1994) 66
- /83/ H. K. Ficker, D. A. Walker; *Plast. Rubber Proc. Appl.* **14** (1990) 103
- /84/ P. Galli, J. C. Haylock, T. Simonazzi; in J. Karger-Kocsis (Eds.) *Polypropylene (Part 2)*, Chapman & Hall (1995) 1
- /85/ M. J. Schneider, R. Mülhaupt; *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 1121
- /86/ J. Suhm, M. J. Schneider, R. Mülhaupt; *J. Mol. Catal. Part A: Chem.* **128** (1998) 215
- /87/ B. Vollmert; *Grundriss der Makromolekularen Chemie*
E. Vollmert-Verlag Karlsruhe (1988)
- /88/ H. K. Ficker, D. A. Walker; *Plast. Rubber Proc. Appl.* **14** (1990) 103
- /89/ J. P. Shapiro, E. E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw; *Organometallics* **9** (1990) 867
- /90/ *European Plastic News* **6** (1995) 23
- /91/ C. J. Stevens; in K. Soga, M. Terano (Eds.) *Catalys Design for Tailor-Made Polyolefins* Kodansha, Tokyo (1994) 277
- /92/ M. W. Aarts, L. Fanichet; *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **48** (1995) 497
- /93/ K. W. Schwogger, G. M. Lancaster, S. Y. Lai, T. I. Butler; *J. Plastic Film Sheeting* **11** (1995) 285
- /94/ H. Gausepohl, V. Warzelhan; *Angew. Makromol. Chem.* **244** (1997) 17
- /95/ F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, J. Okuda; *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **35** (1997) 1571
- /96/ F. G. Sernetz, R. Mülhaupt; *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **35** (1997) 25491
- /97/ P. Masson, R. Spitz, V. Pasquet; *Polym. Adv. Techn.* **4** (1993) 435
- /98/ F. G. Sernetz, R. Mülhaupt; R. M. Waymouth; *Polym. Bull.* **38** (1997) 141
- /99/ F. G. Sernetz, R. Mülhaupt; *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 1071
- /100/ B. Story; *MetCon'93 Houston* 111
- /101/ J. Schellenberg, U. Schütz; *Angew. Makromol. Chem.* **255** (1998) 5
- /102/ F. Garbassi, L. Gila, A. Proto; *Polym. News* **19** (1994) 367
- /103/ J. B. P. Soares, A. E. Hamielec; *Macromol. Theor. Simul.* **6** (1997) 591
- /104/ T. Shiono, Y. Moriki, K. Soga; *Macromol. Symp.* **97** (1995) 161
- /105/ H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan; *Angew. Makromol. Chem.* **223** (1994) 121
- /106/ M. Karaiwa, M. Kurisu; *Plastics* **42** (1992) 74
- /107/ R. Spiehl; Dissertation Universität Hamburg (1987)
- /108/ *Modern Plastics International* (5) (1993) 8

- /109/ W. Kaminsky, R. Spiehl; *Makromol. Chem.* **19** (1989) 515
- /110/ W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt; *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **47** (1991) 83
- /111/ W. Kaminsky, A. Noll; in G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger (Eds.) *Ziegler Catalysts* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1995) 149
- /112/ W. Kaminsky, A. Bark; *Polymer International* **28** (1992) 251
- /113/ W. Hatke; *Kunststoffe* **87** (1997) 58
- /114/ H. Domininghaus; *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1998) 245
- /115/ D. Ruchatz, G. Fink; *Macromolecules* **31** (1998) 4669
- /116/ H.-T. Land, D. Niedernberg; *Kunststoffe* **85** (1995) 1048
- /117/ T. Uozumi, K. Miyazawa, T. Sano, K. Soga; *Macromol. Rapid. Commun.* **18** (1997) 883
- /118/ G. Fink, B. Lofgren, J. Seppälä; *Macromolecules* **29** (1996) 5255
- /119/ C.-E. Wilen, J. H. Nasmann; *Macromolecules* **27** (1994) 4051
- /120/ H. Cramail, L. Du vignac, A. Deffieux; *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 291
- /121/ M. R. Kresti, G. W. Coates, R. M. Waymouth; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9679
- /122/ K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasiliou; in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.) *Olefin Polymerization* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1987) 349
- /123/ L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhardt; *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 267
- /124/ WO 96/23010
- /125/ J. Haggin; *European Plastic News* (4) (1996) 26
- /126/ C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhardt; *Organometallics* **16** (1997) 2005
- /127/ C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhardt; *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11664
- /128/ H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda; *Macromolecules* **31** (1998) 3184
- /129/ E. Drent, P. H. M. Budzelaar; *Chem. Rev.* **96** (1996) 663
- /130/ A. Wakker, H. G. Kormelink, P. Verbeke, J. C. M. Jordaan; *Kunststoffe* **85** (1995) 1056
- /131/ C. E. Ash, J. F. Flood; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **76** (1997) 108
- /132/ H. Domininghaus; *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1998) 939
- /133/ *Kunststoffe* **86** (1996) 11
- /134/ d.-J. Liaw, B.-F. Lay; *Polymer Journal* **28** (1996) 266
- /135/ A. Sen, Z. Jiang; *Macromolecules* **26** (1993) 3184
- /136/ S. Bronco, G. Consiglio, R. Huttner; *Macromolecules* **27** (1994) 4436
- /137/ G. Beer; *Kunststoffe* **86** (1996) 1460
- /138/ H. G. Fritz, Q. Cai, U. Bölz; Vortrag *Polymerwerkstoffe '94*, Merseburg 27.-29.9.94
- /139/ J. Schellenberg, B. Hamann, H. Kaltmasser, J. Range; DD 229,706 (1985)
- /140/ J. Schellenberg, B. Hamann, H. Kaltmasser; *Angew. Makromol. Chem.* **130** (1985) 99
- /141/ W. Pradellok, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19** (1981) 3307
- /142/ B. Schulz, M. Hortmann; *Acta Polym.* **36** (1985) 361
- /143/ M. H. Rao, K. N. Rao; *Polym. Bull.* **1** (1979) 727
- /144/ J. K. Nigam, P. K. Mair, G. Unnikrishnan, D. A. Dabholkar; *Indian Ind.* **158** (1986) 475
- /145/ JP 59 226,051 (1984)
- /146/ O. P. Nizovtseva; *Vysokomol. Soedin., Ser. A.* **24** (1983) 1582
- /147/ E. G. Howard Jr.; *Eur. Pat. Appl.* EP 84,254 (1983)
- /148/ G. C. Eastmond; *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 657

- /149/ T. C. Chung, D. Rhubright, G. J. Jiang; *Macromolecules* **26** (1993) 3467
- /150/ T. C. Chung; *MetCon '96 Houston* 12.-13.6.96
- /151/ T. C. Chung, D. Rhubright, G. J. Jiang; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **67** (1992) 112
- /152/ T. C. Chung, H. L. Lu; *J. Mol. Catal.* **115** (1997) 115
- /153/ T. C. Chung, H. L. Lu, W. Janvikul; *Polym. Prepr.* **36** (1995) 241
- /154/ T. C. Chung, H. L. Lu, R. D. Ding; *Macromolecules* **30** (1997) 1272
- /155/ E. N. Kresge, D. J. Lohse, S. Datta;
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **53** (1992) 173
- /156/ T. Duschek, R. Mülhaupt; *Polym. Preprints* **33** (1992) 170
- /157/ R. Mülhaupt, T. Duschek, B. Rieger;
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **48/49** (1991) 317
- /158/ K. Friese, G. Michler, H. Steinbach, B. Hamann, J. Runge;
Angew. Makromol. Chem. **141** (1986) 185
- /159/ M. Rätsch, H. Bucka, A. Hesse, M. Arnold;
J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. **A33** (1996) 913
- /160/ A. K. Mukherjee, B. D. Gupta; *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A19** (1983) 1069
- /161/ R. M. Ho, A. C. Su, C. H. Wu; *Polymer* **34** (1993) 3264
- /162/ G. O. Schulz, R. Milkovich; *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 4773
- /163/ G. O. Schulz, R. Milkovich; *J. Polym. Part A, Polym. Chem. Ed.* **22** (1984) 1633
- /164/ Y. Yamashita (Eds.); *Chemistry and Industry of Macromonomers*
Hütig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1993)
- /165/ P. F. Rempp, E. Franta; *Adv. Polym. Sci.* **58** (1984) 1
- /166/ R. Asami, M. Takaki, H. Hanahata; *Macromolecules* **16** (1983) 628
- /167/ J. P. Kennedy, C. Y. Lo; *Polym. Bull.* **8** (1982) 63
- /168/ T. Heintz, O. W. Webster; *Makromol. Chem.* **192** (1991) 2463
- /169/ J. Ma, D. Pang, B. Huang; *J. Polym. Part A, Polym. Chem. Ed.* **24** (1986) 2853
- /170/ H. Chen, J. Wang, X. Zhang, T. Tang, B. Huang;
Macromol. Chem. Phys. **196** (1995) 2173
- /171/ T. Shiono, Y. Moriki, K. Soga; *Macromol. Symp.* **97** (1995) 161
- /172/ T. Shiono, Y. Moriki, T. Ikeda; *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 3229
- /173/ T. Shiono, K. Soga; *Macromolecules* **25** (1992) 3356
- /174/ O. Henschke, A. Neubauer, M. Arnold; *Macromolecules* **30** (1997) 8097
- /175/ L. A. M. Utracki; *Macromol. Symp.* **118** (1997) 335
- /176/ *Kunststoffe* 83 (1993) 732
- /177/ P. Galli, J. C. Haylock, A. DeNicola; *Macromol. Symp.* **100** (1995) 95
- /178/ P. Galli, T. Simonazzi, D. Del Duca; *Acta Polym.* **39** (1988) 81
- /179/ H. Domininghaus; *Gummi Fasern Kunststoffe* **45** (1992) 352
- /180/ S. Fuzessery; *Plastverarbeiter* **41** (1990) 72
- /181/ B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Van der Sande; *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 4377
- /182/ B. Kuriakose, S. K. De, S. S. Bhagawan, R. Sivaramkrishnan, S. K. Athithan;
J. Appl. Polym. Sci. **32** (1986) 5509
- /183/ **A. K. Gupta, B. K. Ratnam**; *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 297
- /184/ D. J. Lohse, S. Datta, E. N. Kresge; *Macromolecules* **24** (1991) 561
- /185/ F. Stricker, R.-D. Maier, Y. Thomann, R. Mülhaupt; *Kunststoffe* **88** (1998) 527
- /186/ T. Appleyby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, C. Stavropoulos;
Polym. Bull. **32** (1994) 479
- /187/ L. D'Orazio, R. Guarino, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Cecchin;
J. Appl. Polym. Sci. **65** (1997) 1539

- /188/ S. Datta, D. J. Lohse; *Polymeric Compatibilizers*
Hanser Publishers Munich Vienna New York (1996)
- /189/ F. S. Bates, A. Kumar, M. F. Schulz; *J. Polym. Part B Polym. Phys.* **33** (1995) 1423
- /190/ J. Lemmens; in *Recycling von Kunststoffen* Carl Hanser Verlag München Wien (1992)
- /191/ Z. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 2239
- /192/ JP 06 049 261
- /193/ E. Navratilova; *Polym. Networks Blends* **6** (1996) 127
- /194/ L. Yang; *J. Appl. Polym. Sci.* **58** (1995) 117
- /195/ EP 0 435 340
- /196/ EP 0 640 650
- /197/ JP 04 053 853
- /198/ G. Fink, N. Herfert, P. Montag; *Makromol. Chem.* **194** (1993) 3167
- /199/ L. C. Lopez, G. L. Wilkes, P. M. Stricklen, S. A. White;
J. M. S.- Rev. Macromol. Chem. Phys. **C32** (3&4) (1992) 301
- /200/ T. Uozumi, K. Soga; *Makromol. Chem.* **193** (1992) 823
- /201/ S. Marathe, T. P. Mohandas, S. Sivaram; *Macromolecules* **28** (1995) 7318
- /202/ O. Henschke, J. Knorr, M. Arnold;
J. Macromol. Sci.- Pure Appl. Chem. **A35** (1998) 473
- /203/ M. Arnold, O. Henschke, J. Knorr; *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 563
- /204/ EP 0416815 A2
- /205/ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun;
¹³C-NMR-Spektroskopie Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1984)
- /206/ J. Minick, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer, S. P. Chum;
J. Appl. Polym. Sci. **58** (1995) 1371
- /207/ A. Noll; Dissertation Universität Hamburg 1993
- /208/ Baumert, Frey, Hölderle, J. Kressler, F.G. Sernetz, R. Mülhaupt;
Macromol. Symp. **121** (1997) 53
- /209/ J. Däke; Dissertation Universität Hamburg 1989
- /210/ A. Bark; Dissertation Universität Hamburg 1990
- /211/ W. Kaminsky, M. Arndt, A. Bark; *J. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **32** (1991)
- /212/ O. Henschke, F. Köller, M. Arnold; *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 617
- /213/ W. Spaleck; *Hoechst High Chem.* **14** (1993) 44
- /214/ E. Brauer, H. Wiegler, M. Helmstedt; *Polym. Bull.* **15** (1986) 551
- /215/ C. Bergström, J. Ruotoistenmäki, J. Seppälä; *Polymer Testing* **16** (1997) 43
- /216/ J. Ma, B. Huang; *Chinese J. Appl. Chem.* **4** (1987) 58
- /217/ V. Heroguez, Y. Gnanou, M. Fontanille; *Macromol. Rapid Commun.* **17** (1996) 137
- /218/ V. Heroguez, Y. Gnanou, M. Fontanille; *Macromolecules* **30** (1997) 4791
- /219/ D. Appel; *Angew. Chem.* **87** (1975) 863
- /220/ K. Alder, E. Windemuth; *Ber. der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **71** (1938) 1939
- /221/ T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo; *Polym. Bull.* **32** (1994) 479
- /222/ O. Henschke; Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997)
- /223/ L. D'Orazio, R. Guarino, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ceccin;
J. Appl. Polym. Sci. **65** (1997) 1539
- /224/ L. Del Giudice, R. E. Cohen, G. Attalla, F. Bertinotti;
J. Appl. Polym. Sci. **30** (1985) 4305
- /225/ L. A. M. Utracki; *Macromol. Symp.* **118** (1997) 335
- /226/ G. H. Michler; *Kunststoff-Miromechanik* Carl Hanser Verlag München Wien (1992)
- /227/ E. J. Kramer; *Polym. Eng. Sci.* **24** (1984) 761

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Frank Köller, geb. Hammerl
Geburtsdatum	26. Januar 1969
Geburtsort	Merseburg
Wohnort	Halle/Saale
Familienstand	verheiratet; 2 Kinder
Nationalität	deutsch

Schulbildung/Studium

09/1975 - 08/1985	Polytechnische Oberschule "Hermann Matern" Merseburg
09/1985 - 08/1987	Erweiterte Oberschule "Ernst Haeckel" Merseburg Abschluß Abitur (sehr gut)
10/1987 - 12/1989	Wehrdienst
01/1990 - 07/1990	Tätigkeit als Hilfslaborant an der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg
10/1990	Beginn des Chemiestudiums an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
09/1992	Abschluß des Grundstudiums, Vordiplom
10/1992 - 07/1995	Hauptstudium Diplomarbeit auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie
07/1995	Studienabschluß als Diplomchemiker (sehr gut)
ab 10/1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Promotion in der Arbeitsgruppe von Doz. Dr. Arnold

Halle/Saale, November 1998

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle(Saale) 20. November 1998

Frank Köller