

University of Applied Sciences

EINSATZ VON OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERTEN LATEXPARTIKELN ZUR HETEROGENEN METALLOCEN KATALYSIERTEN ETHYLENPOLYMERISATION

Der Europa FACHHOCHSCHULE FRESENIUS Idstein zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs vorgelegte Arbeit von

> Dirk Fischer aus Mainz Juli 2003

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Arthur H. Schmidt
- 2. Gutachter: Dipl.-Chem. Wolfgang Noll

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 3. Februar 2003 bis 29. Juli 2003 unter der Betreuung von Dr. Markus Klapper im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

"Meinen Eltern gewidmet"

Danksagung

Für die Bereitstellung dieses interessanten und weitreichenden Themas möchte ich Herrn Prof. Klaus Müllen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz danken.

Für die wissenschaftliche Betreuung und vielseitigen Diskussionen möchte ich Herrn Dr. Markus Klapper danken.

Meinen Eltern möchte ich herzlich danken, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Herzlichen Dank Herrn Prof. Dr. Arthur H. Schmidt für seine Bereitschaft, während des Studiums jedem Studenten mit Rat und Lebensweisheiten zur Seite zu stehen.

Weiterhin möchte ich Frau Tanja Nemnich und Frau Kirsten Bieber danken, die gerade in der Anfangsphase, zum wesentlichen Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes, besonders Frau Eva Selbold (DSC-Messungen), Herrn Gunna Glaßer sowie Herrn Qijang Wu (SEM-Messungen) und den Mitarbeitern der Polymeranalytik (GPC-Messungen) gebührt ebenfalls Dank.

Abstract

This thesis describes to show the synthesis of latex particles with functionalized surface by mini emulsion polymerisation. Two systems were synthesized: one with a surface containing Poly(4-vinylpyridine)-("System A"); the other with a surface containing Poly(4-vinylepyridine) and Poly(ethyleneoxide)- ("System B") functionalizations. The secondary functionalization of System B was initiated by the emulgator (Lutensol® AT-50) used.

Both systems are copolymers consisting of styrene and vinylpyridine, crosslinked by divinylbenzene. Both systems A and B were used for immobilization of metallocene inititors in polymerisation of ethylene.

The first part of this thesis emphasises the synthesis of the latex particles by mini emulsion polymerisation and their ensuing characterization.

Latex particles of different compositions were examined for their surface.

In order to achieve a higher concentration of 4-VP on the surface the latex particles of system A were synthesized up to the maximalum monomer concentration. Over 65 mass per cent of 4-VP the emulsion was observed to be unstable.

With increasing 4-VP concentration, the particle size also increased and showed a bimodal distribution. This suggests to the presence of a side reaction.

In order to detect the effect on the immobilization of the metallocene, latex particles of system B were synthesized at constant concentration of 4-VP, but varying PEO concentrations. Furthermore, the influence of acidic conditions on the characteristics of the dispersions was studied. It was attempted to achieve an increase of superficial charge by this method.

Under highly acidic conditions (pH= 1-2), a hydrogel product was obtained; conditions of pH 4 to 5, the polymer precipitated. These dispersions gave a bimodal particle size distribution consisting of particle sizes from 100- 130nm.

By elementary analysis, a decreasing 4-VP- concentration of polymer remaining in the dispersion was detected. According to this fact a low superficial charge was obtained.

For immobilization of the metallocene complex carrier particles and the cocatalysator, methylaluminoxane (MAO) were redispersed in an ultrasonic bath. This caused a homogeneous distribution of the active catalysator complex and fostered the linking of carrier particles with MAO. The immobile catalysator systems were used in ethylene polymerisation.

Particles deriving from system A showed high catalytic activity (10000- 15000Kg_{PE}/ $g_{Catalyst}$ *h*bar). Particles deriving from system B showed significantly lower catalytic activity (5000- 6000 Kg_{PE}/ $g_{Catalyst}$ *h*bar).

Redispersed systems exhibited higher thermostability than non redispersed systems.

At 85°C particles of system A were still fully capable of polymerisation. At 80°C particles of system B already showed low activities, at 85°C polymerisation became impossible.

The polyethylene obtained showed constant spherical morphology with low dust proportions and high bulk densities of 300- 400g/L.

The systems examined showed that immobilization with 4-VP- containing surfaces is possible.

A significant difference between a pure 4-VP and a secondary functionalised surface containing PEO was detected. An additional PEO functionalization reduced both activity and sink density.

System A gave bulkdensities of 350- 420g/L while system B only gave 250- 350g/L.

Ultrasonic treatment of carrier particles with MAO gave significant increase in activity.

The molar masses obtained in both systems were strongly depended on the polymerisation temperature. In system A the molar masses of catalysator were $1,5x10^6$ at 60° C and $6,0x10^5$ at 85° C. System B gave higher molar masses at higher temperatures (up to $1,0x10^6$ at over 70° C).

In all systems examined the melting point of Polyethylene ranged from 132°C to 134°C.

By carrying out this study, highly reactive supported metallocene catalysators could be formulated whose activity is comparable to that of homogeneous, non-supported metallocene catalysts.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	EINLEITUNG UND GRUNDLAGEN	<u>11</u>
1.1	DIE INDUSTRIELLE BEDEUTUNG VON POLYOLEFINEN	11
1.2	HETEROGENE KATALYSATOREN ZUR OLEFINPOLYMERISATION	13
1.3	DER COKATALYSATOR METHYLALUMINOXAN (MAO)	16
1.4	MECHANISMUS DER METALLOCENKATALYSE	18
1.5	KETTENABBRUCHREAKTIONEN	20
1.6	Partikelwachstum	20
1.7	TRÄGERUNG VON METALLOCENEN	23
1.8	Synthese polymerer Träger	25
1.8	.1 EMULSIONSPOLYMERISATION	25
1.8	.2 MINI-EMULSIONSPOLYMERISATION	26
1.9	REAKTORAUFBAU	28
1.1	0 EINSPRITZSYSTEM FÜR DEN KATALYSATOR	30
•		
2	PROBLEMSTELLUNG	<u>32</u>
2	PROBLEMSTELLUNG	<u>32</u>
<u>2</u> 3	PROBLEMSTELLUNG	<u>32</u> 34
<u>2</u> <u>3</u>	PROBLEMSTELLUNG	<u>32</u> <u>34</u>
<u>2</u> <u>3</u> 3.1	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE	32 34 34
<u>2</u> <u>3</u> 3.1 <u>3.2</u>	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME LATEXPARTIKELSYNTHESE	32 34 34 36
<u>2</u> <u>3</u> 3.1 <u>3.2</u> 3.2	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME LATEXPARTIKELSYNTHESE .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN	<u>32</u> 34 36 36
<u>2</u> 3.1 3.2 3.2 3.2	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION	<u>32</u> 34 36 36
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2	PROBLEMSTELLUNG. DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE	32 34 36 36 39 N
 <u>3</u> 3.1 3.2 3.2 3.2 	PROBLEMSTELLUNG. DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME. .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME. .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN . .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN . .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION . .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .	32 34 34 36 36 39 № 42
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL	32 34 36 36 39 N 42 45
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL IMMOBILISIERUNG / POLYMERISATION	32 34 36 36 39 № 42 45 45
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.3	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 ERKITKELSYNTHESE .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL	32 34 34 36 36 39 № 42 45 47 47
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.3 3.3 3.3	PROBLEMSTELLUNG. DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME. LATEXPARTIKELSYNTHESE .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION. .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL. .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL. .1 POLYMERISATION .1 POLYMERE ALS TRÄGERMATERIAL FÜR METALLOCENE .2 NICHT KOVALENTE METALLOCENANBINDUNG AM POLYMEREN TRÄGER.	32 34 34 36 36 39 42 45 47 47
2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.3 3.3 3.3 3.3	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 Vorstellung der verwendeten Systeme LATEXPARTIKELSYNTHESE .1 Erzeugung stabiler Trägerdispersionen	32 34 34 36 36 39 42 45 47 47 47
 2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.3 3.3 3.3 3.3 Poi 	PROBLEMSTELLUNG. DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME. .1 EATEXPARTIKELSYNTHESE .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION. .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL. .1 POLYMERE ALS TRÄGERMATERIAL FÜR METALLOCENE .2 NICHT KOVALENTE METALLOCENANBINDUNG AM POLYMEREN TRÄGER. .3 METALLOCENANBINDUNG MITTELS POLY(VINYLPYRIDIN)- BZW. .Y(ETHYLENOXID)-HALTIGER ÖBERFLÄCHE	32 34 34 36 36 39 42 45 47 47 47 47
 2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.3 3.3 3.3 3.3 3.3 Poi 3.3 	PROBLEMSTELLUNG DISKUSSION UND ERGEBNISSE .1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME .1 EATEXPARTIKELSYNTHESE .1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN .2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION .3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL .1 POLYMERE ALS TRÄGERMATERIAL FÜR METALLOCENE .2 NICHT KOVALENTE METALLOCENANBINDUNG AM POLYMEREN TRÄGER .3 METALLOCENANBINDUNG MITTELS POLY(VINYLPYRIDIN)- BZW. .4 VORSTELLUNG DES VERWENDETEN METALLOCEN	32 34 34 36 36 39 42 45 47 47 47 47 48 48
 2 3.1 3.2 3.2 3.2 3.2 3.3 	PROBLEMSTELLUNG. DISKUSSION UND ERGEBNISSE 1 VORSTELLUNG DER VERWENDETEN SYSTEME. LATEXPARTIKELSYNTHESE 1 ERZEUGUNG STABILER TRÄGERDISPERSIONEN 2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION. 3 SYNTHESE VON LATEXPARTIKELN DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENFUNKTIONEN .4 PH-ABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL. .1 POLYMERE ALS TRÄGERMATERIAL FÜR METALLOCENE .2 NICHT KOVALENTE METALLOCENANBINDUNG AM POLYMEREN TRÄGER. .3 METALLOCENANBINDUNG MITTELS POLY(VINYLPYRIDIN)- BZW. .Y(ETHYLENOXID)-HALTIGER OBERFLÄCHE.	32 34 34 36 36 39 42 45 47 47 47 47 48 48 49

3.3.6		IMMOBILISIERUNGSPROZESS	.9
3.3.7		Beschreibung der Polymerisation	51
3.4	Ім	IMOBILISIERUNG AUF LATEXPARTIKEL DES SYSTEMS A	51
3.5	В	ILDUNG EINES REFERENZSYSTEMS	57
3.6	IM	IMOBILISIERUNG AUF LATEXPARTIKEL DES SYSTEMS B (4-VP UND PEO) 6	5
<u>4</u>	ZUS	SAMMENFASSUNG7	<u>'1</u>
5 6	EXI		· /
<u> </u>			-
5.1	Α	LLGEMEINES UND APPARATIVES	'4
5.2	S	YNTHESE DER LATEXPARTIKEL	'6
5.2.	1	DURCHFÜHRUNG EINER MINI-EMULSIONSPOLYMERISATION	'6
5.2.2	2	SYNTHESE DER LATEXPARTIKEL DER VORVERSUCHE	7
5.2.	3	ERMITTLUNG DER MAXIMALEN 4-VINYLPYRIDIN-KONZENTRATION	7
5.2.	4	LATEXPARTIKEL DES SYSTEMS B MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN	
Ове	RFL	LÄCHENFUNKTIONEN	'8
5.2.	5	PH-ABHÄNIGKEIT DER OBERFLÄCHENLADUNG DER LATEXPARTIKEL	'8
5.2.	6	CHARAKTERISIERUNG DER LATEXPARTIKEL	0
5.2.	7	PHOTONENKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE (PCS)	0
5.2.	8	POLYELEKTROLYTTITRATION	51
5.3	IM	IMOBILISIERUNG DES METALLOCENS AUF DEN TRÄGERN	4
5.3.	1	KATALYSATOREN 1 UND 2 DES TRÄGERSYSTEMS A 8	4
5.3.	2	KATALYSATOREN DES REFERENZSYSTEMS (KATALYSATOR 3, 4 UND 5)	5
5.3.	3	KATALYSATOREN 6,7 UND 8 DES TRÄGERSYSTEMS B	6
5.4	P	OLYMERISATIONEN	6
5.4.	1	DURCHFÜHRUNG EINER POLYMERISATION	6
5.4.	2	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 1	8
5.4.	3	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 2	8
5.4.	4	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 3	9
5.4.	5	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 4	0
5.4.	6	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 5	1
5.4.	7	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 6	12
5.4.	8	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 7	13

5.4.9	POLYMERISATION DES KATALYSATORS 8	94
5.5 P	OLYMERANALYTIK	95
5.5.1	BESTIMMUNG DER SCHÜTTDICHTE	95
5.5.2	DIFFERENTIALKALORIMETRIE-UNTERSUCHUNGEN (DSC)	95
5.5.3	GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC)	96
5.5.4	RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (SEM)	97
<u>6</u> <u>LIT</u>	ERATURVERZEICHNIS	99

Abkürzungsverzeichnis:

4-VP	4-Vinylpyridin
Akt.	Aktivität
aPP	aktaktisches Polypropylen
DSC	Differentialkalorimetrie
DVB	Divinylbenzol
GPC	Gelpermeationschromatographie
HD	Hexadecan
HDPE	High Density Polyethylene
iPP	isotaktisches Polypropylen
Kat.	Katalysator
KPS	Kaliumperoxidisulfat
LDPE	Low Density Polyethylene
MAO	Methylaluminoxan
MBI	rac-(Dimethylsilyl-bis(2-methylbenzindenyl)-zirkondichlorid
Mini-EP	Mini-Elmulsionspolymerisation
PCD	Partikel Charge Detektor
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
P-DADMAC	Poly-(diallyl-dimethyl)-ammoniumchlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEO	Poly(ethylenoxid)
PES-Na	Natriumpolyvinylsulfat
PP	Polypropylen
Pro.	Produktivität
Schmp.	Schmelzpunkt
Schüttd.	Schüttdichte
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Scanning Electron Microscopy
sPP	syndiotaktisches Polypropylen
St	Styrol
TiBA	Triisobutylaluminium

1 Einleitung und Grundlagen

1.1 Die industrielle Bedeutung von Polyolefinen

Als Polyolefine werden Polymere und Copolymere von Ethylen, Propen, von α -Olefinen (z.B: Hexen) und von Dienen (z.B. Butadien) bezeichnet.

Im Jahr 2002 wurden global 194 Mrd. dm³ Kunststoffe produziert. Hingegen wurden im selben Jahr nur 113 Mrd. dm³ Rohstahl weltweit hergestellt. 53 Prozent der produzierten Kunststoffe stellen die Standardkunststoffe Polyethylen (PE) und Polypropylen $(PP)^{[1]}$. Diese große Menge lässt sich durch die Materialeigenschaften sowie durch Herstellungsdie geringen und Verarbeitungskosten Polyolefine der erklären. reine, halogenfreie Als Kohlenwasserstoffe können Polyolefine auf Erdölbasis energiesparend und umweltfreundlich hergestellt werden; sie sind leicht und vielseitig der Wiederverwertung zuführbar^[2].



Abb. 1.1-1 Einsatzgebiete von Kunststoffen in Deutschland (2001)^[1]

Heute müssen aufgrund wachsender Einsatzbereiche Standardkunststoffe immer höheren Anforderungen gerecht werden. In medizinischen und pharmazeutischen Verpackungen ersetzen sie bereits viele Spezialkunststoffe ^[3]. Abb. 1.1-1 stellt die Hauptanwendungsgebiete von Kunststoffen dar.

Polyethylene werden entweder nach dem *ICI-Verfahren* oder dem *Ziegler-Natta-Verfahren* hergestellt.

Im britischen *ICI-Verfahren* (auch: "Hochdruckverfahren") wird Ethylen unter 1400 bis 3500 bar und bei 150 bis 350°C radikalisch polymerisiert. Als Initiatoren dienen Peroxide oder Sauerstoff. Dabei kommt es durch intramolekulare Kettenübertragungsreaktionen zu Kurzkettenverzweigungen.

Beim ICI-Verfahren werden verzweigte Polyethylene von geringer Dichte (0,915 bis 0,935 g/cm³) und Kristallisationsgraden von 40 bis 50 % gewonnen, sie werden als *LDPE* (*Low Density Polyethylene*) bezeichnet^[3].



Abb. 1.1-2 Zieglers Polymerisationsanlage des Normaldruckverfahrens

1953 gelang Karl Ziegler^[4] erstmals die Ethylenpolymerisation unter Normaldruck und bei Raumtemperatur unter Verwendung eines metallorganischen System aus Titantetrachlorid und verschiedenen Alkylaluminiumverbindungen. Abb. 1.1-2 zeigt die Polymerisationsanlage Zieglers.

Im oben beschriebenen Verfahren wird *HDPE* (*H*igh *D*ensity *P*oly(ethylene) hergestellt. Es weist Dichten zwischen 0,940 bis 0,965 g/cm³ und Kristallinitätsgrade zwischen 60 bis 80 % auf^[3].

Nach der Entdeckung von Ziegler gelang es Giulio Natta^[5] Propen, das nicht im ICI-Verfahren polymerisiert werden kann, unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren zu polymerisieren.

Bei der Polypropylenpolymerisation fiel sowohl ein kristallines als auch ein wachsartiges Produkt an. Natta nahm an, dass es sich um zwei Polypropylene unterschiedlicher Taktizität handeln musste. Daraufhin beschrieb er drei verschiedene Kettenstrukturen (siehe Abb. 1.1-3):

- Das isotaktische Polypropylen (iPP), in dem alle Methylgruppen in dieselbe Raumrichtung zeigen. Die Polymerketten bilden eine dichte Packung, die Kristallinität beträgt 60%.
- 2. Im syndiotaktischen Polypropylen (sPP) stehen die Methylgruppen alternierend.
- Ataktisches Polypropylen (aPP) ist zufällig angeordnet. Die irreguläre Struktur bedingt die zähflüssig-öligen bis wachsartigen Eigenschaften^[2].



Abb. 1.1-3 Kettenstruktur von Polypropen

Für ihre richtungsweisende Arbeit auf dem Gebiet der Polymerkatalysatoren erhielten Ziegler^[4] und Natta^[5] 1963 den Nobelpreis für Chemie.

1.2 Heterogene Katalysatoren zur Olefinpolymerisation

Bei einem heterogenen Katalysator befindet sich die katalysierende Komponente auf einem Trägermaterial.

Heterogene Katalysatoren müssen ständig bezüglich der Prozesstechnologie, Produkteigenschaften und Produktionskosten optimiert werden und an die bestehenden Polymerisationsanlagen, (*Drop-In-Technologien*), angepasst werden. Die heute angewendeten großtechnischen katalytischen Verfahren zur Polyolefinherstellung nutzen heterogene Katalysatoren in Gasphase oder in Suspension^[6].

Industriell genutzt werden vor allem heterogene *Ziegler-Katalysatoren*^{[3][4]} und *Philipps-Katalysatoren*^{[7][8]}. Philipps-Katalysatoren werden durch Fixierung von Chrom(VI)-Oxid auf SiO₂- oder Al₂O₃ und nachfolgender reduktive Aktivierung erhalten.



Abb. 1.2-1 Philipps-Katalysator.

Ziegler-Katalysatoren werden durch Reaktion von TiCl₄ mit Triethylaluminium auf Trägern aus MgCl₂ erhalten. Durch die ähnliche Kristallstruktur hat sich Magnesiumchlorid als besonders geeignetes Trägermaterial für Titantetrachlorid erwiesen. Der Anteil des im Produkt verbleibenden Katalysators ist verschwindend gering. Ziegler-Katalysatoren haben kaum Einfluss auf die Produkteigenschaften.



Abb. 1.2-2 Aktive Zentren eines Ziegler-Katalysators

Die unregelmäßige Oberfläche des Magnesiumchlorids bedingt unterschiedliche aktive Zentren. Diese unterschiedlichen aktiven Zentren, *"multi-site Katalysatoren"*,

haben unterschiedliche Polymerisationseigenschaften. Das Polymerisat besitzt eine breite Molekulargewichtsverteilung.

1954 entdeckte Wilkinson die *Metallocene* wie beispielsweise Titanocen- und Zirkonocendichlorid^{[9][10]}. Breslow und Newburg beschrieben Ende der fünfziger Jahre die katalytischen Fähigkeiten der Metallocene in der Olefinpolymerisation, z.B. die des Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorids (Cp₂TiCl₂)^[9]. Diese Systeme zeigten geringe Aktivität und beschränkten sich auf die Ethylenpolymerisation ^[11]. Die Entdeckung des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO) verschaffte der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation den industriellen Durchbruch (siehe

Kap.1.3), da dadurch die Aktivität um ein vielfaches gesteigert werden konnte^[16].

Im Gegensatz zu den klassischen Ziegler-Katalysatoren, die kein definiertes aktives Metallzentrum aufweisen, sind die aktiven Zentren der Metallocenkomplexe von einheitlicher Struktur. Man bezeichnet diese Katalysatoren daher auch als "singlesite-Katalysatoren^{[2]"}. Daraus ergeben sich weitreichende Folgen für die Polymerisation von Olefinen und die daraus resultierenden Polymere. Nach der Schulz-Flory-Statistik wird für Polymere, die an identischen Katalysatorzentren mit konstanten Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten entstehen, ein Polydispersitätsindex von D~2 erwartet ^[12]. Polyolefine, die unter Verwendung von Zirkonocenkatalysatoren erhalten werden, zeigen eine enge Molekulargewichtsverteilung von D = 2 bis 3. Ziegler bzw. Philipps-Katalysatoren weisen häufig Polymere mit hohen Polydispersitätswerten von D = 5 bis $12^{[13]}$ auf.

Die Metallocenkatalysatoren zeichnen sich besonders in der Copolymerisation gegenüber Ziegler- bzw. Philipps-Katalysatoren aus. Der erwähnte *single-site*-Charakter der Metallocenkomplexe bewirkt eine konstante Einbaurate im Copolymer. Auf diese Weise können Polymere erhalten werden, die durch die anderen Verfahren nicht zugänglich sind^[14].

1991 wurde das erste Polyethylen dieser Katalysatorklasse aus homogenen Prozessen kommerziell hergestellt (Exxon Chemical, Dow Chemical). Die Entwicklung und Einführung trägerfixierter Metallocene durch die BASF AG im Jahre 1995 bzw. durch die Targor GmbH im Jahre 1998 ermöglichte die Markteinführung von Luflexen[®] und Metocen[®] Polyethylen^[15]. Der Versuch, die Eigenschaften des homogenen Polymerisationsprozesses mit Metallocen-Katalysatoren zu reproduzieren, gelang erstmals durch die Heterogenisierung der Katalysatoren auf Silica-Träger. Diese geträgerten Katalysatoren müssen im

-15-

Gasphasenprozess folgende Anforderungen erfüllen: Neben einer definierten Morphologie des Produktes muss der Katalysator auch eine hohe Aktivität (Kg_{Produkt}/mol_{Kat}*h*bar) und eine hohe Produktivität (g_{Produkt}/g_{Kat}*h) liefern. Die hohe Aktivität der Metallocen-Katalysatoren konnte vor allem durch den Einsatz des Cokatalysators Methylaluminoxan erreicht werden.

1.3 Der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO)

Breslow fand heraus. dass Spuren von Wasser die Aktivität aluminiumalkylaktivierter Metallocen-Katalysatoren steigern konnte. Dies führte zur gezielten Entwicklung des Cokatalysators Methylaluminoxan durch Kaminsky und Sinn Anfang der 80er Jahre^[16]. Die Darstellung des Methylaluminoxan kann sowohl durch die kontrollierte Hydrolyse von Trimethylaluminium als auch durch die Reaktion von Trimethylaluminium mit dem Kristallwasser anorganischer Salze So konnten bei der Ethylenpolymerisation mit dem System erfolgen. Bis(cyclopentenyl)-zirkondichlorid/MAO Aktivitäten von 1000 kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar) beobachtet werden^[17].

Trotz ausführlicher Untersuchungen von Barron und Sinn konnte die genaue Struktur des MAO nicht vollständig geklärt werden. Eine Mischung linearer und zyklischer Strukturelemente (siehe Abb. 1.3-1) aus $[-AI-(CH_3)-O-]_n$ -Einheiten (n \approx 5-20) wird vermutet^{[16][17]}. Modellrechnungen von Sinn ergaben eine Cluster-Struktur durch die kovalente Verknüpfung linearer und zyklischer Einheiten^[18]. Abb. 1.3-1. verdeutlicht die angenommenen Strukturelemente des Methylaluminoxans.



Abb. 1.3-1 Strukturelemente des Methylaluminoxans

Barron konnte mit Hilfe des tert-Butylaluminoxan Clusterstrukturen isolieren und charakterisieren^{[19][20]}. Diese Clusterstrukturen werden in der Abb. 1.3-2 genauer dargestellt.



Abb. 1.3-2 Diskutierte Clusterstruktur des Butylaluminoxan

Die Wirkungsweise des Methylaluminoxans beruht auf der vollständigen Methylierung des Metallocendichlorids (A), welche über die Zwischenstufen des Monomethylkomplexes und bei einem Überschuss an MAO über den Übergangszustand des Dimethylkomplexes (B) zu einem Kontaktionenpaar führt, in dem der Katalysator als Metallocenkation mit Methylaluminoxan als Gegenion vorlieat. Dieses Kontaktionenpaar wird als aktive Spezies für die Olefinpolymerisation angesehen^{[17][19][21]}.



Abb. 1.3-3 Bildung des aktiven Zentrums am *rac*-(Dimethylsily-(2methylbenzindenyl)-zirkondichlorid durch die Reaktion mit MAO.

Haltky, Upton und Turner^[22] führten Untersuchungen bezüglich der Aktivierung des Metallocen-Kations mit Boraten durch und konnten nachweisen, dass es auch bei sterisch anspruchsvollen, schwach koordinierten Anionen wie z.B. Tetraphenylborat zu starken Wechselwirkungen mit dem Zirconocenzentrum kommt^{[23],[24]}. Marks setzte diese Untersuchungen an Pentafluorphenylborat fort und erhielt so hochreaktive, MAO-freie Metallocen-Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen^{[18],[19]}. Diese MAO-freien Systeme sind besonders für die industrielle

Nutzung interessant, da auf den Einsatz des teuren Cokatalysators MAO verzichtet werden kann. Im Gegensatz zur Struktur des Methylaluminoxans konnte der Mechanismus der Metallocenkatalyse weitgehend geklärt werden.

1.4 Mechanismus der Metallocenkatalyse

.

Bei der Olefinpolymerisation wird in einem ersten Schritt das MAO-Anion aus der Koordinationsphäre des Metallocens durch ein Oelfin verdrängt. Dabei kommt es zur Ausbildung eines π -Komplexes des Monomers mit dem Metallzentrum (B). Das α -Olefin wird über einen viergliedrigen Übergangszustand in die Metall-Kohlenstoffbindung insertiert (C). Cossee^[25] und Arlmann^[25] beschrieben diesen Mechanismus ursprünglich für die heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Er ist jedoch auch für die Metallocenkatalyse akzeptiert.



Abb. **1.4-1** Insertionsmechanismus der Metallocenkatalyse. -• = freie Koordinationsstelle

Bei jeder Insertion wechselt die Polymerkette die Koordinationsstelle (D) und verbleibt an dieser bis zur nächsten Insertion. Es kann allerdings zu einer Rückisomerisierung zwischen beiden freien Koordinationsstellen kommen^[25]. Aus Untersuchungen^[26] bezüglich der Stabilisierung des Metallocenkomplexes geht hervor, dass dieser vor und während der Insertion über eine α -agostische Wechselwirkung stabilisiert wird. Nach der Insertion des Olefins stabilisiert sich das gebildete Metallocenalkyl-Kation über eine γ -agostische Wechselwirkung, die dann in die energetisch günstigere β -agostische Wechselwirkung übergeht.



γ-agostische Wechselwirkung

Abb. 1.4-2 Stabilisierung des Metallocenkomplexes während der Insertion.

Die Länge der entstehenden Polymerkette ist bedingt durch die Häufigkeit von Kettenabbruch bzw. Kettenübertragungsreaktionen, die während der Insertion stattfinden.

1.5 Kettenabbruchreaktionen

Bei der Insertionsreaktion kann es zum Abbruch des Kettenwachstums kommen. Dieser Abbruch erfolgt durch Kettenabbruchreaktionen. Die am häufigsten auftretende Kettenabbruchreaktionen ist die β -Hydrid-Eliminierung, eine Folgereaktion aus der β -agostischen Wechselwirkung^[27]. In Abb. 1.5-1. sind die wichtigsten Abbruchreaktionen zusammengefasst^{[28],[29],[30],[31].}

Für den jeweils vorherrschenden Kettenabbruchmechanismus sind die Eigenschaften des Metallocens, die MAO-Konzentration und die Polymerisationsbedingungen verantwortlich.





1.6 Partikelwachstum

Ein wichtiger Aspekt in der industriellen Polymerisation mit trägerfixierten Katalysatoren ist der Wachstumsprozess der Polymerpartikel. Die verwendeten Trägermaterialen sind so beschaffen, dass das Partikelwachstum während der Polymerisation kontrolliert abläuft. Dabei entstehen keine staubartigen Nebenprodukte oder Wandbeläge (sog. "reaktor fouling"). Bei der Polymerisation

wächst aus dem Katalysatorkorn ein Produktpartikel heran, das die Morphologie des ursprünglichen Partikels repliziert.

Es ist von industriellem Interesse, dass das Produkt in sphärischer Form anfällt. Bedeutende Faktoren sind die Fließeigenschaften der Partikel, Schüttdichte, elektrische Aufladung und Restmonomergehalt. Aus diesem Grund müssen anorg. Träger bezüglich dieser Anforderungen für jedes Katalysatorsystem neu angepasst werden.

Katalysatorpartikel

Produktpartikel

Katalysatorfragmente umhüllt

mit Polymer



Abb. 1.6-1 "Multi-grain"-Model für das Partikelwachstum auf sehr porösen Trägern^[32].

Mit fortschreitender Polymerisationsdauer verlangsamt sich die Polymerisation. Dies führt zu einer Abnahme der Aktivität^[33]. Für die MgCl₂-geträgerten Ziegler-Katalysatoren wurde von Yermakov und Ray das sog. "Multi-Grain-Modell" (siehe Abb. 1.6-1) entwickelt. Das Modell beschreibt (unter der Annahme des Polymerisationsverhaltens derartiger Katalysatoren), dass durch die Porösität des Systems ein Großteil der aktiven Zentren zu Beginn für das Monomer zugänglich ist. Systeme, die diesem Prinzip folgen, zeichnen sich durch einen konstanten Monomerdurchsatz aus^[34].

Zirkonocenkatalysatoren, die auf Silicium-Basis geträgert sind, zeigen ein abweichendes Verhalten, das zur Entwicklung des "Schalenmodells" (siehe Abb. 1.6-2) führte^[35]. Um die aktiven Katalysatorzentren des Trägerpartikels bildet sich eine Polymerhülle. Es folgt ein Abfall des Momomerdurchsatzes. Durch Diffusion gelangen die Monomermoleküle an die aktiven Zentren im Trägerpartikel. Es folgt

eine Fragmentierung von innen nach außen, so dass immer neue aktive Zentren freigesetzt werden. Es kommt zu einem langsamen Anstieg der Polymerisationsaktivität. Die gebildeten Fragmente werden kleiner, bis sie eine Größe von 30 bis 200nm erreicht haben^[36].



Abb. 1.6-2 Schalenmodel für das Partikelwachstum von Silica-geträgerten Metallocen-Katalysatoren^[32].

Industrielle eingesetzte Silica-geträgerte Zirkonocenkatalysatoren erreichen Produktivitäten zwischen 10.000 bis 20.000 $[g_{PE}/g_{Kat}*h]^{[37]}$. Aufgrund dieser hohen Produktivität können die Katalysatorfragmente im Produkt verbleiben, ohne dass es zu einer Produktbeeinträchtigung kommt. Teure Aufbereitungsschritte zum Abtrennen des Katalysators können so vermieden werden.

Eines der Hauptaufgabenfelder des Polyethylens ist die Anwendung in Spritzgussverfahren und die Verarbeitung zu Folien. Bei der Verwendung von Silica-geträgerten Katalysatoren kann es beim Verstrecken zu Eintrübungen in der Folie, sog. Stippen, kommen. Im Gegensatz dazu können mit den ZieglerKatalysatorsystemen Folien mit optisch besserer Qualität erzeugt werden. Unter anderem werden alternative Trägermaterialien wie poröse anorganische oder auch Polymere-Trägermaterialen weiterentwickelt und auf ihre Produkteigenschaften hin untersucht. Ausschlaggebend für eine spätere industrielle Nutzung sind steuerbare Katalysator- und Produkteigenschaften wie Schüttdichte, Aktivität, Produktivität und die Kontrolle der Produktmorphologie.

1.7 Trägerung von Metallocenen

Um die Vorteile der leistungsfähigeren Metallocenkatalysatoren gegenüber den Ziegler-Natta-Katalysatoren nutzen zu können, müssen die löslichen Metallocenkomplexe auf porösen Partikeln geträgert werden. Dabei muss der Träger in der Lage sein, das Metallocen zu binden. Anderenfalls kommt es zur Ablösung, dem sog. "*leaching*", des Metallocens. Die dann in Lösung befindlichen Metallocene polymerisieren homogen. Ein staubartiges Produkt entsteht, (*"reactor fouling*"). Ist die Affinität des Trägers zum Metallocen zu groß, werden die Liganden verdrängt und das Metallocen chemisch verändert.

Ribiero *et al.* unterteilen die Darstellungsmethoden für geträgerte Metallocenkatalysatoren^[38].



Abb. 1.7-1 Verschiedene Methoden zur Metallocenträgerung

Die häufigste Methode ist die Reaktion von MAO mit dem Träger, wobei das MAO an den Träger gebunden wird. Die anschließende Zugabe des Metallocen erzeugt den gewünschten Katalysator. Die Aktivierung kann durch eine vorherige Reaktion des Metallocen mit MAO in Lösung verbessert werden. Durch die Vorbehandlung des Metallocen erhält man die maximale Anzahl von aktiven Zentren. Ist der Träger in der Lage das Metallocen von sich aus zu binden, z.B. durch Physisorption, können diese so immobilisiert werden. Die Aktivierung erfolgt dann in einem weiteren Schritt. Eine Vorbehandlung des Trägers kann notwendig sein, da beispielsweise vorhandene acide Gruppen auf der Trägeroberfläche das Metallocen zerstören können. Ebenso können die Liganden am Träger fixiert und so kovalent das Metallocen an den Träger gebunden werden^{[39],[40],[41]}.

Gegenüber industriell verwendeten anorganischen Trägern bieten polymere Träger entscheidene Vorteile für die Metallocenkatalyse. Sie weisen beispielsweise keine aciden Hydroxygruppen auf, die bei anorganischen Systemen erst durch einen hohen Einsatz von Methylaluminoxan vor der Immobilisierung des Metallocens zerstört werden müssen. In einem polymeren Träger, der aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut ist, liegt einer der Polymerisation in Lösung sehr ähnliche Umgebung vor, so dass das "singel-site" Verhalten der Metallocene erhalten bleibt. Ein weiterer Vorteil, unter dem Aspekt der Folientransparenz, gegenüber anorganischen Trägerfragmenten ist die bessere Mischbarkeit der polymeren Träger im erzeugten Produkt. Polymere bieten ein wesentlich breiteres Spektrum an Funktionalisierungsund Variationsmöglichkeiten als anorganische Materialien, bei denen bisher hauptsächlich Silica zur Metallocenträgerung verwendet wird. Dies hat zur Folge, dass sich weitaus mehr Möglichkeiten bieten, den Anforderungen an einen Metallocen-Träger (wie gute Fragmentierbarkeit, eine hohe Affinität zum MAO-Metallocen-Komplex usw.) gerecht zu werden. Es können thermisch reversible Polymernetzwerke als Träger eingesetzt werden, die während der Polymerisation die Fragmentierung erleichtern und so zu einer homogeneren Trägerverteilung im sorgen^[56]. Produkt Eine Funktionalisierung des Trägers kann eine Metallocenanbindung verbessern. Koch beschrieb, dass nucleophile Gruppen auf der Trägeroberfläche Anknüpfpunkte für eine nicht kovalente Bindung zwischen der Oberfläche und dem MAO-Metallocen-Komplex bilden^[55]. Dieses Konzept wird später im Abbschnitt 3.3.2 noch genauer verdeutlicht werden.

1.8 Synthese polymerer Träger

Polymere Trägerpartikel können kostengünstig und einfach mit Hilfe der Emulsionspolymerisation dargestellt werden. Die Funktionalisierung der Polymeroberfläche der Partikel wird statistisch über das Mischen der Monomere herbeigeführt.

1.8.1 Emulsionspolymerisation

Der Ansatz einer Emulsion besteht mindestens aus einem Monomer bzw. einem Monomergemisch, einem Emulgator und einem Initiator. Durch die Zugabe des Emulgators kommt es zur Ausbildung von Mizellen. Der Ablauf der Emulsionspolymerisation wird in drei verschiedene Phasen eingeteilt.

1. Phase: (Zerfall des Initiators)

Im ersten Schritt diffundiert das Monomer aus der wässrigen Phase in die Mizellen. Zerfällt ein radikalischer Initiator in der wässrigen Phase in seine Radikale wird das Kettenwachstum gestartet. Trifft eine aktive Polymerkette auf eine Mizelle, so wird diese solubilisiert und reagiert in der Mizelle weiter. Ist die Emulgatorkonzentration in der wässrigen Phase erschöpft, können keine neuen Mizellen mehr gebildet werden. Aus der wässrigen Phase diffundieren nun immer weitere Monomere in die Mizelle und polymerisieren dort.

2. Phase (Teilchenwachstum)

In der wässrigen Phase liegt ein Teil des Monomers als Monomertropfen vor. Aus diesem Tropfen diffundieren Monomere über die wässrige Phase in die Mizelle und polymerisieren dort. Es kommt zur Ausbildung eines dynamischen Gleichgewichtes, in dem die Monomerkonzentration über einen Zeitraum in der wässrigen Phase konstant bleibt.

3. Phase (Monomerverarmung)

Wird kein neues Monomer hinzu gegeben und ist die Initiatormenge ausreichend hoch, werden alle Monomere verbraucht und die Polymerisation beendet. Die Größe des erhaltenen Polymers kann z.B. über die Rührgeschwindigkeit gesteuert werden. Allerdings kommt es zu einer breiten Partikelgrößenverteilung.

1.8.2 Mini-Emulsionspolymerisation

Um besonders kleine Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wird das Prinzip der *Mini-Emulsionspolymerisation* verwendet.

Dabei wird ein System kleiner Tropfen (30 bis 500 nm), die hochstabil in einer kontinuierlichen Phase vorliegen, erzeugt. Zur Erzeugung werden hohe Scherkräfte, (z.B. durch Ultraschallbehandlung oder Dispergiergeräte) benötigt. Um die Stabilität dieser Tropfen zu erhöhen, wird ein Hilfsreagenz zugesetzt, welches im Monomer bzw. Monomergemisch löslich, in der kontinuierlichen Phase allerdings unlöslich ist. Die homogene Verteilung des Hilfsreagenzes wird durch den dispergierenden Schritt sichergestellt. Das Hilfsreagenz dient der Stabilisierung, indem es die *Ostwald-Reifung* der Tröpfchen unterdrückt.

Die Polymerisation von Mini-Emulsionen erweitert die Möglichkeit der Emulsionspolymerisation in Bezug auf die Stabilisierung der Partikel und die Verkapselung hydrophober Reagenzien. So können z.B. Pigmente in einem Latex mit Hilfe der Mini-Emulsion verkapselt werden^[42].



Abb. 1.8-1 Prinzip der Mini-Emulsionspolymerisation^[42]

In Abb. 1.8-1 wird das Prinzip der Mini-Emulsionspolymerisation nochmals verdeutlicht. Dem Monomergemisch wird die wässrige Phase, zusammen mit dem Emulgator zugegeben. Durch die Einwirkung hoher Scherkräfte werden kleine, stabile Tropfen erzeugt, die durch Zugabe eines Initiators polymerisiert werden können.

Über die Dauer der wirkenden Scherkräfte wird die Tropfengröße definiert. Je länger die Einwirkung, desto kleiner und monodisperser werden die Partikel.

Die Wahl des Emulgators kann die Tropfengröße beeinträchtigen. Mit Hilfe von anionischen oder kationischen Emulgatoren können monodisperse Verteilungen von 30 bis 200nm erzeugt werden, mit nicht-ionischen oder polymeren Emulgatoren 100 bis 800nm. Der Grund hierfür liegt in der Oberflächenladung der Partikel durch den Emulgator. Die geladen Partikel stoßen sich untereinander ab und verhindern so ein Verschmelzen der Mizellen^[43].

Die Mini-Emulsionspolymerisation ist gegenüber der Emulsionspolymerisation in der Lage, eng verteilte Partikelgrößen zwischen 30 bis 200nm zu erzeugen.

Die Verwendung funktionalisierter polymerer Träger für die Immobilisierung eines Metallocens ist ein kostengünstiger und schneller Prozess. Die getrockneten Träger können ohne weitere Vorbehandlung, dem aktivierten Metallocen zugegeben werden. Die daraus resultierenden Katalysatoren werden ohne weitere Aktivierung in die Ethylenpolymerisation eingesetzt.

1.9 Reaktoraufbau

Die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatorsysteme werden in einer Ethylenpolymerisation getestet. Bei dem Ethylenreaktor handelt sich um einen Laborrührautoklaven der Firma Büchi AG, CH-Ulster (Büchi Laborautoklav bep280). Abb. 1.9-1 zeigt die komplette Polymerisationsanlage, die von Stork^[32] installiert wurde.



Abb. 1.9-1: Übersicht über die Polymerisationsanlage

Der Reaktor selbst besteht aus einem doppelwandigen temperierbaren Stahlgefäß mit einem Reaktionsvolumen von 1 Liter, der bis 100 bar und bis zu einer 250°C Temperatur von geprüft ist. Die Rührung erfolgt durch ein magnetgekoppeltes, gasdichtes Rührwerk. Der Druck wird einerseits durch einen digitalen Druckaufnehmer der Firma Büchi (Te94) und andererseits durch ein zusätzliches analoges Manometer Firma Wika der angezeigt. Die Temperaturüberwachung Inneren des Reaktors wird durch im ein Widerstandsthermometer (PT100) der Firma Büchi (Büchi pr94) durchgeführt. Der Druck während der Polymerisation wird mit einen Büchi Pressflow Gas Controller (bpc 9901) konstant gehalten. Die Temperierung des Reaktors erfolgt durch einen Temperierautomaten der Firma Julabo (Julabo Temperierautomat ATS2).

In Abb. 1.9-1 lässt sich am linken Bildrand die Julabo Temperiereinheit erkennen und direkt rechts daneben ist der Büchi Büchi Pressflow Gas Controler zu sehen. Im Abzug ist der Reaktor und die Installation der Gasversorgung zu erkennen. Die Installation der Gasversorgung wird in Abb. 1.9-2 deutlicher.



Abb. 1.9-2: Gasinstallation mit Reaktor und Druckbürette

In der linken Bildhälfte der Abb. 1.9-2 kann man die Druckbürette erkennen, in welche flüssiges Isobutan aufgepresst wird, das später als Lösemittel für die Polymerisation dient. Die Druckbürette entspricht einem Schauglasanzeiger der Firma Phönix, Frankfurt (Typ 700.046). Das Glas besteht aus Borosilikat DIN 7081 – als Dichtungsmaterial wurde Graphit verwendet. Die Druckbürette weist ein Volumen von 1 Liter, und einen zulässigen Maximaldruck von 7,0 MPa auf. In der rechten Bildhälfte ist der Polymerisationsreaktor zu erkennen. Oberhalb des Topfes befindet sich das magnetgekuppelte Rührwerk und davor die Schleuse zur Katalysatorinjektion. In der unteren Bildmitte ist das Spülrohr zu sehen, welches über eine flexible Druckleitung mit der Schleuse verbunden ist. Alle weiteren

Armaturen dienen der Gasversorgung mit Argon, Stickstoff, Ethylen und Isobutan. Das genaue Fließschema ist in Abb. 1.10-2 dargestellt.

1.10 Einspritzsystem für den Katalysator



Abb. 1.10-1: Fließbild des Katalysatoreinschießsystems

Um eine quantitative Überführung des Katalysators in den Reaktor zu gewährleisten, wurde von Stork^[32] ein Einspritzsystem entwickelt, welches in Abb. 1.10-1 als Fließschema zu sehen ist. Das System besteht aus einer Druckschleuse (D) welche ein Volumen von 10 ml ausweist. Die Schleuse ist sowohl mit der Argonleitung (Ar1), einer weiteren Argonleitung (Ar2) als auch dem Spülrohr (S) verbunden. Das Spülrohr fasst ein Volumen von 50 ml, welches mit Isobutan gefüllt wird und mit der Argonleitung (Ar2) auf 55 bar aufgepresst wird. Über die Argonleitung (Ar1) wird die Druckschleuse (D) mit Argon gespült. Der Katalysator kann so im Argongegenstrom über die Katalysatordosierung (K) in die -30-

Druckschleuse überführt werden. Nach dem Verschluss der Druckschleuse wird die Argonleitung (Ar1) geschlossen, mit 10 ml Isobutan gefüllt und auf 55 bar aufgepresst. Danach wird die Argonleitung (Ar2) geschlossen. Durch Öffnen des Verbindungshahnes schießt der Katalysator in den Reaktor ein. Dieser Vorgang wird noch dreimal wiederholt, um die quantitative Überführung sicherzustellen.



Abb. 1.10-2 Fließbild des Polymerisationsreaktor^[32]

2 Problemstellung

Für die industrielle Nutzung der Metallocen-Immobilisierung werden heute fast ausschließlich anorganische Materialien, meist verschiedene Arten von Silica verwendet. Der Einsatz von polymeren Trägerpartikeln, die eine nichtkovalente Metallocenbindung durch nucleophile Gruppen an der Trägeroberfläche zulassen, wäre vorteilhaft. Durch einen annähernd gleichen Brechungsindex der polymeren Träger und des Polyolefins kann bei der Produktion von Folien eine höhere Transparenz erwartet werden. Durch eine leichtere Funktionalisierbarkeit der Oberfläche wären Anpassungen an Prozessverfahren einfacher, schneller und kostengünstiger durchzuführen.

Eine gute Produktmorphologie ist besonders wichtig im Hinblick auf industrielle Anwendungen. Ideal sind Polyolefine, die bei der Polymerisation als rieselfähiges Granulat mit hohen Schüttdichten (> 350g/l) anfallen. Um homogene Polymerisationen und eine damit verbundene Staubbildung zu vermeiden, müssen die polymeren Träger vernetzt sein. Die Vernetzung der Katalysatorpartikel müssen unter der Bedingung der Polymerisation reversibel sein, um so die homogene Verteilung des Katalysators im Produkt zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Trägersysteme gefunden werden:

- Welche mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation in größerer Menge, schnell und kostengünstig herstellbar sind. Dies soll durch leicht zugängliche Ausgangsmaterialien und wenige Syntheseschritte erreicht werden. Die Trägersynthese soll sich auf die Funktionalisierung von Polystyrollatices konzentrieren. Die Reaktionsbedingungen, wie z.B. maximale Monomerverhältnisse von 4-Vinylpyridin und Styrol und pH-Abhängigkeit des Syntheseweges sollen optimiert werden.
- Welche vielseitig einsetzbar sind. Das Metallocen soll nicht auf dem Träger chemisch fixiert werden, sondern vielmehr dem Träger in einem separaten Schritt zugegeben werden. Die Immobilisierung des Metallocens soll dann über nicht-kovalente Wechselwirkung mit der nucleophile Trägeroberfläche erreicht werden.

- Welche eine möglichst homogene Verteilung des aktivierten Metallocenkomplexes im späteren Katalysatorpartikel aufweisen.
- Welche bei der Ethylenpolymerisation rieselfähige Produkte mit hohen Schüttdichten bildet. Die Katalysatorsysteme sollen hohe Produktivitäten und gute Produkteigenschaften, (enge Molekulargewichtsverteilungen und geringen Staubanteil) aufweisen. Die Optimierung der Polymerisationsparameter, wie die Reaktionstemperatur stehen dabei im Vordergrund.

3 Diskussion und Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit sollen organische Latexpartikel mit Oberflächenfunktionen synthetisiert werden, die als Träger für Metallocene dienen. Die daraus resultierenden heterogenen Katalysatoren werden zur Ethenpolymerisation eingesetzt. Das Konzept dieser Arbeit befasst sich im ersten Teil mit der Synthese und Charakterisierung der Trägerpartikel. Es werden zwei verschiedene Trägersysteme vorgestellt, die für eine spätere Immobilisierung des Metallocens geeignet scheinen. Die Träger sollen mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation dargestellt und mit der Photonenkorrelationsspektroskopie analysiert werden. In Vorversuchen wird die Mini-Emulsionspolymerisation erlernt. Des Weiteren folgt die Optimierung des Syntheseweges in Bezug auf die Partikeleigenschaften, wie z.B. die Oberflächenladung. Dazu wird die maximale Monomerkonzentration für die Partikelsynthese ermittelt und die pH-Abhängigkeit der Systeme untersucht. Die Bestimmung der Oberflächenladung wird mit Hilfe der Polyelektrolyttitration durchgeführt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Immobilisierung des Metallocen auf der Trägeroberfläche. Hierzu wird die nucleophile Wechselwirkung der Trägerfunktionalisierung mit dem Metallocen ausgenutzt. Die erhaltenen Katalysatoren werden ohne weitere Aktivierung in der Ethylenpolymerisationen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen getestet. Hieraus erhaltenes Polyethylen wird mit polymeranalytischen Standardmethoden, wie Gelpermeationschromatographie (GPC), Differentialkalorimetrie (DSC) etc. untersucht.

3.1.1 Vorstellung der verwendeten Systeme

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Latexsysteme vorgestellt. Für die Immobilisierung des MAO-Metallocen-Komplexes wird die hohe Affinität des Stickstoffes gegenüber dem Zirkonium ausgenutzt^{[50],[51]}. Dadurch kann der MAO-Metallocen-Komplex nicht-kovalent an dem Trägerpartikel immobilisiert werden.

System A wird durch Copolymerisation von Styrol (St) mit 4-Vinylpyridin (4-VP) unter Zusatz von Divinylbenzol (DVB) zur Vernetzung dargestellt. Das verwendete 4-Vinylpyridin soll die gewünschte stickstoffreiche Oberflächenfunktionalisierung erbringen.

System B soll eine Kombination aus einer 4-Vinylpyridinhaltigen und einer Poly(ethylenoxid)-haltigen Oberfläche darstellen, wobei die Poly(ethylenoxid)-Funktion mit Hilfe eines nichtionischen Emulgators eingeführt wird. Für die zweite Lutensol® Oberflächenfunktionalisierung wird der Emulgator, AT-50. ein Blockcopolymer bestehend aus einer aliphatischen Kohlenstoffkette mit 16 bzw. 18 Einheiten und einer Poly(ethylenoxid)-Kette mit 50 Wiederholungseinheiten, verwendet. Der Emulgator wurde von der BASF AG in Ludwighafen bereitgestellt. Das nachfolgende Schema 1 zeigt das Prinzip zur Darstellung der beiden Latexsysteme. Diese dienen im Folgenden als Träger für Metallocen-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.

Bei einer späteren Ethylen-Polymerisation sollen ebenfalls sphärische Produkte mit gleichbleibender Morphologie erhalten werden. Da gemäß der Partikelwachstums-Theorie, wie in der Einleitung bereits erwähnt, das verwendete Trägerpartikel in seiner Form repliziert wird (vgl. Kap. 1.6), muss auch der Träger ebenfalls eine einheitliche und sphärische Form aufweisen. Hier erwies sich die Mini-Emulsionspolymerisation als sinnvoll zur Darstellung der sphärische Trägerpartikel. Als verwendetes Hilfsreagenz wird Hexadecan für die folgenden Systeme verwendet.



Schema 1: Prinzip zur Darstellung der Trägersysteme

3.2 Latexpartikelsynthese

An einer kostengünstigen Herstellung von Trägerpartikeln, die für eine industrielle Nutzung von Polymer-geträgerten MAO-Metalloce-Komplexen geeignet sind, besteht ein besonderes Interesse. Wie bereits erwähnt wurde, können polymere Träger einfach und in größerer Menge mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation (Kap.1.8.2) erzeugt werden.

Der Einsatz von Divinylbenzol-vernetztem Polystyrol wurde in der Literatur des öfteren erwähnt. Durch die leichte Funktionalisierbarkeit dieser Partikel können nucleophile Gruppen eingebracht werden, die eine nicht-kovalente Immobilisierung (Kap. 3.3.2) des MAO-Metallocen-Komplexes ermöglichen, beispielsweise eine Oberflächenfunktionalisierungen durch Methoxy-Gruppen^[45]. Des weiteren wurde eine Immobilisierung des Metallocenkomplexes mittels Poly(ethylenoxid)-haltigen Oberflächen Koch *et al.*^[46] beschrieben. Jang *et al.*^[47] konnte eine gute Immobilisierung des Komplexes mit Hilfe von Poly(propylenoxid)- haltigen Oberflächen nachweisen.

3.2.1 Erzeugung stabiler Trägerdispersionen

Um geeignete stabile Trägerdispersionen der Systeme A und B mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation zu erzeugen, werden Vorversuche unternommen. Diese Versuche dienen der Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen, sowie der zu verwendeten Emulgator- und Initiatormenge bei verschiedenen Monomerkonzentrationen. Die Partikel sollen mit Divinylbenzol vernetzt werden, um ein eventuelles Aufquellen der Partikel in organischen Lösemitteln zu vermeiden.

Gemäß Schema 1 werden die Monomere Styrol (St) (1), 4-Vinylpyridin (4-VP) (2) und Divinylbenzol (DVB) (3) zusammen mit Hexadecan der wässrigen Phase zugesetzt. Als Emulgator wird Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet. Die Mini-Emulsion wird mit Hilfe eines Ultraturax (Hochgeschwindigkeitshomogenisator, 15 Minuten bei 18.000 U/Min) erzeugt. Anschließend wird auf 70°C Reaktionstemperatur temperiert und die Mini-Emulsion mit Argon durchströmt. Zur Initiierung der Polymerisation wird Kaliumperoxidisulfat (KPS) als wasserlöslicher, radikalischer Initiator verwendet. Der Initiator zerfällt bei höheren Temperaturen in zwei Radikale, die die Polymerisation in der wässrigen Phase starten. Um einen
vorzeitigen Abbruch der Polymerisation durch Sauerstoff zu vermeiden, wird während der Polymerisation weiterhin unter Argon gearbeitet.

Der Anteil an 4-VP ist im Vergleich zu St in der kontinuierlichen Phase deutlich höher^{[52],[53],[54]}, dadurch bestehen die gebildeten Oligomere in der wässrigen Phase überwiegend aus 4-VP. Die Hydrophilie wird durch den Einbau immer weiterer St-Einheiten verringert. Ist die Oligomerkette zu hydrophob geworden, findet eine Diffusion in den Emulgator-stabilisierten Tropfen statt und startet dort die Polymerisation.

Ansatz	St [mmol]	4-VP [mmol]	DVB [Mol%]	SDS [mmol]	AT-50 [Mol%]	KPS [mg]
System A						
Latex-01	48	48	1,5	0,5	-	80
Latex-02	50	26	2,0	0,7	-	70
Latex-03	30	20	-	1,5	-	31
Latex-04	32	21	3,2	1,5	-	30
System B						
Latex-05	20	40	4,6	-	1,9	34
Latex-06	10	40	5,6	0,7	1,2	46
Latex-07	20	40	4,7	0,7	1,0	46
Latex-08	25	40	4,4	0,7	0,9	31

Tabelle 3.2-1 Ansätze der Vorversuche

Die Reaktionen unter den oben beschriebenen Bedingungen verliefen unkontrolliert und nicht im Sinne der Mini-Emulsionspolymerisation. Die Ansätze Latex-01 und -02 erzeugten feste Polymerblöcke im Kolben.

Erst durch eine Reduzierung der verwendeten Initiatormenge und des Monomerverhältnisses bei einer Verdopplung der SDS-Konzentration konnte im Ansatz Latex-03 und Latex-04 eine Dispersion erzeugt werden. Mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (Abschnitt 5.2.7) wurde die Partikelgröße bestimmt. Abb. 3.2-1 zeigt die Verteilungen des Versuches Latex-04. Es konnten Partikelgrößen durchschnittlich von 90 nm erzeugt werden, die monodispers verteilt waren.

Die Erzeugung eines System B-Latexpartikels gemäß dem Schema 1 ohne einen Zusatz von SDS erwies sich als nicht möglich. Der Ansatz Latex-05 wies einen festen Polymerblock auf, der nicht mehr aus dem Kolben entfernbar war. Erst durch den Zusatz von SDS konnten stabile Dispersionen erzeugt werden. Es wird

elektrostatische Stabilisierung vermutet. dass durch die des Emulgators Natriumdodecylsulfat Ausprägung von Mischmizellen beider es zur Emulgatormoleküle kommt, die ein ausreichend stabiles System erzeugen.



Abb. 3.2-1 Partikelgrößenverteilung Latex-04

Fällt die Styrol-Konzentration in einem System B Latex unter das Verhältnis ST/4-VP = 1/4, kommt es zur bimodalen Verteilungen. Die Dispersionen kollabieren und es kommt zum teilweisen Ausfall des erzeugten Polymers. Das experimentell ermittelte Verhältnis von St/4-VP = 5/8 im Ansatz Latex-08 konnte eine Dispersion erzeugen, die noch nach zwei Wochen eine hohe Stabilität aufwies. Der Ansatz Latex-08 wird daher als Richtwert für weitere Versuche verwendet. Für die Bestimmung des vorhandenen Stickstoffes auf der Oberfläche der Partikel wird dieser protoniert. Dies geschieht durch den Zusatz eines pH2 Puffers. Die dadurch entstehende Oberflächenladung wird mit Hilfe der Polyelektrolyttritration bestimmt.

3.2.2 Ermittlung der maximalen 4-Vinylpyridin-Konzentration

Die Erzeugung einer möglichst vinylpyridinreichen Partikeloberfläche ist notwendig, um später eine gute Immobilisierung des MAO-Metallocen-Komplexes auf dem Trägerpartikel zu erreichen. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt Latexpartikel des Systems-A (Schema 2) mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation erzeugt. Die Monomerzusammensetzungen werden so variiert, dass eine steigende 4-Vinylpyridinzusammensetzung in den Latexpartikeln zustande kommt.



System A

Schema 2: Synthese von Latexpartikeln mit vinylpyridinhaltiger Oberfläche

Um Reste der Monomere, des Emulgators und evtl. entstandener Oligomere von der Dispersion abzutrennen, wird nach der Polymerisation mit Hilfe einer Ultrafiltrationszelle der Firma Millipore (Membran: Polyethersulfon; (Cut-off 50.000 kD) die Dispersion gereinigt.

Die Ansätze sollen möglichst kleine Latexpartikel im Bereich zwischen 70 bis 120 nm und eine monomodale Verteilung aufweisen. Kleinere Partikel besitzen eine größere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Partikel, diese große Oberfläche kann effektiv zur Immobilisierung des MAO-Metallocen-Komplexes genutzt werden. Ebenso wird bei einem späteren Immobilisierungsschritt eine möglichst gute, einheitliche Vernetzung der Trägerpartikel mit dem Methylaluminoxan erreicht. Arbeiten von Stork^[32] und Koch^{[45],[55]} beschreiben außerdem beim Einsatz kleinerer Trägerparikel eine bessere Fragmentierung der Katalysatorsysteme in der Polymerisation. Das somit produzierte Polyethylen weist eine homogene Verteilung des Katalysators auf. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kann so die Qualität des Produktes, z.B. die Erhöhung der Transparenz von Folien, erreicht werden. Eine homogene Verteilung des Katalysators im späteren Produkt setzt unweigerlich eine vollständige Trägerfragmentierung voraus.

Ansatz	St	4-VP	DVB	SDS	KPS
System A	[mmol]	[mmol]	[Mol%]	[mmol]	[mg]
Latex-09	-	50	1,1	1,5	53
Latex-10	15	40	5,2	1	28
Latex-11	20	40	4,7	1	34
Latex-12	30	40	4,1	1	36
Latex-04	32	20	3,2	1,5	30
Latex-13	30	20	4,3	1,5	38

Tabelle 3.2-2 Monomerzusammensetzung der Ansätze

Die Variation der molaren Monomerzusammensetzungen vom reinen 4-VP im Latex-09 zu einem Monomerverhältnis im Latex-13 von ST/4-Vp = 3/2 (vgl. Tabelle 3.2-2) zeigt, dass eine Erhöhung der 4-Vinylpyridin-Konzentration im direkten Zusammenhang zu einer steigenden Partikelgröße der Dispersion steht. Analog der Partikelgröße bei einer steigenden 4-VP-Konzentration, nimmt auch der bimodale Verteilungscharakter der Dispersion zu.





Eine Veröffentlichung von Wang und Pan^[53] beschreibt den Mechanismus einer sogenannten. "Emulsifier-free" Polymerisation von 4-Vinylpyridin und Styrol. 4-Vinylpyridin wirkt als Emulgator und bildet Mizellen aus, die in der wässrigen Phase gelöstes Monomer aufnehmen. Polymerisieren diese Mizellen aus, so entstehen Partikel die weitaus größer (>200nm) sind als die vergleichbaren Partikel der Mini-Emulsionspolymerisation. Dies könnte der Grund für die steigende Partikelgröße und die bimodalen Verteilungen bei steigenden 4-VP-Konzentrationen sein. Ein erhöhter Anstieg der Partikelgröße konnte ab einer 4-VP-Konzentration >65% im Monomeransatz beobachtet werden. Ab dieser Konzentration scheint es zu einer Nebenreaktion zu kommen, die nach dem Mechanismus der "Emulsifier-free" Polymerisation abläuft. Es werden zusätzlich größere Partikel erzeugt, die für die Entstehung einer bimodalen Verteilung verantwortlich sind. Erschwerend bei einer steigenden Bimodalität der Dispersion kommt hinzu, dass mit zunehmendem 4-VP-Gehalt die Dispersionen instabiler werden. Der Ansatz Latex-09 wies bereits einen hohen Anteil an ausgefallenem Polymer auf, der nach der Polymerisation vom Ansatz abgetrennt werden musste.

Mit Hilfe der Polyelektrolyttitration (Kap 5.2.8) wurde eine Bestimmung der Oberflächenladung der Latexpartikel durchgeführt. Der Ansatz Latex-09 konnte keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern. Betrachtet man den Trend der Messwerte in Abb. 3.2-3, so kann man vermuten, dass die Oberflächenladung weiterhin ansteigt und somit die eingesetzte Probenmenge außerhalb der Kapazität der Messzelle lagen.



Abb. 3.2-3 Ermittlung der Oberflächenladung der Partikel mit Hilfe der Polyelektrolyttitration.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit steigender 4-VP-Konzentration die Partikelgröße und die Oberflächenladung deutlich ansteigt. Der Nachteil der steigenden 4-VP-Konzentration liegt in der, durch eine Nebenreaktion hervorgerufene, Bimodalität und einer steigenden Instabilität der Dispersion. Aus diesem Grund wird für die weiteren Synthesen von Trägerpartikeln ein Verhältnis von St/4-VP = 5/8 gewählt, mit dem stabile Dispersionen mit einer vergleichbar hohen Oberflächenladung erzeugt werden können.

3.2.3 Synthese von Latexpartikeln des Systems B mit zwei unterschiedlichen Oberflächenfunktionen



Schema 3 Synthese von Latexpartikeln mit zwei unterschiedlichen Oberflächenfunktionen.

Im folgenden werden Latexpartikel des Systems B gemäß Schema 3 mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation dargestellt. Um einen möglichen Einfluss der Poly(ethylenoxid)-Ketten (PEO) bei der Immobilisierung des MAO/Matellocen-Komplexes feststellen zu können, werden Latexpartikel mit einer unterschiedlichen PEO-Konzentration synthetisiert. Der Ansatz Latex-08 aus der Vorversuchsreihe mit einem Styrol/4-Vinylpyridin Verhältniss von St/4-VP = 5/8 erzeugte eine Dispersion, die über zwei Wochen stabil blieb. Aus diesem Grund werden die Monomer-zusammensetzungen für die folgenden Partikel identisch dem Ansatz Latex-08 gewählt.

Ansatz	St	4-VP	DVB	SDS	AT-50	KPS
System B	[mmol]	[mmol]	[Mol%]	[mmol]	[Mol%]	[mg]
Latex-14	25	40	4,8	0,7	0,9	28
Latex-15	25	40	4,3	0,7	0,6	27
Latex-16	27	40	4,3	0,7	0,4	25
Latex-17	25	40	4,3	0,7	0,3	31
Latex-12*	30	40	4,1	1	-	36

Tabelle 3.2-3 Monomerzusammensetzung der System B Latexpartikel.

* Latex-12 wurde als Referenz hinzugenommen, um einen direkten Vergleich zu bekommen.

In allen Ansätzen konnten stabile Dispersionen erzeugt werden. Mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (Kap.: 5.2.7) wurden die Partikelgrößenverteilungen der Dispersionen bestimmt. In Tabelle 3.2-4 werden die Ergebnisse der Analyse genauer dargestellt. Auffallend ist, dass die erzeugten Latexpartikel des Systems B vergleichbare Partikelgrößen erzeugen wie die Latexpartikel des Systems A. Ursprünglich wurden durch die PEO-Funktionalisierung größere Partikel des Systems B erwartet. Die gleichbleibende Partikelgröße kann nur durch die erhöhte Emulgatormenge erklärt werden, die bei der Mini-Emulsionspolymerisation eine vergleichbar höhere Anzahl an Mizellen hervorruft mit demnach geringerem Durchmesser.

Ansatz	Partikelgröße [nm]	Polydispersität	Lutensol [®] AT-50 [Mol%]
Latex-14	119	0,40	0,9
Latex-15	115	0,23	0,6
Latex-16	87	0,48	0,4
Latex-17	94	0,45	0,3
Latex-12	99	0,43	-

Tabelle 3.2-4 Partikelgrößenverteilung der System B-Latices

Wie man aus Tabelle 3.2-4 entnehmen kann, fällt die Partikelgröße mit fallender Lutensol Konzentration von 119 nm auf 99 nm. Auswirkungen der Lutensol[®]-Konzentration auf die Oberflächenladung konnten deutlich beobachtet werden. So fällt bei steigender Lutensol[®]-Konzentration die Oberflächenladung (vgl. Abb. 3.2-4) von 5*10⁻⁴ [C/cm²] auf 3,2*10⁻⁴ [C/cm²].



Abb. 3.2-4 Ermittelte Oberflächenladung der System B-Latexpartikel

Durch die erhöhten Konzentrationen und die Länge der PEO-Ketten auf der Oberfläche des Latexpartikels scheint es zu einer sterischen Hinderung des verwendeten Polyanions (Na-Polyvinylsulfat, vgl. Kap.5.2.8 Polyelektrolyttitration) zu kommen. Dies hat zur Folge, dass die "effektive" Oberflächenladung dieser Partikel nicht exakt bestimmt werden kann. Das könnte sich im späteren auch negativ auf die Immobilisierung des Mao-Metallocen-Katalysators auswirken.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Partikelgröße durch die notwendige Erhöhung des Emulgatorgemisches weitgehend nicht beeinflusst wird. Deutlich wird allerdings eine Beeinflussung der PEO-Oberflächenfunktion auf die Bestimmung der effektiven Oberflächenladung, was auf eine sterische Behinderung bzw. Abschirmung der Stickstofffunktion durch die PEO-Ketten zurückzuführen ist.

3.2.4 pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung der Latexpartikel

Ohtsuka^[52] *et al.* beschreiben die Copolymerisation von St mit 4-VP unter aciden Bedingungen in Gegenwart eines nicht ionischen Emulgators. Die Löslichkeit des 4-VP in der kontinuierlichen Phase konnte dadurch erhöht werden. Nachfolgende Untersuchungen ergaben einen erhöhten 4-VP-Gehalt auf den Oberflächen der Latexpartikel. Im Gegensatz dazu konnte unter alkalischen Bedingungen eine Reduzierung des 4-VP auf den Latexoberflächen festgestellt werden.

Im folgenden sollen Latexpartikel des Systems B dargestellt werden. Das System B wird ausgewählt, da hierfür, wie auch in der Literatur^[52] beschrieben, ein nichtionischer Emulgator verwendet wird. Für die Synthese der Partikel werden unterschiedliche acide pH-Bedingungen gewählt, um dadurch eine Erhöhung des 4-VP-Gehaltes auf der Latexoberfläche zu erreichen.

Eine Erhöhung der nucleophilen Gruppen auf der Partikeloberfläche würde eine Immobilisierung des MAO-Metallocen-Komplexes voraussichtlich verbessern. Die Latexpartikel werden nach dem Prinzip der Mini-Emulsionspolymerisation dargestellt.

Ansatz	St	4-VP	DVB	SDS	AT-50	KPS	рН
System B	[mmol]	[mmol]	[Mol%]	[mmol]	[Mol%]	[mg]	-
Latex-18	25	40	4,4	0,7	0,9	30	1-2
Latex-19	25	40	4,6	0,4	1,0	37	1-2
Latex-20	20	40	4,7	0,7	1,0	42	5
Latex-14*	25	40	4,8	0,7	0,9	29	7

Tabelle 3.2-5 Monomerzusammensetzung der Versuche

* Referenz für pH 7

Die Übertragung des in der Literatur^[52] beschriebenen Systems auf die Mini-Emulsionspolymerisation gelang nicht! Die Erniedrigung des pH-Wertes auf pH 1-2 erzeugte ein Hydrogel, welches für die nachfolgenden Untersuchungen nicht geeignet ist. pH-Werte zwischen pH 4-5 erzeugten eine Dispersion mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, deren Oberflächenladung deutlich niedriger als pH 7 lag. Die Tabelle 3.2-6 veranschaulicht die erlangten Analysenergebnisse.

Tabelle	3.2-6 р	H-Abhängigkeit	des	Latexsystems	s B
	Ansatz	Latex-18	Latex-19	Latex-20	Latex-14
	pH-Wert	1-2	1-2	4-5	7
	Styrol [mmol]	25	25	20	25
4-Vir	nylpyridin [mmol]	40	40	40	40
Divir	nylbenzol [Mol%]	4,4	4,6	4,7	4,8
Lutenso	ol [®] AT-50 [Mol%]	0,9	1,0	1,0	0,9
	Morphologie	Hydrogel Gel	Hydrogel Gel	Dispersion	Dispersion
				(0,5g Polymer	
				ausgefallen)	
Oberfläch	enladung[C/cm ²]	Nicht möglich	Nicht möglich	2,87*10 ⁻⁴	3,20*10 ⁻⁴
Pa	artikelgröße [nm]	Nicht möglich	Nicht möglich	140	120
Poly	dispersitätsindex	Nicht möglich	Nicht möglich	0,34	0,40

Die Verringerung der Oberflächenladung im Ansatz Latex-20 kann nur durch den Ausfall an Polymer erklärt werden. Durch die Erniedrigung des pH-Wertes lief wahrscheinlich ein Teil der Polymerisation nach dem bereits erwähnten "Emulsifier free" Mechanismus von Wang und Pan^[53] ab. 4-VP fungiert als Emulgator und erzeugt so größere Partikel. Kollabieren diese Partikel, kommt es zum Ausfallen des Polymers in der Dispersion. Es sinkt die 4-VP-Konzentration, die zur Erzeugung der Latexpartikel notwendig wäre. Dies hätte zur Folge, dass die Oberflächenkonzentration des 4-VP ebenfalls abfällt und demzufolge die Gesamtladung der Latexpartikel. Um diese Vermutung bestätigen zu können, wurden Elementaranalyse der Dispersionen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Tabelle 3.2-7 und Tabelle 3.2-8 dargestellt werden. Der ermittelte Stickstoffgehalt des Ansatzes Latex-20 liegt mit 5,3% deutlich niedriger als die theoretisch errechneten 8,3%, wohingegen die Analyse des Ansatzes Latex-14 den theoretisch errechneten Werten entspricht. Der erhöhte Wasserstoff und Sauerstoffgehalt lassen auf noch vorhandene Wassereinschlüsse in den Latices schließen.

		<i>.</i>		
	%C	%H	%N	Einwaage
Theoretisch	84,81	7,16	7,75	-
1.Bestimmung	79,14	7,85	7,30	2,018mg
2.Bestimmung	79,10	8,09	7,25	1,927mg

Tabelle 3.2-7 Elementaranalyse des Latex-14

Tabelle 3.2-8 Elementaranalyse des Latex 20

	%C	%H	%N	Einwaage
Theoretisch	84,24	7,12	8,33	-
1.Bestimmung	80,44	7,51	5,34	0,550mg
2.Bestimmung	80,34	7,66	5,37	1,475mg

3.3 Immobilisierung / Polymerisation

3.3.1 Polymere als Trägermaterial für Metallocene

Der Einsatz von polymeren Trägern wird in der Literatur häufig erwähnt. Meist werden Divinylbenzol-vernetzte Polystyrole eingesetzt. Diese sind verhältnismäßig einfach synthetisieren und zu funktionalisieren. Bekannt zu sind Methoxi-^[45]. Oberflächenfunktionalisierungen mit Poly(ethylenoxid)-^[46] und Poly(propylenoxid)-^[47] Gruppen. Daneben werden in der Literatur auch Ansätze zur Trägerung auf Polyethylen^{[57],[58],[59]}, Divinylbenzol-vernetztes Poly(acrylnitril)^[60] und Poly(methylsiloxan)^[61] beschrieben.

3.3.2 Nicht-kovalente Metallocenanbindung am polymeren Träger

Methoden, das Metallocen direkt am Träger kovalent zu binden oder direkt auf dem Träger zu synthetisieren, erweisen sich als synthetisch aufwendig und kostenintensiv.

Für eine industrielle Nutzung müssen Trägerpartikel in größeren Mengen und kostengünstig herstellbar sein. Zum anderen muss ein geeignetes Metallocen mit dem Träger in einem separaten Prozess immobilisierbar werden können. Ebenfalls muss der verwendete Träger in der Lage sein, verschiedene Metallocene anzubinden, um SO die Darstellung von spezifisch angepassten Katalysatorsystemen zu ermöglichen. In Analogie zu den Silica-geträgerten Systemen wird ein funktionalisiertes Polystyrol verwendet, welches einen aktivierten Metallocenkomplex nicht-kovalent binden kann, wie es in Abb. 3.3-1 schematisch dargestellt wird.



Abb. 3.3-1 Nicht-kovalente Metallocenanbindung an der nucleophilen Partikeloberfläche

3.3.3 Metallocen-Anbindung mittels Poly-(vinylpyridin)- bzw. Poly-(ethylenoxid)-haltiger Oberflächen

Aufgrund der Nucleophilie eignen sich Poly(vinylpyridin)- bzw. Poly(ethylenoxid)haltige Oberflächen zur Immobilisierung eines MAO-Metallocen-Komplexes^{[32],[45],[47]}. Die genannten Oberflächen sind weder acid noch reagieren sie mit dem Metallocen selber. Eine Desaktivierung, wie sie bei hydroxyhaltigen Silicaoberflächen der Fall ist, ist daher ausgeschlossen. Der Träger kann ohne weitere Vorbehandlung direkt mit dem aktivierten Metallocen behandelt werden. Das so erhaltene Katalysatorsystem kann ohne weitere Aktivierung zur Polymerisation eingesetzt werden.

3.3.4 Vorstellung des verwendeten Metallocens

Für die folgenden Immobilisierungs- und Polymerisationsversuche wurde das Metallocen *rac*-(Dimethylsilyl-bis(2-methylbenzindenyl)-zirkondichlorid) (MBI), siehe Abb. 3.3-2 verwendet. Das MBI wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Der Katalysator zeichnet sich durch hohe Aktivität und Produktivität bei der Ethylenpolymerisation aus. Ferner lässt sich isotaktisches Polypropylen mit MBI-Systemen herstellen. Um die einzelnen Systeme später untereinander vergleichen zu können, wurde das Metallocen nicht variiert und für alle Versuche eingesetzt.



Abb. 3.3-2 Verwendetes Metallocen MBI

3.3.5 Aktivierung des Metallocens



Schema 4: Aktivierung des *rac*-(Dimethylsilyl-bis(2-methylbenzindenyl)zirkondichlorid)

Zur Aktivierung des Metallocens wurde eine Standardlösung des aktivierten Metallocenkomplexes angesetzt. Das verwendete MBI (A) wird in einer 10%igen MAO/Toluol-Lösung unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Das Metallocen wird zweifach durch einen Überschuss an Methylaluminoxan methyliert. Der entstehende Komplex (B) steht im Gleichgewicht zum aktiven MAO-Metallocen-Komplex (C), der für den anschließenden Immobilisierungsprozess verwendet wird.

3.3.6 Immobilisierungsprozess

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Latexpartikel aus den bereits zuvor erwähnten Versuchen für eine Immobilisierung mit dem MAO-MBI-Komplexes eingesetzt (vgl. Schema 5). Die Auswahlkriterien der Latexpartikel richteten sich nach einer monodispersen Partikelgrößenverteilung der Dispersionen, um möglichst gleiche Katalysatorpartikel zu erhalten. Des weiteren wurden Ansätze mit möglichst kleinen Partikeln mit einer hohen Oberflächenladung verwendet. Diese Latices weisen im Verhältnis zum Volumen der Partikel eine große Oberfläche auf, die zur Immobilisierung genutzt werden kann. Der Einsatz kleiner Trägerpartikel führte in vorangegangenen Arbeiten^{[45],[46],[55],[56]} zu einer guten Trägerfragmentierung und zu einer homogenen Verteilung des Katalysators im Produkt.

Die verwendeten Dispersionen wurden gefriergetrocknet und das so erhaltene Trägermaterial nochmals separat vor dem Einsatz getrocknet. Vor allem Poly(ethylenoxid)-haltige Oberflächen wirken hygroskopisch und können durch Restfeuchte das Metallocen zerstören.



Immobilisierter MAO-MBI-Komplex

Schema 5: Immobilisierung des MAO-MBI-Komplexes auf der Latexoberfläche

Der verwendete Träger wird mit 4 bis 6 ml 10%iger MAO/Toluol-Lösung zusammengegeben, um eventuelle Wassereinschlüsse, die sich in diesem befinden können, zu eliminieren. Die verwendete Menge der MAO/Toluol-Lösung richtet sich nach dem einzustellenden Aluminium/Zirkonium-Verhältnis. Da polymere Träger eine definierte Oberfläche ohne acide Gruppen aufweisen, genügt ein Al/Zr-Verhältnis von 350. Im Vergleich dazu wird bei anorganischen Trägern ein Al/Zr-Verhältnis von >1000 benötigt. Die Handhabung polymerer Träger ist somit kostengünstiger bei gleicher bzw. besserer Produktivität der Systeme.

Um durch den Trocknungsprozess eventuell entstandene Trägeragglomerate zu zerschlagen und eine möglichst gute Vernetzung der Trägerpartikel mit dem MAO zu erhalten, wird die Dispersion 15 Minuten im Ultraschallbad redispergiert. Durch den re-dispergierenden Schritt des Trägers im Ultraschallbad kann außerdem eine homogenere Verteilung des Metallocens auf den Partikeln erwartet werden. Eine homogenere Verteilung des Metallocens im Katalysatorsystem könnte außerdem eine erhöhte Aktivität zur Folge haben, da die aktiven Zentren besser verteilt und entstehende Reaktionswärme so besser abgeführt werden kann, was eine erhöhte Temperaturstabilität zur Folge hätte.

Die Zugabe des MAO/MBI-Komplexes erfolgt nach dem redispergierenden Schritt. Um alle Systeme untereinander vergleichen zu können, wurde die Beladung des Trägers mit dem Metallocen konstant gehalten. Für die Versuche wurde eine Beladung von 30 [μ mol_{Zr}/g_{Träger}] verwendet. Nach der Vakuumtrocknung des Katalysators (=Träger und MAO/MBI-Komplex) wird dieser mit einem 100 μ m Sieb gesiebt. Durch die Siebung wurde ein einheitliches Katalysatorsystem erzeugt mit Partikeln bis zu 100 μ m. Die Verwendung des gesiebten einheitlichen Katalysators führt zu einem ebenfalls einheitlichen Produkt, da die Katalysatorpartikel gemäß dem Partikelwachstum (vgl. Abschnitt 1.6) repliziert werden. Der immobilisierte Katalysator wurde ohne weitere Aktivierung für die Polymerisationsversuche eingesetzt. Bis zur Verwendung wurden die Katalysatorsysteme unter Argon gelagert und mit Hilfe der Schlenk-Technik in ein Glasröhrchen abgefüllt und abgewogen.

3.3.7 Beschreibung der Polymerisation

Die Katalysatorsysteme wurden in Ethylenpolymerisationen bei verschiedenen Temperaturen getestet. Als Lösemittel für die Polymerisationen dient Isobutan, welches bei 5 bar verflüssigt und in den Reaktor überführt wird. Um Verunreinigungen im Lösemittel oder Rückstände von Feuchte im Reaktor zu vermeiden, wird Triisobutylaluminium (TiBA) als Scavenger verwendet.

Der Katalysator wird mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argon, in ein Glasröhrchen abgewogen, und in die Schleuse des Reaktors überführt. Durch das Einschießen des Katalysators wird die Ethylenpolymerisation gestartet. Die Polymerisation wird nach der Reaktionszeit durch Ablassen des Ethylendruckes beendet.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polymers werden mit DSC (Abschnitt 5.5.2) und GPC-Analysen (Abschnitt 5.5.3) untersucht. Die Morphologie der Polymere wird mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop (Abschnitt 5.5.4) untersucht.

3.4 Immobilisierung auf Latexpartikel des Systems A

Für diese Versuchsreihe wurden die Ansätze Latex-4 und Latex-12 verwendet. Beide Ansätze weisen ähnliche Partikelgrößenverteilung auf. Um die direkte Abhängigkeit der 4-Vinylpyridin-Konzentration auf der Oberfläche der Latexpartikel und der Immobilisierung des Metallocens zu ermitteln, werden Latexpartikel mit unterschiedlichem 4-VP-Gehalt verwendet. In Tabelle 3.4-1 werden die genaue Zusammensetzung sowie die analytischen Ergebnisse zusammengefasst.

Katalysatorsystem	Katalysator 1	Katalysator 2
Latexpartikel	Latex-4	Latex-12
Styrol [mmol]	32	30
4-Vinylpyridin [mmol]	20	40
Divinylbenzol [Mol%]	3,2	4,1
Partikelgröße [nm]	90	99
Polydispersitätsindex	0,61	0,43
Elementaranalyse	entspricht	entspricht
Gesamtladung [C/cm ²]	3,7*10 ⁻⁴	5,0*10 ⁻⁴
Beladung [µmol _{zr} /g _{Kat}]	30,4	30,5
Al/Zr	355	355

Tabelle 3.4-1 Monomerzusammensetzung und Analysenergebnisse der Latexpartikel

Die Latexpartikel wurden wie bereits zuvor erwähnt (Abschnitt 3.3.6) zusammen mit dem MAO, gelöst in Toluol, im Ultraschallbad redispergiert. Die Zugabe des MAO/MBI-Komplexes erfolgte direkt nach dem redispergierenden Schritt. Die Systeme wurden im Vakuum getrocknet und im Anschluss mit einem 100 µm Sieb gesiebt. Für die Polymerisationen wurden Katalysatorteilchen mit einer Größe <100µm verwendet.

Um die Morphologie der Systeme genauer zu untersuchen, wurden SEM-Aufnahmen angefertigt, welchen in den Abb. 3.4-1 bis Abb. 3.4-4 zu sehen sind.



Abb. 3.4-1 Katalysator 1 (20µm)



Abb. 3.4-2 Katalysator 2 (20µm)



Abb. 3.4-3 Katalysator 1 (1µm)



Abb. 3.4-4 Katalysator 2 (1µm)

Die SEM-Aufnahmen zeigen bei beiden Katalysatorsystemen eine Partikelgrößenverteilung unterhalb von 100µm. Wie bereits erwähnt, wird durch den Einsatz gleichbleibender Katalysatorpartikel die Ausprägung einer Polymerpartikel die gleichbleibenden im Produkt gefördert, ebenso Fragmentierung dieser bei der Polymerisation^{[32],[45]}.

Die Katalysatorsysteme 1 und 2 wurden in der Ethylenpolymerisation getestet. Die Ergebnisse der Polymerisationen werden in den Tabelle 3.4-2 und Tabelle 3.4-3 dargestellt.

Polymer	Katalysator [mg]	Ausbeute [g]	Temp. [°C]	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}	Schüttdichte [g/l]
1	9	15	60	1770	2150	410
2	10	26	65	2775	3375	420
3	9	51	70	6175	7515	420
4	9	65	75	7900	9615	425
5	11	135	80	13425	16330	425
6	8	81	85	11000	13400	435

Tabelle 3.4-2 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 1

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [^{*2}] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Polymer	Katalysator	Ausbeute	Temp.	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}	Schüttdichte
	[mg]	[g]	[°C]			[g/l]
7	7	7	60	1050	1275	295
8	9	28	65	3325	4060	300
9	9	55	70	6675	8150	305
10	10	88	75	9555	11670	340
11	10	125	80	13615	16630	415
12	9	90	85	10950	13365	355
13	3	30	85	10700	13070	400

Tabelle 3.4-3 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 2

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [^{*2}] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

zeigten Beide Katalysatorsysteme im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten^{[45],[46],[47]} ungewöhnlich hohe Aktivitäten und Produktivitäten, die mit Polymerisationen von homogen laufenden Metallocen-Katalysatoren (10.000 bis 20.000 [g_{PE}/g_{Kat}*h]^[37]) vergleichbar sind. Ein Ablösen des Metallocens von den Trägerpartikeln wird jedoch ausgeschlossen, da das Polyethylen (PE) keinen Staubanteil aufwies und kein "reactor fouling" beobachtet wurde. Des weiteren spricht gegen die Ablösung des Metallocens von Trägern eine gleichbleibende Morphologie des PEs mit hohen Schüttdichten von 410 bis 435 g/l (Katalysator 1) und q/l (Katalysator 2). Es zeiqte sich. 295 bis 400 dass eine Temperaturerhöhung eine Aktivitätserhöhung zur Folge hatte. Die Aktivität des Katalysatorsystems 2 konnte von 1.500 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] bei 60°C auf 10.900 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] bei 80°C erhöht werden, was einem Faktor 10 entspricht. Für einen Vergleich der molaren Massenverteilung wurde jeweils das Polymer, das bei 60°C und bei 85°C polymerisiert wurde, mit Hilfe der GPC (Abschnitt 5.5.3) analysiert. Ebenfalls wurden die Schmelzpunkte der erwähnten Polymere

mit Hilfe der DSC (Abschnitt 5.5.2) bestimmt.

•		
Polymere	Katalysator 1	Katalysator 2
Polymerisationstemp.	<u>60°C</u>	<u>60°C</u>
Schmelzpunkt (DSC) [°C]	132,1	132,4
M _w [g/mol]	1,54*10 ⁶	1,59*10 ⁶
Polydispersitätsindex D [/]	2,102	2,100
	,	,
Polymere	Katalysator 1	Katalysator 2
Polymerisationstemp.	Katalysator 1 <u>85°C</u>	Katalysator 2 <u>85°C</u>
Polymere Polymerisationstemp. Schmelzpunkt (DSC) [°C]	Katalysator 1 <u>85°C</u> 133,2	Katalysator 2 85°C 134,0
Polymere Polymerisationstemp. Schmelzpunkt (DSC) [°C] M _w [g/mol]	Katalysator 1 <u>85°C</u> 133,2 6,59*10 ⁵	Katalysator 2 85°C 134,0 5,64*10 ⁵

Tabelle 3.4-4 Ergebnisse der Polymeranalysen

Die Versuche zeigten deutlich, dass eine direkte Abhängigkeit der Aktivität der Katalysatorsysteme und der molaren Masse des entstandenen Polymers von der Temperatur besteht. Je geringer die Polymerisationstemperatur, desto geringer ist die Aktivität und um so höher ist die molare Masse des Polyethylens. Dies kann als Folge von mehr Kettenabbruchsreaktionen (Abschnitt 1.5) bei höheren Temperaturen betrachtet werden. Steigt die Temperatur und somit die Energie des Systems an, steigt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit einer Kettenübertragung, wie z.B. der β -H-Transfer.

In den folgenden Abbildungen werden SEM-Aufnahmen des Polyethylens beider Katalysatorsysteme gezeigt. Um einen direkten Vergleich der beiden Polymere mit dem Produkt des Katalysatorsystems zu ermöglichen, wird auf der linken Seite Katalysator 1 und auf der rechten Seite der Katalysator 2 dargestellt. Das jeweils oberste Bild der beiden Spalten zeigt nochmals eine Übersicht des getrockneten und gesiebten Katalysators. Beide Katalysatoren weisen eine deutlich Partikel <100µm auf (vgl. Abb. 3.4-5 und Abb. 3.4-8). In der Mitte wird eine Übersicht des 60°C erhaltenen Polyethylens bei gezeigt. Man kann sphärische Polyethylenpartikel in beiden Polymere erkennen, die auf eine Reproduktion des Trägers schließen lassen. Ebenfalls lässt sich in den Abbildungen 3.4-6 und 3.4-9 deutlich erkennen, dass die Polymerpartikel während der Polymerisation nicht verschmolzen sind, was eine gleichmäßige Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. Die unteren SEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 3.4-7 und Abb. 3.4-10) zeigen die Polyethylenpartikel die während der Polymerisation bei 85°C entstanden sind. Genauso wie erhaltenen Polymere bei 60°C konnten auch bei 85°C sphärische Polyethylenpartikel mit Größen >10 µm erhalten werden. Ungewöhnlich ist, dass die erhaltenen Polymere keine Anzeichen auf Verschmelzen der Partikel untereinander aufweisen. Die Reaktionstemperatur an den aktiven Zentren ist Schmelztemperatur Polyethylens. Durch nahe der des die Erhöhte Umgebungstemperatur kann somit die freiwerdende Energie nicht mehr ausreichend abgeführt werden und es kommt zum verschmelzen der Polymerpartikel untereinander, bzw. zur thermischen Zerstörung des Metallocenkomplexes. Durch den Abfall der Aktivität beider Katalysatoren von 16.000 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] bei 80°C auf 13.000 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] bei 85°C lässt sich erkennen, dass bereits nahe der oberen Temperaturgrenze polymerisiert wurde.

-55-



Abb. 3.4-5 Katalysator 1 (20µm)



Abb. 3.4-8 Katalysator 2 (20µm)



Abb. 3.4-6 Polymer 1 60°C (100µm)



Abb. 3.4-9 Polymer 7 60°C (20µm)



Abb. 3.4-7 Polymer 85°C (20µm)



Abb. 3.4-10 Polymer 12 60°C (100µm)

Um eventuelle Handhabungsfehler während der Katalysatorsystem-Herstellung ausschließen zu können und die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zu festigen, wurden Referenzsysteme mit dem Trägerpartikel Latex-4 dargestellt.

3.5 Bildung eines Referenzsystems

Als Erklärung für die hohen Aktivitäten der Katalysatorsysteme werden zwei Gründe vermutet. Zum einen könnte die verwendete Trägerfunktionalisierung, die 4-vinylpyridinhaltige Oberfläche, eine erhöhte Aktivierung des MAO-MBI-Komplexes ausgelöst haben, zum anderen könnte die Trägerredispergierung im Ultraschallbad der Grund für dieses Phänomen sein. Durch die Redispergierung der Trägerpartikel (primäre Partikel) mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan sollten Agglomerate, die bei der Trägertrocknung entstanden sind, zerschlagen werden. Dadurch würde ein homogenes Träger/MAO-Netzwerk (sekundäre Partikel) aufgebaut werden, das optimale Voraussetzung für die Immobilisierung des aktivierten Metallocens bietet. Insgesamt wäre dadurch das Metallocen im getrockneten Katalysatorpartikel annähernd homogen verteilt. Würde ein solches sekundäres Partikel bei einer Polymerisation fragmentieren, wären neue aktive Zentren für das Monomer umgehend zugänglich, die die Polymerisation und die Trägerfragmentierung beschleunigen würden.

Um die einzelnen Vermutungen zu bestätigen, wurden drei Referenzsysteme gebildet. Als Trägerpartikel wurde der Ansatz Latex-4 verwendet, den selben Träger wie auch in Katalysatorsystem 1. Die Beladung wurde konstant bei 30 $[\mu mol_{Zr}/g_{Träger}]$ gehalten und das Verhältnis Al/Zr betrug 350. Die Tabelle 3.5-1 verdeutlich die Systeme.

Katalysatorsystem	Katalysator 3	Katalysator 4	Katalysator 5
Latexpartikel	Latex-4	Latex-4	Latex-4
Styrol [mmol]	32	32	32
4-Vinylpyridin [mmol]	20	20	20
Divinylbenzol [Mol%]	3,2	3,2	3,2
Behandlung	Nicht	Redispergiert	Redispergiert
	redispergiert		
Metallocen Zugabe	Direkt	Direkt	Zugabe 60
			Minuten nach
			U-Schallb.
Baldung [µmol/g _{Kat}]	30	30	30
Al/Zr-Verhältnis	350	350	350

Tabelle 3.5-1 Katalysatorzusammensetzung der Referenzsysteme.

Katalysator 3 wurde nicht mit dem Cokatalysator im Ultraschallbad redispergiert, sondern 20 Minuten mit der MAO-Lösung gerührt, und im Anschluss der aktivierte

Metallocenkomplex hinzugegeben. Um eine Abhängigkeit des Zeitpunktes der MAO-MBI-Komplex Zugabe zu ermitteln, wurden die Katalysatoren 4 und 5 für 20 Minuten unter Zuhilfenahme von Ultraschall direkt redispergiert. Katalysator 4 wurde direkt im Anschluss mit dem aktivierten Metallocen-Komplex versetzt. Im Katalysatorsystem 5 erfolgte die MAO-MBI-Komplex Zugabe eine Stunde nach dem Redispergieren.

Die Systeme wurden im Vakuum getrocknet und aus den schon erwähnten Gründen wie Katalysator 1 gesiebt. Für die Polymerisationen wurden die gesiebten Katalysatoren eingesetzt. Die Morphologie der Katalysatorsysteme wird aus den SEM-Aufnahmen in den Abb. 3.5-1 bis Abb. 3.5-3 deutlich erkannt. In den Aufnahmen konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Systemen festgestellt werden. Alle Systeme weisen eine Partikelgröße unterhalt 100µm auf.



Abb. 3.5-1 Katalysator 3; (10 µm)



Abb. 3.5-3 Katalysator 5; (20µm)



Abb. 3.5-2 Katalysator 4; (20µm)

Alle Katalysatorsysteme wurden in der Ethylenpolymerisation bei verschiedenen Temperaturen getestet. Die Ergebnisse der Polymerisationen werden in den folgenden Tabellen dargestellt.

Polymer	Kat. [mg	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttd. [g/l]	Schmp. [°C]
14	18	60	21,0	1290	1540	330	132,6
15	25	65	51,0	2275	2710	300	132,5
16	16	70	55,0	3840	4575	340	132,5
17	18	75	143,5	8910	10630	412	133,2
18	15	80	97,4	7260	8660	446	133,6
19	20	85	56	3130	3730	verschmolzen	134,0

Tabelle 3.5-2 Katalysator 3 (Trägerpartikel nicht redispergiert)

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [¹] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [²] $[g_{PE}/(g_{kat} h)]$

Tabelle	3.5-3	Katalysator	4	(Trägerpartikel	redispergiert.	Sofortige
Metalloc	en-Zuga	abe)				

Polymer	Kat. Img	Temp. ſ°C1	Ausbeute [a]	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttd. [a/l]	Schmp. (ſ°C1
20	7	60	9,0	1400	1675	360	132,4
21	11	65	32,0	3245	3870	355	132,5
22	12	70	52,5	4875	5810	360	132,6
23	12	75	97,0	10670	12725	370	132,8
24	10	80	101,0	11300	13500	400	132,2
25	11	85	73,0	7400	8840	375	132,8

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. $[^{11}$ [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; $[^{22}$] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Tabelle 3.5-4 Katalysator 5 (Trägerpartikel redispergiert. Nach einer Stunde Metallocen-Zugabe)

Polymer	Kat. [mg	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttd. [g/l]	Schmp. ([°C]
26	11	60	18,1	1840	2200	293	132,8
27	13,5	65	44,9	3720	4430	326	132,9
28	10	70	56,7	6330	7550	368	135,3
29	11	75	85,0	8640	10300	378	133,7
30	11	80	122,2	12420	14800	422	133,2
31	8	85	109,3	15270	18220	421	133,0

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [^{*2}] $[g_{PE}/(g_{Kat} h)]$

Alle drei Referenzsysteme weisen Schüttdichten zwischen 300 und 420 g/l und einen gleichbleibenden Schmelzpunkt von 132-134°C auf. Nach dem Einschießen des Katalysators zeigte sich eine langsame Temperaturerhöhung von 5°C, die bereits nach wenigen Minuten auf die Solltemperatur (Bsp.: 70°C) heruntergeregelt werden konnte. Das nicht ultraschallbehandelte System wies höhere Temperaturschwankungen (10-20°C) auf. Der Polymerisationsverlauf zeichnete sich bei den Katalysatorsystemen 4 und 5 durch einen gleichbleibenden Monomerdurchsatz aus. Die Monomerdurchsatzmenge hing bei allen drei Systemen von der eingestellten Temperatur ab, je höher die Temperatur, desto höher auch der Monomerdurchsatz.

In Abb. 3.5-4 wird die Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur der Referenzsysteme dargestellt. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden die erhaltenen Werte untereinander verbunden. Eine Erhöhung der Aktivität bei gleichbleibender Reaktionstemperatur zwischen dem nicht redispergierten Katalysator 3 und dem redispergierten Systemen 4 und 5 kann deutlich ersehen werden. Ebenso kommt es zu einem ähnlichen Kurvenverlauf der Katalysatoren 3 und 4, denen der MAO-MBI-Komplex direkt nach der Ultraschallbehandlung des Trägers mit dem Methylaluminoxan zugegeben wurde. Die Vermutung, dass die Aktivität von der Ultraschallbehandlung des Träger-MAO-Lösung, abhängt wird somit bestätigt.



Abb. 3.5-4 Aktivitätsabhängigkeit der Katalysatoren von der Temperatur

Weiter ist zu erwähnen, dass die Aktivität nicht nur von der Ultraschallbehandlung abhängig ist, sondern ebenfalls vom Zeitpunkt der Zugabe des MAO-MBI-Komplexes. Dem Katalysatorsystem 5 wurde eine Stunde nach der Ultraschall-Behandlung der Komplex zugegeben, was zu einem linearen Anstieg der Aktivität auf 15.200 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] bei einer Temperatur von 85°C und zu einer erhöhten Temperaturstabilität führte. Es wird vermutet, dass in der Zeit nach der Ultraschall-Behandlung sich ein gleichmäßiges MAO-Trägernetzwerk ausbilden konnte. Das entstandene Netzwerk lieferte optimale Voraussetzungen für die Immobilisierung mit dem aktivierten Metallocen-Komplex. Der Katalysator wies dadurch bei den Polymerisation eine schnelle und vollkommene Trägerfragmentierung auf. Ebenfalls konnte durch das Redispergieren eine homogene Verteilung des aktivierten Metallocen-Komplexes erreicht werden. Beide Gründe würden eine schnelle Abfuhr der Reaktionswärme ermöglichen und eine thermische Zerstörung des Komplexes vermeiden, was eine erhöhte Temperaturstabilität erklären würde. Die Abb. 3.5-5 zeigt ein typisches Produktaussehen des erhaltenen Polyethylens, das sich durch gleichbleibende Partikel ohne Staubanteil auszeichnete.



Abb. 3.5-5 Typisches Produktaussehen des erhaltenen Polyethylens

Die Untersuchung der Morphologie der Polyethylene wurde mit Hilfe von SEM-Aufnahmen durchgeführt. Im Vergleich zum Katalysatorsystem 1, der denselben Trägerpartikel verwendete, zeigten sich keine Unterschiede in der Morphologie des Polyethylens. Die Abbildungen Abb. 3.5-6 bis Abb. 3.5-9 zeigen SEM-Aufnahmen des Katalysators 5 und das erzeugte Polyethylen bei 60 und 85°C. Die Aufnahmen des Katalysators sind vergleichbar mit den vorangegangenen. Auch hier erkennt man wieder deutlich Partikel unter 100 µm. Die Abb. 3.5-78 zeigt eine 2µm Vergrößerung eines Katalysatorpartikels. Man kann auf der Abbildung eine poröse Struktur erkennen. Die Abb. 3.5-7 und Abb. 3.5-9 zeigen die erhaltenen Polyethylene. In beiden Abbildungen können späherische Partikel erkannt werden, deren ermittelte Schüttdichten bei 300 g/l (60°C) und 420 g/l (85°C) lagen.



Abb. 3.5-6 Katalysator 5 (100µm)



Abb. 3.5-7 Polymer 60°C (10µm)



Abb. 3.5-8 Katalysator 5 (2µm)



Abb. 3.5-9 Polymer 80°C (10µm)

Die erhaltenen Polyethylene wurden mit Hilfe der GPC analysiert. Der steigende Polydispersitätsindex (PDI) (vgl. Tabelle 3.5-5) der Katalysatoren 3 und 4 bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen ist typisch. Die Werte des Polydispersitätsindexes liegen bei den Katalysatoren zwischen 2,15 und 2,6. Theoretisch ist ein PDI von 1 möglich, dies würde bedeuten, dass Polymere mit einer exakten molaren Masse gebildet würden. Für Metallocenkatalysatoren ist ein PDI von ~2 zu erwarten^[12]. Auffallend ist jedoch der gleichbleibende PDI im Katalysator 5 von ~2,2.

	Katalysa	ator 3	Katalysator 4		Katalysator 5	
Behadlung	Nich	t	redisper	giert	redisperg	jiert
	redisper	giert				
Metallocen-	Nach U-	Schall	Nach U-	Schall	Zugabe na	ach 60
zugabe	Behand	llung	Behand	dlung	Minute	en
[µmol _{Zr} /g _{Kat}]	30		30		30	
Al/Zr	350		350		350	
Temp.[°C]	Mw	PDI	Mw	PDI	Mw	PDI
60	1,44*10 ⁶	2,13	1,43*10 ⁶	2,16	1,30*10 ⁶	2,22
65	1,08*10 ⁶	2,17	1,09*10 ⁶	2,23	1,16*10 ⁶	2,17
70	1,06*10 ⁶	2,32	1,02*10 ⁶	2,19	1,10*10 ⁶	2,24
75	8,64*10 ⁵	2,39	8,95*10 ⁵	2,34	8,56*10 ⁵	2,24
80	6,40 [*] 10 ⁵	2,45	8,58*10 ⁵	2,51	6,77*10 ⁵	2,22
85	6,04 [*] 10 ⁵	2,60	5,96*10 ⁵	2,60	6,20*10 ⁵	2,50

Tabelle 3.5-5 Analysenergebnisse der Polymere

In Abb. 3.5-10 wird die fallende molare Masse der erhaltenen Polymere bei steigender Reaktionstemperatur dargestellt. Die fallende molare Masse der Temperatur beruht auf Kettenabbruch-, bzw. Kettenübertragungsreaktionen wie der β -H-Transfer (vgl. Abschnitt 1.5). Es konnten durchschnittliche Molekulargewichte von 1,4 *10⁶ [g/mol] bei 65°C und 6*10⁵ [g/mol] bei 85°C erzielt werden.



Abb. 3.5-10 Abhängigkeit der molaren Masse bei Temperaturänderungen

Zusammenfassend kann eine Aktivitätserhöhung der Katalysatorsysteme durch die Ultraschallbehandlung der Träger-MAO-Dispersion nachgewiesen werden. Der Zeitpunkt der Zugabe des aktivierten MAO-MBI-Komplexes beeinflusst zusätzlich die Aktivität der Systeme. Systeme, denen der aktive Komplex direkt nach Ultraschall-Behandlung zugegeben wurde erreichten Aktivitäten von 11.300 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]. Dahingehend erzielte Katalysator 5 mit einer Zugabe des aktiven Komplex nach einer Stunde, Aktivitäten von 15.300 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]. Dieses Katalysatorsystem wies ebenfalls eine erhöhte Temperaturstabilität und einen linearen Aktivitätsanstieg auf, welcher auf eine gleichmäßigere Verteilung des Metallocens im Katalysatorpartikel und eine gute Trägerfragmentierung während der Polymerisation zurückgeführt wird.

3.6 Immobilisierung auf Latexpartikel des Systems B (4-VP und PEO)

Die Latexpartikel des Systems B setzen sich aus einer zweifach funktionalisierten Oberfläche bestehend aus Poly(4-vinylpyridin)und Poly(ethylenoxid)-Ketten zusammen. Eine gute Immobilisierung des MBIeiner 4-VPhaltigen Oberfläche Metallocens auf konnte in den vorangegangenen Abschnitten nachgewiesen werden. Im folgenden Abschnitt soll nun die Auswirkung einer Zweit-funktionalisierung durch PEO-Ketten auf der Trägeroberfläche untersucht werden. Für die Immobilisierung wurden Trägerpartikel verwendet, die eine abfallende PEO-Konzentration aufwiesen. Um die Katalysatorsysteme mit dem Trägersystem-A-Katalysatoren vergleichen zu können, wurde die Beladung der Träger mit dem Metallocen konstant bei 30 [µmol_{Zr}/g_{Kat}] gehalten. Das Verhältnis von Aluminium zu Zirkonium wurde ebenfalls konstant bei 350 gehalten. Die Tabelle 3.6-1 zeigt die genaue Zusammensetzung der Trägerpartikel und der Katalysatorsysteme.

Katalysator	Katalysator 6	Katalysator 7	Katalysator 8
Latexpartikel	Latex-14	Latex-15	Latex-16
St [mmol]	25	25	27
4-VP [mmol]	40	40	40
DVB [Mol]%	4,8	4,3	4,3
AT-50 [Mol%]	0,9	0,6	0,4
Behandlung	Nicht	Nicht redispergiert	Redispergiert
	redispergiert		
Metallocen Zugabe	Nach U-Schall	Nach U-Schall	Nach U-Schall
	Behandlung	Behandlung	Behandlung
Beladung [µmol _{Zr} /g _{Kat}]	30	30	30
Al/Zr-Verhältnis	360	360	355

Tabelle 3.6-1 Katalysatorzusammensetzung des Trägersystems B

Die Systeme wurden nach dem Trocknen mit einem 100 µm Sieb gesiebt. Für die Polymerisation wurden die Katalysatorpartikel <100µm verwendet. Die SEM-Aufnahme (Abb. 3.6-1) zeigt eine Übersicht über den getrockneten und gesiebten Katalysator. Da keine Unterschiede zu den System-A Katalysatoren festgestellt werden konnten, wurde auf weitere SEM-Aufnahmen verzichtet.



Abb. 3.6-1 SEM-Aufnahme des Katalysators 7; (20µm)

Das Katalysatorsystem 8 konnte zeitlich erst nach 5 Wochen getestet werden. Es kann somit kein direkter Vergleich mit den Systemen 6 und 7 angefertigt werden. Das Katalysatorsystem 8 dient zur Lagerfähigkeitsüberprüfung der System-B-Katalysatoren. Es zeigte sich, dass die maximale Aktivität von 2700 [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)] weitaus niedriger lag als bei Systemen, die nicht gelagert wurden. Ein Grund für die abfallende Aktivität kann die hygroskopische Eigenschaft der PEO-Ketten sein, die das eindringen von Feuchte wahrscheinlich machen.

Die Katalysatoren wurden in der Ethylenpolymerisation getestet. Die Tabelle 3.6-2 bis Tabelle 3.6-4 zeigen die Ergebnisse dieser Polymerisationsversuche.

Polymer	Kat. [mg]	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttdichte [g/l]	Schmp. [°C]
32	28	60	29	870	1040	240	133,7
33	25	65	44	1470	1750	280	132,7
34	31	70	56	1525	1810	335	133,8
35	13	75	56	3650	4340	415	133,5
36	23	77	61	2230	2650	330	133,3
37	17	79	14	690	820	345	133,8
38	25	80	-	-	-	-	-

Tabelle 3.6-2 Katalysator 6 (nicht redispergiert, AT-50 = 0,9 Mol%)

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 60 Minuten. $[1^{1}] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [1^{2}] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]$

Tabelle 3.6-3 Katal	vsator 7 (nicht	redisperaiert.	AT-50= 0.6 Mol%)

Polymer	Kat. [mg]	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttdichte [g/l]	Schmp. [°C]
39	8	60	2,5	315	380	-	132,8
40	10	65	18	1480	1780	210	132,4
41	7	70	46	5425	6530	255	133,1
42	8	75	55	5735	6900	270	132,5
43	10	80	48	3955	8000	310	132,7
44	13	85	-	-	-	-	-

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [^{*2}] [$g_{PE}/(g_{Kat} h)$]

Polymer	Kat.	Temp.	Ausbeute	Akt. ^{*1}	Prod. ^{*2}	Schüttdichte	Schmp.
	[mg]	[°C]	[g]			[g/l]	[°C]
45	16	60	9,0	630	750	290	132,19
46	17	65	14,3	940	1120	295	133,04
47	19	70	20,4	1200	1430	300	133,24
48	16	75	30,4	2125	2535	365	133,47
49	11	80	26,9	2735	3260	395	133,20
50	18	85	_	-	-	_	-

Tabelle 3.6-4 Katalysatorsystem 8 (redispergiert, AT-50= 0,4 Mol%)

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [¹] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [²] $[g_{PE}/(g_{Kat} h)]$

Die erzeugten Polyethylene weisen abhängig von der Temperatur eine Schüttdichte von 210 bis 410 g/l auf. Katalysator 6 erzeugte bei 75°C eine Schüttdichte von 415 g/l, wohingegen Katalysator 8 bei 75°C eine Schüttdichte von 365 g/l aufwies. Ebenso wie die Katalysatorsysteme des Trägersystems A weisen auch hier die Produkte Schmelzpunkte zwischen 132 bis 134°C auf.

Auffällig bei den Ergebnissen der Polymerisationen des Trägersystems B, ist die deutlich geringere Aktivität und Temperaturstabilität gegenüber dem Trägersystem A. Polymerisationen bei 80°C waren nur bei den Katalysatorsystemen 7 und 8 möglich, deren AT-50 Konzentration unterhalb von 0,9 Mol% lag. Wurde die Polymerisationstemperatur auf 85°C angehoben, gelangen die Polymerisationen der Systeme 7 und 8 nicht mehr. Im Reaktor konnte nur ein sandartiges Produkt festgestellt werden. Die Menge dieses Produktes war mit der des eingeschossenen Katalysators vergleichbar. In der folgenden Abb. 3.6-2 wird die Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur der Katalysatorsysteme 6 und 7 dargestellt. Als Referenzsystem wurde der Katalysator 3, welcher wie die Systeme 6 und 7 nicht redispergiert wurde, eingesetzt. Ein Vergleich der Aktivität in Bezug auf die PEO-Konzentration der Trägerpartikel zeigt deutlich eine Erhöhung der Aktivität bei fallender PEO-Konzentration.



Abb. 3.6-2 Aktivitätsabhängigkeit der Katalysatoren von der Temperatur.

Nach Vermutungen können für dieses Phänomen folgende zwei Gründe in Betracht kommen. Die langen PEO-Ketten auf der Oberfläche der Latexpartikel erschweren eine Fragmentierung während der Polymerisation, dadurch könnten aktive Zentren im Katalysatorpartikel nicht erreicht werden. Die Folge wäre ein Abfall der Aktivität, da weniger aktive Zentren zur Verfügung stehen würden. Ein weiterer Grund wäre eine zu starke Immobilisierung des aktiven Metallocen-Komplexes auf der Oberfläche der Partikel. Als Folge dessen wäre eine Veränderung des aktiven Zentrums des Metallocens möglich, die ihrerseits für eine Desaktivierung sorgen würde. Die erhaltenen Polymere weisen in den nicht redispergierten Systemen einen erhöhten Staubanteil im Produkt auf, in den redispergierten Systemen hingegen nicht. Die Morphologie der Polymere des Katalysatorsystems 7 wird anhand von SEM-Aufnahmen ersichtlich. Alle Polymerprodukte weisen sphärische PE-Partikel auf, die auf eine Reproduktion des Trägers schließen lassen. Die folgenden SEM-Aufnahmen zeigen in Abb. 3.6-3 eine Übersicht zeigt Katalysatorpartikel des Systems 7. Abb. der 3.6-4 eine Übersichtsaufnahme des Polymers 43 (80°C) und Abb. 3.6-5 die Großaufnahme eines Polyethylen- Partikels, in dem die sphärische Struktur



gut ersichtlich wird.

Abb. 3.6-3 Katalysator 7; (20µm)





Abb. 3.6-4 Polymer 43 (80°C); (20µm)

Die molare Gewichtsverteilung der erhaltenen Polymere des Katalysators 8 wurde mit Hilfe der GPC bestimmt. Um einen direkten Vergleich zwischen den Systemen A und B zu ermöglichen, wurde die Verteilung des Katalysators 5 hinzugenommen. In Abb. 3.6-6 sind beide Verteilungen dargestellt. Es wird deutlich, dass die erhaltenen molaren Massen im Temperaturbereich von 60 bis 65 °C annähernd identisch sind. Im Temperaturbereichen zwischen 75 bis 80°C erzielt der Katalysator des Trägersystems B deutlich höhere Massen von >1*10⁶ [g/mol]. Die Aktivität des Katalysators des Trägersystems B und somit auch die freiwerdende Energie bei der Polymerisation ist deutlich geringer, dadurch kommt es bei höheren Temperaturen seltener zu Kettenübertragungsreaktionen, die für den Abfall der molaren Massen verantwortlich sind^[62].



Abb. 3.6-6 Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit der Temperatur

4 Zusammenfassung

Rahmen dieser Arbeit sollten organische Latexpartikel Im mit Oberflächenfunktionen synthetisiert werden, die als Träger für Metallocene dienen. Die erhaltenen heterogenen Katalysatoren wurden in der Ethylenpolymerisation eingesetzt.

Dazu wurden Latexpartikel mit einer funktionalisierten Oberfläche mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation dargestellt. Zwei Systeme wurden synthetisiert: "System A" wies eine Poly(4-vinylpyridin)- haltige Oberfläche auf. "System B" erhielt neben einer Poly(4-vinylpyridin)- haltige Oberfläche außerdem eine Poly(ethylenoxid)–Funktionalisierung. Die Zweitfunktionalisierung der Oberfläche wurde mit Hilfe des verwendeten Emulgators (Lutensol[®] AT-50) eingeführt. Beide Systeme bestehen aus einem Copolymer aus Styrol (ST) und 4-Vinylpyridin (4-VP) mit Divinylbenzol (DVB) vernetzt. Die Systeme A und B sollten für eine spätere Immobilisierung mit einem Metallocen genutzt werden.

Die Synthese der Latexpartikel mit Hilfe der Mini-Emulsionspolymerisation und anschließender Charakterisierung der Latices stand im ersten Teil der Arbeit im Vordergrund. Es wurden verschiedene Monomerverhältnisse auf die im Latex resultierende Oberflächenladung hin untersucht. Unter anderem wurden А Latexpartikel des System zur Ermittlung der maximalen Monomerzusammensetzung synthetisiert, die eine Erhöhung des 4-VP-Gehaltes auf der Partikeloberfläche erreichen sollte. Es stellte sich dabei heraus, dass eine erhöhte 4-VP-Konzentration über 65 Massenprozent 4-VP im Monomergemisch eine Instabilität der Emulsion verursacht. Die Teilchen wiesen mit steigender 4-Vinylpyridin-Konzentration, eine steigende Partikelgröße und eine bimodale Partikelgrößenverteilungen auf, die auf eine ablaufende Nebenreaktion zurückzuführen war.

Durch die Synthese unter aciden pH-Umgebung wurde ebenfalls versucht, eine Erhöhung der Oberflächenladung zu erreichen. Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, vielmehr veränderte sich die Beschaffenheit der Dispersionen. Wurde unter stark acider Bedingung polymerisiert, erhielt man ein Hydrogel als Produkt, welches an dieser Stelle nicht weiter untersucht wurde. pH-Bereiche von pH 4 bis 5 erzeugten Dispersionen mit teilweise Koagulation. Die Dispersionen wiesen bimodale Partikelgrößenverteilungen

-71-

mit Partikelgrößen zwischen 100 bis 130 nm auf. Mit Hilfe der Elementaranalyse konnte eine sinkende 4-VP-Konzentration des noch in der Dispersion befindlichen Polymers nachgewiesen werden. Dies wurde auch durch Bestimmung einer geringeren Oberflächenladung bestätigt. Latexpartikel des Systems B wurden bei gleichbleibender 4-VP-Konzentration, bei unterschiedlicher PEO-Konzentration synthetisiert, um eine Auswirkung auf die spätere Immobilisierung mit dem Metallocen feststellen zu können.

Zur Immobilisierung wurde das Metallocen *rac*-(Dimethylsilyl-(2methylbenzindenyl)-zirkondichlorid verwendet. Dabei wurden die Trägerpartikel zusammen mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) im Ultraschallbad redispergiert. So sollte einerseits eine homogenere Verteilung des aktiven Katalysatorkomplexes ermöglicht werden und andererseits sollte dies die Vernetzung der Trägerpartikel mit MAO fördern. Die Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zugabe des Metallocens nach der Ultraschallbehandlung wurde in einem Referenzsystem untersucht.

Die so immobilisierten Katalysatorssysteme wurden im Anschluss in einer Ethylenpolymerisation eingesetzt. Systeme der Trägerpartikel A zeigten eine extrem hohe Aktivität des Katalysators von 10.000 bis 15.000 [kg_{Pe}/g_{Kat}*h*bar]. Systeme der Trägerpartikel B wiesen eine deutlich niedrigere Aktivität von 5.000 bis 6.000 [kg_{Pe}/g_{Kat}*h*bar] auf. Es konnte eine erhöhte Temperaturstabilität der redispergierten System gegenüber den nichtredispergierten Systemen festgestellt werden. Polymerisationen bei 85°C waren mit Systemen der Trägerpartikel A noch ohne Probleme möglich. Systeme der Trägerpartikel B wiesen bereits bei 80°C nur noch geringe Aktivitäten auf, Polymerisationen bei 85°C waren nicht möglich. Die Polymerisationen zeigten nach dem Einschießen des Katalysators einen durch steuerbaren Temperaturverlauf zeichneten sich und einen gleichbleibenden Ethylenverbrauch aus. Die erhaltenen Polyethylene wiesen eine gleichbleibende sphärische Morphologie mit geringem Staubanteil und hohen Schüttdichten von durchschnittlich 300 bis 400 g/l auf.

Die getesteten Oberflächen zeigten, dass eine Immobilisierung mit einer 4-VPhaltigen Oberflächen möglich ist. Ein deutlicher Unterschied zwischen einer reinen 4-VP und einer zweitfunktionalisierten Oberfläche mit Poly(ethylenoxid)-Kette (PEO-Kette) konnte eindeutig nachgewiesen werden. Eine zusätzliche

-72-
PEO-Funktionalisierung beeinträchtigte negativ die Aktivität und die erhaltenen Schüttdichten. Bei Systemen der Trägerpartikel A wurden Schüttdichten von 350 bis 420 g/l ermittelt. Die Systeme der Trägerpartikel B lagen deutlich niedriger zwischen 250 bis 350 g/l. Es konnte eindeutig eine Erhöhung der Aktivität durch die Ultraschallbehandlung des verwendeten Trägers mit dem MAO nachgewiesen werden. Lineare Aktivitätsanstiege konnten durch eine Kombination von Ultraschallbehandlung und einem verspäteten Zeitpunkt der Metallocen Zugabe nachgewiesen werden. Die bestimmten molaren Massen hingen bei beiden Systemen stark von der verwendeten Polymeristionstemperatur ab. Die molaren Massen der Katalysatoren des Trägersystems A lagen bei 60°C ~1,5*10⁶ g/Mol und bei 85°C ~6,0*10⁵ g/Mol. Katalysatoren des Trägersystems B wiesen im Vergleich zum Trägersystem A bei höheren Temperaturen (>70°C) deutlich höhere molare Massen bis 1,0*10⁶ g/mol auf, was auf die niedrigere Aktivität der Systeme zurückgeführt wurde. Die Schmelzpunkte des Polyethylens lagen bei allen getesteten Systemen zwischen 132°C und 134°C.

In der vorliegenden Arbeit konnten hochreaktive, geträgerte Metallocen Katalysatoren dargestellt werden, die in ihrer Aktivität mit ungeträgerten, homogenlaufenden Metallocen-Katalysatoren vergleichbar sind.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines und Apparatives

Alle Experimente, sowohl radikalische Polymerisationen als auch die Handhabung metallorganischer Verbindungen, wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon (Linde AG) wurde über eine Deoxygenierungskolonne (BASF R3-11) mit zwei nachgeschalteten Trockenkolonnen (Molsieb 4Å) geleitet.

Alle verwendeten Chemikalien wurden wie folgt bezogen:

(1) Styrol 99% 2,51 d_n²⁰: 1,5470 Bp: 145-146°C Aldrich (8) (2) 4-Vinylpyridin 95% 11 **d**_n²⁰: (9) Bp: 62-65°C /15mm Hg 1,550 Aldrich Divinylbenzol tech 80% (3) Isomergemisch d_n²⁰: 1,5740 Bp: 64°C Aldrich (4) Lutensol® AT-50 Art.: 50074736 **BASF-Ag Ludwigshafen** n-Hexadecan >99% (5) d_n²⁰: 1,4340 Bp: 135°C Merck Schuchardt (6) Dodecylschwefelsäure Natriumsalz 98% Mp.: 204-207°C Aldrich Kaliumperoxidisulfat >99% (7) Merck Schuchardt

(8) Methylaluminoxan 0,2N in ToluolCK Witco, Bergkamen

(9) Toluol, wassfrei, 99,8%100ml, Aldrich

(10) Trisisobutylaluminium-Lösung

~28% in Hexan d_n²⁰: 0,70 Fluka Chemika

(11) Isobutan Gerling Holz +Co

(12) Ethylen 3,0 Linde AG

(13) Pes Na Titrierlösung C(0,001 mol/l)

Die Analytischen Messungen wurden an den nachfolgenden Geräten durchgeführt:

Polyelektrolyttitration: Kolbenbürette der Firma Metrohm (702SM-Tirino), Polyelektrolyttitrator der Firma Mütek (PCD 03pH-Partikel Charge Detektor) mit dazugehöriger PC-Software.

Photonenkorrelationsspektroskopie: Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern.

Elementaranalyse: Johannes Gutenberg Universität, Mainz.

- **DSC:** Mettler Digital Scanning Calorimeter 30 bei einer Heitzrate von 10 K/Min.
- **GPC:** Die Molargewichtsverteilung der Polyethylene wurde mit einer Walters GPC2000 Hochtemperaturanlage in Trichlorbenzol bei 135°C vermessen. Die Kalibration erfolgte in allen Fällen gegen Polystyrolstandards.
- SEM: Varian Leo EM 1530 Gemini

In den Tabellen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abkürzung	Substanz
St	Styrol
4-VP	4-Vinylpyridin
DVB	Divinylbenzol
SDS	Natriumdodecylsulfat
AT-50	Lutensol [®] AT-50
KPS	Kaliumperxidisulfat
HD	Hexadecan

5.2 Synthese der Latexpartikel

5.2.1 Durchführung einer Mini-Emulsionspolymerisation

Um störende Stabilisatoren zu entfernen, müssen die eingesetzten Monomere mit Hilfe der Vakuumdestillation frisch destilliert werden. Um die Reinheit des Destillates zu erhöhen, wurde eine Kolonne verwendet. Nach der Destillation wurden die Monomere bis zur Verwendung bei –18°C gelagert.

4-Vinylpyridin	62-65°C/15mmHg
Styrol	50°C/15mmHg
Divinylbenzol	40°C/15mmHg

Die exakten molaren Verhältnisse der Chemikalien für die Emulsionen entnehme man den einzelnen Versuchen.

Ein 100 ml Rundkolben wurde vor dem Einsatz gründlich mit Aceton gereinigt und getrocknet. Auf einer Analysenwaage der Firma Mettler wurden die verwendeten Monomere, der Emulgator, Hexadecan und ca. 30g MilliQ Wasser eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und auf einem Magnetrührer 1 Stunde auf höchster Stufe gerührt. Im Anschluss wurde die entstandene Makroemulsion mit einem Ultra Turax der Firma IKA (T18 Basic) bei 18000 U/Min 15 Minuten dispergiert. Die entstandene Mini-Emulsion wurde 1 Stunde im Argonstrom begast und auf 70°C im Ölbad temperiert. Der Initiator wurde auf einer Analysenwaage eingewogen und in 1 ml MilliQ Wasser gelöst und kurz mit Argon entgast. Zur Injektion des Initiators wurde eine 1 ml Einwegspritze verwendet. Die Reaktionszeit betrug in der Regel 15-20 Stunden. Die erhaltene Dispersion wurde mit einer Ultrafiltrationsrührzelle der Firma Micon (micon 8200) gereinigt.

	S	t	4-\	/P	D\	/B	SE)S	AT-	50	KPS	HD
System A	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[Mol%]	[mg]	[mmol]	[mg]	[Mol%]	[g]	[mg]	[g]
Latex-01	48	5,01	48	5,05	1,5	196	0,5	144	-	I	80	0,15
Latex-02	50	5,15	25	2,64	2,0	196	0,7	194	-	-	70	0,15
Latex-03	30	3,12	20	2,10	-	-	1,5	415	-	-	31	0,3
Latex-04	32	3,30	20	2,10	3,2	221	1,5	437	-	-	30	0,3
System B												
Latex-05	20	2,06	40	4,21	4,6	388	-	-	1,9	3,0	34	0,3
Latex-06	10	1,04	40	4,21	5,6	391	0,7	192	1,2	1,5	46	0,3
Latex-07	20	2,12	40	4,21	4,7	393	0,7	194	1,0	1,5	46	0,3
Latex-08	25	2,63	40	4,25	4,4	392	0,7	197	0,9	1,5	31	0,3

5.2.2 Synthese der Latexpartikel der Vorversuche (Latex-01 bis Latex-08)

5.2.3 Ermittlung der maximalen 4-Vinylpyridin-Konzentration (Latex-09 bis Latex-13)

Ansätze:

Ansätze:

	S	st	4-\	4-VP		/В	SDS		KPS	HD
System A	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[Mol%]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mg]	[g]
Latex-09	-	-	50	5,25	1,1	75	0,5	439	53	0,31
Latex-10	15	1,56	40	4,21	5,2	395	1	286	28	0,30
Latex-11	20	2,07	40	4,22	4,7	396	1	289	34	0,30
Latex-12	30	3,14	40	4,20	4,1	395	1	291	36	0,30
Latex-04	32	3,30	20	2,10	3,2	221	1,5	437	30	0,30
Latex-13	30	3,17	20	2,11	4,4	299	1,5	424	38	0,31

Die Synthesen wurden analog zu der Synthese der Latexpartikel der Vorversuche (Abschnitt 5.2.2) durchgeführt. Alle erhaltenen Dispersionen wurden mit Hilfe der folgenden Analysenmethoden untersucht. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde mit der Photonenkorrelationsspektroskopie und die Bestimmung der Oberflächenladung wurde mit der Polyelektrolyttitration durchgeführt.

Ansatz	Partikelgröße	Polydispersität	Feststoffgehalt	Oberflächenladung
	[nm]	[/]	[Gew%]	[meq/g]
Latex-09	329	0,38	0,8	Nicht möglich
Latex-10	180	0,44	1,61	10,3
Latex-11	116	0,30	16,25	4,2
Latex-12	99	0,43	12,68	3,0
Latex-04	89	0,61	10,71	2,5
Latex-13	102	0,57	9,5	1,9

5.2.4 Latexpartikel des Systems B mit zwei unterschiedlichen Oberflächenfunktionen (Latex-14 bis Latex-17)

System B	S	t	4-\	/P	D\	/B	SE)S	AT	-50	KPS	HD
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[Mol%]	[mg]	[mmol]	[mg]	[Mol%]	[g]	[mg]	[g]
Latex-14	25	2,61	40	4,24	4,5	435	0,7	203	0,9	1,508	28	0,31
Latex-15	26	2,65	40	4,20	4,1	389	0,7	200	0,6	1,022	27	0,30
Latex-16	27	2,78	40	4,21	4,1	390	0,7	199	0,4	0,754	25	0,30
Latex-17	25	2,63	40	4,25	4,3	390	0,7	195	0,3	0,50	31	0,32
Latex-12*	30	3,14	40	4,20	4,2	395	1	291	-	-	36	0,30

Ansätze:

* Latex 12 wurde als Vergleich mit aufgeführt.

Die Synthesen wurden analog zu der Synthese der Latexpartikel der Vorversuche (Abschnitt 5.2.2) durchgeführt. Alle erhaltenen Dispersionen wurden mit Hilfe der folgenden Analysenmethoden untersucht. Die Bestimmung der Partikelgrößen-Verteilung wurde mit der Photonenkorrelationsspektroskopie und die Bestimmung der Oberflächenladung wurde mit der Polyelektrolyttitration durchgeführt.

Analysenergebnisse:

Ansatz	Partikelgröße	Polydispersität	Feststoffgehalt	Oberflächenladung
	[nm]	[/]	[Gew%]	[C/cm ²]
Latex-14	119,9	0,40	19,47	3,20*10 ⁻⁴
Latex-15	115,1	0,23	7,98	4,17*10 ⁻⁴
Latex-16	86,6	0,48	10,26	4,50*10 ⁻⁴
Latex-17	93,6	0,45	8,79	4,82*10 ⁻⁴
Latex-12*	99	0,43	12,68	5,01*10 ⁻⁴

* Latex 12 wurde als Vergleich mit aufgeführt.

5.2.5 pH-Abhänigkeit der Oberflächenladung der Latexpartikel(Latex-18 bis Latex-20)

Ansätze:

System B	S	t	4-\	/P	D\	/B	SE)S	AT	-50	KPS	HD
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[Mol%]	[mg]	[mmol]	[mg]	[Mol%]	[g]	[mg]	[g]
Latex-18	25	2,61	40	4,20	4,4	397	0,7	202	0,6	1,485	30	0,30
Latex-19	25	2,61	40	4,20	4,6	410	0,4	121	1,0	1,696	37	0,30
Latex-20	20	2,12	40	4,21	4,7	393	0,7	194	1,0	1,511	42	0,30
Latex-14 [*]	25	2,61	40	4,24	4,8	434	0,7	203	0,9	1,508	28	0,31

* Latex 14 dient als Referenz für pH 7

Die Synthesen wurden analog zu der Synthese der Latexpartikel der Vorversuche (Abschnitt 5.2.2) durchgeführt. Die Ansätze Latex-18 und -19 wurden mit 1N HCl auf pH 1-2 eingestellt. Gemessen wurde der pH-Wert mit Indikatorpapier. Ansatz Latex-20 wurde ebenfalls mit 1N HCl auf pH 4-5 eingestellt. Als Referenzsystem für pH 7 diente der Ansatz Latex-14.

Alle erhaltenen Dispersionen wurden mit Hilfe der folgenden Analysenmethoden untersucht. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde mit der Photonenkorrelationsspektroskopie und die Bestimmung der Oberflächenladung wurde mit der Polyelektrolyttitration durchgeführt.

Analysenergebnisse:

Ansatz	Partikelgröße	Polydispersität	Feststoffgehalt	Oberflächenladung
	[nm]	[/]	[Gew%]	[C/cm ²]
Latex-18	Nicht möglich	Nicht möglich	Nicht möglich	Nicht möglich
Latex-19	Nicht möglich	Nicht möglich	Nicht möglich	Nicht möglich
Latex-20	139,3	0,34	25	2,87*10 ⁻⁴
Latex-14 [*]	119,9	0,40	19,5	3,20*10 ⁻⁴

Elementaranalysen:

Latex	14
-------	----

	%C	%H	%N	Einwaage
Theoretisch	84,81	7,16	7,75	-
1.Bestimmung	79,14	7,85	7,30	2,018mg
2.Bestimmung	79,10	8,09	7,25	1,927mg

Latex 20

	%C	%H	%N	Einwaage
Theoretisch	84,24	7,12	8,33	-
1.Bestimmung	80,44	7,51	5,34	0,550mg
2.Bestimmung	80,34	7,66	5,37	1,475mg

5.2.6 Charakterisierung der Latexpartikel

5.2.6.1 Bestimmung des Feststoffgehaltes

Ein Rundkolben wird mit Aceton gereinigt und getrocknet. Auf einer Analysenwaage der Firma Mettler werden ca. 5 g der Dispersion eingewogen und im Anschluss das Gesamtgewicht (Kolben + Dispersion) bestimmt. Die Latices werden in flüssigen Stickstoff eingefroren und über Nacht im Vakuum getrocknet. Danach wird der Kolben erneut auf einer Analysenwaage gewogen. Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes wurde folgende Formel verwendet:

 $Feststoffgehalt[\%] = \frac{Probenmenge[g]}{(Gesamtgewicht[g] - Gesammtgewicht_{trocken}[g])} * 100\%$ (1)

5.2.6.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz durchgeführt. Sie dienten zum Vergleich der theoretisch errechneten Zusammensetzung der Latex-Partikel.

5.2.7 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Zur Bestimmung der mittleren Partikelgrößenverteilung wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) angewendet.

Das Prinzip der beruht auf der Intensitätsfluktuation des Streulichtes, die auf die Brown'sche Molekularbewegung zurückzuführen ist. Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße im Submikrometerbereich, d.h. unter 1 µm, gehört die PCS zu den Standardmethoden. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung^[48] (Gleichung 2) kann der hydrodynamische Durchmesser bestimmt werden, die durch die Bewegung der Teilchen in der Flüssigkeit beeinflusst wird. Dabei wird die Hydrathülle, bestehend aus assoziierten Lösemittelmolekülen, berücksichtigt.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist bei der Auswertung der Streulichtfluktuation unter der Kenntnis der Wellenlänge, des Streuwinkels, des Brechungsindex der Lösung und der Korrelationsfunktion möglich. Ist der Diffusionskoeffizient bekannt, so kann über die Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Teilchendurchmesser errechnet werden.

$$d_{H} = \frac{k^{*}T}{3\pi\eta D}$$
(2)

Abb. 5.2-1 Stokes-Einstein-Gleichung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers (d_H = hydrodynamische Durchmesser, k = Bolzmann-Konstante, η = Viskosität, T = Temperatur in K)

Die PCS-Messungen werden an einem Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern Instruments, Herrenberg durchgeführt.

5.2.8 Polyelektrolyttitration

Mit Hilfe Polyelektrolyttitration Bestimmung der ist eine geladener Partikeloberflächen möglich. Die Methode nutzt die Tatsache, dass langkettige Polyelektrolytmoleküle Polymerassoziate mit gegensätzlich geladenen Molekülen (Simplexe) bilden^[49]. Gegensätzlich geladene Ionengruppen reagieren dabei in einem stöchiometrischen Verhältnis. Der Verbrauch des eingesetzten Polyelektrolyten wird als Maß für die wirksame Gesamtladung angesehen. Zur allgemeinen Bestimmung der Oberflächenladung wird ein Polyelektrolytstandard verwendet. Als kationischer Polyelektrolytstandard wird Poly-DADMAC (Poly-(diallyl-dimethyl)-ammoniumchlorid) und als anionischer Polyelektrolytstandard wird PES-Na (Natriumpolyvinylsulfat) eingesetzt, deren Strukturen in Abb. 5.2-2. abgebildet sind.



Abb. 5.2-2 Standard Polyelektrolyte bei der Polyelektrolyttitration

Die Bestimmung des Endpunktes bei den Titrationen wird mit einem Particel Charge Detektor der Firma Mütek (Abb. 5.2-3.) durchgeführt. In diesem bewegt sich ein Kolben koaxial im zylindrischen Probenbehälter mit konstanter Frequenz auf und ab. Durch diese Bewegung entsteht im Spalt zwischen dem Kolben und der Zylinderwand eine entgegengesetzte Strömung. Dabei werden kleine Gegenionen stärker mitgerissen als die Polyionen.



Abb. 5.2-3 Schematische Darstellung des Partikel Charge Detektors (PCD)

Es kommt zu einer partiellen Ladungstrennung. Ein Ladungsstrom fließt in Richtung des Flüssigkeitsstroms. Über zwei Elektroden wird die entstehende Wechselspannung abgegriffen und an einem Mikrovoltmeter angezeigt.

Berechnung der Gesamtladung:

$$\begin{aligned} & \text{Gesamtladung}_{q} = \frac{\left(\frac{\text{Verbrauch}_{\text{Titration}}}{1000}\right)^{*}\text{C}_{\text{Titrant}}}{\text{Probenmenge} * \frac{\text{Feststoffgehalt}}{100}}^{*}\text{F} \end{aligned} \tag{3} \end{aligned}$$

Berechnung der Obe	erfläche der Latex-Pa	artikel:	
Oberfläche	$e_{Partikel} = \pi^*Partikelgroup$	öße ²	(4)
Oberfläche _{Partikel}	[cm ²]	Partikelgröße	[cm]
Berechnung des Vol	umens der Latex-Pa	<u>rtikel:</u>	
Partikelvo	$lumen = \frac{\pi * Partikelg}{6}$	röße ³	(5)
Partikelvolumen:	[cm ³]	Partikelgröße:	[cm]
Berechnung der Teil	chenmenge in der P	robe:	
$n_{p} = \frac{100[}{100[}$	$\frac{\text{Feststoffgehalt}}{\text{\%]*Probenmenge}} * \frac{1,05}{\text{\%}}$	1 Volumen _{Latice}	(6)
Teilchenmenge:	n _p	Probenmenge	[ml]
Feststoffgehalt:	[%]	Volumen des Latex-	Partikel [cm ³]
Berechnung der Obe	erflächenladung:		
$Q = \frac{Verbra}{Te}$	uch _{Titration} * Konzentrati eilchenmenge * Oberflä	$\frac{\mathrm{on}_{\mathrm{Titatrant}}}{\mathrm{che}} * \mathrm{F}$	(7)
Oberflächenladung (Q [C/cm ²]	Teilchenmenge n _P	[/]
Verbrauch _{Titration} :	[ml]	Oberfläche	[cm ²]
Konzentration Titrant[mol/I]Faraday Konstante[C/mol]			

5.3 Immobilisierung des Metallocens auf den Trägern

5.3.1 Katalysatoren 1 und 2 des Trägersystems A

Der verwendete Latexträger wurden 12 h im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Ein 50 ml Schlenkrohr wurde bei 200°C am Vakuum ausgeheizt. Um Überführungsfehler beim Einwiegen auszuschließen, wurde der Latexträger direkt in das Schlenkrohr mit einer Analysenwaage der Firma Mettler eingewogen. Das Schlenkrohr wurde evakuiert und im Anschluss mit Argon belüftet. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Dem Latexpartikel wurden 5 ml trockenes Toluol und 4,5 ml 10%ige, in Toluol gelöste MAO-Lösung mit einer Einmalspritze zugegeben und langsam auf einem Magnetrührer 10 Minuten gerührt. Das Schlenkrohr wurde luftdicht verschlossen und im Anschluss 15 Minuten in einem Ultraschallbad der Fima Badelin (Sonorex Super RK 255H) redispergiert.

Auf einer Analysenwaage wurden 114,3 mg *rac*-(Dimethylsily-bis(2methylbenzindenyl)-zirkondichlorid) (MBI) eingewoogen. Das MBI wurde in 20 ml 10%iger, in Toluol gelöste MAO-Lösung gelöst. Dabei bildete sich eine intensiv orange gefärbte Lösung.

3,3 ml MBI-Lösung wurden dem Schlenkkolben mit einer Einmalspritze entnommen und der Latex-Partikel-Dispersion unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Diese Mischung wurde 30 Minuten gerührt und im Anschluss langsam im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Katalysator wurde mit einem 100 µm Sieb unter Schutzgasatmosphäre gesiebt und bis zur Polymerisation unter Schutzgas gelagert.

Katalysatorsystem	Katalysator 1	Katalysator 2
Latexpartikel	Latex-4	Latex-12
Styrol [mmol]	32	32
4-Vinylpyridin [mmol]	20	40
Divinylbenzol [Mol%]	3,2	4,2
Partikelgröße [nm]	89,2	98,7
Polydispersitätsindex	0,61	0,43
Gesamtladung [C/cm ²]	3,70*10 ⁻⁴	5,01*10 ⁻⁴
Einwaage Träger	397,8 mg	398,6 mg
Zugabe MAO-Lsg. zum Träger	4,5 ml	4,5 ml
Einwaage MBI	114,3 mg	114,3 mg
MBI gelöst in 10%ig MAO-LSG	20 ml	20 ml
Verwendete MBI-Lsg.	3,3 ml	3,3 ml
Beladung [μmol _{Zr} /g _{Kat}]	30,4	30,5
Al/Zr	355	355

Tabelle 5.3-1 Zusammensetzung d	der Katalysatoren 1 und 2
---------------------------------	---------------------------

5.3.2 Katalysatoren des Referenzsystems (Katalysator 3, 4 und 5)

Die Arbeitsanweisung, wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, wurde für die Immobilisierung der folgenden Katalysatorsysteme beibehalten. Die entsprechenden Änderungen werden in der Tabelle 5.3-2 aufgelistet.

Katalysatorsystem	Katalysator 3	Katalysator 4	Katalysator 5
Latexpartikel	Latex-4	Latex-4	Latex-4
Styrol [mmol]	32	32	32
4-Vinylpyridin [mmol]	20	20	20
Divinylbenzol [Mol%]	3,2	3,2	3,2
Partikelgröße [nm]	89,2	89,2	89,2
Polydispersitätsindex	0,61	0,61	0,61
Gesamtladung [C/cm ²]	3,70*10 ⁻⁴	3,70*10 ⁻⁴	3,70*10 ⁻⁴
Einwaage Träger	517 mg	521 mg	522 mg
Zugabe MAO-Lsg. zum Träger	5,4 ml	5,4 ml	5,4 ml
Ultraschallbehandlung	Keine	15 Min	15 Min
Einwaage MBI	114,9 mg	114,9 mg	114,9 mg
MBI gelöst in 10%ig MAO-LSG	20 ml	20 ml	20 ml
Zugabe MBI-Lsg.	Nach U-Schall	Nach U-Schall	1h nach U-
			Schall
Verwendete MBI-Lsg.	5,4 ml	5,4 ml	5,4 ml
Beladung [µmol _{zr} /g _{Kat}]	30	30	30
Al/Zr	350	350	350

Tabelle 5.3-2 Bildung der Katalysatoren 3,4 und 5

5.3.3 Katalysatoren 6,7 und 8 des Trägersystems B

Die Arbeitsanweisung, wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, wurde für die Immobilisierung der folgenden Katalysatorsysteme beibehalten. Die entsprechenden Änderungen werden in der Tabelle 5.3-3 aufgelistet.

Katalysator	Katalysator 6	Katalysator 7	Katalysator 8
Latexpartikel	Latex-14	Latex-15	Latex-16
St [mmol]	25	25	27
4-VP [mmol]	40	40	40
DVB [Mol]%	4,8	4,3	4,3
AT-50 [Mol%]	0,9	0,6	0,4
Einwaage Träger	380,0 mg	390,0 mg	424,3 mg
Zugabe MAO-Lsg. zum Träger	4,2 ml	4,5 ml	4,5 ml
Ultraschallbehandlung	Keine	Keine	15 Min
Einwaage MBI	115,6	115,3 mg	114,3 mg
MBI gelöst in 10%ig MAO-LSG	20 ml	20 ml	20 ml
Zugabe MBI-Lsg.	Nach U-Schall	Nach U-Schall	Nach U-Schall
	Behandlung	Behandlung	Behandlung
Verwendete MBI-Lsg.	3,0 ml	3,2 ml	3,3 ml
Beladung [µmol _{zr} /g _{Kat}]	30	30	30
Al/Zr	360	360	355

Tabelle 5.3-3 Katalysatoren des Trägersystems B

5.4 Polymerisationen

5.4.1 Durchführung einer Polymerisation

Vor Beginn des Versuches wird der Reaktor auf Dichtheit geprüft. Dazu wird Stickstoff bis zu einem Druck von 3 bar in den Reaktor geleitet. Blieb der Druck über drei Minuten konstant, kann mit dem Versuch fortgefahren werden.

Um sicherzustellen, dass sich keine Restfeuchte mehr im Reaktor befindet, wird er 1 Stunde bei 80°C im Stickstoffstrom ausgeheizt. Während dieser Zeit wird die Druckbürette mit ca. 450 ml Isobutan aufgepresst.

Das Ausheizen wird mit dem Herunterkühlen der Reaktortemperatur auf 45°C beendet. Das Spülrohr (SR), siehe Abb. 5.4-1, wird mit 50 ml Isobutan aufgepresst. Durch die Reaktoröffnung (C) wurden 5ml Triisobutylaluminium-Lösung (~28% in Hexan) im Stickstoffgegenstrom in den Reaktortopf überführt. Als Lösemittel für die

Polymerisation werden 400 ml Isobutan in den Reaktor gepresst und das Rührwerk eingeschaltet und im Anschluss auf die Reaktionstemperatur temperiert. Das Lösemittelgemisch wird mit Ethylen auf 34 bar Ethylendruck gesättigt.

Der eingesetzte Katalysator wird mit Hilfe der Schlenk-Technik in ein Glasröhrchen abgefüllt und abgewogen. Im Anschluss wird der Katalysator im Argongegenstrom in die Schleuse überführt. Durch das Einschießen des Katalysators (K) in das Lösemittelgemisch wird die Polymerisation gestartet. Der Druck steigt nach der Injektion auf 35 bar +/- 0.5 bar im Reaktor an und wird dann auf 40 bar Ethylendruck geregelt.

Nach der Reaktionszeit wird die Polymerisation durch das Ablassen des Ethylensgases beendet.



Abb. 5.4-1 Fließbild des Ethylenreaktors^[32]

5.4.2 Polymerisation des Katalysators 1

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Polymer	Temp. [°C]	Katalysator [mg]	Ausbeute [g]	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
1	60	9	15	1770	2150
2	65	10	26	2775	3375
3	70	9	51	6175	7515
4	75	9	65	7900	9615
5	80	11	135	13425	16330
6	85	8	81	11000	13400

Tabelle 5.4-1 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 1

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [*1] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [*2] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Analysenergebnisse:

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
1	60	132,14	410	1,54*10 ⁶	2,102
2	65	132,12	420	-	-
3	70	132,86	420	-	-
4	75	132,27	425	-	-
5	80	133,74	425	-	-
6	85	133,17	435	6,59 [*] 10 ⁵	2,436

5.4.3 Polymerisation des Katalysators 2

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Tabelle 5.4-2 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 2

Polymer	Temp.	Katalysator	Ausbeute	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
	[°C]	[mg]	[g]		
7	60	7	7	1050	1275
8	65	9	28	3325	4060
9	70	9	55	6675	8150
10	75	10	88	9555	11670
11	80	10	125	13615	16630
12	85	9	90	10950	13365
13	85	3	30	10700	13070
	نم من مامینین	and I had	أمط ببمادامات		

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [^{*2}] $[g_{PE}/(g_{Kat}h)]$

Polymer	Temp.	Schmelzpunkt	Schüttdichte	M _w [g/mol]	PDI [/]
		[°C]	[9/1]		
7	60	132,39	295	1,59*10 ⁶	2,100
8	65	132,86	300	-	-
9	70	133,07	305	-	-
10	75	133,84	340	-	-
11	80	133,57	415	-	-
12	85	134,04	355	5,64*10⁵	2,505
13	85	134,05	400	-	-

Analysenergebnisse:

5.4.4 Polymerisation des Katalysators 3

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Tabelle 5.4-3 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 3

Polymer	Temp.	Katalysator	Ausbeute	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
	[°C]	[mg]	[g]		
14	60	18	21,0	1290	1540
15	65	25	51,0	2275	2710
16	70	16	55,0	3840	4575
17	75	18	143,5	8910	10630
18	80	15	97,4	7260	8660
19	85	20	56	3130	3730

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [^{*2}] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
14	60	132,6	330	1,44*10 ⁶	2,1331
15	65	132,5	300	1,08*10 ⁶	2,1730
16	70	132,5	340	1,06*10 ⁶	2,3156
17	75	133,2	412	8,64*10 ⁵	2,3928
18	80	133,6	446	6,40 [*] 10 ⁵	2,4484
19	85	134,0	verschmolzen	6,04*10 ⁵	2,5968

5.4.5 Polymerisation des Katalysators 4

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Tabelle 5.4-4 Erhaltene Polymere des Katalysatorsystems 4 (Trägerpartikel redispergiert. Sofortige Metallocen-Zugabe)

Polymer	Temp.	Katalysator	Ausbeute	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
	[°C]	[mg]	[g]		
20	60	7	9,0	1400	1675
21	65	11	32,0	3245	3870
22	70	12	52,5	4875	5810
23	75	12	97,0	10670	12725
24	80	10	101,0	11300	13500
25	85	11	73,0	7400	8840

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [¹] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [²] $[g_{PE}/(g_{Kat} h)]$

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
20	60	132,4	360	1,43*10 ⁶	2,1639
21	65	132,5	355	1,09*10 ⁶	2,2314
22	70	132,6	360	1,02*10 ⁶	2,1904
23	75	132,8	370	8,95*10 ⁵	2,3422
24	80	132,2	400	8,58*10 ⁵	2,5054
25	85	132,8	375	5,96*10 ⁵	2,6049

5.4.6 Polymerisation des Katalysators 5

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Tabelle 5.4-5 Katalysator 5 (Trägerpartikel redispergiert. Nach einer Stunde Metallocen-Zugabe)

Polymer	Temp.	Katalysator	Ausbeute	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
	[°C]	[mg]	[g]		
26	60	11	18,1	1840	2200
27	65	13,5	44,9	3720	4430
28	70	10	56,7	6330	7550
29	75	11	85,0	8640	10300
30	80	11	122,2	12420	14800
31	85	8	109,3	15270	18220

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [¹] $[kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)];$ [²] $[g_{PE}/(g_{Kat} h)]$

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
26	60	132,8	293	1,30*10 ⁶	2,2171
27	65	132,9	326	1,16*10 ⁶	2,1728
28	70	135,3	368	1,10*10 ⁶	2,2350
29	75	133,7	378	8,56*10⁵	2,2372
30	80	133,2	422	6,77 [*] 10 ⁵	2,2201
31	85	133,0	421	6,20 [*] 10 ⁵	2,4973

5.4.7 Polymerisation des Katalysators 6

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Polymer	Temp.	Katalysator	Ausbeute	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
	[°C]	[mg]	[g]		
32	60	28	29	870	1040
33	65	25	44	1470	1750
34	70	31	56	1525	1810
35	75	13	56	3650	4340
36	77	23	61	2230	2650
37	79	17	14	690	820
38	80	25	-	-	-

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 60 Minuten. [*1] [kg_{PE}/(mol_{Zr}*h*bar)]; [*2] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
32	60	133,7	240	1,2317*10 ⁶	2,4127
33	65	132,7	280	-	-
34	70	133,8	335	-	-
35	75	133,5	415	1,1212*10 ⁶	2,1611
36	77	133,3	330	-	-
37	79	133,8	345	-	-
38	80	-	-	-	-

5.4.8 Polymerisation des Katalysators 7

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Tabelle 5.4-7 Katalysator 7 (nicht redispergiert, AT-50= 4,9 Mol%)

Polymer	Katalysator [mg]	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
39	8	60	2,5	315	380
40	10	65	18	1480	1780
41	7	70	46	5425	6530
42	8	75	55	5735	6900
43	10	80	48	3955	8000
44	13	85	-	-	-

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5ml TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [^{*1}] [kg_{PE}/(mol_{zr}*h*bar)]; [^{*2}] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
39	60	132,8	-	1,13*10 ⁶	2,6038
40	65	132,4	210	-	-
41	70	133,1	255	-	-
42	75	132,5	270	-	-
43	80	132,7	310	6,37 [*] 10 ⁵	2,6004
44	85	-	-	-	-

5.4.9 Polymerisation des Katalysators 8

Die Polymerisationen wurden gemäß Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Polymer	Katalysator [mg]	Temp. [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität ^{*1}	Produktivität ^{*2}
45	60	16	9,0	630	750
46	65	17	14,3	940	1120
47	70	19	20,4	1200	1430
48	75	16	30,4	2125	2535
49	80	11	26,9	2735	3260
50	85	18	-	-	-

Tabelle 5.4-8 Katalysatorsystem 8 (redispergiert, AT-50= 3,6 Mol%)

Polymerisiert wurde in einem 1L Laborautoklav bei 40bar Ethylendruck, 400ml Isobutan, 5"] TiBA-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 45 Minuten. [¹] [kg_{PE}/(mol_{zr}*h*bar)]; [²] [g_{PE}/(g_{Kat} h)]

Polymer	Temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Schüttdichte [g/l]	M _w [g/mol]	PDI [/]
45	60	132,19	290	1,31	1,7987
46	65	133,04	295	1,22	2,4038
47	70	133,24	300	1,09	2,3367
48	75	133,47	365	1,03	2,4088
49	80	133,20	395	1,01	2,3169
50	85	-	-		-

5.5 Polymeranalytik

Die in dieser Arbeit beschriebenen Katalysator-Systeme, sowie die daraus synthetisierten Polyethylene, wurden mit den folgenden Geräten und Methoden untersucht:

5.5.1 Bestimmung der Schüttdichte

Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte ca. 24h Stunden nach der Polymerisation, um Reste des Lösemittels (Isobutan) im Polymer auszuschließen. Dazu wird ein Messzylinder auf einer Waage der Firma Metller (DM 200) gewogen. Das zu bestimmende Polymer wurde in den Messzylinder geschüttet, leicht geschüttelt, um den Schüttkegel zu begradigen. Danach wurde die Füllmenge abgelesen und der Zylinder ein zweites Mal gewogen. Der berechnete Wert (vgl. Gleichung (8)), wurde als Schüttdichte[g/l] angegeben.

$$\frac{\text{Gewicht} - \text{Polymer}[g]}{\text{Füllmenge}[ml]} * 1000$$
(8)

5.5.2 Differentialkalorimetrie-Untersuchungen (DSC)

Die Schmelzpunktbestimmungen des synthetisierten Polyethylens wird mit der Differentialkalorimetrie (DSC) bestimmt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Gerät der Firma Mettler (Mettler DSC 30). Die Analysenmethode arbeitet nach dem folgenden Prinzip:

In einem Ofen befinden sich zwei symmetrisch angeordnete Probenhalterungen, von denen die eine die Probe, die andere eine Referenzsubstanz enthält. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit wird so gewählt, dass sich der Temperaturverlauf der Referenzsubstanz linear verhält. Die Temperatur der Probe und der Referenzsubstanz sowie die Differenz zwischen beiden wird mit Hilfe von Thermoelementen gemessen und der zeitliche Verlauf bestimmt. Durch die Integration der zweiten Heizkurve wird elektronisch die Schmelzenthalpie und der Schmelzpunkt errechnet^[44].

5.5.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine chromatographische Untersuchungsmethode mit der eine Bestimmung der molaren Massen bzw. der molaren Gewichtsverteilung einer polymeren Probe ermöglicht wird.

Als Säulenchromatographie betrieben, besteht die stationäre Phase aus Perlen mit einem heteroporösen, gequollenen Netzwerk, dessen Porengrößenverteilung über mehrere Größenordnungen variiert werden kann. Dadurch tritt der sog. *Molekularsieb-effekt* auf, mit dem eine Fraktionierung nach der Molarengröße möglich wird und so die Bestimmung der molekularen Größenverteilung von Polymeren ermöglicht wird.



Abb. 5.5-1 Funktionsprinzip der Gelpermeationschromatographie (GPC)^[44]

Das gelöste Polymer wird auf die Säule gegeben. Dabei diffundieren Polymermoleküle in alle Teile des Netzwerkes. Kleinere Moleküle dringen dabei tiefer in das Netzwerk ein und werden dort länger zurückgehalten. Moleküle, die größer als die Poren der Gelkörner sind, können diese nicht durchdringen und wandern vorbei; sie verlassen die Säule zuerst. Die molare Größenverteilung erscheint daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgrößen^[44].

5.5.4 Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Das Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning electron microscopy) verwendet einen fein gebündelten Elektronenstrahl zur Abtastung von Oberflächen. Dabei können im Gegensatz zum Lichtmikroskop (maximale 1000fache Auflösung) Vergrößerungen von 100.000 fach erreicht werden. Diese Auflösung liegt bereits im nm Bereich, also im Bereich großer Moleküle wie Proteine. Die Abb. 5.5-2 zeigt den typischen Aufbau eines SEMs.



Abb. 5.5-2 Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops^[44].

komplette Mikroskopievorgang Der findet im Hochvakuum statt. um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Luft zu vermeiden. Die Elektronen werden mit Hilfe einer Wolfram-Glühkathode erzeugt und zu einer gesättigten Elektronenwolke konzentriert. Durch Anlegen einer Hochspannung (1-30KeV) zwischen Kathode und Anode entsteht ein Elektronenstrahl aus der Elektronenwolke. Dieser Strahl kann mit Hilfe von Magnetspulen gebündelt und abgelenkt werden. Die Spulen dienen dabei als magnetische Linsen, durch die der Durchmesser des Elektronenstrahls verkleinert oder vergrößert werden kann.

Um eine Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe zu erzeugen, bedarf es einer leitenden Oberfläche. Wird der Elektronenstahl über die Probe gerastert, werden Elektronen abgebremst. Durch die dabei frei werdende kinetische Energie in der Probe werden Sekundärelektronen aus der Probe herausgelöst. Außerdem kommt es zusätzlich zur Ausprägung von Röntgenstrahlung und zu Rückstreueffekten der eingestrahlten Elektronen.

Die verschiedenen Signale können durch verschiedene Detektoren registriert werden. Meistens werden Sekundärelektronen als Signal verwendet. Das erhaltene Signal wird verstärkt und elektronisch verarbeitet. Die Intensität dieses Signals bewirkt die Helligkeit dieses Punktes auf dem Monitor. Werden viele Sekundärelektronen aus der Probe heraus gelöst, erscheint dieser Punkt hell. Durch das Abrastern der Probenfläche entsteht so ein Abbild der Probe auf dem Monitor. Die Auflösung des Bildes hängt dabei vom Durchmesser des Elektronenstahls ab. Das Verhältnis der abgerasterten Zeilenlänge und Zeilenhöhe bestimmt die Vergrößerung des SEMs. Mit modernen Geräten sind Bildpunkte mit einem Abstand von 1 nm noch zu unterscheiden.

Für alle rasterelektronenmikrospischen Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Varian (Varian LEO EM1530 Gemini) verwendet. Ein runder Aluminiumstempel (10 mm) diente als Probenhalter. Auf diesen wurde eine doppelseitig klebende Folie aufgebracht. Diese Folie ist elektrisch leitend und stabil gegen Wechselwirkungen mit dem abtastenden Elektronenstrahl. Sie bewirkt ein Anhaften der zu untersuchenden Probe und eine Verminderung der Aufladung der Probe.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Verband Kunststoff erzeugender Industrien, <u>www.VKE.de</u>.
- [2] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unsere Zeit* **1994**, 28, 197.
- [3] Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem 1955, 67, 541.
- [4] K. Ziegler, Angew. Chem. **1964**, 76, 545.
- [5] G. Natta, Angew. Chem. **1964**, 76, 553.
- [6] K. S. Whiteley, T. G. Heegs, H. Koch, R. L. Mawer, M. Immel, in Ullmann's Encycopedia of Industrial Chemistry, B. Elvers, R. Hawkins, G. Schulz (eds.), VCH Weinheim, **1992**, Vol. A21, 487.
- [7] M. P. McDaniel, *Adv Catal.* **1985**, 33, 47.
- [8] C. E. Maraden, *Plast. Rupper Compos. Proc. Appl.* **1994**, 21. 193.
- [9] D.S. Breslow, N.R. Newberg, J. Am. Chem. Soc. **1957**, 79, 5073.
- [10] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 2975.
- [11] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1220.
- [12] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, **1986**, S. 317.
- [13] M. Farina, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 489.
- [14] J. Suhm, J. Heinemann, C. Wörner, P. Müller, F. .Stricker, J. Kressler, J. Okuda, R. Mülhaupt, Macromol. Symp. **1998**, 129, 1.
- [15] M. O. Kirsten, *Topics in Catalysis*, **1999**, 7, 89.
- [16] A. Andresen, H. -G. Günther, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck. R. Mottweiler, J. Pein. H. Sinn, H. -J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689.
- [17] W. Kaminsky, M.Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1983, 4, 417.

- [18] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- [19] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 27.
- [20] Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron, Organometallics **1983**, 12, 3856.
- [21] R. F. Jordan, S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- [22] G. G. Hlatky, H. Turner, R. R. Eckman, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 2728.
- [23] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,113, 3623.
- [24] P. G. Gassman, M. R. Callstrom J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7875.
- [25] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [26] J.C.W. Lohrenz, T.K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 1995, 497, 91.
- [27] W. Kaminsky, *Handbook of Polymer Science*, Part A, H.R. Kricheldorf (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York **1992**,1.
- [28] T.Tsutsiu, N. Kashiwa, A. Mizuno, *Markromol. Chem. Rapid Commun.***1990**, 11, 565.
- [29] T. Mise, A. Kageyama, S. Miya, H. Yamazali, *Chem. Lett.* **1991**, 1525.
- [30] B. Rieger, A. Reinmuth, W. Röll, H.H. Brintzinger, J. Mol. Cat. 1993, 82, 67.
- [31] S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1305.
- [32] Stork, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz **2000**.
- P. J. T. Tait, G. H. Zohuri, A. M. Kells, I. D. McKenzie, in Ziegler Catalysts,
 G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H, Brintzinger, (Eds.), Springer-Verlag Berlin 1995
 S. 343.
- [34] Y. I. Yermkov, V. Zakharov, Adv. Catal. 1975, 24, 173.
- [35] F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 2393.

- [36] B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Prybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachr. a. d. Chem.***2000**, 48, 12.
- [37] Grace/Davison, Schotland Business Research, Inc, Metallocenes Europe'**98**, S. 123.
- [38] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, *M. F. Portela, Ind. Eng. Chem.* **1997**, 36, 1224.
- [39] K. Soga, H.J. Kim, T. Shiono, *Marcomol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3347.
- [40] K. Soga, *Macromol Symp.* **1995**, 89, 249.
- [41] K. Soga, *Macromol Symp.* **1996**, 101, 281.
- [42] D. Hoffman, F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonielli, *Mocromol. Symp.* 2000, 151, 549.
- [43] K. Landfester, Adv. Mater. 2001, 13, 765.
- [44] J. Falbe, M. Regitz, CD Roemp Chemie Lexikon Version 1.0, Gerorg Thieme Verlag Stuttgard, New York 1995.
- [45] M. Koch, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz 2001.
- [46] M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1455.
- [47] Y.J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, Noch nicht veröffentlicht.
- [48] E.E. Uzgiris, Adv. Colloid. Interf. Sci. 1981, 14, 75.
- [49] W. Schempp Wochenbl. F. Papierfab. **1977**, 105, 961.
- [50] K: Musikabhumma, T. Uozumi, S. Sano, K. Soga Macromol. Rapid Commun, 2000, 21, 675.
- [51] S.B. Roscoe, C. Gong, J. Fréchet, J. Walzer J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 2979.
- [52] Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, S. Watanabe, *Polymer* **1980**, 21, 1073.
- [53] Y.M. Wang, C.Y. Pan, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 658.
- [54] Y. Wang, L. Feng, C. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 1502.
- [55] M. Koch, Diplomarbeit, Max-Planck Institut für Polymerforschung, **1998.**

- [56] M. Stork, M. Koch, M. Klapper, M. Müllen, H. Gregorius, U. Rief, Macromol. Chem. Phys. 1999, 20, 423.
- [57] H.F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, *Chem. Abstr.* 1994, 120,192572.
- [58] M. Morikawa, A. Sano, H. Shimizu, *Chem. Abstr.* **1995**, 124, 30648.
- [59] T. Sugano Chem. Abstr. **1996**, 125, 276900.
- [60] S. Kumamoto, H. Shirashi, A. Imai, Chem. Abstr. 1997, 126, 277940.
- [61] A. Köppl, H.G. Alt, R. Schmidt, J. Organomet. Chem. **1999**, 577, 351.
- [62] A. Anderson, H.G. Cordes, J. Herwig. W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 20, 689.

Dirk Fischer Carl-Benz-Str. 8 55131 Mainz

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel

OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERTE LATEXPARTIKEL ZUR HETEROGENEN METALLOCEN KATALYSIERTEN ETHYLENPOLYMERISATION

selbstständig verfasst wurde, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet wurden, dass die Stellen, die anderen Werken in Wortlaut und Sinn entnommen sind, mit Quellenangaben gekennzeichnet sind.

Mainz, den 22. Juli 2003

Vorname Name