

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

## **Silanmodifizierte Polyolefine**

### **Endgruppenfunktionalisierung und metallkatalysierte Copolymerisation**

Susanna Barbara Ingeborg Zimmer

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

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 26.06.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 18.10.2012 angenommen.



Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2009 bis Mai 2012 im Institut für Siliciumchemie am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger*.

*Professor Rieger* gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und vor allem für seine Unterstützung während der Arbeit durch hilfreiche und interessante Gespräche und Diskussionen.

*Dr. Carsten Troll* danke ich für seine Unterstützung im Umgang mit den Polymerisationsanlagen und seiner Freude am basteln und werkeln in jeder Lebenslage.

*Dr. Sergei Vagin* möchte ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Hilfe bei der Polymeranalytik danken. *Aleksandra Jonovic* und *Heike Wolf* danke ich dafür, dass sie mich bei der Durchführung der zahlreichen Analysen unterstützt haben. *Frau Bauer*, *Frau Saul-Hubrich* und *Frau Uruk* danke ich für die große Unterstützung in formalen Fragestellungen und die vielen netten Gespräche.

Der *WACKER CHEMIE AG* gilt mein Dank für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des *WACKER Presidential Science Award*. Ihren Angestellten danke ich für die regelmäßigen Diskussionen und den Ideenaustausch.

Für das tolle Arbeitsklima danke ich meinen vielen netten und hilfsbereiten Kollegen hier am Lehrstuhl. Besonderer Dank gilt dabei meinen Laborkollegen, *Carola Gantner*, *Carly Anderson*, *Philip Zehetmaier*, *Franziska Graf* und *Richard Reithmeier* mit denen die vielen Arbeitsstunden viel Spaß gemacht haben. Auch *Alexander Schöbel*, *Pierre Göppert* und *Frank Deubel* danke ich für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen sowie die schöne Zusammenarbeit.

Ich danke auch all meinen Praktikanten und meinen Bacheloranden *Philipp Kleiner* und *Stefan Härzschel*, allen voran natürlich besonders meinem Masteranden *Johannes Kainz*, die mir alle eine sehr große Hilfe waren.

Für die Durchsicht meines Manuskripts sowie konstruktiver Kritik und Verbesserungsvorschläge danke ich *Alex Schöbel*, *Philip Zehetmaier*, *Franziska Graf* und *Stephan Salzinger*. Danke auch an *Carly Anderson* für jegliche Hilfe bei englischen Fragestellungen.

Besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mich auf meinem Weg stets tatkräftig und liebevoll unterstützt hat und natürlich meinem Freund *Matze* für alles was er mit mir durchgemacht hat, für die Verbesserung meiner für ihn verwirrenden Diss und für seine Kochkünste!



**Abkürzungsverzeichnis**

AFM	Rasterkraftmikroskopie , engl.: <i>atomic force microscope</i>
Äq	Äquivalent
BHT	tertiär Butylhydroxytoluol
Bu	Butyl
bzg.	bezogen
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexan
d	duplett (NMR)
$\delta$	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
DBTDL, DOTDL	Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat
DCM	Dichlormethan
DSC	Differenzkalorimetrie, engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
$E_A$	Aktivierungsenergie
Et	Ethyl
et al.	und andere
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
G	Gelgehalt
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent

HDPE	High Density Polyethylen
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarotspektroskopie
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
m	Masse
M	molare Masse
MAO	Methylaluminiumoxan
Me	Methyl
Mio	Million
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
Multi	Detektorkombination aus Viskosität, RI und Lichtstreuung
NMR	Kernresonanzspektroskopie; engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>
PAG	photoaktive Brönstedsäure; engl.: <i>photo acid generator</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PP	Polypropylen
®	registrierter Markenname
rac	racemisch
vi	

RI	Brechungsindex, engl.: <i>refractive Index</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulet
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit
t	Triplet
T	Temperatur
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TEA	Triethylaluminium
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
z. B.	zum Beispiel



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Teil</b> .....	<b>3</b>
2.1 Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen .....	3
2.1.1 Metallocen katalysierte Polymerisation von Olefinen .....	7
2.1.1.1 Aktivierung .....	7
2.1.1.2 Kettenwachstum .....	10
2.1.1.3 Kettenabbruch.....	11
2.1.2 $\alpha$ -Diimin-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen.....	13
2.1.2.1 Aktivierung .....	13
2.1.2.2 Kettenwachstum .....	14
2.1.2.3 Kettenabbruch.....	15
2.1.2.4 Entstehung von Kettenverzweigungen .....	16
2.2 Synthese von funktionalisierten Polyolefinen .....	18
2.2.1 Metallocen katalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen und polaren Monomeren .....	19
2.2.2 $\alpha$ -Diimin-Komplex katalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit polaren Monomeren .....	21
2.2.3 Hydrosilylierung der Polyolefin Endgruppen .....	23
2.3 Silanvernetzung von Polyolefinen.....	26
2.3.1 Synthese von silanmodifizierten Polyolefinen.....	27
2.3.2 Vernetzung von silanmodifizierten Polyethylenen .....	30
2.3.3 Katalyse der Silanvernetzung.....	32
<b>3. Zielsetzung</b> .....	<b>35</b>
<b>4. Polymerisation von Olefinen mit Übergangsmetallkatalysatoren</b> .....	<b>39</b>

4.1	Ethenpolymerisation mit $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator 1 .....	39
4.1.1	Synthese des octamethylsubstituierten 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)- Katalysator 1 .....	40
4.1.2	Ethenpolymerisation mit dem 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator .....	41
4.1.2.1	Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die Produktivität.....	43
4.1.2.2	Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die molaren Massen .....	45
4.1.2.3	Mikrostruktur der Polyethylene.....	47
4.1.2.4	Einfluss der Temperatur und des Drucks auf den Verzweigungsgrad .....	48
4.1.2.5	Verhältnis von internen zu endständigen Doppelbindungen.....	50
4.1.2.6	Thermisches Verhalten der Polyethylene.....	52
4.2	Propenpolymerisation mit Hafnocen 2 .....	54
<b>5.</b>	<b>Funktionalisierung von Polyolefinen mit Silanen.....</b>	<b>61</b>
5.1	Endgruppenfunktionalisierung der Polymere.....	61
5.1.1	Endgruppenfunktionalisierung der Polyethylene aus $\alpha$ -Diimin-Ni(II)- Katalysatoren und anschließende Hydrolyse .....	61
5.1.2	Endgruppenfunktionalisierung der Polypropylene durch Hydrosilylierung und anschließende Hydrolyse.....	66
5.2	Metallkatalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit Alkoxysilanen.....	73
5.2.1	Synthese des hydrolysierbaren Silanmonomers.....	73
5.2.2	Copolymerisation des Silanmonomers mit Olefinen durch $\alpha$ -Diimin- Katalysatoren.....	75
5.2.3	Copolymerisation des Silanmonomers und Olefinen mit Metallocenen.....	80
5.2.3.1	Copolymerisation von Propen und Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan. 80	
5.2.3.2	Copolymerisation von Ethen und Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan... 93	
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>95</b>
<b>7.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>101</b>

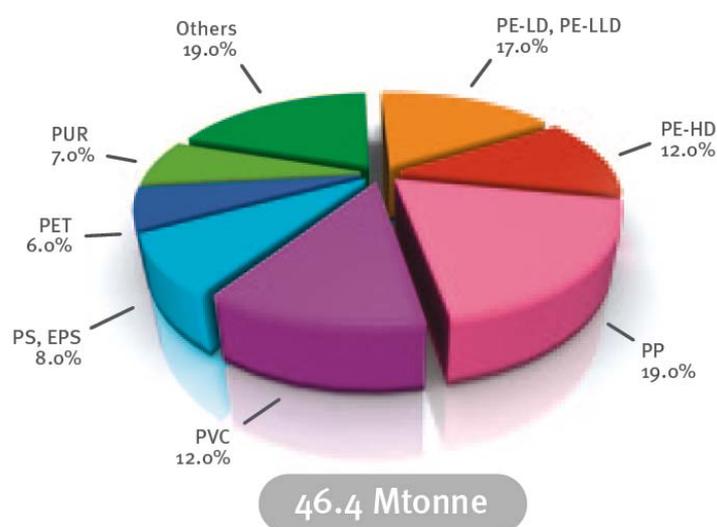
---

<b>8. Experimenteller Teil .....</b>	<b>107</b>
8.1 Allgemeine Arbeitstechniken .....	107
8.2 Instrumente und Hilfsmittel .....	108
8.3 Synthese des Octamethylsubstituierten 2,5 Terphenyl $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysators .....	112
8.4 Endgruppenfunktionalisierung der Polymere .....	116
8.4.1 Hydrosilylierung der Polymerendgruppen .....	116
8.4.2 Metathese .....	117
8.5 Synthese des Monomers Di- <i>tert</i> -butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan .....	118
8.6 Darstellung der Polymere .....	120
8.6.1 Ethenpolymerisation mit dem Octamethylsubstituierten 2,5 Terphenyl $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysators 1 .....	120
8.6.2 Propenpolymerisation mit <i>rac</i> -[1-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethan]Hafniumdichlorid 2 .....	121
8.6.3 Copolymerisation mit den $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren 3 und 4 .....	122
8.6.4 Copolymerisation mit [ <i>rac</i> -Ethylenebis(indenyl)]Zirconiumdichlorid 5 .....	123
8.7 Vernetzung der Polymere .....	125
8.7.1 Vernetzung der Poly-co(Di- <i>tert</i> -butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan)propylene .	125
8.7.2 Vernetzung der endgruppenfunktionalisierten Polymere .....	125
<b>9. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>127</b>



## 1. Einleitung

Polyolefine - speziell Polyethylene und Polypropylene - haben heutzutage die größte wirtschaftliche Bedeutung aller Polymere. Durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, ihre Ungiftigkeit und ihre geringen Produktionskosten haben sie einen sehr breiten Anwendungsbereich. Der stetige Fortschritt in der Entwicklung neuer Katalysatoren und Technologien hat zu einer enormen Erweiterung ihrer Einsatzmöglichkeiten geführt. Der Anteil der Polyolefine an den in Europa hergestellten Polymeren beträgt bereits 48 % (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1:** Kunststoffbedarf in Europa 2010 (insgesamt 46,4 Mio Tonnen) aufgeteilt nach Polymergruppen<sup>[1]</sup>

Die Eigenschaften der Polyolefine können schon während der Polymerisation durch die Polymerisationsart oder durch spezielle Katalysatorsysteme variiert werden. Dadurch können Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad und –art und Kristallinität eingestellt und angepasst werden. Eine weitere wichtige Modifikation ist die Vernetzung der nahezu linearen Polyolefinketten zu dreidimensionalen Netzwerken.<sup>[2]</sup> Dadurch werden zahlreiche Merkmale wie das Hochtemperaturverhalten, die mechanische Stabilität, die Spannrissbeständigkeit und die elastischen Eigenschaften verbessert. Es gibt verschiedene Methoden zur Vernetzung von Polyolefinen. Die Vernetzungsstellen können sowohl direkte C-C-Bindungen als auch verbrückende Gruppen sein. Für die direkte C-C Bindungsbildung werden die Polymere

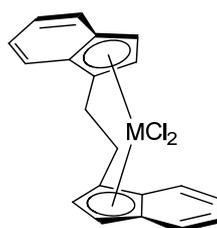
radikalisch vernetzt. Die Makroradikale können durch  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlen oder durch Radikalstarter wie Peroxide erzeugt werden. Beide Vernetzungstechniken haben allerdings Nachteile. Die Strahlungsvernetzung ist sehr teuer und die Peroxidvernetzung führt häufig zu Vorvernetzungen, die die Verarbeitung erschweren. Außerdem sind beide Strategien nur für Polyethylene gut einsetzbar, da andere Polyolefine eine große Menge an tertiären C-Atomen besitzen, die stabile Radikale ausbilden. Dadurch kommt es eher zum Abbau des Polymers als zu dessen Vernetzung. Eine alternative Methode ist die Vernetzung über hydrolysierbare Alkoxysilane.<sup>[3]</sup> Diese Silane müssen mit dem Polymerrückgrat verknüpft werden. Das geschieht durch Pfropfen oder Copolymerisation eines Vinylsilans mit einem Olefin. Beide Reaktionen verlaufen bisher industriell nur radikalisch ab und sind somit auf Polyethylene beschränkt. Wegen der Oxophilie vieler bekannter Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen gibt es bisher keine Möglichkeit hydrolysierbare Alkoxysilane und  $\alpha$ -Olefine metallkatalysiert zu polymerisieren. Die Suche nach Wegen polare Monomere mit  $\alpha$ -Olefinen metallkatalysiert copolymerisieren zu können ist ein wichtiger Forschungsschwerpunkt der letzten Jahre.<sup>[4]</sup> Dabei werden frühe wie späte Übergangsmetallkatalysatoren verwendet. Während die frühen Übergangsmetalle den Vorteil der hohen Aktivitäten und der guten Regio- und Stereokontrolle haben, sind die späten weniger oxophil und daher bei der Copolymerisation mit polaren Monomeren ohne Schutzgruppen vorzuziehen.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen

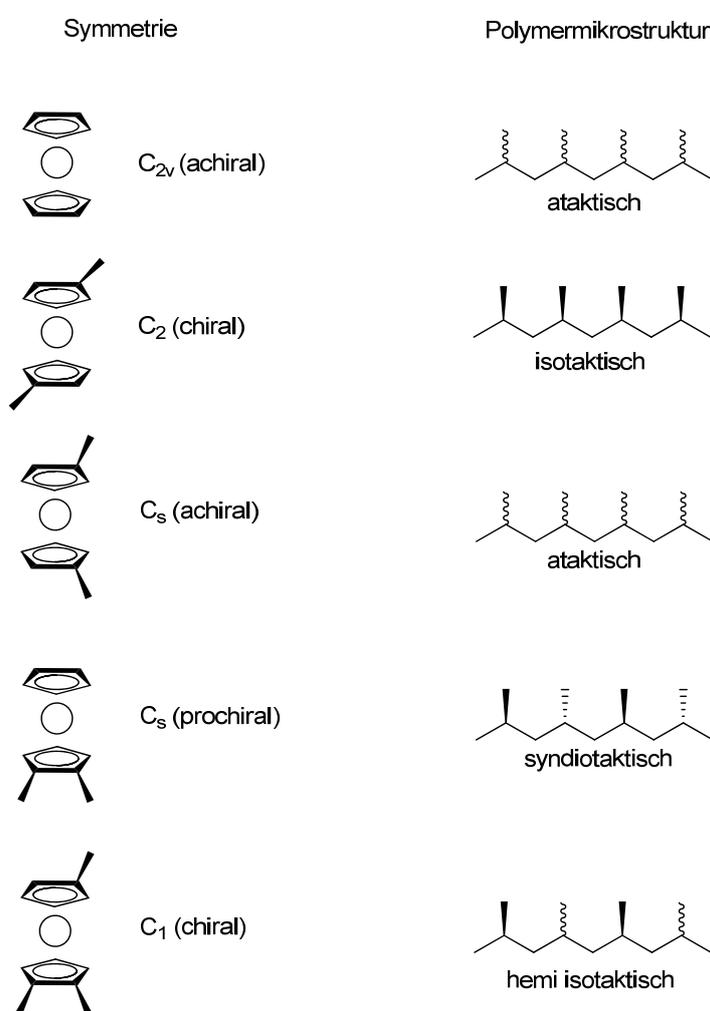
Mit der Entdeckung der metallkatalysierten Polymerisation von Ethen bei Normaldruck und Raumtemperatur durch *Karl Ziegler* im Jahre 1953 erlebte PE ein stark ansteigendes akademisches Interesse sowie einen Produktionsanstieg.<sup>[5]</sup> *Karl Ziegler* setzte Titan(IV)tetrachlorid auf Magnesiumchlorid als Trägermaterial mit Aluminiumalkylen als Aktivatoren zur übergangsmetallkatalysierten Polymerisation ein und konnte dadurch lineares PE mit Dichten zwischen 0,94 und 0,96 g/cm<sup>3</sup> (HDPE) herstellen.<sup>[6]</sup> *Giulio Natta* modifizierte den durch Ziegler entdeckten Katalysator und ermöglichte dadurch ein Jahr später die analoge Polymerisation mit Propen.<sup>[7]</sup>

Die Ziegler-Natta-Katalysatoren haben jedoch einen entscheidenden Nachteil: Als sogenannte heterogene Multi-Site-Katalysatoren besitzen sie keine eindeutigen Strukturen und weisen somit eine Vielzahl unterschiedlicher aktiver Zentren auf. Die Einstellung der Polymerstruktur, wie Kettenlänge, Molmassenverteilung und Comonomeranteil, ist daher schwierig. Den entscheidenden Durchbruch bei der Steuerung der Materialeigenschaften brachten Metallocen-Komplexe der IV. Übergangsreihe (Titan, Zirkonium, Hafnium).<sup>[8]</sup> Diese weisen ein definiertes aktives Zentrum auf und werden daher als Single-Site-Katalysatoren (SSC) bezeichnet. Der entscheidende Vorteil dieser Metallocen-Katalysatoren ist neben der höheren Aktivität vor allem die Möglichkeit durch entsprechendes Ligandendesign die physikalischen Eigenschaften des Polymers gezielt zu steuern. Bereits die Symmetrieänderung von C<sub>2v</sub> zu C<sub>2</sub> hat einen entscheidenden Einfluss auf die Polymermikrostruktur. Es gelang mit C<sub>2</sub>-symmetrischen ansa-bis(indenyl)-Metallocen Dichloriden (*Abbildung 2*), die mit Methylaluminoxan aktiviert wurden, erstmals mit einem homogenen Katalysator isotaktisches PP zu synthetisieren.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 2:** Ansa –Metallocen von Brintzinger und Kaminsky<sup>[9a, 9c]</sup>

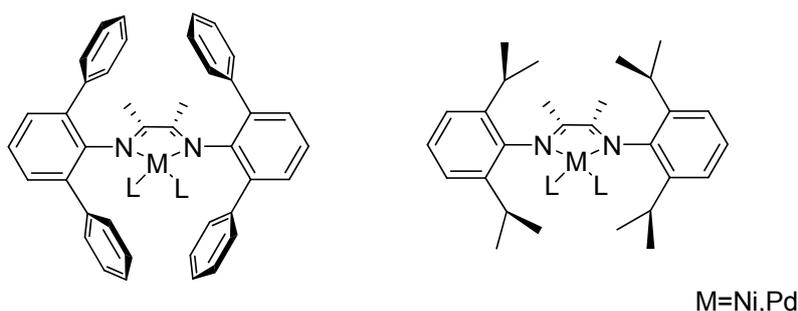
Damit war der Weg frei für die Herstellung maßgeschneiderter Polymere durch Variation der Symmetrie der verwendeten Katalysatoren. So kann Polypropylen als isotaktisches, iso-block, stereoblock, syndiotaktisches oder ataktisches Polymer hergestellt werden, was sich in den physikalisch-chemischen Eigenschaften widerspiegelt.<sup>[10]</sup> Im Jahre 1999 entdeckten *Rieger et al.* den  $C_1$ -symmetrischen *rac*-[1-(9- $\eta^5$ -Fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethane]zirkoniumdichlorid mit dem es möglich ist, die Eigenschaften von thermoplastischen, elastischen Polypropylen gezielt zu steuern.<sup>[11]</sup> Die Korrelation zwischen der Symmetrie der Metallocene und der resultierenden Polymermikrostruktur konnte von *Ewen* und *Kaminsky* gezeigt werden (*Ewens symmetry rule*; *Abbildung 3*).<sup>[9c, 12]</sup>



**Abbildung 3:** Stereokontrolle durch die Metallocen-Symmetrie (*Ewens symmetry rule*)

Neben den Vorteilen der guten Regio- und Stereokontrolle haben die Metallocene allerdings einen entscheidenden Nachteil. Mit ihnen ist es kaum möglich funktionalisierte  $\alpha$ -Olefine zu polymerisieren, da die polaren Gruppen direkt an die Metalle koordinieren und somit den Katalysator deaktivieren. Die Metalle der späten Übergangsmetallkatalysatoren weisen dagegen eine geringere Lewis-Acidität auf und sind weniger oxophil. Außerdem kommt es bei ihnen häufig zu Isomerisierungsreaktionen während der Polymerisation, dem sogenannten „chain walking“. Diese führen zu hochverzweigten Polyethylenen ohne zusätzliche Zugabe von langkettigen  $\alpha$ -Olefinen.

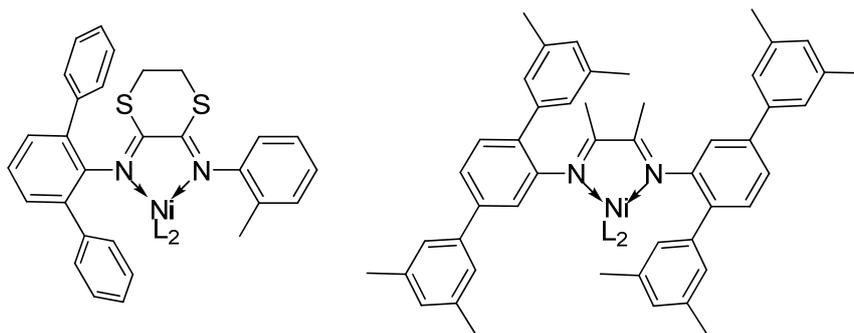
*Brookhart et al.* zeigten 1995 eine Möglichkeit, PE mit unterschiedlich hohem Verzweigungsgrad unter Einsatz von Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen  $\alpha$ -Diimin-Liganden zu erzeugen.<sup>[13]</sup> Zuvor war es nur möglich, Oligomere und Dimere mit späten Übergangsmetallkatalysatoren zu bilden.<sup>[14]</sup> Merkmale dieser neuen Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe sind die hohe Elektrophilie der kationischen Übergangsmetallzentren, die hohe Raten bei der  $\alpha$ -Olefin Insertion ermöglichen, die sterisch anspruchsvollen  $\alpha$ -Diimin-Liganden, die eine Monomerinsertion gegenüber einer Kettenübertragung bevorzugen, und die Verwendung nicht-koordinierender Gegenionen, die eine einfach zugängliche freie Koordinationsstelle zur Verfügung stellen (*Abbildung 4*). Allerdings deaktivieren die Katalysatoren von *Brookhart* durch Zugabe von Wasserstoff, was häufig zur Molmassenregulierung bei Polymerisationen verwendet wird.



**Abbildung 4:**  $\alpha$ -Diimin-Ligandensysteme von *Rieger et al.* (links) und *Brookhart et al.* (rechts)

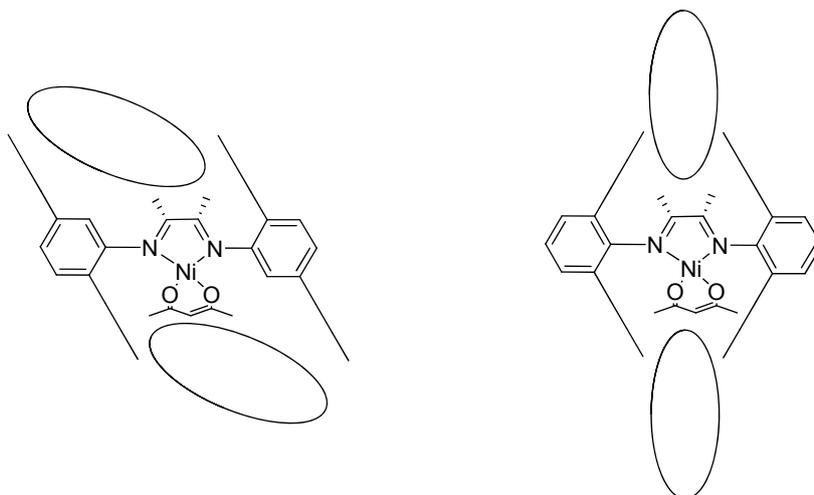
Im Jahre 2001 stellten *Rieger et al.* einen neuen Typ von  $\alpha$ -Diimin-Liganden, die Terphenyl- $\alpha$ -Diimine, vor (*Abbildung 4*).<sup>[15]</sup> Es wurden die Alkylgruppen in den 2,6-Positionen der Anilinsubstituenten durch substituierte Phenylringe ersetzt. Die neuen Komplexe zeigen gegenüber denen von *Brookhart et al.* veröffentlichten Katalysatoren eine

höhere Aktivität, eine bessere Temperaturstabilität sowie Wasserstofftoleranz. Auf Basis dieses Ligandensystems konnten weitere neuartige unsymmetrische  $\alpha$ -Diimin-Nickel(II)-Komplexe synthetisiert werden, die durch unterschiedliche Substituenten eine Kontrolle der Mikrostruktur und somit der Eigenschaften der Polymere ermöglichen.<sup>[16]</sup> Hierzu können die Arylringe in 2,5 Position angebracht werden oder gänzlich unterschiedliche substituierte Anilinderivate an beiden Seiten eingeführt werden (*Abbildung 5*).<sup>[16a, 17]</sup>



**Abbildung 5:** Mögliche Variationen der Liganden von Nickel Terphenyldiimin <sup>[17a]</sup>

Durch den veränderten Öffnungswinkel der 2,5 substituierten polyaromatischen  $\alpha$ -Diimin zu den analogen 2,6-substituierten Analogen wird der Verzweigungsgrad erhöht und die molaren Massen werden durch häufige  $\beta$ -Hydrideliminierung verringert (*Abbildung 6*).<sup>[17b]</sup>



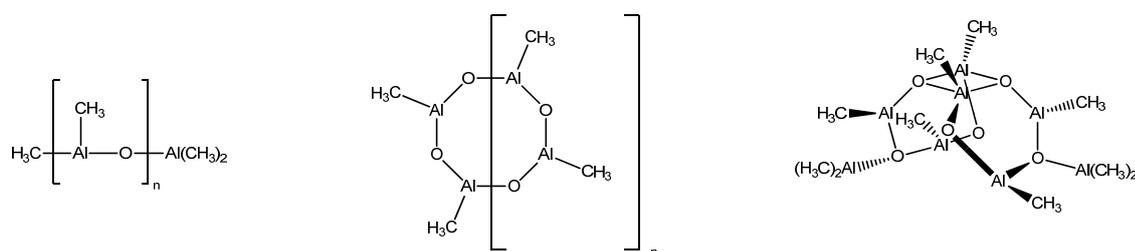
**Abbildung 6:** Vergleich der Öffnungswinkel der 2,6- und 2,5-substituierten Komplexe

Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Synthese und der Handhabung der zunächst vorgestellten Nickel(II)-dibromo-Spezies erfolgte ein Wechsel zum entsprechenden Nickelacetylacetonat-System.<sup>[18]</sup>

## 2.1.1 Metallocen katalysierte Polymerisation von Olefinen

### 2.1.1.1 Aktivierung

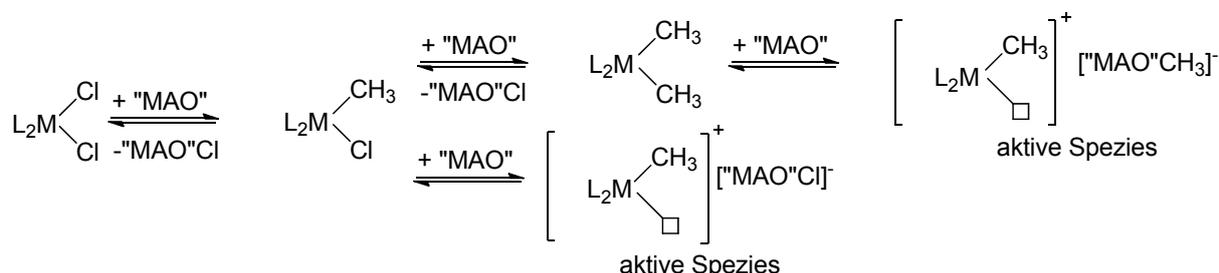
Metallocene liegen in der Regel nicht in der katalytisch aktiven Form vor, sondern müssen aktiviert werden. Dabei wird die generelle Precursorform  $L_2MX_2$  ( $X = Cl, Alkyl$ ) durch Lewis-Säuren in eine aktive monokationische Spezies überführt. Es gibt dafür eine Reihe von unterschiedlichen Cokatalysatoren. Der gebräuchlichste ist Methylaluminoxan (MAO). Dieser wird durch kontrollierte partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) in einem organischen Lösungsmittel erhalten, wobei der Wasserzusatz am besten in Form von Eis oder als Kristallwasser anorganischer Salze, z. B.  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , erfolgt.<sup>[19]</sup> Auf diese Weise wird eine relativ langsame heterogene Reaktion erreicht, welche eine vollständige Hydrolyse zum Aluminiumoxid verhindert. Je nach Herstellungsbedingungen liegen noch unterschiedlich große Mengen an TMA im Gemisch mit MAO vor. Die Struktur des Aluminiumalkyls wird als dynamisches System aus linearen, cyclischen und käfigförmigen Oligomeren angenommen (Abbildung 7).<sup>[20]</sup> Durch die unterschiedlichen möglichen Strukturen ist es schwierig die Rolle der einzelnen Komponenten bei der Aktivierung des Precursors im Detail aufzuklären.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 7:** Strukturvorschläge für MAO<sup>[19]</sup>: Kettenstruktur, Ringstruktur und käfigförmige dreidimensionale Struktur

Abhängig von der Menge des eingesetzten MAOs wird bei der Aktivierung das Metallocendichlorid zunächst mono- oder dialkyliert und anschließend wird ein Methylid-

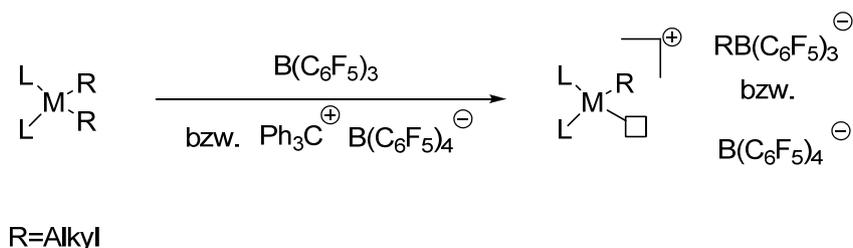
oder Chlorid-Anion abstrahiert. Dadurch wird die katalytisch aktive kationische Spezies erhalten (Schema 1).



**Schema 1:** Aktivierung der Metallocenkatalysatoren mit MAO

Das gebildete Anion hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität. Je stärker es am Metallzentrum koordiniert, desto geringer ist die Polymerisationsaktivität. Durch die komplexe Struktur von MAO ist es häufig schwer die aktive Spezies zu bestimmen.<sup>[21-22]</sup> Es muss meist ein großer Überschuss des Alkylaluminiums eingesetzt werden, da nur somit garantiert werden kann, dass alle Precursor Komplexe komplett aktiviert und somit hohe Produktivitäten des Katalysators erhalten werden (Aluminium : Metall  $\geq 2000$ ). Allerdings kann das häufig auch zu Übertragungsreaktionen führen.

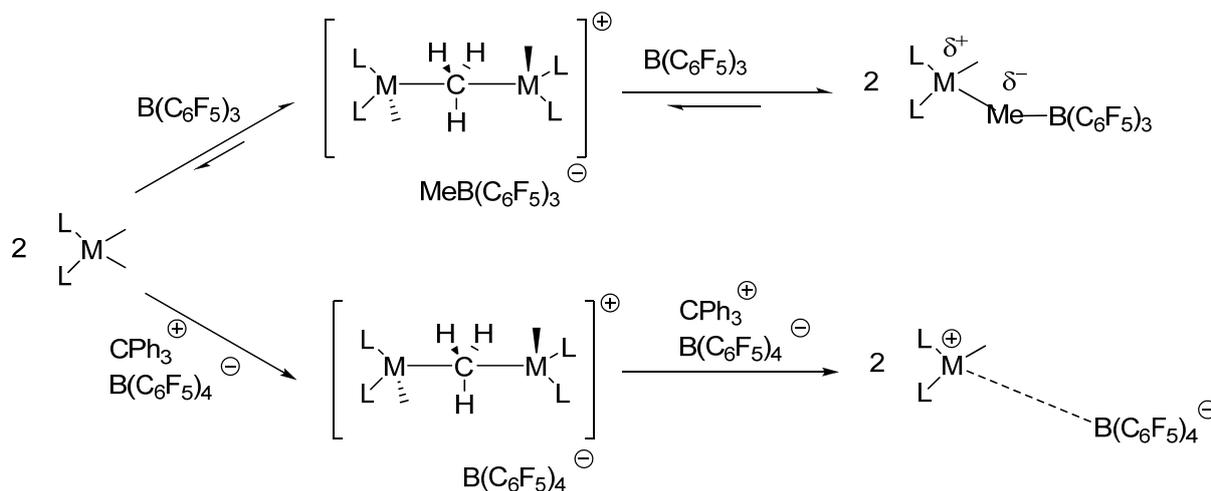
Eine alternative Möglichkeit den Metallocenprecursor zu aktivieren sind borhaltige Cokatalysatoren (Borate, Borane). Die Verbindungen sind gut charakterisierbar und es sind bereits einige Kristallstrukturen der aktivierten Metallocenspezies bekannt.<sup>[23]</sup> Außerdem wird bei der Aktivierung im Vergleich zu der Aktivierung mit MAO eine viel geringere Menge des Cokatalysators benötigt (Bor : Metall = 1 : 1 – 5 : 1). Diese Methode erfordert einen dialkylierten Precursor. Die Borderivate fungieren als Lewis-Säure und abstrahieren eine der Alkylgruppen des Metallocens um die aktive kationische Form des Komplexes zu erhalten (Schema 2).



**Schema 2:** Metallocenaktivierung durch Borderivate

Die Aktivität des resultierenden Katalysators ist von der Koordinationsfähigkeit des Anions abhängig. Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat ( $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ) erzeugt ein schwach koordinierendes Anion und es werden hohe Aktivitäten bei der Polymerisation erhalten. Das entsprechende Boran, Tris(pentafluorophenyl)boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) geht bei der Aktivierung in das stärker koordinierende Anion  $\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  über und führt durch das stärkere Kontaktionenpaar mit dem Katalysator zu geringeren Aktivitäten.<sup>[24]</sup>

Während der Aktivierung kann auch ein binuklearer Metallocenkomplex gebildet werden (Schema 3).<sup>[25]</sup> Dieser ist aufgrund seiner fehlenden freien Koordinationstelle katalytisch nicht aktiv. Das Verhältnis von binuklearem zu mononuklearem Komplex ist abhängig von der Struktur des Metallocens und von der Art und Konzentration des Gegenions.<sup>[26]</sup>



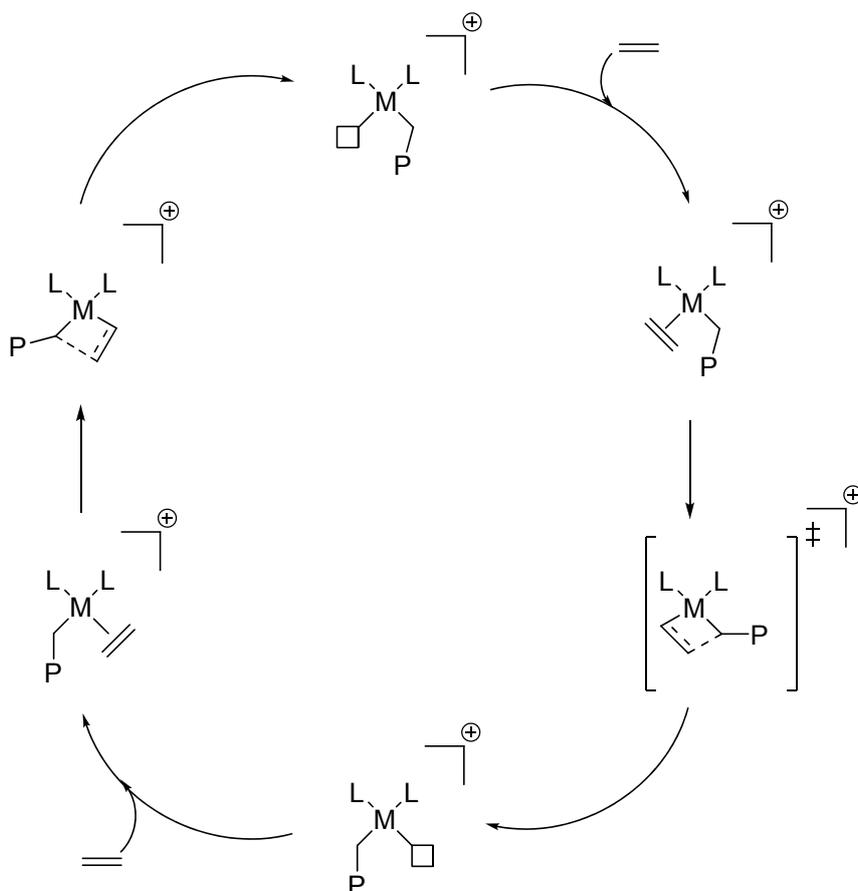
**Schema 3:** Bildung des binuklearen Metallocenkomplexes mit zwei verschiedenen Borderivaten

Dialkylmetallocene sind sehr luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlich. Aus diesem Grund bietet es sich an, die Dihalogenspezies direkt vor der Polymerisation mit einer Alkylaluminiumverbindung zu alkylieren und anschließend mit Borderivaten zu aktivieren.<sup>[27]</sup> Dabei kommt es allerdings zu einer Nebenreaktion zwischen dem borhaltigen Cokatalysator und den Alkylaluminiumderivaten, bei der die perfluorierten Phenylringe des Bors auf das Aluminium und die Alkylgruppe des Aluminiums auf das Bor übertragen werden.<sup>[28]</sup> Bei einem Überschuss an TMA führt diese Nebenreaktion zu einem inaktiven Komplex.<sup>[29]</sup> Durch die Alkylierung mit TIBA werden katalytisch aktive Metallocene erhalten, da sich ein

schwächeres Kontaktionenpaar zwischen dem Metallocenkation und dem Aluminiumanion bildet.

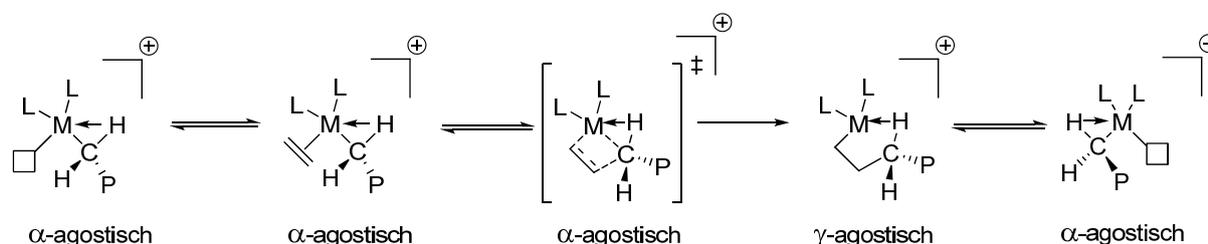
### 2.1.1.2 Kettenwachstum

1960 wurde der *Cossee-Arlmann*-Mechanismus für das Kettenwachstum postuliert.<sup>[30]</sup> Bei der katalytisch aktiven Spezies handelt es sich dabei um ein Metallocen-Kation mit einer freien Koordinationsstelle und einem schwach koordinierenden Gegenion. Das Olefin koordiniert über einen  $\pi$ -Komplex an die freie Koordinationsstelle. Dies führt über einen viergliedrigen Übergangszustand zur Alkeninsertion in die Metall-Kohlenstoffbindung, die zuvor im Zuge der Aktivierung zwischen dem Übergangsmetall und einer Methylgruppe gebildet wurde. Dadurch wird erneut eine freie Koordinationsstelle in *cis*-Position zur wachsenden Polymerkette erzeugt, an die wiederum ein Monomer koordinieren kann. Durch abwechselnde Koordination und Insertion von Olefinen wächst die Polymerkette (*Schema 4*).



**Schema 4:** *Cossee-Arlmann*-Mechanismus des Kettenwachstums

Der in der Wissenschaft akzeptierte Mechanismus ist eine Modifikation des *Cossee*-Mechanismus bei dem  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -agostische Wechselwirkungen mit einbezogen werden, („*modified Green Rooney mechanism*“, *Schema 5*).<sup>[31]</sup>

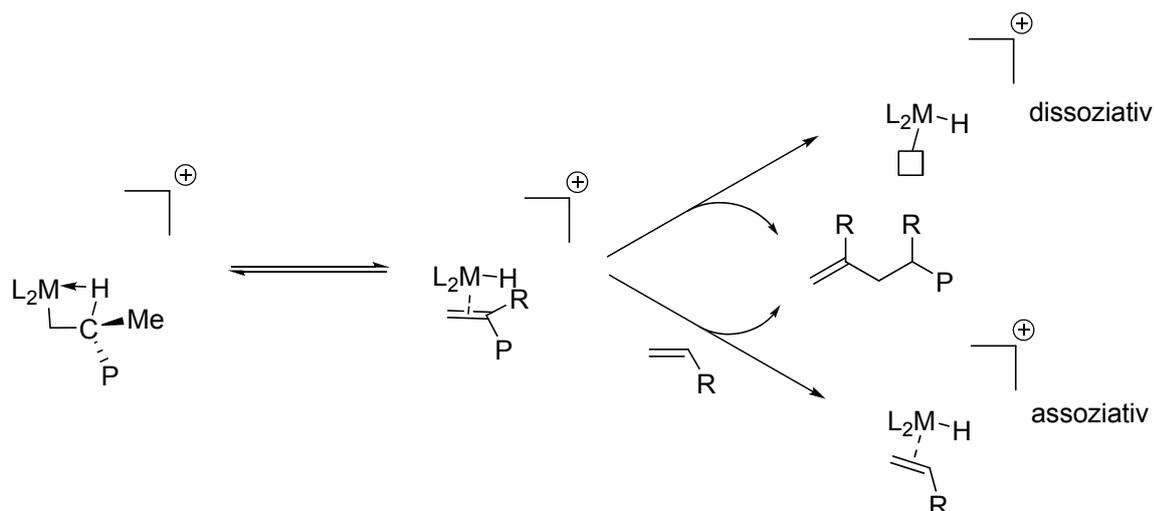


**Schema 5:**  $\alpha$ - und  $\gamma$ -agostische Wechselwirkungen

### 2.1.1.3 Kettenabbruch

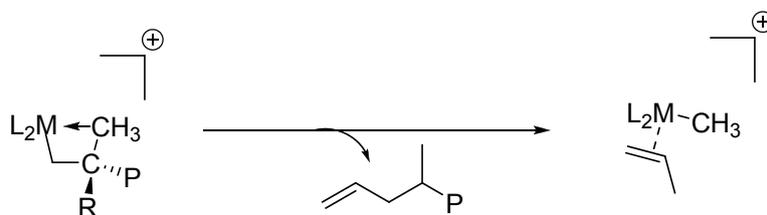
Es sind unterschiedliche Mechanismen zum Kettenabbruch der Polymerisation bekannt.<sup>[32]</sup> Häufig zu beobachten ist die  $\beta$ -Hydrideliminierung (*Schema 6*). Dabei wird ein in  $\beta$ -Position befindliches Wasserstoffatom der Polymerkette abgespalten. Das  $\beta$ -Hydrid wird dabei entweder direkt auf das Metallzentrum (unimolekular) oder auf das nächste koordinierende Monomer (bimolekular) übertragen. Bei dem direkten Transfer auf das Metallzentrum koordiniert die Polymerkette über einen  $\pi$ -Komplex zu einem Metallhydridkomplex. Danach kann das Polymer theoretisch assoziativ oder dissoziativ freigesetzt werden. Der assoziative Austausch ist wahrscheinlicher, da der dissoziative Austausch eine hohe Energiebarriere aufweist und zu einem instabileren Produkt führt.<sup>[33]</sup>

Wurde bei der Koordination von  $\alpha$ -Olefinen das letzte Monomer mit einer 1,2 Regioselektivität eingebaut, wird eine vinylidenische Endgruppe durch eine  $\beta$ -Hydridübertragung zum Metall erhalten. Nach einer 2,1 Insertion sind zwei Kohlenstoffatome in  $\beta$ -Position zum Metall, eine Methylen- und eine Methylgruppe. Die Hydrideliminierung führt hierbei somit zu 2-Butenyl oder 3-Butenyl Endgruppen. Bei einer  $\beta$ -Hydrid Übertragung auf das Monomer können prinzipiell die gleichen Endgruppen erhalten werden.



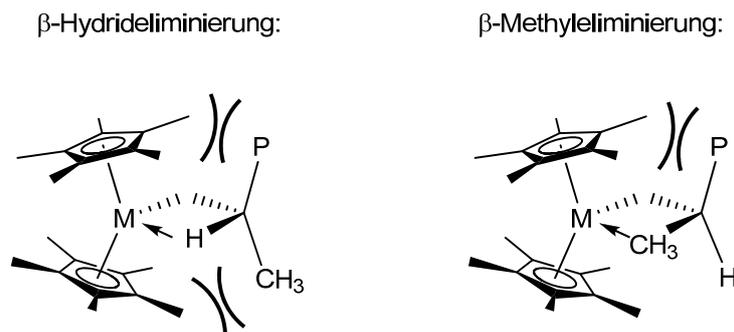
**Schema 6:** Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung

Eine andere Möglichkeit des Kettenabbruchs ist der  $\beta$ -Methyltransfer, der bei den Metallocenen das erste Mal 1990 für  $\text{Cp}^*\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) beobachtet wurde (Schema 7).<sup>[34]</sup> Es handelt sich dabei um eine unimolekulare Reaktion, die bevorzugt bei niedrigen Propenkonzentrationen stattfindet.<sup>[32, 35]</sup> Die durch Methyleliminierung abgespaltenen Polymere weisen eine allylische Endgruppe auf.



**Schema 7:** Kettenabbruch durch  $\beta$ -Methyleliminierung

Bei Metallocenen mit sterisch anspruchsvollen Liganden wird die  $\beta$ -Methyleliminierung der  $\beta$ -Hydrideliminierung vorgezogen.<sup>[23b, 36]</sup> Die Polymerkette muss bei der Methylübertragung eine andere Konformation aufweisen als bei der Hydridübertragung, damit das Molekülorbital der Methylgruppe mit dem des Metalls gut überlappen kann. Es wird vermutet, dass eine weitere agostische Wechselwirkung bei dieser Orientierung der Kette vorliegt.<sup>[37]</sup> Bei sterisch anspruchsvollen Metallocenen ist die Abstoßung der Kette mit den Substituenten am Cyclopentadien im Fall der  $\beta$ -Methyleliminierung kleiner als bei der  $\beta$ -Hydrideliminierung (Abbildung 8).<sup>[34c]</sup>



**Abbildung 8:** Sterische Wechselwirkungen der Kette mit den Substituenten

Neben den vorgestellten Übertragungsreaktionen kann beim Einsatz von schlecht abgeschirmten Aluminiumderivaten (z.B. TMA) eine Kettenübertragung auf den Aluminium Cokatalysator stattfinden.<sup>[38]</sup> Nach der Aufarbeitung sind die Polymerketten dadurch an beiden Enden gesättigt. Die Aktivierung mit Boranen oder Boraten, bei der nur wenig Alkylaluminium als Scavenger und als Alkylierungsmittel eingesetzt wird, führt kaum zur Transalkylierung auf Aluminium. Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen TIBA wird die Transalkylierung noch weiter unterdrückt.

## 2.1.2 $\alpha$ -Diimin-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen

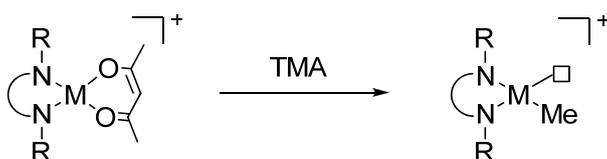
### 2.1.2.1 Aktivierung

$\alpha$ -Diimin-Komplexe sind, ebenso wie Metallocene, ohne Aktivierung nicht katalytisch aktiv, da es sich bei ihnen um stabile, mit Elektronen abgesättigte Komplexe handelt. Diese Vorstufen werden durch Cokatalysatoren in die reaktive Spezies überführt, d.h. aktiviert. Durch die Aktivierung wird ein Elektronenmangel sowie eine freie Koordinationsstelle am Übergangsmetall erzeugt, welche während der Polymerisation durch die Koordination eines  $\alpha$ -Olefins besetzt wird und dadurch dem Elektronenmangel entgegenwirkt.<sup>[39]</sup>

Für die Aktivierung sind eine Reihe von Verfahren und Cokatalysatoren bekannt. Vornehmlich erfolgt sie durch Aluminiumorganyle, wie MAO, TMA oder TIBA, da dabei von den relativ stabilen Dihalogenid-Spezies des Komplexes ausgegangen werden kann. Das lewissaure Aluminiumalkyl entfernt die Halogen- bzw. Oxoliganden und überträgt eine Alkylgruppe auf das Nickelzentrum. In einem zweiten Schritt wird durch die Eliminierung

eines weiteren schwach koordinierten Liganden die aktive, kationische Spezies mit freier Koordinationsstelle in *cis*-Position zu der im ersten Schritt insertierten Methylgruppe erzeugt (*Schema 8*).<sup>[39]</sup>

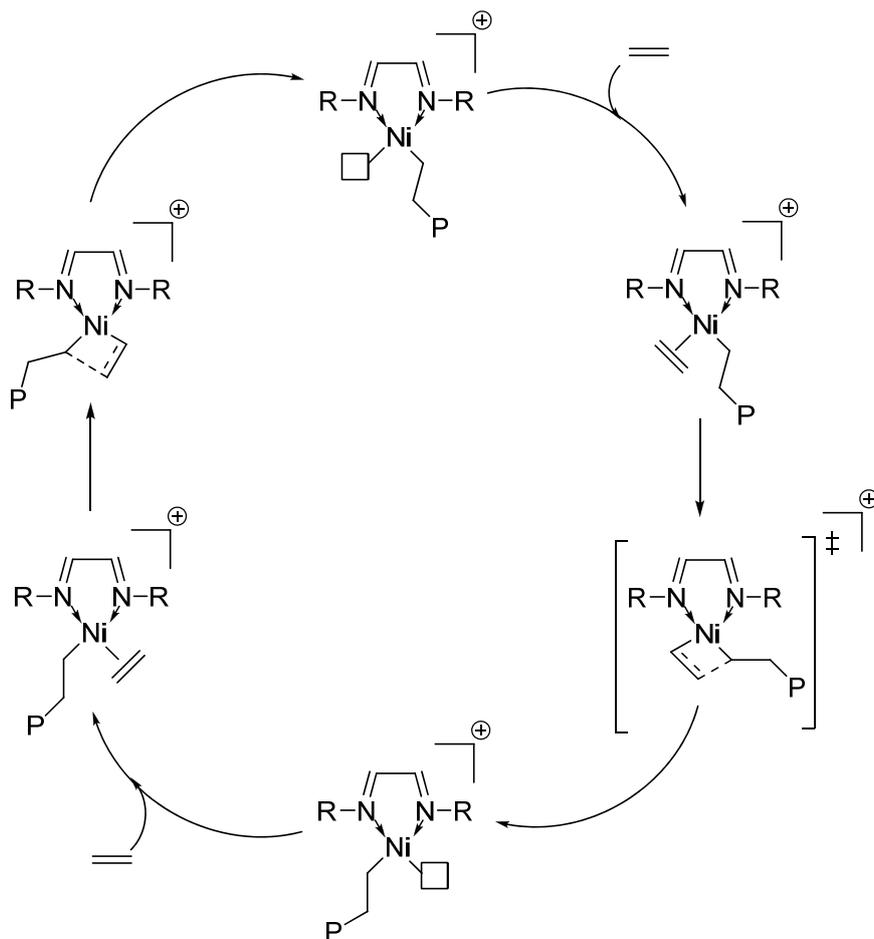
Der so gebildete Monomethylkomplex, eine 14-Valenzelektronen-Verbindung, weist eine freie Koordinationsstelle auf. Drei Merkmale zeichnen die aktive Katalysatorspezies aus. Sie besitzt ein elektrophiles, kationisches Nickelzentrum, sterisch anspruchsvolle Diiminliganden und ein nichtkoordinierendes Gegenion.



**Schema 8:** Aktivierung eines  $\alpha$ -Diimin-Katalysators mit TMA

### 2.1.2.2 Kettenwachstum

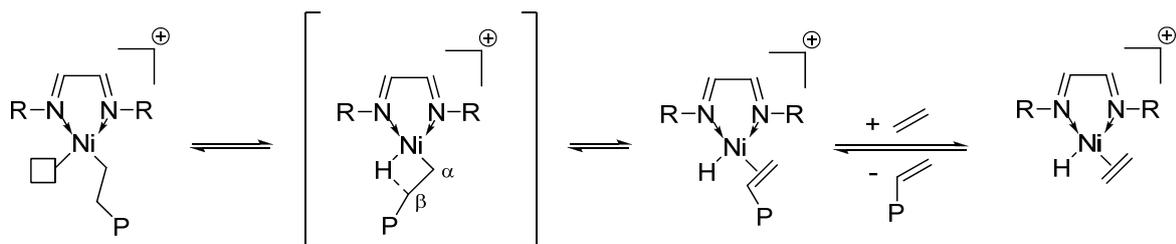
Die Polymerisation erfolgt mechanistisch betrachtet nach einem *Cossee-Arlmann*-Mechanismus (vgl. Kapitel 2.1.1.2), der auf die  $\alpha$ -Diimin-Ligandensysteme übertragen werden kann (*Schema 9*).<sup>[30c, 30d, 40]</sup> Durch abwechselnde Koordination und 1,2-Insertion von Monomeren wächst die Polymerkette. Aus der Elektrophilie des Zentrums resultiert dabei eine schnelle Olefininsertion. Sterisch anspruchsvolle Liganden verhindern den Kettenabbruch, und nichtkoordinierende Anionen ermöglichen eine gute und schnelle Komplexierung des Olefins.<sup>[41]</sup>



**Schema 9:** Cossee-Arlmann-Mechanismus des Kettenwachstums

### 2.1.2.3 Kettenabbruch

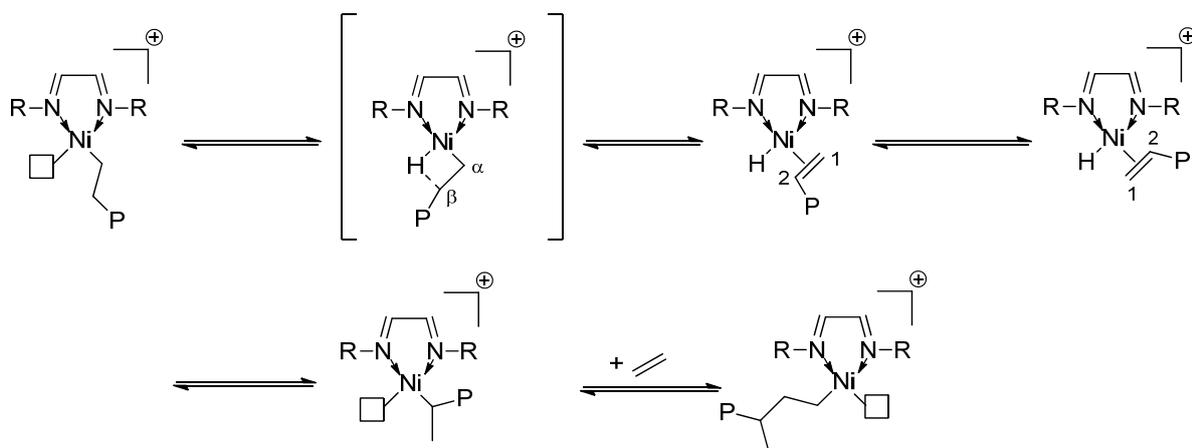
Der Kettenabbruch der Ethenpolymerisation verläuft bei  $\alpha$ -Diimin-Katalysatoren häufig über eine  $\beta$ -Hydrideliminierung (vgl. Kapitel 2.1.1.3). Dabei wird ein in  $\beta$ -Position befindliches Hydrid auf das Metallzentrum übertragen und die Polymerkette mit einer vinyli-schen Endgruppe durch ein Monomer verdrängt. Diese Abbruchsreaktion bezeichnet man als Kettenübertragung durch assoziativen Olefinaustausch (Schema 10).<sup>[41]</sup>



**Schema 10:** Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung und assoziativer Austausch

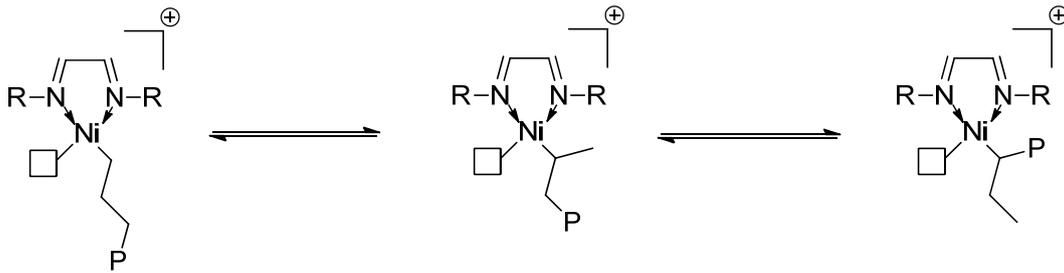
### 2.1.2.4 Entstehung von Kettenverzweigungen

Nach einer  $\beta$ -Hydrideliminierung kann eine Kettenverzweigung durch Isomerisierung entstehen. Die durch die Eliminierung entstehende Olefin-Metallhydridspezies kann durch Rotation des koordinierten Olefins sowie durch eine anschließende 2,1-regioselektive Insertion in die M-H-Bindung in einen Komplex mit  $\sigma$ -gebundener Alkylkette und freier Koordinationsstelle übergehen. Danach kann weiteres Kettenwachstum stattfinden (Schema 11).<sup>[41]</sup>



**Schema 11:** Entstehung von Methylverzweigungen durch Isomerisierung

Langkettige Verzweigungen entstehen durch wiederholte  $\beta$ -Hydrideliminierungen und 2,1-Insertionen. („chain walking“ oder „chain running“, Schema 12).<sup>[42]</sup>



**Schema 12:** Entstehung höherer Alkylverzweigungen

Polyethylene, deren Polymerisation mit  $\alpha$ -Diimin-Palladium-Komplexen katalysiert wird, haben generell einen sehr hohen Verzweigungsgrad, wohingegen mit den Nickelkatalysatoren durch die Polymerisationsbedingungen die Mikrostruktur gezielt gesteuert werden kann. Steigende Temperaturen und niedrigere Drücke führen dabei zu mehr Verzweigungen.<sup>[43]</sup>

## 2.2 Synthese von funktionalisierten Polyolefinen

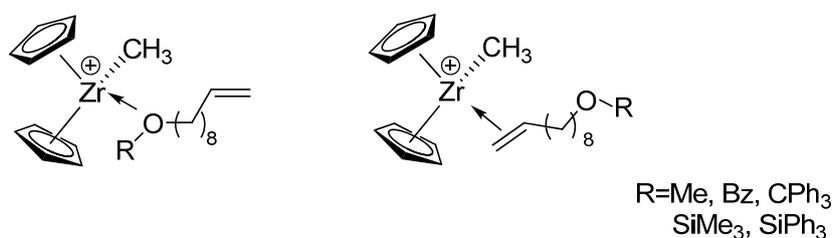
Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten die Eigenschaften von Polyolefinen zu variieren. Eine der wichtigsten ist dabei der Einbau von funktionellen Gruppen in das unpolare Material. Dadurch können viele Polymereigenschaften verbessert und kontrolliert werden, wie z.B. Härte, Haftung, Oberflächeneigenschaften (Färbbarkeit, Bedruckbarkeit), Lösungsmittelbeständigkeit, Mischbarkeit mit anderen Polymeren und rheologische Eigenschaften.<sup>[4b]</sup>

Der Einbau von funktionellen Gruppen in eine Polymerkette ist grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten möglich: Zum einen während des Polymerisationsprozesses durch Copolymerisation mit einem polar modifizierten  $\alpha$ -Olefin oder durch Endgruppenfunktionalisierung mittels kontrolliertem Abbruch der Polymerisation mit polaren Molekülen.<sup>[44]</sup> Zum anderen können Polymere über eine nachträgliche chemische Reaktion polar-modifiziert werden. Dies geschieht vor allem durch Pfropfen, wobei es dabei auch häufig zum Abbau und zur Vernetzung des Polymers kommt (vgl. Kapitel 2.3). Eine weitere Möglichkeit besteht darin ungesättigte Kettenenden der Polymere beispielsweise durch Hydroborierung, Hydrosilylierung oder Epoxidierung zu funktionalisieren.<sup>[45]</sup> Solche Postfunktionalisierung von Polymeren können auch durch gezielte Copolymerisation mit mehrfach ungesättigten Olefinen ermöglicht werden. *Rieger et al.* copolymerisierten Propen mit linearen asymmetrischen Dienen, wie zum Beispiel 7-Methyl-1,6-octadien und funktionalisierte die erhaltenen Polymere anschließend, z.B. durch Bromierung und Ozonolyse.<sup>[46]</sup>

Für eine gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen in der Polymerkette ist die beste Methode die direkte Copolymerisation.<sup>[4a]</sup> Radikalisch sind schon eine Reihe von Copolymerisationen mit polaren Monomeren bekannt. Die radikalische Copolymerisation hat allerdings einige Nachteile.  $\alpha$ -Olefine können wegen der Bildung von stabilen Allylradikalen nur oligomerisiert werden und bei der Ethenpolymerisation entstehen nur verzweigte, schlecht definierte Polyethylene (LDPE). Durch eine metallkatalysierte Copolymerisation mit polaren Monomeren ist es möglich, unterschiedlichste definierte Polymerstrukturen zu erhalten und die polaren Gruppen gleichmäßig über den Polymerstrang zu verteilen.

### 2.2.1 Metallocen katalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen und polaren Monomeren

Metallocene der vierten Gruppe sind relativ starke Lewis-Säuren (vgl. Kapitel 2.1.1). Somit kommt es bei dem Einsatz von Monomeren mit polaren Gruppen immer zur Konkurrenz zwischen der erwünschten  $\pi$ -Koordination des Olefins, die zur Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung führt, und der direkten  $\sigma$ -Koordination der polaren Gruppe an das Metallzentrum (*Abbildung 9*).<sup>[45]</sup> Sobald ein polares Monomer zugegeben wird führt diese Koordination meist zu einer polymerisationsinaktiven Spezies.<sup>[47]</sup>

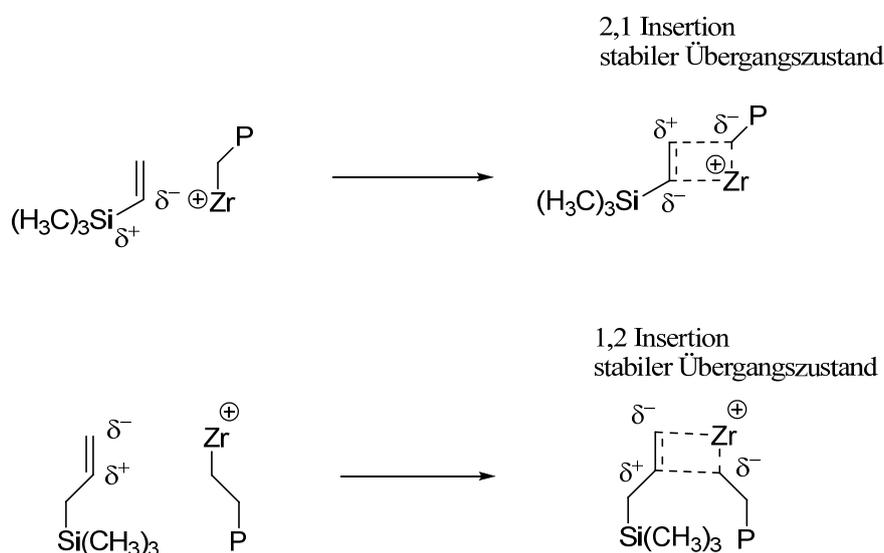


**Abbildung 9:**  $\sigma$ -Koordination eines Metallocens an der polaren Gruppe und  $\pi$ -Koordination am Olefin

Um diese Koordination zu verhindern, sollten die funktionelle Gruppe und die Doppelbindung durch einen Alkylspacer getrennt sein. Zusätzlich wird dadurch der elektronenziehende Effekt der polaren Gruppe verringert.<sup>[48]</sup> Somit werden sowohl die Einbaurate des Comonomers als auch die Aktivität der Copolymerisation erhöht. Mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen wurde gezeigt, dass es bei einem langen Spacer weniger niedrigenergetische Konformere mit einem kürzeren Abstand zwischen dem Metall und der polaren Gruppe gibt.<sup>[49]</sup>

Natürlich spielt die Art des Heteroatoms und damit die Polarität des Comonomers eine wichtige Rolle. Comonomere, die Hauptgruppenelemente wie zum Beispiel Silicium, Zinn oder Blei enthalten, weisen nur eine schwache Wechselwirkung mit den Übergangsmetallkomplexen auf.<sup>[4b]</sup> Somit kann Allyltrimethylsilan sogar als Homopolymer in guten Ausbeuten als ataktisches und syndiotaktisches Poly(allyltrimethylsilan) erhalten

werden.<sup>[50]</sup> Es ist auch möglich ein Copolymer aus Propen und Allylsilan herzustellen und dieses im Anschluss durch Behandlung mit einer Base über Si-O-Si Brücken zu vernetzen.<sup>[51]</sup> *Lipponen et al.* haben in einer Reihe von Copolymerisationen gezeigt, dass ein wichtiger Faktor bei Copolymerisationen mit Silanmonomeren der Spacer zwischen dem Siliciumatom und der Doppelbindung ist. Wird als Monomer Vinyltrimethylsilan eingesetzt kommt es durch den elektronischen Donoreffekt des Siliciums zu einer stabilen Koordination mit dem Metallzentrum zu einer 2,1-Insertion und dadurch zu mehr Kettenabbruch und geringerer Aktivität (*Schema 13*).<sup>[52]</sup> Im Gegensatz dazu führt der Einsatz von Allyltrimethylsilan zu einer stabilisierten 1,2-Insertion durch den  $\beta$ -Silicium Effekt. Diese Hyperkonjugation stabilisiert positive Ladungen in  $\beta$ - Position zum Silicium und führt durch die begünstigte  $\beta$ -Hydrideliminierung zu geringen molaren Massen.<sup>[53]</sup>



**Schema 13 :** Stabile Übergangszustände bei Allyl- und Vinylsilanen mit einem Metallocen

Neben den gezeigten siliciumhaltigen können auch borhaltige Monomere gut copolymerisiert werden. *Chung et al.* copolymerisierten borhaltige Olefine mit verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen und setzten die Borgruppen anschließend zu anderen funktionellen Gruppen um. Dadurch wurden unterschiedlich funktionalisierte Polymere erhalten.<sup>[54]</sup>

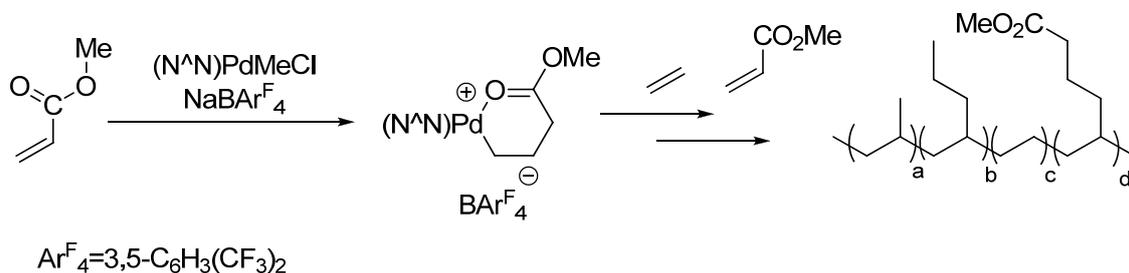
Monomere mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen können jedoch selbst unter Einführung eines Spacers oftmals nicht direkt mit Katalysatoren früher Übergangsmetalle copolymerisiert werden. Um die Deaktivierung der Katalysatoren durch Wechselwirkungen des lewissauren Metallzentrums mit der lewisbasischen funktionellen Gruppe zu verringern,

können zusätzlich Schutzgruppen verwendet werden. Sie schirmen die freien Elektronenpaare ab und schwächen somit die Wechselwirkung. Häufig werden hierzu lewissaure Alkylaluminiumverbindungen eingesetzt. Durch Komplexierung erhöhen diese zum einen den sterischen Anspruch und zum anderen wird die Lewisbasizität reduziert. Zudem ist der Gebrauch von Aluminiumalkylen aufgrund ihrer Verwendung als Teil der Metallocen-Katalysatorsysteme naheliegend (vgl. Kapitel 2.1.1.1). Für einen effektiven Schutz spielt dabei auch die Wahl eines geeigneten Aluminiumalkyls eine wichtige Rolle. Das als Aktivator sehr gebräuchliche MAO ist beispielsweise nicht immer gleichzeitig auch eine praktikable Schutzgruppe.<sup>[55]</sup> Eine Studie über die Copolymerisation von 10-Undecen-1-ol mit Propen unter Verwendung eines  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  Katalysatorsystem, das zusätzlich durch verschiedene Aluminiumalkyle geschützt wurde, zeigte steigende Reaktionsgeschwindigkeiten mit wachsendem sterischem Anspruch des Aluminiumalkyls.<sup>[56]</sup> Ebenfalls zu berücksichtigen ist die Art der im Comonomer enthaltenen funktionellen Gruppe. So schützen Aluminiumalkyle Alkohol- und Säuregruppen besser als Ester, Ether oder Ketone.<sup>[48]</sup> Eine andere Schutzgruppe ist Trimethylsilan (TMS), das vorwiegend zum Schutz von Alkoholen (oder Aminen) verwendet wird, indem diese in Trimethylsilylether überführt werden.<sup>[47]</sup>

### 2.2.2 $\alpha$ -Diimin-Komplex katalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit polaren Monomeren

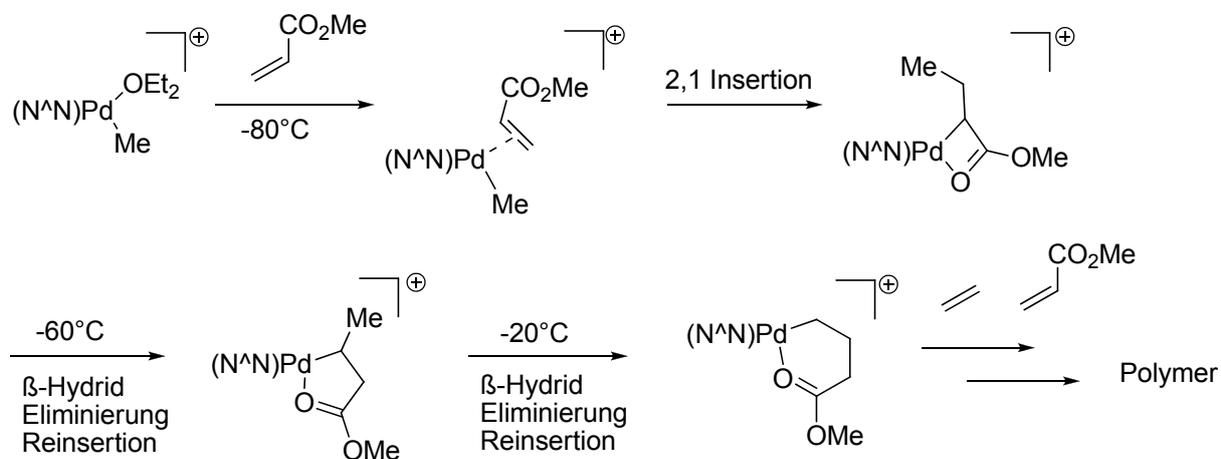
Trotz ihrer in der Regel geringeren Aktivität sind die späten Übergangsmetallkatalysatoren wegen ihrer geringeren Lewisacidität eine vielversprechende Alternative zu frühen Übergangsmetallkatalysatoren bei der Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen und polaren Monomeren.<sup>[44]</sup> Allerdings führen viele von ihnen zu Dimeren oder Oligomeren anstatt hochmolekulare Polymere zu bilden.<sup>[53a]</sup> Deshalb ist es wichtig die richtigen Ligandensysteme zu wählen um hochmolekulare Copolymere zu erhalten. Als bekanntestes Beispiel gilt die Copolymerisation von Methacrylat und Ethen von *Brookhart et al.* mit seinen 2,6-di-isopropyl-substituierten  $\alpha$ -Diimin-Palladium-Katalysatoren.<sup>[13a, 57]</sup> Nach der Aktivierung der Palladium-Chloromethylspezies mit den Natriumsalzen der schwach koordinierenden Gegenionen in Gegenwart von Acrylaten wurde ein Insertionsprodukt gefunden, welches als stabiler, aktiver Katalysator eingesetzt werden kann (*Schema 14*). Die Copolymerisation von

Ethen und Methacrylat führt zu hochverzweigten Copolymeren bei denen die Acrylateinheiten vor allem am Ende von Verzweigungen eingebaut werden.



**Schema 14:** Bildung des katalytisch aktiven Insertionsprodukts

Durch kinetische Studien mit Tieftemperatur NMR-Spektroskopie wurde der Mechanismus aufgeklärt (Schema 15). Das Methacrylat ersetzt den labilen Ether-Liganden im Komplex durch  $\pi$ -Koordinierung. Anschließend kommt es zur 2,1-Insertion in die Palladium-Methyl Bindung. Der resultierende viergliedrige Chelatkomplex isomerisiert durch  $\beta$ -Hydrid Eliminierung zu einem fünfgliedrigen, bzw. bei höheren Temperaturen zu einem sechsgliedrigen Chelatkomplex.<sup>[58]</sup>



**Schema 15:** Mechanismus der Copolymerisation von Ethen und Methacrylat mit einem  $\alpha$ -Diimin-Palladium-Katalysator

Die hohe Stabilität der Chelatkomplexe, die einfache  $\beta$ -Hydrideliminierung und die Reinsertierung erklären die sinkende Aktivität der Copolymerisation.

Bei der Verwendung der analogen  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Komplexe ist die Copolymerisation unter diesen Bedingungen gehemmt. Durch ein stärkeres Backbiting des Methacrylats mittels Koordinierung des Sauerstoffs an das Metallzentrum wird der Katalysator schneller deaktiviert. Die Copolymerisation von polar modifizierten  $\alpha$ -Olefinen mit Nickel-Katalysatoren ist nur unter extremen Bedingungen<sup>[59]</sup> oder durch den Einsatz von Schutzgruppen zur Abschirmung der polaren Funktionen möglich. Auch hier können Aluminiumderivate wie TIBA eingesetzt werden um polarfunktionalisierte verzweigte Polymere zu erhalten.<sup>[59-60]</sup>

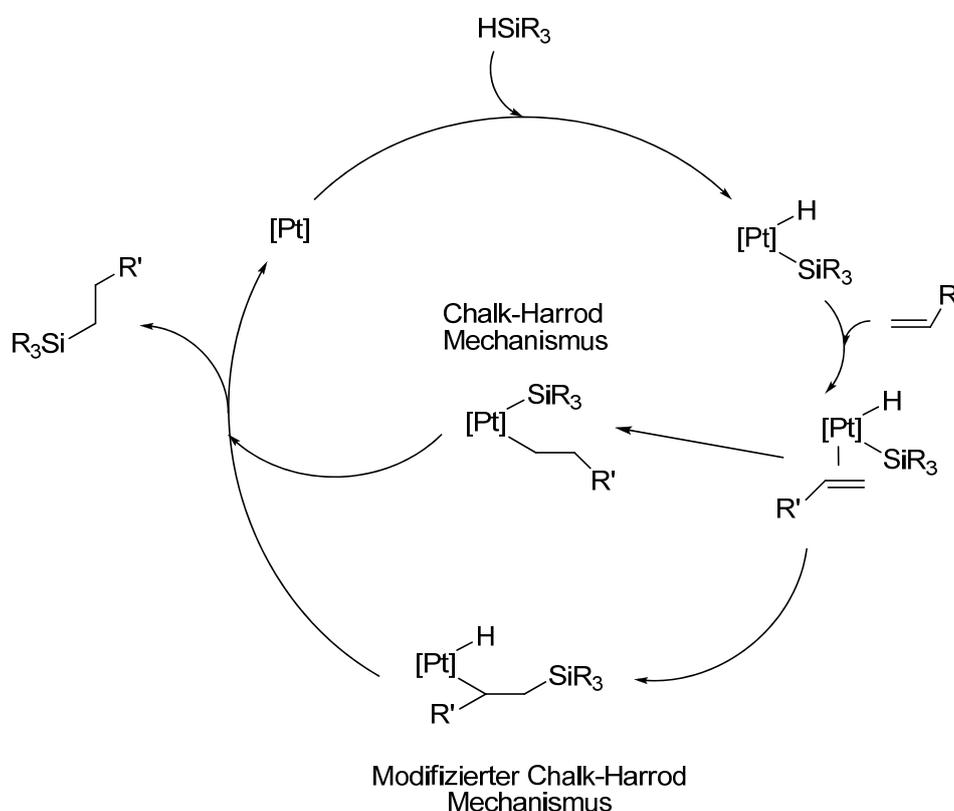
### 2.2.3 Hydrosilylierung der Polyolefin Endgruppen

Ein bedeutender Weg zur Polarfunktionalisierung von Polyolefinen ist die Endgruppenfunktionalisierung. Sie geschieht entweder direkt während der Polymerisation durch geeignete Kettenübertragungsreagenzien<sup>[61]</sup> oder nachträglich durch Modifikation des Polymers. Die Funktionalisierung der Polymerketten durch Hydrosilylierung von Doppelbindungen ist dabei eine interessante Möglichkeit. Diese entstehen entweder durch Kettenabbruchsmechanismen (vgl. Kapitel 2.1.1.3 und Kapitel 2.1.2.3) oder durch gezielten radikalischen Abbau von Polymeren.<sup>[62]</sup>

Als Hydrosilylierung wird die Addition eines Hydrosilans an diese Mehrfachbindung bezeichnet. Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1947 durch *Sommer et al.*<sup>[63]</sup> ist sie eine der wichtigsten Reaktionen in der Siliciumchemie geworden<sup>[64]</sup> und kann auch zum Aufbau von silanhaltigen Polymeren genutzt werden.<sup>[65]</sup> Sie wird durch Lewis-Säuren, Nukleophile und Übergangsmetalle katalysiert. *Speier et al.* setzte 1957 verschiedene Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die Hydrosilylierung von terminalen Olefinen ein. Am aktivsten erwies sich eine Lösung aus Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in Isopropanol.<sup>[66]</sup> Es wurden seitdem zahlreiche aktive Übergangsmetallkatalysatoren

erforscht (Rh, Ni, Pd-Komplexe),<sup>[67]</sup> doch das größte Anwendungsspektrum haben weiterhin Platinkomplexe, da sie am besten charakterisiert und am effizientesten sind.<sup>[68]</sup>

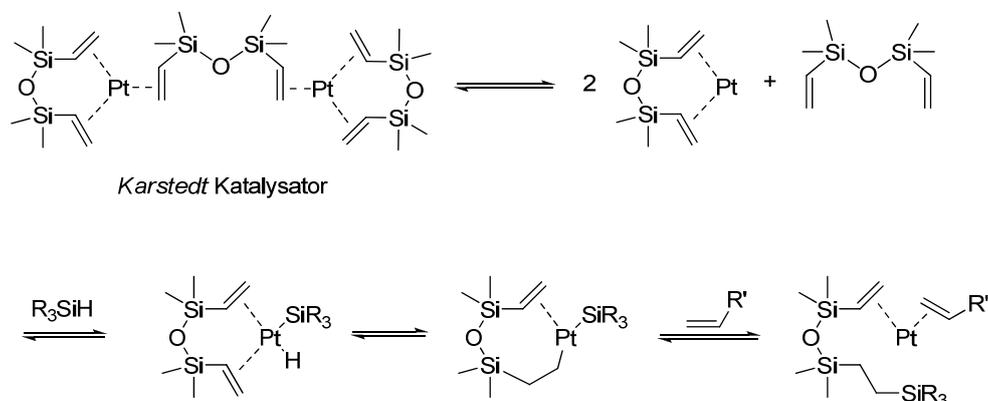
Der allgemein akzeptierte Mechanismus der homogen katalysierten Hydrosilylierung wurde von *Chalk* und *Harrod* vorgestellt (*Schema 16*).<sup>[67a, 69]</sup> Zunächst erfolgt eine oxidative Addition eines Silans an einen koordinativ ungesättigten Platinkomplex. Im zweiten Schritt entsteht durch Insertion ein Platin-Alkylkomplex, der durch reduktive Eliminierung zum hydrosilylierten Produkt unter Regeneration des Katalysators führt. Da bei stöchiometrischen Reaktionen keine reduktive Eliminierung von Silylalkanen aus Alkyl-[Metall]-SiR<sub>3</sub>-Spezies bekannt ist, wurde ein weiterer modifizierter Mechanismus postuliert, bei dem das Olefin nicht in die Pt-H-Bindung sondern in die Pt-Si-Bindung inseriert.<sup>[64a, 64c, 67a, 68a, 70]</sup>



**Schema 16:** Chalk-Harrod Mechanismus und modifizierter Chalk-Harrod Mechanismus der Hydrosilylierung mit Platinkatalysatoren<sup>[71]</sup>

Je nach Platinverbindung wird eine unterschiedlich lange Induktionsphase beobachtet, in der die katalytisch aktive Form des Katalysators entsteht. Mit steigender Oxidationsstufe des Platins verlängert sich diese Phase, doch auch Struktur der Silane und Mehrfachbindungen

sind entscheidend. *Schema 17* zeigt die Induktionsphase des *Karstedt*-Katalysators und eines vinylichen Systems.



**Schema 17:** Induktionsphase des *Karstedt* Katalysators

Zunächst erfolgt die Hydrosilylierung der Liganden, wodurch am Metall freie Koordinationszentren entstehen, die anschließend von Vinylgruppen besetzt werden können.<sup>[68a]</sup> Die Regioselektivität der Hydrosilylierung wird hierbei durch die Substituenten am Silicium sowie durch den Katalysator beeinflusst.<sup>[67a, 68a]</sup> Im Allgemeinen entstehen bevorzugt *anti-Markownikow* Produkte. Durch die Vielzahl verwendeter Übergangsmetallkomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen ist es allerdings schwierig, die erwartete Regio- und Stereoselektivitäten der Reaktion vorauszusagen.

## 2.3 Silanvernetzung von Polyolefinen

Eine wichtige Modifikation von Polyolefinen ist die Vernetzung der nahezu linearen Polyolefinkette zu dreidimensionalen Netzwerken. Es werden dadurch zahlreiche Merkmale wie das Hochtemperaturverhalten, die chemische und mechanische Stabilität, die Spannungsrisssbeständigkeit und die elastischen Eigenschaften verbessert.<sup>[72]</sup> Vernetzte Polyolefine können durch verschiedene Methoden hergestellt werden, wie z.B. durch Bestrahlung, Peroxidvernetzung oder Silanvernetzung. Die Silanvernetzung ist dabei weit verbreitet da sie kostengünstig und leicht durchführbar ist.<sup>[2]</sup>

Als Basis dieser Vernetzungsart dienen Silane mit hydrolysierbaren Gruppen am Siliciumatom. Durch Hydrolyse entstehen Silanolgruppen, die durch Kondensationsreaktionen stabile Siloxanbindungen bilden können. Wenn solche funktionellen Silane an ein Polymerrückgrat gebunden sind wirken sie als Vernetzer.<sup>[3]</sup>

*Midland Silicon* (heute: *Dow-Corning*) entwickelte 1968 ein zweistufiges Verfahren zur Vernetzung von PE, den Sioplas Prozess.<sup>[73]</sup> Bei diesem Prozess werden ungesättigte Alkoxysilane wie Vinyltrimethoxysilan, oder Vinyltriethoxysilan in der Schmelze unter Prozessbedingungen mit kleinen Mengen Peroxid als Initiator auf das Polymerrückgrat gepfropft. Dieser Prozess führt zu einem vernetzbaren Material. Um die spätere Vernetzung zu beschleunigen wird das Material in der Schmelze mit dem Katalysator vermischt, der meist eine Organozinnverbindung, wie Dibutylzinndilaurat oder Dioctylzinndilaurat, enthält. Das endgültige Produkt wird durch die Vernetzung mit Wasser stabilisiert.

1974 wurde von *Maileffer* und *Bicc* eine einstufige Version des Sioplas Verfahrens, der Monosilprozess entwickelt.<sup>[74]</sup> Hierbei werden PE, ein ungesättigtes Alkoxysilan, ein Peroxid und der Katalysator in einem Extruder in einem Schritt miteinander vermischt. Es wird direkt das gewünschte Produkt erhalten das anschließend vernetzt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, vernetzbare silanhaltige Polyethylene industriell herzustellen entwickelten *Union Carbide* und *Mitsubishi Petrochemicals* 1980. Es handelt sich dabei um ein radikalisches Copolymerisationsverfahren von Ethen mit Vinylsilanen in Hochdruckreaktoren.<sup>[75]</sup> Das dabei erhaltene feuchtigkeitsvernetzbare LDPE hat durch seinen strukturellen Unterschied andere Eigenschaften als die durch Pfropfung erzeugten Polymere.

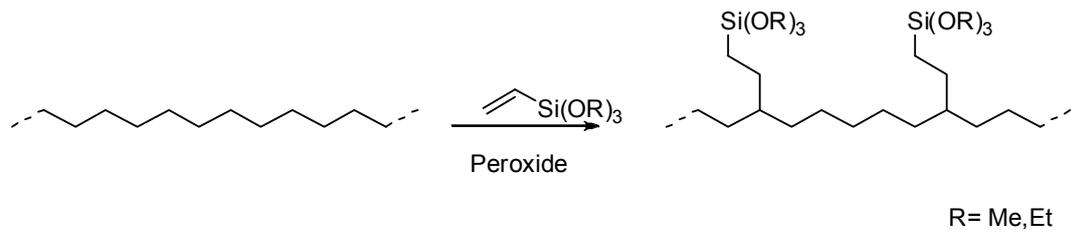
Allgemein ist die Vernetzung durch Silanseitengruppen eine kostengünstige Methode, die sich durch einfache Durchführbarkeit und verbesserte Produkteigenschaften auszeichnet. Durch den Einsatz von Organosilanverbindungen entstehen allerdings höhere Kosten für das Endprodukt und es können, je nach Produktgeometrie lange Reaktionszeiten durch langsame Diffusion des Wassers in das Polymer entstehen. Eine Lösung für das Problem der Wasserdiffusion entwickelte 2009 die *Wacker Chemie AG* durch den Einsatz von *tert*-Butoxygruppen am Siliciumatom.<sup>[76]</sup> Die *tert*-Butoxygruppen können wasserfrei thermisch oder sauer abgespalten werden und zu Siloxanbindungen kondensieren. Es wird dabei Isobuten abgespalten und die entstandene Silanolgruppe wird anschließend weiterkondensiert (vgl. Kapitel 2.3.2).<sup>[77]</sup>

Vernetzte Polyethylene haben ein breites Anwendungsspektrum. Etwa 3 % des produzierten Polyethylens werden bei der Kabelisolierung eingesetzt. Durch die Vernetzung kann die Hitzebeständigkeit von LLDPE um 20 °C erhöht werden. Silanvernetztes Polyethylen ist bei der Kabelisolierung der Hauptausgangsstoff im Niederspannungsbereich ( $\leq 10$  kV), da es gegenüber peroxidvernetzten Polyethylen weniger flüchtige Verunreinigungen bildet.<sup>[3]</sup> Desweiteren findet man silanvernetzbares Polyethylen im Klebstoffbereich,<sup>[78]</sup> bei vernetzbaren Schäumen<sup>[3]</sup> und in der Medizin.<sup>[79]</sup>

### 2.3.1 Synthese von silanmodifizierten Polyolefinen

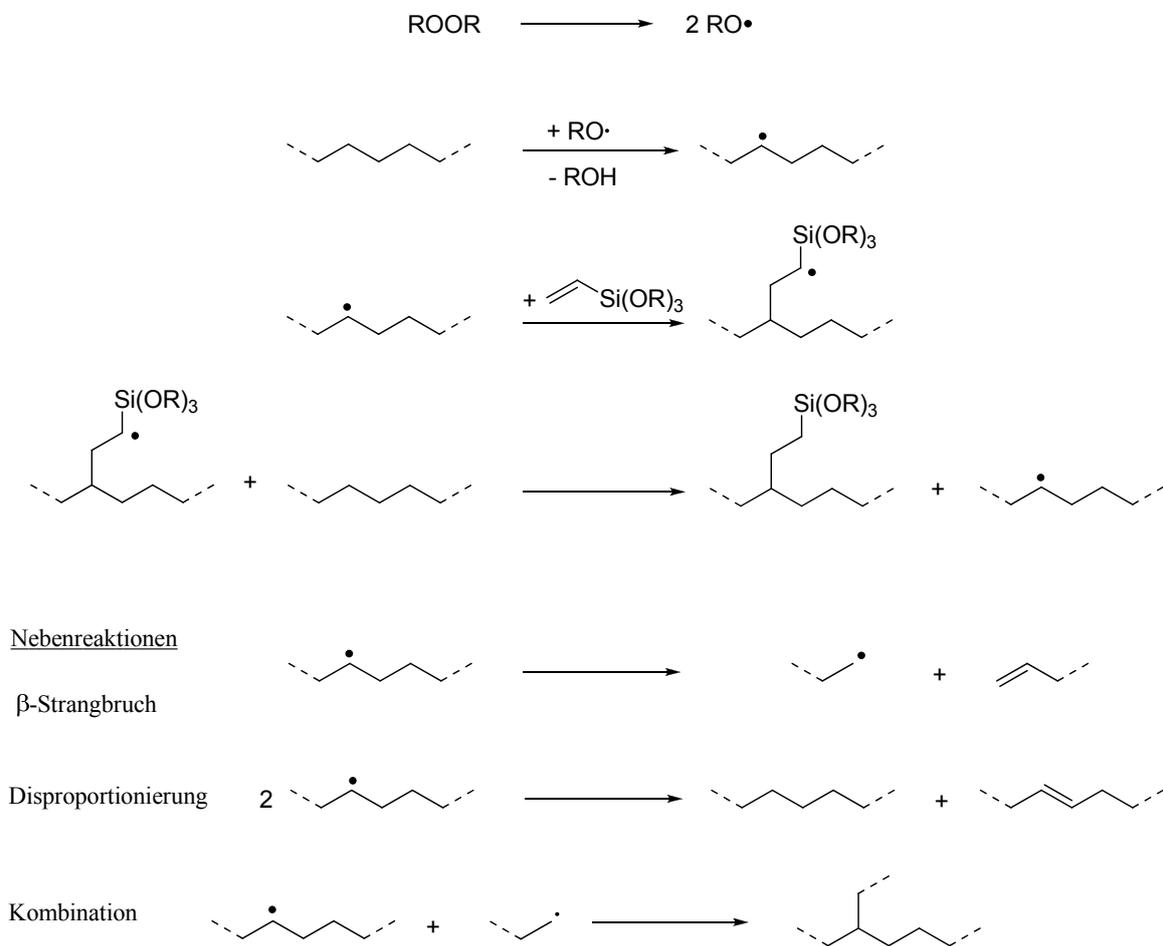
Silanmodifizierte Polyolefine werden bisher hauptsächlich auf zwei Wegen erhalten: Durch Pfropfung des vorhandenen Polymers mit Vinylsilanen oder durch radikalische Copolymerisation von Vinylsilanen mit Ethen.<sup>[2]</sup>

Bei der Pfropfung wird vorwiegend Vinyltrimethoxysilan, seltener auch Vinyltriethoxysilan eingesetzt. Durch einen freien radikalischen Mechanismus werden die Silane am Polymerrückgrat angebracht (*Schema 18*).



**Schema 18:** Pfropfung von Polyethylen

Die gebildeten Polyethylenmakroradikale können neben der gewünschten Pfropfung auch Nebenreaktionen wie Disproportionierung, Kettenspaltung in  $\beta$ -Position zum Radikal oder Kettenverlängerung durch Rekombination eingehen (*Schema 19*).



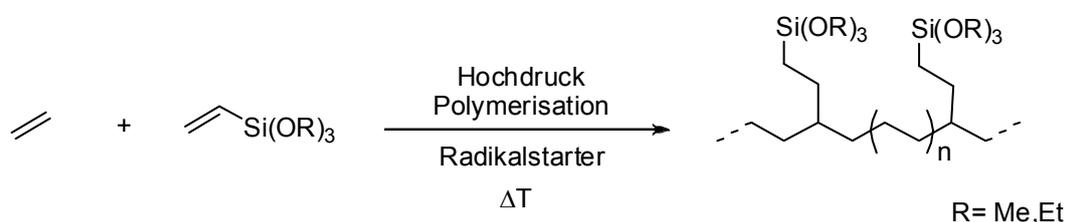
**Schema 19:** Mechanismus der radikalischen Pfropfung und mögliche Nebenreaktionen

Die radikalische Pfropfung kann auf eine Vielzahl von Arten durchgeführt werden. Industriell hat sich die Pfropfung in der Schmelze im Extruder mit Hilfe von Peroxid als Radikalstarter durchgesetzt. Es werden dabei meist 1 bis 2 Gew% Vinyltrimethoxysilan und 0,005 bis 0,1 Gew% Peroxid eingesetzt. Großindustriell werden Pfropfungen im Monosil und Sioplas Prozess verarbeitet (vgl. Kapitel 2.3).<sup>[74]</sup>

Während die Pfropfung von Vinylsilanen auf LDPE und LLDPE bei gleichen Bedingungen sogar effizienter abläuft als bei HDPE<sup>[80]</sup>, ist sie bei Polypropylenen schwierig. Die Ursache hierfür liegt in den Verzweigungen. Tertiäre C-Atome können leicht durch H-Abstraktion ein Radikal bilden. Die hohe Menge an Radikalen bei Polypropylen führt zu mehr Nebenreaktionen, vor allem zu Kettenabbau durch Strangbruch.<sup>[81]</sup>

Ein weiterer Nachteil bei der Pfropfung ist das in der Regel eine Pfropfausbeute von höchstens 80 % erreicht wird. Das extrudierte Material enthält etwa 20 % ungepfropftes und somit nicht vernetzbares Polymer.

Eine weitere Möglichkeit zur Silanfunktionalisierung von Polyolefinen ist die Copolymerisation von Silanen mit  $\alpha$ -Olefinen (*Schema 20*). Die radikalische Copolymerisation von Ethen und Vinylsilanen bei hohen Drücken und Temperaturen (150-350 MPa, T= 180-290 °C) unter Zugabe von Radikalstartern wird bereits industriell eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3). Das entstehende Material hat einen Silananteil zwischen 1,6 und 2,5 Gew%. Durch Copolymerisation werden die Silane homogener auf dem Polymerrückgrat verteilt als bei der Pfropfung, wodurch eine geringere Silanbeladung benötigt wird. Es bildet sich allerdings nur verzweigtes Polyethylen und die Copolymerisation mit längeren  $\alpha$ -Olefinen wie Propen ist wegen dem stabilen Allylradikal nicht möglich.<sup>[82]</sup>



**Schema 20:** Radikalische Copolymerisation von Ethen und Vinylsilanen

### 2.3.2 Vernetzung von silanmodifizierten Polyethylenen

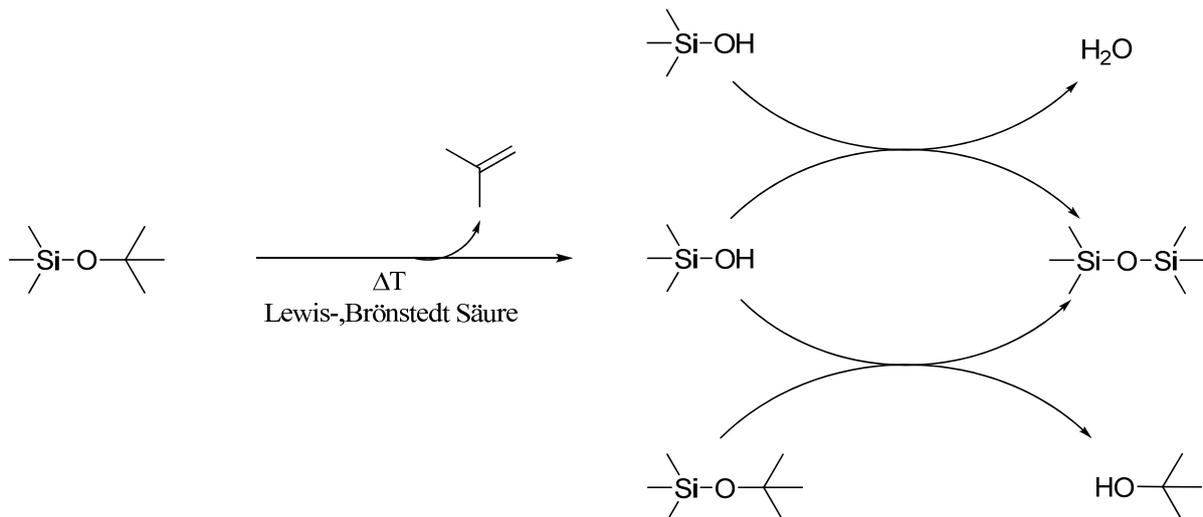
Nachdem die silanfunktionalisierten Polymere in eine gewünschte Form gebracht wurden werden sie vernetzt. Industriell wird das durch Feuchtigkeit erreicht. Da PE meist nur 30-60 ppm Wasser enthält muss zusätzliche Feuchtigkeit von außen in das Polymer eindiffundieren.<sup>[3]</sup>

Der Mechanismus der Vernetzung läuft in mehreren Schritten ab. Zunächst diffundiert Wasser in die Polymermatrix und hydrolysiert die Alkoxysilangruppen zu Silanolen. Danach können zwei sich im Polymer findende Silanole oder auch eine Silanol- und eine Silanalkoxygruppe unter Wasser- bzw Alkoholabspaltung zu einer Siloxanbrücke kondensieren. Durch diese Verknüpfungen entsteht ein Netzwerk.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Vernetzung ist die Diffusion des Wassers in die unpolare Polymermatrix. Sie erfolgt sehr langsam und hängt stark von der Kristallinität des Materials ab.<sup>[83]</sup> Aus diesem Grund vernetzt HDPE viel langsamer als LDPE, das aufgrund seiner Verzweigungen einen deutlich höheren amorphen Anteil besitzt. LLDPE vernetzt noch schneller, weil es durch die vielen Kurzkettenverzweigungen kaum kristalline Bereiche aufweist. Die Geschwindigkeit der Diffusion kann durch höhere Temperaturen beschleunigt werden, da der kristalline Anteil im Polymerfestkörper geringer wird und die Polymerketten beweglicher werden. Zudem steigt der Partialdruck des Wassers durch das Erhitzen. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Probendicke, weil das Wasser von außen in das Material eindiffundieren muss, und somit der Vernetzungsgrad mit zunehmender Dicke der Probe nach innen hin abnimmt.<sup>[84]</sup>

Die Hydrolyse der Alkoxysilangruppen kann durch Lewis-Säuren katalysiert werden. Dabei werden meist zinnhaltige Carbonsäurederivate wie Dibutyl- oder Dioctylzinndilaurat (DBTDL; DOTDL) eingesetzt. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt von der Art der Alkoxygruppen ab. Je größer der Substituent am Si-Atom, desto niedriger ist die Hydrolysegeschwindigkeit. Die Vernetzungskinetik von ethoxy- und methoxyhaltigen Polyethylenen ist dennoch sehr ähnlich, da die Hydrolyse nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.<sup>[85]</sup> Silane mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen als Ethoxy, wie *iso*-Propoxy und *tert*-Butoxy lassen sich durch Wasser kaum noch abspalten und

sind für die Feuchtigkeitvernetzung nicht geeignet.<sup>[86]</sup> *tert*-Butoxygruppen sind allerdings dafür bekannt, dass sie sich thermisch oder säurekatalysiert ohne Wasser vernetzen lassen. Dabei wird Isobuten abgespalten um die Silanolgruppe zu erhalten, die anschließend weiterkondensiert (*Schema 21*).<sup>[77]</sup> Mittels dieser Technik wird das Problem der Diffusionslimitierung des Wassers für eine Vernetzung umgangen. Diese Methode wird allerdings noch nicht industriell eingesetzt.



**Schema 21:** Temperatur oder säurekatalysierte Abspaltung von *tert*-Butoxygruppen

Die hydrolysierten Gruppen müssen sich anschließend im Polymerfestkörper finden. Vernetzbare Gruppen befinden sich nur im amorphen Bereich des Polymers und sind durch kristalline Bereiche voneinander getrennt.<sup>[83]</sup> Dies ist ein weiterer Grund warum HDPE mit seinem großen kristallinen Anteil deutlich langsamer vernetzt als LLDPE und LDPE. Außerdem ist ein längerer Alkylspacer zwischen der vernetzbaren Gruppen und dem Polymerrückgrat von Vorteil, weshalb die Vernetzungsgeschwindigkeit der silangepfropften Polymere höher ist als die der Ethen-VTMO-Copolymere.<sup>[3]</sup> Copolymere mit längerem Spacer zwischen der Alkoxygruppe und der vinyllischen Doppelbindung würden somit zwar schneller vernetzen, allerdings wären sie auch anfälliger auf Vorvernetzung während der Lagerung und Verarbeitung. Außerdem ist der wirtschaftliche Faktor- und damit der Preis des Silans- ausschlaggebend für den industriellen Einsatz.<sup>[2]</sup>

Neben der Hydrolyse wird auch die anschließende Kondensation der Silanolgruppen von Lewis-Säuren katalysiert. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich der

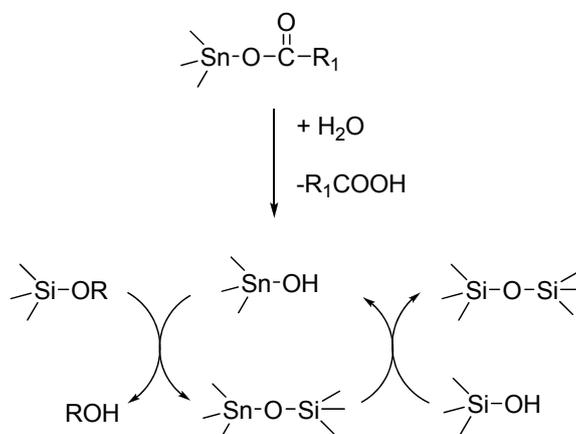


umgebenden Mediums abhängt. In unpolaren Medien, wie PE, ist die Bildung der Hydrolyseprodukte bevorzugt, somit kommt es schneller zur Vernetzung als bei polaren Polymeren.



**Schema 23:** Partielle Hydrolyse von DBTDL

Es wird vermutet, dass die durch partielle Hydrolyse gebildeten Organozinnhydroxide mit Alkoxysilanen zu Organozinn-silanolaten reagieren, die mit Silanolen Siloxane ausbilden können (Schema 24).<sup>[88]</sup>

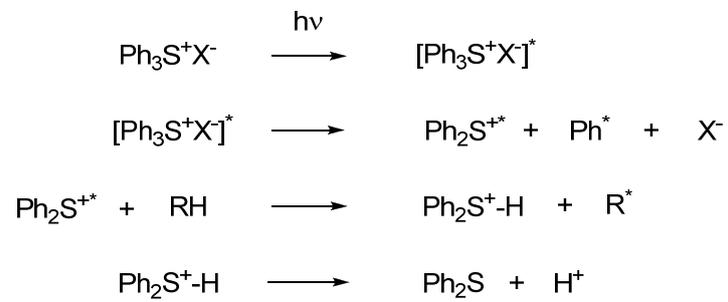


**Schema 24:** Reaktion der Organozinnhydroxide mit Alkoxysilanen

Zinnhaltige Katalysatoren können wegen ihrer Giftigkeit allerdings nicht bei allen Anwendungen eingesetzt werden. Deshalb wird oft auf andere Katalysatorsysteme zurückgegriffen. Dabei handelt es sich meist um aromatische Verbindungen mit Alkylsubstituenten wie Dodecylbenzolsulfonsäure.<sup>[89]</sup>

Die feuchtigkeitsfreie Vernetzung von *tert*-Butoxysilanen kann auch mit Säuren wie Sulfonsäuren katalysiert werden. *Tert*-Butoxysilane eliminieren Isobuten und Wasser unkatalysiert etwa bei 100-150 °C.<sup>[77b, 90]</sup> Mit Trifluormethansulfonsäure ist die Abspaltung der *tert*-Butoxygruppen bereits bei Raumtemperatur wasserfrei möglich.<sup>[76]</sup> Eine weitere elegante Methode diese Gruppen wasserfrei abzuspalten, ist die Verwendung einer photoaktiven Brönstedtsäure (PAG). Dabei wird durch UV-Bestrahlung aus der PAG eine Säure generiert, die anschließend die *tert*-Butylgruppen abspalten kann (Schema 25).<sup>[91]</sup> *Tert*-

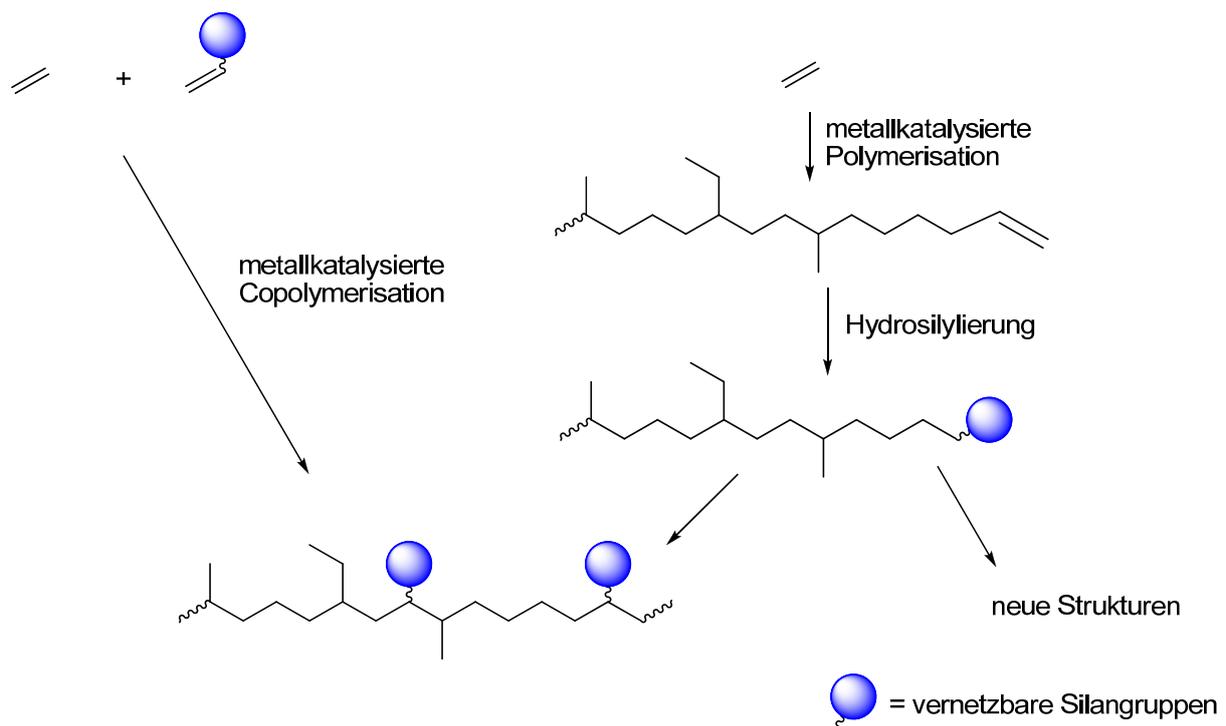
Alkoxysilane werden allerdings bisher industriell nicht zur Vernetzung von Polymeren verwendet.



*Schema 25: Säuregenerierung aus einem PAG*

### 3. Zielsetzung

Die Silanvernetzung ist ein wichtiges, industriell eingesetztes Verfahren zur Modifikation von Polymeren, welche die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften der Materialien verbessert. Es gibt zwei Möglichkeiten, derartige vernetzbare Polymere zu erhalten: Entweder durch die direkte Copolymerisation von Olefinen mit silanhaltigen Comonomeren oder durch die nachträgliche Modifizierung von vorhandenen Polymeren mit Silangruppen. In dieser Arbeit werden beide Wege untersucht (*Schema 26*).

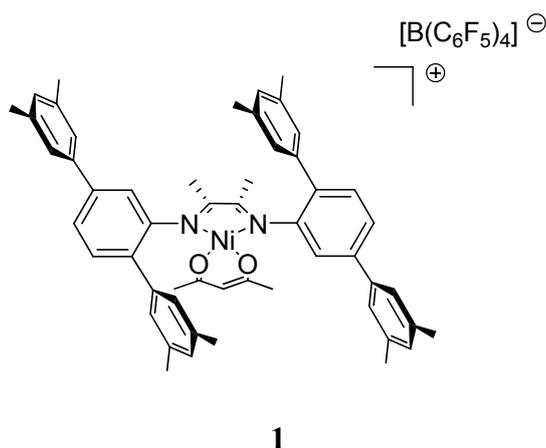


**Schema 26:** *Untersuchte Möglichkeiten der Silanmodifizierung: Direkte Copolymerisation mit einem silanhaltigen Monomer und Endgruppenfunktionalisierung von Polymeren durch Hydrosilylierung*

Polyethylene können radikalisch (LDPE) oder metallkatalysiert hergestellt werden. Der Vorteil der metallkatalysierten Polymerisation ist die Möglichkeit die Polymermikrostruktur und somit die Eigenschaften des PE durch die Polymerisationsbedingungen zu steuern. Es entstehen, falls keine Abbruchreagenzien eingesetzt werden, durch Abbruchreaktionen wie  $\beta$ -Hydrideliminierung vinyliche Doppelbindungen am Polymerende. Sie können durch Hydrosilylierung mit hydrolysierbaren Silangruppen funktionalisiert werden. Dies führt dazu, dass nahezu jede Polymerkette an ihrem Ende eine vernetzbare Gruppe enthält. Bei der

Pfropfung von PE mit Vinylalkoxysilanen wird bisher eine maximale Pfropfausbeute von 80% erreicht und somit enthalten 20 % der Polymerketten keine vernetzbare Gruppe. Durch eine Endgruppenfunktionalisierung vor dem Pfropfen kann bei der anschließenden Vernetzung jede Polymerkette im Netzwerk eingebaut werden.

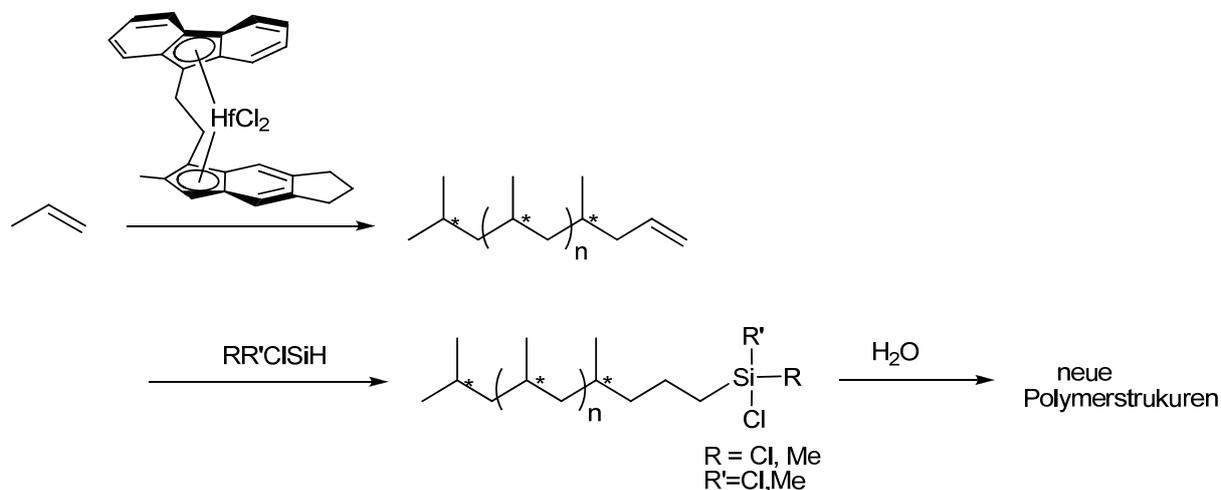
Um Polymere mit variablen Verzweigungsgrad und endständigen Doppelbindungen herzustellen, werden  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Komplexe verwendet. Diese späten Übergangsmetallkatalysatoren sind bekannt dafür, aufgrund von Isomerisierungsreaktionen zu verzweigten Polyethylenen zu führen (vgl. Kapitel 2.1.2.4). Hierbei kann der Grad der Verzweigung über die Ligandenstruktur, aber auch über die Polymerisationsbedingungen wie Druck und Temperatur gesteuert werden. In dieser Arbeit wird dafür ein 2,5-Terphenylligand verwendet. Durch Methylgruppen an den Terphenylingen in 3,5 Position bildet sich bei der Komplexsynthese ausschließlich die  $C_2$ -symmetrische Form und kein Isomerengemisch (Abbildung 10).<sup>[17b, 92]</sup>.



**Abbildung 10:** Eingesetzter  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Terphenylkatalysator **1** (Acetylacetonato- $N,N'$ -bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat)

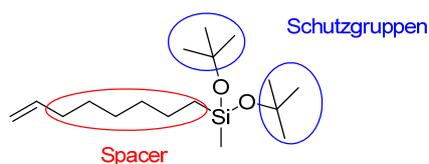
Neben der Verwendung der hydrosilylierten Polymere zur anschließenden Pfropfung, können diese funktionalisierten Polyolefinketten durch Hydrolyse vollkommen neue Strukturen bilden. Dabei können bei drei hydrolysierbaren Gruppen am Silicium Netzwerke gebildet werden, bei zwei Gruppen Ketten oder Zyklen und bei einer Gruppe Dimere (Schema 27). Für solche Experimente eignen sich aufgrund der vereinfachten Analytik und Reaktionsführung kurze, gut verarbeitbare Polymere. Es werden daher Polypropylene verwendet, die durch die

Polymerisation mit Hafnocenkomplexen gebildet werden. Die bevorzugte Abbruchsreaktion der verwendeten Hafnocene ist die  $\beta$ -Methyleliminierung, die zu allylischen Doppelbindungen am Kettenende führt, welche bei der Hydrosilylierung sehr aktiv sind.



**Schema 27:** Neue mögliche Strukturen durch Hydrolyse von hydrosilylierten Polypropylenen

Neben der Endgruppenfunktionalisierung durch Hydrosilylierung ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit die metallkatalysierte Copolymerisation von hydrolysierbaren Alkoxysilanmonomeren und  $\alpha$ -Olefinen. Bei Metallocenen ist wegen ihrer hohen Oxophilie und somit Unverträglichkeit gegenüber polaren Comonomeren die Copolymerisation eine große Herausforderung. Daher soll ein neues Silanmonomer synthetisiert werden, welches die Copolymerisation ermöglicht (*Abbildung 11*). Zur Verringerung des elektronischen Einflusses des Alkoxysilans auf die vinylische Endgruppe wird ein Alkylspacer benötigt. Durch *tert*-Butoxy-Schutzgruppen wird der Sauerstoff abgeschirmt, damit keine unerwünschte  $\sigma$ -Koordination an das Metallzentrum stattfindet. Das entstehende Copolymer sollte über die *tert*-Butoxysilangruppen durch Temperatur und Säure vernetzbar sein (vgl. Kapitel 2.3). Das Comonomer wird für die Copolymerisation mit Metallocenen sowie mit  $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren getestet.



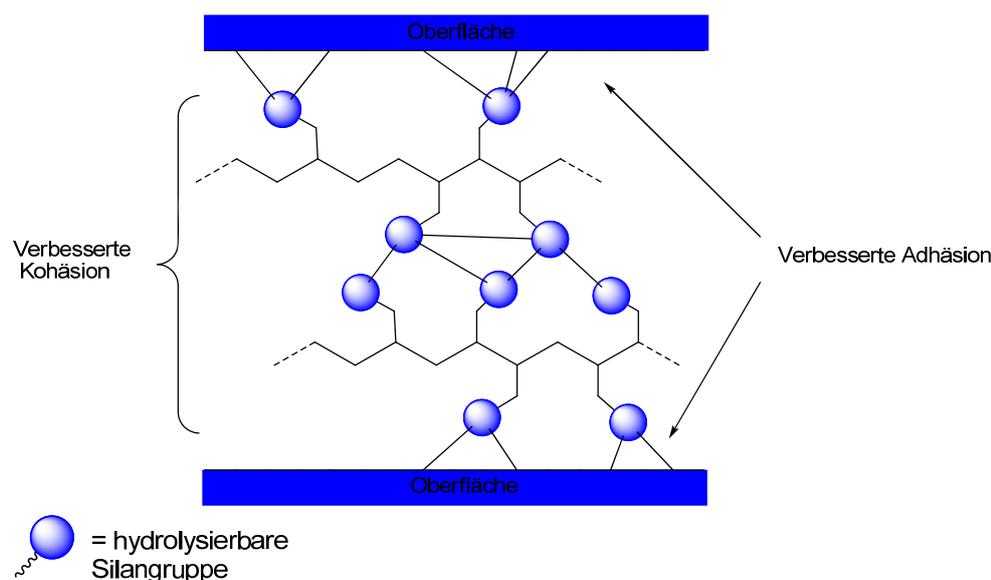
**Abbildung 11:** Neues Silanmonomer zur metallkatalysierten Copolymerisation



## 4. Polymerisation von Olefinen mit Übergangsmetallkatalysatoren

### 4.1 Ethenpolymerisation mit $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator 1

Eine bedeutsame Anwendung von vernetzbaren Polymeren liegt im Bereich der Heisskleber. Der Einsatz von silanmodifizierten, vernetzbaren Polyolefinen führt dabei zu verbesserten Eigenschaften (*Abbildung 12*). Die polaren Gruppen am Polymerrückgrat ermöglichen eine Adhäsion dieser Klebstoffe an polaren Oberflächen. Eine anschließende Feuchtigkeitsvernetzung erhöht die Kohäsion und führt zu einer verbesserten Temperaturstabilität. Ein solcher hitzebeständige Heißkleber eignet sich für die Verklebung von polaren und unpolaren Oberflächen und kann in der Automobilindustrie sowie in der Elektronik- und Möbelindustrie eingesetzt werden.<sup>[93]</sup>



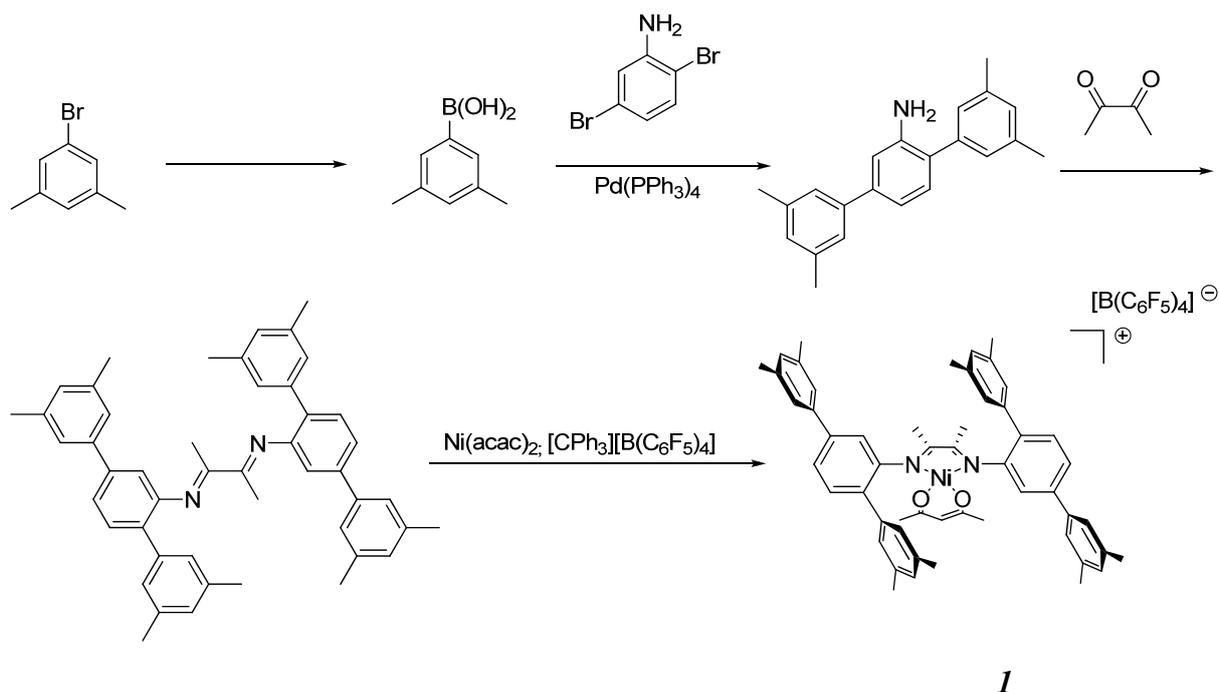
**Abbildung 12:** Verbesserte Klebeeigenschaften durch hydrolysierbare Silangruppen

Um Polyolefine als Schmelzkleber verwenden zu können wird ein sinnvoller Schmelzbereich benötigt. Dieser kann bei PE über den Verzweigungsgrad gesteuert werden. Mit einer steigenden Anzahl an Seitengruppen wird die Kristallinität und somit der Schmelzbereich erniedrigt. Zudem beschleunigt eine geringere Anzahl an kristallinen Bereichen zusätzlich die Feuchtigkeitsvernetzung (vgl. Kapitel 2.3.2).

Zur Synthese solcher Polymere wird die Homopolymerisation von Ethen mit dem octamethylsubstituierten 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator **1** durchgeführt. Durch den größeren Öffnungswinkel des 2,5-substituierten Terphenylliganden werden im Gegensatz zu seinen 2,6-substituierten Analoga Polymere mit geringen Molmassen ( $\leq 10.000$  g/mol) und einem hohen Verzweigungsgrad erhalten.<sup>[92]</sup> Für einen möglichen kommerziellen Einsatz werden geeignete Polymerisationsbedingungen gesucht, die sowohl eine hohe Produktivität des Katalysators gewährleisten, als auch zu verzweigten Polymeren mit geeigneten Molmassen von etwa 2000-10.000 g/mol führen. Desweiteren müssen diese Polyethylene einen möglichst hohen Anteil an vinylischen Endgruppen besitzen, um sie anschließend hydrosilylieren zu können.

### 4.1.1 Synthese des octamethylsubstituierten 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator **1**

Die Synthese von **1** erfolgt analog zu der Literaturvorschrift in vier Stufen (*Schema 28*).<sup>[17b]</sup> Hierbei wird zunächst in einer Grignardreaktion 1-Bromo-3,5-dimethylbenzol mit Trimethylborat zur 3,5-Dimethylphenylboronsäure umgesetzt. Es folgt eine palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kreuzkupplung, in welcher 3,5-Dimethylphenylboronsäure mit 2,5-Dibromoanilin zu 2,5-Diarylanilin verknüpft wird. Im letzten Schritt der 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ligandensynthese wird aus 2,5-Diarylanilin und Butandion in einer zweifach säurekatalysierten Kondensationsreaktion der  $\alpha$ -Diimin-Ligand erhalten. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs ist die Rotation um die C<sub>Aromat</sub>-N-Einfachbindung zwischen dem Stickstoff des 1,4-Diaza-1,3-Butadienteils und den 2,5-Terphenylrest gehindert. Es bildet sich ausschließlich das *trans*-Isomer.



**Schema 28:** Synthese des octamethylsubstituierten 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Komplex **1**

Der eingesetzte octamethylsubstituierte 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Komplex **1** wird aus dem  $\alpha$ -Diimin-Liganden, wasserfreiem Ni(acac)<sub>2</sub> und Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat erhalten. Während der Komplexbildung erfolgt eine Konformationsumwandlung des *trans*- zum *cis*-Isomer. Es besitzt eine quadratisch-planare Ligandensphäre und weist eine C<sub>2</sub>-Symmetrie auf.

#### 4.1.2 Ethenpolymerisation mit dem 2,5-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysator

Durch Variation des Ethendruckes und der Temperatur bei der Polymerisation mit **1** wird deren Einfluss auf die Produktivität des Katalysators und den Verzweigungsgrad sowie die Molmassen des entstehenden PE untersucht (*Tabelle 1*). Um die erhaltenen Polyethylene im Klebstoffbereich anwenden zu können, müssen sie einen hohen Verzweigungsgrad und eine geringe Molmasse besitzen, was in geringen Schmelztemperaturen resultiert. Für die Hydrosilylierung und zur besseren Charakterisierung sollte es sich um ein Polymer mit geringer molarer Masse (2000-10.000 g/mol) handeln. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in *Tabelle 1* aufgezeigt.

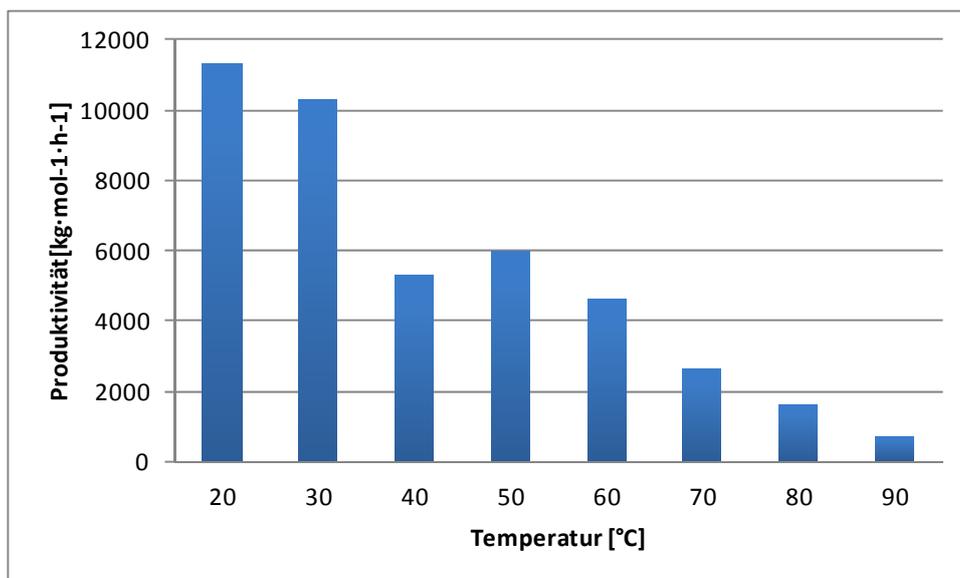
**Tabelle 1:** Ergebnisse der Ethenhomopolymerisation mit **1** <sup>[a]</sup>

Druck (bar)	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Produktivität (kg(PE)·mol <sup>-1</sup> (Ni)·h <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	Verzweigung/ 1000C- Atome	interne / vinylische Doppelbdg.	T <sub>m</sub> (°C)
10	90	2	700	1500	1,5	66	3,1/1	78
10	80	2	1600	1500	1,5	55	2,7/1	78
10	70	2	2600	2000	2,0	47	2,3/1	90
10	60	2	4600	2500	1,7	37	1,8/1	105
10	50	2	6000	5000	2,5	36	1,3/1	116
10	40	2	5300	9000	3,0	18	0,8/1	121
10	30	1	10300	11500	3,8	18	0,7/1	123
10	20	1	11300	12000	3,4	5	0,7/1	127
8	50	2	6100	4500	2,3	64	1,8/1	114
6	50	2	5000	3500	2,3	40	2,0/1	108
4	50	2	1400	3000	2,0	34	2,7/1	94

[a] Polymerisationsbedingungen: 8 μmol Katalysator **1**; 750 äq TMA als Aktivator; Druck=Argonvordruck (1,5 ± 0,2bar) + Ethendruck

#### 4.1.2.1 Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die Produktivität

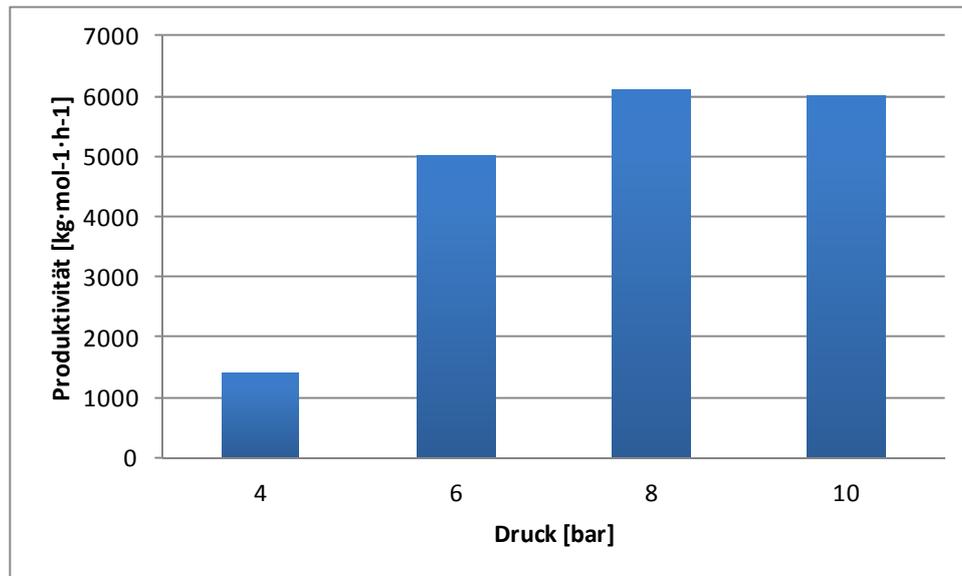
Die Produktivität von **1** ist sehr stark von der Reaktionstemperatur abhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab. Um dies zu untersuchen wird eine Polymerisationsreihe bei 10 bar und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (*Abbildung 13*).



*Abbildung 13: Einfluss der Temperatur auf die Produktivität von 1 (8,0  $\mu\text{mol}$  1, 10 bar Gesamtdruck)*

Bei den Temperaturen 20 °C und 30 °C liegt die gemessene Produktivität über 10.000  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , wohingegen sich die Produktivität bei 50 °C nahezu halbiert hat. Sie nimmt mit höherer Temperatur kontinuierlich ab und ist bei 90 °C mit einer Produktivität von 700  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  um eine Zehnerpotenz niedriger als bei den tiefen Temperaturen. Diese Abnahme kann durch die abnehmende Löslichkeit von Ethen in Toluol mit steigender Temperatur erklärt werden. Zusätzlich kann die zunehmende thermische Deaktivierung bzw. Zersetzung des Katalysators und die erhöhte Rate der Isomerisierung eine Rolle spielen.<sup>[39]</sup>

Um das Verhalten der Produktivität bei verschiedenen Drücken zu beobachten, wird die Polymerisation bei 50 °C und bei Drücken von 4, 6, 8 und 10 bar untersucht (*Abbildung 14*)

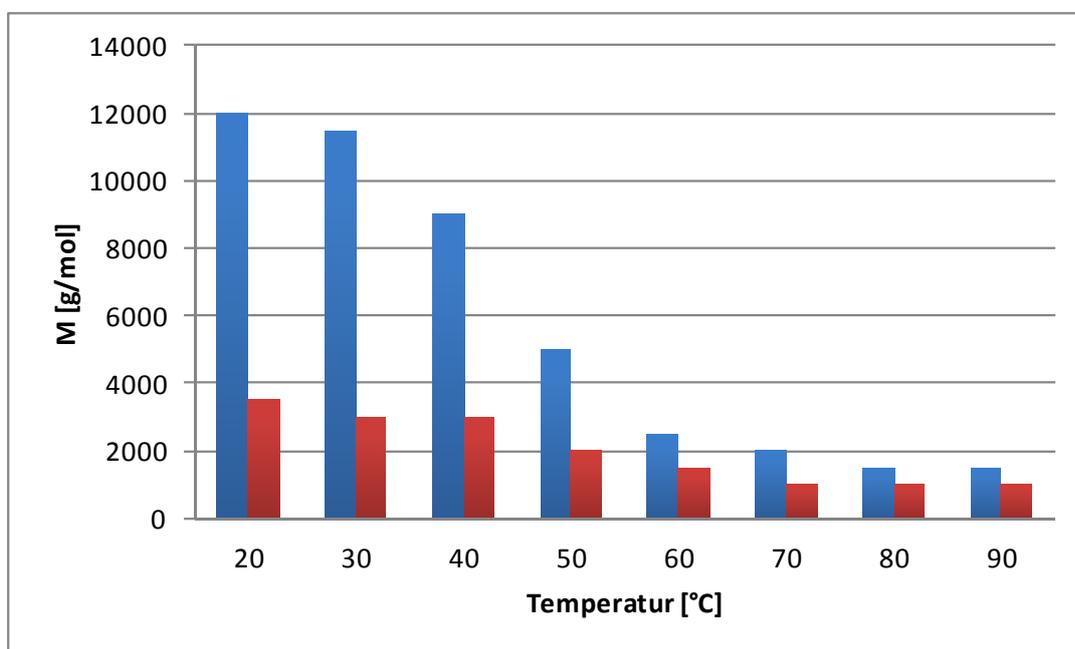


**Abbildung 14:** Produktivität von **1** bei verschiedenen Gesamtdrücken ( $8,0 \mu\text{mol } 1$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , TMA)

Bei 8 und 10 bar ist eine nahezu gleich hohe Produktivität von etwa  $6000 \text{ kg(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$  festzustellen. Bei einem Druck von 6 bar sinkt diese im Vergleich zu den höheren Drücken auf  $5000 \text{ kg(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$  ab, wohingegen bei einem Druck von 4 bar ein deutlicher Abfall auf  $1400 \text{ kg(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$  zu erkennen ist. Die abnehmende Katalysatorproduktivität mit fallendem Ethendruck wird wiederum durch die abnehmende Konzentration des Monomers in Toluol verursacht. Bei dem verwendeten Versuchsaufbau ist es nicht möglich den Solldruck höher als 10 bar einzustellen. Aufgrund von Ergebnissen anderer Arbeiten, die zeigen dass bei Polymerisationstemperaturen von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken von 10, 20 und 30 bar der Ethendruck keinen Einfluss auf die Produktivität besitzt,<sup>[92]</sup> ist anzunehmen, dass eine weitere Erhöhung des Drucks nicht in einer höheren Produktivität resultiert.

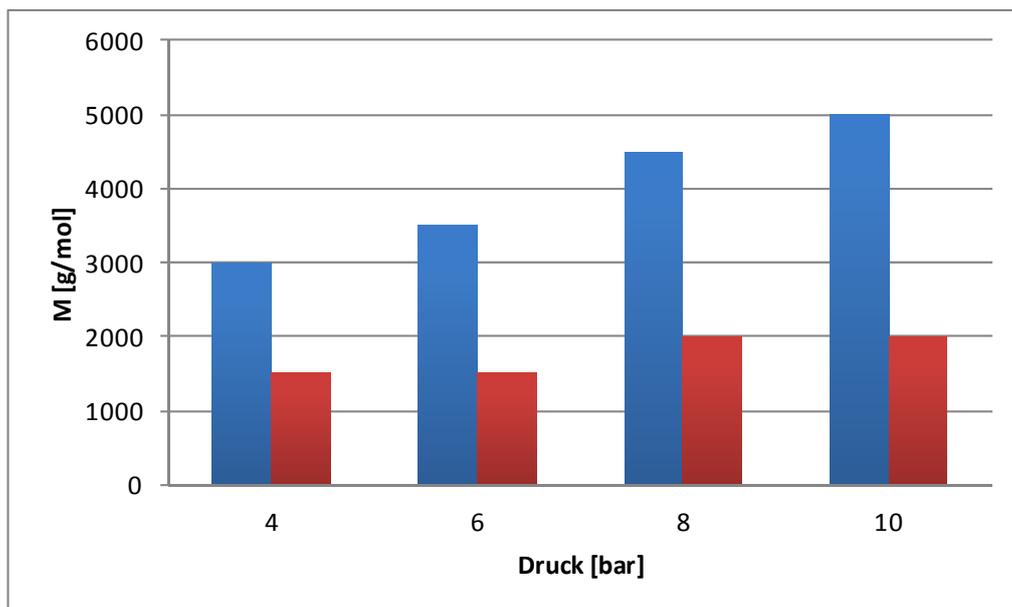
#### 4.1.2.2 Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die molaren Massen

Abbildung 15 zeigt die Abhängigkeit des  $M_w$  der Polyethylene von der Polymerisationstemperatur. Mit steigender Temperatur sinken die Molmassen der Polyethylene. Bei tieferen Temperaturen, im Bereich von 20 und 30 °C, werden Polymere mit vergleichsweise hohen molaren Massen von bis zu 12000 g/mol (20 °C) erhalten, wohingegen ab 50 °C ein deutlicher Abfall feststellbar ist, der ab 80 °C mit Molmassen von 1500 g/mol stagniert. Durch den Vergleich mit den jeweils zugehörigen molaren Massen  $M_n$  zeigt sich, dass die Polymere bei tiefen Temperaturen eine sehr breite Molmassenverteilung aufweisen.



**Abbildung 15:**  $M_w$  (blau) und  $M_n$  (rot) der Polyethylene bei verschiedenen Temperaturen (10 bar, 8,0  $\mu\text{mol I}$ , 5 bar Gesamtdruck)

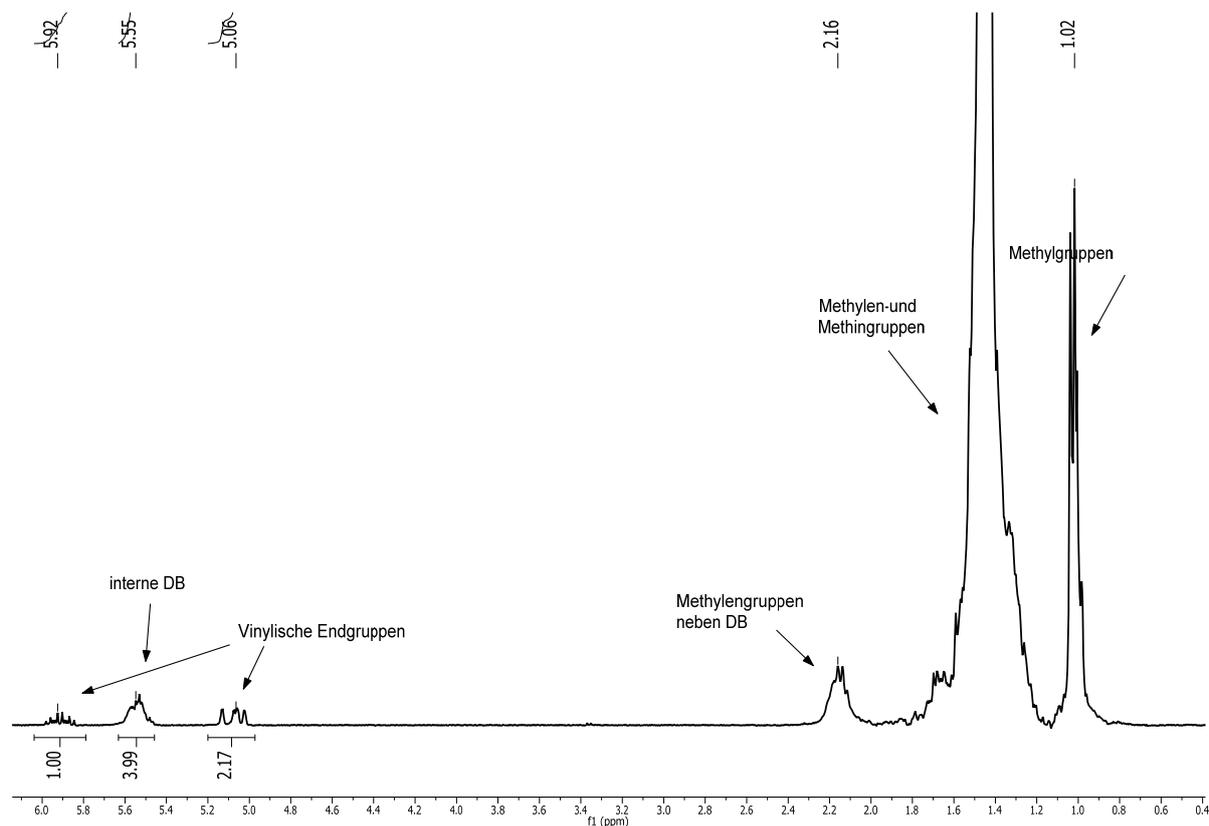
Polymerisationen bei 50 °C und unterschiedlichen Drücken zeigen wie erwartet eine Abnahme der molaren Massen  $M_n$  und  $M_w$  der Polyethylene mit fallendem Monomerdruck (Abbildung 16). Die Ursache hierfür ist die abnehmende Rate der bimolekularen Kettenwachstumreaktion bei einer gleichbleibenden Rate der unimolekularen  $\beta$ -Hydrideliminierung. Somit sind die beobachteten niedrigen Molmassen bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken vor allem durch die schlechte Ethenlöslichkeit im Reaktionsmedium zu erklären, da dies das Kettenwachstum verlangsamt.



*Abbildung 16:  $M_w$  der Polyethylene bei verschiedenen Drücken (50 °C, 8,0  $\mu\text{mol l}$ )*

#### 4.1.2.3 Mikrostruktur der Polyethylene

Mit Hilfe von Hochtemperatur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lässt sich die Struktur der Polymere genauer untersuchen. *Abbildung 17* zeigt ein exemplarisches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

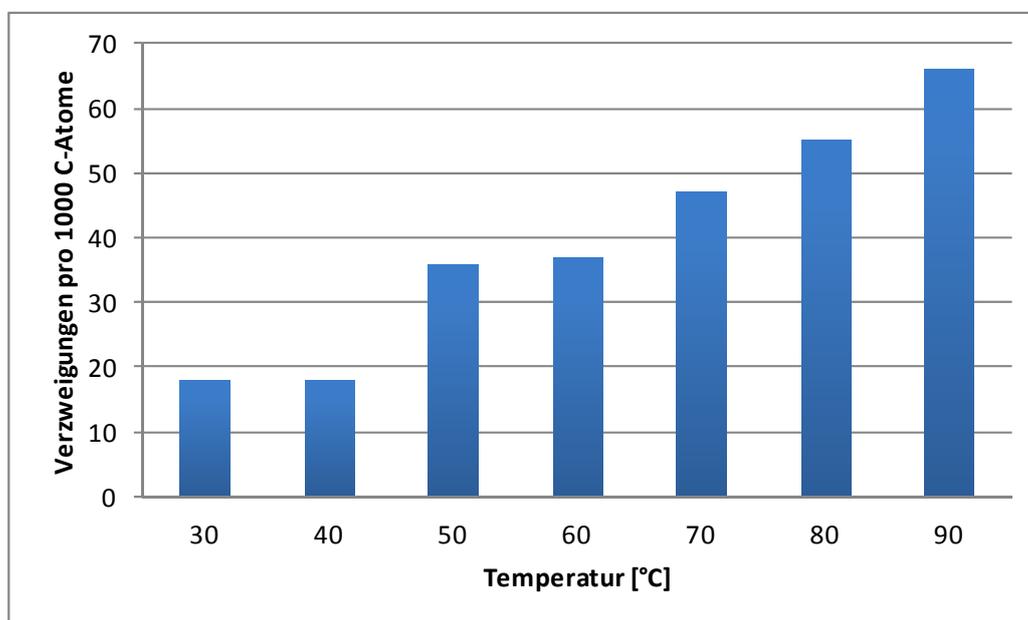


**Abbildung 17:** HT- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Polyethylen in Brombenzol bei 110 °C (8,0  $\mu\text{mol}$  **1**, 60 °C, 10 bar)

Das Signal der Methylgruppen, sowohl der Hauptkette als auch der Seitenketten, ist bei 1,02 ppm zu sehen. Methylen- und Methingruppen liefern ein breites Multiplet im Bereich von 1,3 bis 1,8 ppm. Methylengruppen in direkter Nachbarschaft zu einer Doppelbindung zeigen ein Signal bei 2,16 ppm. Im Bereich von 5,0 bis 6,0 ppm sind die Signale der Endgruppen zu sehen. Bei der Polymerisation entstehen nicht nur vinylische Doppelbindungen (5,06 ppm; 5,92 ppm) sondern auch interne Doppelbindungen (5,55 ppm).

#### 4.1.2.4 Einfluss der Temperatur und des Drucks auf den Verzweigungsgrad

Der Verzweigungsgrad der Polymere wird anhand des Integralverhältnisses der Endgruppensignale (endständigen Methylgruppen und vinylische Doppelbindungen) zu der gesamten Menge der Signale ermittelt und in Anzahl der Verzweigungen pro 1000 C-Atome angegeben. *Abbildung 18* verdeutlicht, dass der Verzweigungsgrad mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Werte reichen von etwa 20 bis 70 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome.

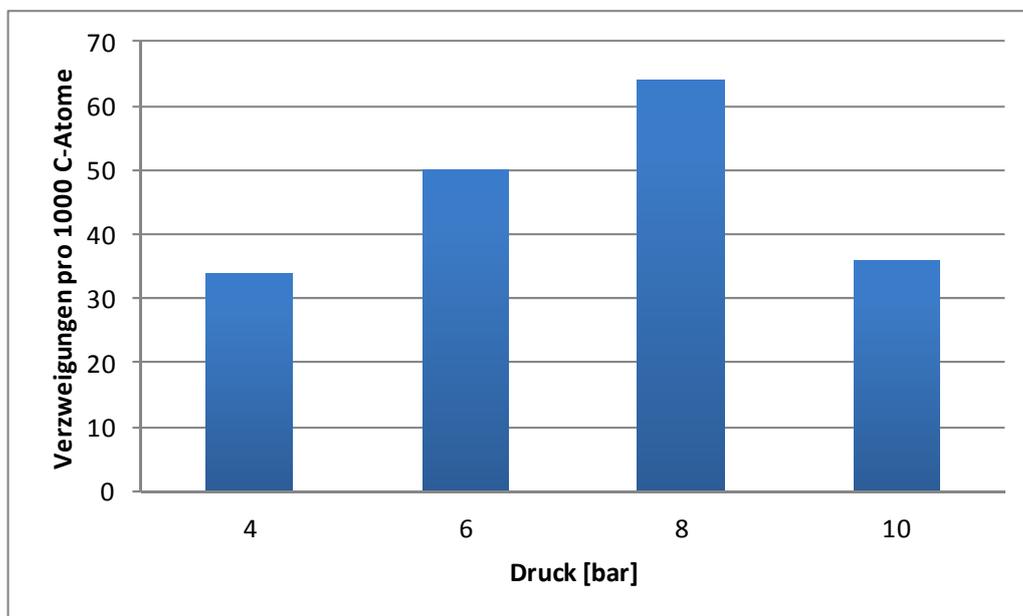


**Abbildung 18:** Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (8,0  $\mu\text{mol}$  **1**, 10 bar Gesamtdruck)

Dieses Verhalten stimmt mit der in der Literatur beschriebenen Theorie überein, dass mit steigender Polymerisationstemperatur zunehmend die zu Verzweigungen führende unimolekulare Kettenwanderung gegenüber der bimolekularen Insertion eines Monomers bevorzugt wird und damit die Polymere zunehmend stärker verzweigen.<sup>[43]</sup>

Um den Einfluss der Ethenkonzentration getrennt zu untersuchen, wurden Polymerisationen bei konstanter Temperatur (50°C) und unterschiedlichen Ethendruck durchgeführt. Bei einer

Erhöhung des Drucks von 4 bar auf 6 bar bzw. 8 bar zeigt sich eine Zunahme in der Anzahl der Verzweigungen. Wird der Monomerdruck weiter auf 10 bar gesteigert, so nimmt der Verzweigungsgrad ab (*Abbildung 19*).

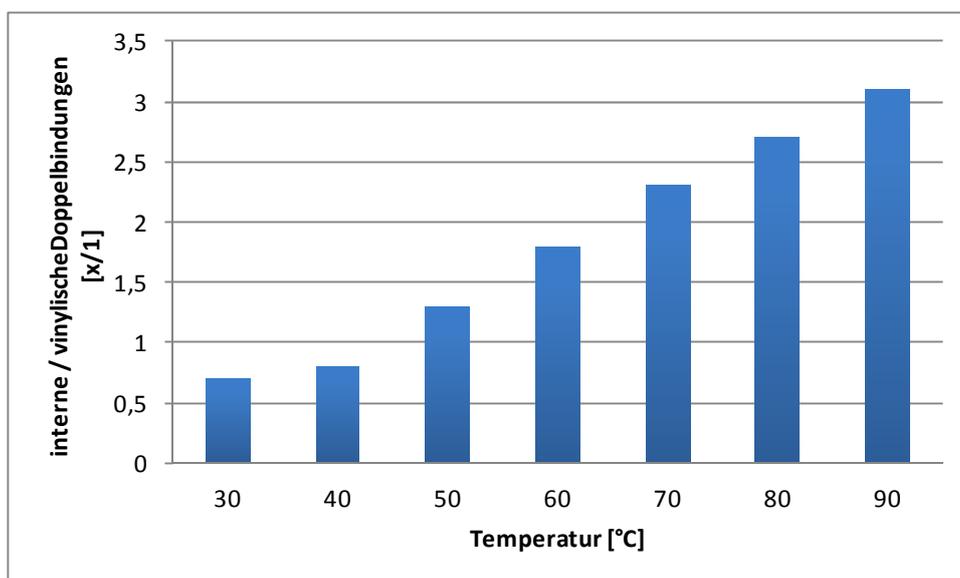


**Abbildung 19:** Verzweigung pro 1000C-Atome in Abhängigkeit vom Druck (50 °C, 8,0  $\mu\text{mol}$  I)

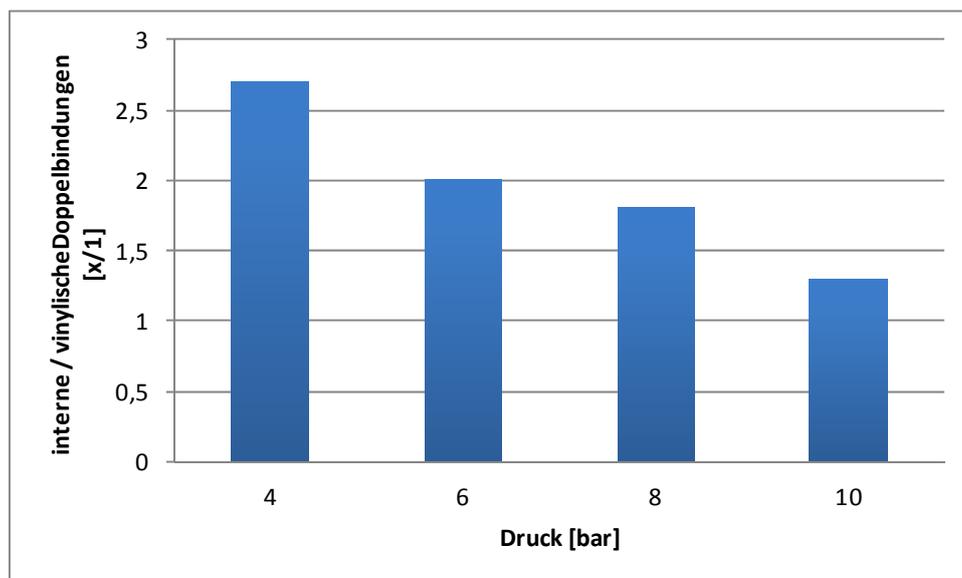
Einer Verzweigung geht immer eine unimolekulare  $\beta$ -Hydrid Übertragungsreaktion mit anschließender Isomerisierung voraus (vgl. Kapitel 2.1.2.4). Bei geringen Ethenkonzentrationen kann es aber nach der Bildung des  $\pi$ -Komplex vermehrt zu einer Freisetzung der Polymerkette und zu einem erhöhten Anteil an internen Doppelbindungen kommen. Bei steigender Ethenkonzentration hingegen wird nach der Isomerisierung aufgrund der erhöhten Rate des Kettenwachstums Ethen inseriert und somit die Anzahl der Verzweigungen erhöht. Bei 10 bar nimmt die Anzahl an Verzweigungen wieder ab, was mit einer erhöhten Insertionsrate zusammenhängt, welche nun sehr viel größer wird, als die Rate der für die Isomerisierung notwendigen unimolekularen  $\beta$ -Hydrid Übertragungsreaktionen. Dies wurde ebenfalls in vorherigen Arbeiten festgestellt.<sup>[92]</sup> Dieser Trend ab Drücken größer 8 bar deckt sich mit der Theorie von *Brookhart et al.*, die besagt, dass mit steigendem Ethendruck die Insertion eines Monomers der Eliminierung bevorzugt wird.<sup>[43]</sup>

#### 4.1.2.5 Verhältnis von internen zu endständigen Doppelbindungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen neben den vinylichschen Endgruppen auch eine hohe Anzahl an internen Doppelbindungen. Da diese auch bei unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden, unter Eiskühlung oder ohne Zugabe von Salzsäure, nicht abnehmen, kann davon ausgegangen werden, dass sie während der Polymerisation entstehen. Zur genaueren Betrachtung wird das Verhältnis von internen und endständigen Doppelbindungen anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ermittelt.

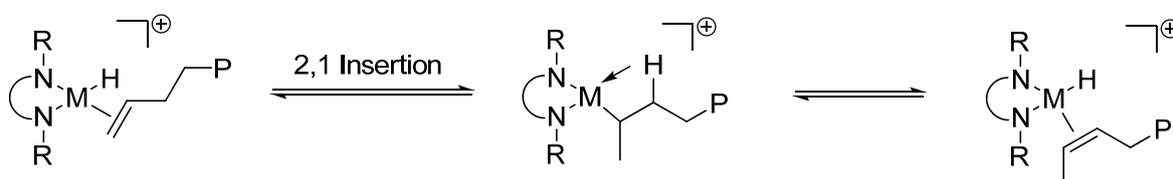


**Abbildung 20:** Verhältnis von internen zu vinylichschen Doppelbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen (8  $\mu\text{mol}$  **1**, 10 bar)



**Abbildung 21:** Verhältnis von internen zu vinylichen Doppelbindungen bei unterschiedlichen Drücken ( $8 \mu\text{mol } 1$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Diese Betrachtungen zeigen, dass sich das Verhältnis von internen zu vinylichen Doppelbindungen bei steigenden Temperaturen und sinkenden Drücken erhöht (Abbildung 20, Abbildung 21). Die internen Doppelbindungen werden durch Abbruchsreaktionen nach der 2,1 Isomerisierung gebildet (Schema 29). Bei wiederholter 2,1 Insertion werden mehr Verzweigungen gebildet, durch Abbrüche steigt somit aber auch die Anzahl an internen Doppelbindungen. Für die Herstellung von Polymeren mit geeigneten  $M_w$  sind entweder höhere Temperaturen oder geringe Drücke notwendig. Da sowohl eine Temperaturerhöhung, als auch eine Erniedrigung des Ethendrucks die Anzahl an internen Doppelbindungen im Verhältnis zur Anzahl an endständigen Doppelbindungen erhöht ist dieser Katalysator nicht für die Synthese von Polyethylenen, die einer Silanmodifikation zugänglich sind, geeignet.



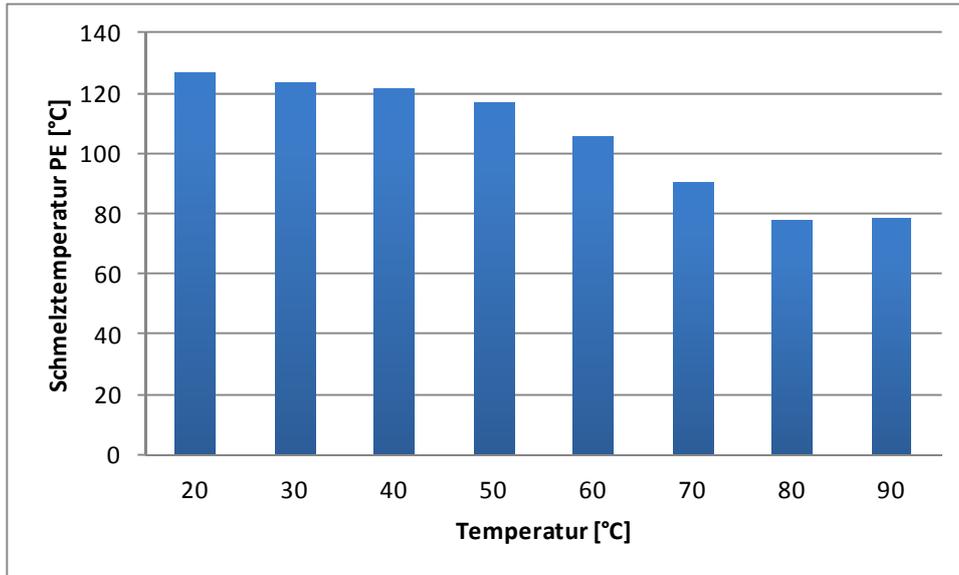
**Schema 29:** Bildung der internen Doppelbindung durch Isomerisierung

#### ***4.1.2.6 Thermisches Verhalten der Polyethylene***

Das Schmelzverhalten der Polyethylene wird mittels DSC bestimmt. Dabei wird das Signalmaximum der erhaltenen Schmelzkurven als Schmelzpunkt des Polymers festgelegt.

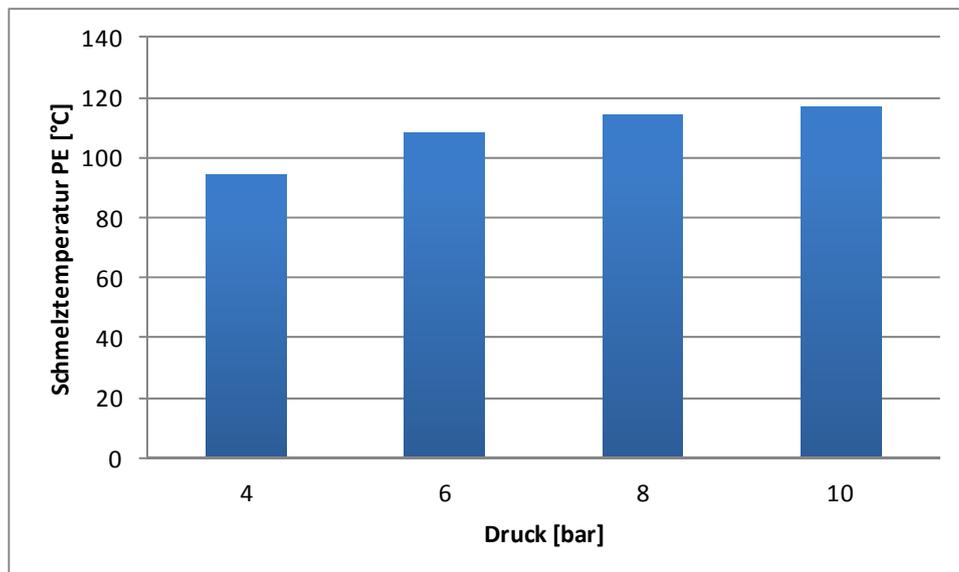
Die Schmelztemperatur  $T_m$  ist abhängig von der intermolekularen Wechselwirkung der Polymerketten untereinander. Je besser diese sich annähern können, desto höher sind die Wechselwirkungen und somit auch der Schmelzpunkt. Dabei ist die Wechselwirkung der Polymere hauptsächlich von zwei Faktoren beeinflusst: Zum einen durch die Art und Anzahl der Kettenverzweigungen und zum anderen durch das Molekulargewicht der Polymere. Je höher der Verzweigungsgrad der Polymere ist, desto schlechter können sich die Ketten annähern und folglich ist die Wechselwirkung verringert. Hohe Molekulargewichte haben hingegen eine gute Wechselwirkung und somit eine höhere Kristallinität zur Folge.

*Abbildung 22* betrachtet die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von der Polymerisationstemperatur. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Polymerisationstemperatur die Schmelzpunkte abnehmen. Dies bestätigt das oben angeführte Ergebnis (Kapitel 4.1.2.2), da höhere Polymerisationstemperaturen sowohl einen höheren Verzweigungsgrad als auch ein geringeres Molekulargewicht der Polymere zur Folge haben.



**Abbildung 22:** Schmelztemperatur von PE in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (8,0  $\mu\text{mol l}$ , 10 bar Gesamtdruck)

Die Abhängigkeit der Schmelzpunkte vom Monomerdruck zeigt *Abbildung 23*. Mit zunehmendem Druck nimmt die Schmelztemperatur der Polyethylene zu. Dies ist wiederum auf das mit zunehmendem Monomerdruck ansteigende Molekulargewicht (vgl. Kapitel 4.1.2.2) zurückzuführen.

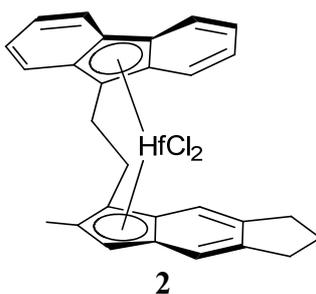


**Abbildung 23:** Schmelztemperatur von PE in Abhängigkeit vom Monomerdruck (8,0  $\mu\text{mol l}$ , 50 °C)

## 4.2 Propenpolymerisation mit Hafnocen 2

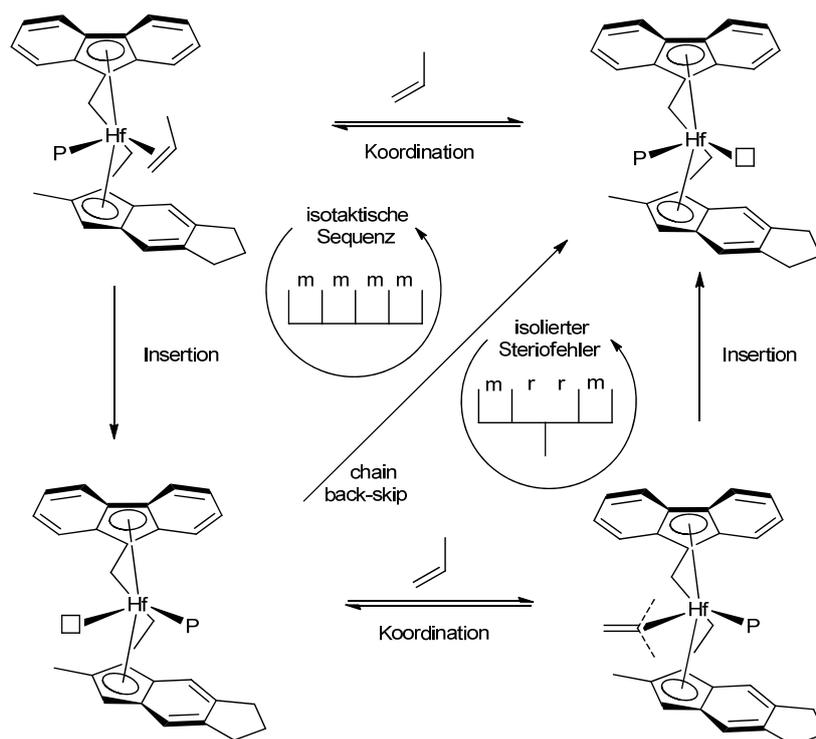
Ein weiteres Ziel dieser Doktorarbeit sind neuartige Polymerstrukturen, die durch Kondensation von Polymeren mit hydrolysierbaren Silanendgruppen erhalten werden sollen. Da die Polymerisation mit dem  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysator keine Herstellung von Polymeren mit ausschließlich endständigen Doppelbindungen ermöglicht (vgl. Kapitel 4.1), werden weitere Polymerisationen mit Metallocenen durchgeführt.

Speziell bei der Ethenpolymerisation mit Metallocenen werden bei Abwesenheit von Kettenübertragungsreagenzien vinylische Endgruppen erhalten. Durch ihre hohe Aktivität führen sie hauptsächlich zu linearem Polyethylen mit hohen molaren Massen. Neben der Polymerisation von Ethen werden Metallocene auch häufig für die Polymerisation von Propen verwendet. Hierbei können abhängig von der Komplexsymmetrie unterschiedliche Mikrostrukturen von ataktischen PP bis hin zu hoch isotaktischen PP synthetisiert werden. Somit kann durch geeignete Wahl des Metallocens der Schmelzbereich des PP und dessen  $M_w$  exakt eingestellt werden. Die Abbruchmechanismen von Polypropylen erzeugen verschiedene Kettenenden. Vinylidenische Endgruppen durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, allylische Endgruppen durch  $\beta$ -Methyleliminierung und gesättigte Endgruppen bei einer Kettenübertragung auf den Cokatalysator. Wie in Kapitel 2.1.1.3 beschrieben, wird der Kettentransfer bei dem TIBA/Triyltetrakis(pentafluorophenyl)borat aktivierten Katalysatorsystem kaum beobachtet. Allylische Endgruppen sind bei der Hydrosilylierung aktiver als vinylidenische Endgruppen, da sie leichter zugänglich sind. Es wird dementsprechend ein Metallocenkatalysator gesucht, der zum einen PP mit einer ausreichenden Anzahl an Stereofehlern produziert, um eine bessere Löslichkeit zu erhalten, und zum anderen hauptsächlich zu  $\beta$ -Methyleliminierung als Kettenabbruch führt. Der  $C_1$  symmetrische Katalysator *rac*-[1-(9- $\eta^5$ -Fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ indenyl)-ethan]hafnium dichlorid **2** produziert isotaktisches PP mit einer variablen Anzahl von Stereofehlern (*Abbildung 24*).<sup>[11, 94]</sup>



**Abbildung 24:** Eingesetztes Hafnocen 2

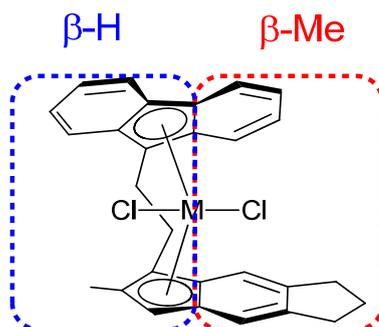
Es handelt sich bei diesem  $C_1$ -symmetrischen Metallocen um einen sogenannte „dual-side“ Katalysatoren, der sowohl eine stereoselektive als auch eine nicht stereoselektive Seite besitzt. Der rechte Teil bildet die isotaktischen Sequenzen im Polymer, während der linke, nicht selektive Teil des Metallocens, Stereofehler in den Polymerstrang einbaut (*Schema 30*). Der Wechsel zwischen den beiden Seiten erfolgt mit Hilfe des back-skip-Mechanismus. Dieser Seitenwechsel ist abhängig von der Propenkonzentration und der Temperatur. Mittlerweile haben theoretische Berechnungen und Studien an vergleichbaren Komplexen den back-skip-Mechanismus bestätigt.<sup>[95]</sup> Dieser Einbau von Stereofehlern in den Polymerstrang führt zu einer starken Veränderung der physikalischen Eigenschaften. Das gebildete Polypropylen zeigt das physikalische Verhalten eines elastischen Materials und wird deshalb als elastisches Polypropylen (ePP) bezeichnet.



**Schema 30:** Polymerisationsmechanismus der  $C_1$ -symmetrischen Metallocene <sup>[11]</sup>

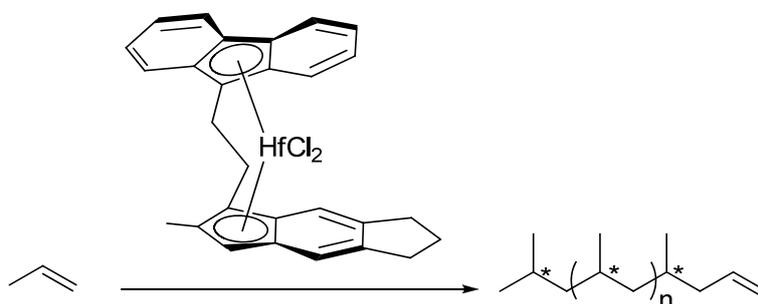
Neben dem Polymerisationsmechanismus wurden in jüngster Zeit von *Rieger* und *Schöbel* die Kettentranferreaktionen solcher Metallocene näher untersucht.<sup>[96]</sup> Dabei wurde neben dem Hafnocen auch das analoge Zirkonocen eingesetzt und die erhaltenen Polypropylene charakterisiert. Es zeigte sich, dass das Hafnocen im Gegensatz zum Zirkonocen meist zu  $\beta$ -Methyleliminierungen führt. Das beim  $\beta$ -Methyl-Transfer gebildete Produkt ( $M-CH_3^+$ ) zeichnet sich im Fall des Hafniums durch eine stabilere M-C  $\sigma$ -Bindung aus. Diese ist dafür verantwortlich, dass für das Hafnocen die  $\beta$ -Methyl- der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung vorgezogen wird,<sup>[97]</sup>

Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit des Abbruchmechanismus von den unterschiedlichen Seiten der Metallocene postuliert. Je nachdem an welcher Seite des Komplexes die Polymerkette koordiniert, wird ein bestimmter Abbruchmechanismus favorisiert. Befindet sich die wachsende Polymerkette auf der rechten Seite des Komplexes wird die  $\beta$ -Methyl-Eliminierung vergleichbar mit  $SiMe_2(Flu)ZrCl_2$  bevorzugt, während die linke Komplexseite die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung vergleichbar mit  $rac-SiMe_2(Ind)_2ZrCl_2$  begünstigt.<sup>[32, 98]</sup> Somit führen die unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Seiten des  $rac$ -[1-(9- $\eta^5$ -Fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ indenyl)-ethan]hafniumdichlorids zu unterschiedlichen Abbruchmechanismen.



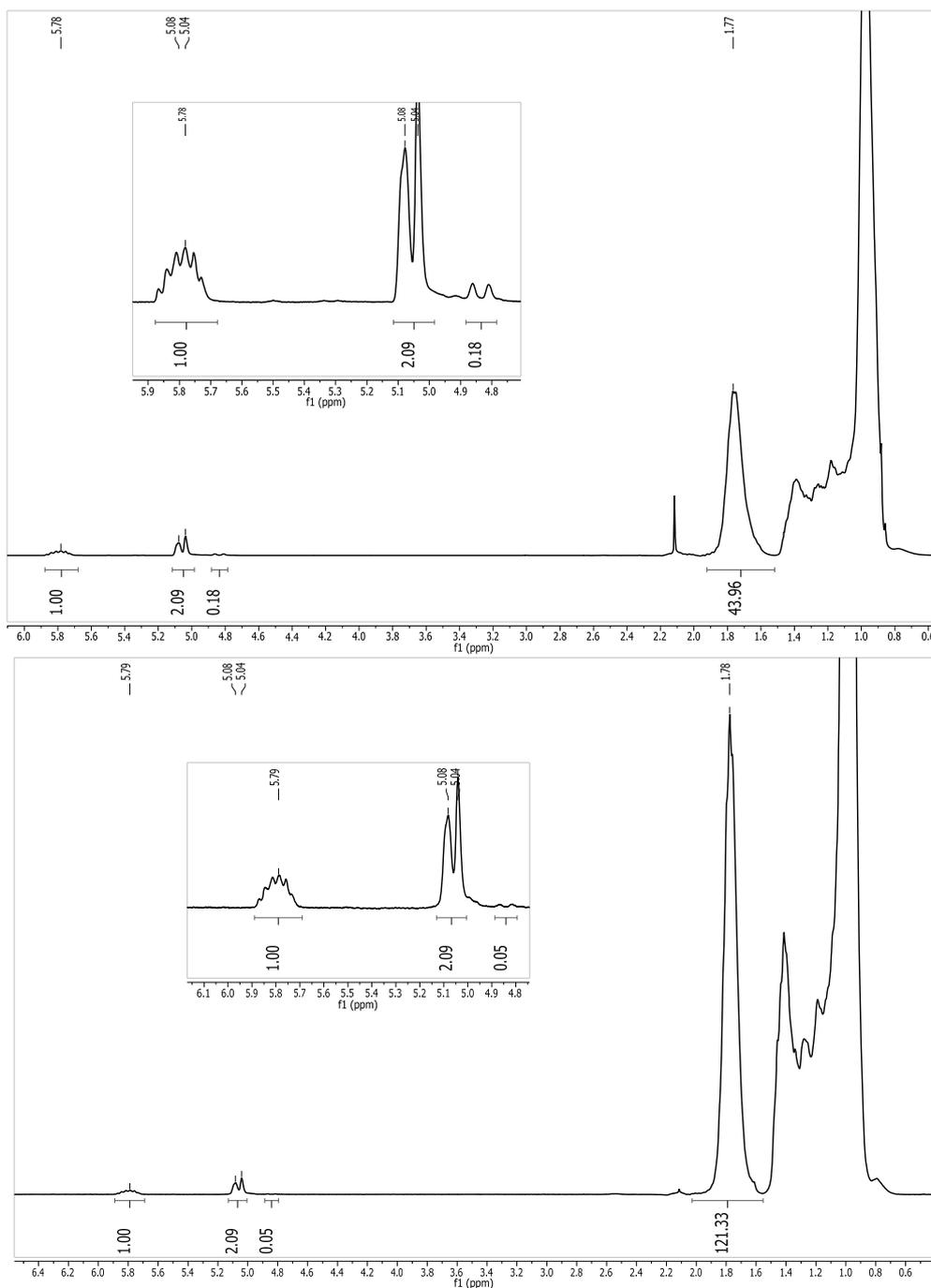
**Abbildung 25:** Abhängigkeit des Kettenabbruchmechanismus von der Katalysatorseite

Da bereits Vorarbeiten zur Polymerisation mit **2** vorhanden sind, müssen keine Polymerisationsreihen durchgeführt werden, sondern es können gezielt zwei verschiedene Polymere synthetisiert werden. Um eine gute Löslichkeit der Polymere in Toluol schon bei Raumtemperatur zu gewährleisten, sowie die Endgruppencharakterisierung mittels NMR-Spektrum zu ermöglichen wurden Polymere mit einem  $M_n$  unter 10.000 g/mol hergestellt (Schema 31).



**Schema 31:** Propen-Homopolymerisation mit **2**

Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der beiden Polymere zeigen, wie erwartet, hauptsächlich die Endgruppensignale bei 5,79 ppm und bei 5,08 ppm, die den allylischen Endgruppen entsprechen. Das Signal bei 4,84 ppm entspricht vinylidenischen Endgruppen, die durch  $\beta$ -Hydrideliminierung entstanden sind. Das kurze Oligomer (**P1**) hat zu 90 % allylische Endgruppen, das längere (**P2**) zu 98 % (Tabelle 2).



**Abbildung 26:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Polypropylene in Toluol, **P1**(oben), **P2**(unten)

Die molare Masse und die Glasübergangstemperatur der Polymere werden mittels GPC und DSC ermittelt. Aufgrund der guten Löslichkeit in Toluol und der hohen Anzahl an allylischen Endgruppen werden Polypropylene mit guten Voraussetzungen für die folgenden Hydrosilylierungen erhalten (Tabelle 2).

**Table 2: Ergebnisse der Propenhomopolymerisation** <sup>[a]</sup>

Polymer	T (°C)	Druck (bar)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	Produktivität (kg(PP)mol <sup>-1</sup> (Hf)h <sup>-1</sup> )	Tg (°C)	Vinylische Endgruppe (%)
<b>P1</b>	80	3	2500	5000	11000	-27	90
<b>P2</b>	70	5	9000	21 000	3000	-13	98

<sup>[a]</sup> 5 μmol **2**, t = 30 min, Druck = Argonvordruck (1,3bar) + Propendruck



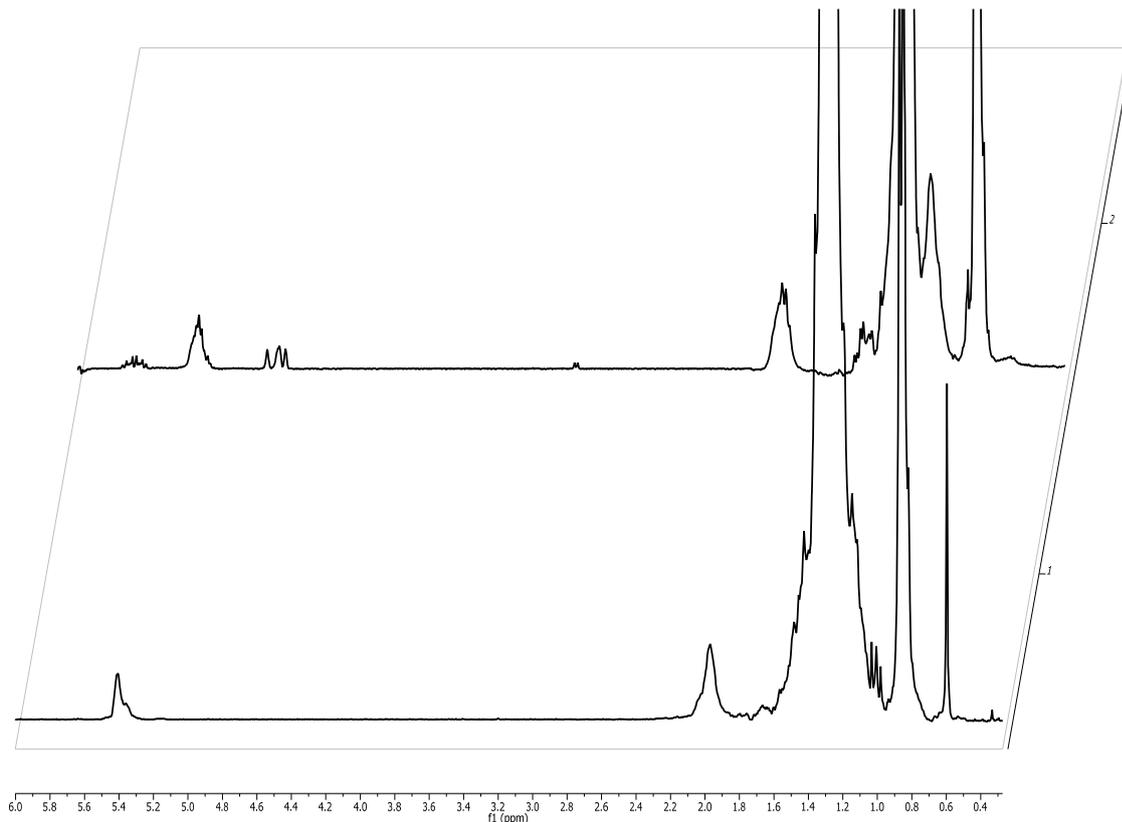
## 5. Funktionalisierung von Polyolefinen mit Silanen

### 5.1 Endgruppenfunktionalisierung der Polymere

#### 5.1.1 Endgruppenfunktionalisierung der Polyethylene aus $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren und anschließende Hydrolyse

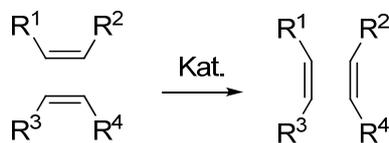
In Kapitel 4.1.2.5 ist ersichtlich, dass die Polymerisation von Ethen mit dem verwendeten  $\alpha$ -Diimin-Katalysator **1** neben den vinyllischen auch zu internen Doppelbindungen führt. Die Hydrosilylierung dieser Polyethylene mit Dichlormethylsilan wird unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Wie erwartet zeigt sich, dass die internen Doppelbindungen nicht reagieren. Die besten Ergebnisse werden bei heterogener Hydrosilylierung direkt in Dichlormethylsilan erzielt. Das Polymer wird dazu gemahlen und in dem Silan suspendiert, anschließend wird der Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan Komplex (*Karstedt* Katalysator) zugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. In *Abbildung 27* ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines hydrosilylierten Polyethylens zu sehen. Die Signale der vinyllischen Doppelbindungen (4,7 ppm; 5,7 ppm) sind verschwunden, aber das Signal der internen Doppelbindung bei 5,4 ppm bleibt nahezu vollständig erhalten.

Die hydrosilylierten Polyethylene können von den nicht reagierten nicht abgetrennt werden, um bei der anschließenden Pfropfung Polymere zu erhalten, die mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe pro Kette enthalten. Durch die hohe Anzahl an internen Doppelbindungen kann dieses Ziel nicht erreicht werden, weshalb nach alternativen Methoden gesucht wird.



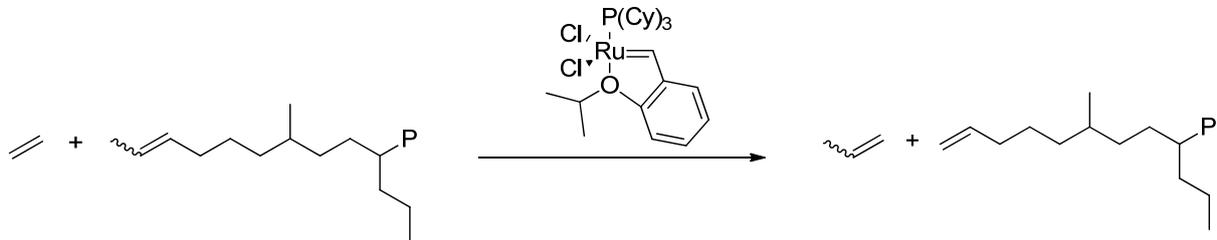
**Abbildung 27:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines Polyethylens vor (oben) und nach der Hydrosilylierung (unten)

Eine Möglichkeit um das Verhältnis der vinyllischen zu internen Doppelbindungen zu erhöhen besteht in einer nachträglichen Metathesereaktion mit Ethen. Es handelt sich dabei um eine Disproportionierungsreaktion von Doppelbindungen in Olefinen die durch Metallcarbene katalysiert wird und über einen *Chauvin*-Mechanismus verläuft.<sup>[99]</sup> Bei unterschiedlichen Olefinen wird auch von einer Kreuzmetathese gesprochen.



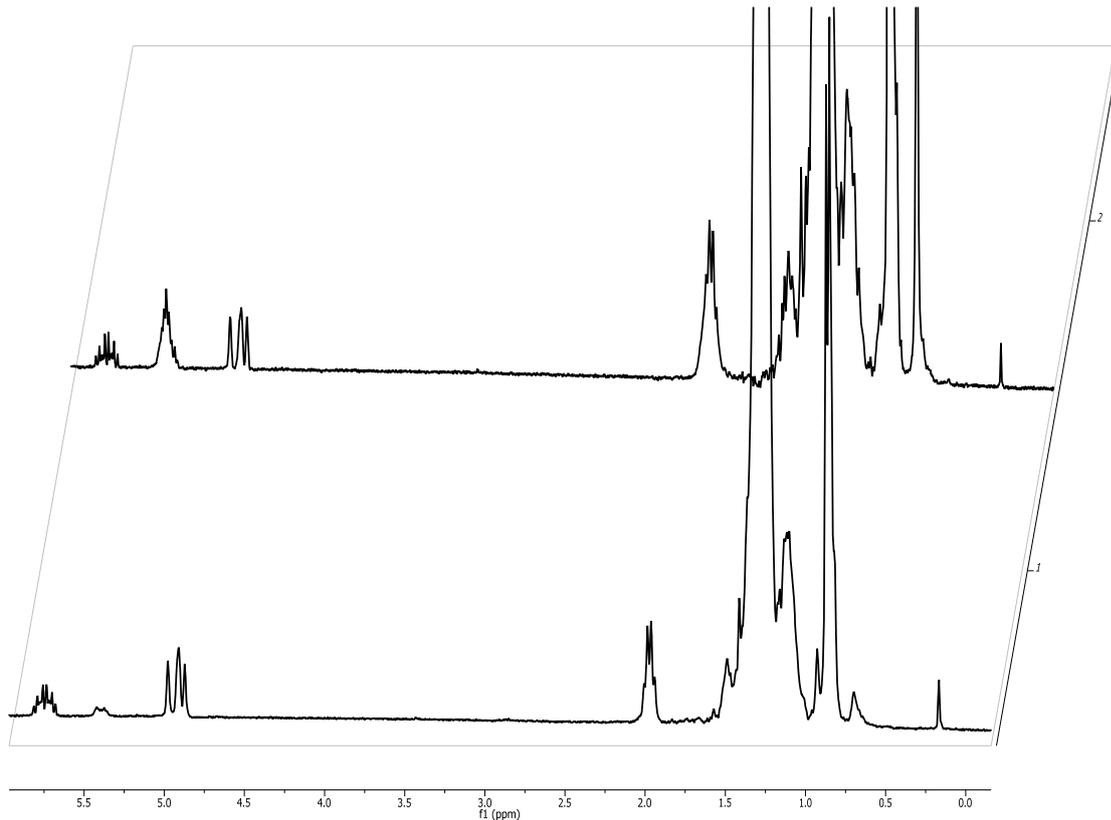
**Schema 32:** Metathese zweier Olefine

Es wird in einem Stahlautoklaven bei 110° C, 20 bar Ethen aufgepresst und 3 Gew% des *Grubbs Hoveyda I* Katalysator (Dichloro(*o*-isopropoxyphenylmethyl)(tricyclohexylphosphin)ruthenium(II)) eingesetzt (*Schema 33*).



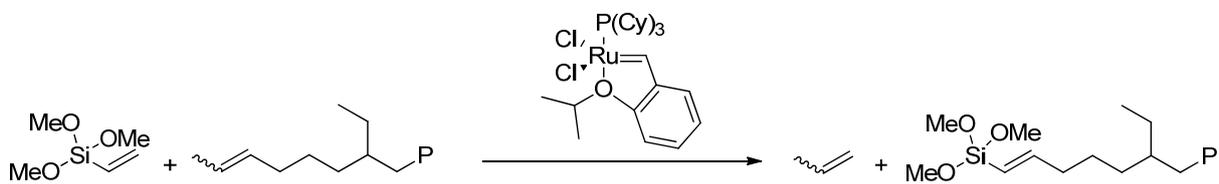
**Schema 33:** Metathese von Polyethylen und Ethen mit dem *Grubbs Hoveyda I* Katalysator

*Abbildung 28* zeigt die <sup>1</sup>H-NMR Spektren des Polyethylen vor und nach der Metathese mit Ethen. Die Abnahme der internen Doppelbindungen (5,4 ppm) ist deutlich zu erkennen. Allerdings ist die Reaktion nicht vollständig. Auch bei längerer Reaktionszeit kann die internen Doppelbindungen nicht vollständig entfernt werden. Da es sich bei der Metathese um einen zusätzlichen Reaktionsschritt handelt, der eine lange Reaktionszeit benötigt und der durch den Katalysator und die Bedingungen sehr kostenintensiv ist, wird eine weitere Alternative zu diesem aufwändigen, unvollständigen Weg gesucht.



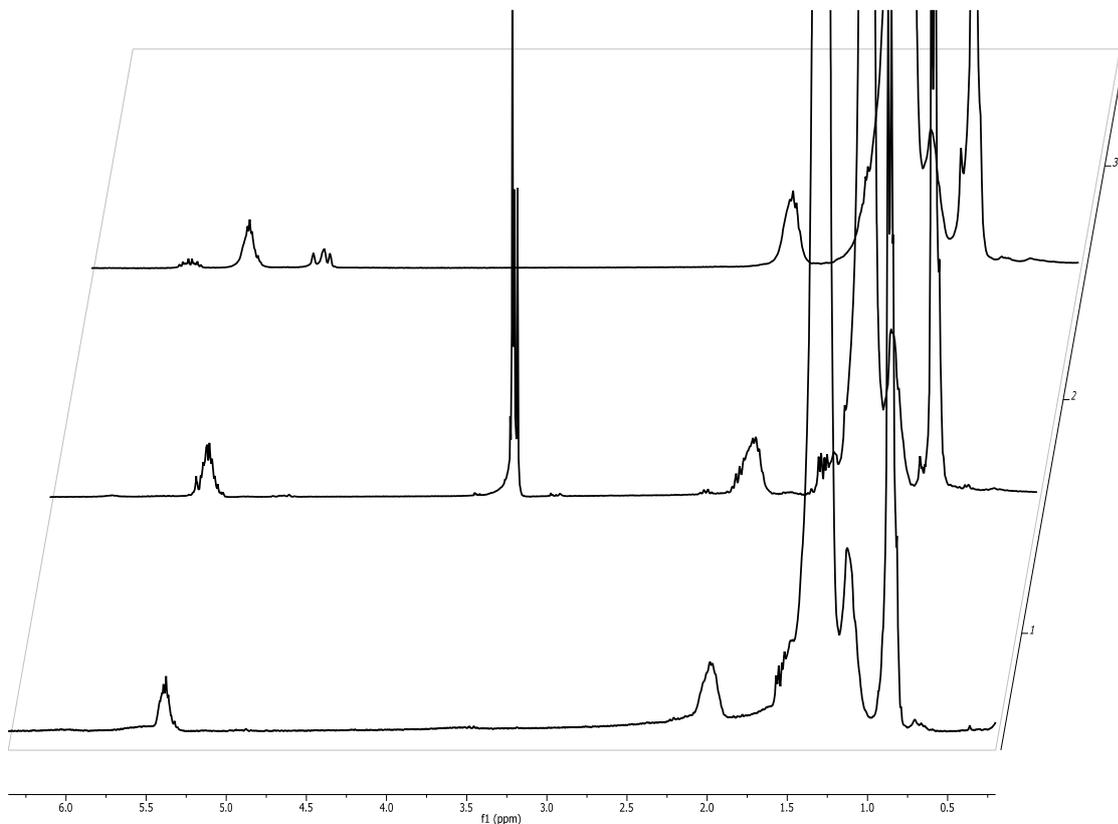
**Abbildung 28:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren des Polyethylen vor(oben) und nach der Metathese mit Ethen (unten)

Es wird eine weitere Metathese getestet, die in einem Schritt das vernetzbare Polymer liefert. Bei der Metathese mit Ethen wird eine anschließende Hydrosilylierung durchgeführt um das erwünschte silanhaltige PE zu erhalten. Aus diesem Grund wird ausgehend von dem erhaltenen PE direkt das silanmodifizierte über eine Metathesereaktion hergestellt. Als Reaktionspartner wird Vinyltrimethoxysilan eingesetzt (Schema 34).



**Schema 34:** Metathese von Polyethylen und Ethen mit dem Grubbs Hoveyda I Katalysator

Hier zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR des Polyethylens vor und nach der Metathese deutlich das Verschwinden der endständigen Doppelbindungen. Außerdem entsteht ein neues Signal bei 3,5 ppm, das den Methoxygruppen am Siliciumatom zugeordnet werden kann. Allerdings ist aus dem Integral des Signals der Methoxygruppe ersichtlich, dass die Reaktion trotz langer Reaktionszeiten nicht vollständig ist. Nur etwa 2/3 der Doppelbindungen reagieren. Da die vinyllischen Doppelbindungen sterisch weniger gehindert und reaktiver sind, reagieren sie zuerst vollständig mit dem Vinyltrimethoxysilan. Die internen Doppelbindungen reagieren hingegen nicht vollständig (*Abbildung 29*).



**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren des Polyethylen vor (oben) und nach der Metathese mit Vinyltrimethoxysilan (mitte) und nach der anschließenden Vernetzung (unten)

GPC-Messungen zeigen, dass die molaren Massen der Polyethylene vor und nach der Metathese im gleichen Bereich liegen, da sich die internen Doppelbindungen am Ende der Polymerkette befinden. Das entstandene Polyethylen wird anschließend mit DBTDL als Katalysator feuchtigkeitsvernetzt (vgl. Kapitel 2.3). Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum verschwinden dabei die Signale der Methoxygruppen bei 3,5 ppm (*Abbildung 29*). Das vernetzte Polymer

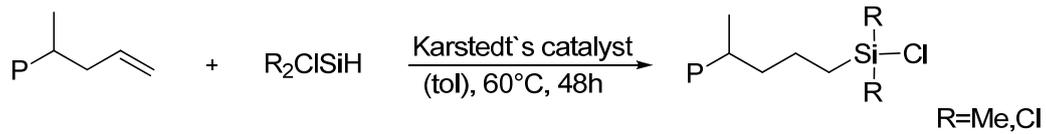
ist vollständig löslich und in seinem GPC Spektrum ist eine bimodale Verteilung zu erkennen. Sie setzt sich aus der Masse des nicht reaktierten Polyethylens ohne vernetzbaren Gruppen und der des hydrolysierten, silanhaltigen zusammen. Das vernetzte PE hat etwa die 8-10 fache Masse  $M_w$  des unvernetzten Polymers (*Tabelle 3*). Der Anstieg der Masse  $M_n$  ist sogar noch höher, da die kurzen Polymerketten leichter zugänglich sind und daher besser vernetzen. Das PE vernetzt somit allerdings nicht vollständig, da sich sonst ein unlösliches Netzwerk bilden sollte. Entweder sind einige vernetzbare Gruppen vom Polymerrückgrat sterisch abgeschirmt und reagieren daher nicht oder die Silane bilden würfelförmige Strukturen aus. Diese Theorie wird in Kapitel 5.1.2 ausführlicher besprochen.

***Tabelle 3:*** Molmassen eines PE vor und nach der Metathese mit Vinyltrimethoxysilan und nach anschließender Vernetzung

PE vor Metathese mit Vinyltrimethoxysilan		PE nach Metathese mit Vinyltrimethoxysilan		PE nach Vernetzung	
$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
1500	3000	1500	3000	1500 ; 25 000	3000 ; 30 000

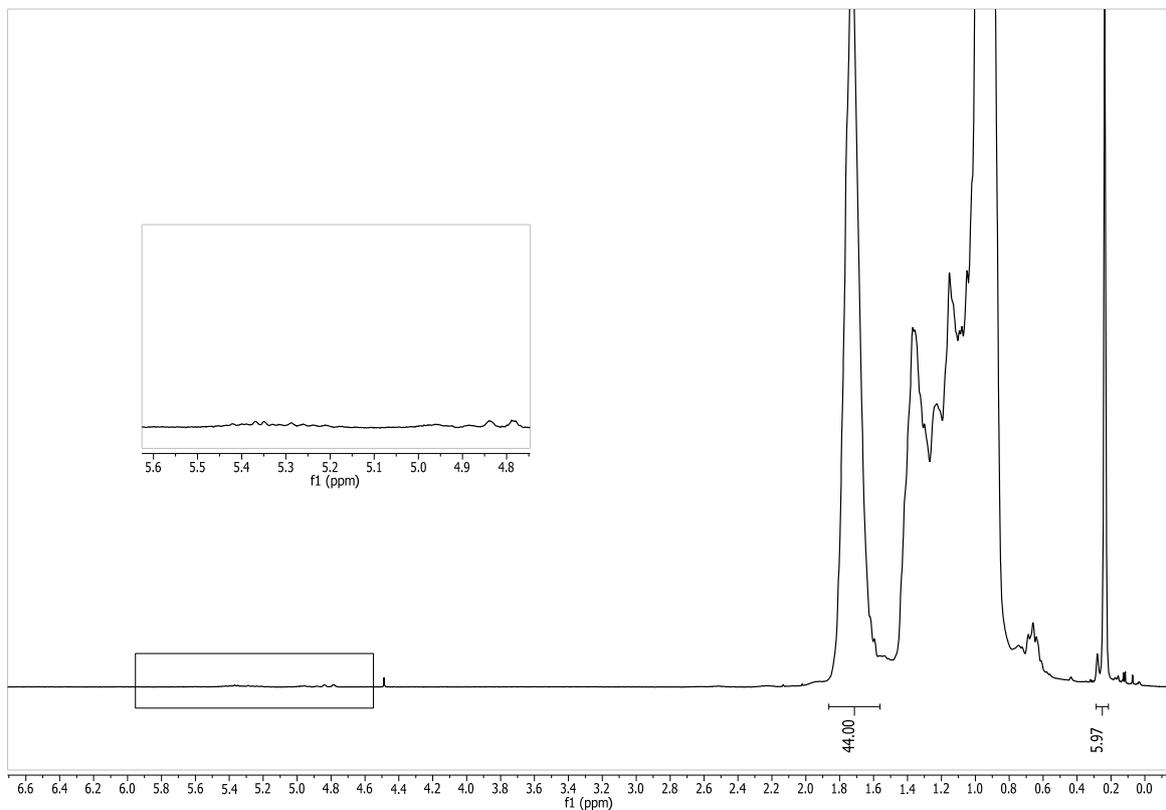
### 5.1.2 Endgruppenfunktionalisierung der Polypropylene durch Hydrosilylierung und anschließende Hydrolyse

Die erhaltenen Polypropylene **P1** und **P2** (vgl. Kapitel 4.2) werden mit verschiedenen Silanen hydrosilyliert. Hierbei werden einfach, zweifach und dreifach chloresubstituierte Silane eingesetzt (*Schema 35*). Die besten Ergebnisse werden bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C - 60 °C über 48 h in Toluol erzielt. Neben den vorwiegenden allylischen Doppelbindungen liegen in den Polypropylenen auch vinylidenische Endgruppen vor. Durch Vorversuche, in denen 2-Methylpent-1-en mit Chlorsilanen hydrosilyliert wird, kann allerdings gezeigt werden, dass auch vinylidenische Doppelbindungen reaktiv sind. Die Polymere **P1** und **P2** können somit vollständig hydrosilyliert werden. Zur Charakterisierung der modifizierten Polypropylene werden  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren aufgenommen.



**Schema 35:** Hydrosilylierung der Polypropylene

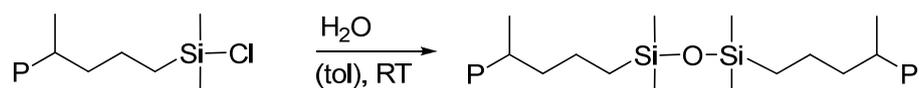
Zunächst wird die Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan durchgeführt. In dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum kann die Reaktion auf ihre Vollständigkeit hin überprüft werden (*Abbildung 30*). Die Signale der Endständigen Doppelbindungen im Bereich von 4,0-6,0 ppm verschwinden. Dafür wird ein zusätzliches Signal bei 0,25 ppm erhalten, dass den Methylgruppen am Silicium Atom zugeordnet werden kann. Wird das Integral der Methingruppen auf die Kettenlänge des Polymers kalibriert, wird für diese Methylgruppen ein Integral von 6 erhalten, was einer quantitativen Hydrosilylierung mit einer Silangruppe pro Polymerkette entspricht.



**Abbildung 30:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Hydrosilylierung von **PI** mit Chlordimethylsilan

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum können je nach Aufarbeitungsmethode 1-3 Signale erhalten werden. Die zusätzlichen Signale stammen von der partiellen Hydrolyse der Si-Cl-Gruppen und einer teilweisen Vorvernetzung. Die direkte Entfernung des Chlorsilans aus der Reaktionslösung mittels Vakuum führt zu einem nicht hydrolysierten Produkt und nur einer Silicium Spezies im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

Im nächsten Schritt werden die Si-Cl-Gruppen hydrolysiert (*Schema 36*). Chlorsilane hydrolysieren in Gegenwart von Wasser schnell zu Silanolen, die anschließen zu Siloxanen kondensieren. Die Hydrolyse der Polymere wird mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit und ohne Katalysator durchgeführt. Die besten Ergebnisse werden in Toluol mit DBTDL als Katalysator erzielt. Bei erfolgreicher Reaktion erfolgt eine quantitative Umsetzung zum Dimer. Die Charakterisierung verläuft über GPC Messungen und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen.



**Schema 36:** Hydrolyse des mit Chlordimethylsilan modifizierten Polypropylens

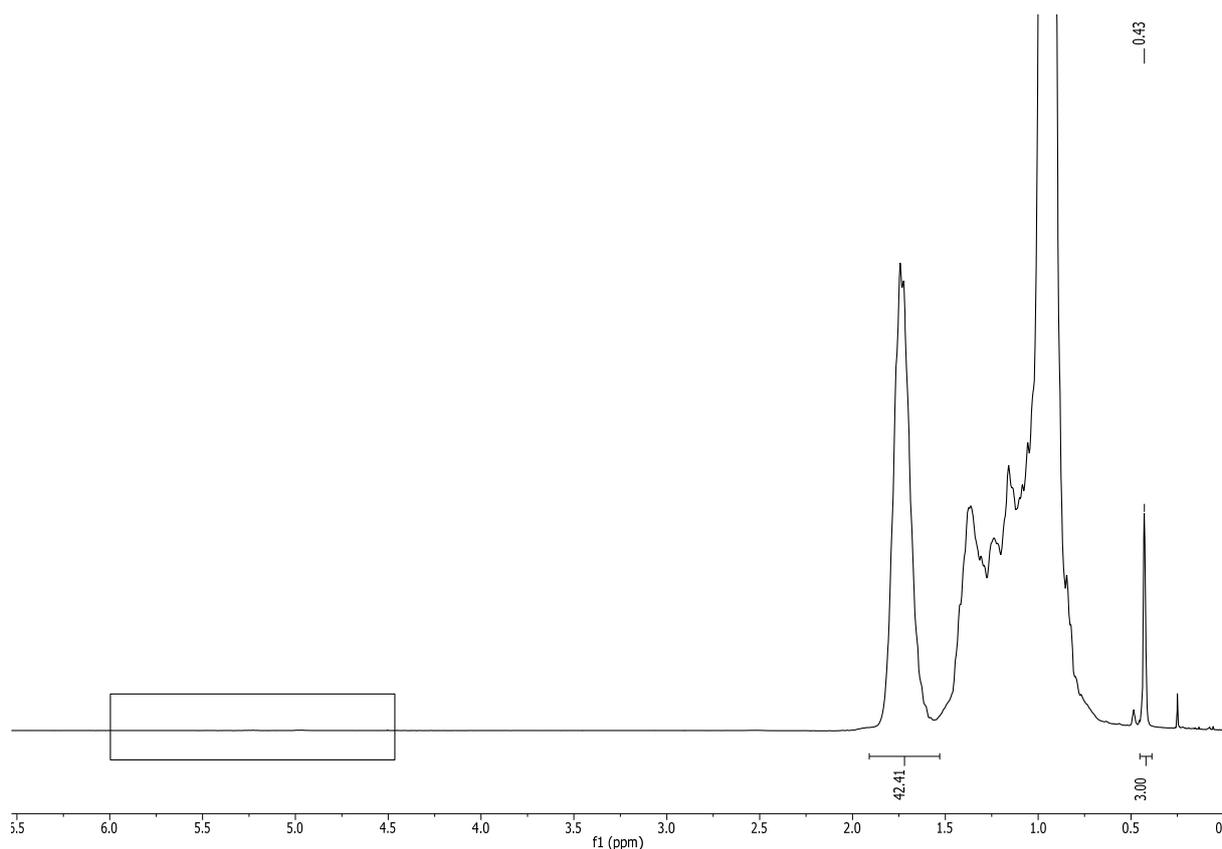
Die GPC Ergebnisse nach der Hydrolyse zeigen eine Verdopplung der Molmassen von **P1**. Zusätzlich verschiebt sich das Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von 30,9 zu 7,26 ppm. Es kann somit von einer Dimerisierung des mit Chlordimethylsilan hydrosilylierten Polymers **P1** ausgegangen werden.

Die Molmassenbestimmung für **P2** hingegen weist nur eine sehr geringe Molmassenerhöhung auf. Zusätzlich sind im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei 15,47 ppm und 7,26 ppm zu sehen. Das Signal bei 7,26 ppm kann den erwarteten Siloxandimeren zugeordnet werden. Bei der Hydrolyse des hydrosilylierten Polymer **P2** bildet sich als Vorstufe ein Silanol. Dieses stellt aufgrund seiner sterischen Abschirmung durch die Polymerkette ein beständiges Hydrolyseprodukt dar. Das zweite Signal bei 15,47 ppm kann höchstwahrscheinlich diesen stabilisierten Zwischenstufen zugeordnet werden, da diese auch zu keiner Molmassenerhöhung führen.

**Table 4:** Ergebnisse der Hydrolyse der mit Dimethylchlorsilan hydrosilylierten PP

Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	<sup>29</sup> Si-NMR Verschiebungen [ppm]
<b>P1</b> (hydrosilyliert)	2000	5000	30,9
<b>P1</b> (hydrolysiert)	4000	7000	7,26
<b>P2</b> (hydrosilyliert)	9000	21 000	30,9
<b>P2</b> (hydrolysiert)	10 000	25 000	7,26; 15,47

Die Hydrosilylierung des PP mit Dichlormethylsilan verläuft ebenfalls vollständig (*Abbildung 31*). Dies kann über das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verifiziert werden, da keine Signale im Bereich der Endständigen Doppelbindungen erscheinen und bei der Kalibrierung des Signals der Methylgruppe am Silicium Atom bei 0,43 ppm auf 3 das Integral des Signals der Methingruppen der ursprünglichen Kettenlänge entspricht. Im <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum ist wiederum nur ein Signal der hydrosilylierten Spezies zu sehen.



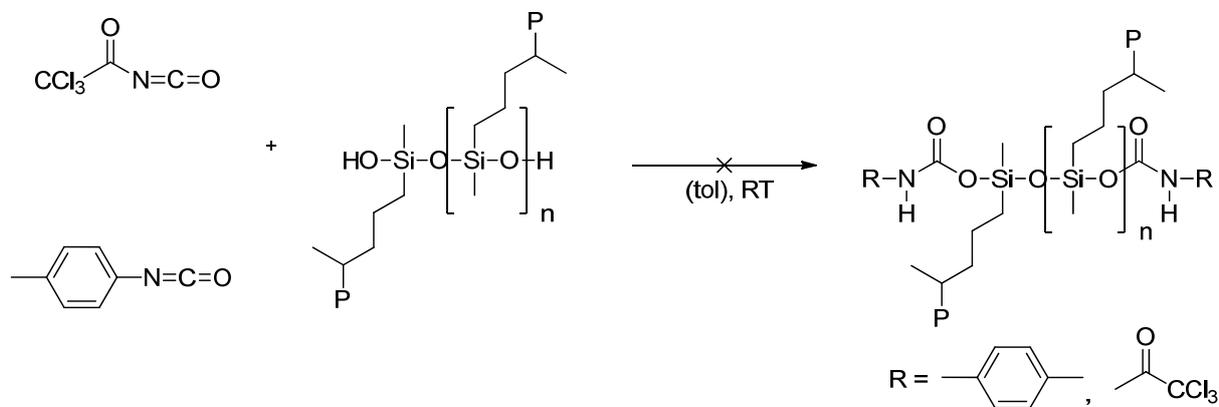
**Abbildung 31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach der Hydrosilylierung von **P1** mit Dichlormethylsilan

Die besten Hydrolyseergebnisse der modifizierten Polymere werden wiederum mit DBTDL als Katalysator erzielt. Die anschließenden GPC-Messungen zeigen eine Verdreifachung bis Vervielfachung der molaren Masse der Ausgangspolymere, welche auch durch weitere Hydrolyseversuche und längere Reaktionszeiten nicht weiter erhöht werden kann (*Tabelle 5*). Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum für **P1** werden Produkte mit einer Signalverschiebung von -9,62 ppm, -19,96 ppm und -22,24 ppm und für **P2** Verbindungen bei -9,62 ppm und -19,95 ppm detektiert. Die Hydrolyse von Dialkylchlorsilanen führt zur Bildung zyklischer und linearer Siloxane. Ausgehend von beschriebenen Resultaten der GPC können unterschiedliche Hydrolyseprodukte erwartet werden. Um den in *Schema 38* dargestellten Verbindungen die richtigen  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen zuordnen zu können werden die Signale der Hydrolyseprodukte des Dichlordimethylsilans Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und Decamethylcyclopentasiloxan (D5) aus der Literatur als Referenz verwendet. Für D3 wird das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal mit -9,20 ppm, für D4 mit -19,80 ppm und für D5 mit -22,62 ppm angegeben.<sup>[100]</sup> Dadurch können die erhaltenen Signale den Hydrolyseprodukten zugeordnet werden (*Schema 38*).

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Hydrolyse der mit Methylchlorosilan hydrosilylierten PP

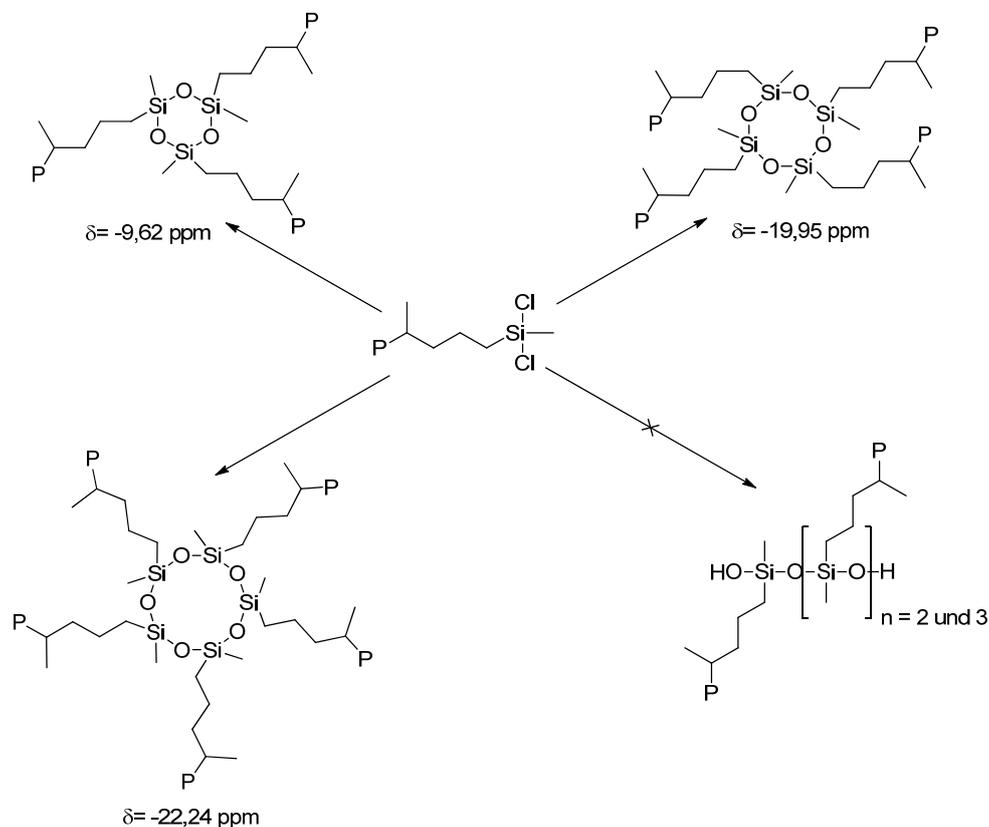
Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	<sup>29</sup> Si-NMR Verschiebungen [ppm]
<b>P1</b> (hydrosilyliert)	2000	5000	32,6
<b>P1</b> (hydrolysiert)	7300	11 400	-9,62,-19,95; 22,24
<b>P2</b> (hydrosilyliert)	9000	20 000	32,6
<b>P2</b> (hydrolysiert)	24000	44 000	-9,62;-19,95

Um die Zuordnung der Signale zu bestätigen, muss ausgeschlossen werden, dass bei der Hydrolyse der modifizierten Polymere **P1** und **P2** auch lineare Verbindungen entstanden sind. Lineare Siloxane tragen, im Gegensatz zu den beschriebenen zyklischen Verbindungen, Silanolgruppen an den Kettenenden. Um diese Gruppe nachzuweisen, werden Isocyanate eingesetzt. Die Reaktion der OH-Gruppen mit dem Isocyanat zum Uretan führt zu einer Verschiebung der Signale des Alkylrestes am Siliciumatom der Si-OH-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und des Silicium-Signals im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum. Die Nachweisreaktionen mit Trichloracetylisocyanat und *p*-Tolylisocyanat sind in *Schema 38* dargestellt.


**Schema 37:** Nachweis von Si-OH-Gruppen durch die Reaktion mit Isoyanaten.

Beide Reaktionen wurden mit den Hydrolyseprodukten der mit Dichlormethylsilan modifizierten Polymere **P1** und **P2** durchgeführt. Weder im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, noch im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum war eine Signalverschiebung erkennbar. Somit sind nur Zyklen bei der Hydrolyse der Dichlorsilanhaltigen Polypropylene detektierbar. Die Hydrolyse des mit Dichlormethylsilan modifizierten Polymer **P2** führt zur Bildung der dreigliedrigen und in sehr geringerem Maße der viergliedrigen zyklischen Siloxanstrukturen. Auf Grund der starken

sterischen Hinderung durch die großen PP-Ketten ist der dreigliedrige Ring gegenüber dem Vierring bevorzugt, obwohl er eine höhere Ringspannung aufweist. Die vierfache Masse des Hydrolyseprodukts von Polymer **P1** lässt sich auf eine Mischung der aller drei Möglichen zyklischen Siloxanstrukturen mit kurzen PP-Seitenketten zurückführen.



**Schema 38:** Mögliche Hydrolyseprodukte der mit Dichlormethylsilan funktionalisierten Polymere

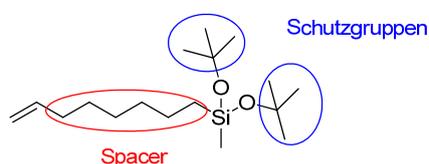
Die Hydrosilylierung der PP mit Trichlormethylsilan verläuft ebenfalls vollständig. Dies kann wiederum im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gezeigt werden, da keine Signale im Bereich der endständigen Doppelbindungen erscheinen. Im  $^{29}\text{Si-NMR}$  Spektrum ist bei  $13,9 \text{ ppm}$  wiederum nur ein Signal der hydrosilylierten Spezies zu erkennen.

Erste Hydrolyseversuche der mit Trichlorsilan funktionalisierten Polymere P1 und P2 wurden in dieser Arbeit durchgeführt, allerdings zeigten weder die Analysen mittels GPC noch durch  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie verwertbare und reproduzierbare Ergebnisse. Da eine genauere Untersuchung dieser Hydrolyse aus zeitlichen Gründen nicht mehr erfolgt ist, wird auf eine genauere Beschreibung der genannten Vorversuche verzichtet.

## 5.2 Metallkatalysierte Copolymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit Alkoxysilanen

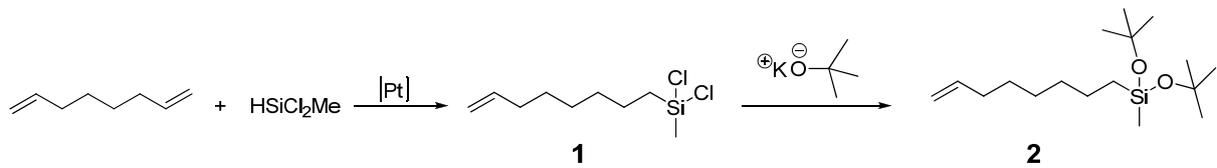
### 5.2.1 Synthese des hydrolysierbaren Silanmonomers

Das hydrolysierbare Silanmonomer für die Copolymerisation mit  $\alpha$ -Olefinen sollte einige wichtige Bedingungen erfüllen. Zunächst benötigt es einen ausreichend langen Spacer, der die Doppelbindung vom elektronischen Einfluss der funktionellen Gruppe trennt. Dies ist bei silanhaltigen Monomeren wegen des  $\beta$ -Silicium Effekts wichtig, da dieser den Übergangszustand der  $\beta$ -Hydrideliminierung stabilisieren kann, was zu kurzen Polymeren führt. Zudem wird durch den Einsatz von Spacern die Wahrscheinlichkeit der Rückkoordinierung an das Metallzentrum verringert.<sup>[48]</sup> Weiterhin muss eine geeignete Schutzgruppe eingeführt werden, welche die polare Gruppe an einer direkten  $\sigma$ -Koordination an das Metallzentrum hindert, da dies den Katalysator deaktiviert (vgl. Kapitel 2.2.1). Da *tert*-Butoxysilane für ihre Hydrolysierbarkeit durch Säure oder Temperatur bekannt sind und die *tert*-Butoxy Gruppe sterisch anspruchsvoll ist, wird das Monomer Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan synthetisiert (Abbildung 32).



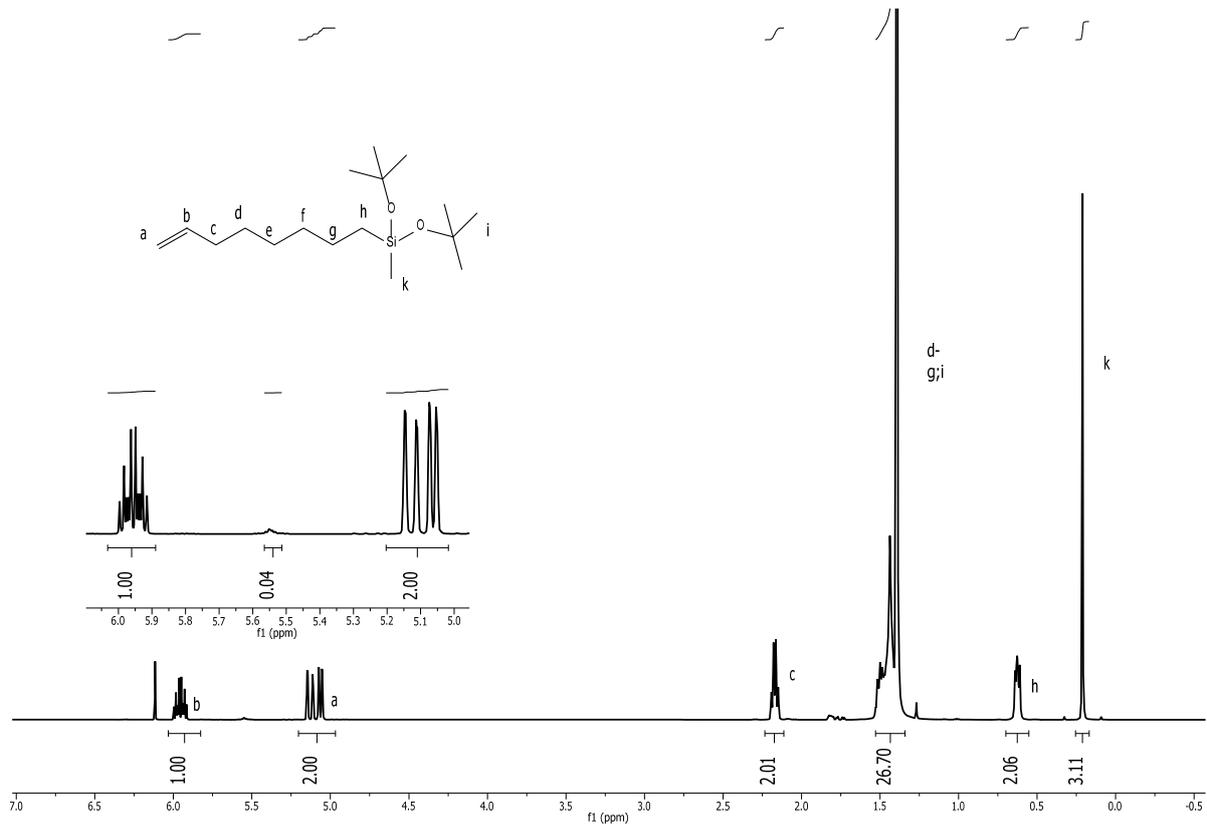
**Abbildung 32:** Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

Die Synthese des Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan erfolgt in zwei Stufen (Schema 39). In der ersten wird Dichlormethylsilan in einer durch Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (*Karstedt Katalysator*) katalysierten Hydrosilylierung mit 1,7-Octadien zum Di-chloro(methyl)(oct-7-enyl)silan umgesetzt. Neben dem erwünschten Produkt kann auch das isomerisierte Nebenprodukt, welches eine interne Doppelbindung enthält, entstehen, da der *Karstedt* Katalysator dafür bekannt ist diese Isomerisierung zu katalysieren. Das Produkt enthält dennoch einen sehr geringen Anteil an unerwünschten Isomer (etwa 2 %), da die geringen Reaktionstemperaturen und das hochreaktive Dichlormethylsilan die Hydrosilylierung begünstigen.<sup>[101]</sup>



**Schema 39:** *Synthese des Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan*

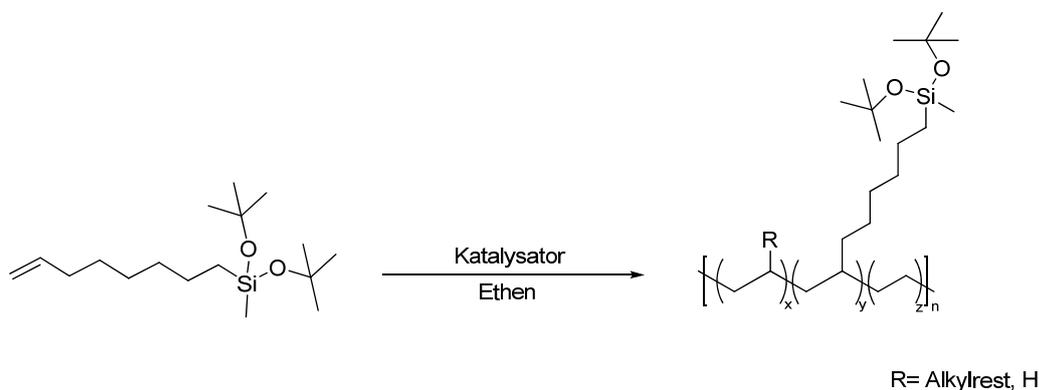
Im zweiten Schritt werden in einer Substitutionsreaktion mit Kalium-*tert*-butanolat die Chloratome durch *tert*-butoxy Gruppen ersetzt. *Abbildung 33* zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts. Das Signal der isomerisierten Doppelbindungen ist bei 5,56 ppm zu sehen.



**Abbildung 33:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

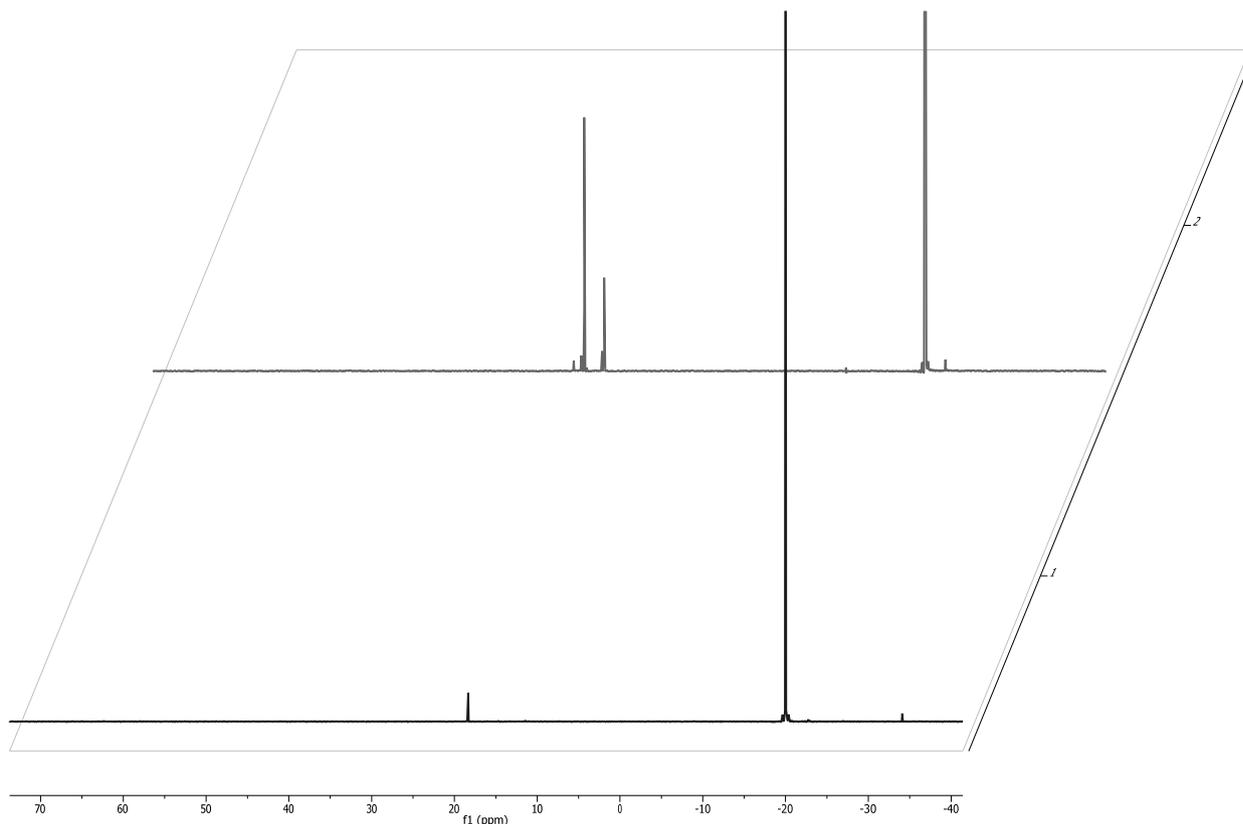
### 5.2.2 Copolymerisation des Silanmonomers mit Olefinen durch $\alpha$ -Diimin-Katalysatoren

Um Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan als Comonomer bei der Polymerisation mit Gruppe 10  $\alpha$ -Diimin-Katalysatoren zu untersuchen werden Nickelkomplexe verwendet (*Schema 40*). Da die polaren Gruppen durch die *tert*-Butylgruppen geschützt sind muss nicht auf die unreaktive und lichtensitive Palladiumalternative zurückgegriffen werden.



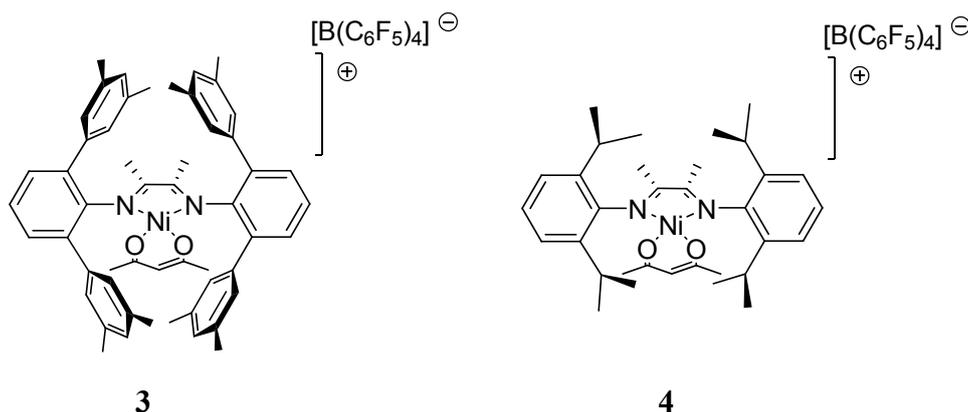
**Schema 40:** Copolymerisation von Ethen und Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan mit einem  $\alpha$ -Diimin-Katalysator

Für die Wahl des Aktivators (TMA, TIBA) wurden  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Vorversuche durchgeführt (*Abbildung 34*). Hierzu wird das Silan mit 10 äq der Aluminiumverbindung in Toluol gemessen. Das Auftreten weiterer Signale neben dem Signal bei -20 ppm des Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan bei der Verwendung von TMA deutet auf Nebenreaktionen hin. Im Vergleich dazu sind bei der Verwendung von TIBA kaum Nebenreaktionen zu erkennen, was mit dem höheren sterischen Anspruch und der geringeren Lewisacidität zu begründen ist.



**Abbildung 34:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan mit 10 äq TMA (oben) und 10 äq TIBA (unten)

Für die Polymerisation werden zwei verschiedenen Ligandensystemen verwendet (Abbildung 35). Zum Einen der octamethylsubstituierte 2,6-Terphenyl- $\alpha$ -Diimin-Ni(II) Katalysator (Terphenyl-Katalysator **3**). Der Vorteil dieses Katalysators ist, dass auch bei niedrigen Drücken Polymere erhalten werden. Zum Anderen wird ein 2,6-Isopropylphenyl- $\alpha$ -Diimin Ni(II)-Katalysator (*Brookhart* Katalysator **4**) eingesetzt. Dieser zeigt bei 1,5 bar keine Polymerisationsproduktivität, da bei geringen Drücken der Kettenabbruch bevorzugt wird und es somit nicht zur Bildung von Polymeren kommt. Da **4** bereits erfolgreich bei Copolymerisationen mit  $\alpha$ -Olefinen eingesetzt wurde, wird er bei höheren Drücken getestet (vgl. Kapitel 2.2.2).



**Abbildung 35:** Eingesetzte Katalysatorprecursoren

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in *Tabelle 6* zusammengefasst. Die erhaltenen Homopolymere haben eine hohe molare Masse und einen relativ geringen Schmelzpunkt. Der geringe Schmelzpunkt kann durch die für diese Katalysatoren typischen Isomerisierungsreaktionen, die zu Verzweigungen führen, erklärt werden (vgl. Kapitel 2.1.2.4). Die mit **4** synthetisierten Polymere haben einen sehr geringen Schmelzpunkt von etwa 60°C. Eine Bestimmung des Verzweigungsgrades mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt 130 Verzweigungen pro 1000 C-Atome. Die Polymerisation bei 5 bar mit **3** führt, verglichen mit den anderen Polymerisationen, zu PE mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung (Versuch 5).

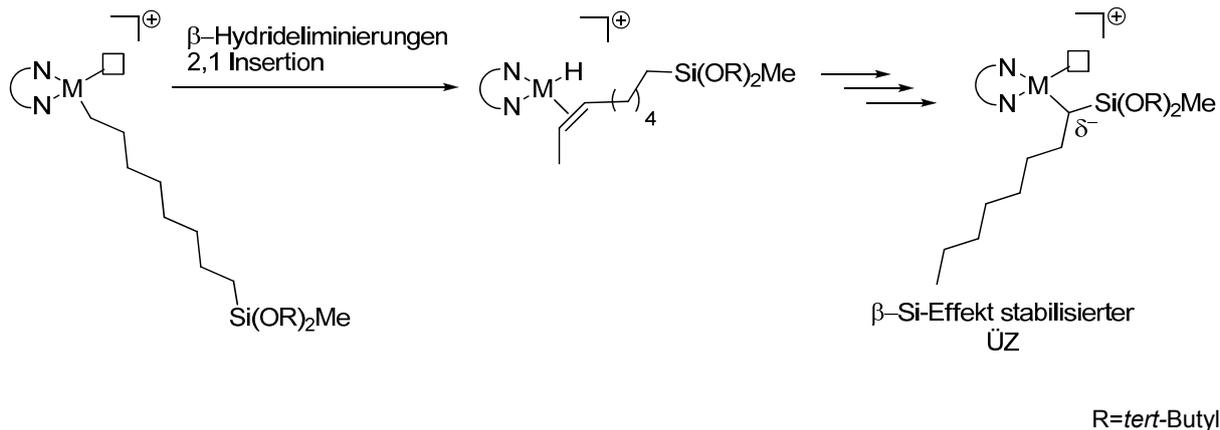
Bei den entsprechenden Copolymerisationen mit Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan ist die Produktivität sehr gering und es werden nur wenige Milligramm Polymer erhalten. Aus den  $^1\text{H NMR}$ -Spektren wird durch Integration der endständigen Doppelbindungen ersichtlich, dass es sich dabei um Blends mit dem Silanmonomer handelt. Nach der Aufreinigung, mithilfe eines Soxhletaufsatzes und Isopropanol, kann nur von Versuch 6 genug Polymer für ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erhalten werden. Darin sind ausschließlich die Signale eines Polyethylenhomopolymers zu sehen, was auf einen sehr geringen oder keinen Einbau des Silanmonomers schließen lässt.

**Table 6:** Polymerisationsergebnisse der Ethen-Silan-Copolymerisation<sup>[a]</sup>

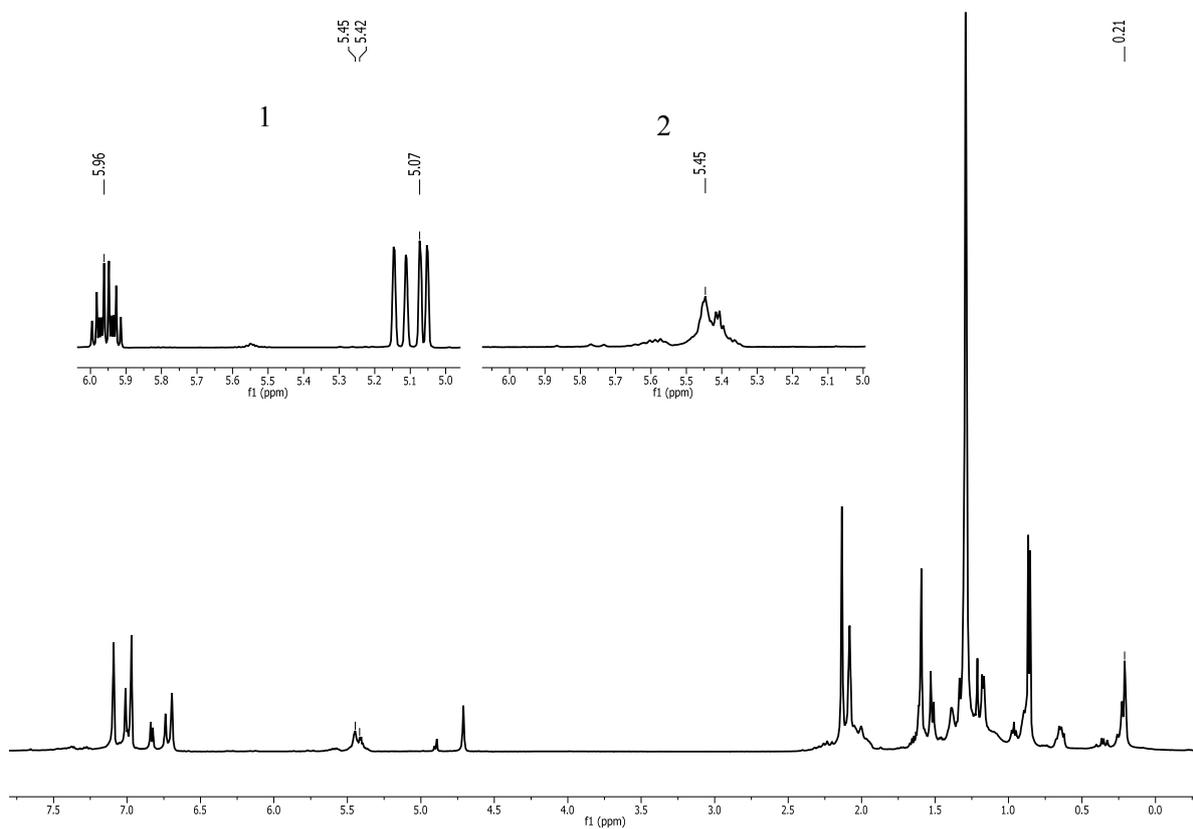
Versuch	Katalysator	c(Silan) (mmol/L)	Druck (bar)	Ausbeute (g)	Produktivität (kg(PE)·mol <sup>-1</sup> (Ni)·h <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	4	0	5	5,3	2100	60	500 000	1,7
2	4	33	5	0,04	16	60	40 000	2,7
3	4	0	1,5	2	800	100	650 000	1,3
4	3	53	1,5	0,02	8	103	-	
5	3	0	5	4,5	1800	118	450 000	2,8
6	3	53	5	0,06	12	118	250 000	2,9

<sup>[a]</sup> 0,5 h; 5 μmol Katalysator; RT; Druck = Argonvordruck + Ethendruck, Aktiviert mit 500 äq TIBA

Um den Grund für die Deaktivierung genauer zu untersuchen, wird ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Silanmonomers mit dem Katalysator aufgenommen. Dazu wird das Silan und der Katalysator Precursor im Verhältnis 1 : 0,5 in deuterierten Toluol gelöst und etwa 3 äq TIBA zur Aktivierung zugegeben (Abbildung 36). Die Signale der vinylischen Doppelbindung im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum verschwinden, wohingegen Signale von internen Doppelbindungen bei 5,45 ppm auftauchen. Dies kann durch Isomerisierungsreaktionen durch den Katalysator erklärt werden. Zusätzlich hat sich das Signal der Methylgruppe neben dem Siliciumatom bei 0,21 ppm verbreitert und aufgespalten, was auf verschiedene gebundene Silanmonomere schließen lässt. Für die Bildung dieser verschiedenen Produkte und der internen Doppelbindungen kann der „chain walking“ Mechanismus herangezogen werden. Durch das „chain walking“ entlang des Alkylspacers koordiniert der Nickelkatalysator am C-Atom neben dem Silicium-Atom. Dieser Übergangszustand wird durch den β-Silicium Effekt stabilisiert (Schema 41).



**Schema 41:** Chain walking des  $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren zum stabilisierten Übergangszustand mit Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan



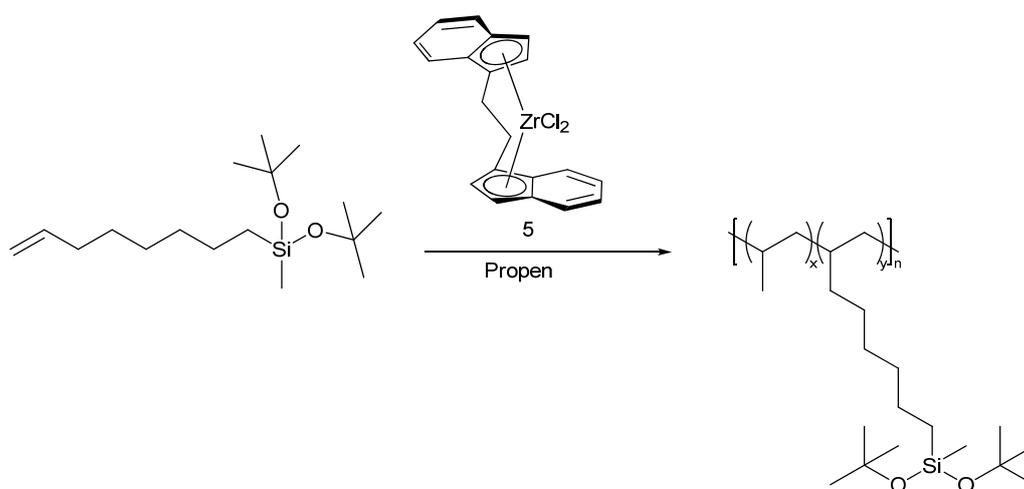
**Abbildung 36:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Katalysator 3, Silan und TIBA im Verhältnis 0,5:1:3; 1:Silan; 2: Silan mit Katalysator

Die schlechten Produktivitäten der Copolymerisation sind somit durch die stabile Koordination des Metallzentrums am Silanmonomer zu erklären, wodurch der Katalysator deaktiviert wird. Ein weiterer Hinweis auf diese Theorie ist, dass es in der Literatur keine Copolymerisation mit silanhaltigen Monomeren und  $\alpha$ -Olefinen mit späten Übergangsmetallkatalysatoren gibt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Copolymerisation von Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan mit Ethen ist mittels  $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren nicht möglich ist.

### 5.2.3 Copolymerisation des Silanmonomers und Olefinen mit Metallocenen

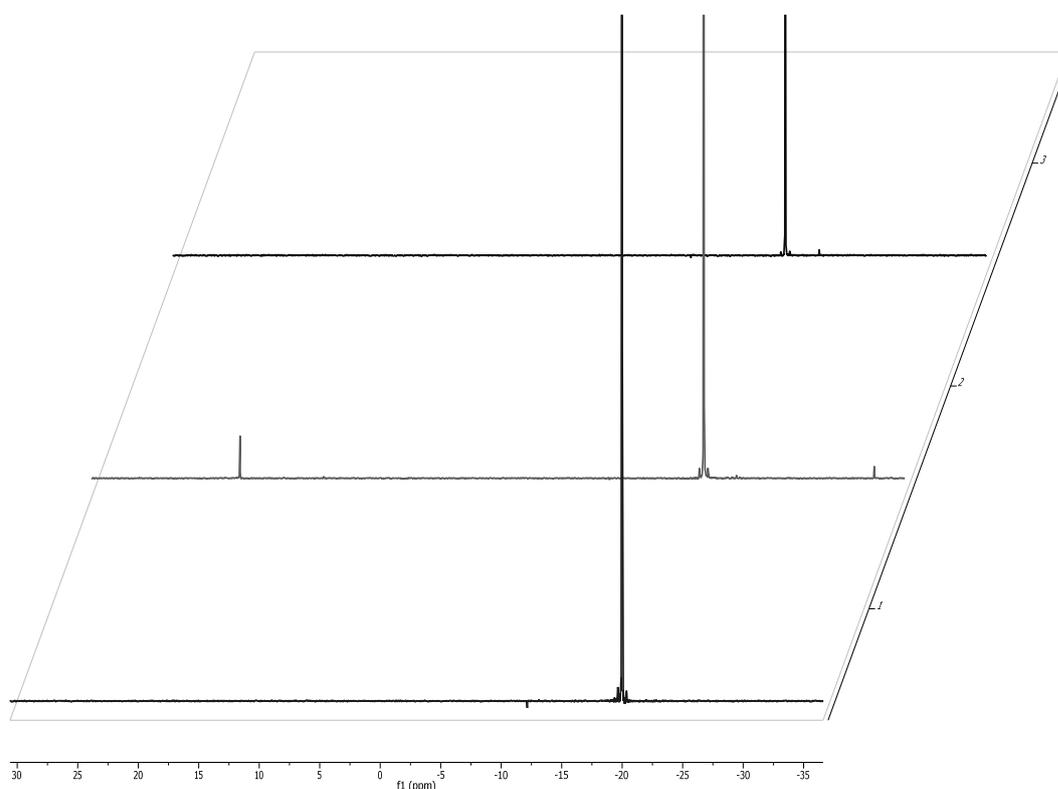
#### 5.2.3.1 Copolymerisation von Propen und Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

Um Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan als Comonomer bei der Polymerisation mit Metallocenen zu untersuchen wird ein käufliches Zirconocen, [*rac*-Ethylenebis(indenyl)]Zirconiumdichlorid **5** verwendet. Zunächst wird die Copolymerisation von Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan mit Propen durchgeführt (*Schema 42*). Die Copolymerisation von Propen mit polaren Monomeren führen häufig zu einer sehr geringen Katalysatoraktivität und zu geringen Molmassen, bis hin zu Oligomeren.



**Schema 42:** Copolymerisation von Propen und Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan mit **5**

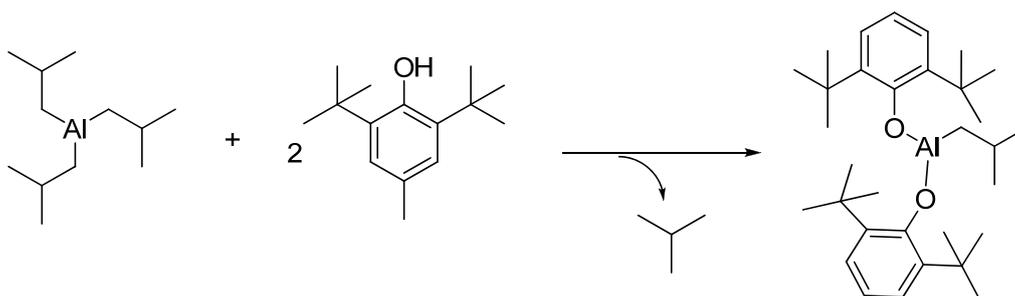
Die Aktivierung von Metallocenen verläuft häufig über TIBA, das zusätzlich auch als Wasser Scavenger fungiert (vgl. Kapitel 2.1.1.1). Da es sich dabei um eine Lewis Säure handelt und es somit möglich ist, dass diese Säure bereits *tert*-Butoxy Gruppen des Monomers abspaltet werden hierzu NMR Untersuchungen durchgeführt. Es werden 10 äq TIBA zu dem Silan gegeben und im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum beobachtet, ob Nebenprodukte entstehen. Es ist ersichtlich, dass sich neben dem Peak des Monomers (-20 ppm) zwei weitere Peaks bilden (*Abbildung 37*). Die Nebenreaktion liegt bei höchstens 1 % und ist somit sehr gering. Da sich aber nach einer erfolgreichen Copolymerisation in einer Polymerkette sehr viele vernetzbaren *tert*-butoxy Gruppen befinden, ist es möglich, dass selbst eine so geringe Nebenreaktion ein Einfluss auf das entstehende Polymer und seine Vorvernetzung hat.



**Abbildung 37:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Silans (oben), mit 10 äq TIBA (mitte), mit 10 äq TIBA und 22 äq BHT (unten)

Eine Möglichkeit die Lewis-Acidität des verwendeten Aluminiumderivats (TIBA) zu verringern, besteht in der vorherigen Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT).<sup>[102]</sup> Hierbei werden 2,2 äquivalente eingesetzt, was zu einer Substitution von zwei der Isopropylgruppen des TIBA führt (*Schema 43*). Das erhaltene Aluminiumderivat ist sterisch

besser abgeschirmt und weniger lewissauer. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt dieses Aluminiumderivat im Rahmen der Messgenauigkeit keine Reaktion mit dem Silan. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das  $\text{Al}(\text{BHT})_2\text{iPr}$  *in situ* in dem Polymerisationsgefäß synthetisiert werden kann. Deshalb kann TIBA weiterhin als Alkylierungsmittel für das Metallocen und als Wasserfänger genutzt werden. Die Zugabe von BHT wird eine Stunde vor der Silanmonomerzugabe durchgeführt um eine quantitative Umsetzung zu garantieren und somit Nebenreaktionen von TIBA mit dem Silan zu vermeiden.



**Schema 43:** Reaktion von TIBA mit BHT zu  $\text{Al}(\text{BHT})_2\text{iPr}$

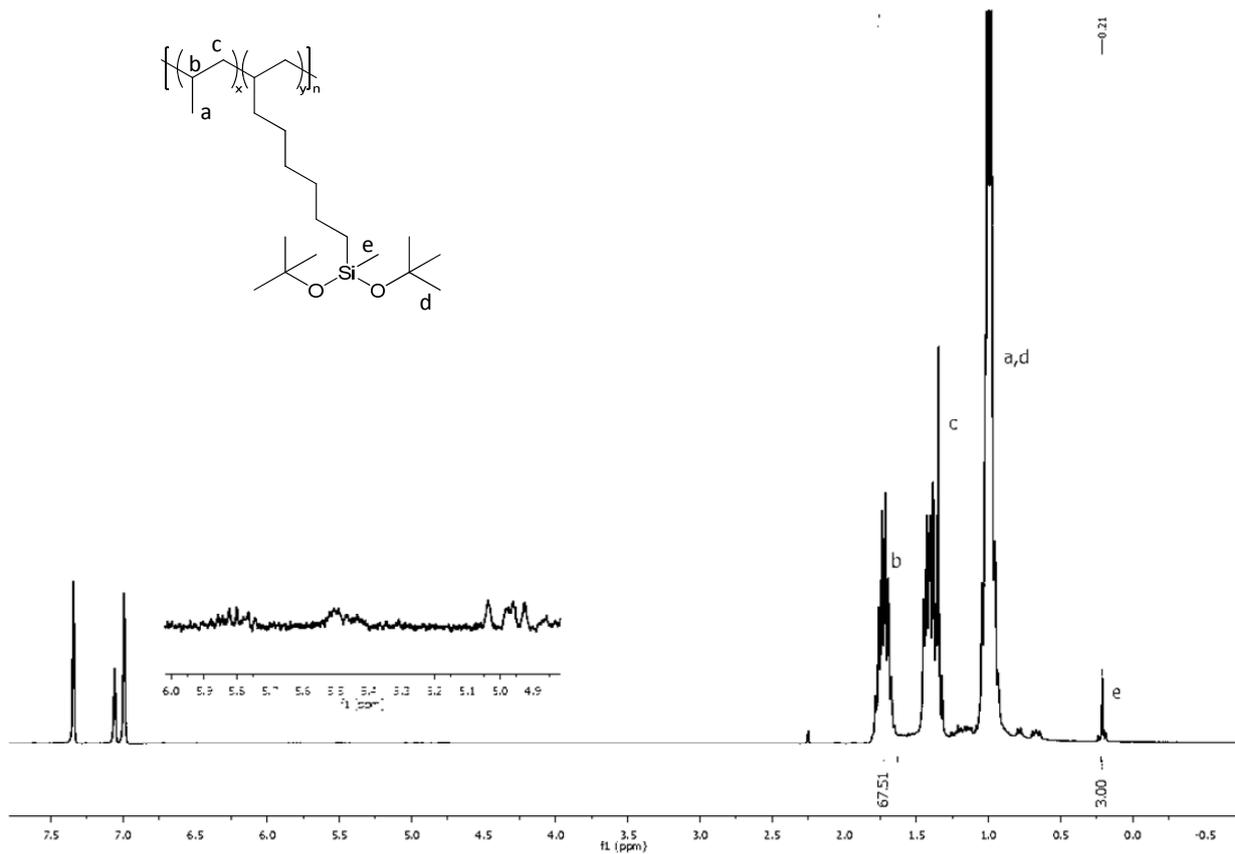
Bei der Copolymerisation des Silans mit Propen werden verschiedene Konzentrationen an Silan verwendet um dessen Einfluss auf die Polymerisation zu untersuchen. Der Propendruck wird hierbei sehr niedrig gewählt (1,2 bar), um eine geringe Propenkonzentration in Lösung zu erhalten so dass mehr Comonomer eingebaut werden kann. Es wird bei Raumtemperatur polymerisiert. Da das Silan nicht kontinuierlich zugeführt wird ändert sich die Silankonzentration während der Polymerisation. Um den Einfluss dieser sich ändernden Konzentration zu verringern wird die Polymerisation nach 30 min abgebrochen. Die Polymerisationsergebnisse und Reaktionsbedingungen sind in *Tabelle 7* zusammengefasst.

**Table 7: Polymerisationsergebnisse der Propen Silan Copolymerisation<sup>[a]</sup>**

Poly- mer	c(mmol/l) Silan	n(Propen) /n(Silan) in Reaktor	Produktivität (kg(PP)·mol <sup>-1</sup> <sup>1</sup> (Zr)·h <sup>-1</sup> )	Comonomer in Copolymer		T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
				mol%	n(Propen)/ n(Silan)			
1	0	-	3200	-	-	136	42	3,5
2	7	120	2800	0,4	250	134	42	3,5
3	13	60	900	0,5	160	132	44	3,6
4	20	40	800	0,7	130	130	42	4,2
5	26	30	700	1,1	90	129	45	4,1
6	33	24	600	1	100	118	22	2,1

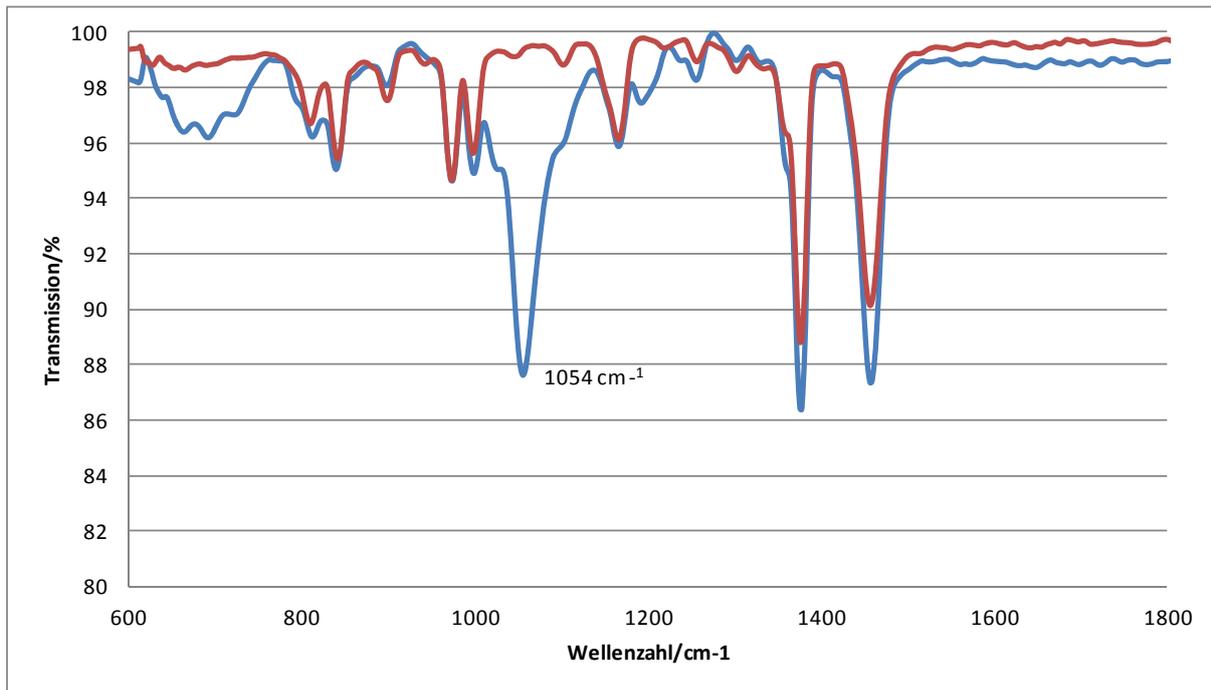
<sup>[a]</sup> 0,5 h; 5 μmol 5; TIBA/BHT, 10 μmol Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat; RT; 1,2 bar Propen, n(Propen)berechnet über die Henry Konstante<sup>[103]</sup>

Zur Polymercharakterisierung werden neben den GPC- und DSC-Messungen noch <sup>1</sup>H-NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 38). Hierbei ist das typische Signal der Methylgruppe am Siliciumatom des Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan bei 0,21 ppm zu sehen. Das Integral der Signale der Doppelbindungen bei 5,0 und 5,8 ppm ist sehr gering. Es handelt sich dabei auch um typische Endgruppensignale der Polymere, die durch Abbruchreaktionen gebildet werden (vgl. Kapitel 2.1.1.3). Wenn über diese Signale die molare Masse der Polymere berechnet wird, korreliert das Ergebnis mit dem der GPC Messung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass nicht nur ein Blend des Silanmonomers mit PP vorliegt, sondern ein Copolymer des Silans mit Propen. Die Menge an eingebautem Silan kann mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR Spektren berechnet werden. Bei einer größeren Menge an eingesetzten Comonomer wächst das Comonomer-/ Propen Verhältnis im Polymer.



**Abbildung 38:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Copolymers (Versuch 5)

Dies führt auch zu einer Schmelzpunktniedrigung. Sie resultiert aus den zusätzlichen Silan-Seitenketten im Polymerstrang die den Kristallisationsprozess erschweren. Der Einbau des Silans wird qualitativ über IR-Spektroskopie des Homopolymers und des Copolymers nachgewiesen. In den Copolymer Spektrum sind die typischen Si-O-Schwingungen bei  $1054\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (*Abbildung 39*). Die Elementaranalysen der Polymere zeigen ebenfalls einen wachsenden Si-Gehalt, allerdings sind die Werte durch den noch vorhandenen Lösemittelrest, der sich im Polymer befindet und nur bei hohen Temperaturen entfernt werden könnte, niedriger als die durch das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum berechneten.



**Abbildung 39:** IR-Spektrum des Propen Homopolymers (rot) und des Silan-Propen-Copolymers (blau)

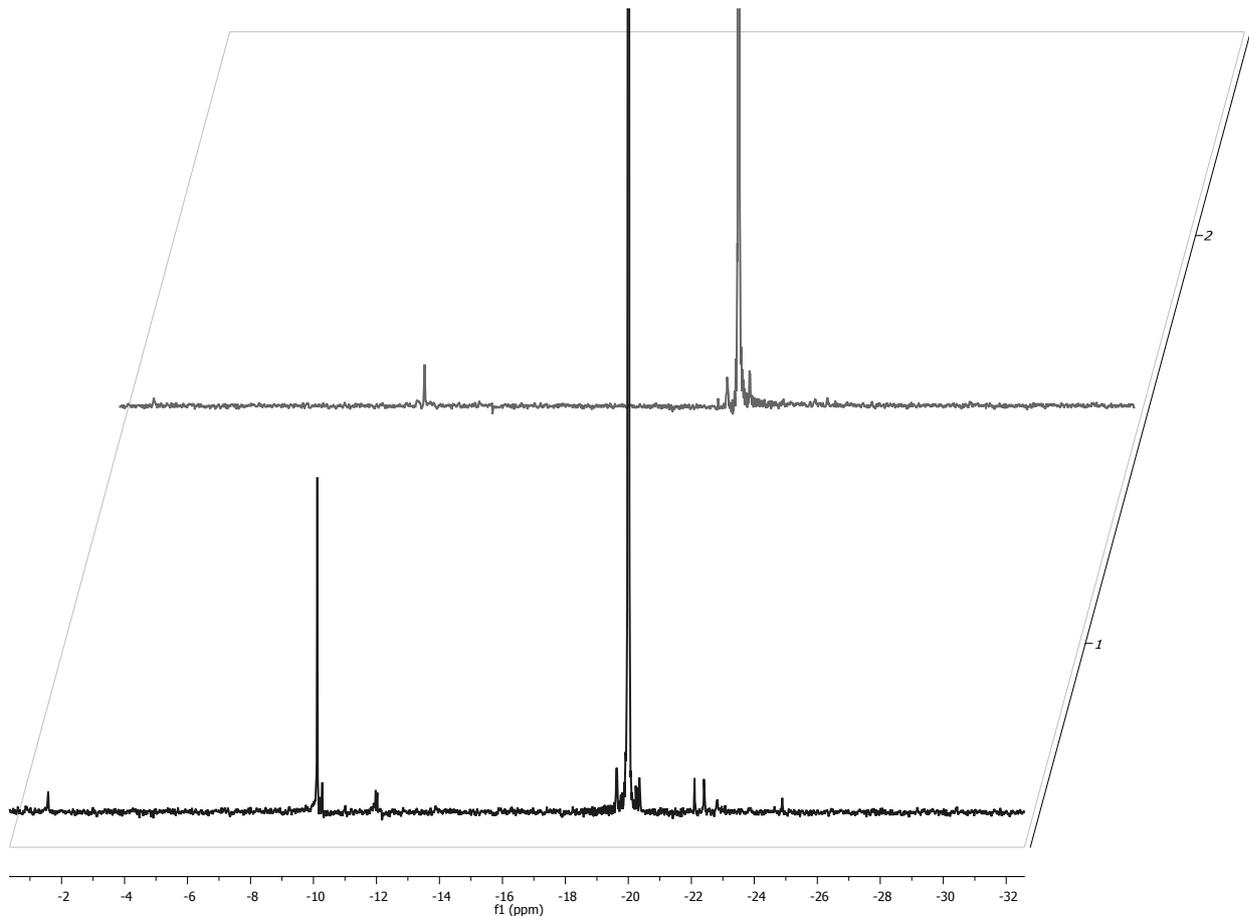
Die Produktivität des Katalysators wird durch das Silancomonomer stark beeinflusst. Durch den Einbau von langen sterisch anspruchsvollen Comonomeren sinkt die katalytische Aktivität des Metallocens.<sup>[104]</sup> Die Propeninsertion wird erschwert und das Kettenwachstum wird langsamer. Die *tert*-Butoxy Gruppen schützen die polare Gruppe ausreichend um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern und somit eine Copolymerisation zu ermöglichen. Die relativ hohe Produktivität bei der Herstellung von Polymer 2 im Vergleich zu den anderen Copolymerisationen ist auf den kompletten Verbrauch des Comonomers während der Polymerisation zurückzuführen mit folgender Homopolymerisation von Propen. Dies wird auch durch die anschließenden Vernetzungsversuche bestätigt, bei denen das Polymer von Versuch 2 einen Gelgehalt von nur 10 % aufzeigt (Tabelle 9). Es ist auch möglich, dass die polare Gruppe trotz der Schutzgruppe mit dem Metallzentrum wechselwirkt. Diese Koordination ist nicht stark genug, um eine polymerisationsinaktive Spezies zu erhalten. Die molaren Massen des Propen Homopolymers und der Copolymere liegen im selben Bereich und die Polymere enthalten mehr als eine Silangruppe pro Kette. Somit kann der Abbruch der Polymerisation durch den Einbau des Monomers ausgeschlossen werden.

**Tabelle 8:** Polymerisationsergebnisse der Propen Silan Copolymerisation<sup>[a]</sup>

Poly- mer	c (mmol/L)  Silan	Aktivator	Comonomer in Copolymer							
			Katalysator		mol %	Gew %	n(Propen)/ n(Silan)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
			Produktivität (kg(PP)·mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> (Zr))							
6	33	2 äq A	600	1	7,1	100	118	22	2,4	
7	33	0,9 äq A	200	1,4	10,2	70	125	49	3,5	
8	33	2 äq B	280	1,4	10,2	70	123	44	3,7	
9	33	5 äq B	240	1,4	10,2	70	125	44	3,8	

<sup>[a]</sup> 0,5 h; 5 μmol 5; RT; TIBA/BHT; 1,2 bar Propen mit verschiedenen Aktivierungsmethoden; A= Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat; B= Tris(pentafluorophenyl)boran

Neben dem Scavenger und Alkylierungsmittel TIBA wird zur Polymerisation mit Metallocenen ein Aktivator benötigt der die Alkylgruppen abstrahiert um eine freie Koordinationsstelle zu ermöglichen. Ein häufig eingesetzter Aktivator ist die Lewis Säure Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat. Um eine mögliche Wechselwirkung des Borats mit dem Silan zu verifizieren werden <sup>29</sup>Si-NMR Spektren aufgenommen. Hierbei werden zusätzliche Signale erhalten (*Abbildung 40*). Bei der Polymerisation wird meist ein Überschuss des Aktivators zugegeben, der neben der Alkylabspaltung am Metallocen auch mit dem Silan reagieren kann. Die Verwendung des weniger lewis-aciden Tris(pentafluorophenyl)boran hingegen zeigt in <sup>29</sup>Si-NMR Spektren eine geringere Tendenz für die Bildung der beim Borat beobachteten Nebenreaktionen. Wie in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben ist im Vergleich zu dem mit Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat aktivierten Komplex die Produktivität des Katalysators mit dem Boran Cokatalysator viel geringer (*Tabelle 8*). Beide Systeme führen zu Polymeren mit dem gleichen Molekulargewicht und der gleichen Mikrostruktur.



**Abbildung 40:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum des Silans mit Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat (unten) und mit Tris(pentafluorophenyl)boran (oben)

Eine weitere Möglichkeit die Reaktion des Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat mit dem Silan zu verhindern ist die Voraktivierung des alkylierten Komplexes vor der Zugabe in das Polymerisationsgefäß. Um eine quantitative Umsetzung des Borats zu gewährleisten wird es im Unterschuss eingesetzt. Es entsteht ein Polymer mit dem gleichen Molekulargewicht und dem gleichen Silaneinbau wie bei der Boranaktivierung (Tabelle 8).

### Vernetzung der Poly(Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan-co-propylen)

Polymere die *tert*-butoxysilan Gruppen in den Seitenketten enthalten, sind durch Trifluoromethylsulfonsäure vernetzbar. Das Polyolefin wird in Toluol gelöst und anschließend wird die Säure zugegeben. Dadurch wird sichergestellt, dass die hydrolysierbaren Gruppen gut zugänglich sind und die Diffusionslimitierung, die bei der

Silanvernetzung entscheidend ist, so gering wie möglich ist (vgl. Kapitel 2.3). Als Blindprobe wird die Vernetzung auch mit dem Homopolymer durchgeführt (*Tabelle 9*).

Die Polymere 3 bis 5 können nahezu komplett vernetzt werden. Die Menge des vernetzten, unlöslichen Polymers wird mit Hilfe einer Gelgehaltsmessung bestimmt. Dabei wird der prozentuale Anteil des vernetzten Polymers im Material erhalten. Polymer 2 hat nach der Vernetzung nur einen Gelgehalt von etwa 10 %. Dieses PP enthält durchschnittlich nur eine Silangruppe pro Polymerkette. Dies ist nicht ausreichend, um ein komplett unlösliches Netzwerk auszubilden. Ebenso ist es möglich, dass die Silankonzentration während der Polymerisation so niedrig wird, dass Homopolypropylene gebildet werden.

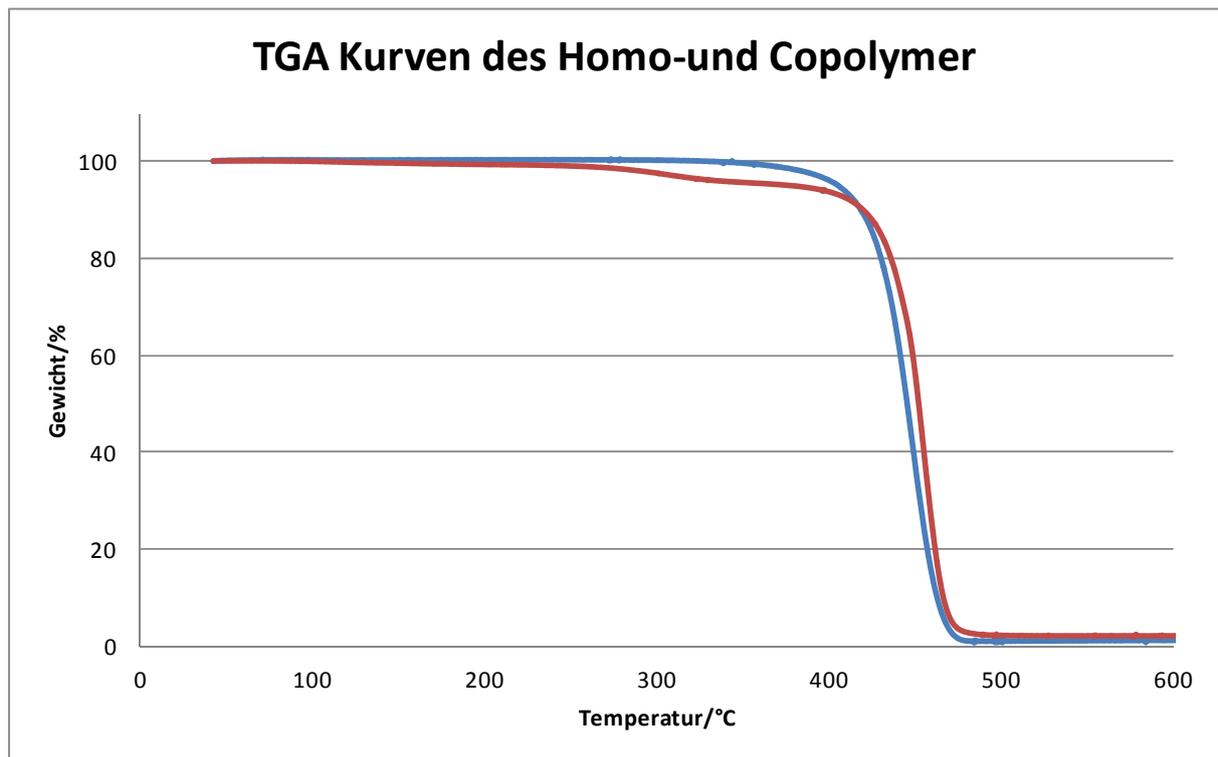
Um eine Vorvernetzung auszuschließen, wird der Gelgehalt der nicht vernetzten Polymere ebenfalls bestimmt. Bei den Copolymeren 1 bis 5 ist keine Vorvernetzung detektierbar, allerdings zeigt das Polymer 6 reproduzierbar einen Gelgehalt von 30 %. Somit scheint eine geringe Vorvernetzung wahrscheinlich, die bei den anderen Polymeren mit weniger *tert*-butoxysilan Seitenketten allerdings nicht detektierbar ist. Die Vernetzung von Copolymer 6 erklärt auch einige Unstimmigkeiten bei der Polymeranalytik. Das Polymer zeigt als einziges in der GPC Messung eine geringere molare Masse. Zudem kann hierdurch der geringere Anteil an eingebauten Silan verglichen zum Copolymer 5 erklärt werden, welcher mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie detektiert wurde, da nur die löslichen Polymeranteile nachgewiesen werden können.

In den ersten 6 Polymerisationen wird als Aktivator Trityl-(tetrakis(pentafluorphenyl)borat verwendet. Es wurde bereits gezeigt, dass dieser Cokatalysator mit dem Silan reagieren kann. Um auch bei hohen Silankonzentrationen eine Vorvernetzung zu vermeiden, werden weitere Polymerisationen mit unterschiedlichen Aktivierungsmethoden getestet. Hierzu werden sowohl der Cokatalysator, als auch die Polymerisationsbedingungen geändert. Bei Verwendung des Borans zeigt sich auch bei der Polymerisation mit hoher Silankonzentration keine Vorvernetzung. Wird die Menge an Boran variiert resultiert dies auch bei hohen Borankonzentrationen in einem löslichen Polymer. Beim Borat hingegen kann, aufgrund der Vorvernetzung durch die Nebenreaktion mit dem Silan, nur bei der Verwendung im Überschuss ein lösliches Copolymer erhalten werden. Es hat einen gleich hohen Gehalt an eingebauten Silan.

**Tabelle 9: Gelgehalte der Copolymere**

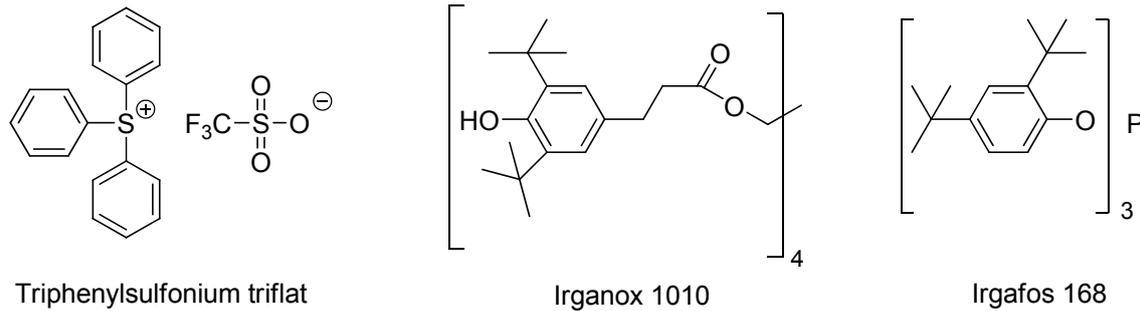
Polymer	c(mmol/L) Silan	n(Propen)/ n (Silan)	Gelgehalt (%)	Gelgehalt nach Vernetzung(%)
1	0	-	-	-
2	7	250	-	10± 2
3	13	160	-	98 ± 2
4	20	130	-	98 ± 2
5	26	90	-	98 ± 2
6	33	100	30	98 ± 2
7	33	70	-	98 ± 2
8	33	70	-	98 ± 2
9	33	70	-	98 ± 2

Für eine Verarbeitung der Copolymere, welche üblicherweise in der Schmelze erfolgt, werden Temperaturen oberhalb von 130 °C benötigt. Um vorab zu untersuchen, dass die Copolymere bei diesen Temperaturen nicht vernetzen, werden TGA-Messungen des Propenhomopolymers und des Copolymers gemacht. Die TGA-Kurve des Homopolymers zeigt erst bei 400 °C einen steil abfallenden Masseverlust durch den Abbau des PP durch C-C Bindungsbruch. Das Copolymer zeigt deutlich früher ab etwa 100°C einen langsamen Masseverlust. Wahrscheinlich werden die *tert*-Butoxy-Gruppen abgespalten und bei höheren Temperaturen überlagert dies mit dem C-C-Bindungsbruch, bis zum vollständigen Abbau des Copolymers. Polymere, welche in der Heizpresse geformt werden, haben anschließend einen Gelgehalt von etwa 37 % (Tabelle 10).



**Abbildung 41:** TGA-Kurven des Homopolypropylen (blau) und des Poly-co(Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan)propylen (rot)

Da diese Vorvernetzung allerdings trotzdem eine Verarbeitung des Polymers erlaubt, wird nach einem geeigneten Katalysator für die anschließende Vernetzung gesucht. Die Vernetzung des PP ist problematisch, da vor der Verarbeitung zum gewünschten Formstück der Katalysator zugesetzt werden muss. Sobald sich der Katalysator in der Polymermatrix befindet, kann das Polymer nicht mehr über eine katalysatorabhängige Temperatur erhitzt werden, da es ansonsten vollständig vernetzt. Somit wird ein Katalysator benötigt, der die *tert*-Butoxy Gruppen hauptsächlich nach der Verarbeitung abspaltet. Eine Lösung hierfür ist ein Photoacidgenerator (PAG), der die *tert*-Butoxygruppen erst unter UV-Licht Einstrahlung vernetzt (vgl. Kapitel 2.3.3). Um dies zu untersuchen wird Triphenylsulfonium Triflat als PAG eingesetzt. Das Polymer wird in trockenem Methanol suspendiert, es werden 2 Gew% des PAG und zur Stabilisierung je 2 Gew% Irganox 1010 und Irgafos 168 zugegeben (Abbildung 42). Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Stabilisatoren können zusätzlich als Protonendonatoren für den PAG dienen.



**Abbildung 42:** Eingesetzter PAG und Stabilisatoren

Das Polymer wird in einer Heißpresse verarbeitet und in einem UV-Gerät bestrahlt. Gelgehaltmessungen des gepressten Polymers vor der Bestrahlung ergeben, dass es eine Vernetzung von etwa 40 % aufweist. Somit kommt es zu keiner zusätzlichen Vernetzung des Polymers durch den PAG während dem Pressen (*Tabelle 10*). Bei der Bestrahlung werden unterschiedlich lange Belichtungszeiten untersucht. Außerdem wird bei einigen Bestrahlungen mit Trockeneis gekühlt, da das Polymer während der der Zeit im UV-Gerät stark aufheizt. Das beste Ergebnis wird bei einer Bestrahlungsdauer von 15 min ohne Trockeneiskhlung erhalten. Kürzere Bestrahlungsdauern haben kaum Einfluss auf den Gelgehalt des Materials. Ebenso die Bestrahlung von 15 min mit Kühlung erhöht den Gelgehalt kaum. Da das Polymermaterial nach 15 min Bestrahlung ohne Kühlung sehr weich ist, ist es wahrscheinlich, dass die Vernetzung des Polymers durch Diffusionseffekte stark limitiert ist. Der PAG muss durch die Polymermatrix zu den *tert*-Butoxy Silanen diffundieren und anschließend müssen auch die Silanole zusammenfinden. Durch die erhöhte Wärme und Viskosität des erwärmten Polymers wird die Diffusion erleichtert.

**Tabelle 10:** Gelgehalt des gepressten und bestrahlten Co(Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan)polypropylen

Zeit (min)	Trockeneis- kühlung	Gelgehalt (%)
0*	-*	37± 2*
0	-	37± 2
1	-	40± 2
5	-	41± 2
15	-	65± 2
0,5	ja	37± 2
1	ja	37± 2
5	ja	36± 2
15	ja	45± 2

\* gepresstes Polymer ohne PAG

### 5.2.3.2 Copolymerisation von Ethen und Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

Die Copolymerisation von Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan und Ethen wird ebenfalls mit Metallocen **5** durchgeführt. Da Ethen schneller eingebaut wird als Propen ist die Produktivität deutlich höher und es werden höhere Molekulargewichte erhalten. Die Erkenntnisse aus der Copolymerisation von Propen bezüglich der Nebenreaktionen werden für die folgenden Versuchsreihen genutzt. Bei der Copolymerisation mit Ethen wird dementsprechend  $\text{Al}(\text{BHT})_2\text{iBu}$  zusammen mit Tris(pentafluorophenyl)boran verwendet (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Polymerisationsergebnisse der Copolymerisation von Ethen und Silan

Ver- such	c(mol/L) Silan	Produktivität (kg/mol/h)	$T_m$ (°C)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	Si-Gehalt Elementaranalyse Gew%	Gelgehalt (%)	Gelgehalt nach Vernetzung (%)
1	0	2000	134	1000	10	-	-	-
2	1,7 mmol	1400	124	-	-	1,0	60	98
3	3,4 mmol	1600	123	-	-	1,6	60	98

<sup>[a]</sup> 0,5 h; 5  $\mu\text{mol}$  **5**; RT; 1,1 bar Ethen ; 2 äq Tris(pentafluorophenyl)boran

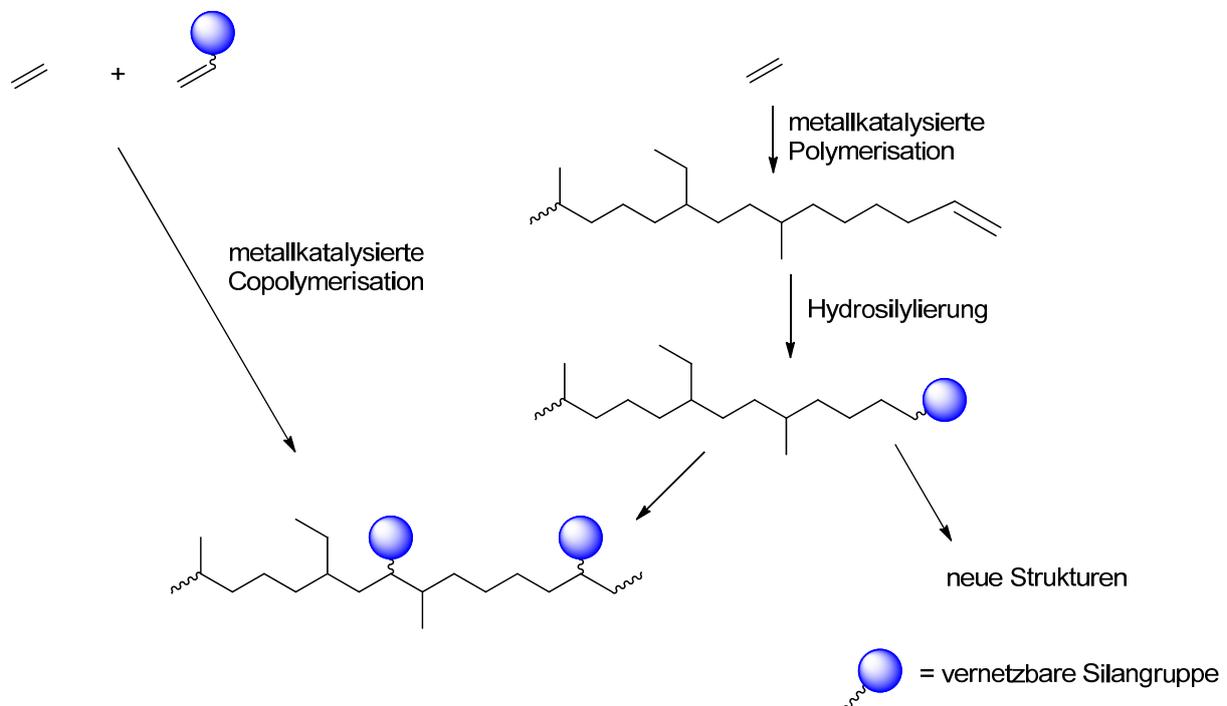
Die Ethen Homopolymerisation muss nach 25 min abgebrochen werden, da bereits Polymer aus der Lösung ausfällt. In der GPC-Messung ist eine bimodale Verteilung ersichtlich. Die Produktivität liegt bei etwa 2000 kg/mol/h. Da die Insertion von Ethen viel schneller ist als von Propen wird zunächst mit 3,4 mmol Silan Comonomer polymerisiert. Bereits bei der Probenvorbereitung zur Durchführung der analytischen Methoden ist ersichtlich, dass sich das Polymer nicht vollständig löst. Dies wird durch die Gelgehaltsanalyse bestätigt, die bei dem Polymer durch Vorvernetzung einen Gelgehalt von 60 % zeigt. Nach der Behandlung mit Sulfonsäure ist das Polymer nahezu vollständig vernetzt. Es wird auch eine Copolymerisation mit weniger Silan durchgeführt. Dieses Polymer zeigt ebenso eine Vorvernetzung von etwa 60 %. Die Abspaltung der tert-butoxy Gruppen kann trotz des Einsatzes von BHT und Boran als Aktivator nicht vollständig unterdrückt werden. Das hergestellte Polyethylen hat eine viel

höhere Molmasse als das zuvor hergestellte Polypropylen, daraus ergibt sich eine größere Anzahl an vernetzbaren Gruppen im Polymerstrang. Daher führt selbst ein geringer Vernetzungsgrad zur Unlöslichkeit des ohnehin schlechter löslichen PE. Somit ist eine Charakterisierung des PE nicht mehr möglich. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Vernetzung erst während der Analyse der Polymere stattfindet. Die NMR Analyse, die GPC Messungen und die Gelgehaltsbestimmung werden bei hohen Temperaturen durchgeführt. Dies kann zur Abspaltung der *tert*-butoxy Gruppen und zu der detektierten Vorvernetzung führen. Es wird ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum des Silans aufgenommen, nachdem es für 24 h auf 130 °C erhitzt wird. Dabei können allerdings keine Nebenreaktionen beobachtet werden. Da die Auflösung des NMR begrenzt ist, kann die Hydrolyse einiger Gruppen allerdings nicht ausgeschlossen werden. Durch die Optimierung der Polymerisationsbedingungen, sollte es dennoch möglich sein, vernetzbare Copolymere aus Ethen und Silan zu synthetisieren, bei denen keine Vorvernetzung detektierbar ist und welches somit auch gut charakterisierbar ist. Weitere Versuche solche Polyethylene zu erhalten wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt.

## 6. Zusammenfassung

Die Silanvernetzung ist ein etabliertes, industrielles Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von polymeren Materialien. Silanmodifizierte Polyolefine werden bisher entweder durch Pfropfung oder durch radikalische Copolymerisation erhalten. Beide Möglichkeiten können aufgrund des stabilen Allylradikals bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen nicht eingesetzt werden. Die radikalische Copolymerisation ist außerdem schwer steuerbar und es wird nur silanhaltigem LDPE erhalten. Die Pfropfung kann zwar für unterschiedliche PE eingesetzt werden, führt aber nicht zu einer vollständigen Funktionalisierung aller Polymerketten.

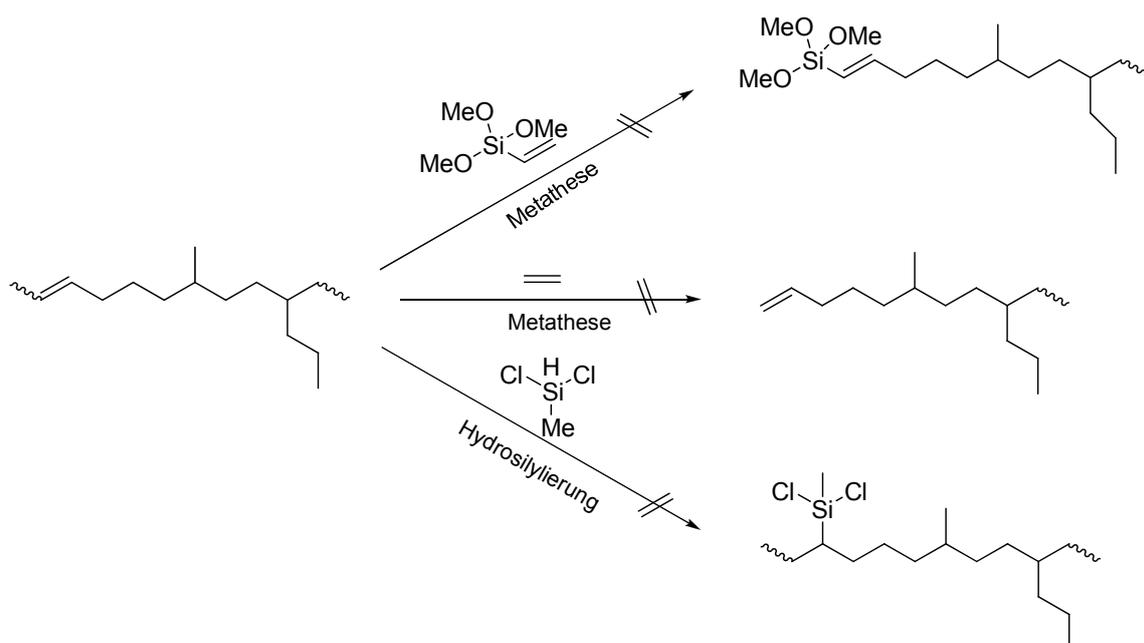
Daher werden in dieser Arbeit neue Methoden zur Silanfunktionalisierung von Polyolefinen untersucht. Es gibt dabei zwei verschiedene Ansätze. Zunächst die metallkatalysierte Polymerisation von Ethen oder Propen zu definierten Polymeren, die anschließend funktionalisiert werden und außerdem die direkte Funktionalisierung während der Darstellung der Polymere durch Copolymerisation mit Vinylsilanen (*Schema 44*).



**Schema 44:** Wege dieser Doktorarbeit zur Silanmodifizierung von Polyolefinen

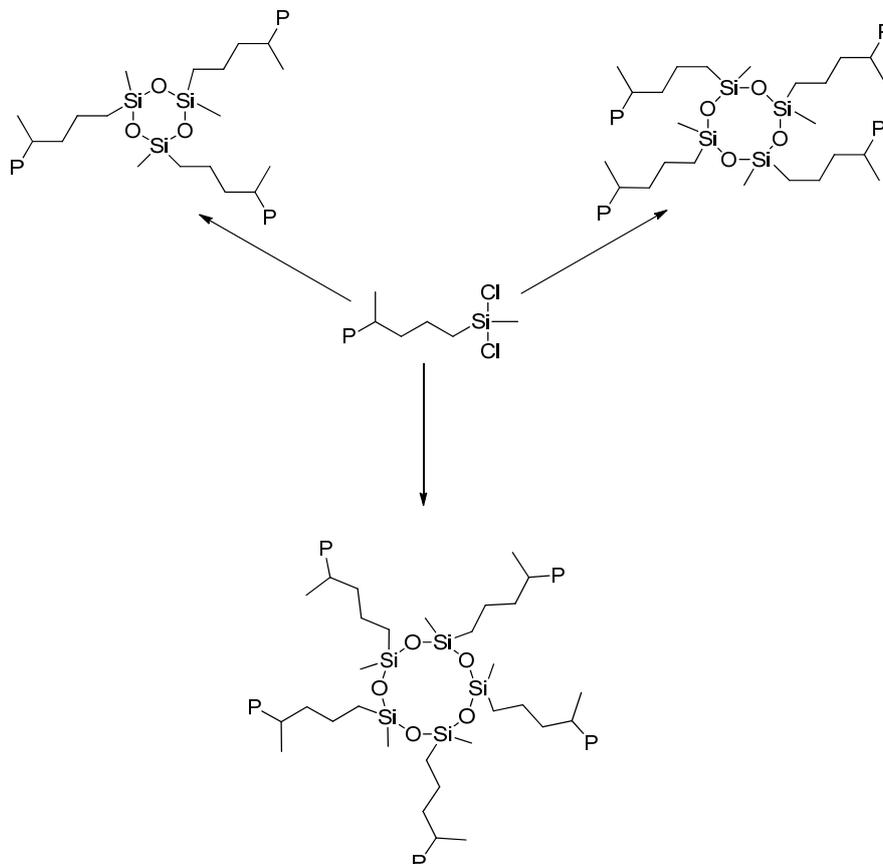
Die polymeranaloge Funktionalisierung soll durch Hydrosilylierung der endständigen Doppelbindung der Polyolefine ermöglicht werden. Diese Doppelbindungen werden bei der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren durch Kettenabbruchmechanismen, wie  $\beta$ -Hydrid- oder  $\beta$ -Methyltransferreaktionen erhalten.

Zunächst wird PE, welches mit dem 2,5-substituierten  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysator **1** dargestellt wird, untersucht. Diese Polymere sind durch Isomerisierungsreaktionen während der Polymerisation („chain walking“) verzweigt. Daher kann PE mit unterschiedlichen thermischen Verhalten dargestellt werden. Es werden Polymerisationsreihen durchgeführt, um ein PE mit passender Mikrostruktur zu finden. Mit Hilfe von Hochtemperatur  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wird allerdings ersichtlich, dass es mit diesem Katalysator nicht möglich ist ein PE zu erhalten, das hauptsächlich vinylische Endgruppen enthält. Das erhaltene Polymer weist zu einem großen Teil interne Doppelbindung auf, die nicht hydrosilylierbar sind und sich daher nicht zur Endgruppenfunktionalisierung durch Hydrosilylierung eignen. Als Alternative wird die Metathese der Doppelbindungen mit Ethen und Vinyltrimethoxysilan untersucht. Diese ist jedoch sehr kostenintensiv und zeitaufwändig und durch die anschließende Polymeranalytik wird klar, dass die Reaktion ebenfalls nicht vollständig abläuft. Daher ist es nicht möglich mit dem verwendeten  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysator ein PE herzustellen, das durch Endgruppenfunktionalisierung an jeder Polymerkette eine vernetzbare Silangruppe enthält (Schema 45).



**Schema 45:** Reaktionen zur Endgruppenfunktionalisierung des PE

Darüber hinaus wird PP mithilfe des Hafnocen Katalysators **2** dargestellt. Es werden Polymere mit zwei verschiedenen Molmassen synthetisiert, welche überwiegend allylische Endgruppen besitzen. Die Hydrosilylierung der Endgruppen mit verschiedenen Chlorsilanen ist erfolgreich und es werden PP mit endständigen vernetzbaren Silangruppen synthetisiert. Dabei liegt das Hauptaugenmerk nicht auf vernetzbaren polymeren Materialien, sondern auf neuen Polymerstrukturen, die durch Hydrolyse der Chlorsilane erhalten werden können. Die Hydrosilylierung der endständigen Doppelbindungen der Polymere war mit allen Chlorsilanen erfolgreich. Die Chlordimethylsilan modifizierten PP sollten bei der anschließenden Hydrolyse zu Dimeren führen. Dies wird bei Polymeren mit geringen Molmassen erreicht. Höhere Molmassen führen zu einer Stabilisierung der Silanol-Zwischenstufe und somit zu keiner vollständigen Dimerisierung. Die Vernetzung der Dichloromethylsilan modifizierten PP führt zu einem Produktgemisch. Durch GPC Messungen und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren kann gezeigt werden, dass es sich dabei um unterschiedliche Siloxanzyklen handelt (*Schema 46*).



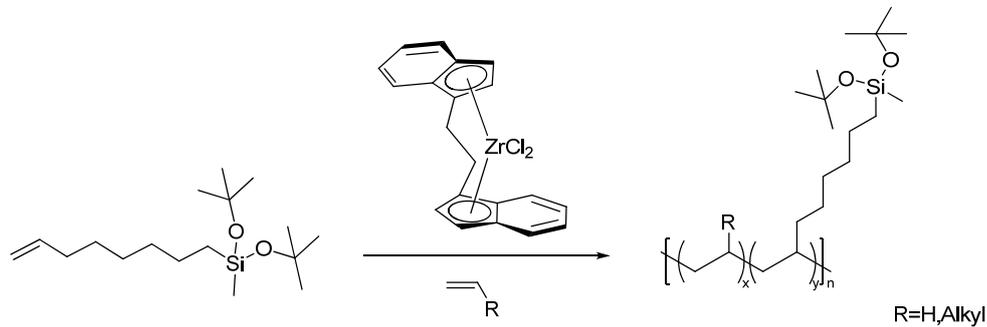
**Schema 46:** Hydrolyseprodukte des Chlordimethylsilan modifizierten PP

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der direkten Copolymerisation von Olefinen und einem vernetzbaren Silanmonomer. Zu diesem Zweck wird ein neues Monomer dargestellt, das die geeigneten Eigenschaften für die metallkatalysierte Copolymerisation aufweist. Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan wird in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Es besitzt einen ausreichend langen Spacer zwischen der polaren Gruppe und der vinyli-schen Endgruppe. Die *tert*-Butoxy-Gruppen schirmen zusätzlich die polare Funktion ab, um eine Koordination dieser an das Metallzentrum zu verhindern.

Dieses Comonomer wird zunächst bei der Copolymerisation von Ethen mit zwei unterschiedlichen  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysatoren eingesetzt. Allerdings zeigen sie bei der Copolymerisation kaum Produktivität. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den „chain walking“ Mechanismus zurückzuführen. Durch diese Isomerisierungsreaktionen kann eine polymerisationsinaktive Spezies gebildet werden. Hierbei ist das Siliciumatom in  $\beta$ -Position zum Metallzentrum gebunden, wodurch das Metallkation stabilisiert wird. Es können somit keine Copolymere mit den verwendeten  $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysatoren erhalten werden.

Die Copolymerisation mit dem neuen Monomer wird anschließend mit einem Metallocen-Katalysator untersucht. Zunächst werden Copolymerisationen mit Propen durchgeführt. Es werden dabei erfolgreich Copolymere erhalten und durch DSC-Messungen, GPC-Messungen und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Durch höhere Ausgangskonzentrationen des Silanmonomers in der Polymerisationslösung können Copolymere mit mehr Silanseitengruppen erhalten werden. Die Produktivität der Polymerisation wird erwartungsgemäß aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Comonomers geringer. Ein Problem bei der Polymerisation ist der Einsatz von Lewis Säuren als Wasserfänger und Aktivatoren des Metallocen-Katalysators. Vorversuche im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigen, dass diese Cokatalysatoren mit dem Silanmonomer reagieren und somit während der Polymerisation zu Vorvernetzungen der Polymere führen können. Um dies zu verhindern, werden weniger acide Cokatalysatoren eingesetzt. Als erfolgreich erweist sich eine sterisch anspruchsvollere Alternative von TIBA als Wasserfänger, das  $(\text{BHT})_2\text{Al}i\text{Bu}$  und als Aktivator das Tris(pentafluorophenyl)boran. Durch dieses System können Copolymere ohne detektierbare Vorvernetzung erhalten werden. Anschließend ist es möglich, die Polymere durch Sulfonsäuren zu vernetzen. Mit Hilfe von Gelgehaltsmessungen kann der Vernetzungsgrad der Polymere bestimmt werden. Die Polymere weisen bei ausreichendem Silangehalt eine nahezu vollständige Vernetzung auf. Es werden somit neuartige

Propencopolymere mit polaren Seitengruppen gebildet. Solche vernetzbaren Polypropylene sind bisher nicht zugänglich.



**Schema 47:** Erfolgreiche Copolymerisation von einem Olefin und Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

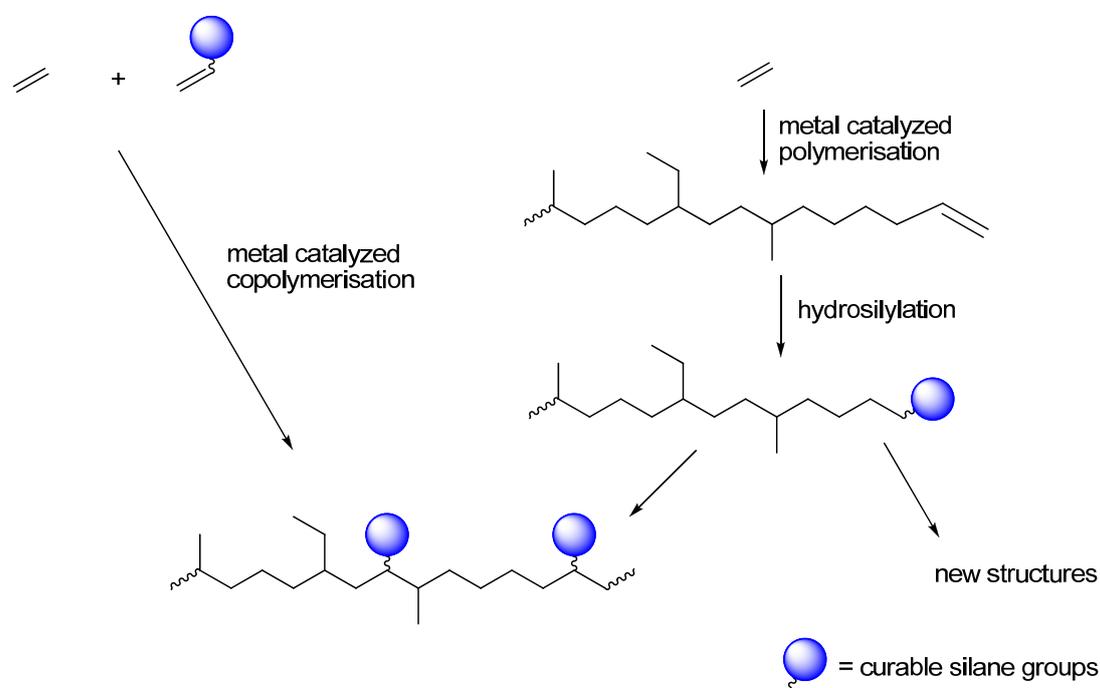
Die Polymerisation wird auch mit Ethen durchgeführt. Es werden Copolymere mit unterschiedlichem Gehalt an Silanseitenketten erhalten, die durch den Einsatz von Sulfonsäuren vollständig vernetzt werden. Allerdings zeigen sie trotz des neuen Katalysatorsystems eine hohe Vorvernetzung. Die dargestellten Ethen-Copolymere sind deutlich länger und enthalten demzufolge eine höhere Anzahl an vernetzbaren Gruppen, weshalb eine geringe Vernetzung genügt um unlösliche Polymere zu erhalten. Diese Vorvernetzung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beseitigt werden, aber durch Variation der Polymerisationsbedingungen und durch geeignete Metallocene, die PE mit geringerem Molekulargewicht erzeugen können, ist eine erfolgreiche Copolymerisation wahrscheinlich.



## 7. Summary

Crosslinking is an important industrial method to improve properties of polymeric materials. Among the different possibilities for polymer curing, alkoxy silane crosslinking has received much attention in recent years due to easy processing, low capital investment, and favorable properties of the materials produced. By contrast, radiation and peroxide crosslinking techniques suffer from disadvantages such as high investment cost, thickness limitations due to light absorption and the risk of pre-curing. To date, alkoxy silane-modified polymers can be synthesized by radical copolymerization or radical grafting with vinylalkoxy silanes. Both methods cannot be applied to poly- $\alpha$ -olefins due to the formation of stable allylic radical. In addition free radical polymerization is not well controlled and only allows silane-modification of LDPE, whereas the grafting method leads to incomplete functionalisation of the polymer chain.

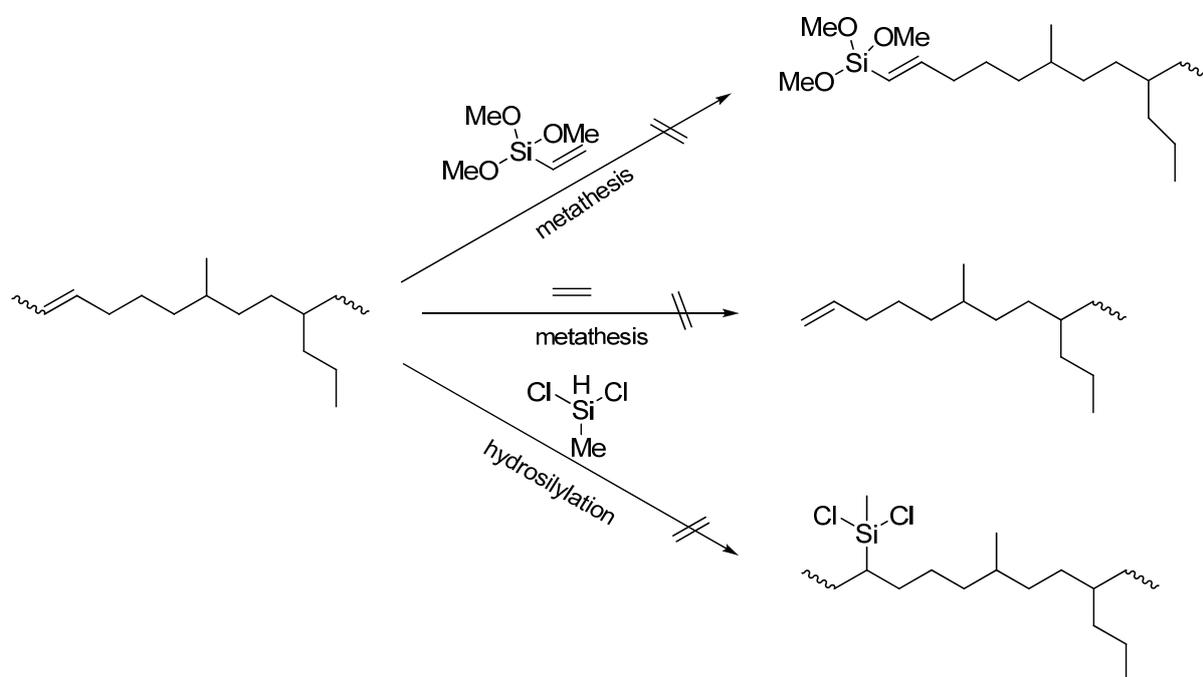
In this work, new approaches for the modification of polyolefins with hydrolyzable silanes are presented: Metal-catalyzed polymerization of olefins and their chemical post-modification as well as direct copolymerization of  $\alpha$ -olefins with vinylsilanes (*Scheme 1*).



**Scheme 1:** Methods for the modification of polyolefins with hydrolyzable silanes

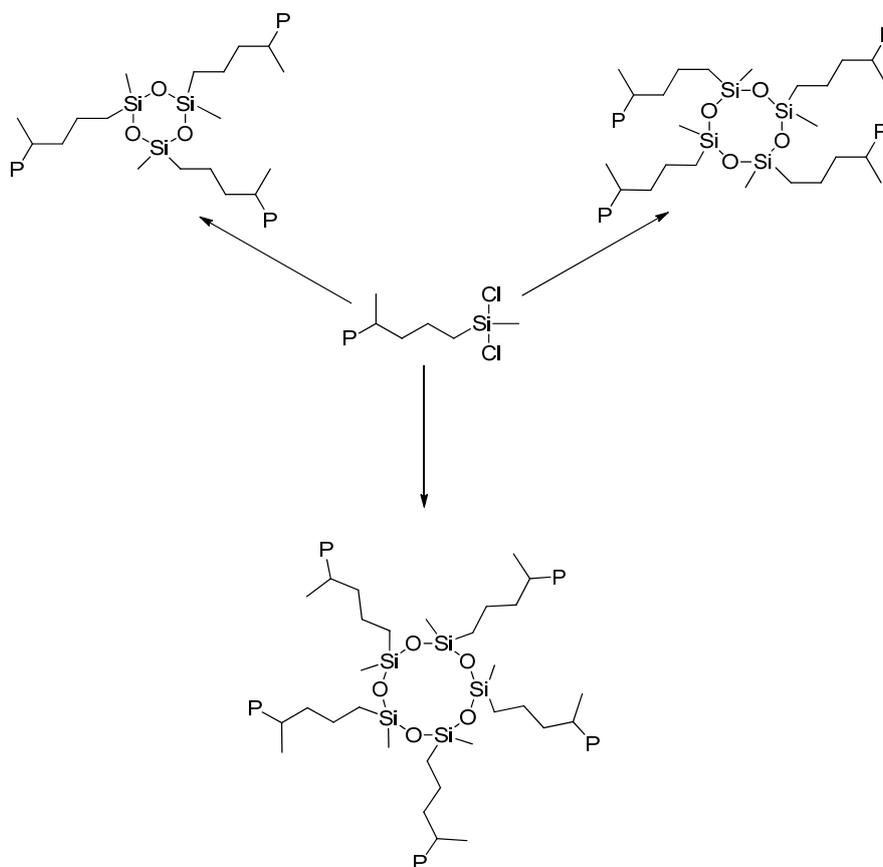
Post-modification of preformed polymers is realized by hydrosilylation reactions of the vinylic end groups of polyolefins. These groups are obtained by the application of transition metal catalysts via their chain transfer reactions, e.g.  $\beta$ -hydride elimination or  $\beta$ -methyl elimination.

First, PE synthesized *via* 2,5 substituted  $\alpha$ -diimine nickel catalyst **1** was analyzed. These polymers are branched due to the ‘chain walking’ mechanism. Hence, it is possible to obtain PE with variable thermal properties. Therefore, polymerization experiments were conducted in order to obtain polymers with a suitable microstructure. However,  $^1\text{H}$  NMR spectra indicate that this catalyst produces PE with mainly internal instead of vinylic double bonds thus hindering further functionalization by hydrosilylation. Hence, the metathesis of these double bonds with vinyltrimethoxysilane and ethylene was tested as an alternative end group functionalisation. These reactions also do not lead to quantitative functionalization. In summary it is not feasible to obtain PE with functionalized end groups using  $\alpha$ -diimine nickel catalyst (*Scheme 2*).



**Scheme 2:** Modifications of the double bond of PE

Searching for a route towards more allylic end groups, PP was synthesized *via* the hafnocene catalyst **2**. Recent investigations of the chain termination mechanism of this catalyst show predominant  $\beta$ -methyl elimination and the formation of allylic end groups. These terminal allylic groups were hydrosilylated with monochlorodimethylsilane, dichloromethylsilane and trichlorosilane. Hydrolysis of the monochloro substituted PP with low molecular weight leads to dimers, whereas longer polymer chains stabilize the silanolic intermediate inhibiting complete dimerisation. The dichlorosilane-modified PP formed new cyclic siloxane structures *via* hydrolysis, as observed by GPC measurements and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra (*Scheme 3*).



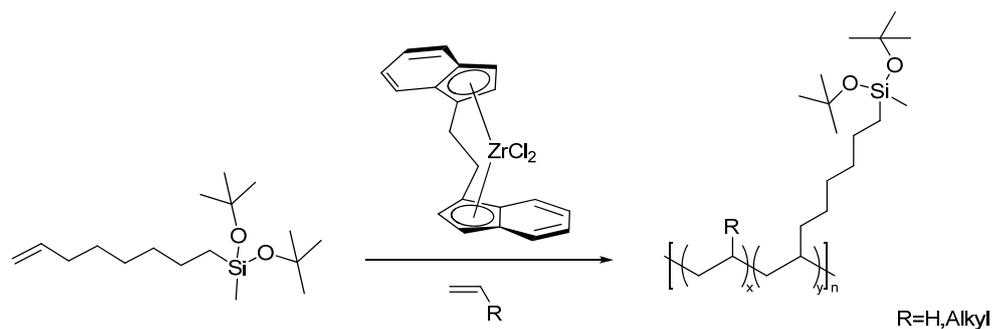
**Scheme 3:** Hydrolysis of dichloromethylsilane modified PP

The second part of this work is concerned with the direct copolymerisation of olefins with curable silane monomers. Therefore, a new class of comonomer was synthesized for the application in transition-metal catalyzed olefin copolymerizations. Incorporation of polar compounds is commonly achieved by sufficient spatial separation of the polar functionality and the  $\text{C}=\text{C}$  bond. In addition to this approach, steric protection of these groups showed good results in suppressing  $\sigma$ -coordination to the catalyst. *Tert*-butoxysilanes are thermo-labile

groups combining both good steric protection of the monomer during polymerization and the possibility of post-synthetic crosslinking by high temperature or acid catalysis. Hence, di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silane was prepared *via* a two-step synthetic route.

First, the new monomer was used in copolymerization of ethylene with two different  $\alpha$ -diimine nickel catalysts. However, nearly no productivity was observed during this reaction. This can be described to the 'chain walking' mechanism, leading *via* isomerization reactions an inactive catalyst species. There was no possibility to obtain curable copolymers with  $\alpha$ -diimin nickel catalysts.

Subsequently, the copolymerization of propylene and di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silane with zirconocene catalyst **5** was performed (*Scheme 4*), yielding copolymers with variable amounts of incorporated silane (controlled by feed). To date, this type of copolymers cannot be obtained by any other method.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of poly(propylene-co-di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silane) shows covalent incorporation of the silane into the copolymer. The use of lewis acids as activators and scavengers can lead to condensation of *tert*-butoxysilane groups as observed in  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra. Thus, typical activation agents like TIBA and trityltetrakis(pentafluorophenyl)borate cause undesired precrosslinking. In contrast, less lewis acidic tris(pentafluorophenyl)borane and an aluminium derivative formed *in situ* from BHT and TIBA allows the formation of a soluble copolymer. The resulting copolymers can be crosslinked easily by sulfonic acid resulting in a gel content of nearly 100 %. Hence, the possibility of crosslinking represents a great advantage for the use of this polypropylene based material in different industrial applications.



**Scheme 4:** Successful copolymerisation of olefins and di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silane with zirconocene **5**

Copolymerisation was also conducted with ethylene, yielding copolymers with variable amounts of alcoxysilane side groups (controlled by feed). Complete crosslinking by sulfonic acid is possible, however high degrees of precrosslinking were observed. Copolymerisation with ethylene affords higher molecular masses and thus the product contains more curable groups per polymer chain. Consequently, already low rates of precrosslinking lead to insoluble polymers. Variation of the reaction conditions allows the synthesis of soluble poly(ethylene-co-di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silane), however, these experiments could not be conducted within the frame of this work



## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

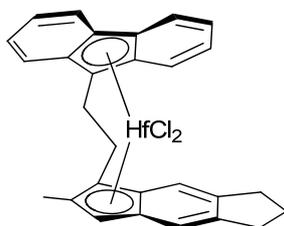
Bei hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen, sowie bei der Polymerisation wird die Standard Schlenktechnik oder eine Glovebox der Firma *MBraun* verwendet, wobei als Inertgas Argon 4.8 der Firma *Westfalen* dient. Die verwendeten Chemikalien werden von den Firmen *Merck*, *Aldrich*, *Acros* und *ABCR* bezogen und sofern nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung verwendet. Deuterierte Lösemittel für NMR Messungen werden von *Deutero* bezogen. Trockenes Toluol wird von einem *MBraun MB-SPS-800 solvent purification system* bezogen. Isopropanol wird über Molsieb 3 Å getrocknet und aufbewahrt. TIBA wird von *Aldrich* als 1,1 molare Lösung in Toluol bezogen. [*rac*-ethylenebis(indenyl)]zirconiumdichlorid(IV), (Benzyliden [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl) -2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexyl-phosphin)ruthenium) und Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan Komplex werden von *Aldrich* bezogen. Propene 2.5 wird von *Westfalen* und Ethen 3.0 von *Linde* geliefert und zusätzlich über Molekularsieb und Kupferkatalysator gereinigt (BASF-R-3-11).

### Literaturbekannte Verbindungen

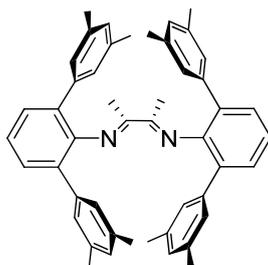
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

***rac*-[1-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethan]**

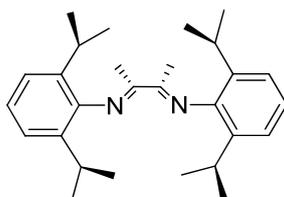
**Hafniumdichlorid** <sup>[11, 94a, 105]</sup>



**bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3dimethylbutadien** <sup>[106]</sup>



**bis(2,6-bis(iso-propyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien**<sup>[107]</sup>



**Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)**<sup>[108]</sup>

**Trityl(tetrakis(pentafluorophenyl)borat)**<sup>[109]</sup>

**Tris(pentafluorophenyl)boran**<sup>[110]</sup>

## 8.2 Instrumente und Hilfsmittel

### NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren werden auf folgenden Geräten aufgenommen:

<sup>1</sup>H-NMR : *Bruker* AVIII 500 (500 MHz)

*Bruker* ARX-300 (300,13 MHz)

<sup>13</sup>C-NMR : *Bruker* ARX-300 (75,90 MHz)

<sup>29</sup>Si-NMR : *Bruker* AVIII 500 (100 MHz)

Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet

Chloroform <sup>1</sup>H ( $\delta$  = 7.26 ppm), <sup>13</sup>C ( $\delta$  = 77.16 ppm); Toluol <sup>1</sup>H ( $\delta$  = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09 ppm), <sup>13</sup>C ( $\delta$  = 137.48, 128.87, 127.96, 125.13, 20.43 ppm); CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> <sup>1</sup>H ( $\delta$  = 5.32 ppm), <sup>13</sup>C ( $\delta$  = 53.84 ppm).

Die Polymer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden bei 110 °C in einem *Bruker* ARX-300 (300,13 MHz) aufgenommen.

Brombenzol  $^1\text{H}$  ( $\delta = 7.00$  ppm),  $^{13}\text{C}$  ( $\delta = 123.00$  ppm).

## GPC

Für die Größenausschlusschromatographie bei hohen Temperaturen wird ein *Polymer Laboratories* PL-GPC 220 Hochtemperatur Chromatograph mit 2 Olexis 300 7,5 mm Säulen verwendet. Als Detektor dient ein RI-Detektor. Eluent ist BHT stabilisiertes 1,2,4-Trichlorbenzol. Die Messungen werden bei 160 °C durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgt anhand von Polyethylenstandards und die Auswertung mithilfe einer Auswertesoftware (*CIRRUS*).

Für die Größenausschlusschromatographie wird ein *Polymer Laboratories* PL-GPC 50 Plus Chromatograph mit RI-Detektor genutzt. Für die durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur wird BHT-stabilisiertes Tetrahydrofuran als Eluent verwendet. Die Kalibrierung erfolgt mittels eines Polystyrol-Standards und die Auswertung mithilfe der Auswertungssoftware (*CIRUS*).

Eine absolute Molmassenbestimmung wird durch Vielwinkellichtstreuung (MALS) mit dem Gerät *Varian* LC-920 mit einer PolarGel-M Säule in Kombination mit den Detektorsystemen *Wyatt Dawn Helios II* und *Wyatt Optilab rEX* vorgenommen. Diese Messungen werden bei Raumtemperatur mit THF als Eluenten durchgeführt.

## DSC

Zur dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wird eine *TA Instruments* DSC Q 2000 verwendet, die mit Indium kalibriert wird. Die Messungen werden von -20 bis 200 °C mit einer Heizrate von 10K/min durchgeführt.

### **IR-Spektroskopie**

IR-Spektren werden an einem Bruker Vertex 70 (Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor, MCT-Detektor, ATR-Aufsatz) durchgeführt.

### **Elementaranalyse (EA)**

EA wird im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt. Wasser und Luft empfindliche Substanzen werden in der Glovebox eingewogen und bis zur Messung aufbewahrt. Die Bestimmung von C, H und N wird mit einem Gerät von *Elementar* durchgeführt (Vario EL).

### **Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS)**

ESI-Massenspektren werden an einem Gerät der Firma *Varian* vom Typ LCMS 500 in Kombination mit dem HPLC System *Hewlett Packard* HP 1100 (Säulenmaterial: Omnicrom YMC ODS-A C18 (120 Å, 3 µm, 125 mm x 2 mm), Flußrate 0.2 mL/min) durchgeführt. Als Eluent dienen Laufmittelgemische aus H<sub>2</sub>O und Acetonitril mit jeweils 0.1 % (v/v) Ameisensäure im Gradientenbetrieb. Es werden unterschiedliche lineare Gradientenprofile innerhalb von 15 min verwendet.

### **Gelgehaltsbestimmung**

In Anlehnung an DIN EN 579 werden 100 mg der Proben in VA-Stahlnetze (Maschenweite 100 µm) eingebracht. Diese werden mit Xylol (600 mL auf 10 Proben), unter Zusatz von 1 Gew% 2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) als Antioxidationsmittel, 8 h lang extrahiert. Das Lösemittel wird heiß abgegossen, die Proben gut mit Aceton gespült und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird das Gewicht des leeren Netzes ( $m_1$ ), des Netzes mit der Probe ( $m_2$ ) und des Netzes mit Probe nach der Extraktion ( $m_3$ ) bestimmt. Der Gelgehalt ( $G$ , vernetzter Anteil der Probe in %) berechnet sich zu:

$$G(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

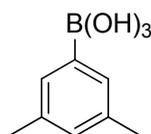
Für TGA Messungen wird eine TA Instruments, TGA Q5000 mit einem Wägebereich von 0,1 g  $\pm$  0,1 % und einer Empfindlichkeit  $<0,1 \mu\text{g}$ . Der Temperaturbereich liegt von RT bis 1200 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. Die Thermogravimetrische Analysen werden an einer TGA-Q5000 der Firma *TA Instruments* durchgeführt. Bei der Messung im Bereich von RT bis 800 °C wird als Spülgas Stickstoff verwendet. Während der Messung wird kontinuierlich Proben temperatur und -masse aufgezeichnet. Die Probe wird mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und anschließend mit TA Universal Analysis ausgewertet. Dasselbe gilt für durchgeführte TGA-MS Messungen.

### **UV Gerät**

Die Bestrahlung wird ein einem UVA Cube der Firma Dr. Hönle AG mit einer Wellenlänge von 200 nm - ca. 600 nm durchgeführt.

### 8.3 Synthese des Octamethylsubstituierten 2,5 Terphenyl $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysators

#### 3,5-Dimethylphenylboronsäure

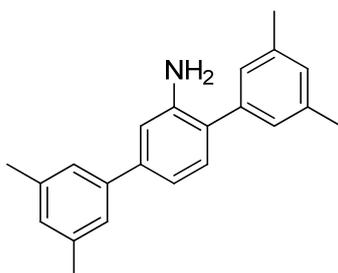


$$M = 166,99 \text{ g/mol}$$

In einem Zweihals Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter, werden 2,2 g (90,5 mmol) Magnesium in 20 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Über den Tropftrichter werden 10,6 g (57,2 mmol) 3,5-Dimethylbrombenzol in 5 mL Ether zugetropft. Nach vollständiger Zugabe des 3,5-Dimethylbrombenzols wird die Lösung für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. In einem weiteren Zweihalskolben, mit Tieftemperaturthermometer und Tropftrichter, werden 9,4 g (90,5 mmol) Trimethylborat und 30 mL Diethylether vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Grignardlösung wird über den Tropftrichter zur Trimethylborat-Lösung getropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  ansteigen soll. Über Nacht wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 200 mL Eiswasser und 20 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und nach 15 min Rühren die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 28,1 g (68 %)

Analytik stimmt mit der Literatur überein<sup>[17b, 92]</sup>

3,5,3',5'-Tetramethyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-ylamin

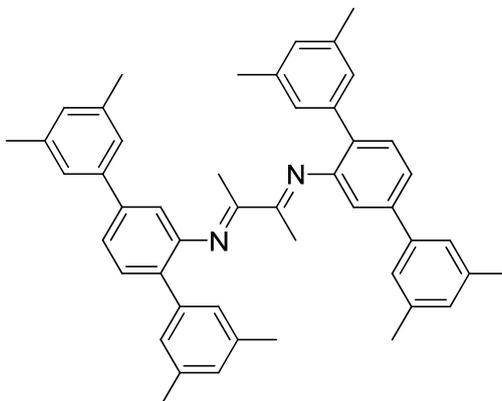
$$M = 301,42 \text{ g/mol}$$

In einem Zweihalskolben werden 300 mL Benzol, eine gesättigte wässrige Lösung von 45,9 g (433,1 mmol) Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und 2,5 Dibromanilin (65 mmol) vorgelegt. Anschließend werden 8,9 g Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium (7,7 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 16,1 g in Ethanol vorgelöste Dimethylphenylboronsäure (181 mmol) zugegeben. Unter Rühren wird die Reaktionslösung für 48 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 mL konzentrierter Salzsäure versetzt, woraufhin das Hydrochlorid des Anilins ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und anschließend in 400 mL Ether und gesättigter wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Es werden 9,29 g eines weißen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 9,29 g (48 %)

Analytik stimmt mit der Literatur überein <sup>[17b, 92]</sup>

N,N'-Bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien



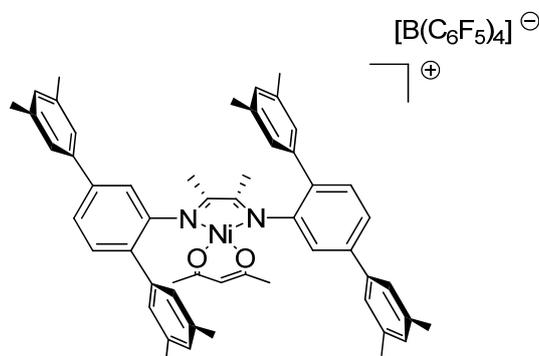
M= 652,91 g/mol

Ein 250 mL Zweihalskolben mit einem Wasserabscheider wird mit einer Lösung von 5 g (16,6 mmol) des Terphenylamins (3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';4',1''-terphenyl-2'-ylamin) in 150 mL Benzol gefüllt. Zu der Lösung wird 85 mg (0,45 mmol) Paratoluolsulfonsäure und anschließend 645 mg (7,5 mmol) Butandion gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 36 h unter Rückfluss gerührt und verfärbt sich dabei orange. Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel entfernt, es bleibt ein gelber Feststoff zurück. Dieser wird in DCM aufgenommen mit Methanol gefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, bis ein leuchtend gelber Feststoff erhalten wird, welcher im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 3,9 g (80 %)

Analytik stimmt mit der Literatur überein <sup>[17b, 92]</sup>

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



M= 1489,75 g/mol

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 1,0 g des Octamethyl-Diimin-Liganden (1,4-Bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien) (1,53 mmol) in 40 mL DCM gelöst. Zu dieser gelben Suspension werden 0,4 g wasserfreies Nickel(II)acetylacetonat (1,53 mmol) hinzugegeben. Diese wird 10 min bei RT gerührt. In einen zweiten Schlenk Kolben werden 1,4 g Trityl(tetrakis(pentafluorphenyl)borat (1,53 mmol) in 40 mL DCM gelöst und ebenfalls 10 min bei RT gerührt. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wird in einer Schutzgasfritte über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert, mit DCM nachgewaschen und schließlich im Vakuum eingedunstet, so dass sich der Komplex gerade noch in Lösung befindet. Der Komplex wird mit 50 mL Pentan gefällt und das Lösungsmittel über dem dunkelroten Feststoff mit Hilfe einer Spritze und einer Kanüle entfernt. Der Feststoff wird erneut in 4 mL DCM gelöst, mit 30 mL Pentan gefällt und das Lösungsmittel mittels Spritze entfernt. Dieser Waschvorgang wird mehrmals wiederholt und anschließend wird der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,75 g (77 %)

$^1\text{H-NMR}$  (Brombenzol- $d_5$ , 300 MHz)  $\delta$  [ppm]: 7,77-7,50 (m, 6 H); 7,40-7,24 (m, 6 H); 7,20-7,15 (m, 6 H); 5,45 (s, 1 H); 2,55 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>); 2,45 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>); 1,75 (s, 6 H); 1,65 (s, 6 H).

ESI-MS: 809,5 g/mol (ohne Gegenion)

Elementaranalyse  $C_{77}H_{55}BF_{20}N_2NiO_2$  (1489,75):

Berechnet: C 62,08, H 3,72, N 1,88, Ni 3,94;

Gefunden: C 62,11, H 3,64, N 1,87, Ni 3,99

## 8.4 Endgruppenfunktionalisierung der Polymere

### 8.4.1 Hydrosilylierung der Polymerendgruppen

Hydrosilylierungen der Polymere werden in einem Druckschlenkkolben durchgeführt. Es werden das trockene Polymer mit Silan und Toluol wie unten beschrieben zusammengegeben und erhitzt. Anschließend werden 50  $\mu$ l Karstedt (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan Komplex) Katalysator in Xylol (2 Gew% Platin) zugegeben und 24 h bei 60 °C gerührt. Das Silan wird im Vakuum abgetrennt.

#### Polyethylen

2 g gemahlene Polyethylen wird in 2 mL Dichlormethylsilan (19,2 mmol) suspendiert und bei 60 °C gerührt.

#### Polypropylen

1 g des Polypropylens wird in 5 mL Toluol gelöst und 1 mL des Chlorsilans zugegeben und gerührt.

- Chlordimethylsilan (9,0 mmol); 45 °C  
 $^{29}\text{Si-NMR}$  (Benzol- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm) = 30,90.
- Dichlormethylsilan (9,6 mmol); 40 °C  
 $^{29}\text{Si-NMR}$  (Benzol- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm) = 32,60.
- Trichlorsilan (9,9 mmol); RT  
 $^{29}\text{Si-NMR}$  (Benzol- $d^6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13,14.

### 8.4.2 Metathese

#### Ethen

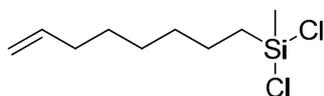
Die Metathese wird in einem Stahlautoklaven durchgeführt. 5 g Polymer und 10 mg *Grubbs Hoveyda I* Katalysator werden in den Autoklaven gegeben, anschließend wird dieser unter Rühren auf 110 °C erhitzt und es werden 15 bar Ethen aufgepresst. Die Reaktion läuft sieben Tage und das Polymer wird anschließend mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 90 °C getrocknet.

#### Vinyltrimethoxysilan

Die Metathese wird in einem Druckschlenkolben durchgeführt. 5 g Polymer werden in 10 mL Vinyltrimethoxysilan suspendiert und 10 mg Katalysator zugegeben. Es wird sieben Tage bei 90 °C gerührt. Anschließend wird das Polymer in Methanol gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 90 °C getrocknet.

## 8.5 Synthese des Monomers Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

### Di-chloro(methyl)(oct-7-enyl)silan



$$M = 225,23 \text{ g/mol}$$

0,2 mL *Karstedt* Katalysator (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan Komplex) Lösung in Xylol (2 Gew% Pt) und 189,6 g (1,72 mol) 1,7-Octadien werden auf 0 °C gekühlt. Danach wird langsam 65,9 g (573 mmol) Dichlormethylsilan zu der Lösung zugetropft. Die resultierende Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird bei reduziertem Druck entfernt und das saubere Produkt wird durch Destillation (0,2 mbar, 55 °C) erhalten.

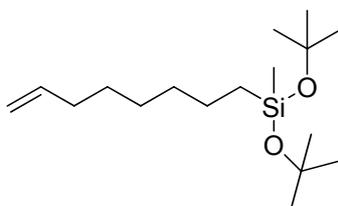
Ausbeute: 91 g (71 %)

$^1\text{H}$  NMR (toluol- $d^8$ ):  $\delta$  5.73 (m, 1H, =CH-), 4.99 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.11 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}$  NMR (toluol- $d^8$ ):  $\delta$  -32.7  
 $^{13}\text{C}$   $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  139.00, 137.39, 114.54, 34.17, 32.60, 28.90, 22.66, 21.69, 4.71.

Elementaranalyse C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>Si:

Berechnet: C, 47.99; H, 8.06; Cl, 31.48; Si, 12.47

Gefunden: C, 47.99; H, 8.14; Cl, 31.32; Si, 12.54

Di-tert-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan

$$M = 300,55 \text{ g/mol}$$

62 g (553 mmol) Kalium-*tert*-butanolat werden für eine Stunde im Vakuum getrocknet und anschließend in 600 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und 50 g (223 mmol) Di-chloro(methyl)(oct-7-enyl)silan werden zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Niederschlag wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird durch Destillation (0,05 mbar, 70 °C) erhalten.

Ausbeute: 28 g (42 %)

$^1\text{H}$  NMR (toluol- $d^8$ ):  $\delta$  5.73 (m, 1H, =CH-), 4.99 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.50 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.29 (s, 18 H, -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.64 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0.21 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).  $^{29}\text{Si}$   $^1\text{H}$  NMR (toluol- $d^8$ ):  $\delta$  - 19.44.  $^{13}\text{C}$   $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  139.72, 114.49, 72.16, 34.19, 33.59, 32.28, 29.26, 23.79, 19.26, 1.48.

ESI-MS= 300,25 g/mol

Elementaranalyse C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Si:

Berechnet: C, 67.94; H, 12.07; Si, 9.34

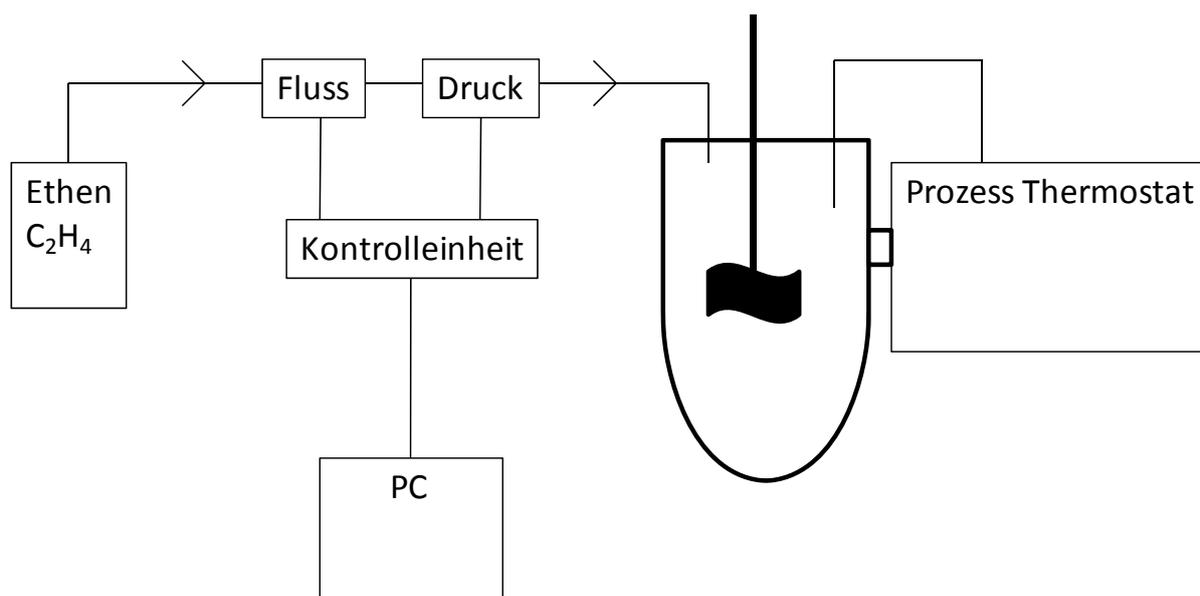
Gefunden: C, 68.09; H, 12.07; Si, 9.39

## 8.6 Darstellung der Polymere

### 8.6.1 Ethenpolymerisation mit dem Octamethylsubstituierten 2,5 Terphenyl $\alpha$ -Diimin-Nickel-Katalysators **1**

Es wird ein 5,0 L Stahlautoklav der Firma *Büchi Glas Uster AG* verwendet. Für die Polymerisationsversuche wird eine 4,0  $\mu$ M Lösung von **1** in Toluol eingesetzt. Hierzu werden unter Schutzatmosphäre 60 mg des Komplexes (40  $\mu$ mol) in 10 mL absolutem Toluol gelöst.

Vor jedem Polymerisationsversuch wird der Autoklav sowie die Ethenzuleitung für mindestens 1 h mit Hilfe einer Ölpumpe evakuiert, um Lösungsmittelreste zu entfernen und um sicherzugehen, dass die Polymerisation unter Luft- und Wasserausschluss durchgeführt wird. Im Anschluss wird der Reaktor mit Argon geflutet und mittels einer Stahlkanüle wird unter Schutzgas 1,0 L absolutes Toluol eingebracht. Anschließend wird 750  $\mu$ g TMA (2 M Lösung in Toluol) in den Reaktor eingespritzt und der gewünschte Ethendruck aufgespresst. Der Argonvordruck bei den Polymerisationen beträgt  $1,5 \pm 0,2$  bar. Nachdem die gewünschte Temperatur und der eingestellte Ethendruck erreicht ist, wird durch Einpressen der Katalysatorlösung mit 20 mL absolutem Toluol über eine 50 mL Druckbürette der Firma Swagelok mit einem Überdruck von mindestens 1 bar im Vergleich zum eingestellten Solldruck die Polymerisation gestartet. Der Ethendruck bzw. -fluss im Autoklaven wird mit einem Drucksensor EL-Press (electronic pressure meter/controller) sowie einem Flussmesser und -regler EL-Flow (massflow meter/controller) der Firma *Bronkhorst High-Tech B.V.* reguliert und mit Hilfe des Programms *LabViewer Measurement 8.2* an einem angeschlossenen Computer beobachtet und aufgezeichnet. Eine Überwachung des Ethendrucks sowie der Ethenflüsse erfolgt zusätzlich simultan zum Polymerisationsversuch über eine Kontrolleinheit der Firma *Bronkhorst High-Tech B.V.* Die Temperatur wird über das Programm *LabViewer Measurement 8.2* aufgezeichnet. Die Durchmischung des Reaktionsgemisches erfolgt über eine Rührwelle mit einem Antriebsmotor der Firma *Planetroll Antriebs GmbH*. (System 1)



**Abbildung 43:** Schematische Darstellung der Polymerisationsapparatur

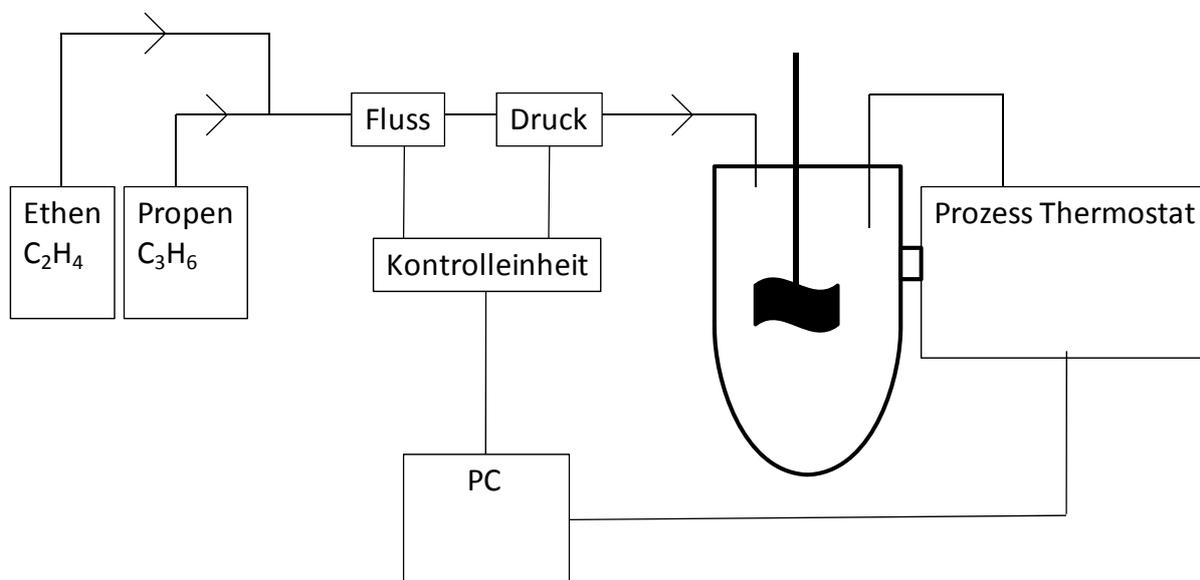
Die Polymerisationslösungen werden in 1,5 L Methanol mit 10 mL Natronlauge gefällt. Die erhaltenen Polymere werden filtriert und im Vakuumtrockenschrank bei 90 °C getrocknet.

### 8.6.2 Propenpolymerisation mit *rac*-[1-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethan]Hafniumdichlorid 2

Die Polymerisation wird in einem 500 mL Stahlautoklaven der Firma *Parr* bei konstantem Druck und Temperatur durchgeführt. Der Autoklav wird vor jeder Polymerisation mit 300 mL Toluol und 3 mL TIBA befüllt und eine Stunde bei 90 °C gerührt um Wasserreste zu entfernen. Anschließend wird dieser erneut mit 280 mL Toluol und 2,5 mmol (500 äq) (1,1 mol/l in Toluol) TIBA befüllt und der gewünschte Druck wird aufgespresst. Der Argonvordruck beträgt  $1,4 \pm 0,1$  bar.

Für die Voraktivierung des Katalysators werden 5  $\mu$ mol des Metallocens in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 200 äq TIBA (1,1 mol/l in Toluol) zugegeben und die Lösung eine Stunde bei 60 °C gerührt. Die Polymerisation wird durch Zugabe der Katalysatorlösung über eine Drückbürette in den Reaktor gestartet.

Der Olefinverbrauch wird mit einem Gasflussmessgerät (*Bronkhorst F-111C-HA-33P*) gemessen; der Druck (*Bronkhorst pressure controller P-602C-FAC-33P*) wird während der Polymerisation konstant gehalten. Druck und Olefinverbrauch werden während der Polymerisation aufgezeichnet. (System 2)



**Abbildung 44:** Schematische Darstellung der Polymerisationsapparatur

Nach der Polymerisation wird die Reaktionsmischung in 1 L Methanol mit 2 mL konzentrierter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 8.6.3 Copolymerisation mit den $\alpha$ -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren 3 und 4

Die Polymerisation wird bei Drücken unter 2 bar in einem 250 mL Schlenkkolben, bei höheren Drücken in einem 500 mL Stahlautoklaven der Firma *Parr* bei konstantem Druck und Temperatur durchgeführt (System 2). Es werden 72  $\mu\text{mol}$  des  $\alpha$ -Diimin-Liganden (**3** oder **4**) mit je 60  $\mu\text{mol}$  Nickelacetylacetonat und Gegenionverbindung (Trityltetrakis-(pentafluorophenyl)borat) in 24 mL Toluol umgesetzt. Die erhaltene rote Lösung wird 1 h bei RT gerührt.

### Kolben (< 2 bar)

Der Kolben wird mit 50 mL Toluol und 3,5 mmol (700 äq) (1,1 mol/L in Toluol) TIBA befüllt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Das Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan wird in den Polymerisationskolben gegeben. Argon wird durch evakuieren entfernt und die Reaktionsmischung wird mit dem Olefin (Propen, Ethen) gesättigt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 2 mL Katalysatorlösung (5 µmol) über ein Septum in die Polymerisationslösung gestartet.

### Autoklav (>2 bar)

Der Autoklav wird vor der Polymerisation mit 300 mL Toluol und 1 mL TIBA befüllt und eine Stunde bei 90 °C gerührt um Wasserreste zu entfernen. Anschließend wird er erneut mit 280 mL Toluol und 7 mmol (700 äq) TIBA befüllt und das Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan wird zugegeben. Daraufhin wird der gewünschte Druck aufgespresst. Der Argonvordruck beträgt  $1,4 \pm 0,1$  bar.

Die Polymerisation wird durch Zugabe von 4 mL Katalysatorlösung über eine Drückbürette gestartet.

Nach der Polymerisation wird die Reaktionsmischung in trockenem Isopropanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit trockenem Isopropanol gewaschen und einige Stunden im Hochvakuum getrocknet.

### **8.6.4 Copolymerisation mit [*rac*-Ethylenebis(indenyl)]Zirconiumdichlorid 5**

Die Polymerisation wird in einem 250 mL Schlenkkolben bei konstantem Druck und Temperatur durchgeführt. Der Kolben wird mit 50 mL Toluol und 0,55 mmol (1,1 mol/L in Toluol) TIBA befüllt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 1,2 mmol Butylhydroxytoluol (BHT) zugegeben und für eine Stunde bei RT gerührt.

Für die Voraktivierung des Katalysators werden 5  $\mu\text{mol}$  des Metallocens **5** in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 200  $\mu\text{mol}$  TIBA (1,1 mol/L in Toluol) zugegeben und die Lösung eine Stunde bei 60 °C gerührt. Danach werden 2,2 mmol BHT zugesetzt und die Lösung wird für eine Stunde bei RT gerührt. Die Lösung mit dem voraktivierten Komplex und das Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan werden in den Polymerisationskolben gegeben. Argon wird durch evakuieren entfernt (Argonvordruck 0,1 bar) und die Reaktionsmischung wird mit dem Olefin (Propen, Ethen) gesättigt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 10  $\mu\text{mol}$  Tris(pentafluorophenyl)borane (oder 7,5  $\mu\text{mol}$  Trityltetrakis(pentafluorophenyl)-borat) (Lösung in Toluol) über ein Septum in die Polymerisationslösung gestartet. (System 2)

Nach der Polymerisation wird die Reaktionsmischung in trockenem Isopropanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit trockenem Isopropanol gewaschen und einige Stunden im Hochvakuum getrocknet

### Mögliche Modifizierung der Polymerisation

Das voraktivierte Metallocen wird mit 0,9  $\mu\text{mol}$  Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat aktiviert bevor die Lösung in den Polymerisationskolben gegeben wird. Die Zugabe erfolgt nach der Sättigung des Polymerisationsgemischs mit Propen.

## 8.7 Vernetzung der Polymere

### 8.7.1 Vernetzung der Poly-co(Di-*tert*-butoxy(methyl)(oct-7-enyl)silan)propylene

500 mg des Polymers werden in 5 mL Toluol (100 °C) gelöst und 5 mg Trifluormethansulfonsäure werden zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend wird das Polymer in Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

#### Alternativ

500 mg des Polymers werden in 5 mL Toluol suspendiert und 5 mg Dodecylbenzylsulfonsäure werden zugegeben. Die Lösung wird langsam auf 100 °C unter Rühren erwärmt und anschließend wird das Polymer in Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

### 8.7.2 Vernetzung der endgruppenfunktionalisierten Polymere

500 mg Polymer wird in 3 mL Toluol gelöst und einige Tropfen Wasser und 0,01 ml DBTDL zugegeben. Die Lösung rührt 48 h, anschließend werden die Lösemittel im Vakuum entfernt.

#### Monochlordimethylsilan

<sup>29</sup>Si-NMR (Benzol, **P1**):  $\delta$  (ppm) = 7,26;

<sup>29</sup>Si-NMR (Benzol, **P2**):  $\delta$  (ppm) = 15,47; 7,26.

#### Dichlormethylsilan

<sup>29</sup>Si-NMR (Benzol, **P1**):  $\delta$  (ppm) = -9,62; -19,95; -22,24

<sup>29</sup>Si-NMR (Benzol, **P2**):  $\delta$  (ppm) = -9,62, -19,95



## 9. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.plasticseurope.org>.
- [2] D. Muntenau, (Ed.: R. D. M. H. Zweifel, M. Schiller, Hauser, München), **2009**.
- [3] D. Muntenau, (Ed.: B. A. a. P. S. Al-Malaika, London), **1997**.
- [4] a) M. Atiqullah, M. Tinkl, R. Pfaendner, M. N. Akhtar, I. Hussain, *Polymer Reviews* **2010**, *50*, 178-230; b) L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1479-1494.
- [5] K. Ziegler, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 545-553.
- [6] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541-547.
- [7] G. Natta, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 553-566.
- [8] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976; b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073; c) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19*, 390-392; d) H. Sinn, W. Kaminsky, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 18* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1980**, pp. 99-149.
- [9] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1255-1283; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247; c) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24*, 507-508.
- [10] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [11] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348-4355.
- [12] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364; b) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255-6256.
- [13] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415; b) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
- [14] S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.

- [15] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [16] a) D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182-9191; b) D. Meinhard, Universität Ulm **2007**.
- [17] a) M. Schmid, R. Eberhardt, J. Kukral, B. Rieger, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 1141-1146; b) M. M. Wegner, A. K. Ott, B. Rieger, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3624-3633.
- [18] G. Kipiani, *Dissertation, Universität Ulm* **2004**.
- [19] A. R. Riedel R., Janiak C., Klapötke, T., *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 3. Auflage*, **2007**.
- [20] a) I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, *Macromolecular Theory and Simulations* **2001**, *10*, 108-116; b) D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko, A. P. Sobolev, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845-3854; c) P. L. Bryant, C. R. Harwell, A. A. Mrse, E. F. Emery, Z. Gan, T. Caldwell, A. P. Reyes, P. Kuhns, D. W. Hoyt, L. S. Simeral, R. W. Hall, L. G. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12009-12017.
- [21] J.-N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1095-1123.
- [22] S. B. Amin, T. J. Marks, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2034-2054.
- [23] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235-2243; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [24] J. C. W. Chien, W. Song, M. D. Rausch, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3239-3240.
- [25] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [26] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1634-1637.
- [27] a) J. C. W. Chien, B. Xu, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993**, *14*, 109-114; b) J. C. W. Chien, W. Song, M. D. Rausch, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 2387-2393.
- [28] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908-5912.

- [29] a) D. b. Mathis, E. P. A. Couzijn, P. Chen, *Organometallics* **2011**, *30*, 3834-3843; b) S. Beck, H. H. Brintzinger, J. Suhm, R. Mülhaupt, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 235-239.
- [30] a) P. Cossee, *Tetrahedron Letters* **1960**, *1*, 17-21; b) P. Cossee, *Tetrahedron Letters* **1960**, *1*, 12-16; c) P. Cossee, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 80-88; dE. J. Arlman, P. Cossee, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 99-104.
- [31] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408; b) H. Krauledat, H.-H. Brintzinger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*, 1412-1413; c) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406-9407.
- [32] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 145-163.
- [33] a) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252-2261; b) L. Caporaso, C. De Rosa, G. Talarico, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 699-708.
- [34] a) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, J. Renkema, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *62*, 277-287; b) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, *11*, 362-369; c) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025-1032.
- [35] a) Z. Guo, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, *13*, 1424-1432; b) S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 1147-1154.
- [36] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, L. G. Kuz'mina, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2308-2321.
- [37] P. J. Chirik, N. F. Dalleska, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 2789-2794.
- [38] a) J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, *26*, 3089-3102; b) L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489-4491.
- [39] M. J. Anselment Timo, I. Vagin Sergej, B. Rieger, *Dalton Trans* **2008**, 4537-4548.
- [40] E. J. Arlman, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 89-98.
- [41] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 1169-1203.

- [42] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science (Washington, D. C.)* **1999**, *283*, 2059-2062.
- [43] M. D. Leatherman, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068-3081.
- [44] A. Schöbel, M. Winkenstette, T. Anselment, B. Rieger, *Comprehensive Polymer Science* **2012**.
- [45] M. J. Yanjarappa, S. Sivaram, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1347-1398.
- [46] a) M. Hackmann, T. Repo, G. Jany, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1511-1517; b) M. Hackmann, T. Feifel, B. Rieger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 143-144; c) F. Song, D. Pappalardo, A. F. Johnson, B. Rieger, M. Bochmann, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 1484-1497.
- [47] G. Stojcevic, M. C. Baird, *Dalton Trans.* **2009**, 8864-8877.
- [48] K. Hakala, B. Löfgren, T. Helaja, *European Polymer Journal* **1998**, *34*, 1093-1097.
- [49] L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakala, L.-O. Pietilä, *European Polymer Journal* **1999**, *35*, 1519-1528.
- [50] R. Zeigler, L. Resconi, G. Balbontin, G. Guerra, V. Venditto, C. De Rosa, *Polymer* **1994**, *35*, 4648-4655.
- [51] P. Longi, F. Greco, U. Rossi, *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, *116*, 113-121.
- [52] A. S. Guram, R. F. Jordan, *Organometallics* **1990**, *9*, 2190-2192.
- [53] a) S. H. Lipponen, J. V. Seppälä, *Organometallics* **2011**, *30*, 528-533; b) E. Butterworth, *Silicon in Organic Synthesis Colvin, London* **1981**.
- [54] a) T. C. Chung, D. Rhubright, G. J. Jiang, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3467-3471; b) S. Ramakrishnan, E. Berluche, T. C. Chung, *Macromolecules* **1990**, *23*, 378-382; c) J. Y. Dong, E. Manias, T. C. Chung, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3439-3447.
- [55] a) M. Fernandes, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 585-593; b) P. Aaltonen, B. Löfgren, *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1187-1190; c) P. Aaltonen, G. Fink, B. Löfgren, J. Seppälä, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5255-5260.
- [56] N. Kawahara, S.-i. Kojoh, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, N. Kashiwa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *241*, 156-161.
- [57] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- [58] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899.
- [59] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5215-5244.

- [60] M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, S. Caroço, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. Mano, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Polymer International* **2001**, *50*, 579-587.
- [61] a) P.-F. F. a. T. J. Marks, *J. Am. Chem. SOC* **1995**, *117*; b) K. Koo, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Macromolecules* **1999**, *32*, 981-988; c) K. K. a. T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*; d) G. Xu, T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6763-6764.
- [62] a) S. H. Zhu, C. Tzoganakis, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1051-1059; b) S. H. Zhu, C. Tzoganakis, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 258-269; c) J. Long, C. Tzoganakis, P. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3117-3131.
- [63] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 188.
- [64] a) B. Marciniak, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 155-175; b) D. Henkensmeier, Universität Hamburg (Hamburg), **2003**; c) E. E. Ember, Ruprecht-Karls-Universität (Heidelberg), **2005**.
- [65] U. Will, D. Veljanovski, P. Härter, B. Rieger, *Macromolecules* **2009**, *43*, 934-938.
- [66] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 974-979.
- [67] a) S. J. Amrein, ETH Zürich (Zürich), **2002**; b) B. Marciniak, *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14*, 527-538; c) G. Metral, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Freiburg), **2007**.
- [68] a) V. V. Antic, M. P. Antic, M. N. Govedarica, P. R. Dvornic, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2246-2258; b) N. Sabourault, G. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Org Lett FIELD Full Journal Title: Organic letters* **2002**, *4*, 2117-2119.
- [69] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 16-21.
- [70] a) B. Pachaly, F. Achenbach, C. Herzig, K. Mautner, *Winnacker-Kuechler: Chemische Technik (5. Auflage)* **2005**, *5*, 1095-1213; b) S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 2510-2523; c) J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3693-3703.
- [71] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, **1953**.
- [72] a) Y.-T. Shieh, J.-S. Liau, T.-K. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 186-196; b) Y.-T. Shieh, J.-S. Chen, C.-C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 591-599; c) Y.-T. Shieh, K.-I. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1075-1082.
- [73] a) H. G. Scott, *GB 1286460* **1972**; b) H. G. Scott, *US 3646155* **1968**.

- [74] P. Swarbrick, *GB 1526398* **1978**.
- [75] T. Isaka, *US 4413066* **1981**, *Mitsubishi Petrochemicals Co Ltd*.
- [76] C. Briehn, *DE 1020080003* **2009**, *Wacker Chemie AG*.
- [77] a) J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17*, 52-62; b) J. W. Kriesel, M. S. Sander, T. D. Tilley, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 331-335.
- [78] a) L. Ulrén, T. Hjertberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 1269-1285; b) L. Ulrén, T. Hjertberg, H. Ishida, *The Journal of Adhesion* **1990**, *31*, 117-136.
- [79] R. A. H.G. Fritz, A. Singvogel, M. Heider, *Willy Rüsck AG* **1995**.
- [80] a) H. Azizi, J. Morshedian, M. Barikani, M. H. Wagner, *Advances in Polymer Technology* **2011**, *30*, 286-300; b) H. Azizi, J. Morshedian, M. Barikani, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2009**, *15*, 184-190.
- [81] a) N. G. Gaylord, M. K. Mishra, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, *21*, 23-30; b) S. M. B. Nachtigall, F. C. Stedile, A. H. O. Felix, R. S. Mauler, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1313-1319.
- [82] H.-G. Elias, *Vol. 1, Makromoleküle Band 1 chemische Struktur und Synthesen* Wiley-VCH, **1999**, p. 299.
- [83] W. K. Wong, D. C. Varrall, *Polymer* **1994**, *35*, 5447-5452.
- [84] M. Kellner, *Dissertation TU-München* **2011**.
- [85] A. K. Sen, B. Mukherjee, A. S. Bhattacharyya, P. P. De, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1153-1164.
- [86] T. N. M. Bernards, M. J. van Bommel, A. H. Boonstra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *134*, 1-13.
- [87] J. Toynbee, *Polymer* **1994**, *35*, 438-440.
- [88] F. W. van Der Weij, *Die Makromolekulare Chemie* **1980**, *181*, 2541-2548.
- [89] a) K. Adachi, T. Hirano, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *49*, 186-195; b) P. N. P.-O. Hagstrand, M. Palmlöf, J. Oderkerk, (Ed.: Borealis), **2005**; c) B. G. R. Dammert, B.-A. Sulaten, (Ed.: Borealis), **1993**.
- [90] a) K. W. Terry, C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9745-9756; b) G. Smolinsky, R. E. Dean, *Materials Letters* **1986**, *4*, 256-260.
- [91] a) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**; b) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55*, 639-647.

- [92] M. Wegner, *Dissertation, TU München* **2009**.
- [93] P. G. W. Brockmann, J. Klingen, B. Schröder, *Klebtechnik, WILEY VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim* **2005**.
- [94] a) B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742-5743; b) C. Cobzaru, S. Deisenhofer, A. Harley, C. Troll, S. Hild, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1231-1240.
- [95] a) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, S. J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 6333-6342; b) G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4834-4845.
- [96] A. Schöbel, *Dissertation TU München* **2012**.
- [97] A. Laine, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, J. R. Severn, E. Kokko, A. Pakkanen, *Organometallics* **2010**, *29*, 1541-1550.
- [98] L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 998-1005.
- [99] S. Kotha, M. K. Dipak, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 397-421.
- [100] J.-P. Kintzinger, H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1981**.
- [101] B. Marciniak, *comprehensive handbook on hydrosilylation*, **1992**.
- [102] a) A. P. Shreve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* **1988**, *7*, 409-416; b) R. A. Stapleton, B. R. Galan, S. Collins, R. S. Simons, J. C. Garrison, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9246-9247.
- [103] M. Yorizane, Y. Miyano, *AIChE Journal* **1978**, *24*, 181-186.
- [104] a) J. Koivumäki, G. Fink, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6254-6258; b) H.-J. Jin, C.-H. Choi, E.-S. Park, I.-M. Lee, J.-S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1048-1058; c) J.-S. Yoon, D.-H. Lee, E.-S. Park, I.-M. Lee, D.-K. Park, S.-O. Jung, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 928-937.
- [105] M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12114-12129.
- [106] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [107] R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rulke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977-985.

- [108] D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 121-124.
- [109] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570-8571.
- [110] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.