

**Latexpartikel als Trägermaterialien in der durch  
Postmetallocene katalysierten Ethenpolymerisation**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Corinna Naundorf**  
geboren in Bad Soden im Taunus

**Mainz 2006**

Für meine Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Kunststoffe .....	1
1.1.1	<i>Allgemeines</i> .....	1
1.1.2	<i>Polyolefine</i> .....	2
1.1.3	<i>Eigenschaften von verschiedenen Polyethylenen</i> .....	3
<b>2</b>	<b>Metallocene in der Olefinpolymerisation</b> .....	<b>5</b>
2.1	Geschichtliche Entwicklung der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation .....	5
2.2	Die polymerisationsaktive Spezies .....	7
2.3	Methylalumoxan .....	8
2.4	Mechanismus der Olefinpolymerisation .....	9
2.5	Regio- und Stereochemie .....	11
2.6	Trägerfixierte Metallocene .....	12
2.7	Silica- geträgerte Katalysatoren .....	13
2.8	Organische Materialien als Träger für Metallocene .....	14
2.9	Fragmentierung der heterogene Katalysatoren .....	16
<b>3</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>Das Latexpartikel-Trägersystem</b> .....	<b>24</b>
4.1	Einleitung .....	24
4.2	Miniemulsionspolymerisation .....	25
4.3	Synthese der Latexpartikel .....	26
4.3.1	<i>Synthese der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel</i> .....	27
4.3.2	<i>Synthese der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel</i> .....	30
4.4	Immobilisierung der Katalysatoren auf den Latexpartikeln .....	31
<b>5</b>	<b>FI- Zirkonkatalysatoren</b> .....	<b>34</b>
5.1	Einleitung .....	34
5.1.1	<i>Die geschichtliche Entwicklung</i> .....	34
5.1.2	<i>FI- Katalysatoren - Die Idee</i> .....	35
5.1.3	<i>Das Design und das Resultat</i> .....	35
5.1.4	<i>Die Synthese</i> .....	36
5.1.5	<i>Die Struktur des Komplexes</i> .....	36
5.1.6	<i>Die Bandbreite der Komplexe</i> .....	37

5.2	Die verwendeten FI-Zirkonocene .....	38
5.3	Katalysator ZA-116 .....	39
5.3.1	<i>Erste Trägerungsversuche</i> .....	39
5.3.2	<i>Ethenpolymerisation</i> .....	40
5.3.3	<i>Ultraschallbehandlung der Latexträgerdispersion</i> .....	42
5.3.4	<i>Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel als Trägersysteme für ZA-116</i> .....	44
5.3.5	<i>PPO-funktionalisierte Latexpartikel als Träger</i> .....	46
5.3.6	<i>Molekulargewicht des produzierten Polyethylens</i> .....	46
5.3.7	<i>Aktivierung mit getrocknetem MAO und ohne Voraktivierung</i> .....	48
5.3.8	<i>Auswirkungen der Polymerisationsbedingungen auf die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens</i> .....	50
5.4	Katalysator ZA-1 .....	56
5.4.1	<i>Trägerfixierung und Ethenpolymerisation</i> .....	56
5.4.2	<i>Molekulargewicht und Polydispersität des Polyethylens</i> .....	57
5.5	Zusammenfassung .....	60
<b>6</b>	<b>FI-Titankatalysatoren</b> .....	<b>62</b>
6.1	Ultrahochmolekulares Polyethylen .....	62
6.1.1	<i>Einleitung</i> .....	62
6.1.2	<i>Ausgangsbedingungen</i> .....	63
6.2	Trägerungs- und Polymerisationsexperimente mit TFI-50 .....	64
6.2.1	<i>Trägerung des TFI-50</i> .....	65
6.2.2	<i>Ethenpolymerisation mit TFI-50</i> .....	67
6.2.3	<i>Molekulargewicht und Polymorphologie</i> .....	67
6.3	Erste Trägerungs- und Polymerisationsexperimente mit TA-213 .....	68
6.3.1	<i>Immobilisierung von TA-213</i> .....	70
6.3.2	<i>Ethenpolymerisation</i> .....	71
6.3.3	<i>Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung des produzierten Polyethylens</i> .....	77
6.3.4	<i>Morphologie des UHMWPE</i> .....	78
6.4	Einfluss von Additiven und <i>Scavenger</i> im Polymerisationsmedium auf die Katalysatoreigenschaften .....	82
6.4.1	<i>Antistatikadditive</i> .....	82
6.4.2	<i>Einfluss des Scavengers auf das Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme</i> .....	84
6.5	Einfluss des Cokatalysators auf das Katalysatorsystem .....	86
6.5.1	<i>Trägerfixierung</i> .....	89
6.5.2	<i>Ethenpolymerisation</i> .....	91
6.6	Einfluss von nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche des Trägers .....	92
6.6.1	<i>Einleitung</i> .....	92
6.6.2	<i>Synthese von Latexpartikel mit unterschiedlichem 4-Vinylpyridinanteil als Trägersystem</i> .....	94
6.6.3	<i>Trägerfixierung</i> .....	95

6.6.4	<i>Ethenpolymerisationen</i> .....	96
6.6.5	<i>Diskussion der erhaltenen Polymerisationsergebnisse</i> .....	97
6.6.6	<i>Molekulargewicht und Produkteigenschaften</i> .....	100
6.7	<b>Einfluss der Quervernetzung auf die Katalysatoreigenschaften</b> .....	101
6.7.1	<i>Synthese der Latexpartikel und Immobilisierung des Katalysators</i> .....	102
6.7.2	<i>Ethenpolymerisationen</i> .....	103
6.7.3	<i>Diskussion der erhaltenen Polymerisationsergebnisse</i> .....	104
6.8	<b>Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoreigenschaften</b> .....	106
6.9	<b>Polymerisation in unterschiedlichen Lösungsmitteln</b> .....	108
6.10	<b>Langzeitstabilität der Katalysatorsysteme</b> .....	110
6.11	<b>Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse</b> .....	112
6.12	<b>Untersuchungen zum Kettenabbruchmechanismus</b> .....	114
6.12.1	<i>Einleitung</i> .....	114
6.12.2	<i>Katalytische Aktivität</i> .....	117
6.12.3	<i>Molekulargewicht und Kettenabbruchmechanismus</i> .....	119
6.13	<b>Zusammenfassung</b> .....	121
<b>7</b>	<b>Vergleiche verschiedener Katalysatorsysteme</b> .....	<b>124</b>
7.1	<b>Einleitung</b> .....	124
7.2	<b>Verschiedene Methoden zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens eines Katalysatorsystems</b> .....	125
7.3	<b>Die Herstellung und Beladung der unterschiedlichen Katalysatorsysteme</b> ..	126
7.3.1	<i>Immobilisierung von TA-213</i> .....	127
7.3.2	<i>Immobilisierung des FI-Zirkonkatalysators ZA-116</i> .....	129
7.3.3	<i>Immobilisierung des MBI-Katalysators</i> .....	130
7.3.4	<i>Analyse der Beladung der Katalysatorsysteme</i> .....	133
7.4	<b>Mechanistische Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme</b> .....	135
7.4.1	<i>Kinetische Untersuchungen der Polymerisation in Suspension</i> .....	135
7.4.2	<i>Videomikroskopie der Polymerisation in der Gasphase</i> .....	136
7.4.3	<i>Kinetische Studien durch Polymerisation in Heptan bei niedrigem Ethendruck</i> .....	140
7.4.4	<i>Kinetische Studien in Gasphase</i> .....	152
7.4.5	<i>Diskussion der Ergebnisse der Kinetische Untersuchungen und der Videomikroskopie</i> ..	157
7.5	<b>SEM-Studien zu PE</b> .....	164
7.5.1	<i>Beschreibung der erhaltenen SEM-Bilder</i> .....	165
7.5.2	<i>Interpretation der SEM-Bilder</i> .....	181
7.6	<b>Zusammenfassung</b> .....	187

<b>8</b>	<b>Untersuchungen zur Ultraschallbehandlung der Latexträgerpartikel.....</b>	<b>189</b>
8.1	Einleitung .....	189
8.2	Untersuchungen an Latexpartikeln ohne weitere Katalysatorkomponenten .....	190
8.3	EDX-Analyse zweier Katalysatorsysteme .....	191
8.4	Ethenpolymerisation bei hohem Druck .....	195
8.4.1	<i>Die Katalysatorsysteme.....</i>	<i>195</i>
8.4.2	<i>Ethenpolymerisation.....</i>	<i>197</i>
8.5	Einfluss des Zeitpunkts der Ultraschallbehandlung .....	199
8.5.1	<i>Kinetische Studien zur Ultraschallbehandlung .....</i>	<i>201</i>
8.6	Untersuchung des Partikelwachstums durch Videomikroskopie .....	205
8.6.1	<i>Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel der unterschiedlichen Katalysatorsysteme.....</i>	<i>205</i>
8.6.2	<i>Vergleich des Wachstumsverhaltens der Katalysatorpartikel.....</i>	<i>210</i>
8.7	Zusammenfassung .....	213
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>215</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>223</b>
10.1	Allgemeines .....	223
10.2	Synthese der Latexpartikel als Trägersystem .....	224
10.2.1	<i>PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel .....</i>	<i>224</i>
10.2.2	<i>PEO-Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel.....</i>	<i>225</i>
10.2.3	<i>Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel .....</i>	<i>227</i>
10.2.4	<i>Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel.....</i>	<i>227</i>
10.3	Katalysatorimmobilisierung .....	229
10.3.1	<i>Trägerfixierungsverfahren A-I (für MBI- und FI-Katalysatoren).....</i>	<i>229</i>
10.3.2	<i>Trägerfixierungsverfahren A-II (für FI-Katalysatoren).....</i>	<i>229</i>
10.3.3	<i>Trägerfixierungsverfahren A-III (für FI-Katalysatoren).....</i>	<i>230</i>
10.3.4	<i>Trägerfixierungsverfahren B (für FI-Katalysatoren).....</i>	<i>230</i>
10.3.5	<i>Trägerfixierungsverfahren C (für FI-Katalysatoren).....</i>	<i>230</i>
10.3.6	<i>Trägerfixierungsverfahren D (für MBI-Katalysator).....</i>	<i>231</i>
10.3.7	<i>Berechnung von Beladung des Trägers und Aktivierung des Katalysators.....</i>	<i>231</i>
10.4	Polymerisation bei hohem Ethendruck – Reaktoraufbau und Durchführung.....	232
10.4.1	<i>Ethenpolymerisation bei 40 bar in Isobutan .....</i>	<i>232</i>
10.4.2	<i>Ethenpolymerisation bei 40 bar in aliphatischen Lösungsmitteln.....</i>	<i>233</i>
10.4.3	<i>Polymerisation bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen.....</i>	<i>234</i>
10.5	Gasphasenpolymerisation.....	235
10.5.1	<i>Experimenteller Aufbau.....</i>	<i>235</i>

<i>Abbildung 10-1 zeigt den Aufbau des Apparatur, die zur Durchführung der videomikroskopischen Polymerisationen verwendet wurde.</i> .....	235
<i>10.5.2 Durchführung der Gasphasenpolymerisation</i> .....	237
<i>10.5.3 Quantitative Auswertung des Partikelwachstums</i> .....	238
<b>10.6 Suspensionspolymerisation bei niedrigen Drücken</b> .....	<b>239</b>
<i>10.6.1 Aufbau der Suspensionspolymerisation</i> .....	239
<i>10.6.2 Durchführung der Suspensionspolymerisation</i> .....	242
<i>10.6.3 Bestimmung der Ethen-Stoffmenge</i> .....	243
<b>11 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>244</b>





## Abkürzungen

Cp	Cyclopentadienyl
DMAO	dried Methylaluminoxan
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FI	Phenoxy-Imin
Gew%	Gewichtsprozent
HD-PE	High Density Polyethylen, niedrig verzweigtes Polyethylen
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
Kat	Katalysatorsystem
LD-PE	Low Density Polyethylen, hoch verzweigtes Polyethylen
LLD-PE	Linear Low Density Polyethylen, niedrig verzweigtes Polyethylen mit geringer Dichte
MAO	Methylaluminoxan
2-Me-Benz[e]Ind	2-Methyl-4,5-Benzoindenyl
NMR	nuclear magnetic resonance
NaAlEt <sub>4</sub>	Natriumaliminiumtetraethyl
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
RT	Raumtemperatur
TEA	Triethylaluminium
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TOA	Trioctylaluminium
SEM	scanning electron microscopy
LSCFM	laser scanning confocal fluorescent microscopy

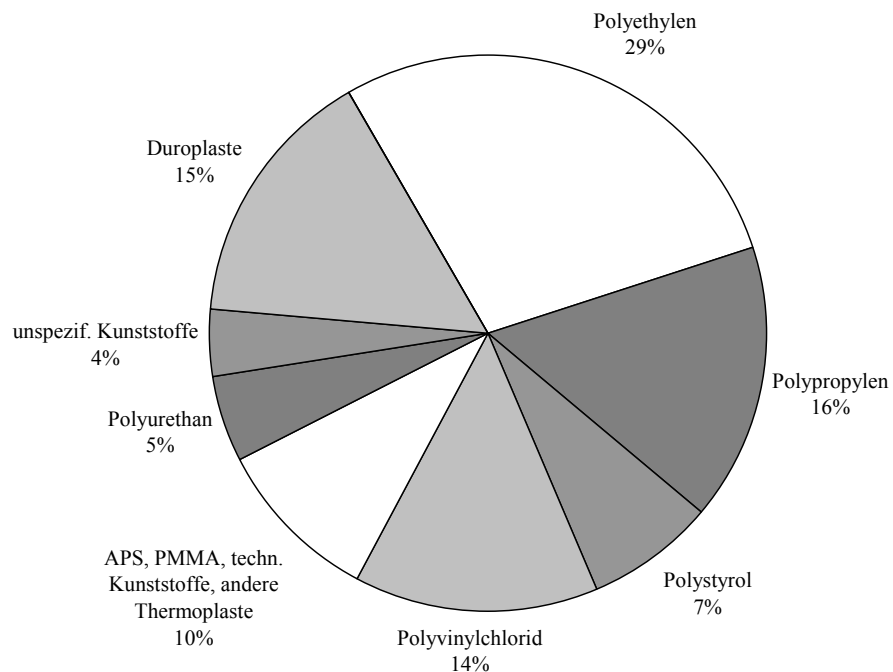


# 1 Einleitung

## 1.1 Kunststoffe

### 1.1.1 Allgemeines

Kunststoffe lassen sich heute aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegdenken. Die wirtschaftliche Bedeutung der Kunststoffe und damit der Polymerchemie für die heutige Gesellschaft lässt sich an den weltweit steigenden Produktions-, Absatz- und Verbrauchszahlen von Kunststoffen messen. Bereits 2002 wurden 194 Millionen Tonnen Kunststoff produziert. Nach einer Prognose in den Siebziger Jahren zur Entwicklung der Kunststoffproduktion sollte der Anteil der damals aufkommenden Spezialpolymere wie Poly(Acrylnitril-co-Butadien-co-Styrol) (ABS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) an der Gesamtproduktion bis heute etwa ein Drittel betragen. In der damaligen Zeit wurden in vielen Bereichen herkömmliche Materialien durch Kunststoffe verdrängt. Man hatte die Hoffnung, für jede Anwendung einen speziellen Kunststoff entwickeln zu können. Tatsächlich stellt man heute fest, dass in weiten Bereichen alte Materialien durch Kunststoffe verdrängt wurden und immer noch werden.



**Abbildung 1-1** Anteile der unterschiedlichen Kunststoffe an der Gesamtproduktion

Allerdings stellen dabei die so genannten Hochleistungspolymere nur einen geringen Anteil an der Gesamtproduktion der polymeren Werkstoffe. Den größten Anteil machen heute immer noch Materialien wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) (siehe Abbildung 1-1) aus, da diese Kunststoffe im Gegensatz zu den Hochleistungskunststoffen sehr kostengünstig hergestellt werden können.

### **1.1.2 Polyolefine**

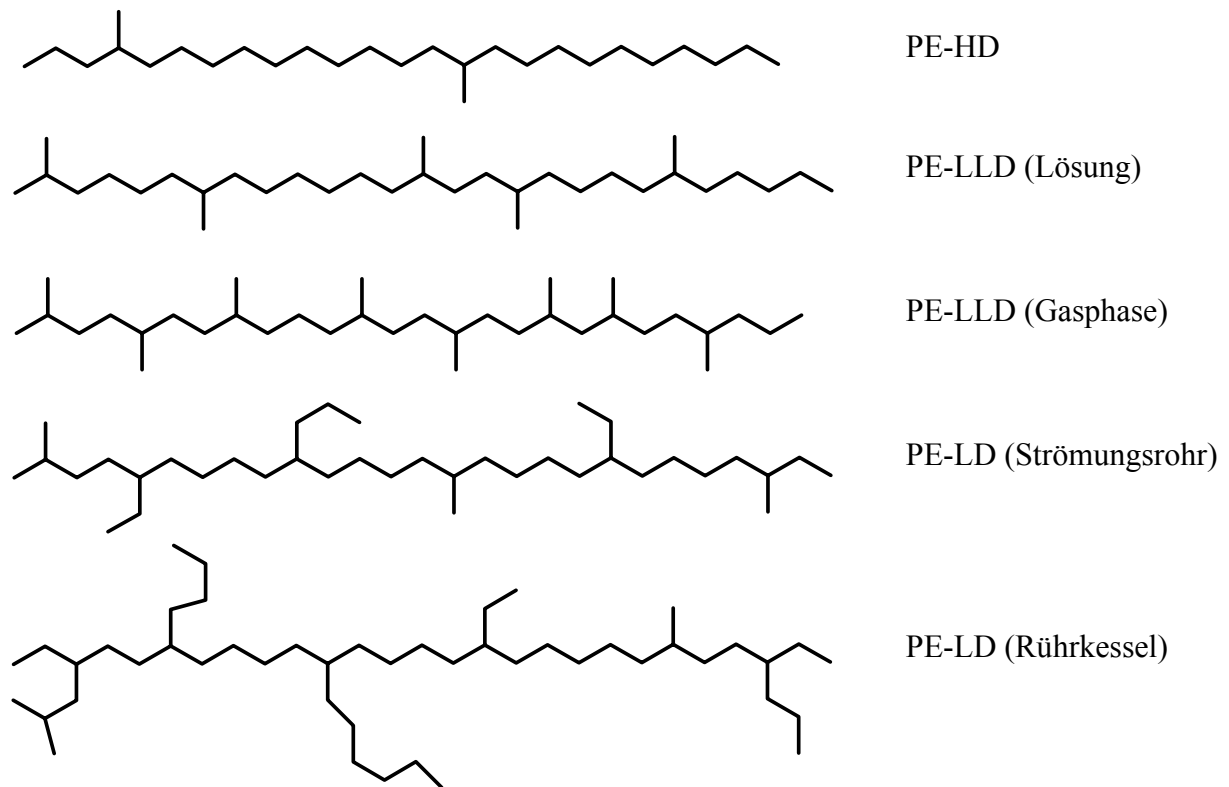
Der hohe Marktanteil der heute sehr einfach zugänglichen Polyolefine lässt sich mit dem verhältnismäßig hohen Preis der Hochleistungskunststoffe erklären, deren außergewöhnliche Eigenschaften nur selten den Herstellungskosten die Waage halten können. Die einfache Zugänglichkeit der monomeren Bausteine für die Polyolefine und einfache Verfahren zu deren Produktion haben dazu geführt, dass sie auch heute noch den Markt beherrschen. Den größten Anteil an den Kunststoffen hat Polyethylen. 1933 hatte die I.C.I. in England die sogenannte Hochdruckpolymerisation von Ethylen entdeckt, und 1939 wurde die erste großtechnische Produktion von PE begonnen. Durch das Hochdruckverfahren wird bei einem Druck von 1400-3500 bar und Temperaturen von 150-350 °C Ethylen durch einen radikalischen Mechanismus zu PE von geringer Dichte (LD-PE) und hohem Anteil an Kurzkettenverzweigungen mit Seitenketten von C1-C4-Länge erzeugt. Die hohe Kettenverzweigung bringt Materialeigenschaften mit sich, die nur einen begrenzten Einsatzbereich zulassen. Drei unabhängige Entdeckungen ebneten den Weg des Polyethylens zum Massenkunststoff. Die Verwendung von unterschiedlichen Übergangsmetallen als Katalysatoren erlaubte die Ethenpolymerisation bei niedrigem Druck. Ziegler<sup>1</sup> reichte 1953 ein Patent ein, nach dem erstmals in einer Niederdruckpolymerisation lineares, hochkristallines Polyethylen (HDPE) von höherer Dichte erzeugt werden konnte. Der Grad der Verzweigung der Polymerketten war deutlich geringer und führte so zu einer höheren Reißfestigkeit des Kunststoffes. Philips Petroleum Co. patentierte ein Verfahren, nach dem mit Hilfe von trägerfixierten Chromkatalysatoren Polyethylen (LLDPE) von geringerer Dichte hergestellt werden konnte. K. Ziegler und G. Natta erhielten 1963 für ihre Forschung auf dem Gebiet der metallkatalysierten Olefinpolymerisation den Nobelpreis.

Unterschiedliche Anforderungen bei der industriellen Verwendung bestimmen die Wahl des Kunststoffes. Dabei spielt auch der Preis eine entscheidende Rolle. In vielen Einsatzgebieten werden keine hohen Anforderungen an die Materialeigenschaften gestellt, und es kann auf Kunststoffe zurückgegriffen werden, die kostengünstig in Massenproduktion erhältlich sind. Bei manchen Anwendungen werden jedoch erhöhte Ansprüche an die Materialien gestellt. In der Faserindustrie sollen die Kunststoffe zum Beispiel trotz möglichst geringer Dichte eine hohe Reißfestigkeit aufweisen. Bei Behältern muss der Kunststoff eine hohe Festigkeit besitzen und trotzdem in der Lage sein, hohe Schlagenergien zu absorbieren. Diese konträren Eigenschaften lassen sich nur schwer in einem Material vereinen. Dabei spielen besonders die Kristallinität, der Glasübergang und die Schmelztemperatur eine entscheidende Rolle.

Durch die Entwicklung der Metallocene als Katalysatoren war man in der Lage, die Eigenschaften der Polyolefine positiv zu beeinflussen. Durch die Kontrolle der Mikrostruktur<sup>2</sup> sowie der Molekulargewichtsverteilung der Polymere und den kontrollierten Einbau von Comonomeren<sup>3</sup> konnte die Palette der Polyolefine erweitert werden. So sind die neuen, Metallocen-hergestellten Polyolefine den durch Ziegler-Katalysatoren gewonnenen Kunststoffen an Reißfestigkeit deutlich überlegen<sup>4</sup>.

### **1.1.3 Eigenschaften von verschiedenen Polyethylenen**

Die Eigenschaften des Polyethylens werden durch den teilkristallinen Charakter der Kohlenwasserstoffe bestimmt. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln bis 60 °C nahezu unlöslich. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und deren Halogenderivaten wird ein starkes Quellen, in polaren Flüssigkeiten dagegen kaum ein Quellen beobachtet. Gegen Wasser, Laugen und Säuren, außer den stark oxidierenden, verhält sich PE vollkommen inert. In ungefärbtem Zustand ist PE milchig weiß bis glasklar. Die obere Gebrauchstemperatur liegt für LLDPE bei bis zu 75 °C, für HDPE bei 100-120 °C. Die mechanischen Eigenschaften werden von der Molekülgröße (Molekulargewicht) und -struktur bestimmt. Je geringer die Verzweigung, desto höher der Kristallinitätsgrad und die Dichte. Mit steigender Molmasse nimmt die Reißfestigkeit, Dehnung, Schockfestigkeit und Schlagzähigkeit zu. Der Verzweigungsgrad im PE, der maßgeblich zum Grad der Kristallinität beiträgt, wird auch vom verwendeten Polymerisationsprozess beeinflusst.



**Abbildung 1-2** Polyethylen aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen

Die Verwendbarkeit von Polyethylen ist vielfältig. HDPE wird in Form von Folien z.B. für Kochbeutel u.ä., als Hohlkörper für z.B. Spülmittel, Sterilmilch oder Transportgefäße, Spritzgussteile, LLDPE dagegen als Folien für Säcke, Beutel, Tragetaschen, Tuben und Behälter verwendet. Da PE gesundheitlich unbedenklich ist, kann es in vielen Bereichen der Lebensmittelverpackungen verwendet werden.

## 2 Metallocene in der Olefinpolymerisation

### 2.1 Geschichtliche Entwicklung der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation

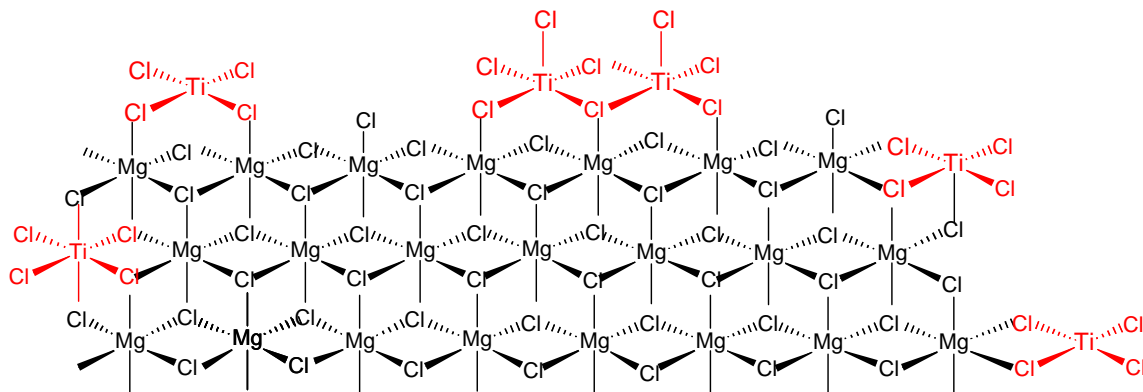
Die Einführung von Ziegler-Natta-Katalysatoren war für die technische Produktion von Polyolefinen ein großer Fortschritt, da in der Koordinationssphäre eines Metall-Katalysators Ethen und  $\alpha$ -Olefine bei niedrigem Druck (bis 30 atm) und relativ niedrigen Temperaturen (unter 120°C) polymerisiert werden konnten. Seit der Entdeckung von Natta 1955<sup>5</sup>, dass mit Hilfe des heterogenen Systems  $\text{TiCl}_4/\text{AlMe}_3$  isotaktisches, kristallines Polypropylen entsteht, wurde die Weiterentwicklung der Katalysatorsysteme ständig vorangetrieben.

Die ersten Ziegler-Natta-Katalysatoren basierten auf  $\beta\text{-TiCl}_3$ , das durch Reduktion von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  oder  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  unter Verwendung von  $\text{AlEt}_3$  als Cokatalysator erzeugt wurde. Die Aktivitäten dieser Systeme waren allerdings noch gering. Durch kinetische Studien konnte geklärt werden, dass tatsächlich nur ein kleiner Teil (<1%) der Titanionen die für die Olefinpolymerisation aktiven Zentren bildet, da sich nur ein geringer Teil des Katalysators auf der kristallinen Oberfläche befindet. Der größte Teil wird im teilkristallinen  $\text{AlCl}_3$ , das sich bei der Aktivierung des Katalysators bildet, eingeschlossen und ist so für das zu polymerisierende Monomer nicht zugänglich. Um eine höhere Anzahl polymerisationsaktiver Zentren auf der Oberfläche zu erhalten, wurden verschiedene Entwicklungen eingeführt. In ersten Entwicklungen wurde  $\text{TiCl}_4$  direkt auf Silica,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}$  trägerfixiert. Doch diese Neuerung brachte keine wesentlich höhere Produktivität für die Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Die ersten hochaktiven Katalysatoren wurden durch die Verwendung von  $\text{Mg(OH)Cl}$  als Träger erhalten. Die heute erfolgreichste Variante eines Trägers für Ziegler-Natta-Katalysatoren ist  $\text{MgCl}_2$ . Die hohe Aktivität der Katalysatoren auf diesem Träger wird mit dem hohem Anteil von aktiven Spezies erklärt, der auf der Oberfläche von  $\text{MgCl}_2$  entsteht. Diese Katalysatoren liefern im Gegensatz zu den herkömmlich verwendeten Katalysatoren Polyethylen von kleinerer Molekulargewichtsverteilung. Dennoch ist die

Molekulargewichtsverteilung (MWD) mit 3-12 sehr hoch. Dies lässt sich durch die Ausbildung so genannter Multi-site-Zentren erklären (

Abbildung 2-1), die sich durch koordinative Einflüsse des Trägers auf den Katalysator und durch die Unterschiedlichkeit der chemischen Umgebung an Kristallecken und -kanten bilden. An diesen Multi-site-Zentren werden Polymerketten von unterschiedlicher Länge gebildet, was zu den breiten Polydispersitäten führt<sup>6</sup>.



**Abbildung 2-1** Multi-site Zentren auf der Oberfläche von MgCl<sub>2</sub>

Bald nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren war es Natta und Mitarbeitern<sup>7</sup> zudem bekannt, dass der Metallocenkomplex Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit AlEt<sub>3</sub> Ethen polymerisieren kann. Da dieses System eine sehr viel geringere Aktivität aufwies als die klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, wurde es nicht industriell eingesetzt. Es eignete sich jedoch als Modellsystem, um den Mechanismus der Polymerisation der heterogenen Katalysatorsysteme zu verstehen. Viele Mechanismen, wie die Alkylierung, die Aktivierungsgleichgewichte, Metall-Olefin- $\pi$ -Komplexbildung, Polymerkettenwachstum und -kettenübertragung auf Aluminium konnten so durch kinetische Studien untersucht werden<sup>8</sup>.

Zwei entscheidende Entdeckungen führten jedoch dazu, dass heute auch Metallocene für die technische Olefinpolymerisation eingesetzt werden. Erstens fanden Reichert und Meyer<sup>9</sup> 1973 heraus, dass beim Zusatz geringer Mengen Wasser zu einem Katalysatorsystem aus Cp<sub>2</sub>TiClEt/ AlEtCl<sub>2</sub> oder Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/ AlMe<sub>2</sub>Cl die Polymerisationsaktivität erheblich gesteigert werden konnte. Dies führte zur Entdeckung des Cokatalysators Methylalumoxan, auch als MAO bezeichnet (siehe Kapitel 2.5)<sup>10,11,12</sup>. Zweitens führte die Entwicklung verbrückter ansa-Zirkonocenkomplexe durch Brintzinger und Mitarbeiter zu einer erhöhten Stereospezifität der Katalysatoren bei der Bildung der Polymere<sup>13,14</sup>.



Der große Vorteil der Metallocen-Katalysatoren liegt in ihren Single-site-Eigenschaften. Während die heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren Polymere von großer Bandbreite bezüglich Molekulargewicht und Mikrostruktur produzieren, erhält man mit den Katalysatoren des Typs  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  einheitliche Polymere.

## 2.2 Die polymerisationsaktive Spezies

Das Metallocen allein liefert noch nicht den in der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation aktiven Katalysator, sondern muss erst in die polymerisationsaktive Spezies überführt werden. Es wurde bereits sehr früh vermutet, dass ein kationisches  $d^0$ -Metallalkyl an der Olefinpolymerisation beteiligt ist. Shilov und Mitarbeiter zeigten in den frühen Sechziger Jahren durch Leitfähigkeits- und Elektrolyseversuche, dass ein Kation die aktive Spezies im Polymerisationsvorgang sein könnte<sup>15,16</sup>. Breslow, Long und Newburg schlossen aus UV/VIS-spektroskopischen und chemischen Experimenten exemplarisch für  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , dass die aktive Spezies ein Chlorid-verbrückter Komplex der Art  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{-Cl-AlR}_{n-1}\text{Cl}_{4-n}]$  oder ein Nachfolgeprodukt wie das Ionenpaar  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})]^+[\text{AlR}_{n-1}\text{Cl}_{5-n}]^-$  sein muss. Den Untersuchungen nach hat das Aluminiumalkyl die Aufgabe, das Übergangsmetall zu alkylieren und die daraus resultierende Spezies  $\text{Cp}_2\text{TiClR}$  durch Lewis-saure Komplexierung oder Chlorid-Abstraktion zu aktivieren<sup>17,18</sup> (siehe Abbildung 2-2).

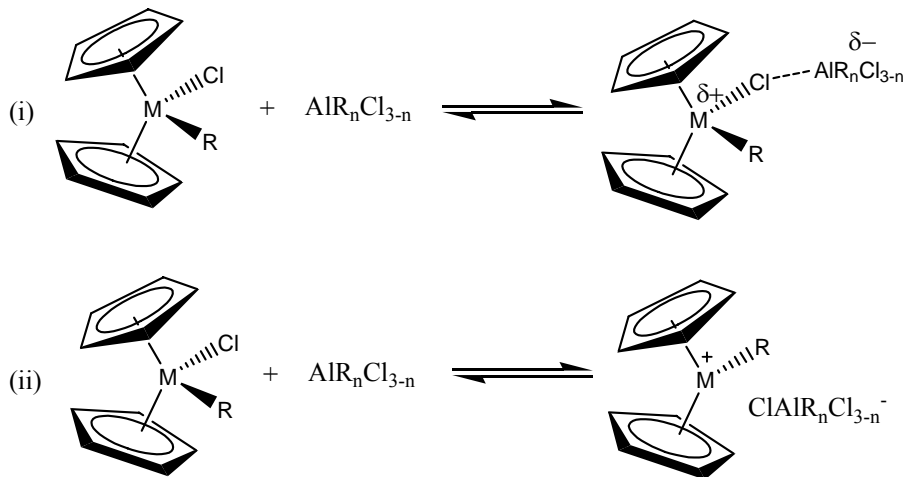


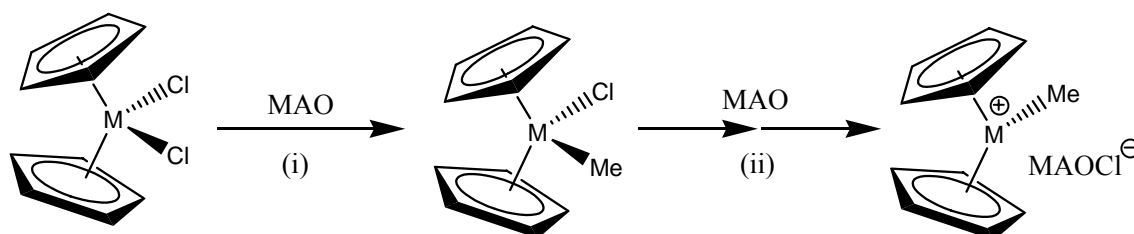
Abbildung 2-2 Aktivierung nach Vorstellung von Breslow, Long und Newburg(i) und Shilov (ii)

## 2.3 Methylalumoxan

Eine entscheidende Entwicklung der Metallocene als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation ist die Entdeckung des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO)<sup>19</sup>. Es wird durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium mit Wasser hergestellt. Methylalumoxane sind eine Gruppe von Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{AlOMe}]_n$ , wobei jeweils zwei Aluminiumatome durch eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden sind<sup>20</sup>. Während Alumoxane höherer Alkyle meist monomer oder oligomer vorliegen, ist Methylalumoxan bezüglich seiner Struktur und der Wirkung als Cokatalysator immer noch eine Art „Black-Box“<sup>21</sup>.

Trotz vieler Untersuchungen konnte die Struktur bis heute nicht zufriedenstellend geklärt werden. Man glaubt, dass es in Form von linearen oder cyclischen Oligomeren vorliegt oder Clusterstrukturen bildet, die als Gast ein Chloridion oder Metallocen enthalten können<sup>22,23</sup>. MAO enthält 25-50% Trimethylaluminium (TMA), welches teilweise frei, teilweise assoziiert mit den MAO-Clustern vorliegt<sup>24,25</sup>.

Auch seine Funktion als Cokatalysator ist noch nicht vollständig aufgeklärt<sup>26</sup>. Das Zirkonocendichlorid wird nach Zugabe von MAO bei niedrigen Aluminium-Zirkon-Verhältnissen von 10-20 zu 1 durch das darin enthaltene TMA in einem ersten Schritt vollständig monomethyliert<sup>27,28</sup> (Schema 2-1,i). Bei Zugabe von weiterem Cokatalysator und Aluminium-Zirkon-Verhältnissen von 1000-10000 zu 1 erfolgt eine Chloridabstraktion durch MAO. Die dabei gebildete Spezies wird meist als Kontaktionenpaar  $[(\text{Cp}^x_2\text{ZrMe})^+ \cdots \text{XMAO}]^-$  formuliert<sup>29,30,31</sup> (Schema 2-1,ii). Die Kontaktionenpaar liegt dabei vermutlich als inner-sphere-Ionenpaar vor.



**Schema 2-1** Teilschritte der MAO-Aktivierung: (i) Methylierung, (ii) Cl-Abstraktion

Neben diesem Kontaktionenpaar wird bei sehr hohen Aluminiumkonzentrationen die Bildung eines heterodinuklearen Zirkonocenkomplexes beobachtet, in dem die aktive Spezies und das Gegenanion als outer-sphere-Ionenpaar vorliegen und das Kation durch

TMA koordinativ abgesättigt ist<sup>32</sup>. Man ist sich noch uneinig darüber, ob dies die tatsächliche aktive Spezies darstellt.

Eine mögliche Vorstellung über die Wechselwirkung zwischen Komplex und Cokatalysator ist die des „Crown- Alumoxan“-Komplexes, in dem das MAO für den aktiven Komplex eine stabile Umgebung bildet<sup>33</sup>(Abbildung 2-3).

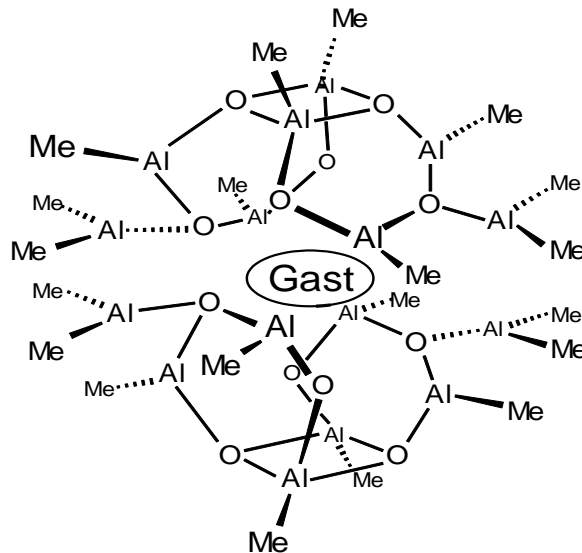


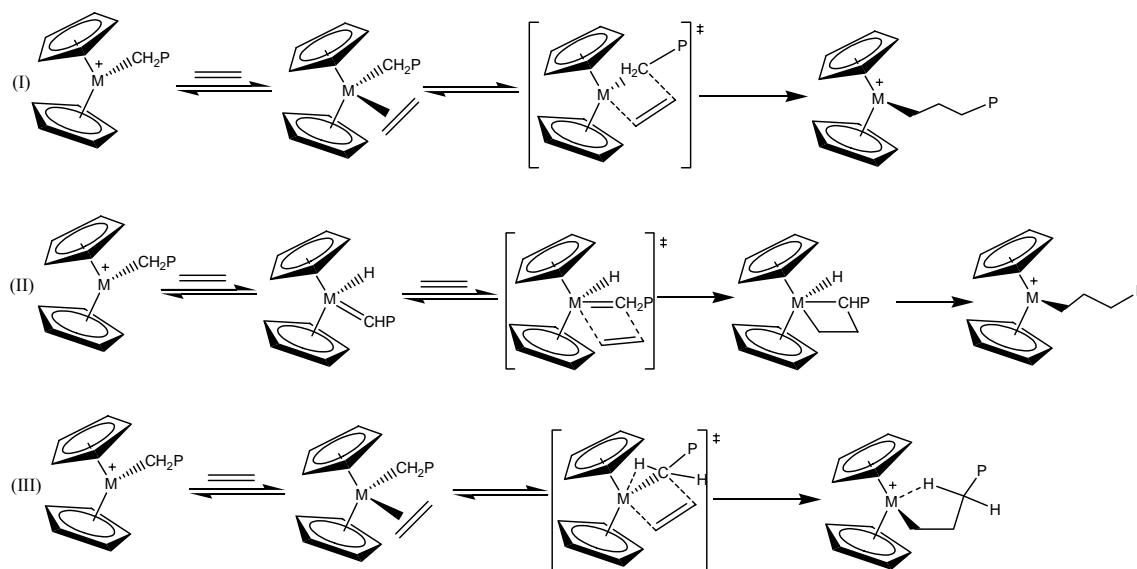
Abbildung 2-3 „Crown-Alumoxan“- Komplex

Eine weitere wichtige Funktion des MAO ist die eines *Scavangers* für Wasser und andere Verunreinigungen in der Polymerisationsmischung, die den aktivierten Komplex zersetzen können. Um gute Polymerisationseigenschaften zu erhalten, muss ein sehr großer Überschuss an Aluminium im Verhältnis zum Zirkonocen (1000-10000:1) eingesetzt werden.

## 2.4 Mechanismus der Olefinpolymerisation

Während der Polymerisation wird am polymerisationsaktiven Metallzentrum das Monomere an die Polymerkette eingebaut. Es existieren heute unterschiedliche Vorstellungen darüber, wie das Olefin in die Metall-Alkyl-Bindung insertieren kann. Cossee und Arlman<sup>34</sup> schlugen einen Mechanismus mit direkter Insertion über einen 4-Zentren-Übergangszustand vor. Diese Annahme wurde später durch ab-initio-Rechnungen gestützt<sup>35,36,37</sup>(Schema 2-2,i).

Green und Roney<sup>38</sup> entwickelten die Hypothese, dass vor der Insertion eine  $\alpha$ -Wasserstoff-Übertragung vom Ende der Polymerkette auf das Metallzentrum erfolgt und so über ein Metallcarben die Bildung eines Metallacyclobutan-Komplexes als Übergangszustand stattfindet (Schema 2-2,ii).



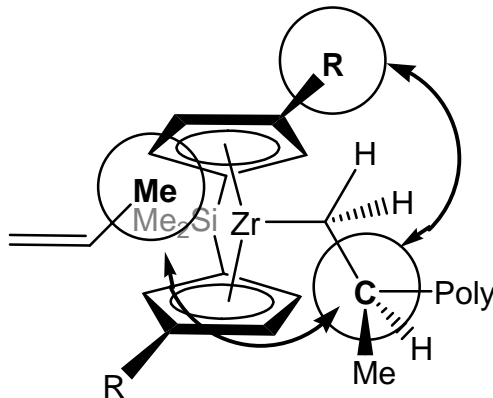
**Schema 2-2** Mechanismus nach Cossee und Arlmann (I); Mechanismus nach Green und Roney (II); „modifizierter Green-Roney Mechanismus“ (III)

Der am weitesten akzeptierte Mechanismus ist der von Brookhard und Green entwickelte „modifizierte Green-Roney-Mechanismus“ (Schema 2-2, III). Sie kombinierten den Cossee- und den Arlmann-Mechanismus und schlugen nach der Koordination des Monomeren eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung der Polymerkette im Übergangszustand mit dem Metallzentrum vor. Aus dem Übergangszustand heraus erfolgt dann die Insertion des Monomeren. Diese Vermutung konnte experimentell belegt werden<sup>39</sup>.

Nach der Insertion des Olefins in die Metall-Alkyl-Bindung wechselt bei den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren die Polymerkette nach jeder Insertion an ihre ursprüngliche Koordinationsstelle zurück. Dieser Vorgang wird als chain-backskipping bezeichnet. Bei den homogenen Metall-Katalysatoren dagegen ist die Olefinkoordination und -insertion an zwei Koordinationsstellen möglich, und die Polymerkette verbleibt nach der Insertion im Allgemeinen an ihrem neuen Platz.

## 2.5 Regio- und Stereochemie

Bei der Polymerisation von Propen können isotaktische, syndiotaktische und ataktische Mikrostrukturen entstehen. Die Polymerisation von Propen erfolgt bevorzugt über eine 1,2-Insertion des Monomeren. Bevor das Monomer in die Metall-Kohlenstoff-Bindung insertiert, wird vermutlich ein schwacher  $\pi$ -Komplex ausgebildet. Dabei wird die Orientierung des Monomeren am Metallzentrum durch die Lage der Polymerkette beeinflusst. Diese wiederum wird am Metallzentrum so anliegen, dass sie die geringst möglichen sterischen Wechselwirkungen mit dem Ligandgerüst des Katalysators erfährt. Zu Polymerisationsbeginn wird die Insertion des ersten Propens in die Zirkon-Methyl-Bindung relativ unselektiv erfolgen. Doch bereits bei der Insertion des zweiten Propens ordnet sich dieses aufgrund sterischer Wechselwirkungen so an, dass die Methylgruppe trans zum  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Polymerkette steht (Abbildung 2-4). Dadurch nimmt das Ligandgerüst des Komplexes Einfluss auf die Mikrostruktur des Polymers<sup>40,41,42</sup>.



**Abbildung 2-4** Einfluss der Polymerkette auf die Anordnung des neu insertierenden Monomers

Ataktische Polymere werden durch achirale Katalysatoren erzeugt, da die Insertion des Monomeren in die Polymerkette unspezifisch erfolgt.  $C_2$ -symmetrische, chirale Metallocene ergeben isotaktisches Polypropylen<sup>13,43</sup>, während durch  $C_s$ -symmetrische Katalysatoren syndiotaktisches Polypropylen erzeugt wird<sup>44</sup> (Abbildung 2-5).

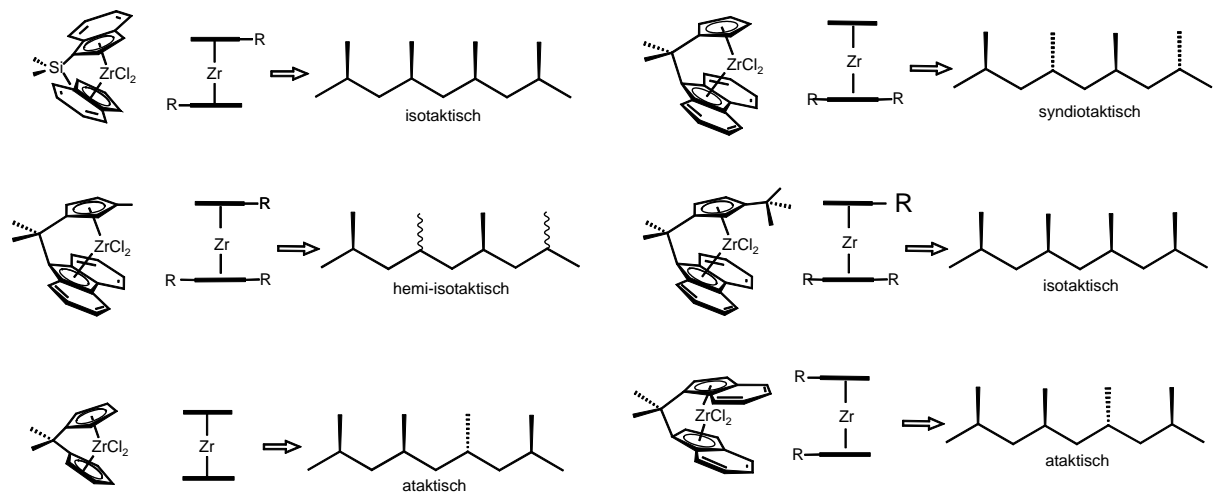


Abbildung 2-5 Zusammenhänge zwischen Katalysatorgeometrie und Polymikrostruktur

## 2.6 Trägerfixierte Metallocene

Bei der Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren, die in Lösung mit hohen Aktivitäten Polyolefine von sehr definierter Struktur und Zusammensetzung liefern, ist durch so genanntes Reaktor fouling eine technische Prozessführung nicht möglich, da das entstehende Polymer dazu neigt, sich an den Reaktorwänden festzusetzen. Das anfallende Produkt hat außerdem eine staubartige Morphologie und ist aufgrund der geringen Schüttdichte ungeeignet zur Lagerung, zum Transport und zur Weiterverarbeitung. Um gute Aktivitäten zu erreichen, wird zur Aktivierung der Metallocenkatalysatoren ein großer Überschuss an MAO benötigt, was ein nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor für die industrielle Produktion ist. Deshalb wurde versucht, die Vorteile der heterogenen Katalyse durch Ziegler-Natta-Katalysatoren und der Metallocen-Katalysatoren zu vereinen. Durch Immobilisierung der Metallocene auf Trägermaterialien konnte das Verhältnis von Aluminium zu Zirkon von 1000-10000:1 deutlich, zum Teil bis auf 40:1 gesenkt werden<sup>45,46</sup>. Die Vorteile der homogenen Katalyse, wie eine enge Molekulargewichtsverteilung, das Copolymerisationsverhalten und diastereospezifische Polymerisation mit hoher Stereoregularität bleiben dabei weitestgehend erhalten<sup>47</sup>.

Das zur Trägerung der Katalysatoren verwendete Material muss dabei hohen Anforderungen genügen. Der Katalysator muss auf dem Trägermaterial so fest gebunden sein, dass es während der Polymerisation nicht zur Ablösung von der Oberfläche kommt. Das so genannte Ausbluten des Katalysators würde wie in der

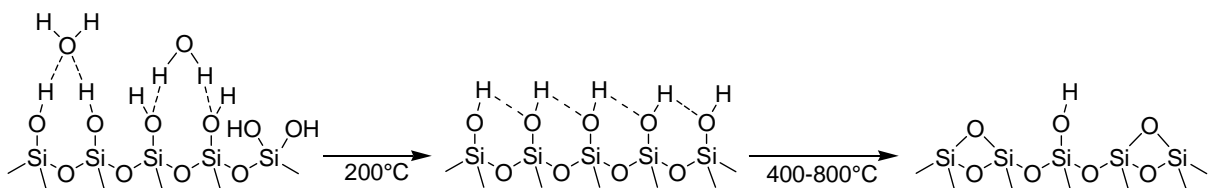
homogenen Polymerisation zu staubartigen Produkten oder Reaktor fouling führen. Das Trägermaterial darf allerdings mit dem Katalysator auch nicht zu intensiv wechselwirken, so dass es nicht zu chemischen Veränderungen am Katalysator oder zu einer Blockade der aktiven Zentren kommt. Außerdem muss das Trägermaterial in der Lage sein, bis auf kleinste Partikelgrößen (<100 nm) zu fragmentieren. Dies ist besonders bei der Herstellung von Folien von Bedeutung, da es durch Streuung von Licht an unfragmentiertem Trägermaterial zu Eintrübungen kommen kann.

Ein entscheidender Unterschied zwischen homogen gelösten und trägerfixierten Katalysatoren ist die Aktivität der Systeme. Bis auf wenige Ausnahmen liegt die Aktivität der geträgerten Katalysatoren nur bei der Hälfte bis einem Zehntel der Aktivität der löslichen Katalysatoren. Tait und Mitarbeiter<sup>48</sup> stellten fest, dass 91% der Zirkonocentren in Lösung durch MAO aktiviert werden, während bei den geträgerten Zirkonocenen nach Zugabe von MAO nur etwa 9% aktiv sind.

## 2.7 Silica- geträgerte Katalysatoren

Die am häufigsten verwendete Methode der Trägerfixierung von Metallocenen ist die Immobilisierung des aktivierten Komplexes auf Silica. Silica ist in der Lage, bis auf 10 nm kleine Primärpartikel zu fragmentieren. Die entstehenden SiO<sub>2</sub>-Primärpartikel sind klein genug, um die Produkteigenschaften des Polymers nicht negativ zu beeinflussen.

Die Immobilisierung des aktivierten Katalysators erfolgt hauptsächlich über die Si-OH Gruppen auf der Kieselgeloberfläche. Die Konzentration der Si-OH Gruppen kann dabei in der Vorbereitung des Silicaträgers kontrolliert werden. Bei 200°C wird adsorbiertes Wasser von der Oberfläche des hydrophilen Silica entfernt<sup>49</sup>. Bei Temperaturen zwischen 400°C und 800°C wandeln sich die Silanolgruppen durch Kondensation in Siloxane um. Dabei sinkt die Konzentration der Silanolgruppen mit zunehmender Temperatur<sup>50</sup> (siehe Abbildung 2-6). Der gesamte Prozess wird Calciniertung genannt.



**Abbildung 2-6** Calciniertung von Silica bei hohen Temperaturen

Die verbliebenen Silanolgruppen werden durch Behandlung mit dem Cokatalysator MAO zur Reaktion gebracht und so für das aktivierte Metallocen unschädlich gemacht. Nach Reaktion der Silanolgruppen mit dem Cokatalysator wird das meist voraktiviert Metallocen zum Träger gegeben und durch nukleophile Wechselwirkung mit diesen so fest gebunden, dass ein Ausbluten des Katalysators vom Träger während der späteren Polymerisation verhindert werden kann (Abbildung 2-7).

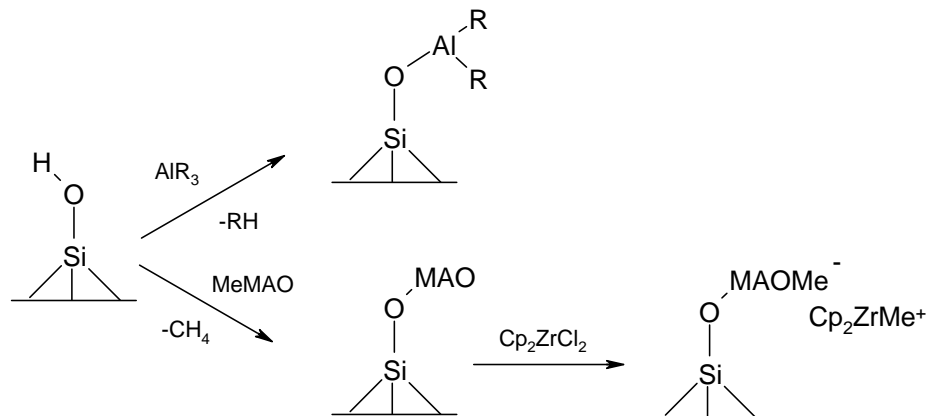


Abbildung 2-7 Immobilisierung eines Metallocenes auf Silica

## 2.8 Organische Materialien als Träger für Metallocene

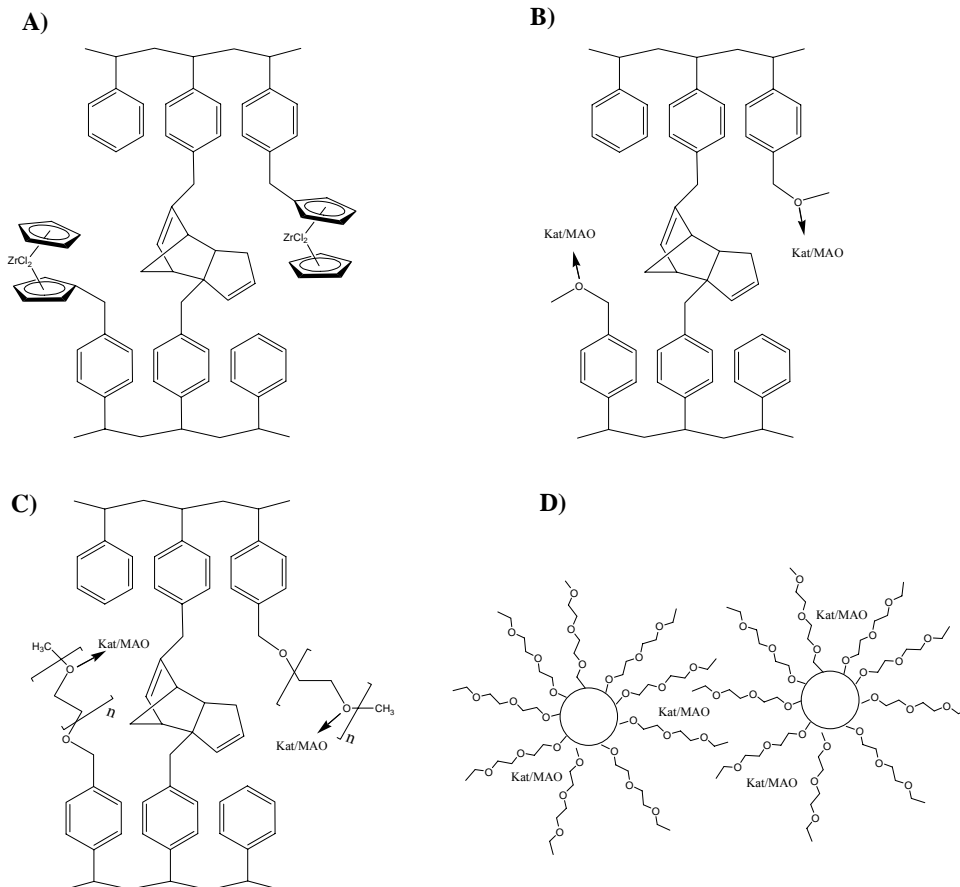
Während des Trägerungsprozesses kann es passieren, dass nicht alle Trägerpartikel homogen mit Katalysator imprägniert werden. Die nur auf der Oberfläche mit Katalysator beladenen, anorganischen Partikel können während der Polymerisation nicht fragmentieren und verbleiben so als mikroskopische Partikel im Produkt und führen dort als Verunreinigungen zu Eintrübungen. Deshalb wurde von einigen Arbeitsgruppen der Versuch unternommen, organische Materialien, die mit dem resultierenden Produkt besser verträglich sein sollten, als Trägermaterial zu verwenden. Dabei wurde in erster Linie versucht, den Katalysator kovalent an das Trägermaterial, meist Polystyrol, zu binden. Soga und Mitarbeiter synthetisierten so Polystyrole, die mit  $C_5$ -symmetrischen Liganden funktionalisiert waren. Nach Reaktion mit Zirkontetrachlorid erhielten sie Katalysatoren, die, mit MAO aktiviert, syndiotaktisches Polypropylene produzierten<sup>51</sup>.

Auch in unserer Arbeitsgruppe wurde zuerst versucht, die Katalysatoren kovalent an lineares Polystyrol zu binden. Dazu wurde das Polystyrol mit Cyclopentadienylliganden funktionalisiert und diese mit  $CpZrCl_3$  zur Reaktion gebracht<sup>52,53</sup> (Abbildung 2-8, A).



Um eine Quervernetzung zwischen den Polystyrolträgern zu erhalten und somit ein zu schnelles Fragmentieren des Trägers und damit eine schlechte Produktmorphologie zu verhindern, wurden nicht alle Cyclopentadienylliganden mit Metallocenen umgesetzt. Die verbliebenen Cp-Reste wurden durch Diels-Alder-Reaktion miteinander zur Reaktion gebracht und so eine Quervernetzung des Trägers erreicht. Diese so entstandenen Katalysatorsysteme zeigten hohe Aktivitäten in der Ethen und Propenpolymerisation. Nachteile dieser Art der Immobilisierung waren allerdings die begrenzte Auswahl an Katalysatoren, die so hergestellt werden konnten, und die schnelle Fragmentierung des Trägers, die trotz der Quervernetzung durch die Cp-Reste zu schlechten Produktmorphologien führte.

Eine Weiterentwicklung der Polystyrolträger war die Einführung von Methoxygruppen im linearen Polystyrol (siehe Abbildung 2-8, B). Durch Wechselwirkung zwischen dem aktivierten Metallocene/MAO-Komplex und den nukleophilen Methoxygruppen konnten die Katalysatoren nicht-kovalent an das Trägermaterial gebunden werden. Die Zahl der einsetzbaren Metallocene erhöhte sich deutlich<sup>54</sup>. Da die Quervernetzung durch die Cyclopentadienylgruppen nicht effektiv genug erschien und die Vernetzung durch die Methoxygruppen ebenfalls zu schwach war, wurden zusätzlich Polyethylenoxidketten in das Polystyrol eingebracht, um durch Wechselwirkung zwischen MAO und den PEO-Ketten eine stabilere Quervernetzung zu erzeugen (Abbildung 2-8, C). Durch die erhöhte Vernetzung und die somit kontrollierte Fragmentierung des Trägermaterials konnte mit diesen Katalysatorsystemen eine verbesserte Produktmorphologie erhalten werden. Die Immobilisierung des aktivierten Metallocenes erfolgte dabei durch Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffgruppen der Polyethylenoxidketten und dem Metallocen-MAO-Komplex<sup>55</sup>.



**Abbildung 2-8** Weiterentwicklung der Polystyrolträger

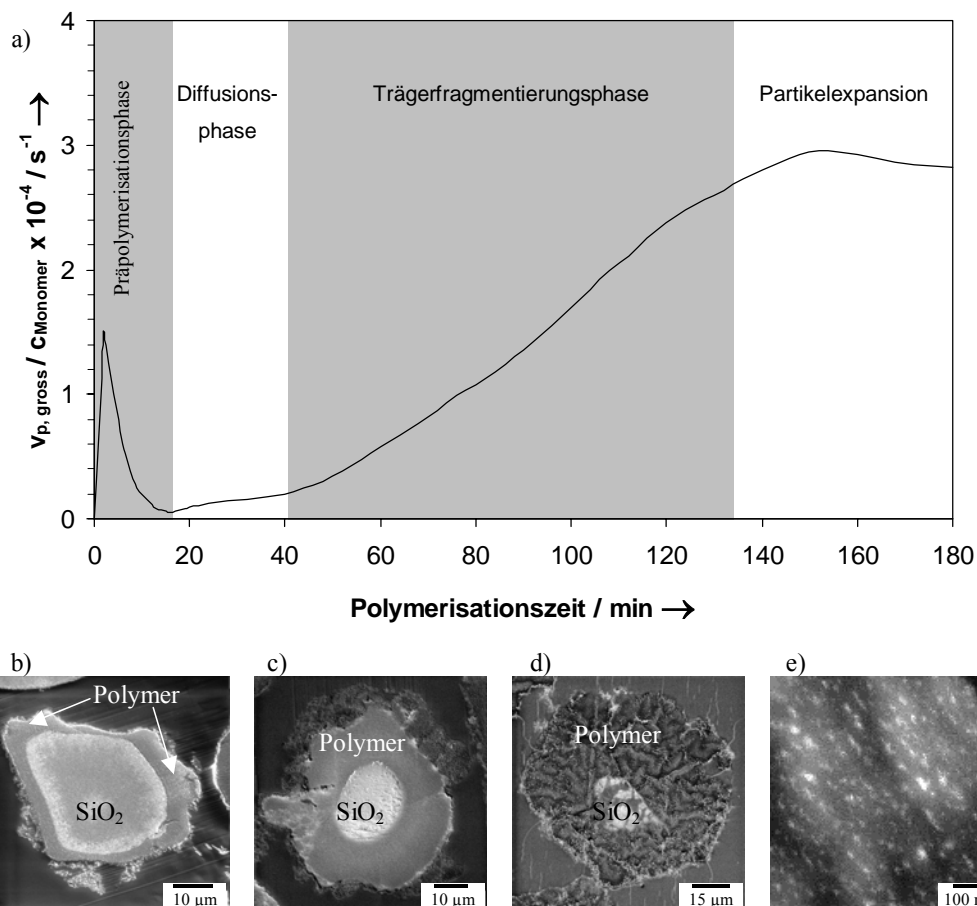
Neben linearen Polystyrolen wurde außerdem die Verwendung von oberflächenfunktionalisierten Latexpartikeln als Trägermaterial getestet<sup>56,57</sup> (siehe Abbildung 2-8, D). Die 50-200 nm großen Latexpartikel wurden durch Miniemulsionspolymerisation hergestellt und waren an der Oberfläche durch die Verwendung von Emulgatoren und funktionellen Monomeren derart funktionalisiert, dass der Katalysator durch Wechselwirkung mit diesen Gruppen an der Oberfläche adsorbiert werden konnte. Die Latexträgersysteme waren dabei durch die verwendbaren Monomere und Emulgatoren sehr variable und lieferten in Verbindung mit Metallocenen Polyolefine mit sehr guten Produktmorphologien und -eigenschaften.

## 2.9 Fragmentierung der heterogene Katalysatoren

Eine der wichtigsten Eigenschaften der heterogenen Katalysatorsysteme ist ihre Fragmentierbarkeit in kleinste Primärpartikel während der Polymerisation. Nur durch die Fragmentierung eines Trägers können gute Aktivitäten in der Polymerisation und

eine einwandfreie Produktmorphologie erhalten werden. Die Fragmentierung des Katalysatorpartikels wird durch physikalische Kräfte des entstehenden und sich ausdehnenden Polymers bewirkt, die den Katalysator in Bruchstücke von wenigen Nanometern aufspalten. Dabei soll die ursprüngliche Form des Katalysatorpartikels die Morphologie des Endproduktes steuern<sup>58,59</sup>, und die entstehenden Polymerpartikel sollen die Ausgangsform der Katalysatorpartikel replizieren, wobei sich lediglich die Größe der Partikel erheblich erhöht.

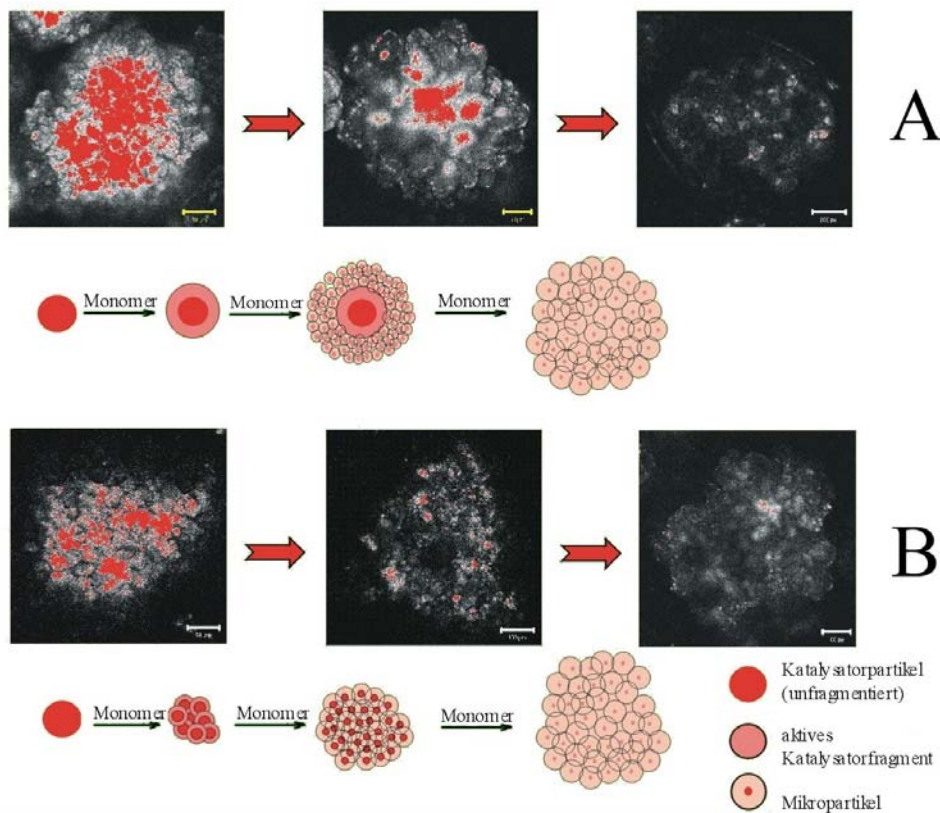
Da die Katalysatorfragmentierung einen wichtigen Einfluss auf die Olefinpolymerisation hat und entscheidende Eigenschaften der Katalysatoren davon abhängig sind, wurde viel Arbeit in die Untersuchung der Katalysatorfragmentierung investiert. So konnte in der Gasphasen- und Suspensionspolymerisation durch Verwendung von Massendurchflussmessern über den Monomerverbrauch das Polymerisationsverhalten von Katalysatorsystemen untersucht werden. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von Schnittpräparaten einzelner gebildeter Polymerpartikel wurden anschließend Informationen über das Fragmentierungsverhalten der Katalysatoren gewonnen. Untersuchungen zur Fragmentierung von auf Silica geträgerten Katalysatoren unter milden Bedingungen zeigten, dass sich die Polymerisation in verschiedene Phasen einteilen lässt (siehe Abbildung 2-9). In der Präpolymerisationsphase wird um das Katalysatorpartikel eine dünne, kristalline Polymerhülle gebildet, die die Diffusion von Monomer in das Innere des Partikels behindert. Dadurch kommt es kurzfristig zu einer verminderten Aktivität. Nach dieser so genannten Diffusionsphase, in der Monomer ins Innere des Partikels vordringt, werden weitere aktive Zentren vom Monomer erreicht. Durch die hydraulischen Kräfte des entstehenden Polymers beginnt die Fragmentierung des Katalysatorpartikels, und immer mehr aktive Zentren, die sich an der Polymerisation beteiligen, werden freigesetzt. Die Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisation nimmt stetig zu, bis sie nach der totalen Fragmentierung der Katalysatorpartikel ihr Maximum erreicht. Danach kommen keine weiteren aktiven Zentren hinzu, und die Expansionsphase des Partikels beginnt. Im weiteren Verlauf der Polymerisation wird eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, die durch den immer länger werdenden Diffusionsweg des Monomers durch ständig neu gebildetes Polymer im Inneren des Polymerpartikels erklärt werden kann<sup>60,61,62</sup>. Diese Art der Fragmentierung wird „Polymer-Growth and Particle-Expansion-Model“ genannt.



**Abbildung 2-9** a) Polymerisationsgeschwindigkeit in Suspension in Abhängigkeit von der Zeit mit den verschiedenen Ablaufphasen. **b-d)** SEM-Mikrographien von Ultradünnschnitten eines Partikels **b)** in der Präpolymerisationsphase, **c)** und **d)** in der Trägerfragmentierungsphase, **e)** TEM-Mikrographien eines Ultradünnschnittes eines Partikels in der Partikelexpansionsphase

Die Untersuchung von Schnittpräparaten einzelner Polymerpartikel ist aufwändig und zeitraubend, wodurch nur eine kleine Auswahl an Partikeln untersucht werden können. Deshalb wurde in unserer Arbeitsgruppe eine Methode entwickelt, in der durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie (LSCFM) eine Vielzahl von Polymerpartikeln untersucht werden kann. Um Fragmentierungsstudien an den Latexpartikelträgersystemen durchführen zu können, wurde in die Latexpartikel ein Perylenfarbstoff copolymerisiert, der später durch LSCFM im Polyethylen sichtbar gemacht werden konnte<sup>63</sup>. Für das Latexpartikelträgersystem zeigte sich dabei, dass dieses nicht wie ein Silicaträger nach dem Particle-Growth Model fragmentiert, sondern die Polymerisation gleichzeitig sowohl auf der Oberfläche sowie im Innern der Katalysatorpartikel startet. Der Mechanismus der Fragmentierung ist deshalb mit dem Multi-Grain-Model der  $MgCl_2$  getragerten Ziegler-Natta-Katalysatoren vergleichbar (siehe Abbildung 2-10, B). Durch farbstoffmarkierte Silicapartikel konnte mittels

LSCFM ebenfalls das „Polymer-Growth and Particle-Expansion-Model“ bestätigt werden (siehe Abbildung 2-10, A)<sup>64</sup>.



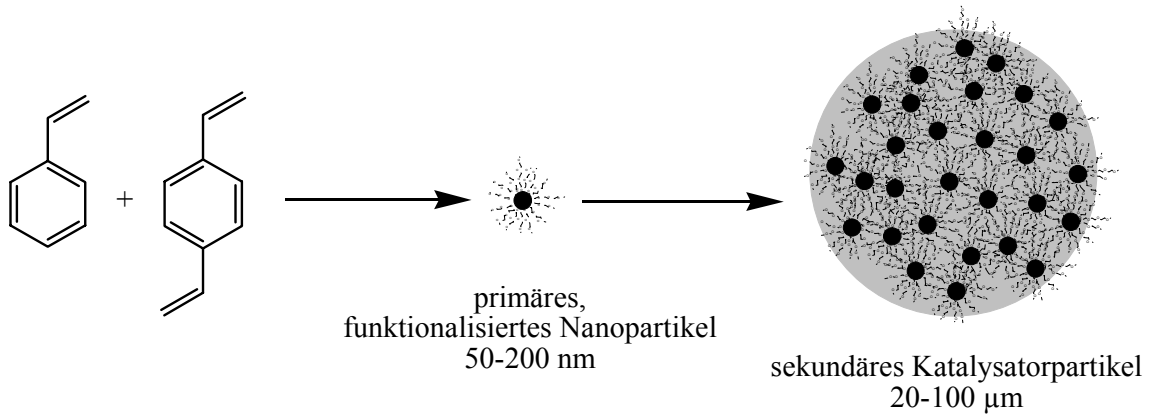
**Abbildung 2-10** Fragmentierungsschema von Silica (A) und Latexpartikeln (B)

Die Untersuchungen in Suspensionspolymerisation zum Fragmentierungsverhalten werden als integrale Methode bezeichnet, da lediglich ein Durchschnittsverhalten von vielen Katalysatorpartikeln erhalten wird. In den letzten zehn Jahren wurde von Reichert und Mitarbeitern<sup>65</sup> eine Methode zur Beobachtung von einzelnen Katalysatorpartikeln entwickelt. Mittels Videomikroskopie gelang es, das Polymerisationsverhalten einzelner Katalysatorpartikel zu beobachten und auszuwerten. Für diese Untersuchungen wurde in einem Minireaktor in Gasphasenpolymerisation das Wachstum der Katalysatorpartikel digital aufgenommen und analysiert. Fink und Mitarbeiter entwickelten diese Methode weiter und konnten bereits das Polymerisationsverhalten von geträgerten Katalysatoren in der Copolymerisation von Ethen mit Propen oder höheren  $\alpha$ -Olefinen beobachten<sup>66,67</sup>. So war es möglich, auch komplexe Vorgänge wie die Copolymerisation zweier Monomere zu untersuchen.

### 3 Zielsetzung der Arbeit

Neben den traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren existiert heute eine Reihe von modernen Metallocenkomplexen, mit denen  $\alpha$ -Olefine zu Polymeren von definiertem Molekulargewicht mit enger Molekulargewichtsverteilung polymerisiert werden können. Außerdem erlauben diese Katalysatoren einen kontrollierten Einbau von Comonomeren sowie eine gute Kontrolle der Stereoregularität der Mikrostruktur. Die homogene Polymerisation mit den Metallocenkomplexen birgt jedoch einige Nachteile. So scheidet sich das entstehende Polymer auf den Reaktorwänden ab und verursacht so genanntes Reaktor-Fouling. Um eine industrielle Prozessführung zu erlauben und eine gute Kontrolle über die Morphologie des Kunststoffes zu haben, müssen die Metallocenkatalysatoren ähnlich den Ziegler-Natta-Katalysatoren auf geeigneten Materialien immobilisiert werden. Als geeignete Träger haben sich bisher hauptsächlich anorganische Materialien wie Silica oder Magnesiumchlorid durchgesetzt. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie mit dem entstehenden Kunststoff inkompatibel sind und daher im Produkt durch große Trägermaterialfragmente zu Verunreinigungen führen können. Bei der Herstellung von Folien kann es durch Streuung von Licht an großen Fragmenten zu unerwünschten Eintrübungen kommen.

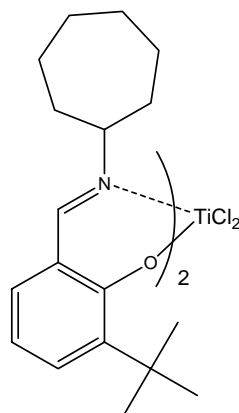
Organische Materialien, die ebenfalls als Träger vorstellbar sind, sollten mit den Kunststoffen besser kompatibel sein. Deshalb wurde in unserer Arbeitsgruppe auf der Basis von quervernetzten Polystyrolatexpartikeln ein neuartiges Trägerungskonzept entwickelt. Durch Oberflächenfunktionalisierung der Latexpartikel kann der Katalysator mit Hilfe des verwendeten Cokatalysators immobilisiert werden. Die zum Katalysatorpartikel agglomerierten Latexpartikel fragmentieren während der Polymerisation bis auf die ursprünglichen Primärpartikel und verteilen sich so homogen im produzierten Kunststoff.



**Abbildung 3-1** Aufbau eines Katalysatorpartikel aus primären Latexpartikeln

Als Katalysatoren wurden bisher nur Zirkonocene mit cyclopentadienylartigen Liganden auf den Latexpartikeln trägerfixiert.

- Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass das entwickelte Trägersystem auch für die Immobilisierung von Katalysatoren mit neuartigen Liganden geeignet ist. So existiert heute eine Reihe von neuen Katalysatoren, die Post-Metallocene genannt werden. Diese besitzen verschiedene frühe und späte Übergangsmetalle als Zentralatom und Liganden auf der Basis von verschiedenen koordinativen Liganden mit Amin-, Imin-, Phenoxy- oder Pyridingruppen. Dabei sind besonders die so genannten FI-Katalysatoren interessant, da diese in der Lage sind, ultrahochmolekulares Polyethylen zu produzieren.



**Abbildung 3-2** ein so genanntes Post-Metallocen, hier mit einem Phenoxy-Imin-Liganden und Titan als Zentralatom

- Im Rahmen der Arbeit soll geprüft werden, wie sich unterschiedliche physikalische und chemische Bedingungen bei der Trägerung und der Polymerisation der Postmetallocene auf die Aktivität des Katalysatorsystems, das Molekulargewicht und die Morphologie des Polymers auswirken.
- Es soll untersucht werden, wie sich die Immobilisierung der Postmetallocene auf den Latexpartikeln auf deren Eigenschaften in der Ethenpolymerisation auswirkt. Von Interesse ist zum Beispiel die Einwirkung der nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche der Latexpartikel, da durchaus vorstellbar ist, dass der Teil des Liganden, der mit dem Zentralatom nur durch koordinative Wechselwirkung verbunden ist, durch andere nukleophile Gruppen verdrängt werden kann.
- Die Immobilisierungs- und Polymerisationsbedingungen sollen so an die Bedürfnisse der Katalysatoren angepasst werden, dass ein industriell einsetzbares Katalysatorsystem erhalten wird. Dabei ist besonders eine hohe Produktivität des Katalysatorsystems mit reproduzierbaren Ergebnissen gefordert. Die Eigenschaften des erhaltenen Polymeren müssen ebenfalls gut reproduzierbar sein und die Morphologie des Produktes eine möglichst hohe Schüttdichte und körnige Partikelform aufweisen, um eine industrielle Weiterverarbeitung zu erlauben.
- Die auf den neuartigen Katalysatoren basierenden Systeme sollen mit Systemen basierend auf den bisher untersuchten Metallocenen verglichen werden. Dabei soll durch Einsatz einer Kombination verschiedener Polymerisations- und Analysemethoden das Polymerisationsverhalten untersucht und gegenübergestellt werden. Es soll auf Unterschiede im Immobilisierungsprozess, im Fragmentierungsverhalten oder in der Produktmorphologie geachtet werden. Eine besondere Rolle soll dabei der videomikroskopischen Untersuchung des Wachstumsverhaltens der Katalysatorpartikel in der Kombination mit Rasterelektronenmikroskopie der produzierten Polymere zukommen. Durch Anwendung von Massendurchflussmessern in der Suspensionspolymerisation soll über den Verbrauch an Monomer ein mechanistisches Model der Polymerisation von auf Latexpartikeln geträgerten Katalysatoren entwickelt werden.



- Durch die Kombination der verschiedenen Polymerisationsmethoden soll das bereits existierende Bild des Fragmentierungsverhaltens der auf Latexpartikeln geträgerten Katalysatoren vervollständigt werden.

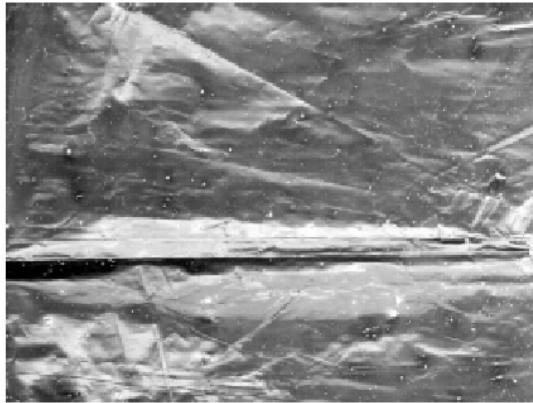
## 4 Das Latexpartikel-Trägersystem

### 4.1 Einleitung

Metallocenkatalysatoren liefern in homogener Polymerisation nur staubartiges Polymer von sehr geringer Schüttdichte, weshalb man von einer schlechten Produktmorphologie spricht. Eine industrielle Prozessführung in homogener Polymerisation ist nur in speziellen Fällen bei Polymerisationstemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polymers möglich. Andernfalls wird so genanntes Reaktor fouling beobachtet. Dabei setzt sich das entstehende Polymer an den Reaktorwänden fest und bei Produktion des Polymers in Polymerisationsröhren kann es im Laufe der Zeit zu einem totalen Verschluss der Röhren kommen. Deshalb müssen die Metallocen-Katalysatoren ähnlich den Ziegler-Natta-Katalysatoren auf geeigneten Materialien immobilisiert werden. So wird das entstehende Polymer sofort auf der Oberfläche des Trägermaterials abgeschieden und sich nicht aus der Polymerisationslösung an den Reaktorwänden abscheiden.

Die gängigen Träger in der industriellen Anwendung von Metallocenen sind anorganische Materialien wie Silica and  $MgCl_2$ <sup>68</sup>. Da der Katalysator nach der Polymerisation im Produkt verbleibt, kommt es zu Verunreinigungen. Um diese möglichst gering zu halten, müssen die Katalysatoren eine hohe Produktivität besitzen, das heißt pro Gramm heterogenem Katalysator sollten mindestens 15-20 kg Polymer gebildet werden. Das Problem der anorganischen Trägermaterialien ist deren Inkompatibilität mit den gebildeten Kunststoffen. Fragmentieren die anorganischen Trägerpartikel nicht bis zu den wenige Nanometer großen Primärpartikeln des Silicas, kommt es durch Streuerscheinungen an den großen Fragmenten zu Eintrübungen im Produkt (Abbildung 4-1). Dies ist besonders ungünstig, wenn aus dem Kunststoff transparente Folien hergestellt werden sollen. Organische Materialien sollten mit dem gebildeten Kunststoff besser kompatibel sein und zu keinen Eintrübungen im Produkt führen. Deshalb wurde basierend auf Polystyrol ein neuartiges Trägersystem entwickelt. Erste Versuche mit linearem Polystyrol zeigten, dass ein aktiviertes Metallocen zwar durch funktionelle Gruppen an den Träger gebunden werden kann, ohne dass die Polymerisationsaktivität des Katalysators verloren geht<sup>54,56</sup>. Durch das lineare Polystyrol gelang allerdings nur eine mäßige Kontrolle über die Produktmorphologie, und das erhaltene Polymer hatte nur eine sehr geringe Schüttdichte. Es zeigte sich, dass

eine gute Kontrolle über die Produktmorphologie nur durch irreversibel quervernetzte Primärpartikel, die durch reversible Vernetzung zu sekundären Partikeln agglomerieren können, erhalten wird. Dies können zum Beispiel Divinylbenzol vernetzte Polystyrolpartikel sein, die mit Hilfe der Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation synthetisiert werden.

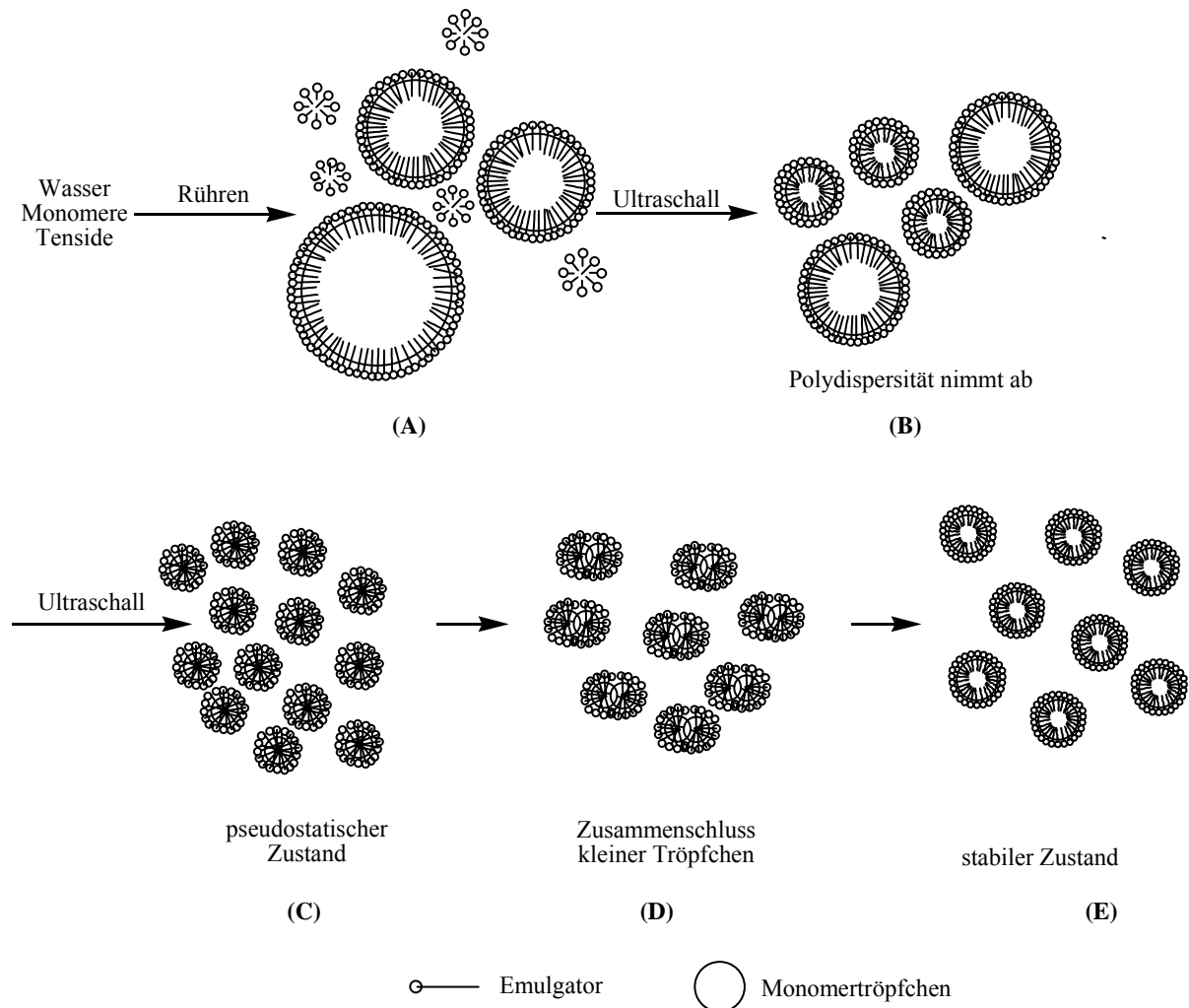


**Abbildung 4-1** Inhomogenitäten (helle Flecken) in einer PE-Folie, eventuell verursacht durch unvollständig fragmentiertes Silica

## 4.2 Miniemulsionspolymerisation

Bei der Miniemulsionspolymerisation werden stabile Nanotröpfchen einer Ölphase in einer kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert. Das Prinzip der Miniemulsionspolymerisation beruht auf der Verwendung von Emulgatoren, die in Wasser Mizellen bilden, und auf Reagenzien, die in der kontinuierlichen Phase unlöslich sind (Abbildung 4-2,A). Die Mizellen werden durch Zusatz eines Ultrahydrophobs, zum Beispiel Hexadecan, stabilisiert<sup>69</sup>, wodurch die Ostwaldreifung der Monomertröpfchen, die durch den Emulgator stabilisiert sind, stark verlangsamt wird. Die Größe der Tröpfchen, die durch physikalische oder mechanische Scherkräfte erzeugt werden, lässt sich durch die Art der Emulgatoren und die Dauer der Einwirkung der Scherkräfte beeinflussen und liegt meist zwischen 30 und 500 nm. Zu Beginn der Homogenisierung durch die Scherkräfte ist die Größenverteilung der Tröpfchen noch relativ breit (Abbildung 4-2, B). Nach Erreichen eines pseudostatischen Zustandes (Abbildung 4-2, C) wird durch Zusammenschluss oder Spaltung (Abbildung 4-2, D) der Tropfen bald ein stabiler Zustand erreicht (Abbildung 4-2, E), der über Wochen erhalten werden kann.

Durch wasserlösliche Initiatoren wie Peroxide, Persulfate, Azoinitiatoren oder Redoxinitiatoren kann die Miniemulsion auspolymerisiert werden.



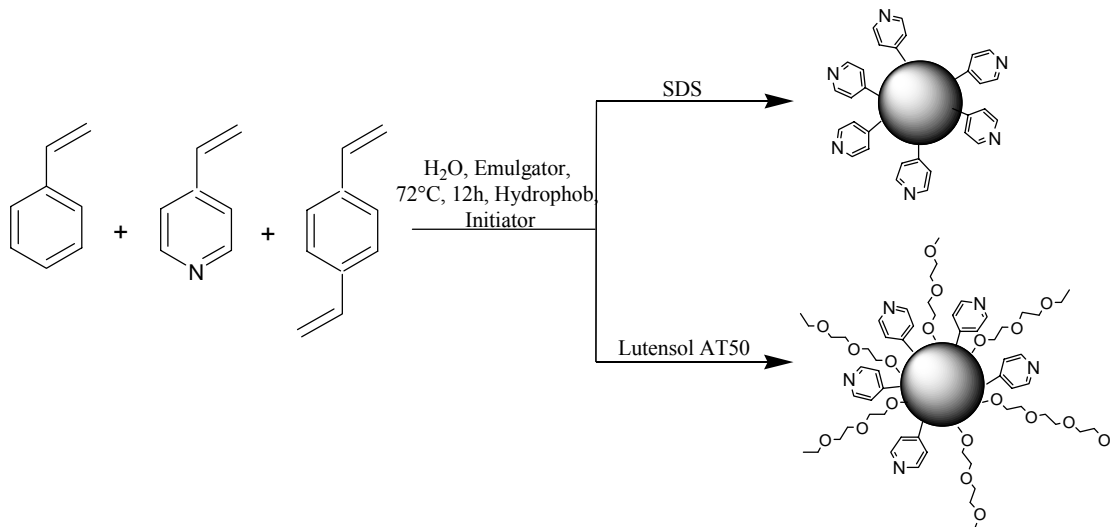
**Abbildung 4-2** Mechanismus der Miniemulsionserzeugung

Mit der Methode der Miniemulsion lassen sich monodisperse Latexpartikel erzeugen, die als Trägermaterial für Katalysatoren geeignet sind.

### 4.3 Synthese der Latexpartikel

Für die Immobilisierung der Katalysatoren wurden Latexpartikel auf der Basis von Styrol und anderen Styrolderivaten in Miniemulsion hergestellt. Das Ziel der Arbeit war die Immobilisierung neuartiger Katalysatoren und mechanistische Untersuchungen zur Ethenpolymerisation durch Latexpartikel-geträgerte Katalysatoren. Die Weiterentwicklung neuer Latexpartikel als Trägersysteme war nicht von Interesse.

Deshalb wurde auf bereits existierende Latexpartikelträger zurückgegriffen (siehe Abbildung 4-3)<sup>70,71</sup>. Es wurde lediglich, wenn notwendig, eine Verbesserung der Systeme vorgenommen.



**Abbildung 4-3** Syntheschema oberflächenfunktionalisierter Latexpartikel

Die Latexpartikel wurden aus den Monomeren Styrol, 4-Vinylpyridin, quervernetzt mit Divinylbenzol, durch Miniemulsionspolymerisation in Wasser hergestellt. Nach der Polymerisation und Aufreinigung durch Gefriertrocknung fielen die Latexpartikel als feines Pulver an. Da die Immobilisierung der Katalysatoren in Toluol erfolgt, ist eine Quervernetzung der Latexpartikel durch Divinylbenzol notwendig, da es sonst zu einem starken Quellen oder sogar Auflösen der Latexpartikel in Toluol kommen kann und der Katalysator so in den Partikel eingeschlossen werden könnte. Styrol-4-Vinylpyridin-Latexpartikel wurden bereits im Rahmen einer Doktorarbeit als Trägerpartikel getestet. Die Partikel waren auf der Oberfläche mit PEO-Ketten funktionalisiert.

### 4.3.1 Synthese der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

Die Synthese der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel erfolgte unter Verwendung von Lutensol AT50 als Emulgator. Da sich das Lutensol AT50, ein Fettalkoholethoxylat mit 50 Ethylenoxideinheiten, bei Raumtemperatur nur schlecht löste, wurde der Emulgator bei erhöhter Temperatur in Wasser gerührt und dadurch in Lösung gebracht. Die Monomere Styrol (45 mol%), 4-Vinylpyridin (45 mol%) und

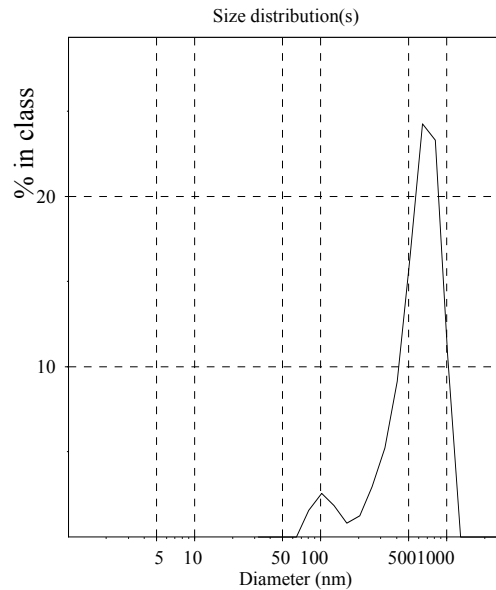
Divinylbenzol (10 mol%) wurden mit Hexadecan gemischt zur Lösung des Emulgators gegeben und mittels eines Ultraschallfingers eine Miniemulsion erzeugt. Durch Injektion des Radikalstarters  $\alpha,\alpha'$ -Azodiisobutyramidindihydrochlorid (V-50) polymerisierte die Miniemulsion aus. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die entstandene Dispersion abfiltriert, um eventuell entstandene Agglomerate abzutrennen. Die Aufreinigung der Dispersion erfolgte durch Membranfiltration (Polyethersulfonmembran mit Cut off von 50.000 g/mol). Dadurch können Monomere, Emulgator und Oligomere abgetrennt werden.

Bei der Gefriertrocknung der Dispersion sollten die getrockneten Latexpartikel als feines Pulver anfallen. Bilden sich während der Gefriertrocknung Latexagglomerate, lassen sich diese während der Trägerimmobilisierung nicht mehr redispersieren (Abbildung 4-4).



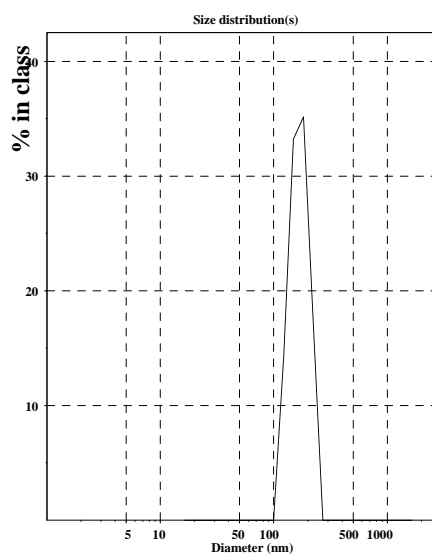
**Abbildung 4-4** feinpulvrige Latexpartikel (A), harte Agglomerate von Latexpartikeln (B)

Die Analyse der Latexpartikelgrößenverteilung durch dynamische Lichtstreuung ergab für die beschriebenen Partikel eine durchschnittliche Größe von etwa 500 nm, wobei zudem eine bimodale Größenverteilung der Partikel vorlag (Diagramm 4-1). Die Bildung von relativ großen Latexpartikeln kann mit der Verwendung des nichtionischen Emulgators Lutensol AT50 erklärt werden, da die Effektivität des Emulgators schlechter ist als die eines ionischen Emulgators. Diese Latexpartikel waren für den Gebrauch als Trägersystem für Katalysatoren ungeeignet, da die recht großen Latexpartikel durch vermehrte Streuung des Lichts zu Eintrübungen im späteren Produkt führen können.

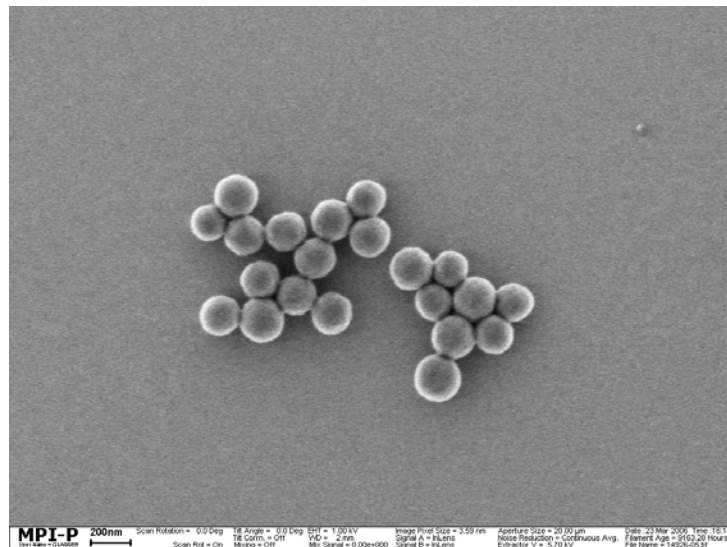


**Diagramm 4-1** Größenverteilung der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

Um die Größe der Latexpartikel zu reduzieren, wurde versucht, durch Zusatz geringer Mengen an ionischem Emulgator kleinere Trägerpartikel zu erzeugen<sup>72</sup>. Durch den Zusatz von geringen Mengen Cetyltrimethylammoniumbromid, einem ionischen Emulgator, der die Effizienz von sterisch wirkenden Emulgatoren erhöhen kann, zum Lutensol AT50 konnte die Größe der Latexpartikel bei sonst gleichen Polymerisationsbedingungen auf etwa 150 nm reduziert werden (siehe Diagramm 4-2 & Abbildung 4-5).



**Diagramm 4-2** repräsentative Größenverteilung von PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln, hergestellt mit einem Coemulgator



**Abbildung 4-5** PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel hergestellt mit Coemulgator in einer SEM-Aufnahmen

Neben den PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln wurden auch Latexpartikel als Trägersystem verwendet, die nur mit Pyridingruppen auf der Oberfläche funktionalisiert waren.

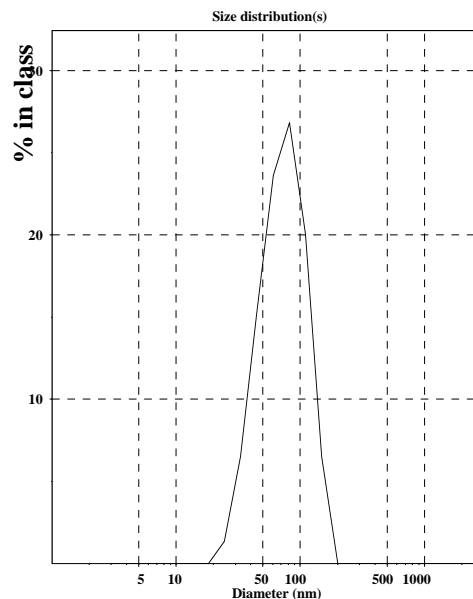
### 4.3.2 Synthese der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

Die Synthese der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel erfolgte ähnlich zu derjenigen der PEO-Pyridin-funktionalisierten Partikel. Es wurde etwa das gleiche Mengenverhältnis zwischen dem Emulgator Natriumdodecylsulfat und Monomeren verwendet wie für die unter 4.3.1 beschriebenen Partikel. Der Emulgator wurde in Wasser gelöst und nach Zugabe der Monomere und des Hydrophobes durch physikalische Scherkräfte eine Miniemulsion erzeugt. Diese wurde ebenfalls mit dem Initiator V-50 auspolymerisiert und die Dispersion durch Membranfiltration aufgereinigt.

Die Partikelgrößenverteilung der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln lag bei 50 nm (siehe Diagramm 4-3). Die kleinere Partikelgröße kann mit den besser emulgierenden Eigenschaften des ionischen Tensids erklärt werden. Sie ist vorteilhaft im Vergleich zu den größeren PEO-funktionalisierten Latexpartikeln, da mit weniger Eintrübungen im Produkt durch die kleineren Partikel zu rechnen ist. Bei der Aufreinigung der Dispersion musste jedoch besonders gründlich vorgegangen werden, da das ionische Tensid möglichst vollständig von den Latexpartikeln entfernt werden



musste, um eine Deaktivierung des aktivierten Katalysators durch die Sulfatgruppen zu vermeiden.



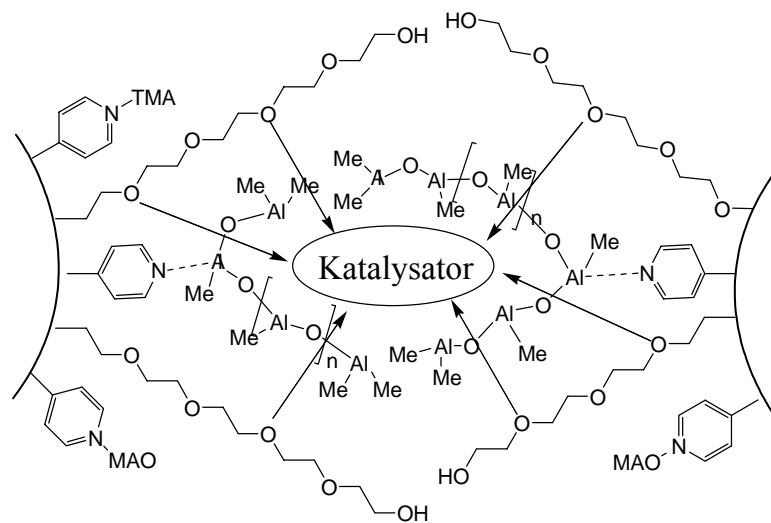
**Diagramm 4-3** Partikelgröße der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung

Die beschriebenen Latexpartikel sind durch die Verwendung des Emulgators und des Monomers 4-Vinylpyridin auf der Oberfläche funktionalisiert und erlauben deshalb eine Immobilisierung der Katalysatoren.

## 4.4 Immobilisierung der Katalysatoren auf den Latexpartikeln

Die Anbindung der Katalysatoren an die Oberfläche der Latexpartikel erfolgt durch nukleophile Wechselwirkung zwischen dem aktivierten Katalysator/MAO-Komplex und der funktionalisierten Oberfläche der Latexpartikel (siehe Abbildung 4-6). Es wird vermutet, dass die Sauerstoffgruppen der PEO- und PPO-Ketten in nukleophile Wechselwirkung mit den Aluminiumzentren des Cokatalysators treten und so einen Anker für den Aktivator darstellen. Die tatsächliche Immobilisierung des aktivierten Katalysators erfolgt wiederum durch nukleophile Wechselwirkung zwischen dem gebundenen Aktivator und dem Katalysorkation. Neben den Sauerstoffeinheiten der Emulgatoren treten auch die Pyridinreste des 4-Vinylpyridins mit dem Cokatalysator in

Wechselwirkung und bieten so zusätzlich einen Anker für den Katalysator-MAO-Komplex.



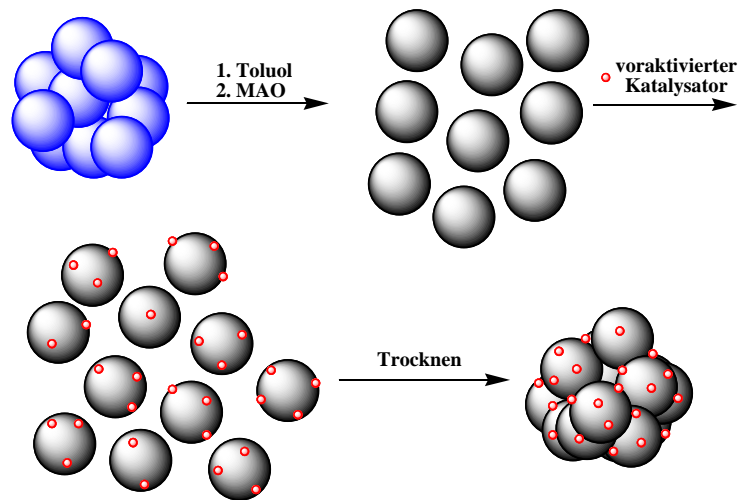
**Abbildung 4-6** Immobilisierung des aktivierten Katalysators

Neben den gemischt funktionalisierten Latexpartikeln mit Pyridineinheiten und PEO-Ketten auf der Oberfläche existieren auch Arbeiten zu Trägersystemen, die nur mit Pyridingruppen oder nur PEO- oder PPO-Ketten auf der Oberfläche funktionalisiert sind. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die gemischt funktionalisierten Systeme und teilweise die rein Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel als Träger verwendet. Die Verwendung der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel als Träger für die Katalysatoren bringt den Nachteil mit sich, dass große Mengen von ionischem Emulgator zur Stabilisierung der Miniemulsion nötig sind. Der gängige Emulgator Natriumdodecylsulfat muss nach der Miniemulsionspolymerisation durch gründliche Dialyse über eine Polyethersulfonmembran von der Oberfläche der Latexpartikel gewaschen werden, um später eine Deaktivierung des Katalysators durch die Sulfatgruppe des Emulgators auszuschließen.

Die Verwendung von nichtionischen Emulgatoren wie Lutensol AT50 hat den Vorteil, dass der Emulgator auf der Oberfläche der Latexpartikel verbleiben kann und dort als Anker für die Katalysatoren wirkt. Allerdings ist die emulgierende Wirksamkeit der Ethylenoxidketten geringer als die eines ionischen Emulgators, so dass die Partikelgröße der PEO-funktionalisierten Latexpartikel mit 150 nm deutlich über der der Pyridin-funktionalisierten Partikeln mit 50 nm lag.

Der Immobilisierungsprozess selber unterscheidet sich von den gängigen Immobilisierungsmethoden auf anorganischen Materialien. Bei der Trägerung von Metallocenen auf Silica muss dieses, wie in der Einleitung beschrieben, zuerst vorbehandelt werden, um die Konzentration der Silanolgruppen auf der Oberfläche zu reduzieren. Die restlichen Silanolgruppen müssen mit MAO über längere Zeit zur Reaktion gebracht werden, bevor der voraktivierte Katalysator zum Trägermaterial gegeben werden kann<sup>73</sup>.

Die Immobilisierung auf den organischen Latexpartikeln kann wesentlich schneller durchgeführt werden. Das Trägermaterial wird in Toluol dispergiert und mit dem Cokatalysator versetzt (Abbildung 4-7). Nach einer kurzen Reaktionszeit der gemischten Substanzen wird der voraktivierte Katalysator zum Trägermaterial gegeben und die Mischung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Katalysatorpulver ist direkt einsetzbar.



**Abbildung 4-7** Immobilisierung eines Metallocenes auf Latexpartikeln

## 5 FI- Zirkonkatalysatoren

### 5.1 Einleitung

#### 5.1.1 Die geschichtliche Entwicklung

Nachdem sich durch viele Veröffentlichungen gezeigt hatte, welches Potential Metallocene in der Olefinpolymerisation besitzen, wurde in vielen Arbeitsgruppen begonnen, so genannte Post-Metallocene zu entwickeln<sup>74</sup>. Die ersten dieser Art waren Nickel-Komplexe mit Diimin-Liganden, die Brookhart et al. 1995 vorstellte<sup>75</sup>. 1996 entwickelten McConville et al. Titanium-Komplexe mit Amid-Liganden<sup>76</sup>, die höhere  $\alpha$ -Olefine polymerisieren konnten. 1998 berichteten Brookhart und Gibson von Cobalt- und Eisen-Komplexen mit Diimin-Liganden<sup>77</sup>, im gleichen Jahr wurden auch die ersten Nickel-Komplexe (Grubbs et al.)<sup>78</sup> und Zirkon-Komplexe (Fujita et al.)<sup>79</sup> mit Phenoxy-Imin-Liganden bekannt. Diese Katalysatoren zeigten vergleichbare Aktivitäten zu den traditionellen Metallocenen. Einige verhielten sich sogar als lebende Polymerisations-Katalysatoren.

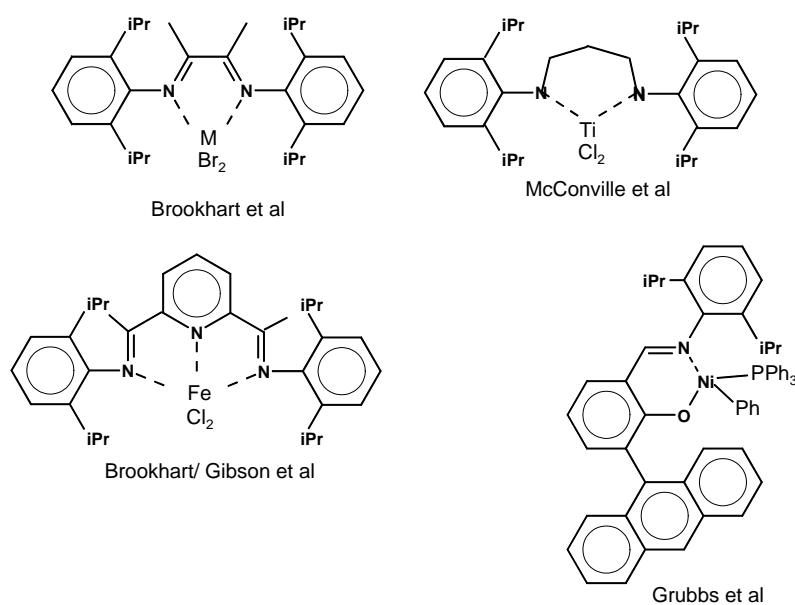


Abbildung 5-1 Einige ausgewählte Postmetallocene

Die Zirkonkomplexe mit Phenoxy-Imin-Liganden wurden nach den benutzten Liganden (Fenokishi-Imin = Phenoxy-Imin) getauft. Das Design dieser Katalysatoren zielte hauptsächlich auf hohe Aktivitäten ab.

### 5.1.2 FI- Katalysatoren - Die Idee

Dichtefunktionalmethoden(DFT)-Berechnungen hatten gezeigt, dass sich während der Polymerisation bei der Koordination des Olefins an das Metallzentrum die Elektronen des Cyclopentadienyl-Liganden zwischen dem Metall und dem Liganden hin und her bewegen. Dies bedeutet für das Design neuer Liganden, dass sie in der Lage sein müssen, Elektronen an das Metallzentrum abzugeben oder von diesem aufzunehmen<sup>80</sup>.

Der Ligand muss deshalb folgende Eigenschaften besitzen:

- 1.) milde Elektronen- donierende Eigenschaften;
- 2.) eine Chelatstruktur, um die thermische Stabilität zu gewährleisten;
- 3.) die richtige Elektronenanzahl, um mit dem Metall einen 16 Elektronen-Komplex zu bilden, damit nach der Aktivierung ein 14 Elektronen- Komplex gebildet werden kann, der nach eingehenden Studien immer die aktive Spezies darstellt;
- 4.) eine unsymmetrische Struktur, um im Fall der Propenpolymerisation isotaktisches oder syndiotaktisches Polypropylen zu ergeben;
- 5.) große Vielfältigkeit und einen möglichst einfachen Syntheseweg.

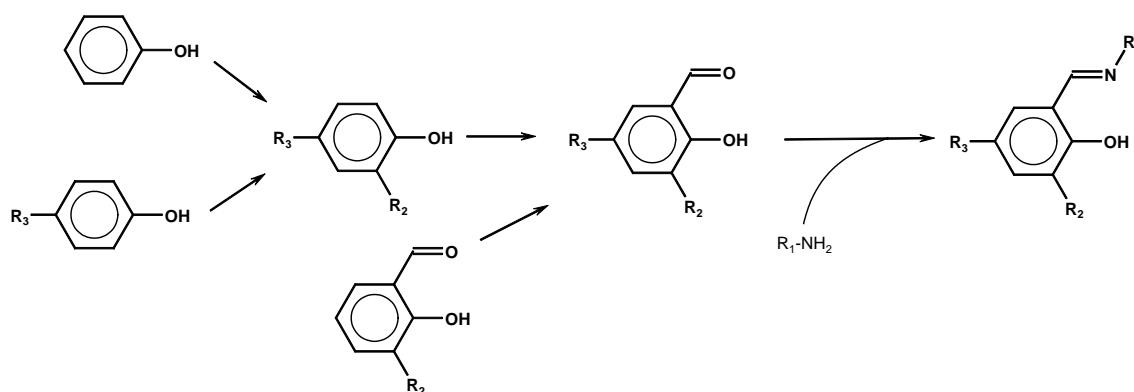
### 5.1.3 Das Design und das Resultat

Für das Design neuer Liganden mit diesen Bedingungen bot sich eine große Vielfalt an möglichen Funktionalitäten wie Pyridin-, Anilin-, Phenoxy-, Amin-, Sulfo-, Oxy-Gruppen u.v.m. an. Nach vielen Versuchen zeigten sich die Gruppe 4-Übergangsmetallkomplexe, die einen Phenoxy-Imin-Liganden tragen, als die aktivsten. So hatte bereits der relativ einfache Bis[N-(3-tert-butylsalicydene)anilinato] zirkonium(IV)dichlorid-Komplex eine Aktivität von 519 kg PE/(mmol Zr h) bei Atmosphärendruck Ethen und milden 25 °C Polymerisationstemperatur<sup>81</sup>. Im Vergleich dazu liefert das Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-MAO-System bei gleichen Bedingungen nur eine Aktivität

von 27 kg PE/(mmol Zr h). Damit lag die Aktivität dieses einfachen FI-Katalysators 20-mal höher als die des Zirkonocenkomplexes und war die bis dahin höchste jemals veröffentlichte Aktivität unter diesen milden Bedingungen. Auch entsprechende Titanium- und Hafniumkomplexe lieferten Aktivitäten, wie sie zuvor für Metallocene noch nie berichtet worden waren.

### 5.1.4 Die Synthese

Die Phenoxy-Imin-Liganden lassen sich retrosynthetisch in ein Phenolderivat und ein primäres Amin zerlegen und sind so aus einfachen, käuflich erhältlichen Ausgangsstoffen leicht in wenigen Reaktionsschritten zugänglich. Eine große Bandbreite an Derivaten der Ausgangsstoffe ermöglicht die Synthese eines breiten Spektrums an verschiedenartig substituierten Liganden. Die anschließende Umsetzung der Liganden mit den entsprechenden Metalltetrachloriden verläuft meist mit Ausbeuten, die über denen der Synthese der herkömmlichen Metallocene liegen.



**Schema 5-1** Syntheschema der Liganden der FI-Katalysatoren

### 5.1.5 Die Struktur des Komplexes

Sowohl DFT-Rechnungen als auch Kristallstrukturen lieferten für die FI-Katalysatoren eine Geometrie, in der die beiden Sauerstoffatome bevorzugt trans zueinander stehen, die Stickstoff- und Chloridatome dagegen cis<sup>81,82,83</sup> (Abbildung 5-2). Die Struktur, in der sowohl die Sauerstoff- als auch die Stickstoffatome cis zueinander stehen, konnte unter

gewissen Umständen in Lösung beobachtet werden. Alle anderen Konformationen sind energetisch ungünstiger und wurden nicht gefunden.

Berechnungen wiesen darauf hin, dass in der polymerisationsaktiven Spezies das Olefin und die wachsende Polymerkette ebenfalls cis zueinander angeordnet sind. Dies ist wichtig, denn nur so kann eine schnelle Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoffbindung stattfinden, was wiederum unabdingbar ist für die angestrebten hohen Aktivitäten. Die Berechnungen hatten außerdem ergeben, dass der Abstand zwischen Stickstoff und Metallzentrum im Verlauf der Reaktionskoordinate der Olefininsertion zwischen 2,23-2,34 Å schwankt, während die Zr-O Bindung nahezu konstant bleibt. Es wird angenommen, dass dies durch einen flexiblen Elektronenaustausch zwischen Metall und Stickstoff des Liganden hervorgerufen wird. Dieser flexible Elektronenaustausch dürfte auch zu den erhaltenen hohen Aktivitäten führen.

### 5.1.6 Die Bandbreite der Komplexe

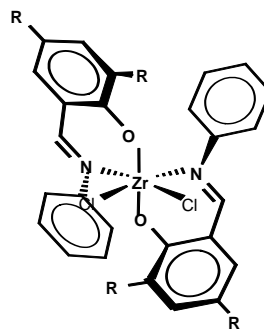


Abbildung 5-2 Geometrie eines FI-Komplexes

Untersuchungen mit vielerlei verschiedenartig substituierten FI-Komplexen haben gezeigt, in welcher Art und Weise die Reste am Liganden (siehe Abbildung 5-3) die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen<sup>81,84</sup>.

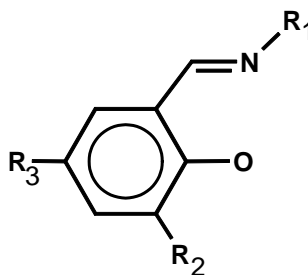


Abbildung 5-3 Substitutionsmuster der Liganden

R<sub>2</sub> nimmt Einfluss auf die Aktivität des FI-Komplexes. Je größer der Rest, desto höher die Aktivität. Bei einem Wechsel von einer Methylgruppe zu einer tert-Butyl-Gruppe erhöht sich zum Beispiel die Aktivität um das 1000-fache. Eine 1,1-Diphenylethylgruppe als R<sub>2</sub> bewirkt sogar eine 6000 mal höhere Aktivität. Als Gründe für diesen Effekt werden genannt:

- i.) Sterische Abschirmung gegen lewissaure Zentren wie zum Beispiel gegen den Sauerstoff des MAO oder gegen andere aktive kationische Komplexe, die ebenfalls hoch elektrophil sind.
- ii.) Eine effektive Trennung des elektrophilen Kations vom koordinierten Gegenanion des Cokatalysators, was zu einer besseren Zugänglichkeit der Koordinationsstellen für das ankommende  $\alpha$ -Olefin führt.

Der Rest R<sub>3</sub> nimmt gemeinsam mit dem Rest R<sub>1</sub> Einfluss auf die thermische Stabilität der aktiven Spezies. So konnte durch Ersetzen von R<sub>3</sub>=H zu R<sub>3</sub>= OMe das Aktivitätsverhältnis A70 °C/A50 °C von 0,18 auf bis zu 2,22 je nach Rest R<sub>1</sub> erhöht werden<sup>85</sup>.

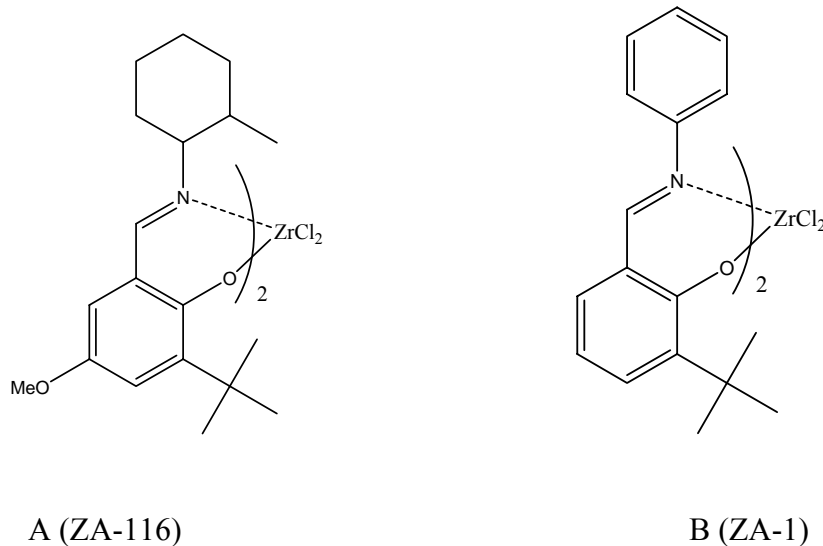
Das Molekulargewicht wird über den Rest R<sub>1</sub> kontrolliert. Größere sterisch anspruchsvolle Substituenten an R<sub>1</sub> führen zu einem höheren Molekulargewicht, allerdings auch zu einer Reduzierung der Aktivität. Dieser Effekt lässt sich durch Variation des Restes R<sub>2</sub> aufheben. Als Kettenabbruchmechanismus wird eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung angenommen, da im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die genau gleiche Anzahl von Vinyl- und Methylgruppen gefunden wurde. Große Reste R<sub>1</sub> verlangsamen demnach die  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung und führen so zu einem höheren Molekulargewicht.

## 5.2 Die verwendeten FI-Zirkonocene

Um die Anwendung der Latexpartikel als Trägersysteme für neuartige Katalysatoren für die Olefinpolymerisation zu testen, wurden zwei unterschiedliche FI-Zirkonkatalysatoren für die Trägerung auf den Latexpartikeln ausgewählt. Der Komplex Bis[N-(5-methoxy-3-t-butylsalicylidene)-2-methylcyclohexylaminato]zirkonium(IV)dichlorid (ZA-116, Abbildung 5-4, A) ist durch sein Substitutionsmuster für Ethenpolymerisationen bei höheren Temperaturen geeignet. Die Methoxygruppe in



para-Stellung zur Phenoxyeinheit verleiht dem Komplex bei erhöhten Polymerisationstemperaturen eine gute thermische Stabilität. Der Komplex Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)-phenylamino] zirkonium(IV)dichlorid (ZA-1, Abbildung 5-4, B) ist ohne eine Methoxygruppe eher zum Einsatz bei niedrigen Polymerisationstemperaturen gedacht. Die unterschiedliche Substitution an der Iminfunktion hat Auswirkungen auf das Molekulargewicht des Polyethylens, das durch die beiden Katalysatoren erzeugt wird.



**Abbildung 5-4** (A) Bis[N-(5-methoxy-3-t-butylsalicylidene)-2-methylcyclohexylamino]zirkonium(IV)dichlorid (ZA-116); (B) Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)-phenylamino] zirkonium(IV)dichlorid (ZA-1)

## 5.3 Katalysator ZA-116

### 5.3.1 Erste Trägerungsversuche

Für erste Trägerungsversuche fiel die Wahl auf Latexpartikel, die auf der Oberfläche sowohl mit PEO-Ketten als auch mit Pyridingruppen funktionalisiert waren. Die Latexpartikel waren in Miniemulsion hergestellt und nach Aufreinigung und Gefriertrocknung im Vakuum bei 70°C von restlicher Feuchtigkeit befreit worden. Die Trägerung der FI-Katalysatoren erfolgte in gleicher Weise, wie sie bereits erfolgreich bei den herkömmlichen Metallocenen angewandt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von MAO (10% in Toluol) gelöst und voraktiviert. Dabei verfärbte sich der

gelbe Komplex, und es wurde eine bräunliche Lösung mit einem Niederschlag erhalten. Dies war ein eindeutiges Zeichen für eine Zersetzung des Katalysators.

Da bei der Voraktivierung eine Zersetzung des Katalysators erfolgte, musste der Trägerungsvorgang modifiziert werden. Bei besonders empfindlichen Katalysatoren hat sich die Verwendung von 30%-igem MAO bewährt, da dieses durch seinen besonders geringen Gehalt an Trimethylaluminium (TMA) bei der Aktivierung schonender wirkt. Deshalb wurde zur Voraktivierung 30%-iges MAO verwendet. Um entstehende Reaktionswärme bei der Aktivierung, durch die der Katalysator zersetzt werden könnte, abzuführen, wurde ZA-116 außerdem in Toluol vorgelöst und der Aktivator erst zur eisgekühlten Lösung zugegeben. Das Aluminium-Zirkon-Verhältnis war mit 120:1 sehr niedrig gewählt. Die zur Trägerung ausgewählten Latexpartikel wurden mit Toluol versetzt und für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt, um die Latexpartikel in der Lösung möglichst vollständig zu redispergieren. Der Verzicht auf eine Vorbehandlung des Trägers mit MAO wie in Kapitel 5 beschrieben hatte allerdings den Nachteil, dass Verunreinigungen auf dem Träger durch MAO nicht unschädlich gemacht werden konnten. Die Trägermischung wurde mit einem Eisbad gekühlt und der Katalysator zugegeben. Nach Trocknen der Mischung im Vakuum ergab sich ein gelbes Pulver, das heißt eine Zersetzung des Katalysators konnte verhindert werden. Die Beladung des hergestellten Katalysatorsystems Z-1 wurde in Anlehnung an die Katalysatorsysteme, die mit dem MBI-Katalysator hergestellt wurden, auf 35  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  gewählt. Das Aluminium-Zirkon-Verhältnis von 120:1 war deutlich niedriger als das der Metallocenkatalysatorsysteme, um eine Zersetzung des Katalysators zu verhindern.

### **5.3.2 Ethenpolymerisation**

Für eine erste Ethenpolymerisation wurde eine ähnliche Menge an Katalysator verwendet, wie sie auch bei Polymerisationen mit anderen Katalysatorsystemen eingesetzt wurde. Bei 70 °C und 38 bar Ethendruck wurde mit 5 mmol TIBA als *Scavenger* in 400 ml Isobutan Ethen für eine Stunde polymerisiert. Zu Beginn der Polymerisation musste eine starke Wärmeentwicklung beobachtet werden. Nach Beenden der Polymerisation war im Reaktor erhebliches Reaktorfouling festzustellen. Entweder verlief die Polymerisation zu Beginn so heftig, dass das Polymer schmolz und

sich an der Wand festsetzte oder der Katalysator konnte auf dem Träger nicht genügend gut immobilisiert werden, so dass durch ein Ausbluten des Katalysators die beobachteten Wandbeläge entstanden. Das Katalysatorsystem lieferte in dieser Polymerisation bei 70 °C und 38 bar eine Aktivität von 870 kg PE/(mol Zr h bar).

Die starke Wärmeentwicklung zu Beginn der Polymerisation kann durch die hohe Anfangsaktivität des Katalysators verursacht worden sein. Um die Polymerisation besser kontrollieren und das Reaktor fouling zu verhindern zu können, wurde die Beladung des Katalysatorsystems reduziert. Das Katalysatorsystem Z-2 wurde mit 20 µmol Zr/(g cat) beladen. Das Aktivierungsverhältnis von Aluminium zu Zirkon wurde bei 120:1 belassen.

Um eine zu starke Wärmeentwicklung zu verhindern, wurde vorerst in weiteren Polymerisationen bei reduzierter Temperatur polymerisiert. Bei 55 °C bis 65 °C wurde für 40 Minuten Ethen bei 38 bar in Isobutan mit TIBA als *Scavenger* polymerisiert. Die Polymerisation konnte unter diesen Bedingungen besser kontrolliert werden, und die Reaktorwände waren nach der Polymerisation frei von Polymerbelägen.

**Tabelle 5-1** Aktivitäten des geträgerten ZA-116 in der Ethenpolymerisation

Nr.	Beladung [µmol Zr/(g Kat)]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE(g cat)]
Z-1-1	35	70	40	870	980
Z-2-2	20	55	40	2200	1100
Z-2-2	20	60	40	3100	1600
Z-2-3	20	65	40	4150	2100
Z-2-4	20	60	180	2200	5150
Z-3-1	30	60	60	2800	3150
Z-3-2	30	60	90	3600	6700
Z-3-3	30	60	180	1960	6700

*Polymerisationsbedingungen: 38 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA.*

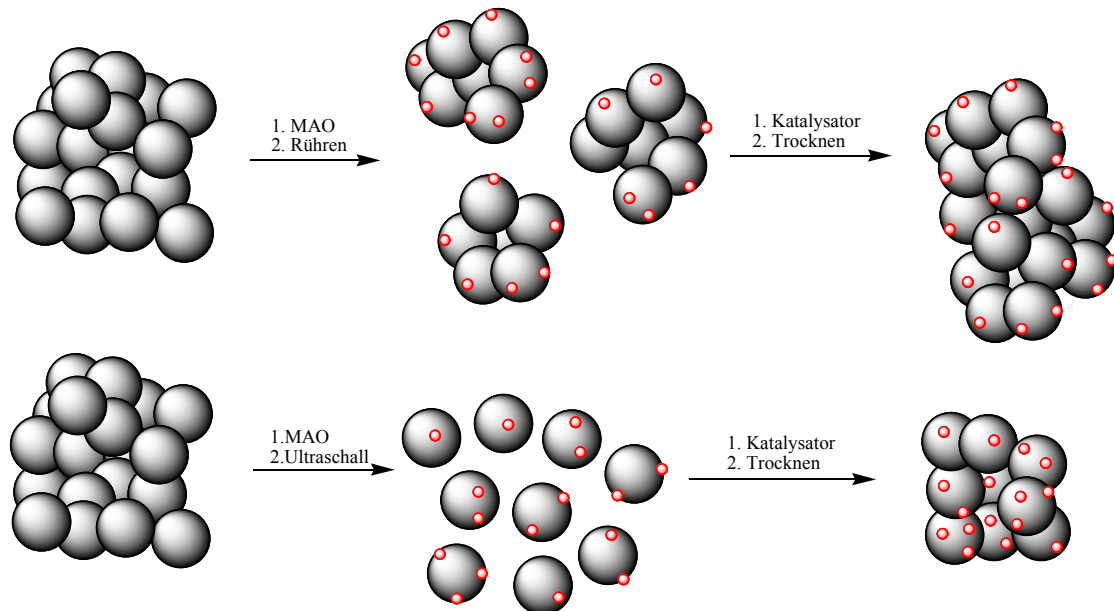
Mit dem modifizierten Katalysatorsystem Z-2 konnten trotz der niedrigeren Polymerisationstemperaturen deutlich höhere Aktivitäten erhalten werden (siehe Tabelle 5-1). Bei 55 °C lieferte Kat Z-2 eine Aktivität von 2100 kg PE/(mol Zr h bar) und bei 65 °C sogar eine Aktivität von 4150 kg PE/(mol Zr h bar). Dies bedeutet eine

Steigerung im Vergleich zu Katalysator Z-1 von über 400%. Wahrscheinlich wurde durch den kontrollierten Start der Polymerisation, bei der eine deutlich geringere Wärmeentwicklung zu beobachten war, eine thermische Zersetzung des Katalysators verhindert und so eine Steigerung der Aktivität erreicht. In einer Langzeitpolymerisation über drei Stunden bei 60 °C brachte das Katalysatorsystem bei einer Aktivität von 2250 kg PE/(mol Zr h bar) eine Produktivität von 5150 g PE/(g Kat) (Z-2-4). Das bedeutet, dass das Katalysatorsystem über die drei Stunden Polymerisationsdauer im Vergleich zu der 40 Minuten dauernden Polymerisation (Z-2-2) nur 28% an Aktivität verlor. Da sich das Katalysatorsystem Z-2 in den Polymerisationen sehr gut kontrollieren ließ, wurde die Beladung des Systems wieder auf 30  $\mu$ mol Zr/(g Kat) gesteigert (Katalysator Z-3), um die Produktivität des Systems, der entscheidenden Größe für industrielle Produktionen, steigern zu können. Auch dieses Katalysatorsystem verursachte bei 60 °C kein Reaktor fouling und erreichte nach einer Stunde bei dieser Polymerisationstemperatur eine Aktivität von 2800 kg PE/(mol Zr h bar) (Z-3-1) und nach drei Stunden noch eine von 1960 kg PE/(mol Zr h bar), was einer Produktivität von 6700 g PE/(g Kat) (Z-3-3) entspricht. Die Produktivität des Systems ist damit etwa halb so hoch, wie sie von einem industriellen Katalysatorsystem erwartet wird.

### **5.3.3 Ultraschallbehandlung der Latexträgerdispersion**

D. Fischer erhielt für den MBI-Katalysator trägerfixiert auf Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln gute Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation und eine hohe Schüttdichte für das resultierende Polyethylen. Je nach Polymerisationstemperatur erreichten die verwendeten Katalysatorsysteme Aktivitäten zwischen 3000 und 13000 kg PE/(mol Zr h bar). Die erhaltenen Schüttdichten des Polymers lagen zwischen 350-420 g/l. Die hohen Aktivitäten waren ein Ergebnis mehrerer Neuerungen bei der Immobilisierung der Katalysatoren. Die Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel erwiesen sich als äußerst geeignet zur Immobilisierung der Katalysatoren und im Vergleich zu PEO-funktionalisierten Latexpartikeln konnte eine Steigerung der Aktivität von 20-30% erreicht werden. Eine weitere Neuerung bei der Trägerung auf diesen Latexpartikeln war die Behandlung der Träger-/Cokatalysatormischung mit Ultraschall vor der Zugabe des Katalysators. Es wird vermutet, dass durch die Ultraschallbehandlung eine bessere Redispergierung der Latexpartikel in Toluol erreicht

wird und damit eine homogenere Verteilung des Katalysators auf dem Träger bewirkt werden kann (Schema 5-2). Ausführliches zur Ultraschallbehandlung der Latexpartikel und die Auswirkung auf die Katalysatorsysteme wird in Kapitel 8 zu lesen sein.



**Schema 5-2** Immobilisierung eines Katalysators auf Latexpartikel (A) ohne Ultraschallbehandlung und (B) mit Ultraschallbehandlung der Latexpartikel

Die Methode der Ultraschallbehandlung wurde ebenfalls in Experimenten mit dem FI-Katalysator und den PEO-funktionalisierten Latexpartikeln als Träger untersucht. Dazu wurden zwei gleiche Katalysatorsysteme hergestellt, wobei Katalysator Z-4 ohne Ultraschallbehandlung hergestellt wurde. Für System Z-4 wurden die Latexpartikel nach Zugabe von Toluol und geringen Menge MAO zur Beseitigung von Verunreinigungen für 30 Minuten intensiv gerührt. Die Trägerpartikel für Katalysatorsystem Z-5 wurde nach Mischen mit Toluol und MAO (30%-ig in Toluol) für 20 min im Ultraschallbad behandelt und vor Zugabe des Katalysators bei 0 °C für 10 min gerührt. Beide Katalysatorsysteme wurden unter gleichen Bedingungen in der Ethenpolymerisation getestet.

**Tabelle 5-2** Polymerisationsaktivitäten der mit und ohne Ultraschall hergestellten Katalysatoren

Nr.	Trägerung	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/ mol Ti h bar]
Z-4-1	Ohne US	70	2600
Z-4-2	Ohne US	75	3250
Z-5-1	Mit US	70	5400
Z-5-2	Mit US	75	5700

*Polymerisationsbedingungen:* 38 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, 60 min  
*Polymerisationsdauer, Beladung:* 30  $\mu\text{mol}$  Zr/(g cat), Al:Zr=200:1.

Die Ultraschallbehandlung führte zu einem vergleichbaren oder noch deutlicheren Anstieg der Aktivitäten, als sie für das rac-(Dimethylsilyl-bis(2-Methylbenzindenyl)-zirkondichlorid, beobachtet worden waren. So konnte die Aktivität bei 70 °C von 2600 kg PE/(mol Zr h bar) ohne US-Behandlung auf 5400 kg PE/(mol Zr h bar) mit Ultraschallbehandlung der Latexpartikel um 100% gesteigert werden. Die Aktivität des Katalysatorsystems bei 75 °C konnte um mehr als 75% von 3250 auf 5700 kg PE/(mol Zr h bar) gesteigert werden.

Die Ultraschallbehandlung hatte bei den FI-Zirkonkatalysatoren damit einen noch deutlicheren Effekt als bei den Systemen mit dem MBI-Katalysator, die von D. Fischer verwendet wurden. Deshalb wurde für alle weiteren Versuche eine Ultraschallbehandlung der Latexpartikel vor Zugabe des Katalysators vorgenommen.

### 5.3.4 Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel als Trägersysteme für ZA-116

Neben den PEO-funktionalisierten Latexpartikeln wurden auch die Pyridin-funktionalisierten Partikel (PY-1) als Träger für ZA-116 getestet. Die Trägerung erfolgte gleich dem Katalysatorsystem Z5, d.h. der Katalysator wurde in eisgekühltem Toluol mit 30 %igem MAO voraktiviert und zu den mit MAO im Ultraschallbad vorbehandelten Latexpartikeln gegeben. Das Katalysatorsystem Z-6 wurde unter den üblichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen in der Ethenpolymerisation getestet. Dabei zeigte sich ein Absinken der Aktivität von 4300 kg PE/(mol Zr h bar) auf 2300 kg PE/(mol Zr h bar) mit steigender Temperatur von 65 °C auf 75 °C (Tabelle

5-3, Z-6-I-1 bis Z-6-I-3). Hier wäre eher mit einer steigenden Aktivität zu rechnen gewesen. Wiederholte Versuche unter gleichen Bedingungen mit dem Katalysatorsystem Z-6-I ließen die Vermutung aufkommen, dass während des Umfüllens des Katalysators in ein Glasrohr zur Vorbereitung für die Polymerisation im Argongegenstrom ein Teil des Katalysators deaktiviert wurde. Deshalb wurden fortan alle Katalysatoren nach der Herstellung in der Glovebox aufbewahrt und dort für die Polymerisationen in die Glasröhrchen abgefüllt. So konnten für das nochmals hergestellte Katalysatorsystem Z-6-II stabile Aktivitäten erhalten werden.

**Tabelle 5-3** Aktivitäten bei unterschiedlicher Aufbewahrung des Katalysators

Nr.	Aufbewahrung	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]
Z-6-I-1	Argon	65	4030
Z-6-I-2	Argon	70	3400
Z-6-I-3	Argon	75	2300
Z-6-II-1	Glovebox	70	6700
Z-6-II-2	Glovebox	75	7250
Z-6-II-3	Glovebox	80	6600

*Polymerisationsbedingungen: 38 bar Ethendruck, 40 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, 60 min Polymerisationsdauer, Beladung: 30  $\mu$ mol Zr/(g cat), Al:Zr= 200:1.*

Mit den Pyridin-funktionalisierten Trägern wurden für ZA-116 höhere Aktivitäten gefunden als mit den PEO-funktionalisierten Trägern, mit denen Aktivitäten von 5000 bis 5500 kg PE/(mol Zr h bar) (siehe Tabelle 5-2) erhalten wurden. Die Aktivität des Katalysators lag zum Beispiel bei 75 °C bei 7250 kg PE/(mol Zr h bar) und damit etwa 25 % höher als auf den PEO-funktionalisierten Trägern. Es zeigte sich, dass eine Aufbewahrung der Katalysatoren und Probenvorbereitung für die Polymerisation in der Glovebox eine Deaktivierung des Katalysators verhindert. Deshalb wurden die Katalysatoren für alle weiteren Versuche in der Glovebox aufbewahrt und dort auch vorbereitet. Das Auswiegen der verwendeten Katalysatormenge musste allerdings außerhalb erfolgen, da in der Glovebox durch elektrostatische Aufladung der Waage ein genaues Abwiegen der geringen Katalysatormengen nicht möglich war.

### 5.3.5 PPO-funktionalisierte Latexpartikel als Träger

Latexpartikel, die auf der Oberfläche mit PPO Ketten funktionalisiert waren, hatten mit dem MBI-Katalysator in Experimenten von Y. J. Jang gute Aktivitäten in der Ethenpolymerisation erbracht und eine gute Morphologie der resultierenden Polymerpartikel ergeben. Deshalb wurde dieses Trägersystem ebenfalls für den ZA-116 getestet. Die Aktivitäten lagen mit 3500 bis 5000 kg PE/(mol Zr h bar) bei Temperaturen von 65-75 °C im gleichen Bereich wie die Aktivitäten des MBI-Katalysators. Das Polymer besaß aber eine lockere, flockenartige Produktmorphologie und neigte dazu, sich am Boden unter dem Rührblatt des Reaktors festzusetzen. Dadurch bildete sich unter dem Rührblatt ein fester Bodenbelag, der während der Polymerisation das Rührwerk blockierte und sich danach nur schwer entfernen ließ. Das Trägersystem war offenbar für ZA-116 ungeeignet. Dies kann an der geringen Oberflächenfunktionalisierung von nur 0,5 mol% PPO-Ketten gelegen haben. Durch die geringe Konzentration an PPO-Ketten auf der Oberfläche war das System vermutlich nur sehr schwach quervernetzt und die sekundären Katalysatorpartikel fragmentierten dadurch so schnell, dass die resultierende Morphologie des Polyethylens derart locker war, dass das Polymer unter dem Rührer zugepresst wurde.

### 5.3.6 Molekulargewicht des produzierten Polyethylens

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte hauptsächlich durch Viskosimetrie, da das Molekulargewicht relativ hoch und so eine Analyse durch GPC-Messung aufgrund der schlechten Löslichkeit des PE im verwendeten Lösungsmittel auf bei Temperaturen über 130 °C nur schwierig löslich war. Nachteil der Bestimmung des Molekulargewichts durch Viskosimetriemessungen ist allerdings, dass keine Aussage über die Molekulargewichtsverteilung des produzierten Polymers getroffen werden kann.



**Tabelle 5-4** Molekulargewicht des durch ZA-116 produzierten Polyethylens

Nr.	Temperatur [°C]	Polym.-dauer [min]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]	M <sub>v</sub> [g/mol]
Z-2-1	55	40	2200	2.740.000
Z-2-2	60	40	3100	2.760.000
Z-2-3	65	40	4150	2.450.000
Z-2-4	60	180	2200	3.710.000
Z-3-1	60	60	2800	2.780.000
Z-3-2	60	90	3600	2.580.000
Z-3-3	60	180	2200	3.560.000

Das produzierte Polyethylen besaß ein Molekulargewicht M<sub>v</sub> von 2.450.000 bis 2.740.000 g/mol bei den kurzen Polymerisationszeiten. Die Höhe des Molekulargewichts war dabei von der Polymerisationstemperatur abhängig. Bei längeren Polymerisationszeiten stieg das Molekulargewicht etwa um das anderthalbfache. So besaßen die Polymerproben Z-2-4 und Z3-3, die in Polymerisationen mit einer Dauer von 3 Stunden erhalten wurden, ein M<sub>v</sub> von 3.710.000 bzw. 3.560.000 g/mol. Dies ist bedeutsam, da normalerweise die Temperatur einen größeren Einfluss auf das Molekulargewicht des Polymers haben sollte als die Polymerisationsdauer. Bei den FI-Zirkonocenen wird nicht angenommen, dass der Mechanismus einer lebenden Polymerisation vorliegt. Nur in einer lebenden Polymerisation sollte das Molekulargewicht von der Polymerisationsdauer beeinflusst werden. Bei Polymerisationen, in denen nach einer bestimmten Zeit das Kettenwachstum durch Ablösen der Polymerkette vom aktiven Zentrum abbricht und eine neue Polymerkette am Metallzentrum wächst, ist das Molekulargewicht nicht zeitabhängig.

Für Polymerprobe Z-3-2 konnte das Molekulargewicht auch durch GPC-Messung bestimmt werden. Die Probe besaß ein M<sub>w</sub> von 5.500.000 g/mol und ein M<sub>n</sub> von 280.000 g/mol. Dies ergab eine Molekulargewichtsverteilung von 19,6. Diese Molekulargewichtsverteilung ist für ein Polyethylen, das durch ein Metallocen produziert wurde, sehr breit. In der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation werden normalerweise Molekulargewichtsverteilungen zwischen 2 und 3 gefunden, in Fällen der heterogenen Polymerisation auch leicht über 3 erhalten. Eine breite Molekulargewichtsverteilung von fast 20 lässt auf die Bildung von so genannten Multi-site-Zentren schließen, an denen PE von sehr unterschiedlichem Molekulargewicht

produziert wird. Ein höheres Molekulargewicht bei längerer Polymerisationszeit durch Viskosimetriemessung kann ein Anzeichen dafür sein, dass zu Beginn der Polymerisation Polymer von geringem Molekulargewicht produziert wird und dadurch das Gesamtmolekulargewicht  $M_v$  reduziert wird. Im Verlaufe der Polymerisation wird dann überwiegend Polyethylen von höherer Molmasse produziert, und das Molekulargewicht  $M_v$  steigt an.

Für die FI-Zirkonkatalysatoren wird in der Literatur für aus homogenen Polymerisationen von Polyethylen mit enger Molekulargewichtsverteilung berichtet, so dass die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung mit der Trägerfixierung der Katalysatoren zusammenhängen muss. Um dies zu bestätigen bedarf es weiterer ausführlicher Untersuchungen.

### **5.3.7 Aktivierung mit getrocknetem MAO und ohne Voraktivierung**

Entfernt man vom Cokatalysator MAO das Lösungsmittel Toluol, erhält man ein trockenes Gel, das pulverisiert werden kann. Während des Abziehens des Lösungsmittels wird das freie TMA, welches im Cokatalysator enthalten ist, teilweise coevapuriert. So verringert sich der Anteil an freiem TMA von etwa 30 % auf unter 10 %. Das getrocknete MAO (DMAO) kann in der Glovebox für mehrere Monate aufbewahrt werden und ist dadurch länger haltbar als in flüssiger Form. Wieder aufgelöst in Toluol kann es zur Aktivierung der FI-Katalysatoren verwendet werden. Durch den reduzierten Anteil an TMA wirkt die Aktivierung schonender auf Katalysatoren, die empfindlich gegenüber dem Cokatalysator sind.

Der Katalysator ZA-116 wurde wie in vorherigen Trägerungsexperimenten in Toluol gelöst. Zusätzlich zur Verwendung von DMAO als Cokatalysator wurde bei der Herstellung dieses Katalysatorsystems versucht, den Katalysator ohne Voraktivierung zum Trägermaterial zu geben. Die Latexpartikel (PEO-1) wurden mit DMAO vermischt und in Toluol im Ultraschallbad redispergiert. Unter Eiskühlung wurde der nicht voraktivierte FI-Katalysator zur Trägersuspension gegeben und die Mischung getrocknet. Das Katalysatorsystem hatte eine Beladung von 30  $\mu\text{mol Zr/g cat}$  und ein Aktivierungsverhältnis von Aluminium zu Zirkon von 200:1 (Katalysator Z-7).

Mit dem Katalysatorsystem Z-7 wurde bei 40 bar Ethendruck in 400 ml Isobutan mit 2,5 mmol Trioctylaluminium (TOA) als *Scavenger* Ethen polymerisiert. Mit der Verwendung von TOA sollte überprüft werden, ob ein sterisch anspruchsvollerer *Scavenger* sich positiv auf die Molekulargewichtsverteilung des entstehenden Polyethylens auswirkt.

**Tabelle 5-5** Polymerisationsergebnisse des Katalysatorsystems Z-7

Nr.	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]	$M_v$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [g/mol]
Z-7-1	50	1100	4.600.000	-	-
Z-7-2	60	2100	2.760.000	-	-
Z-7-3	70	3000	3.100.000	-	-
Z-7-4	75	4600	2.560.000	5.450.000	37
Z-7-5	80	5650	2.100.000	-	-
Z-8-1	75	2300	-	-	-
Z-9-1	75	2550	-	-	-

*Polymerisationsbedingungen: 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 2,5 mmol TOA, 60 min Polymerisationsdauer, Beladung: 30  $\mu$ mol Zr/(g cat), Al:Zr= 170:1.*

Die Aktivitäten des Katalysatorsystems Z-7 lagen im Vergleich zu den anderen Katalysatorsystemen gleich oder niedriger. Dies kann mit der Verwendung einer anderen Charge an Cokatalysator zusammenhängen. Da MAO durch Hydrolyse von TMA hergestellt wird, kann von Hersteller oft nicht immer eine identische Zusammensetzung des Cokatalysators erreicht werden und die Qualität des MAO kann somit erheblichen Schwankungen leiden. Außerdem unterliegt MAO einem Alterungsprozess, der dazu führt, dass das MAO aus der Lösung ausfällt und sich die Zusammensetzung des Cokatalysators somit verändert. So kann es zu Schwankungen in den Aktivitäten der Katalysatorsysteme kommen, wenn frisch hergestelltes MAO verwendet wurde oder solches, das bereits seit einigen Monaten verwendet und die Vorratsflasche somit schon mehrere Male geöffnet wurde. Ein ähnliches Katalysatorsystem wie Z-7, aber mit nicht getrocknetem MAO, also TMA reichem Cokatalysator, derselben Charge hergestellt, erbrachte bei 75 °C nur eine Aktivität von 2300 kg PE/(mol Zr h bar) (Z-8-1), während der Kat Z-7 bei derselben Polymerisationstemperatur eine Aktivität von 4600 kg PE/(mol Zr h bar) erlangte. Bei 50 °C wurde eine Aktivität von 1100 kg PE/(mol Zr h bar) erhalten. Wie Tabelle 5-5

zeigt, ließ sich die Aktivität bis zu 80 °C kontinuierlich bis auf 5650 kg PE/(mol Zr h bar) steigern. Die Ergebnisse der Polymerisationen zeigen außerdem, dass im Falle des FI-Zirkonkatalysators auf eine Voraktivierung verzichtet werden kann. Ein von der Zusammensetzung her gleiches Katalysatorsystem, bei dem der Katalysator voraktiviert wurde, brachte nur eine Aktivität von 2300 kg PE/(mol Zr h bar) (Z-9-1). Dies zeigt im Vergleich, dass offenbar während der Voraktivierung trotz Eiskühlung noch ein Teil des Katalysators zersetzt wurde.

Das Molekulargewicht  $M_v$  der Polymerproben von Z-7 sinkt mit steigender Polymerisationstemperatur von 4.600.000 g/mol bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C auf 2.100.000 g/mol bei 80 °C.

Eine GPC-Analyse der Polymerprobe Z-7-4 zeigte, dass die Verwendung des DMAO als Aktivator oder des sterisch anspruchsvolleren *Scavengers* keinen positiven Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens nehmen konnte. Diese ist mit 37 weiterhin sehr hoch. Die Verwendung des DMAO bewirkt aber eine deutliche höhere Aktivität der Katalysatorsysteme und ist deshalb vorteilhafter als die Verwendung von MAO. Außerdem kann durch die Trocknung des Cokatalysators eine gleich bleibende Qualität des Aktivators sichergestellt werden, da dieser in trockener Form einem wesentlich langsamerem Alterungsprozess unterliegt (mehr dazu in Kapitel 6.4.3) und somit Polymerisationsergebnisse über einen längeren Untersuchungszeitraum besser miteinander verglichen werden können. Um weiter nach den Ursachen der breiten Molekulargewichtsverteilung zu forschen, wurden Ethenpolymerisationen unter verschiedenen Bedingungen geplant.

### **5.3.8 Auswirkungen der Polymerisationsbedingungen auf die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens**

Um das Polyethylen leichter analysieren zu können, wurden Polymerisationen bei niedrigem Ethendruck (bis 4 bar) in einem 250 ml Glasautoklaven durchgeführt. Dort wurden im Vergleich zum 1 L-Ethenreaktor für hohen Ethendruck (bis 40 bar) niedrigere Molekulargewichte  $M_w$  von etwa 1.500.000-2.000.000 g/mol erhalten (Tabelle 5-6). Durch das niedrigere Molekulargewicht konnte von den erhaltenen Polymerproben das Molekulargewicht durch GPC-Messungen analysiert werden. Zuerst wurde die Auswirkung der *Scavengerkonzentration* auf die

Molekulargewichtsverteilung untersucht. Dazu wurde Ethen bei 2 bar mit einer *Scavenger*menge von 0,25 mmol, 1 mmol und 5 mmol TOA in Heptan polymerisiert. Als Trägermaterial wurden PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel verwendet.

**Tabelle 5-6** Aktivität,  $M_w$  und  $M_w/M_n$  bei unterschiedlichen *Scavenger*mengen

Nr.	<i>Scavenger</i>	Aktivität	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
	[mmol]	[kg PE/(mol Zr h bar)]	[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]
Z-7-6	0,25	5200	1.440.000	12.870	111
Z-7-7	1	8200	1.150.000	78.000	14,7
Z7-8	5	7000	1.962.000	199.000	9,9

*Polymerisationsbedingungen: 2 bar Ethendruck, 140 ml Heptan, 75 °C, 60 min Polymerisationsdauer, Beladung: 30  $\mu$ mol Zr/g cat), Al:Zr= 170:1.*

Auffallend waren zuerst die deutlich höheren Aktivitäten, die bei einem Ethendruck von 2 bar im Vergleich zu 40 bar erhalten wurden. Mit 8200 kg PE/(mol Zr h bar) war die Aktivität bei 75°C fast doppelt so hoch wie die Aktivität (4600 kg PE/(mol Zr h bar), Z-7-4), die bei gleicher Temperatur und 40 bar Ethendruck erhalten wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die zusätzliche Aufreinigung des Monomers durch eine NaAlEt<sub>4</sub>-Säule sein, die dem Ethenreaktor für Polymerisationen bei niedrigem Druck vorgeschaltet ist.

Die *Scavenger*konzentration hatte einen leichten Einfluss auf die erhaltene Aktivität. Bei einer sehr niedrigen *Scavenger*menge von 0,25 mmol, was einem Aluminium-Katalysator-Verhältnis von 165:1 entsprach, wurde eine Aktivität von 5200 kg PE/(mol Zr h bar) erhalten. Bei einer *Scavenger*menge von 1 mmol (Al:Zr = 665:1) wurde eine Aktivität von 8200 kg PE/(mol Zr h bar) (Z-7-7) durch den Katalysator erbracht. Eine weitere Erhöhung der *Scavenger*konzentration um das Fünffache brachte einen leichten Rückgang der Aktivität auf 7000 kg PE/(mol Zr h bar) (Z-7-8). Dies zeigt, dass die ideale *Scavenger*menge bezüglich der Aktivität 1 mmol ist. Bei sehr niedriger *Scavenger*menge von 0,25 mmol (Polymerisation Z-7-6) wurde das Molekulargewicht  $M_w$  des PEs zu 1.440.000 g/mol bestimmt. Mit einem  $M_n$  von 12.870 g/mol ergab sich eine Molekulargewichtsverteilung von 110, das heißt, der Anteil an niedermolekularem PE im Produkt war sehr hoch. Bei einer Menge an TOA von 1 mmol war die Molekulargewichtsverteilung bei einem  $M_w$  von 1.150.000 g/mol und  $M_n$  von 78.000 g/mol mit 14,7 deutlich geringer als die des Polyethylens aus

Polymerisation Z-7-6. Der Anteil an niedermolekularem PE konnte durch den Einsatz einer größeren Menge an *Scavenger* reduziert werden. Bei einer *Scavenger*menge von 5 mmol TOA reduzierte sich der Anteil an niedermolekularem PE im Produkt nochmals, und es wurde ein MWD von 9,9 ermittelt.

Die Konzentration an *Scavenger* oder das Verhältnis zwischen Aluminium zu Zirkon hatte offenbar großen Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung des produzierten Polyethylens. Eine Erklärung des beobachteten Verhaltens der Molekulargewichtsverteilung ist schwierig. Während der Polymerisation kommt es zur Bildung eines gewissen Anteils an niedermolekularem PE. Das niedermolekulare Polyethylen verursacht die breite Molekulargewichtsverteilung. Vermutlich bilden sich unterschiedliche aktive Spezies in der Suspensionspolymerisation, von denen eine für die Bildung des niedermolekularen Polyethylens verantwortlich ist. Diese Spezies scheint eher bei niedrigen *Scavenger*mengen vorzuliegen, da hier besonders viel niedermolekulares PE gebildet wurde. Normalerweise führt eher eine hohe Konzentration an *Scavenger* zu einer Erniedrigung des Molekulargewichts, da eine Möglichkeit des Abbruchs des Kettenwachstums durch Übertrag der Polymerkette auf das Aluminiumzentrum des *Scavengers* stattfinden kann. Die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs erhöht sich mit steigender Aluminiumkonzentration im Reaktor. Hier wird aber genau der umgekehrte Effekt beobachtet, denn mit steigender Aluminiumkonzentration sinkt der Anteil an niedermolekularem Polyethylen. Dies ist im Einklang mit Untersuchungen zum Kettenabbruchmechanismus bei der Polymerisation mit FI-Katalysatoren. In der Literatur beschriebene Experimente zeigten ebenfalls, dass es sich beim Kettenabbruch nicht um einen Kettenübertrag auf Aluminium handeln kann, da mit steigender *Scavenger*konzentration eine Abnahme des Molekulargewichts beobachtet werden müsste. Der Kettenabbruch kann demnach nur durch Hydridübertrag stattfinden.

Um der Frage nachzugehen, ob die Bildung des niedermolekularen Polyethylens zeitabhängig ist, also vielleicht durch Zersetzung des Katalysators mit der Zeit mehr niedermolekulares PE gebildet wird, wurden zeitabhängige Polymerisationen durchgeführt und das erhaltene PE analysiert. Die GPC-Messungen wurden bei 160 °C durchgeführt. Die erhöhte Temperatur führte zu einer schnelleren Lösung der Polymerproben. Während es bei 140 °C durch den langen Lösungsvorgang der PE Proben in TCB zu einer Zersetzung des Polymers kommen kann, sollte der schnellere

Lösungsvorgang bei 160 °C zu weniger Zersetzung der Polymerproben führen. So kann die Gefahr, dass eine breite Molekulargewichtsverteilung durch Zersetzung des Polymers während der Probenvorbereitung verursacht wird, verringert werden.

Die zeitabhängigen Ethenpolymerisationen zeigten, dass die Molekulargewichtsverteilung mit voranschreitender Polymerisationsdauer reduziert wird.

**Tabelle 5-7** Molekulargewicht des PE bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten

Nr.	Poly.-zeit [min]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> [g/mol]
Z-7-9	5	1.120.000	73.000	15,3
Z-7-10	15	1.181.000	104.000	11,7
Z-7-11	45	1.507.000	222.000	6,8
Z-7-7	60	1.573.000	235.000	6,7

*Polymerisationsbedingungen: 2 bar Ethendruck, 140 ml Heptan, 1 mmol TOA, 75 °C, Beladung: 30 µmol Zr/(g cat), Al:Zr = 170:1.*

Das niedermolekulare Polyethylen wird demnach besonders zu Beginn der Ethenpolymerisation gebildet. Nach fünf Minuten Polymerisationszeit wird eine Polydispersität von 15,7 gefunden (Z-7-9). Nach 15 Minuten ist diese schon auf 11,7 (Z-7-10) reduziert, und nach 45 und 60 Minuten Polymerisationsdauer (Z-7-11 und Z-7-7) wird eine Molekulargewichtsverteilung von 6,7 gefunden, was eine Verringerung um über 50% bedeutet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsuntersuchungen, die in Kapitel 5.3.6 diskutiert wurden. Auch dort war ein höheres Molekulargewicht bei längerer Polymerisationszeit festgestellt worden. Die GPC-Analyse bei 160 °C erwies sich im Vergleich zu der bei 140 °C als vorteilhafter, da durch die erhöhte Analysentemperatur das Polymer schneller löste und so die Wahrscheinlichkeit von Zersetzungsreaktionen reduziert werden kann. Für die Polymerprobe Z-7-7 war bei einer Analysentemperatur von 140 °C ein MWD von 14,7 gefunden worden. Dies zeigt, dass für hochmolekulares PE eine GPC-Messtemperatur von 160 °C zu empfehlen ist.

Da die Menge des *Scavengers* einen Einfluss auf die Polydispersität des Polyethylens hatte, kann auch die Art des *Scavengers* Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung haben.

**Tabelle 5-8** Molekulargewichte unter Verwendung unterschiedlicher *Scavenger*.

Nr.	<i>Scavenger</i>	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]
Z-7-10	1 mmol TOA	1.150.000	78.000	14,7
Z-7-12	2 mmol DMAO	3.500.000	470.000	7,1
Z-7-8	-	3.440.000	728.000	4,7

Während sich bereits gezeigt hatte, dass es zwischen TIBA und TOA als *Scavenger* keinen Unterschied in der Molekulargewichtsverteilung gibt, konnte durch die Verwendung von DMAO als *Scavenger* eine Verringerung des Molekulargewichts erreicht werden (Tabelle 5-8, Z-7-12). Für dieses Experiment wurden zum Polymerisationsmedium 100 mg DMAO gelöst in Toluol gegeben und für eine Stunde Ethen bei 2 bar polymerisiert. Die Polymerproben wurden bei 140°C durch GPC-Messungen analysiert. Das PE besaß im Vergleich zu den PE Proben, die unter Verwendung von TOA bei 2 bar erhalten wurden, ein höheres Molekulargewicht  $M_w$  von 3.500.000 g/mol und ein deutlich höheres  $M_n$  von 470.000 g/mol und damit eine Molekulargewichtsverteilung von 7,2. Die Aktivität des Katalysatorsystems war unter Verwendung von DMAO als *Scavenger* allerdings mit 2800 kg PE/(mol Ti h bar) deutlich niedriger als unter Verwendung von TOA als *Scavenger*.

Im Rahmen von mechanistischen Untersuchungen in einem so genannten Videomikroskopiereaktor (siehe Kapitel 7) war es möglich, durch Gasphasenpolymerisation Ethen ohne *Scavenger* zu polymerisieren. Eine Polyethylenprobe aus einer drei Stunden dauernden Polymerisation bei 55 °C und 4 bar Ethendruck besaß laut GPC-Analyse bei 160 °C ein Molekulargewicht von 3.500.000 g/mol und eine Polydispersität von nur 4,2. Durch die Abwesenheit des *Scavengers* konnte die Polydispersität somit in Bereiche gesenkt werden, wie sie für eine heterogene Polymerisation durchaus üblich sind.

Nicht unerwähnt soll auch bleiben, dass das Trägermaterial im Fall der FI-Zirkonkatalysatoren Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung hat. Da zur



Trägerung des ZA-116 verschieden funktionalisierte Latexpartikel zur Immobilisierung verwendet wurden, konnte auch der Einfluss des Trägermaterials auf den Katalysator und dessen Polymerisationsverhalten untersucht werden. Das Polyethylen war bei 40 bar Ethendruck in Isobutan mit 2,5 mmol TOA als *Scavenger* hergestellt worden. Die erhaltenen Molekulargewichte der produzierten Polymerproben sind in Tabelle 5-9 aufgelistet.

**Tabelle 5-9** Einfluss des Trägermaterials auf die Molekulargewichtsverteilung

Nr.	Trägermaterial	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]
Z-7-13	PY-1	5.170.000	490.000	10,6
Z-7-14	PEO-1	4.460.000	130.000	34,8

Auf den rein Pyridin-funktionalisierten Trägern produziert der Katalysator Polymer mit einer Polydispersität von etwa 10. Die PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel hatten auf den Katalysator offenbar einen schlechten Einfluss, da hier Polyethylen mit einer Polydispersität von fast 35 erhalten wurde.

Die durchgeführten Experimente zur Untersuchung des Einflusses von Polymerisationszeit, *Scavenger*art und Menge des *Scavengers* zeigten, dass die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und *Scavenger* sehr komplex zu sein scheinen. Offenbar haben sowohl das Trägermaterial als auch die Menge an *Scavenger* oder die Polymerisationszeit Einfluss auf das Molekulargewicht des Polymers. Mit fortschreitender Polymerisationsdauer wird der Anteil an aktiven Spezies, die niedermolekulares PE im System bilden, reduziert. Bei hohen *Scavenger*mengen wird zusätzlich vermehrt hochmolekulares PE gebildet, und bei Verwendung von DMAO als *Scavenger* wurde die Molekulargewichtsverteilung deutlich reduziert. Diese Tatsachen lassen den Schluss zu, dass die Molekulargewichtsverteilung durch ein Wechselspiel zwischen Katalysator und *Scavenger* beeinflusst wird. Dass der *Scavenger* Einfluss auf den Katalysator hat, konnte daran erkannt werden, dass in einer Gasphasenpolymerisation ohne *Scavenger* eine Molekulargewichtsverteilung von 4,3 erreicht wurde, die der einer heterogenen Polymerisation sehr nahe kommt.

Die Untersuchung des Problems war schwierig, da das Molekulargewicht mit 1.500.000 bis 3.500.000 g/mol hoch war und die Analyse durch GPC-Messung damit erschwert wurde. GPC-Messungen bei 160 °C lieferten dabei wesentlich verlässlichere Ergebnisse, da sich bei 140 °C die Polymerproben zum Teil nur bedingt lösten und die GPC-Anlage durch ungelöste Partikel verstopft wurde. Leider konnten nicht alle Proben durch eine Analyse bei 60 °C vermessen werden.

Die Verwendung eines Katalysators, der PE mit niedrigerem Molekulargewicht erzeugt, könnte eine Untersuchung des Problems erleichtern, denn PE von niedrigerem Molekulargewicht sollte sich während der Probenvorbereitung schneller in TCB lösen. Somit könnte eine eventuelle Zersetzung des Polymers durch langes Behandeln der Proben bei hoher Temperatur verhindert werden. Als alternativer Katalysator könnte ZA-1 dienen, der laut Literatur in homogener Polymerisation ein Molekulargewicht von etwa 80.000 g/mol produziert. Trägerungsversuche mit diesem Katalysator sind im nächsten Unterkapitel beschrieben.

## **5.4 Katalysator ZA-1**

### **5.4.1 Trägerfixierung und Ethenpolymerisation**

Die Trägerung des Katalysators ZA-1 erfolgte ebenfalls auf den PEO-funktionalisierten Latexpartikeln. Der Katalysator wurde in Toluol vorgelöst, mit 30-%igem MAO voraktiviert und zu den in Toluol dispergierten Latexpartikeln gegeben. Nach dem Trocknen der Mischung wurde ein gelbes Pulver erhalten, das als Katalysatorsystem (ZA) in der Ethenpolymerisation getestet wurde. Die Beladung wurde mit 30 µmol Zr/(g cat) gewählt und das Aluminium-Zirkon-Verhältnis auf 90:1 eingestellt.

Da der Katalysator für Polymerisationen bei niedrigeren Temperaturen geeignet ist<sup>86</sup>, wurde mit diesem Katalysatorsystem Ethen bei Temperaturen zwischen 40 °C und 65 °C polymerisiert. Als *Scavenger* wurden 5 mmol TIBA verwendet.

**Tabelle 5-10** Polymerisationsergebnisse mit Katalysator ZA-1

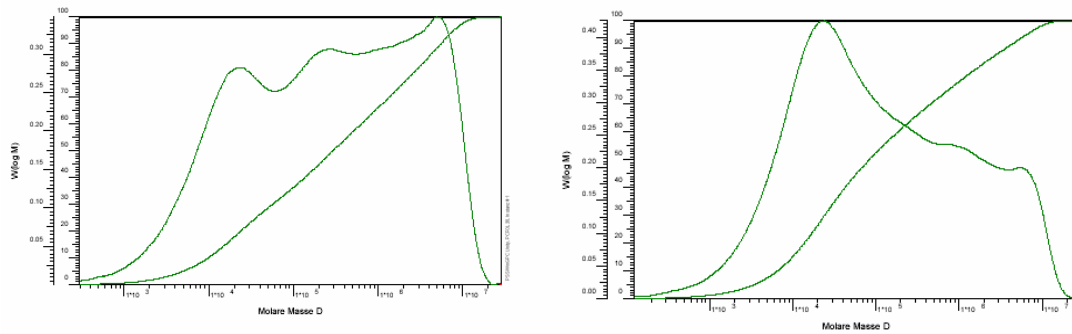
Nr.	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]	M <sub>v</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
ZA-1	40	570	-	1.625.000	21.000	75
ZA-2	50	850	520.000	1.070.000	13.000	83
ZA-3	60	990	786.000	770.000	11.000	70
ZA-4	65	880	732.000	-	-	-

*Polymerisationsbedingungen: 38 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, 60 min Polymerisationsdauer, Beladung: 30 μmol Zr/(g cat), Al:Zr= 90:1.*

Die Aktivitäten dieses Katalysatorsystems sind niedriger als die der Systeme mit ZA-116. Die FI-Katalysatoren ohne eine Methoxy-Substitution besitzen auch in homogener Polymerisation niedrigere Aktivitäten als solche, die ähnliche Liganden besitzen wie ZA-116, der in der Literatur nicht beschrieben wird. Bei 40 °C wird nur eine Aktivität von 570 kg PE/(mol Zr h bar) gefunden, bei 60 °C erreicht das Katalysatorsystem eine Aktivität von 990 kg PE/(mol Zr h bar). Bei dieser Temperatur hat der Katalysator auch seine maximale Aktivität. Über 60 °C werden noch 880 kg PE/mol Zr h bar gefunden.

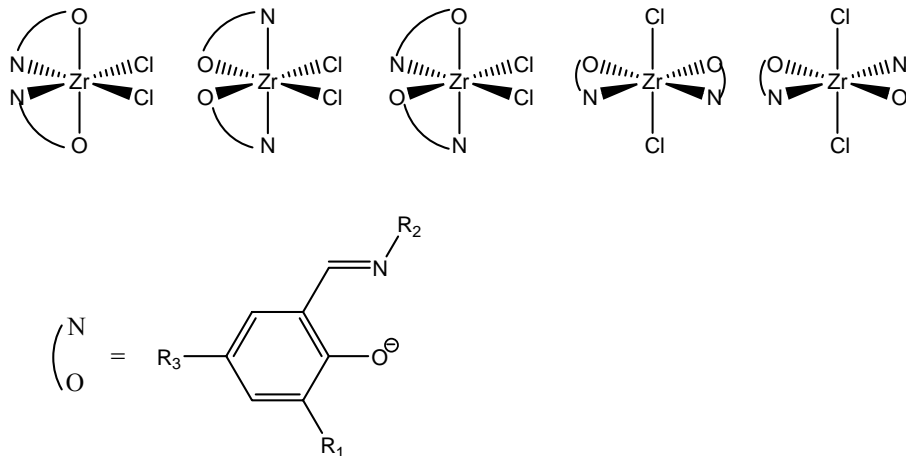
#### 5.4.2 Molekulargewicht und Polydispersität des Polyethylens

Das Molekulargewicht M<sub>v</sub> des PEs ist mit 520.000 g/mol (Z-2) und 782.000 g/mol (Z-3) niedriger als das mit Katalysator ZA-116 erzeugte PE. Dies wurde durch die unterschiedliche Substitution an der Imin-Funktion des Katalysators bewirkt. Die sterisch anspruchsvollere 3-Methylcyclohexangruppe des ZA-116 schirmt das Metallzentrum besser ab, und der Kettenabbruch durch β-Hydrideliminierung, die für die FI-Zirkonocene als dominierender Kettenabbruch-Mechanismus angenommen wird, erfolgt seltener. So wird durch ZA-116 PE von höherem Molekulargewicht produziert. Durch GPC-Analyse einiger Polymerproben zeigte sich, dass auch ZA-1 in geträgerter Form PE mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung produziert. Das besaß jedoch eine deutlich trimodale Verteilung. Dies wurde im Fall des Katalysators ZA-116 nicht beobachtet.



**Diagramm 5-1** GPC-Kurve von Polyethylen aus einer Polymerisation mit ZA-1 bei einer Temperatur von 40 °C (links) und 60 °C (rechts)

Die trimodale Verteilung des Molekulargewichts lässt eindeutig auf die Existenz mehrerer aktiver Spezies, die Polymer mit unterschiedlichem Molekulargewicht produzieren, schließen. Dies war im Falle einiger FI-Katalysatoren bereits in homogener Polymerisation festgestellt worden. Hier wurde das Auftreten multimodaler Verteilungen damit begründet, dass die FI-Katalysatoren aufgrund ihrer Geometrie in verschiedenen Konformationen vorliegen können (Schema 5-3).

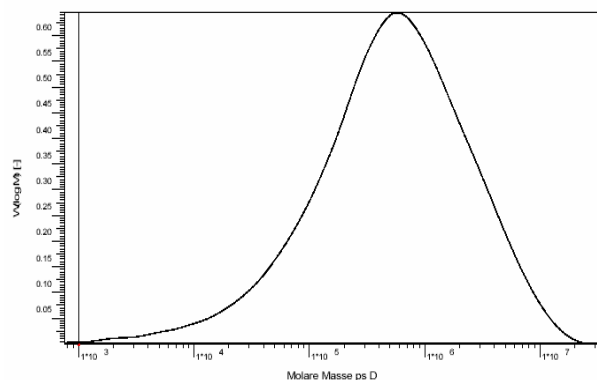


**Schema 5-3** verschiedene Isomere eines FI-Katalysators

Sind die verschiedenen Konformationen energetisch sehr ähnlich, können sie nebeneinander coexistieren. Dies führt dann in der Polymerisation zu multimodalen Molekulargewichtsverteilungen. Die Polymerisationstemperatur nimmt Einfluss auf die Verteilung, da bei unterschiedlichen Temperaturen die Konformationen in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander vorliegen<sup>87</sup>. Dies wurde auch für die Polymerproben Z-7-1 bis Z-7-3 beobachtet, die bei unterschiedlichen

Polymerisationstemperaturen erhalten wurden. In homogener Polymerisation polymerisiert ZA-1 Ethen zu einem Polymer mit unimodaler, enger Molekulargewichtsverteilung. Eine Erklärung, warum nach der Immobilisierung des Katalysators eine multimodale Verteilung des Polymeren verursacht wurde, könnte sein, dass während der Immobilisierung verschiedene Konformationen vorlagen, die durch die Heterogenisierung des Katalysators sozusagen auf der Oberfläche eingefroren wurden. Während der Polymerisation konnte sich aufgrund von räumlicher Einschränkung auf der Oberfläche des Trägermaterials nicht das energetisch günstigste Isomer einstellen und die verschiedenen Isomere des Komplexes produzierten PE mit unterschiedlichem Molekulargewicht.

Das Phänomen der trimodalen Molekulargewichtsverteilung lässt sich nicht auf die Polymerisationsergebnisse von ZA-116 übertragen, da hier in den GPC-Kurven keine multimodale Verteilung des Polymeren zu erkennen war (Diagramm 5-2). Daher ist fraglich, ob die Beobachtungen und Ergebnisse, die bei der Analyse der Molekulargewichtsverteilung bei ZA-116 durch Untersuchungen an ZA-1 erklärt werden könnten.



**Diagramm 5-2** GPC-Kurve von Polyethylen aus einer Polymerisation mit ZA-116 bei einer Temperatur von 75 °C

Ziel der Entwicklung auf dem Bereich der Single-Site-Katalysatoren ist vornehmlich eine Reduzierung der Molekulargewichtsverteilung des Polymeren. Die Ergebnisse der Polymerisation mit immobilisierten FI-Katalysatoren bedeuten auf den ersten Blick ein Rückschritt in der Entwicklung der Katalysatoren. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung eine deutlich schwierigere Verarbeitung mit sich bringen, erscheinen die Polymerisationsergebnisse in einem anderen Licht. So ist es durch die Produktion von trimodalen

Molekulargewichtsverteilungen oder hohem Molekulargewicht mit einem gewissen Anteil an niedermolekularem Polymer möglich, Polyethylen zu erzeugen, das deutlich einfacher zu verarbeiten ist. Eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung wird sonst oft durch Kaskadenpolymerisationsführung herbeigeführt.

## 5.5 Zusammenfassung

Es wurde die erstmalige Trägerfixierung neuartiger Katalysatoren ohne Cp-Liganden für die Ethenpolymerisation auf Latexpartikeln vorgestellt. Dazu wurde ein FI-Zirkonkatalysator auf Latexpartikeln immobilisiert, die im Rahmen vorangegangener Doktorarbeiten in unserer Arbeitsgruppe als Trägersystem für Metallocene entwickelt worden waren. Die Immobilisierung der FI-Katalysatoren musste dabei zu der bereits existierenden Methode für die Metallocene abgewandelt werden, da die verwendeten Katalysatoren empfindlich auf den Cokatalysator Methylaluminoxan reagierten und sich während der Voraktivierung zersetzten. Dabei erwies sich die Verwendung von DMAO als Aktivator als vorteilhaft, da MAO in getrockneter Form wesentlich länger haltbar ist. Außerdem zeigte sich, dass durch Verzicht auf eine Voraktivierung die Aktivität des Katalysatorsystems deutlich gesteigert werden konnte. Der FI-Zirkonkatalysator liefert in Kombination mit PEO-Pyridin- oder auch rein Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln ein hochaktives Katalysatorsystem. PPO-funktionalisierte Latexpartikel ohne 4-Vinylpyridin im Latexkern erwiesen sich als eher ungeeignet, da das entstandene Polymer eine schlechte Produktmorphologie besaß.

Das durch den FI-Katalysator erhaltene Polyethylen besaß ein hohes Molekulargewicht  $M_w$  von 2.000.000-4.500.000 g/mol (PS-Standard). Unerwartet breit war die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens mit  $MWD = 20-30$ . Normalerweise ist für single-site Katalysatoren eine  $MWD$  von 2 bis maximal 4 zu erwarten. Untersuchungen zeigten, dass die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  mit der Dauer der Polymerisation deutlich abnahm. Offenbar wurde besonders zu Beginn der Polymerisation ein hoher Anteil an niedermolekularem Polyethylen gebildet, so dass nach fünf Minuten Polymerisationsdauer ein  $MWD$  von über 100 bestimmt wurde. Einen deutlichen Einfluss auf die Polydispersität des Polymers hatten auch die Art und die verwendete Menge an *Scavenger*. So konnte mit steigender *Scavenger*menge eine Verringerung der Polydispersität erreicht werden. Während in Anwesenheit von TIBA und TOA PE von hoher Polydispersität erhalten wurde, konnte durch DMAO als

*Scavenger* oder in der Gasphase in Abwesenheit eines *Scavengers* die Molekulargewichtsverteilung deutlich reduziert werden. Deshalb muss von einer komplexen Wechselwirkung zwischen dem *Scavenger* und dem aktiven Katalysator während der Polymerisation ausgegangen werden, zu deren genauen Aufklärung es weiterer Experimente bedarf.

Breite Molekulargewichtsverteilungen wurden auch durch einen trägerfixierten FI-Zirkonkatalysator erhalten, der bei niedrigen Polymerisationstemperaturen eingesetzt wurde. Hier konnte jedoch eine trimodale Verteilung des Molekulargewichts gezeigt werden. Dies konnte mit der Ausbildung unterschiedlicher Isomere des Katalysatorkomplexes auf dem Trägermaterial erklärt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde in der Literatur für andere FI-Katalysatoren in homogener Polymerisation beschrieben<sup>88</sup>. Die Ausbildung verschiedener Isomere geschah vermutlich während der Immobilisierung des Katalysators. Auf dem Trägermaterial konnte sich in der Polymerisation nicht mehr das energetisch günstigste Isomer ausbilden, und unterschiedliche, aktive Katalysatorspezies verursachten die trimodale Molekulargewichtsverteilung.

Die breite Molekulargewichtsverteilung ist für Polyethylen von einem Single-Site-Katalysator unüblich, kann jedoch in einer industriellen Anwendung von Vorteil sein, da Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung oft schwer zu verarbeiten ist. In industriellen Prozessen wird durch Kaskadenprozessführung eine Verbreiterung der Polydispersität herbeigeführt. Durch die Verwendung von geträgerten Katalysatoren, die einen gewissen Prozentsatz an niedermolekularem Polymer produzieren, wird so ein Produkt erhalten, das leichter verarbeitet werden kann.

Durch die Immobilisierung der FI-Zirkonkatalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Latexpartikel auch als Trägermaterial für neuartige Katalysatoren geeignet sind und hochaktive Katalysatorsysteme erhalten werden können.

## 6 FI-Titankatalysatoren

Um zu untersuchen, ob sich die Latexpartikel auch als Trägermaterial für Komplexe mit anderen Zentralatomen eignen, sollte das Trägersystem auf seine Tauglichkeit für FI-Titankatalysatoren getestet werden. Im Vergleich zu den in Kapitel 5 vorgestellten FI-Zirkonkatalysatoren liefern die FI-Titankomplexe meist geringere Aktivitäten, dafür aber ein höheres Molekulargewicht. Die Entwicklung der FI-Titankomplexe konnte derart weit vorangetrieben werden, dass durch Modifikation der Liganden am Metallzentrum die Kettenabbruchreaktion unterdrückt werden konnte und der Polymerisationsmechanismus in eine lebende Polymerisation überging<sup>89</sup>. Durch den lebenden Polymerisationsmechanismus sind Polymere von hohem Molekulargewicht mit einer Polydispersität von etwa 1 oder Blockcopolymere zugänglich.

Die besten Aktivitäten werden für FI-Titankomplexe in homogener Polymerisation bei etwa 50 °C erhalten. Besonders auffallend sind FI-Titankomplexe, die in R<sub>1</sub> Position des Liganden mit Fluor oder CF<sub>3</sub>-substituierten Phenylringen versehen sind. Diese Komplexe liefern deutlich höhere Aktivitäten als Komplexe ohne Fluorsubstitution im Phenylring<sup>90</sup>. Dies wird auf eine Erhöhung der Elektrophilie des Metallzentrums durch die Elektronen-ziehenden Fluorgruppen zurückgeführt.

Die FI-Titankomplexe sind von besonderem Interesse, da durch sie ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) und Polypropylen hergestellt werden kann. Die besonderen Eigenschaften von UHMWPE werden kurz im folgenden Kapitel vorgestellt.

### 6.1 Ultrahochmolekulares Polyethylen

#### 6.1.1 Einleitung

Ultrahochmolekulares Polyethylen, kurz UHMWPE, zeichnet sich durch seine hohe Verschleißfestigkeit, hohe Kerbschlagzähigkeit und einen geringeren Gleitreibungskoeffizienten aus<sup>91</sup>. Aufgrund seiner selbstschmierenden und hoch verschleißfesten Eigenschaften wird es als Ummantelung für Silos, Trichter, Schienen, Rutschen, Gleitplatten und ähnliches verwendet. Durch seine hohe Schlagfestigkeit werden in der Textilindustrie aus UHMWPE extrem stabile Fasern, z.B. für



kugelsichere Westen, hergestellt. In der pharmazeutischen und medizinischen Anwendung ist es beliebt, da es sich leicht von Öl und Fettrückständen reinigen lässt und auf der unporösen Oberfläche keine Bakterien und Pilze wachsen können.

Die Bezeichnung ultrahochmolekular ist nicht eindeutig. In manchen Literaturstellen wird schon ab einem Molekulargewicht  $M_w$  von 1.000.000 g/mol von UHMWPE gesprochen, in anderen erst ab 3.500.000 g/mol. UHMWPE wird standardmäßig durch Ziegler-Natta-Katalysatoren oder andere Niederdruckverfahren hergestellt.

Die Charakterisierung des UHMWPE ist schwierig, da sich das Molekulargewicht nur schwer durch GPC-Messungen ermitteln lässt. Meist wird es durch Viskosimetrie bestimmt, wobei sich das Molekulargewicht aus dem Staudingerindex  $[\eta]$  durch  $M_v = 5.37 * [\eta]^{1.37}$  ergibt. UHMWPE besitzt eine hohe Temperaturbeständigkeit, die es dem Umstand verdankt, dass es nach dem Erweichen eine hohe Formbeständigkeit besitzt, die aber leider auch dazu führt, dass UHMWPE nur schwer zu verarbeiten ist. Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt besitzt UHMWPE hervorragende Eigenschaften bei der Absorption von Schlagkräften, weshalb es sich auch unter extremen Wetterbedingungen oder bei Tieftemperaturen bewährt hat<sup>92</sup>.

### **6.1.2 Ausgangsbedingungen**

Um als ultrahochmolekulares Polyethylen für die industrielle Produktion interessant zu sein, wurden folgende Ziele an die Arbeit mit den FI-Titankatalysatoren zur Herstellung von UHMWPE gestellt:

- I) Das Molekulargewicht  $M_w$  muss über 5.000.000 g/mol (PS- Standard) liegen oder der Staudingerindex  $[\mu]$ , der durch Viskosimetriemessung bestimmt wird, sollte mindestens 18 oder mehr betragen, was einem  $M_v$  von 2.000.000 g/mol entspricht.
- II) Dabei sollte die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  zwischen 3-4 liegen, noch besser unter 3.
- III) Für eine spätere industrielle Anwendung muss die Produktivität eines Katalysatorsystems zwischen 10 und 20 kg PE/ g Katalysator liegen.
- IV) Eine Schüttdichte des erhaltenen Polymers sollte bei min 300 g PE/l liegen.

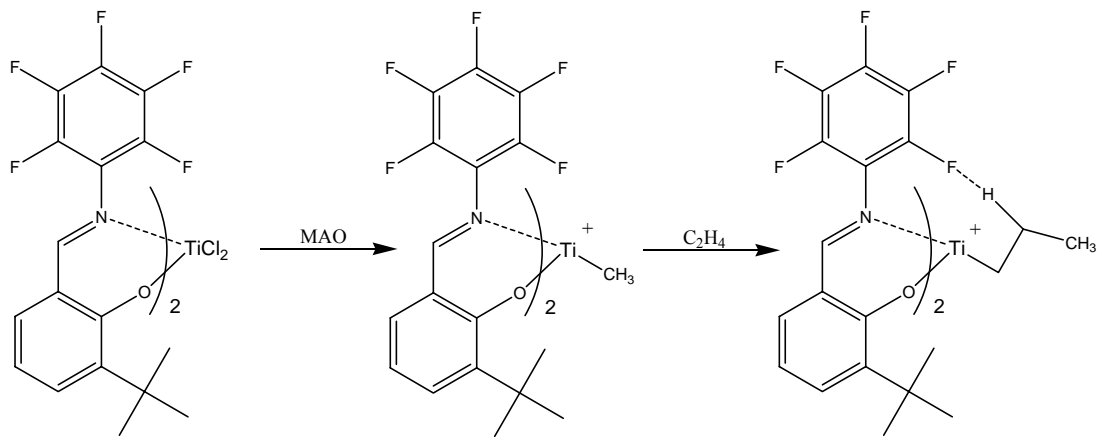
In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben, wann von einem ultrahohen Molekulargewicht gesprochen werden kann. Ein Staudingerindex von  $[\eta]=18$  entspricht bei Polyethylen einem Molekulargewicht  $M_v$  von 2.000.000 g/mol.

Eine enge Molekulargewichtsverteilung ist von Interesse, da meist über Ziegler-Natta-Katalysatoren nur UHMWPE von breiter Molekulargewichtsverteilung erhalten werden kann. Polyethylen, welches durch Metallocen- oder Postmetallocen-Katalysatoren hergestellt wird, sollte PE von geringerem  $M_w/M_n$  liefern und somit zu verbesserten Produkteigenschaften wie zum Beispiel einer höheren Reißfestigkeit führen, wie es bereits aus der Ethenpolymerisation durch Metallocene bekannt ist.

Die hohe Produktivität ist wichtig, um Verunreinigungen im Polyethylen durch Reste des Katalysators, Cokatalysators, Trägers und verwendeten *Scavengers* so gering so möglich zu halten. Bei einer Produktivität von 15 kg PE/g Katalysator liegt eine Verunreinigung durch Gesamtanteil an Katalysator von etwa 0.66 ppm vor. Die Verunreinigung an Metall (Ti und Al) beträgt dann bei einer Beladung von 30  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  etwa 0,003ppm.

## 6.2 Trägerungs- und Polymerisationsexperimente mit TFI-50

Von Mitsui Chemicals wurde eine Klasse von FI-Titankatalysatoren entwickelt, die Ethen in lebender Polymerisation, d.h. ohne Abbruch des Kettenwachstums, polymerisieren<sup>93</sup>. Dadurch entsteht bei genügend hoher Aktivität und langer Polymerisationsdauer Polyethylen von hohem Molekulargewicht. Diese Gruppe von FI-Katalysatoren besitzt ein bestimmtes Substitutionsmuster, bei dem die Iminfunktion des Liganden durch fluorierte Phenylringe oder Phenylringe mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen substituiert ist. Nach DFT-Berechnungen stabilisieren die Fluoratome in o-Position des Phenylrings den  $\beta$ -Wasserstoff der Polymerkette<sup>94</sup>. Dadurch wird eine  $\beta$ -Hydrideliminierung, die zum Abbruch des Kettenwachstums führt, vollständig unterdrückt (Schema 6-1). In homogener Polymerisation von Ethen werden für diese Katalysatoren hohe Molekulargewichte von über 5.000.000 g/mol und aufgrund des Polymerisationsmechanismus Molekulargewichtsverteilungen nahe 1 gefunden.



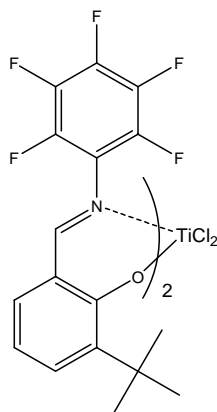
**Schema 6-1** Stabilisierung des  $\beta$ -Wasserstoffs der Polymerkette bei der Ethenpolymerisation mit TFI-50

Zur Trägerfixierung von FI-Titankatalysatoren konnten in der Literatur nur einige wenige Beispiele gefunden werden. Im Falle einer Selbst-Immobilisierung eines FI-Titankatalysators wurde von sehr breiten Polydispersitäten des erhaltenen Polymers von fast 20 berichtet<sup>95</sup>. Fujita und Mitarbeiter erhielten durch FI-Titankatalysatoren, die auf  $\text{MgCl}_2$ -basierten, PE mit engen Molekulargewichtsverteilungen von 2,0 bis 3,5<sup>96</sup>. Die verwendeten FI-Titankatalysatoren wurden durch  $\text{MgCl}_2$ -basierte Cokatalysatoren aktiviert und somit auch in situ immobilisiert.

Deshalb war es von Interesse, ob sich die FI-Titankatalysatoren auch auf organischen Trägern immobilisieren lassen und sich dort ähnlich wie die FI-Zirkonkatalysatoren bei der Trägerung verhalten und Polymer von breiter Molekulargewichtsverteilung produzieren (Kapitel 5.3.8).

### 6.2.1 Trägerung des TFI-50

Erste Trägerungsversuche mit einem FI-Titankatalysator wurden mit Bis([N-(3-*t*-butylsalicylidene)-2,3,4,5,6 pentafluorophenylamino]titanium(IV) dichlorid) (TFI-50) unternommen (Abbildung 6-1).



**Abbildung 6-1** Bis[N-(3-*t*-butylsalicylidene)-2,3,4,5,6 pentafluorophenylamino]titanium(IV) dichlorid (TFI-50)

Wie in Kapitel 5.3.7 beschrieben, können FI-Katalysatoren auch durch getrocknetes Methylaluminoxan (DMAO) mit geringem Gehalt an Trimethylaluminium aktiviert und immobilisiert werden. Diese Erkenntnisse wurden auch auf den TFI-50 angewandt. Zur Immobilisierung wurde der FI-Titankatalysator durch DMAO, das wieder in Toluol aufgelöst wurde und im Gegensatz zu herkömmlichen gelöstem MAO einen geringeren Gehalt an TMA hat, voraktiviert. Es wurde eine bräunlich gefärbte Katalysatorlösung erhalten. Ein PEO-funktionalisierter Träger (PEO-1) wurde mit gleicher Menge an DMAO gemischt und durch Ultraschall in Toluol redispergiert. Unter Eiskühlung wurde der voraktivierte Katalysator zur Latex/MAO Suspension gegeben und nach kurzem Rühren die Mischung im Vakuum getrocknet. Da die FI-Titankatalysatoren eine deutlich geringere Aktivität besitzen als vergleichbare FI-Zirkonkatalysatoren, wurde die Beladung des Trägers mit  $60 \mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  doppelt so hoch gewählt wie für die bisher hergestellten FI-Zirkonkatalysatorsysteme. Die Aktivierung des TFI-50 wurde mit einem Aluminium zu Titan Verhältnis von 200:1 ähnlich den FI-Zirkonsystemen in Kapitel 5.3.7 eingestellt. Durch Trocknen der Katalysator-/Trägersuspension im Vakuum wurde ein braunes Pulver (Katalysatorsystem FT-1-1) erhalten, das durch Sieben mit einem analytischen Sieb der Maschenweite  $100 \mu\text{m}$  von sekundären Katalysatorpartikeln, die größer  $100 \mu\text{m}$  waren, befreit wurde.

## 6.2.2 Ethenpolymerisation mit TFI-50

Das Katalysatorsystem FT-1 wurde unter den üblichen Polymerisationsbedingungen bei 38 bar Ethendruck in 400 ml Isobutan unter Verwendung von 5 mmol TIBA als *Scavenger* bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

**Tabelle 6-1** Polymerisationsergebnisse mit einem Katalysatorsystem basierend auf dem perfluorierten FI-Titankatalysator TFI-50

Nr.	Kat-Menge [mg]	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]
FT-1-1	35	40	950
FT-1-2	24	50	1100
FT-1-3	20	60	920
FT-1-4	13	70	880

*Polymerisationsbedingungen: 38 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, 30 min, Beladung: 60  $\mu$ mol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

Die höchste Aktivität des Katalysatorsystems FT-1 mit 1100 kg PE/(mol Ti h bar) wurde bei 50°C erhalten. Auch in der Literatur wird beschrieben, dass für diesen Katalysator das Aktivitätsmaximum bei 50 °C gefunden wurde. Bei niedrigeren oder höheren Polymerisationstemperaturen liegt die Aktivität bei etwa 900 kg PE/(mol Ti h bar). Bei 40 °C ist die Polymerisationsrate vermutlich geringer als bei 50 °C, so dass dadurch eine geringere Aktivität erhalten wurden. Bei Polymerisationstemperaturen über 50 °C kommt es vermutlich zu einer thermischen Zersetzung der aktiven Spezies im Laufe der Polymerisation.

## 6.2.3 Molekulargewicht und Polymorphologie

Aufgrund des lebenden Polymerisationsmechanismus produziert Katalysator TFI-50 Polyethylen von hohem Molekulargewicht. Dies wird durch den fehlenden Abbruch des Kettenwachstums durch  $\beta$ -Hyrideliminierung bewirkt. Die Fluoratome in der o-Position des Phenylrings treten in Wechselwirkung mit dem  $\beta$ -Wasserstoff der Polymerkette und stabilisieren diesen. Dadurch kommt es nicht zu einer Wechselwirkung zwischen

Metallzentrum und dem  $\beta$ -Wasserstoff der Polymerkette und damit auch nicht zu einer  $\beta$ -Hyrideliminierung. Die Polymerkette wächst stetig am Metallzentrum weiter, und das Molekulargewicht ist dadurch unter anderem abhängig von der Polymerisationsrate und der Polymerisationszeit.

Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymers konnte nicht durch GPC-Messungen bestimmt werden. Auch durch Viskosimetriemessung konnte das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerproben nicht ermittelt werden, da sich die Polymerproben in Decalin bei 135 °C nicht lösten und so keine Messung durchgeführt werden konnten.

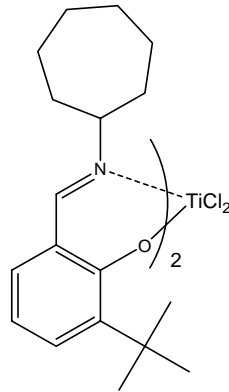
Die Schüttdichten der erhaltenen Polymerproben waren mit etwa 150 bis 180 g PE/l äußerst gering, da das Polymer eine flockenartige Morphologie hatte. Nach 15 min Polymerisationszeit wurden sogar wattebauschartige Polymeragglomerate von noch geringerer Schüttdichte erhalten, die sich wie Schnee zu Kugeln pressen ließen und diese Form auch behielten. Die wattebauschartige Morphologie wurde nach längeren Polymerisationszeiten nicht mehr beobachtet, da die Polymeragglomerate vermutlich durch die Schwerkkräfte während des Rührens auseinander getrieben wurden. Die schlechte Morphologie des Produktes kann eventuell mit einer zu schnellen Fragmentierung des Trägermaterials erklärt werden.

Die Arbeit an diesem System wurde eingestellt, weil weder das Molekulargewicht noch die Molekulargewichtsverteilung bestimmt werden konnte und so wissenschaftliche Untersuchungen mit diesem Katalysatorsystem nicht möglich waren. Wie in der Einführung bereits beschrieben, war UHMWPE mit geringer Molekulargewichtsverteilung von Interesse. Um Auswirkungen und Einfluss der Latexträgerpartikel und der Polymerisationsbedingungen auf die FI-Titankatalysatoren und das erzeugte Polyethylen untersuchen zu können, musste deshalb auf einen Katalysator zurückgegriffen werden, der zwar auch UHMWPE produziert, allerdings nicht in lebender Polymerisation, so dass Polyethylen mit Molekulargewichten in messbaren Bereichen ( $\sim 5.000.000$  g/mol) erhalten werden konnte.

### **6.3 Erste Trägerungs- und Polymerisationsexperimente mit TA-213**

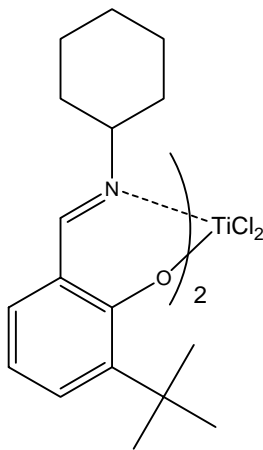
Um Untersuchungen mit einem Katalysatorsystem, das Polyethylen mit hohen, aber messbaren Molekulargewichten produziert, durchzuführen zu können, wurde ein

anderer FI-Titankatalysator in Betracht gezogen. Dieser besitzt an der Imin-Funktion der Liganden ein anderes Substitutionsmuster, wodurch ein Polymerisationsmechanismus mit Abbruch des Kettenwachstums bedingt wird. Dabei handelte es sich um den FI-Katalysator Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)cycloheptylaminato] titanium(IV)dichlorid (TA-213, Abbildung 6-2).



**Abbildung 6-2** FI-Katalysator Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)cycloheptylaminato]titanium(IV) dichlorid (TA-213)

Für diesen Katalysator konnten in der Literatur keine Polymerisationsergebnisse gefunden werden. Katalysatoren mit ähnlichem Substitutionsmuster am Liganden, zum Beispiel einer Cyclohexyl- statt einer Cycloheptylgruppe, sind allerdings bekannt. Der Komplex Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)cyclohexylaminato] titanium(IV) dichlorid (Abbildung 6-3) produziert in homogener Polymerisation nach MAO-Aktivierung Polyethylen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 625.000 g/mol und einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von 2,7 bei einer Aktivität von ca. 2140 kg PE/mol Ti h bar (Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 30 min, 10 bar Ethendruck, Al:Ti=300:1).



**Abbildung 6-3** Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)cyclohexylaminato] titanium(IV) dichlorid

### 6.3.1 Immobilisierung von TA-213

Zur Immobilisierung des Katalysators TA-213 wurden in erster Linie die PEO-funktionalisierte Latexpartikel mit folgender Zusammensetzung (PEO-1) gewählt:

- 45mol% Styrol
- 45mol% 4-Vinylpyridin
- 10mol% Divinylbenzol
- 3,5 Gew% Lutensol AT50.

Das gewählte Trägersystem war wie in Kapitel 4.3.1 leicht zu synthetisieren, und die erhaltenen Miniemulsionen hatten sich als stabil erwiesen, so dass der Träger immer in guten Ausbeuten erhalten werden konnte.

Der Katalysator wurde mit einer berechneten Menge DMAO im Schlenkkolben gemischt und der Kolben auf 0 °C abgekühlt. Durch Zugabe von Toluol wurde der Katalysator gelöst und voraktiviert. Dabei verfärbte sich der Katalysator, der in Lösung orange ist, sofort nach braun und ölte aus. Vermutlich wurde ein Teil des Katalysators durch die Aktivierung zersetzt.

Die Latexpartikel, die im Vakuum bei erhöhter Temperatur von Feuchtigkeit befreit worden waren, wurden mit DMAO in Toluol im Ultraschallbad redispergiert, um Verunreinigungen und restliche Spuren von Wasser zu entfernen. Die Trägersuspension wurde auf 0 °C abgekühlt und die berechnete Menge an voraktiviertem Katalysator zugegeben. Die Suspension wurde sofort nach dem Entfernen des Eisbades trocken gezogen, um ein weiteres Zersetzen des Katalysators zu verhindern. Man erhielt ein hellbraunes Pulver, das nach Sieben mit einem analytischen Sieb der Maschenweite 100 µm für die Ethenpolymerisation verwendet wurde. (Trägerungsmethode A-II). Die Beladung des Katalysatorsystems T-1 wurde in Anlehnung an Versuche mit ZA-116 mit 30 µmol Ti/(g Kat) und das Aluminium-Titan-Verhältnis auf dem Träger mit 300:1 gewählt.



### 6.3.2 Ethenpolymerisation

Erste Polymerisationen mit dem geträgerten FI-Titankatalysator TA-213 wurden bei 65 °C bei einem Ethendruck von 40 bar in 400 ml Isobutan als Polymerisationsmedium durchgeführt. Als *Scavenger* wurden 0,5 mmol Triisobutylaluminium verwendet. Die Menge an *Scavenger* wurde geringer gewählt als üblich, um in einem späteren industriellen Prozess mit möglichst geringen Mengen an *Scavenger* arbeiten zu können. Hohe Mengen an *Scavenger* führen im späteren Produkt zu unnötigen Verunreinigungen mit Aluminium.

**Tabelle 6-2** Aktivitäten von TA-213 nach Trägerungsmethode A-II

Nr.	Kat-Menge [mg]	Polym.-zeit [h]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-1-1	26	4,5	520	2800
T-1-2	23	3,5	500	2300
T-1-3	10	3	611	2200

*Polymerisationsbedingungen: 65 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,5 mmol TIBA, Beladung: 30 μmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 300:1.*

Das Katalysatorsystem T-1 zeigte mit etwa 500 kg PE/(mol Ti h bar) nur eine mäßige Aktivität in den Polymerisationen T-1-1 und T-1-2 (Tabelle 6-2). Die Produktivität war mit 2300 bis 2800 g PE/(g Kat) nach über 3,5 bzw. 4,5 Stunden Polymerisationszeit weit unterhalb des gewünschten Produktivitätsziels von mindestens 10 kg PE/(g Kat). Die geringe Aktivität des Systems ließ sich vermutlich auf eine Zersetzung des Katalysators während der Voraktivierung zurückführen.

Das Polyethylen wurde als großkörniges Granulat erhalten (Abbildung 6-4). Die Polymerpartikel wiesen alle sehr ähnliche Partikelgrößen auf, und es befand sich nahezu kein Staub im Polymer.



**Abbildung 6-4** Polyethylen aus Polymerisation T-1-2

Eine Erklärung für die geringe Aktivität des Katalysatorsystems ist, dass durch das Mischen von ungelöstem Katalysator und Cokatalysator im Moment des Kontakts mit Lösungsmittel vermutlich viel Reaktionswärme durch die Aktivierung entstand. Dies könnte zur beobachteten Zersetzung des Katalysators geführt haben. Deshalb wurde das Vorgehen bei der Trägerung modifiziert und der Katalysator zuerst in Toluol gelöst und das DMAO, ebenfalls in Toluol gelöst, zur Eisbad-gekühlten Katalysatorlösung gegeben. Dabei verfärbte sich die Lösung trotzdem nach braun, und der Katalysator ölte aus. Die Lösung wurde zur Trägersuspension, die wie unter Methode A-II beschrieben vorbereitet worden war, gegeben. Nach Trocknen im Vakuum fiel wieder ein hellbraunes Pulver an. Nach Sieben mit einem analytischen Sieb der Maschenweite  $100\ \mu\text{m}$  wurde das Katalysatorsystem T-2 (Fraktion  $< 100\ \mu\text{m}$ ) unter den gleichen Bedingungen wie Katalysator T-1 für die Ethenpolymerisation getestet. Die Beladung des Trägers war mit  $45\ \mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  anderthalb mal so hoch wie die des Katalysatorsystems T-1. Dadurch sollte eine höhere Produktivität des Systems erreicht werden, falls sich die Aktivität durch die abgewandelte Trägerungsmethode nicht weiter steigern lassen sollte. Da das Mengenverhältnis zwischen Träger und DMAO gleich blieb wie für Katalysatorsystem T-1, verringerte sich das Aluminium zu Titanverhältnis auf 200:1. (Trägerungsmethode A-III)

Das Katalysatorsystem T-2 erbrachte die in Tabelle 6-3 aufgelisteten Aktivitäten.

**Tabelle 6-3** Polymerisationsergebnisse von Katalysatorsystem T-2

Nr.	Kat-Menge [mg]	Polym.-zeit [min]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-2-1	27	60	1200	2200
T-2-2	20	180	900	2200
T-2-3	20	210	640	5200

*Polymerisationsbedingungen: 65 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,5 mmol TIBA, Beladung: 45 µmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

In Polymerisation T-2-1 erreichte das Katalysatorsystem eine Aktivität von 1200 kg PE/(mol Ti h bar). Dies bedeutete eine deutliche Steigerung im Vergleich zum vorherigen Katalysatorsystem T-1, wo nur etwa 500 kg PE/(mol Ti h bar) erhalten wurden. Polymerisation T-2-1 musste aber bereits nach einer Stunde abgebrochen werden, da sich unter dem Rührer des Ethenreaktors große Mengen an Polymer festgesetzt hatten, die den Rührer blockierten. Das entstandene Polyethylen hatte sich zu größeren Kugeln agglomeriert (Abbildung 6-5), die während der Polymerisation unter den Rührer gelangten und zwischen Rührer und Boden des Reaktortopfes festgedrückt wurden. Mit fortschreitender Polymerisationszeit verlor das Katalysatorsystem deutlich an Aktivität. Bei den längeren Polymerisationen T-2-2 und T-2-3 von 2 bzw. 3,5 Stunden wurde wieder eine deutlich geringere Aktivität von nur noch 900 kg PE/(mol Ti h bar) (T-2-2) bzw. 640 kg PE/(mol Ti h bar) (T-2-3) beobachtet. Durch die höhere Beladung des Katalysatorsystems konnte allerdings die Produktivität bei ähnlicher Aktivität wie Katalysatorsystem T1 nach 3 Stunden auf 5200 g PE/(g Kat) gesteigert werden. Es blieb unklar, warum das Polyethylen in den Polymerisationen T-2-2 und T-2-3 nicht agglomerierte.

**Abbildung 6-5** Polyethylen von Polymerisation T-2-1 und T-2-3

Um die Aktivität und Produktivität des Katalysatorsystems weiter steigern zu können, wurde die Immobilisierung der FI-Titankatalysatoren überarbeitet. Aus der Literatur ist bekannt, dass FI-Katalysatoren in der homogenen Polymerisation im Vergleich zu herkömmlichen Metallocenen eine deutlich niedrigere Aktivierung mit einem Aluminium-Metall-Verhältnis von 250 bis 300 zu 1 benötigen, da die polymerisationsaktive Spezies schon bei sehr niedrigem Aluminium-Metall-Verhältnissen gebildet wird. Deshalb wurde in Betracht gezogen, den FI-Katalysatoren ohne eine Voraktivierung zu immobilisieren. Bei den traditionellen Metallocenen kann auf eine Voraktivierung nicht verzichtet werden, da sonst deutlich schlechtere Aktivitäten für die Katalysatorsysteme gefunden werden<sup>97</sup>.

Zur Trägerung des FI-Titankatalysators ohne Voraktivierung wurden die Latexpartikel wie für Trägerungsmethode AII und AIII mit DMAO in Toluol im Ultraschallbad redispersiert und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Der Katalysator wurde in Toluol gelöst und ohne Voraktivierung zur Latexsuspension gegeben. Die orange Lösung änderte dabei nicht ihre Farbe, und nach Trocknen der Suspension im Vakuum wurde ein oranges Pulver erhalten, das durch ein analytisches Sieb mit 100 µm Maschenweite von großen Katalysatorpartikeln befreit wurde (Trägerungsmethode B). Es wurden Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen Beladungen und Aktivierungsgraden hergestellt (Tabelle 6-4).

**Tabelle 6-4** nach Trägerungsmethode B hergestellte Katalysatorsysteme

Kat-Nr.	Beladung [µmol Ti/(g Kat)]	Aktivierung [Al:Ti]
T-3	30	300
T-4	45	185
T-5	15	500
T-6	15	350
T-7	20	300

**Die so erhaltenen Katalysatorsysteme T-3 bis T-7 wurden unter gleichen Bedingungen wie die anderen Katalysatorsysteme getestet (siehe Tabelle 6-5).**

**Tabelle 6-5** Polymerisationsaktivitäten durch Trägerungsmethode B

Nr.	Beladung [ $\mu\text{mol Ti}/(\text{g cat})$ ]	Kat-Menge [mg]	Polym.-zeit [min]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-3-1	30	37	9	1880	3380
T-4-1	40	18	180	870	4170
T-5-1	15	26	210	1650	3460
T-6-1	15	34	180	930	1670
T-7-1	20	20	270	1170	4200

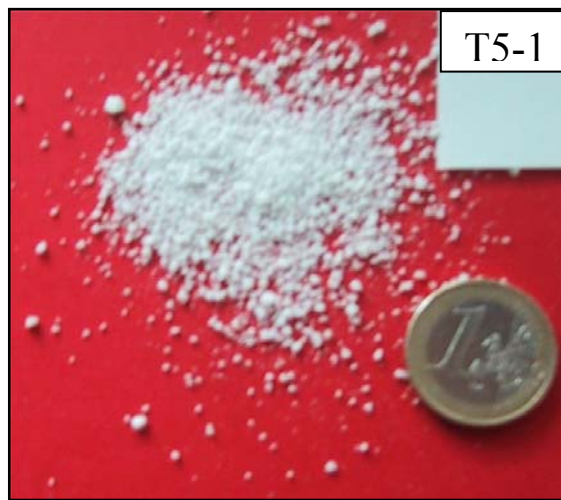
*Polymerisationsbedingungen: 65 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,5 mmol TIBA.*

Polymerisation T-3-1 musste nach 90 Minuten abgebrochen werden, da sich unter dem Rührer Polymer festgesetzt hatte. Das Katalysatorsystem T-3 besaß nach 90 Minuten Polymerisation eine Aktivität von fast 1900 kg PE/(mol Ti h bar). Im Vergleich zu Katalysatorsystem T-2 (hergestellt mit Voraktivierung), das nach einer Stunde eine Aktivität von 1200 kg PE/(mol Ti h bar) zeigte, bedeutet dies eine Steigerung um 50%. Allerdings agglomerierte das Polymer (Abbildung 6-6), das durch dieses Katalysatorsystem produziert wurde, ebenfalls zu großen Kugeln und neigte dazu, sich unter dem Rührer festzusetzen. Das Agglomerieren des Polymers trat immer dann auf, wenn die Systeme eine hohe Aktivität besaßen. Bei dieser Produktmorphologie war es unmöglich, Langzeitpolymerisationen durchzuführen, um die gewünschten Produktivitäten von über 10 kg PE/(g Kat) zu erhalten.



**Abbildung 6-6** agglomeriertes PE aus Polymerisation T-3-1

Das Katalysatorsystem T-5 besaß mit  $15 \mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  eine niedrigere Beladung als T-3. Nach der Polymerisation konnte trotz der hohen Aktivität von  $1660 \text{ kg PE}/(\text{mol Ti h bar})$  ein grobkörniges Granulat erhalten werden. Die geringe Beladung von  $15 \mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  erzielte trotz der hohen Aktivität nach 3,5 Stunden nur eine Produktivität von  $3500 \text{ g PE}/(\text{g Kat})$ . Dies zeigt, dass eine geringe Beladung für ein industrielles Katalysatorsystem nicht in Frage kommt.



**Abbildung 6-7** Polyethylen von Katalysatorsystem T-5 mit niedriger Beladung

Katalysatorsystem T-4 war mit  $40 \mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  beladen und lieferte nach 3 Stunden Polymerisation eine Aktivität von  $870 \text{ kg PE}/(\text{mol Ti h bar})$ . Der Vergleich der Aktivitäten der verschieden beladenen Systeme zeigte, dass die Beladung des Katalysatorsystems großen Einfluss auf die Aktivität des Systems hat. Mit einer niedrigeren Beladung an Katalysator auf dem Trägermaterial kann eine höhere Aktivität erzielt werden. Aus einer höheren Beladung des Trägermaterials folgt eine dichtere Besiedelung mit den aktiven Zentren. Diese treten während der Polymerisation untereinander in Konkurrenz um das Monomer, welches möglicherweise durch Diffusionsbehinderung nicht schnell genug nachgeliefert werden kann. Bei höherer Katalysatorkonzentration auf dem Trägermaterial wird die Aktivität des Katalysatorsystems durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers in das Polymerpartikel zu den aktiven Zentren begrenzt.

Bei geringer Aktivität des Katalysatorsystems wurde das Polymer bei Polymerisation T-4-1 pulverförmig mit nur wenigen Polymeragglomeraten erhalten.

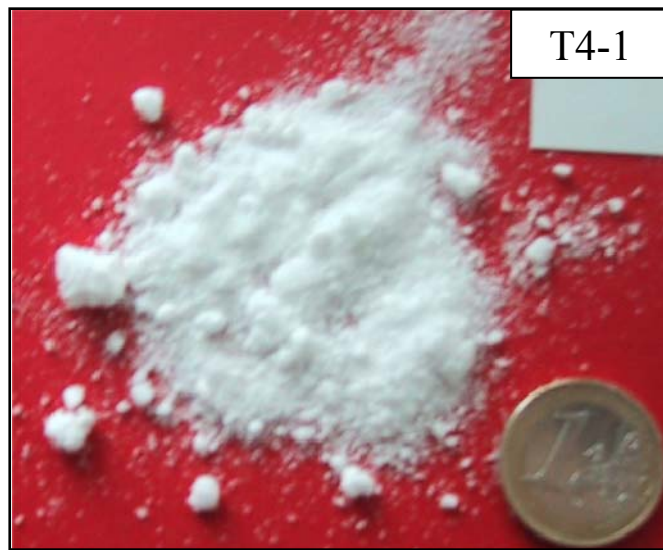


Abbildung 6-8 Polyethylen von Katalysatorsystem mit höherer Beladung

### 6.3.3 Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung des produzierten Polyethylens

Ziel der Experimente war die Produktion von ultrahochmolekularem Polyethylen ( $M_w > 5.000.000$  g/mol, PS-Standard) in einer heterogenen Polymerisation mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung ( $MWD < 4$ ). Die erhaltenen Polymerproben wurden durch GPC-Messung analysiert. Die erhaltenen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst.

**Tabelle 6-6** Molekulargewichte der unterschiedlichen Katalysatorsysteme

Nr.	Trägerungs methode	Beladung [ $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$ ]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [g/mol]
T-1-1	A-II	30	520	4.760.000	1.760.000	2,7
T-1-2	A-II	30	580	4.580.000	1.480.000	3,1
T-2-2	A-III	45	760	4.570.000	1.040.000	4,4
T-2-3	A-III	45	640	4.870.000	1.350.000	3,6
T-5-1	B	15	1650	4.730.000	1.030.000	4,6

*Polymerisationsbedingungen: 65 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,5 mmol TIBA.*

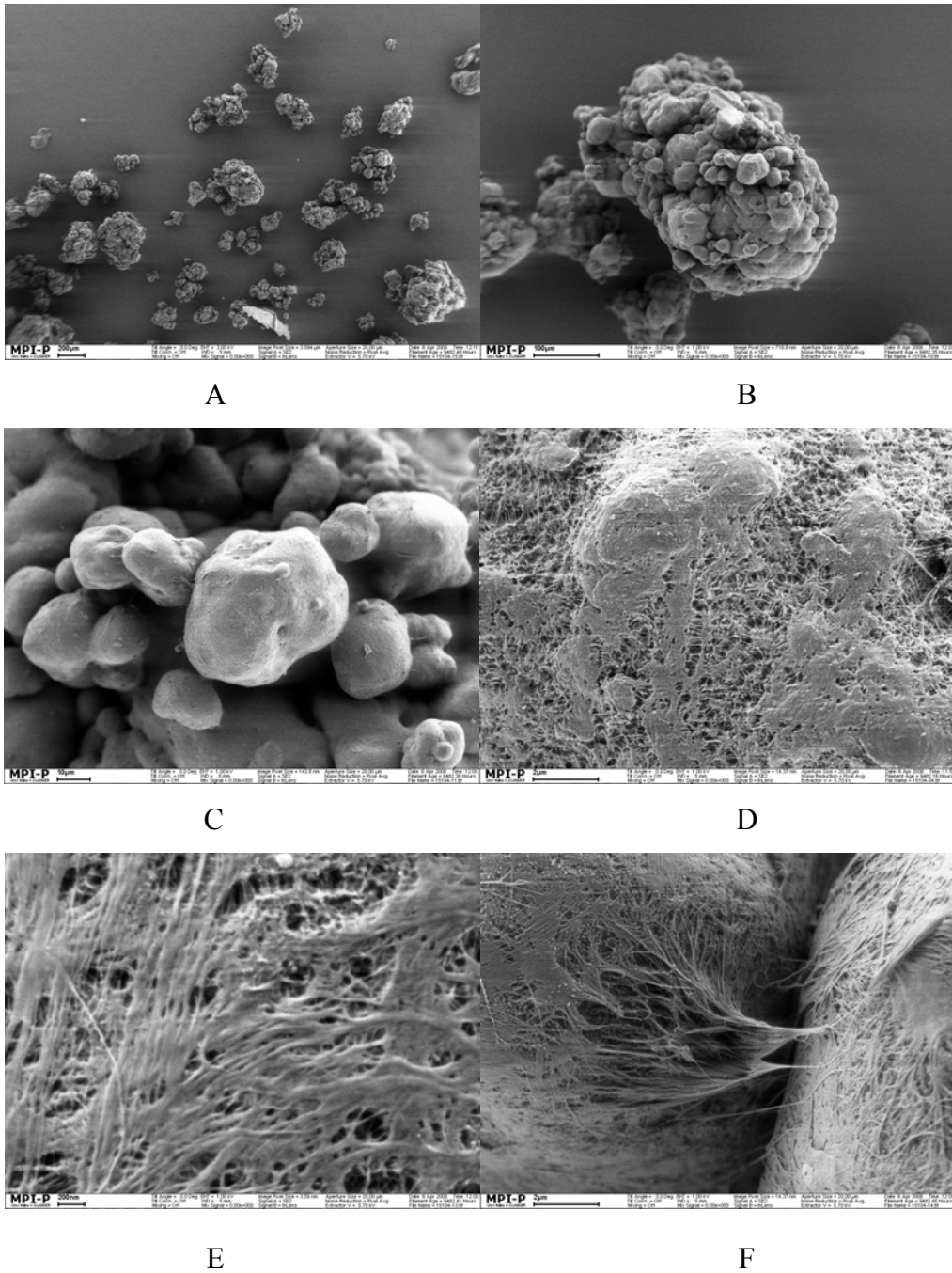
Für die erhaltenen Polymere wurde ein Molekulargewicht  $M_w$  zwischen 4.600.000 g/mol und 4.900.000 g/mol gefunden. Die Art der Trägerung oder die Aktivität des

Katalysatorsystems hatten dabei keinen Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht. Die Molekulargewichtsverteilung war für alle Polymerisationen bis auf T-1-2 (MWD  $\sim$  2,7) mit 3,1 bis 4,6 eher breit. Dies kann verschiedene Gründe haben. Durch diffusionsbedingte Konzentrationsunterschiede an Monomer im Inneren des Polymerpartikels im Vergleich zu Partikeloberfläche kann es zu einer Verbreiterung des Molekulargewichtes kommen<sup>98</sup>. Werden Polymerisationen über einen langen Zeitraum gefahren, können Temperaturschwankungen auftreten, die sich auf das Molekulargewicht auswirken, da dieses entscheidend von der Polymerisationstemperatur mitbestimmt wird. Die Ausbildung von Multi-site Zentren kann ebenfalls zu einer Verbreiterung des Molekulargewichtes führen<sup>99,100</sup>. Dies kann im Fall der FI-Katalysatoren durch die Ausbildung unterschiedlicher Isomere, wie bereits in Kapitel 5.4 diskutiert, auftreten. Da die Verbreiterung des Molekulargewichtes im Vergleich zu den FI-Zirkonkatalysatoren (5.3.8 & 5.4), die durch die Ausbildung unterschiedlicher Isomere Polymere mit einer hohen Polydispersität produzierten, als eher mäßig zu betrachten ist, sind Diffusionshinderung oder Temperaturschwankungen die wahrscheinlichsten Gründe für das etwas verbreiterte Molekulargewicht.

### **6.3.4 Morphologie des UHMWPE**

Die Größe der produzierten Polyethylenpartikel aus Polymerisation T-1-2 liegt zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 1 mm. Die Partikel besitzen eine sphärische Form und sind wiederum aus kleinen sphärischen Kugeln unterschiedlicher Größe zusammengesetzt. Bei geringen Vergrößerungen im Elektronenmikroskop erscheint die Oberfläche des Polymers eher geschlossen oder verschmolzen, ohne Öffnungen oder Risse (Abbildung 6-9, C). Dies könnte bedeuten, dass während der Polymerisation die Diffusion des Monomers in das Partikel behindert wird. Bei höherer Vergrößerung werden auf der Oberfläche viele kleine Öffnungen sichtbar, durch die das Monomer während der Polymerisation ungehindert in das Partikel zu den aktiven Zentren vordringen kann. Dies ist wichtig, um gute Polymerisationsaktivitäten zu erreichen.



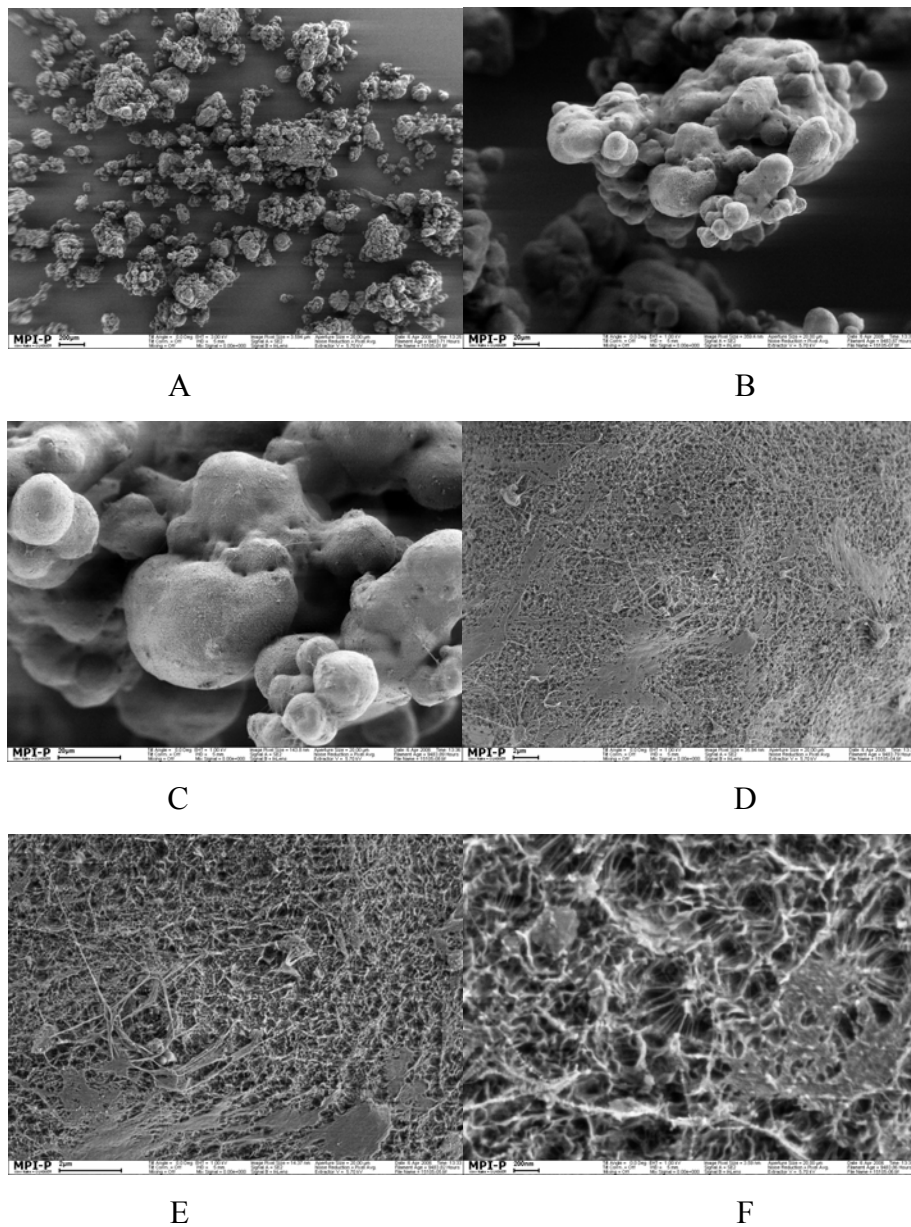


**Abbildung 6-9** SEM Aufnahmen von PE aus Polymerisation T-1-2 (200 min Polymerisationsdauer), Maßstab: (A) 200µm, (B) 100µm, (C) 10µm, (D) 2 µm, (E) 200nm, (F) 2 µm.

Die Oberfläche besitzt dabei fadenartige Strukturen (siehe Abbildung 6-9, D und E). Diese könnten dadurch entstanden sein, dass das Polymer auf der Oberfläche, welches sich zu einem früheren Zeitpunkt gebildet hat, durch hydraulische Kräfte im Inneren des PE-Partikels auseinander getrieben wird. Das Polyethylen wird durch die wirkenden Kräfte zu Fäden verstreckt. Besonders interessant ist Abbildung 6-9 (F). Hier verbinden mehrere Polymerfäden zwei Polymerkugeln miteinander. Diese waren vermutlich zu einem früheren Zeitpunkt der Polymerisation an den Stellen, an denen die Fäden enden,

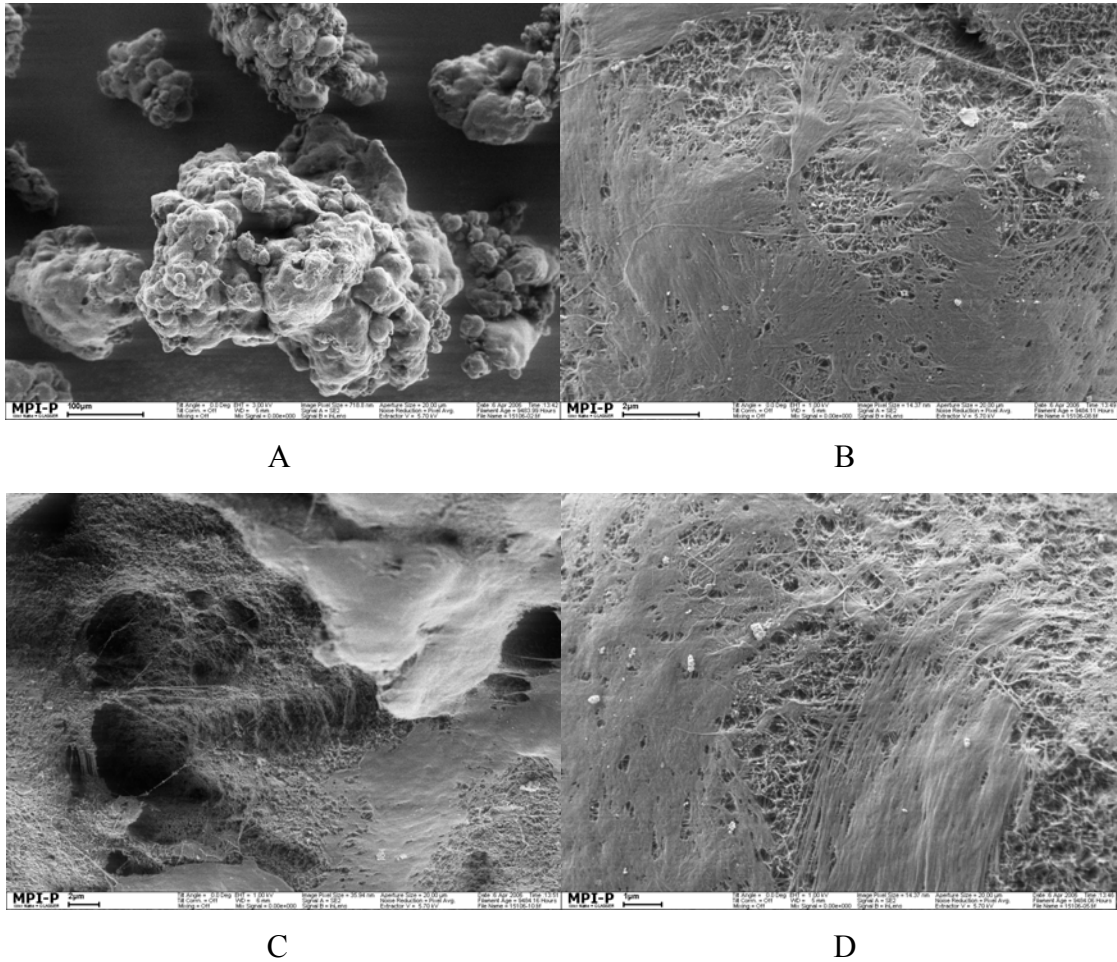
miteinander in Kontakt. Durch die Bildung weiteren Polymers wurden die Kugeln auseinander getrieben. An der Kontaktfläche wurde das Polymer gestreckt, und es bildeten sich Fäden.

Auch das Polymer aus T-2-2 besitzt bei großem Maßstab keine sichtbaren Öffnungen auf der Oberfläche. Die Oberfläche erscheint wie verschmolzen (Abbildung 6-10 (B) und (C)). Bei Zoom auf die Oberfläche wird aber auch die fadenartige Struktur sichtbar (Abbildung 6-10, D-F), die eine ungehinderte Diffusion des Monomers in das Partikel zulassen sollte. Zwischen den fadenartigen Strukturen finden sich immer wieder Bereiche auf der Oberfläche, wo das Polymer eine geschlossene Fläche bildet.



**Abbildung 6-10** SEM Aufnahmen von PE aus Polymerisation T-2-2 (120 min Polymerisationsdauer)  
 Maßstab: (A) 200µm, (B) 20µm, (C) 20µm, (D) 2 µm, (E) 2 µm, (F) 200nm.

Auch Katalysatorsystem T-5, welches durch Trägerungsmethode B erhalten wurde, liefert PE Partikel von sphärischer Form, die bei einem ersten Blick eine geschlossene Oberfläche besitzen. Aber auch hier wird bei Zoom die fadenartige, offene Struktur der Oberfläche sichtbar.



**Abbildung 6-11** SEM Aufnahmen von PE aus Polymerisation T-5-1 (210 min Polymerisationsdauer, Katalysatorsystem ohne Voraktivierung) Maßstab: (A) 100 $\mu$ m, (B) 2 $\mu$ m, (C) 2 $\mu$ m, (D) 1  $\mu$ m.

Die Art der Immobilisierung des Katalysators (mit oder ohne Voraktivierung) nimmt keinen Einfluss auf die Polymermorphologie. Genauere Betrachtungen zur Morphologie des PE finden sich in Kapitel 7.

## 6.4 Einfluss von Additiven und *Scavenger* im Polymerisationsmedium auf die Katalysatoreigenschaften

### 6.4.1 Antistatikadditive

Die beobachteten Agglomerationen des Polymers während der Polymerisation wurden eventuell durch elektrostatische Anziehung der PE-Partikel untereinander hervorgerufen. Dabei kommt es vorher vermutlich durch Reibung der PE-Partikel an der Reaktorwand zur elektrostatischen Aufladung. Hydrophobe Kunststoffe neigen dazu, sich elektrostatisch aufzuladen. Bei der Verarbeitung der Kunststoffe wird dieses Problem behoben, indem hydrophile Additive zugesetzt werden, die entstehende elektrostatische Aufladung ableiten können. Wird das Additiv mit dem Kunststoff vermischt, so müssen 0,02-2,5% zugesetzt werden, um eine Wirkung zu erzielen. Soll das Additiv allerdings nur oberflächlich wirken, reichen bereits 0,0001 Gew.%, um die gewünschte antistatische Wirkung zu erzielen<sup>101</sup>. Solche antistatischen Additive sind meist Blockcopolymeren aus einem hydrophoben Block, der sich mit dem ebenfalls hydrophoben Kunststoff verbinden kann und einem hydrophilen Block, meist ein Polyglykol, der als antistatische Komponente wirkt.

Um die Agglomerationen des Polyethylens im Reaktor zu verhindern, können zur Polymerisationslösung geringe Mengen an hydrophilen Additiven zugegeben werden, die die entstehenden elektrostatischen Aufladungen beheben. Solche Additive können zum Beispiel Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole oder Blockcopolymeren von diesen sein.

Um die Wirksamkeit solcher Antistatikadditive zu testen, wurde den Polymerisationen 1 mg und 5 mg Polypropylenglykol-b-Polyethylenglykol-b-Polypropylenglykol ( $M_w$ =ca. 2500 g/mol) zugesetzt. Dazu wurde eine Lösung des Polymers in Toluol angesetzt und das Additiv gemeinsam mit dem *Scavenger* in den Reaktor gegeben, bevor das Polymerisationsmedium eingefüllt wurde. Zur Polymerisation wurde Katalysatorsystem T-8 (PEO-1, 45  $\mu$ mol Ti/(g Kat), Al:Zr=190:1) verwendet.

**Tabelle 6-7** Aktivitäten bei unterschiedlichen Mengen an Antistatikadditiv

Nr.	Antistatik-Additiv	Kat-Menge	Aktivität
	[mg PPG]	[mg]	[kg PE/(mol Ti h bar)]
T-8-1	0	17	1270
T-8-2	1	16	1450
T-8-3	5	14	1300

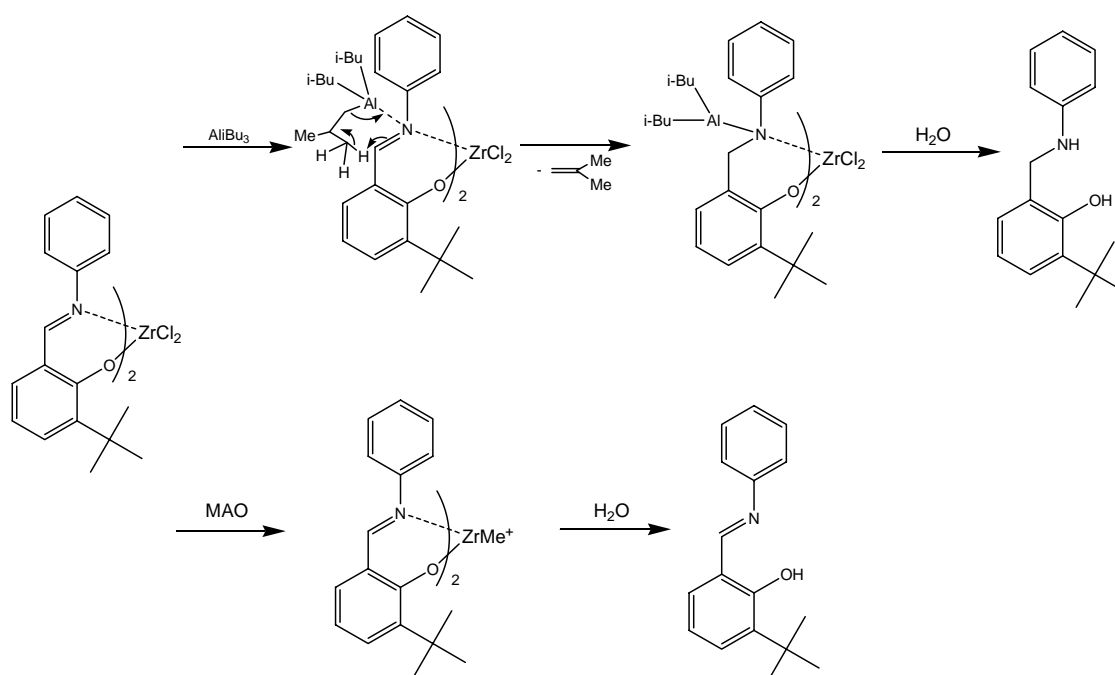
*Polymerisationsbedingungen: 65°C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 2,0 mmol TOA, Polymerisationszeit: 1 h, Beladung: 45 µmol Ti/(g cat), Al:Ti= 190:1.*

Die Verwendung des Additivs hatte einen leichten Einfluss auf die Aktivität des Katalysatorsystems T-8. Bei Zusatz von 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG (etwa 0,001 Gew% des produzierten Polymer) wurde eine höhere Aktivität beobachtet als bei Polymerisationen ohne Additiv. Dies kann auf die bessere Polymorphologie zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6-12). Bei T-8-1 ohne Antistatikadditiv wurden nach Beenden der Polymerisation Tischtennisball große Agglomerate von Polyethylen im Reaktortopf gefunden. Bei Polymerisation T-8-2 mit 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG wurden nur noch Stecknadelkopf-große Polymeragglomerate erhalten, die die Polymerisation nicht beeinträchtigten, d.h. sich nicht unter dem Rühren festgesetzt hatten. Der Zusatz von 5 mg Antistatikadditiv (entspricht 0,005 Gew% im produzierten Polymer) hatte keinen weiteren positiven Einfluss auf die Polymorphologie. Bei höheren Konzentrationen an Additiv ist eher mit einer Beeinträchtigung der Katalysatoraktivität durch die Glykolverbindungen zu rechnen, da diese den Katalysator deaktivieren können. Ein Zusatz an Antistatikadditiv hat sich für weitere Experimente als unerlässlich erwiesen, um eine gute Polymerisationsführung zu erlauben.

**Abbildung 6-12** Polymorphologie bei unterschiedlichen Mengen an Antistatikadditiv

## 6.4.2 Einfluss des *Scavengers* auf das Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme

Eine Erklärung, warum für den FI-Katalysator verbreiterte Molekulargewichtsverteilungen erhalten wurden, ist die Möglichkeit der Bildung eines so genannten Multi-Site- Katalysatorsystems. Die Liganden der FI-Katalysatoren besitzen durch die Imin-Funktion eine Schwachstelle, an der sie durch reaktive Reagenzien angreifbar sind. Von Fujita und Mitarbeitern konnte gezeigt werden, dass nach Zugabe von Triisobutylaluminium zu einem FI-Katalysator die Imin-Funktion durch das Triisobutylaluminium angegriffen wird, da nach Hydrolyse des mit Borat aktivierten Komplexes der abgespaltene Ligand als das entsprechende Anilin isoliert werden konnte. Nach Aktivierung durch MAO in Abwesenheit von TIBA und anschließender Hydrolyse wurde nur das Imin gefunden. (Abbildung 6-13)



**Abbildung 6-13** Reduktion der Imin-Funktion des Liganden eines FI-Katalysators

Durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren *Scavengers* sollte die Reduktion der Imin-Funktion zur Amin-Funktion verhindert werden, welche durch teilweise Reaktion mit TIBA neben den gewünschten Phenoxy-Imin-Komplexen auch Phenoxy-Anilin- oder gemischte Komplexe entstehen lassen kann.

Mit Katalysatorsystem T-8 wurden unter Verwendung von 1 mmol Trioctylaluminium oder 1 mmol Triisobutylaluminium Ethen polymerisiert. Die erhaltenen Aktivitäten sind in Tabelle 6-8 aufgeführt.

Für eine Polymerisationsdauer von einer Stunde wurde bei Verwendung der beiden unterschiedlichen *Scavenger* eine Aktivität von 1450 kg PE/(mol Ti h bar) gefunden. Demnach hatte der mildere *Scavenger* Trioctylaluminium ebenso gutes Potential zur Entfernung von Verunreinigungen im Reaktor wie das mit Wasser sehr heftig reagierende Triisobutylaluminium. Bei längeren Polymerisationszeiten wirkte sich der sterisch anspruchsvollere *Scavenger* sogar positiv auf die Stabilität des Katalysatorsystems aus, da nach drei Stunden für die Polymerisation mit TOA eine Aktivität von 1230 kg PE/(mol Ti h bar) erhalten wurde, was ein Verlust an Aktivität von 15% bedeutet, während die Aktivität unter Verwendung von TIBA um fast 30% auf 1080 kg PE/(mol Ti h bar) abnahm.

**Tabelle 6-8** Aktivitäten unter Verwendung von Trioctylaluminium im Vergleich mit Triisobutylaluminium als *Scavenger*

Nr.	<i>Scavenger</i> [mmol]	Temperatur [°C]	Polym.-zeit [h]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-8-3	1 TOA	65	1	1460	2600
T-8-4	1 TOA	65	2	1300	4650
T-8-5	1 TOA	65	3	1230	6650
T-8-6	1 TIBA	65	1	1450	2625
T-8-7	1 TIBA	65	2	1410	5100
T-8-8	1 TIBA	65	3	1080	5800

*Polymerisationsbedingungen: 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Beladung: 45  $\mu$ mol Ti/(g cat), Al:Ti= 190:1.*

Auf die Polymermorphologie hat die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren *Scavenger* ebenfalls positiven Einfluss. Während in Polymerisationen unter Verwendung von Triisobutylaluminium als *Scavenger* bei 65 °C Molekulargewichtsverteilung von 3 bis 4 gefunden wurden, konnte durch Trioctylaluminium die Polydispersität des erhaltenen Polyethylens auf meist unter 3 gesenkt werden. Auf die Höhe des Molekulargewichts hatte die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren *Scavengers* keinen Einfluss.

## 6.5 Einfluss des Cokatalysators auf das Katalysatorsystem

Wie in der Einleitung berichtet, spielt der Cokatalysator eine entscheidende Rolle bei der Polymerisation von Olefinen durch Metallocenkomplexe. Die Qualität des Katalysatorsystems ist dabei maßgeblich von der Qualität des Methylaluminoxans abhängig. MAO ist einem Alterungsprozess unterworfen, der dazu führt, dass das Methylaluminoxan sich mit der Zeit als Gel abscheidet, sichtbar an Wandbelägen und einem gallertartigen Bodensatz in der Vorratsflasche. Methylaluminoxan ist in unterschiedlichen Gewichtskonzentrationen erhältlich. Methylaluminoxan mit einem Gewichtsanteil von 30% an MAO ist nur sehr kurz haltbar. Eine Bildung des Gels ist bereits nach wenigen Tagen zu beobachten. MAO mit einem Gewichtsanteil von 10% in Toluol ist dagegen etwa ein halbes Jahr haltbar, doch wird bereits nach einigen Wochen ebenfalls ein erste Gelbildung beobachtet (siehe Abbildung 6-14). Um diesen Prozess aufzuhalten, sollte MAO bei etwa 4 °C aufbewahrt werden. Die Alterung des Cokatalysators kann zu deutlichen Aktivitätsverlusten der Katalysatoren führen, da zum Beispiel durch das Ausgelen der Gehalt an Aluminium in der Lösung sinkt und somit nicht die gewünschten Aluminium-Katalysator-Verhältnisse eingestellt werden können. MAO oberhalb des kritischen Punktes von 10 Gew% Gelanteil sollte deshalb nicht mehr verwendet werden.

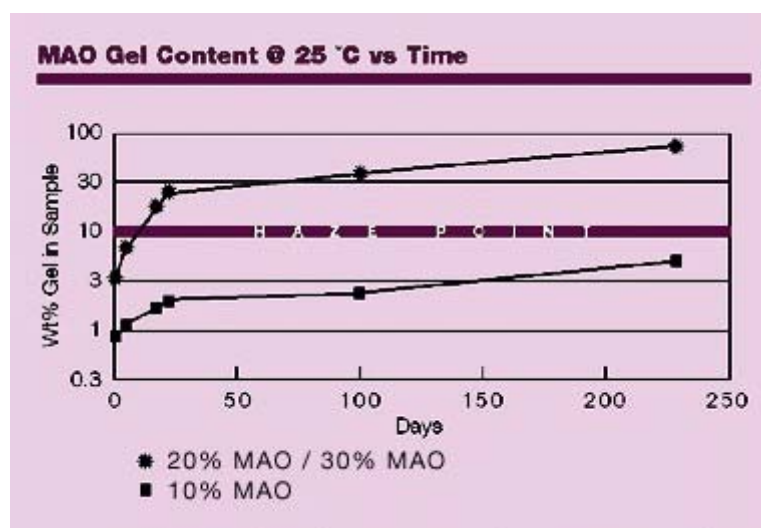
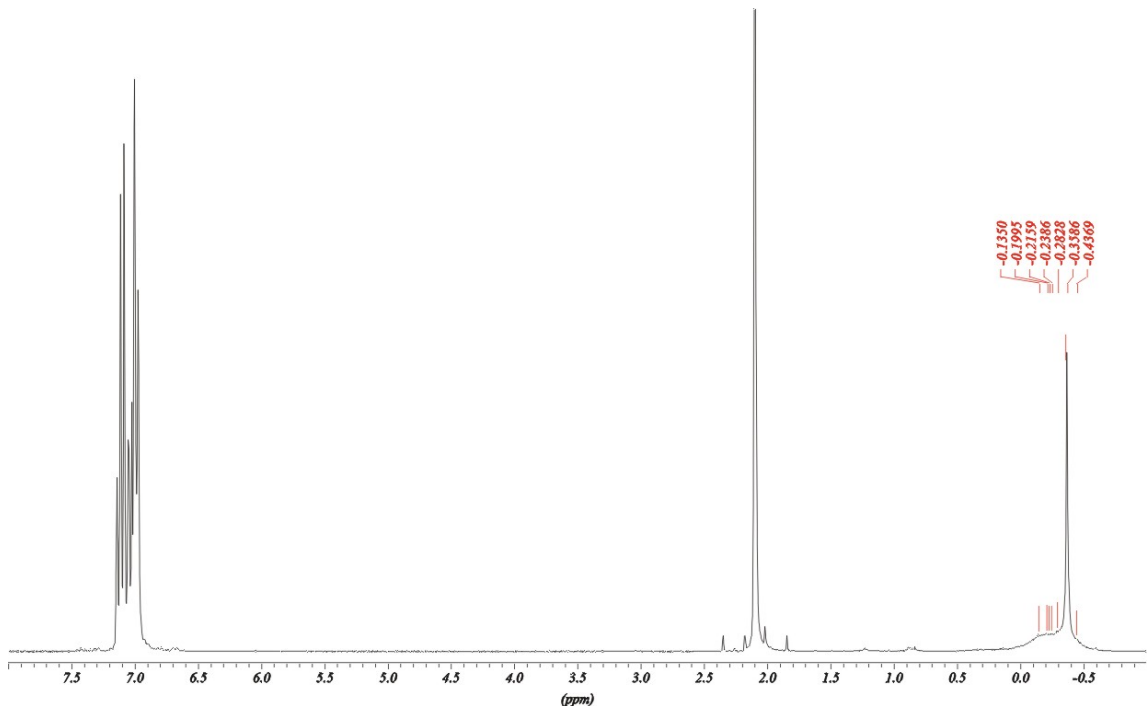


Abbildung 6-14 Gelbildung von MAO (Quelle: Homepage Firma Albemarle)

Methylaluminoxan wird in Europa von mehreren Firmen hergestellt und angeboten. Dabei gehören die Firmen Crompton und Albemarle zu den am häufigsten zitierten

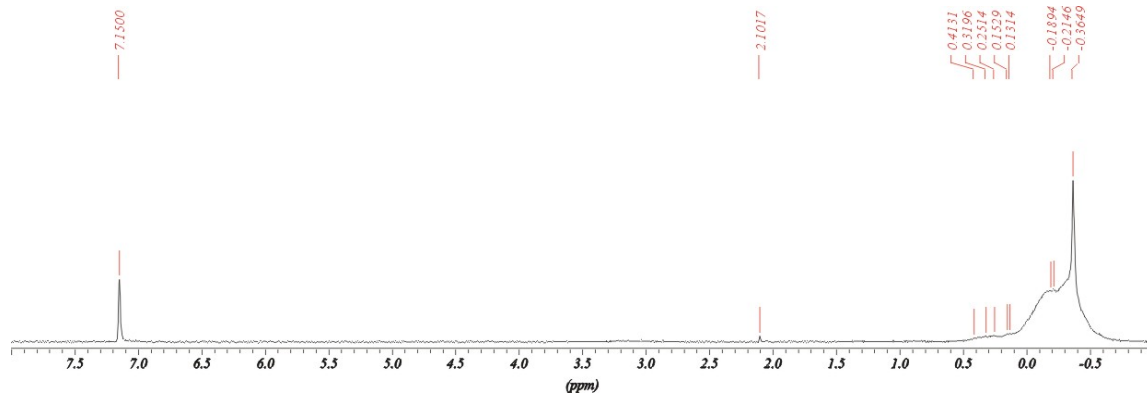


Lieferanten von MAO in wissenschaftlichen Publikationen. In unserer Arbeitsgruppe wurde bisher ausschließlich mit dem Produkt vom Crompton gearbeitet, das als 10 Gew% Lösung in Toluol erhalten wurde. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des MAO von Crompton ist neben dem breiten Signal zwischen  $-0,5$  bis  $0,1$  ppm, das durch die Methylgruppen der dynamischen MAO Cluster hervorgerufen wird, ein intensiver Peak bei  $-0,35$  ppm zu finden, der einen hohen Anteil an freiem TMA, welches nicht an die MAO-Cluster gebunden ist, widerspiegelt (Abbildung 6-15). Der Gehalt an freiem TMA wird von Crompton mit  $4,5$ - $5,5$  mol% angegeben, ist aber aufgrund der Intensität des Signals des freien TMAs eher fraglich und vermutlich deutlich höher.



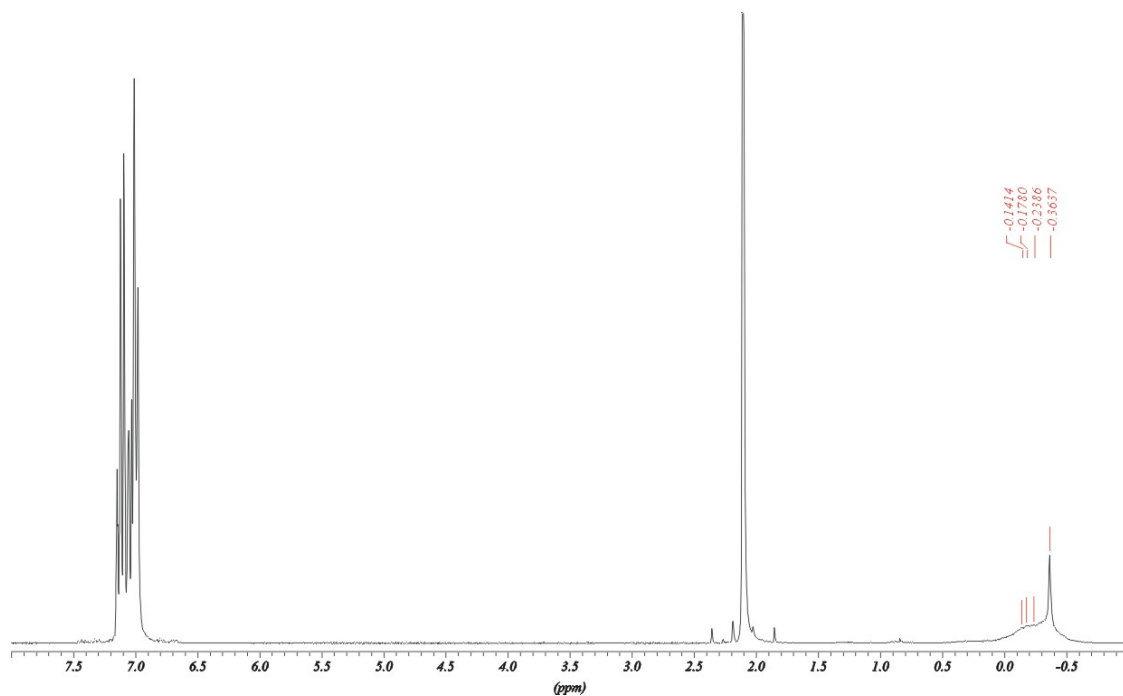
**Abbildung 6-15**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von MAO (10wt% in Toluol) von Crompton

Durch Entfernen des Lösungsmittels vom MAO wird ein trockenes Gel erhalten, welches durch intensives Rühren mittels eines Magnetstabes in ein weißes Pulver überführt werden kann. In getrockneter Form ist MAO zum Teil über mehrere Jahre haltbar. Durch Abziehen des Lösungsmittels wird ein Teil des freien TMAs coevapuriert. Der Gehalt an freiem TMA im getrockneten MAO (DMAO) ist deutlich geringer als in der ursprünglichen löslichen Form, was durch den deutlich verringerten Peak im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des in Benzol wieder gelöstem DMAO sichtbar wird (Abbildung 6-16).



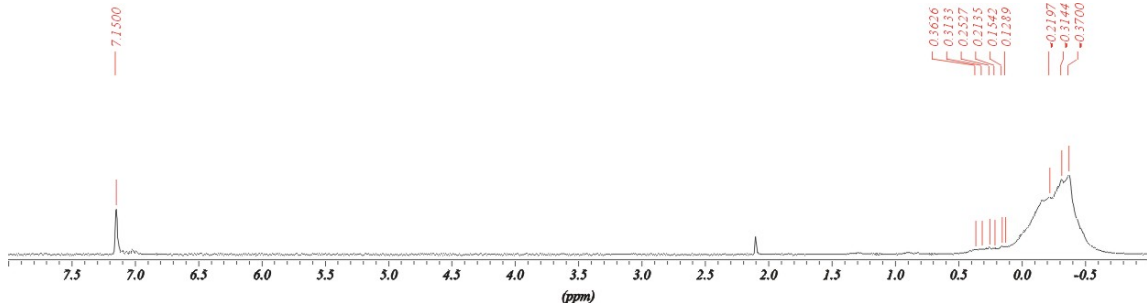
**Abbildung 6-16**  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von DMAO gelöst in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Da in parallel laufenden Projekten Probleme auftauchten, die vermutlich durch die Qualität des MAO hervorgerufen wurden, wurde Methylaluminoxan als 10 Gew% Lösung in Toluol von der Firma Albemarle verwendet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird deutlich, dass sich das MAO von Albemarle von dem von Crompton in der Zusammensetzung unterscheidet (siehe Abbildung 6-17). Die Intensität des Peaks des freien TMA ist etwa ein Viertel der Probe von Crompton. Ein genaues Integrieren ist aufgrund der Überlagerung mit dem Signal der MAO-Cluster nicht möglich.



**Abbildung 6-17**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von MAO (10wt% in Toluol) von Albemarle in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Nach Abziehen des Lösungsmittels des Produkts von Albemarle wird im Vergleich zum getrockneten Produkt vom Crompton auch im getrockneten Cokatalysator ein deutlich geringerer Gehalt an freiem TMA beobachtet (Abbildung 6-18).



**Abbildung 6-18**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von DMAO von Albemarle in  $\text{C}_6\text{D}_6$

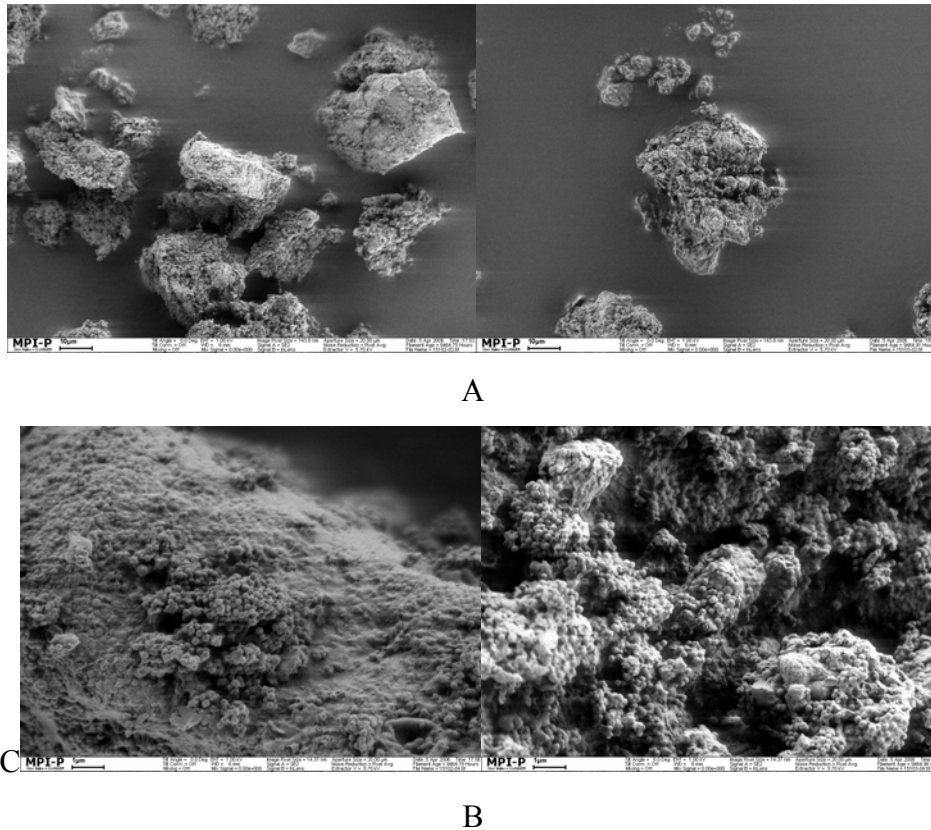
### 6.5.1 Trägerfixierung

Um zu überprüfen, ob die Zusammensetzung des verwendeten Cokatalysators ebenfalls Einfluss auf die Eigenschaften von TA-213 hat, wurden vergleichende Trägerungsversuche mit DMAO von Albemarle und Crompton auf PEO-funktionalisierten Partikeln durchgeführt.

Der Katalysator TA-213 wurde dazu jeweils in Toluol gelöst und zu den eisgekühlten Mischungen von Latexpartikeln (PEO-1) und DMAO von Albemarle bzw. Crompton gegeben, welche zuvor für einige Minuten durch Ultraschall in Toluol redispersiert worden waren. (Trägerungsmethode B, Zusammensetzung siehe Tabelle 6-9)

**Tabelle 6-9** Zusammensetzung der Katalysatorsysteme

Kat-Nr.	Träger	Cokatalysator	Beladung [ $\mu\text{mol Ti} / (\text{g Kat})$ ]	Aktivierung [Al:Ti]
T-8	PEO-1	Crompton	45	190
T-9	PEO-1	Albemarle	45	190



**Abbildung 6-19** SEM Aufnahmen von Katalysatorsystem T-8 (links) und T-9 (rechts) mit (A) 10 µm und 2µm (C), (B) 1µm Maßstab

Die aufgenommen SEM-Bilder zeigen eine breite Größenverteilung der Sekundärpartikel beider Katalysatorsysteme. Die Maximalgröße der Partikel lag durch das Sieben des Katalysatorpulvers bei etwa 100 µm. Die kleinsten Partikel besaßen eine Größe von etwa 10 µm. Die breite Größenverteilung der Katalysatorpartikel führt später im Produkt auch zu der beobachteten Größenverteilung der Polymerpartikel. Die sekundären Katalysatorpartikel sind meist von sphärischer Form. Beim Zoom auf die Oberfläche der Katalysatorpartikel werden die einzelnen Primärpartikel sichtbar, aus denen das Katalysatorsystem zusammengesetzt ist. In der Nahaufnahme ist gut zu erkennen, wie die einzelnen runden Latexpartikel miteinander durch den Cokatalysator, der nach der Probenvorbereitung für die SEM-Aufnahmen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zersetzt wurde, verklebt sind und so zusammengehalten werden. Bei der Trocknung der Katalysatormischung entsteht keine geschlossene Oberfläche. Die Oberfläche ist vielmehr an manchen Stellen stark zerklüftet, an anderen Stellen kann eine sehr dichte Packung der einzelnen Latexpartikel beobachtet werden. Die Morphologie der beiden Katalysatorsysteme unterscheidet sich nicht. Demnach hat der Cokatalysator keinen Einfluss auf die Morphologie und Form der sekundären Katalysatorpartikel.

## 6.5.2 Ethenpolymerisation

Die hergestellten Katalysatorsysteme wurden bei verschiedenen Temperaturen auf ihre Eigenschaften in der Ethenpolymerisation getestet. Dabei waren vor allem die Auswirkung auf die thermische Stabilität der Systeme und der Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht sowie die Molekulargewichtsverteilung von Interesse.

**Tabelle 6-10** Vergleich der thermischen Stabilität bei Verwendung von Methylaluminoxan mit unterschiedlicher Konzentration an freiem TMA

Nr.	Cokatalysator	Kat-Menge	Polym.-zeit	Aktivität	Produktivität
		[mg]	[min]	[kg PE/(mol Ti h bar)]	[g PE/(g Kat)]
T-8-9	Crompton	16	60	1000	1800
T-8-10	Crompton	18	180	1050	5650
T-8-11	Crompton	17	360	1000	11200
T-9-1	Albemarle	16	60	1400	2400
T-9-2	Albemarle	17	120	1340	7500
T-9-3	Albemarle	15	180	1250	13400

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Beladung: 45  $\mu$ mol Ti/(g cat), Al:Ti= 200:1.*

**Tabelle 6-11** Vergleich der Katalysatoraktivität bei Verwendung von Methylaluminoxan unterschiedlicher Konzentration an freiem TMA

Nr.	MAO	Temperatur	Kat-Menge	Aktivität
		[°C]	[mg]	[kg PE/ mol Ti h bar]
T-8-9	Crompton	50	17	1000
T-8-12	Crompton	60	9	1360
T-8-3	Crompton	65	17	1460
T-8-13	Crompton	70	16	1350
T-8-14	Crompton	80	19	850
T-9-4	Albemarle	50	21	1320
T-9-5	Albemarle	60	21	1530
T-9-6	Albemarle	70	22	1950
T-9-7	Albemarle	80	22	1620

*Polymerisationsbedingungen: 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, 60 min Polymerisationsdauer, Beladung: 45  $\mu$ mol Ti/(g cat), Al:Ti= 200:1.*

Die Verwendung des TMA-ärmeren MAO brachte bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C einen Zunahme der Aktivität um 30 % von 1000 kg PE/(mol Ti h bar) (Katalysatorsystem T-8, T-8-9) auf 1320 kg PE/(mol Ti h bar) (Katalysatorsystem T-9, T-9-4) in der ersten Stunde. Auch über mehrere Stunden Polymerisationsdauer zeigte das Katalysatorsystem mit DMAO von Albemarle im Vergleich zum System mit DMAO von Crompton höhere Aktivitäten und Produktivitäten. So konnte durch die Verwendung des DMAO von Albemarle die Produktivität nach 6 Stunden (T-8-11 im Vergleich zu T-9-3) um 20 % gesteigert werden. Für Katalysatorsystem T-8 wurde die maximale Aktivität bei 65 °C gefunden. Bei 60 °C lag Katalysatorsystem T-9 nur etwa 15 % über der des Katalysatorsystems T-8. Bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C wurde für Katalysator T-9 eine um 45 % höhere Aktivität gefunden als für Katalysatorsystem T8. Bei 80 °C lag die Aktivität von T-9 sogar um 90 % über der von T-8. Dies bedeutet, dass die Verwendung des MAO mit geringerem Gehalt an freiem TMA Einfluss auf die thermische Stabilität des Katalysatorsystems hat. Wodurch dies bedingt wird, kann nur schwer interpretiert werden, da die Struktur des MAO sehr komplex ist und bis heute noch nichts Genaues über die vorliegenden Cluster bekannt ist. Der geringere Gehalt an freiem TMA dürfte durch einen höheren Hydrolysegrad des MAO hervorgerufen werden. Dadurch könnten MAO-Cluster mit einer anderen Zusammensetzung entstehen, die wiederum ein anderes Zusammenwirken mit dem Katalysator eingehen. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten des Katalysators bei unterschiedlichen TMA-Konzentrationen im Cokatalysator wird im folgenden Kapitel gegeben.

## **6.6 Einfluss von nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche des Trägers**

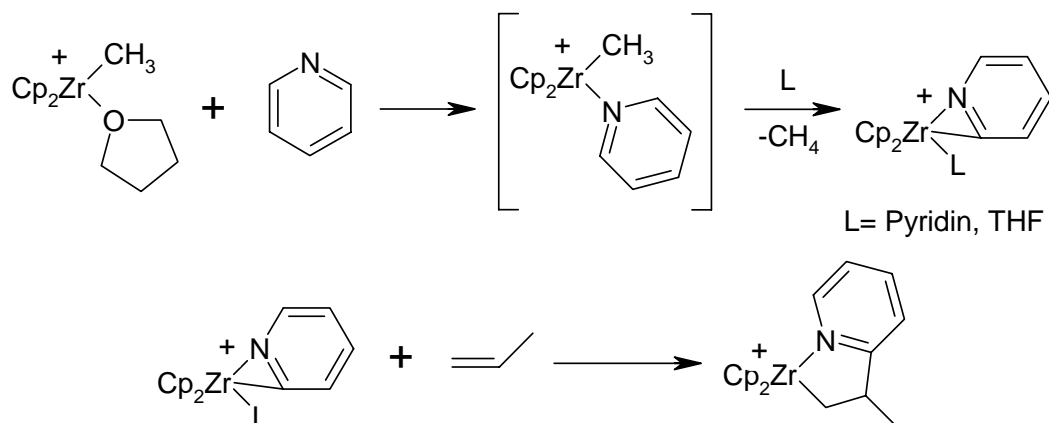
### **6.6.1 Einleitung**

M. Koch hatte im Rahmen seiner Doktorarbeit festgestellt, dass die Latexpartikel durch PEO-Ketten oder ähnliches miteinander vernetzt werden müssen, um gute Morphologien in der Ethenpolymerisation zu erhalten. Durch Variation der Oberfläche des Trägermaterials untersuchten Y.J. Jang und N. Nenov die Auswirkungen der

Veränderung auf die Eigenschaften in der Ethenpolymerisation<sup>57,55</sup>. Dabei handelte es sich einmal um Latexpartikel, die im Kern nur aus Styrol und Divinylbenzol aufgebaut waren. Auf der Basis der quervernetzten Styrol-Latexpartikel wurde die Oberfläche mit unterschiedlich langen PEO- und PPO-Ketten in unterschiedlichen Konzentrationen funktionalisiert und Aktivitäten und Fragmentierungsverhalten der auf diesen Latexpartikeln basierenden Katalysatorsysteme untersucht. Y. J. Jang stellte bei höheren Konzentrationen an PPO-Ketten auf der Oberfläche eine langsamere Fragmentierung der Katalysatorsysteme fest und erhielt dadurch geringere Aktivitäten für diese Katalysatorsysteme. Die Länge der verwendeten PPO Ketten hat ebenfalls Einfluss auf die Polymerisationsaktivität. Für steigende Längen der PEO- und PPO-Ketten erhielt Jang eine Steigerung der Aktivität.

K. Bieber und D. Fischer verwendeten für ihre Experimente Latexpartikel als Träger, die im Kern, ebenfalls quervernetzt mit Divinylbenzol, etwa zur Hälfte aus Styrol und zur anderen Hälfte aus 4-Vinylpyridin bestanden. D. Fischer untersuchte in seiner Diplomarbeit die Auswirkungen geringer Variationen der Konzentration an Pyridin im Latexkern auf die Eigenschaften in der Ethenpolymerisation. Es konnten allerdings keine signifikanten Unterschiede im Polymerisationsverhalten der auf diesen Latexpartikeln basierenden Katalysatorsysteme festgestellt werden. Da Latexpartikel sowohl mit als auch ohne 4-Vinylpyridin als Trägermaterial für die Metallocene verwendet werden konnten, sind die Funktion und der Einfluss der nukleophilen Pyridingruppen auf dem Träger bisher nicht näher untersucht worden.

Die Auswirkung von nukleophilen Gruppen, besonders Pyridingruppen, auf die Polymerisationseigenschaften der Metallocene wird kritisch betrachtet. Häufig wird nicht nur eine Blockade der freien Koordinationsstelle am aktiven Metallzentrum beschrieben, sondern es konnte auch eine Deaktivierung des Katalysators durch weitergehende Reaktionen der nukleophilen Gruppen mit dem aktiven Metallzentrum bewiesen werden. Jordan<sup>102</sup> und Mitarbeiter fanden bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  mit Pyridin oder dessen Derivaten, dass nach Koordination des Pyridins an das aktive Zentrum unter Abspaltung von Methan eine CH-Aktivierung in ortho-Position zum Stickstoff des Pyridins stattfindet (Schema 6-2). Der dabei gebildete Pyridylkomplex reagiert bei Zugabe von Alkenen durch Insertion zu ringerweiterten Komplexen, ist für die  $\alpha$ -Olefinpolymerisation aber nicht mehr aktiv.



**Schema 6-2** CH-Aktivierung von Pyridin durch  $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3(\text{THF})^+$

## 6.6.2 Synthese von Latexpartikel mit unterschiedlichem 4-Vinylpyridinanteil als Trägersystem

Um den Einfluss von nukleophilen Gruppen im Trägermaterial und auf dessen Oberfläche zu untersuchen, wurden Latexpartikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung als Trägersystem für TA-213 synthetisiert und getestet. Neben dem bereits existierenden Trägersystem, das aus 45 mol% Styrol, 45 mol% 4-Vinylpyridin und 10 mol% Divinylbenzol, funktionalisiert mit 3,5 wt% PEO auf der Oberfläche, zusammengesetzt war, wurden die in Tabelle 6-12 aufgeführten Latexpartikel in Miniemulsionspolymerisation hergestellt und zur Trägerung von TA-213 verwendet.

**Tabelle 6-12** Zusammensetzung der Latexpartikel mit unterschiedlicher Konzentration an 4-Vinylpyridin

Träger	Styrol		4-Vinylpyridin		Divinylbenzol		Partikelgröße [nm]
	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	
PEO-4	15.9	30	31.8	60	5.3	10	140
PEO-1	23.8	45	23.8	45	5.3	10	166
PEO-5	31.8	60	15.9	30	5.3	10	101
PEO-6	39.8	75	8	15	5.3	10	111
PEO-7	47.7	90	0	0	5.3	10	182



Die Vernetzung der Latexpartikel war mit 10 mol% Divinylbenzol konstant, während die Anteile an Styrol und 4-Vinylpyridin variiert wurden. Die Anteile an Emulgator Lutensol AT50 sowie Hilfsemulgator Cetyltrimethylammoniumbromid blieben ebenfalls unverändert. Die Miniemulsionen wurden wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführt.

Die erhaltenen Latexpartikel unterschieden sich leicht in ihrer Größe. Die Partikel mit höherem 4-Vinylpyridinanteil waren größer als solche mit geringerem 4-Vinylpyridinanteil (Tabelle 6-12). Laut Analyse durch dynamische Lichtstreuung waren die Latexpartikel PEO-7 ohne 4-Vinylpyridin mit 182 nm am größten. Hier kam es jedoch während der Messung zu einem Ausflocken der Partikel und zur Bildung von Agglomeraten. Eventuell war die Dispersion aufgrund des fehlenden Pyridins nicht stabil und kollabierte, nachdem die Dispersion zur Vermessung durch Lichtstreuung verdünnt werden musste.

### **6.6.3 Trägerfixierung**

Um die Auswirkung von Pyridingruppen auf die Eigenschaften der Katalysatorsystems zu untersuchen, wurden die unter 6.6.2 synthetisierten und aufgelisteten Latexpartikel als Trägermaterial für TA-213 getestet. Die Latexpartikel wurden nach Trägerungsmethode B mit Katalysator beladen. Bei den Latexpartikeln PEO-4 und PEO-5 konnte keine Abweichung zu Trägerungsexperimenten, die mit den Latexpartikeln PEO-1 durchgeführt worden waren, beobachtet werden.

Bei Verwendung von PEO-7 (ohne 4-Vinylpyridin) als Träger für TA-213 kam es trotz Kühlung durch ein Eisbad bei Zugabe zur Trägersuspension zu einer Zersetzung des Katalysators, die durch eine Braunfärbung der Mischung deutlich wurde. Dies entsprach Beobachtungen, wie sie bereits mit anderen Trägern von Y. J. Jang gemacht wurden. Diese Träger besaßen als Kern ebenfalls nur ein Copolymer von Styrol und Divinylbenzol. Auch dort war bei der Trägerung immer eine Zersetzung des Katalysators beobachtet worden. Die so hergestellten Katalysatorsysteme waren deshalb nie für die Ethenpolymerisation eingesetzt worden.

Trotz Zersetzung des Katalysators bei Zugabe zu PEO-7 wurde die Suspension wie alle anderen Katalysatorsysteme im Vakuum getrocknet und für die Ethenpolymerisation

getestet. Alle Katalysatorsysteme hatten eine Beladung von 45  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  und waren auf ein Aluminium-Titan-Verhältnis von 190 zu 1 eingestellt.

**Tabelle 6-13** Die hergestellten Katalysatorsysteme

Kat-Nr.	Träger	4-Vinylpyridinanteil [mol%]	Beladung [ $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$ ]	Aktivierung [Al:Ti]
T-10	PEO-4	<b>60</b>	45	190
T-11	PEO-1	<b>45</b>	45	190
T-12	PEO-5	<b>30</b>	45	190
T-13	PEO-6	<b>15</b>	45	190
T-14	PEO-7	<b>0</b>	45	190

## 6.6.4 Ethenpolymerisationen

Die unter 6.6.3 beschriebenen Katalysatorsysteme wurden in der Ethenpolymerisation bei verschiedenen Polymerisationszeiten getestet (Tabelle 6-14).

**Tabelle 6-14** Aktivitäten bei unterschiedlichen 4-Vinylpyridinanteilen

Nr.	Pyridinanteil [mol%]	Kat-Menge [mg]	Polym.-zeit [min]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-10-1	60	10	60	1390	2500
T-10-2	60	13	180	1240	6700
T-10-3	60	17	360	1360	14700
T-11-1	45	17	60	1340	2400
T-11-2	45	16	180	1390	7500
T-11-3	45	15	360	1235	13330
T-12-1	30	12	60	1620	2900
T-12-2	30	14	180	1650	8900
T-12-3	30	16	360	1480	15950
T-13-1	15	20	120	560	2000
T-13-2	15	14	180	730	3930
T-13-3	15	18	360	830	8950
T-13-1	0	34	90	131	350

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 400 ml Isobutan, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, 0,95 mmol TOA, Beladung: 45  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$ , Al:Ti= 190:1.*

Das Katalysatorsystem T-10 mit dem höchsten Anteil an 4-Vinylpyridin im Träger besaß Aktivitäten von 1400 kg PE/(mol Ti h bar) nach einer Stunde, 1240 kg PE/(mol Ti h bar) nach drei Stunden und immer noch 1360 kg PE/(mol Ti h bar) nach sechs Stunden. Die Produktivitäten entwickelten sich aufgrund der konstanten Aktivitäten über den langen Zeitraum linear, und nach 6 Stunden wurde für das Katalysatorsystem T-10 eine Produktivität von 14700 g PE/(g Kat) erhalten. Katalysatorsystem T-11 mit einem 4-Vinylpyridinanteil von 45 mol % im Träger lieferte ähnliche Aktivitäten wie T-10 in Bereichen zwischen 1340 kg PE/(mol Ti h bar) (nach 1 h) und 1240 kg PE/(mol Ti h bar) (nach 6 h) und eine Produktivität von 13300 g PE/(g Kat) nach 6 h Polymerisationsdauer. Katalysator T-12 mit 30 mol% 4-Vinylpyridin in den Latexpartikel zeigte etwas höhere Aktivitäten um etwa 1500 bis 1650 kg PE/(mol Ti h bar) und durch die etwas höhere Aktivität im Vergleich zu Kat T-10 und T-11 eine Produktivität von fast 16 kg PE/(g Kat).

Die Aktivitäten dieser drei Katalysatorsysteme lagen in einem engen Bereich. Die Konzentration an Pyridingruppen im Träger hatte offenbar bei hohem Anteil an 4-Vinylpyridin zwischen 30 mol% und 60 mol% keine signifikanten Auswirkungen auf die Polymerisationseigenschaften. Dies änderte sich bei geringeren Konzentrationen an Pyridingruppen im Trägermaterial. Katalysatorsystem T-13 mit 15 mol% 4-Vinylpyridin in den Latexpartikeln lieferte nur noch Aktivitäten zwischen 560 kg PE/(mol Ti h bar) nach einer Stunde und 830 kg PE/(mol Ti h bar) nach 6 Stunden Polymerisationsdauer. Durch die geringeren Aktivitäten wurde nach 6 Stunden nur eine Produktivität von etwa 9 kg PE/(g cat) erhalten, also gerade noch 55% der Produktivität, die von Katalysatorsystem T-13 erzeugt wurde.

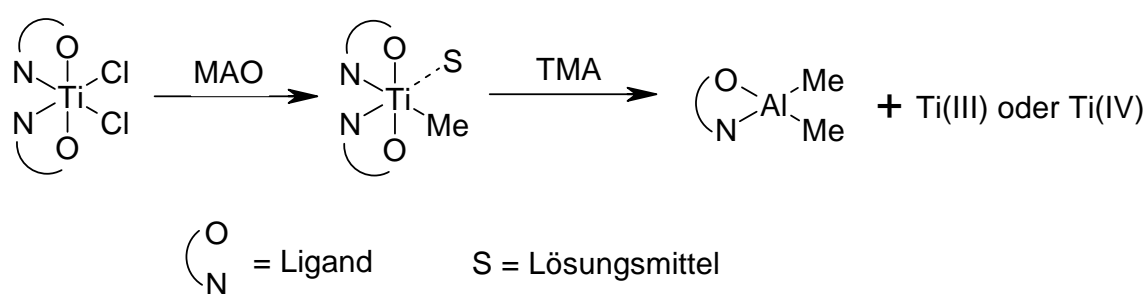
Katalysatorsystem T-14, das mit dem Trägermaterial ohne 4-Vinylpyridin hergestellt und bei dessen Herstellung bereits eine Zersetzung des Katalysators beobachtet wurde, lieferte eine vergleichbar sehr geringe Aktivität von nur 130 kg PE/(mol Ti h bar). Nach 90 min Polymerisationsdauer wurde keinerlei Monomerverbrauch mehr registriert. Dies ist ein Hinweis auf ein völliges Absterben des Katalysators.

### **6.6.5 Diskussion der erhaltenen Polymerisationsergebnisse**

Den Experimenten zufolge kann auch die Zusammensetzung des Latexkernes ebenso wie die Oberflächenfunktionalisierung der Latexpartikel von entscheidender Bedeutung

bei der Trägerfixierung eines Katalysators sein. Bei den bisher verwendeten Metallocenen, wie z.B. dem  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ , konnte kein Hinweis gefunden werden, dass die Konzentration an Pyridingruppen des Latexkernes Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Die Katalysatoren hatten auf Latexpartikel ohne 4-Vinylpyridinanteil je nach Oberflächenfunktionalisierung ähnliche Aktivitäten von 1000 bis zu 5000 kg PE/(mol Ti h bar) geliefert wie auf Latexpartikeln mit Pyridingruppen<sup>71,103</sup>. Für den FI-Titankatalysator spielt dagegen die Anwesenheit von Pyridingruppen auf dem Träger eine wichtige Rolle. Die nukleophilen Gruppen wirken sich nicht negativ auf den Katalysator aus, wie zum Beispiel durch eine CH-Aktivierung, sondern nehmen derart Einfluss auf das Katalysatorsystem, dass eine Zersetzung des FI-Titankatalysators verhindert wird.

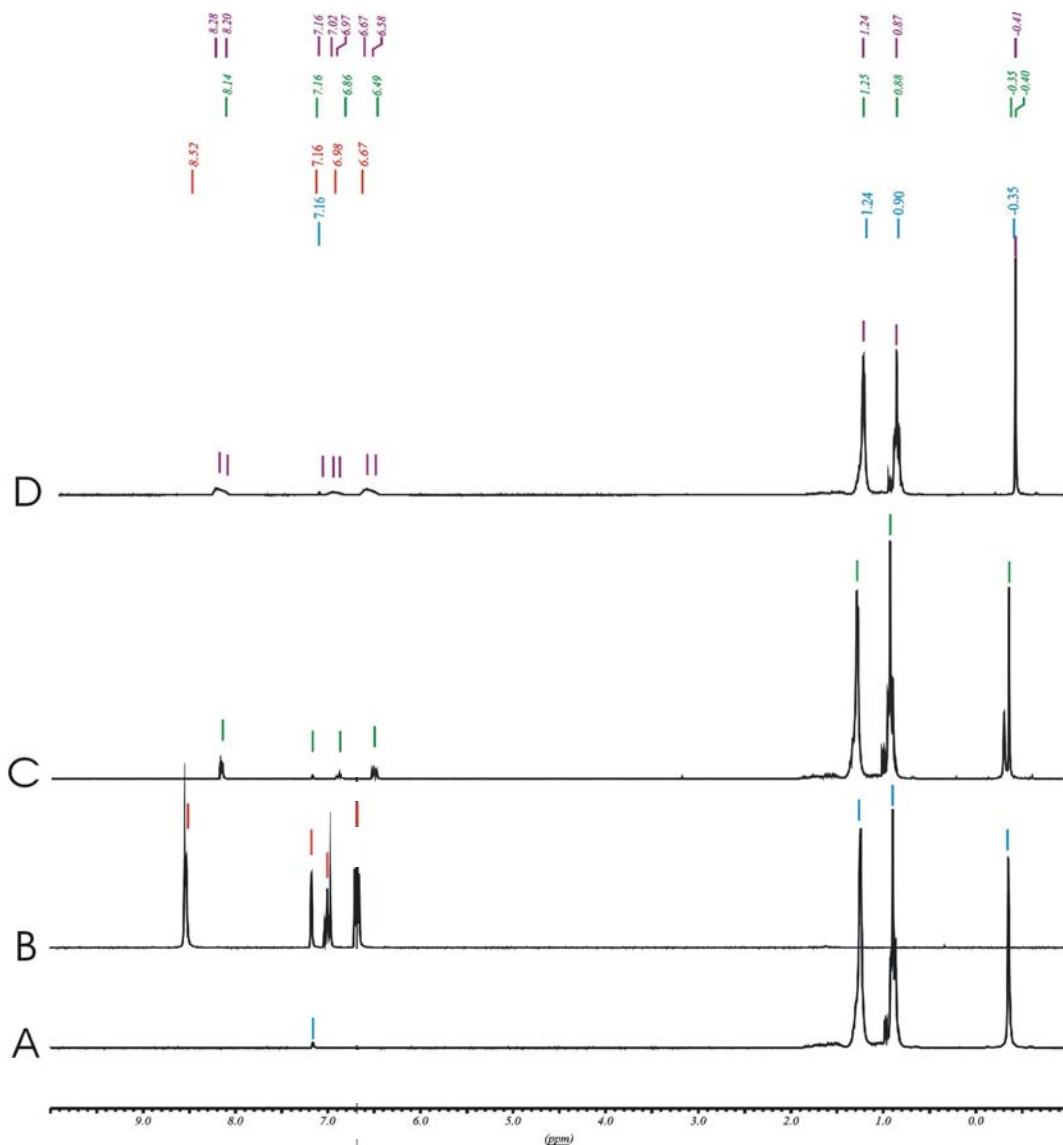
Eine mögliche Erklärung dafür kann in der Literatur gefunden werden. In unterschiedlichen Studien beobachteten Fujita<sup>104</sup> und Mitarbeiter sowie Talsi und Mitarbeiter<sup>105</sup> eine rasche Zersetzung der FI-Titankomplexe bei Aktivierung durch MAO in Abwesenheit von Monomer. Der aktivierte Titankomplex besitzt eine Halbwertszeit von nur zwei bis drei Stunden. Die Zersetzung verläuft dabei über Abstraktion eines Liganden des Komplexes durch TMA unter Bildung von  $(\text{N}^{\wedge}\text{O})\text{AlMe}_2$  und nicht genauer identifizierbarer Ti(III) und Ti(IV) Spezies. Bei den FI-Zirkonkomplexen konnte dagegen keine Zersetzung nach der Aktivierung mit MAO beobachtet werden.



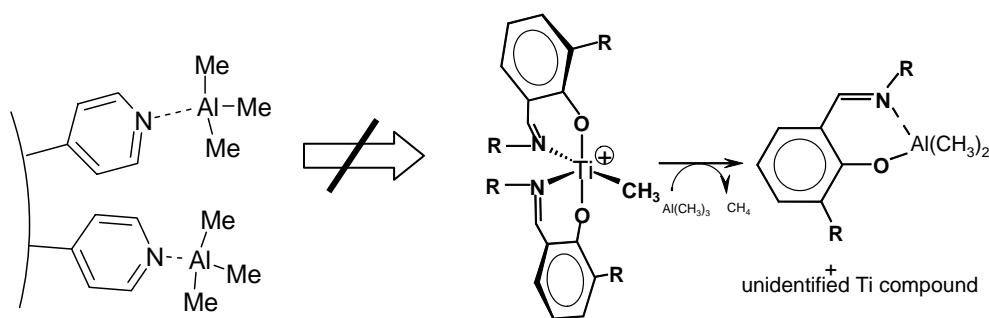
**Schema 6-3** Zersetzung eines aktivierten FI- Titankomplexes

Die Zersetzung des FI-Katalysators durch TMA ist damit auch eine schlüssige Erklärung für die unterschiedlichen hohen Aktivitäten bei Verwendung von TMA-armen oder TMA-reichen Cokatalysator.

Eine mögliche Erklärung für die Verhinderung einer Zersetzung des aktivierten Titankomplexes durch TMA könnten Wechselwirkungen zwischen TMA und den Pyridingruppen auf der Oberfläche der Latexpartikel sein. In einem NMR-Versuch wurde untersucht, ob es zu Wechselwirkungen zwischen TMA und Pyridin als Modellschubstanz für die Pyridingruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials kommt. Durch eine Verschiebung des Signals der Methylgruppe des Trimethylaluminiums zu höherem Feld von -0,35 ppm zu -0,41 ppm sowie deutliche Veränderungen der Signale der aromatischen Wasserstoffe des Pyridins konnte gezeigt werden, dass eine Wechselwirkung zwischen Pyridin dem TMA herrscht.



**Abbildung 6-20**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von TMA mit steigender Menge an Pyridin: A:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von TMA, B: von Pyridin, C: von TMA mit nicht äquivalenter Menge an Pyridin. D: von TMA mit Überschuss an Pyridin



**Schema 6-4** Verhinderung der Zersetzung des FI-Titankatalysators durch Wechselwirkung zwischen Pyridinringen und TMA

Offenbar ist die Wechselwirkung zwischen TMA und Pyridin stark genug, um die Zersetzung des FI-Titankomplexes durch TMA zu verhindern.

### 6.6.6 Molekulargewicht und Produkteigenschaften

Die erhaltenen Polymerproben aus den Langzeitpolymerisationen wurden durch GPC-Messungen analysiert. Die erhaltenen Polymerdaten sind in Tabelle 6-15 aufgelistet.

**Tabelle 6-15** Molekulargewicht und Schüttdichten

Nr.	Pyridinanteil [mol%]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	Schüttdichte [g/l]
T-10-1	60	1390	-	-	250
T-10-2	60	1240	-	-	400
T-10-3	60	1360	6.200.000	2,8	450
T-11-1	45	1340	-	-	280
T-11-2	45	1390	-	-	340
T-11-3	45	1235	6.000.000	3.2	410
T-12-1	30	1620	-	-	230
T-12-2	30	1650	-	-	400
T-12-3	30	1480	6.300.000	2,8	450
T-13-1	15	560	-	-	280
T-13-2	15	730	-	-	360
T-13-3	15	830	6.750.000	2,4	430
T-13-1	0	131	-	-	200

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Beladung: 45 µmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

Die Konzentration an nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche hat nur geringen Einfluss auf das Molekulargewicht des gebildeten Polyethylens. Bei einer Konzentration von 15 mol% 4-Vinylpyridin im Latexpartikel wird ein etwas erhöhtes Molekulargewicht von 6.750.000 g/mol gefunden. Bei 50 °C waren sonst immer Molekulargewichte um 6.000.000-6.500.000 g/mol gemessen worden. Auch die Molekulargewichtverteilung ist weitgehend unbeeinflusst von der Zusammensetzung des Trägers.

An den Polymerisationsreihen wird aber deutlich, dass die Schüttdichte des resultierenden Polymers von der Dauer der Polymerisation abhängig ist. Nach Polymerisationszeiten von einer Stunde hatte das PE Schüttdichten zwischen 230 und 280 g PE/l. Nach 3 Stunden erhöhte sich die Schüttdichte auf 340 bis 400 g PE/l, und nach 6 Stunden besaß das resultierende PE durchweg Schüttdichten über 400 g/l, zum Teil sogar 450 g PE/l. Die Schüttdichten des Polymers sind offenbar stark zeitabhängig und verbessern sich mit zunehmender Polymerisationsdauer.

## **6.7 Einfluss der Quervernetzung auf die Katalysatoreigenschaften**

Neben der Konzentration an nukleophilen Gruppen im Latexkern kann auch die Quervernetzung des Latexkernes durch Divinylbenzol variiert werden. In der Arbeitsgruppe wurde bisher mit verschiedenen Graden an Quervernetzungen im Latexkern gearbeitet, ohne genaue Untersuchungen durchgeführt zu haben, wie sich die Quervernetzung auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysatorsystems auswirkt. Y.J. Jang synthetisierte für seine Arbeiten alle Latexpartikel mit einer Quervernetzung von 10 mol%, während K. Bieber und D. Fischer für ihre Untersuchungen Latexpartikel mit einer Quervernetzung von etwa 4-5 mol% verwendeten. Da die Systeme ansonsten sehr unterschiedlich zusammengesetzt waren, kann mangels Vergleichbarkeit keine Aussage über die Auswirkung der Quervernetzung des Trägers auf die Eigenschaft des Katalysatorsystems getroffen werden.

## 6.7.1 Synthese der Latexpartikel und Immobilisierung des Katalysators

Zur Untersuchung des Einflusses der Quervernetzung des Trägers auf das Polymerisationsverhalten des immobilisierten Katalysators wurden neben dem Standardträger PEO-1, der zu 10 mol% quervernetzt war, zwei weitere Latexpartikelträgersysteme synthetisiert, die eine Quervernetzung von 3 mol% und 6 mol% besaßen. Die Zusammensetzung der Latexpartikel ist in Tabelle 6-16 aufgeführt.

Die Größe der erhaltenen Latexpartikel lag zwischen 110 und 140 nm, wobei die Latexpartikel mit der niedrigsten Quervernetzung am kleinsten waren und mit steigender Quervernetzung die Größe der Partikel zunahm.

**Tabelle 6-16** Zusammensetzung der Latexpartikel mit unterschiedlicher Quervernetzung

Träger	Styrol		4-Vinylpyridin		Divinylbenzol		Partikelgröße [nm]
	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	
PEO-1	23,8	45	23,8	45	5,3	<b>10</b>	140
PEO-3	24	47,5	23,4	46,5	3	<b>6</b>	125
PEO-2	24	49	23,4	48	1,5	<b>3</b>	111

Die Immobilisierung des Katalysators auf den Latexpartikeln wurde nach Trägerungsmethode B durchgeführt und wie im vorangegangenen Kapitel eine Beladung von 45  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g cat})$  und ein Aktivierungsverhältnis von Al:Ti= 190:1 gewählt.



**Tabelle 6-17** hergestellte Katalysatorsysteme

Kat-Nr.	Träger	Quervernetzung	Beladung	Aktivierung
		[mol%]	[ $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$ ]	[Al:Ti]
T-11	PEO-1	10	45	185
T-15	PEO-2	6	45	185
T-16	PEO-3	3	45	185

## 6.7.2 Ethenpolymerisationen

Die in Tabelle 6-17 aufgelisteten Katalysatorsysteme wurden für die Ethenpolymerisation bei 50°C, 40 bar Ethendruck in 400 ml Isobutan mit 0,95 mmol Trioctylaluminium und 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG getestet. Die erhaltenen Polymerisationsdaten sind in Tabelle 6-18 aufgelistet.

Das Katalysatorsystem T-11, immobilisiert auf einem Träger mit 10 mol% Quervernetzung, lieferte mit 1390 kg PE/(mol Ti h bar) die höchste Aktivität von allen Systemen und hatte nach 3 h eine Produktivität von 7,5 kg PE/(g cat). Katalysator T-15 mit einer Quervernetzung von 6 mol% kam auf eine Aktivität von 950 kg PE/(mol Ti h bar) und einer Produktivität von etwa 4,6 kg PE/(g cat). Katalysatorsystem T-16 mit einer Quervernetzung der Trägerpartikel von nur 3 mol% besaß gerade noch eine Aktivität von 700 kg PE/(mol Ti h bar) und lieferte nach 3 h eine Produktivität von nur 3,8 kg/(g cat).

**Tabelle 6-18** Aktivitäten und Produktivitäten bei unterschiedlichen Quervernetzungen

Nr.	Quervernetzung	Kat-Menge	Aktivität	Produktivität
	[mol%]	[mg]	[kg PE/(mol Ti h bar)]	[g PE/(g Kat)]
T-11-2	10	16	1390	7500
T-15-1	6	10	950	4550
T-16-1	3	13	700	3800

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Polymerisationszeit: 180 min, Beladung: 45  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$ , Al:Ti= 200:1.*

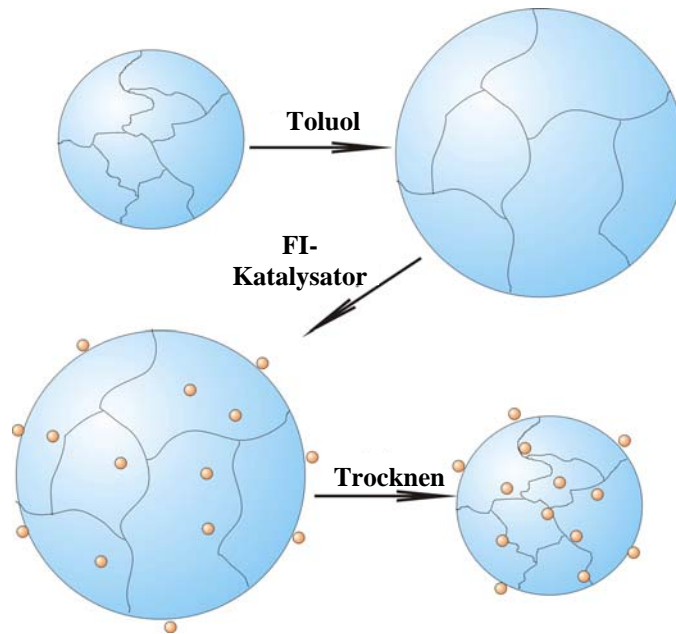
Das Katalysatorsystem T-16 war damit nur halb so aktiv wie System T-11 mit 10 mol% Quervernetzung. Dies zeigt, dass die Quervernetzung der Latexträgerpartikel ebenso

entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysatorsystems hat wie die Konzentration an nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche.

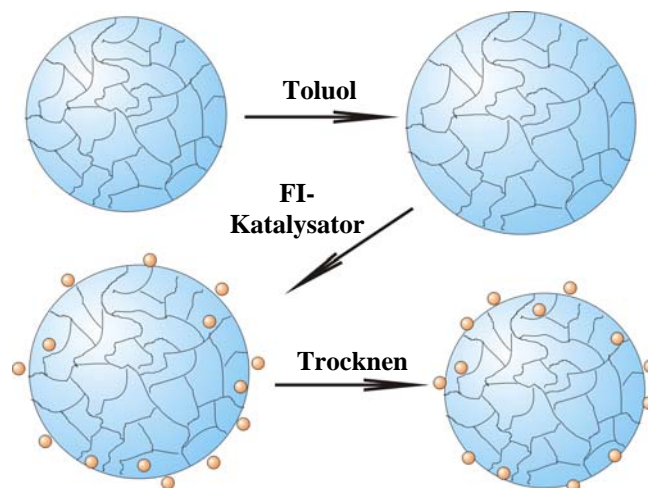
### **6.7.3 Diskussion der erhaltenen Polymerisationsergebnisse**

Vermutlich wirkt sich die Quervernetzung des Trägers am meisten während der Immobilisierung des Katalysators aus. Lineares, nicht quervernetztes Polystyrol-co-4-Vinylpyridin ist in Toluol, welches während des Trägerungsvorganges als Suspension und Lösungsmittel verwendet wird, löslich. Die mit Divinylbenzol quervernetzten Latexpartikel können sich in Toluol zwar nicht mehr vollständig lösen, neigen aber zu Quellung und Aufnahme von Lösungsmittel in die Poren, die dabei entstehen. Mit dem Lösungsmittel können auch andere Substanzen wie zum Beispiel der Katalysator in die Latexpartikel eindringen. Das Quellverhalten der Latexpartikel ist maßgeblich vom Grad der Quervernetzung abhängig. Je höher der Grad der Quervernetzung durch Divinylbenzol, desto geringer das Quellverhalten<sup>106</sup>. Für den Immobilisierungsprozess bedeutet dies, dass Latexpartikel mit geringer Quervernetzung stärker quellen und sich so größere Poren im Latexpartikel bilden, in die neben dem Lösungsmittel auch Katalysator und Aktivator tief in das Latexpartikel eindringen können. In Latexpartikeln mit höherer Quervernetzung werden dagegen durch das geringere Quellen nur kleinere Poren gebildet, durch die der Katalysator dann nur begrenzt tief in das Latexpartikel eindringen kann. Während bei Latexpartikeln mit geringer Quervernetzung das Innere des Latexpartikels mit Katalysator gefüllt wird, bleibt der Katalysator bei höherer Quervernetzung des Trägers hauptsächlich auf der Oberfläche. Dies bedeutet, dass während des darauf folgenden Trocknungsvorganges der Katalysator in den niedrig quervernetzten Latexpartikeln eingeschlossen und verkapselt wird. Während der späteren Polymerisation in Isobutan, wo die Latexpartikel nur wenig quellen, ist der Katalysator im Innern des Latexpartikels nur schlecht für Monomergas zugänglich und die Polymerisation stark diffusionsgehemmt. Außerdem kann im Inneren eines Latexpartikels nur begrenzt Polymer gebildet werden, da das Latexpartikel selber nicht fragmentieren kann und sich so vorhandene Hohlräume komplett mit Polymer füllen und das aktive Zentrum für weiteres Monomer nicht mehr zugänglich ist. Sitzt der Katalysator bei den hoch vernetzten Latexpartikeln vornehmlich an deren Oberfläche, ist er dort für Monomergas leicht zugänglich und die Polymerisation nur durch die Diffusion innerhalb des PE-Partikels kontrolliert. Außerdem kann auf der Oberfläche

der Latexpartikel unbegrenzt Polymer gebildet werden, da sich dieses durch Fragmentierung des Katalysatorpartikels ungehindert ausbreiten kann.



**Schema 6-5** Immobilisierung auf niedrig quervernetzten Latexpartikeln



**Schema 6-6** Immobilisierung auf hoch quervernetzten Latexpartikeln

Ähnliches wurde von Fréchet und Mitarbeitern beobachtet<sup>107</sup>. Dort wurden unterschiedlich quervernetzte PS-Partikel mit Aktivator beladen und durch Zugabe von Katalysator ein aktives Katalysatorsystem erhalten. Dabei zeigten die Systeme mit hoher Quervernetzung nahezu keine Aktivität. Fréchet erklärte dies damit, dass die PS-

Partikel zwar gleichmäßig im Innern und Äußeren mit aktiviertem Katalysator beladen waren, aber im Katalysatorsystem mit hoher Quervernetzung nur die aktiven Zentren an der Oberfläche des PS-Partikels für Monomer gut zugänglich waren und deshalb nur an der Oberfläche Monomer polymerisiert werden konnte.

## **6.8 Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoreigenschaften**

Um die optimalen Polymerisationsbedingungen für das Katalysatorsystem zu finden, wurden Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Polymerisationstemperatur, Aktivität und Molekulargewicht des erhaltenen Polyethylens angestellt. Die Aktivität eines Katalysatorsystems und das Molekulargewicht des Polymers, das durch das Katalysatorsystem produziert wird, sind stark von der Polymerisationstemperatur abhängig. Wie bereits in 5.1.6 beschrieben, ist bei FI-Katalysatoren der Ligand maßgeblich für die Eigenschaften des Katalysators verantwortlich. Je nach Substitutionsmuster sind die FI-Katalysatoren eher bei niedrigen oder höheren Temperaturen aktiver, und manche FI-Katalysatoren sind durch zusätzliche Substituenten am Liganden bei hohen Polymerisationstemperaturen thermisch stabiler als andere. Auch das Molekulargewicht wird entscheidend durch das Ligandgerüst beeinflusst.

Mit dem Katalysatorsystem T-9, dessen Optimierung in den vorherigen Abschnitten beschrieben ist, wurde untersucht, bei welchen Polymerisationstemperaturen bei guter Produktivität PE mit hohem  $M_w$  erhalten werden konnte. Die Polymerisationen wurden in Isobutan und unter Verwendung von Trioctylaluminium als *Scavenger* durchgeführt. Dabei zeigten sich die in Tabelle 6-19 zusammengestellten Zusammenhänge zwischen Polymerisationstemperatur und Aktivität des Katalysatorsystems.

**Tabelle 6-19** Polymerisationsdaten bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur

Nr.	Temperatur [°C]	Kat-Menge [mg]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-9-8	40	21	980	5300
T-9-9	50	21	1200	6380
T-9-10	60	22	1630	8770
T-9-11	70	20	1830	9900
T-9-12	80	26	1300	6960

*Polymerisationsbedingungen: 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, 180 min Polymerisationsdauer, Beladung: 45 µmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

Die höchste Aktivität hatte das Katalysatorssystem mit 1830 kg PE/(mol Ti h bar) bei 70 °C. Bei 40 °C (T-9-8) zeigte der Katalysator nur eine geringe Aktivität unter 1000 kg PE/ (mol Ti h bar). Bei 80 °C (T-9-12) lag die Aktivität mit 1300 kg PE/(mol Ti h bar) 30 % unter der Aktivität bei 70 °C (T-9-11). Bis 70 °C konnte demnach eine Steigerung der Aktivität erzielt werden. Über dieser Polymerisationstemperatur sank die Aktivität des Systems vermutlich aufgrund thermischer Zersetzung des Katalysatorsystems durch die hohe Polymerisationstemperatur.

**Tabelle 6-20** Molekulargewicht des PEs bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen

Nr.	Temperatur [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	$M_v$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$	$M_w/M_n$ [g/mol]
T-9-8	40	980	3.040.000	7.150.000	2.380.000	3,0
T-9-9	50	1200	2.580.000	6.190.000	1.740.000	3,5
T-9-10	60	1630	2.290.000	5.130.000	2.030.000	2,5
T-9-11	70	1830	2.070.000	4.710.000	2.020.000	2,3
T-9-12	80	1300	2.640.000	4.080.000	1.400.000	2,9

Mit steigender Polymerisationstemperatur war eine Abnahme des Molekulargewichts des produzierten Polyethylens zu beobachten. Das bei 40 °C erhaltene Polyethylen besaß ein Molekulargewicht von über 7.000.000 g/mol bei einer Polydispersität von 3,0. Bei 50 °C wurde PE mit einem Molekulargewicht von etwa 6.000.000 g/mol und einer

Molekulargewichtsverteilung von 3,5 erhalten. Bei 60 °C und 70 °C lag das Molekulargewicht noch bei etwa 5.000.000 g/mol mit sehr engen Verteilungen von 2,5 bzw. 2,3. Bei 80 °C wurde nur noch ein Molekulargewicht von 4.080.000 g/mol und einer Molekulargewichtsverteilung von 2,9. Die Polymerisationstemperatur und die Höhe des Molekulargewichts haben keinen Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens. Die unterschiedlichen hohen Polydispersitäten können eventuell auf Schwankungen der Polymerisationstemperatur während der Reaktion zurückgeführt werden. Mit steigendem Reaktorinhalt bildete sich vermutlich trotz U-förmigen Rührers, der eine relative gute Durchmischung des Reaktorsinhalts erzeugen sollte, ein Temperaturgefälle zwischen Polyethylen in Nähe der Reaktorwand, die durch den Außenmantel temperiert ist, und dem PE in der Reaktormitte. Durch das Temperaturgefälle im Reaktor kann es zu einer Verbreiterung des Molekulargewichts gekommen sein.

Als ideale Polymerisationstemperatur für eine spätere industrielle Polymerisation werden 50°C angesehen, da bei dieser Temperatur Polyethylen mit einem Molekulargewicht von über 6.000.000 g/mol erhalten wurde und die Produktivitäten des Systems nach 6 Stunden in einen Bereich von etwa 15.000 g PE/(g Kat) kamen.

## **6.9 Polymerisation in unterschiedlichen Lösungsmitteln**

Bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme ist es wichtig, dass diese in bereits vorhandenen industriellen Produktionsanlagen eingesetzt werden können. Um zu überprüfen, ob das Katalysatorsystem basierend auf PEO-funktionalisierten Latexpartikeln und dem FI- Titankatalysator auch in anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden kann, wurden Polymerisationsexperimente in unterschiedlichen aliphatischen Lösungsmitteln durchgeführt. Hauptaugenmerk neben der Aktivität des Katalysatorsystems in den verschiedenen Lösungsmitteln und den Eigenschaften des resultierenden Polyethylens war das Verhalten des Katalysators während der Polymerisation. Auch auf das Auftreten von Reaktor fouling durch ein Ausbluten des Katalysators vom Trägermaterial muss bei der Verwendung von länger-kettigen Lösungsmitteln als Polymerisationsmedium geachtet werden. Aromatische Lösungsmittel können für das Katalysatorsystem nicht angewendet werden, da sich die Sekundärpartikel, die das Katalysatorsystem basierend auf den durch MAO quervernetzten Latexpartikeln bilden, in Toluol zum Teil wieder in Primärpartikel

auflösen und es so zu sehr schlechten Schüttdichten und Reaktor fouling kommen kann, wie in früheren Arbeiten zu Latexpartikel geträgerten Katalysatoren bereits festgestellt werden musste<sup>108</sup>.

Mit Katalysatorsystem T-9 wurden Polymerisation in aliphatischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Kettenlänge durchgeführt. Die Lösungsmittel hatten einen Restgehalt an Wasser von unter 20 ppm und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Um die thermische Stabilität der Systeme zu überprüfen, wurde im jeweiligen Medium bei 40 bar Ethendruck für 3 bzw. 6 Stunden polymerisiert.

**Tabelle 6-21** Aktivitäten des Katalysatorsystems in unterschiedlichen Polymerisationsmedien

Nr.	Polym.- medium	Dauer [h]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Schüttdichte [g PE/l]
T-9-13	Isobutan	3	1390	7500	5.980.000	2,4	420
T-9-14	Pentan	3	1600	8680	5.730.000	4,9	440
T-9-15	Hexan	3	1470	7950	6.500.000	2,4	440
T-9-16	Hexan	6	1350	14600	-	-	-
T-9-17	Heptan	3	1620	8750	6.400.000	2,4	415
T-9-18	Heptan	6	1500	16200	-	-	-

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Lösungsmittel, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Beladung: 45 μmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

Für alle Polymerisationsmedien hatte das Katalysatorsystem ähnliche Aktivitäten. In den längerkettigen aliphatischen Lösungsmitteln war der Katalysator etwas aktiver als in Isobutan. Dies lässt sich wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Reinheit von Isobutan im Vergleich zu den wasserfreien Lösungsmitteln erklären. In Hexan und Heptan konnte auch nach langer Polymerisationsdauer von 6 Stunden im Vergleich zu 3 Stunden nur ein leichtes Abfallen der Aktivität beobachtet werden.

Die ermittelten Molekulargewichte lagen für alle Polymerproben zwischen 6.000.000 bis 6.500.000 g/mol. Die gefundenen Molekulargewichtsverteilungen von 2,4 sind mit Ausnahme der Polymerprobe aus Pentan sehr eng. In Pentan wurde eine Molekulargewichtsverteilung von fast 5 erhalten. Dies kann allerdings mit starken Temperaturschwankungen zum Ende der Polymerisation erklärt werden, da hier das Temperiergerät die Temperatur nicht mehr halten konnte und die

Polymerisationstemperatur zeitweise 10 °C über der eigentlich gewünschten Temperatur lag. Die Art des Lösungsmittels hatte somit keinen Einfluss auf das Molekulargewicht oder die Molekulargewichtsverteilung. Das Katalysatorsystem kann unbedenklich auch in langkettigen aliphatischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Nach den Polymerisationen waren die Reaktorwände frei von Polymerbelägen, was zeigt, dass kein Ausbluten des Katalysators vom Trägermaterial während der Polymerisation stattgefunden hat. Der FI-Titankatalysator wird demnach auf den Latexpartikeln sehr gut immobilisiert. Auch die hohen Schüttdichten von etwa 420-440 g PE/l für alle angefallenen Polymerproben zeigen ebenfalls, dass der Katalysator während der Polymerisation nicht ausblutete, da sonst nur schlechte Schüttdichten zu erwarten gewesen wären.

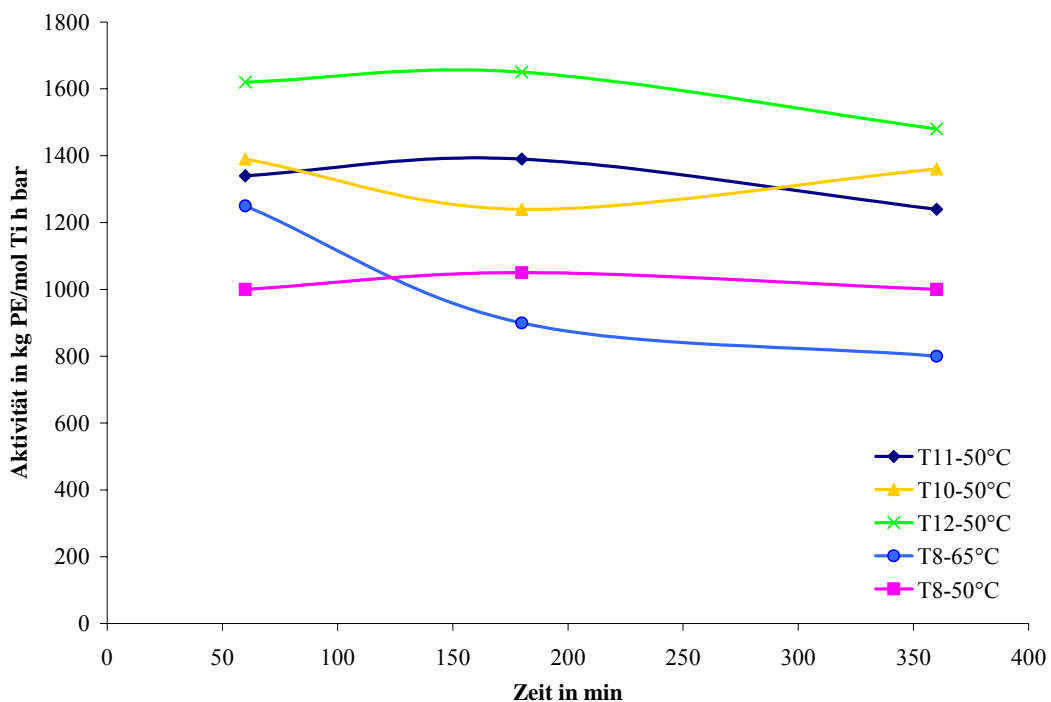
## 6.10 Langzeitstabilität der Katalysatorsysteme

Für industrielle Katalysatorsysteme sind neben guten Produktivitäten vor allem die Langzeitstabilität, unter der der Katalysator über einen langen Zeitraum eine gleich bleibende Qualität an Polymer produziert, und eine hohe Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse und Polymereigenschaften von hoher Bedeutung. Bei der Anpassung von Prozessparametern ist es wichtig, dass sich verschiedene Immobilisierungsansätze eines Katalysators möglichst gleich verhalten, da Polymerisationsbedingungen nicht auf jeden Ansatz neu eingestellt werden können.

Nach Optimierung des Katalysatorsystems hat sich durch viele Polymerisationen gezeigt, dass das Katalysatorsystem basierend auf TA-213, den PEO-1 Latexpartikeln und dem DMAO mit geringem TMA Gehalt eine hohe Langzeitstabilität in der Polymerisationsaktivität besaß und somit ein nahezu lineares Verhältnis zwischen den Polymerisationszeit und der Produktivität des Katalysatorsystems erhalten wurde. Dies ist besonders bei Systemen mit eher mäßiger Aktivität von Bedeutung, da sonst nicht die gewünschten hohen Produktivitäten erhalten werden können, die erforderlich sind, um den Grad an Verunreinigungen durch Katalysator, Cokatalysator, Träger und *Scavenger* so gering wie möglich zu halten.



Die PEO-funktionalisierten Latexpartikel boten dem aktivierten FI-Titankatalysator eine stabile Umgebung, wodurch das Katalysatorsystem über viele Stunden die anfängliche Polymerisationsaktivität halten und somit hohe Produktivitäten erbringen konnte. Bei hohen Pyridinkonzentrationen im Träger (30-60mol%) wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden nur ein geringes Nachlassen der Aktivität beobachtet. Katalysatorsystem T11 verlor nach 6 Stunden Polymerisationsdauer im Vergleich zur erbrachten Aktivität nach einer Stunde nur 8 % an Aktivität, Katalysatorsystem T10 etwa 11 % und Katalysatorsystem T12 nur 9 %. Das nicht optimierte Katalysatorsystem T8, bei dem der Cokatalysator einen hohen Gehalt an freiem TMA besaß, wurde bei 65 °C polymerisiert und ein deutliches Absinken der Polymerisationsaktivität gefunden. So verlor das System nach 6 Stunden im Vergleich zur ersten Stunde fast 40 % seiner Aktivität. Bei 50 °C wurde zwar eine bessere Langzeitstabilität des Katalysatorsystems beobachtet, allerdings bei einer deutlich geringeren Aktivität von nur etwas 1000 kg PE/(mol Ti h bar) als für die anderen Katalysatorsysteme.



**Diagramm 6-1** Aktivität der Katalysatorsysteme

In Diagramm 6-2 zeigt sich sehr gut, dass durch die nahezu konstante Aktivität der optimierten Katalysatorsysteme ein lineares Verhältnis zwischen Produktivität und der Polymerisationszeit erhalten werden kann, während das nicht optimierte System nach einigen Stunden in der Produktivität deutlich nachlässt.

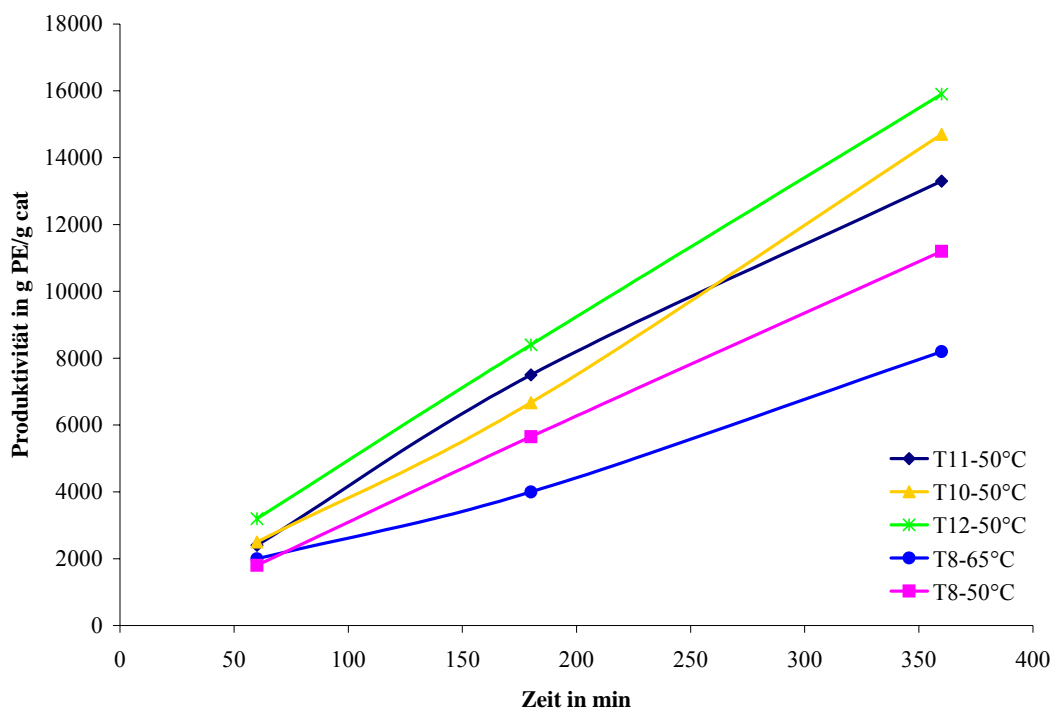


Diagramm 6-2 Produktivität der Katalysatorsysteme

## 6.11 Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse

Bei Katalysatoren auf Metallocen- oder Postmetallocenbasis handelt es sich um kostenaufwändige Systeme, da die Synthese der Katalysatoren und der Einsatz von MAO als Cokatalysator einen hohen Preis haben. Deshalb ist es wichtig, dass bereits die Synthese des Trägers selber eine hohe Reproduzierbarkeit garantiert und die Immobilisierung auf dem Träger immer zu möglichst gleichen Ergebnissen führt, um Batchausfälle zu verhindern. Daher wurden die PEO-funktionalisierten Träger in mehreren Ansätzen, auch zu unterschiedlichen Mengen, synthetisiert.

Tabelle 6-22 verschiedene Ansätze von PEO-1

Nr.	Gesamtansatz [g Monomer]	Volumen des Ansatzes [ml]	Ausbeute [g]	Partikelgröße [nm]
PEO-1-I	6	50	3	137
PEO-1-II	230	2000	150	200
PEO-1-III	21,7	10	15	170

Die Synthese des großen Ansatzes zu 230 g konnte ebenso einfach angesetzt werden wie die kleinen Ansätze zu 6 g bzw. 22 g. Lediglich die Beschalldauer durch den Ultraschallfinger wurde von 7 auf 20 Minuten erhöht, um sicherzustellen, dass trotz der großen Menge an Monomer eine stabile Miniemulsion erhalten werden konnte. Die erhaltene Dispersion des großen Ansatzes besaß ähnliche Größenverteilungen der Latexpartikel wie die kleinen Ansätze. Lediglich die Aufarbeitung des großen Ansatzes in der Rührzelle und das Gefriertrocknen bereiteten aufgrund der großen Menge an Flüssigkeit Probleme. Dennoch konnten auch die Latexpartikel des 230 g Ansatzes als mehliges Pulver in mittelmäßigen Ausbeuten (150 g, 65 %) erhalten werden. Die fehlende Menge an Polymer kann vermutlich mit der Bildung von Oligomere des 4-Vinylpyridins in der wässrigen Phase erklärt werden, da 4-Vinylpyridin wasserlöslich ist. Es kann deshalb auch in der wässrigen Phase polymerisieren und wird dann bei der Aufreinigung in der Rührzelle abgetrennt. Mit den Latexpartikeln wurden nach Trägerungsmethode B mindestens zwei Immobilisierungsansätze von TA-213 hergestellt.

**Tabelle 6-23** Polymerisationen mit verschiedenen Ansätzen von Katalysatoren gleicher Zusammensetzung

Nr.	Träger	Polymerisationszeit	Aktivität
		[min]	[kg PE/(mol Ti h bar)]
T-11-1	PEO-1-I	60	1340
T-17-1	PEO-1-I	60	1320
T-18-1	PEO-1-I	60	1320
T-11-2	PEO-1-I	180	1370
T-17-2	PEO-1-I	180	1240
T-19-1	PEO-1-II	180	1770
T-20-1	PEO-1-II	180	1760
T-21-1	PEO-1-III	180	1700
T-22-1	PEO-1-III	180	1680

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Beladung: 45  $\mu$ mol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*

Für Katalysatorsysteme geträgert auf dem gleichen Ansatz an Latexpartikeln konnte eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhalten werden. So lagen zum Beispiel für den Trägeransatz PEO-1-I die Aktivitäten nach einer Stunde in einem

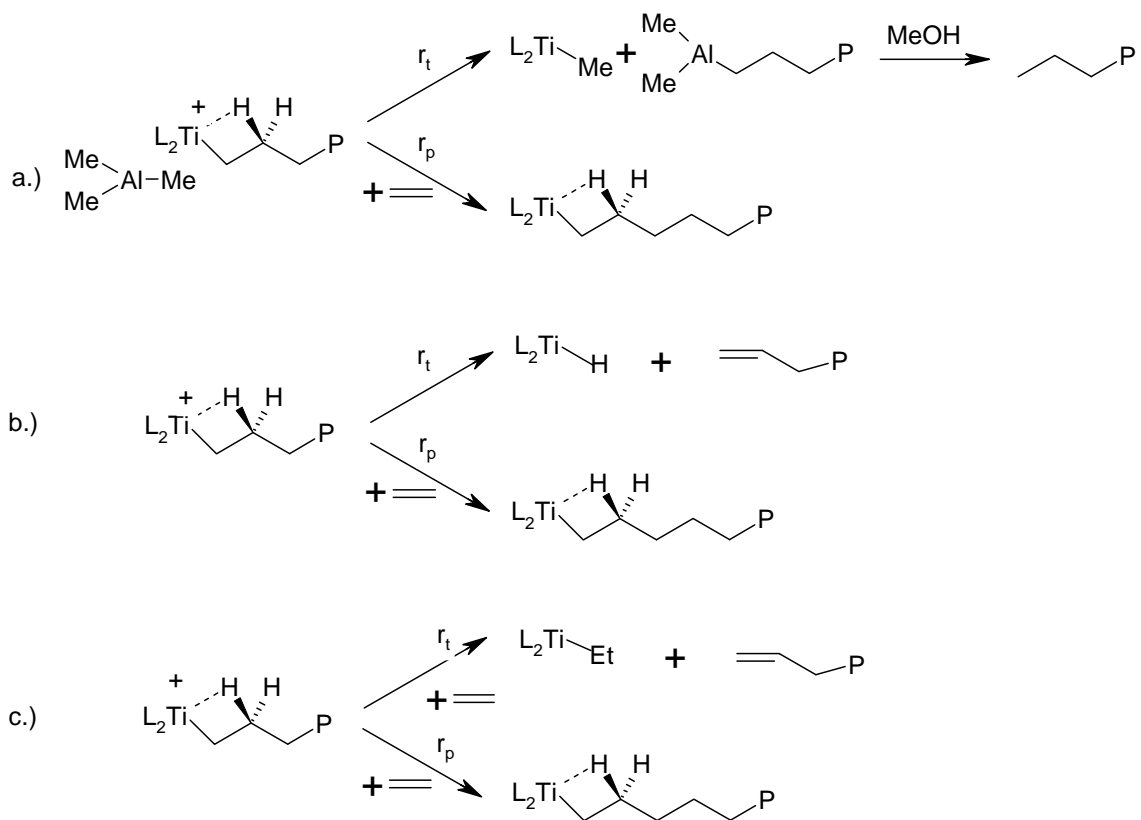
Fehlerbereich von 2 %. Die Abweichung vom Durchschnittswert für diesen Träger nach 3 Stunden Polymerisationszeit beträgt 5 %. Für den Trägeransatz PEO-1-III wird eine Abweichung von unter 1% für die beiden hergestellten Katalysatorsysteme erhalten. Die Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Trägeransätzen war etwas geringer. So wurde zwischen PEO-1-II und PEO-1-III, die beide gleiche Aktivitäten für das Katalysatorsystem lieferten, und PEO-1-I, das niedrigere Aktivitäten lieferte, eine Abweichung von 11-14 % vom Durchschnittswert für die Katalysatorsysteme gefunden. Die Schwankungen in den Aktivitäten zwischen den einzelnen Trägeransätzen können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Ein wichtiger Faktor für die Aktivität der resultierenden Katalysatorsysteme ist der Restgehalt an Wasser im Träger, der vermutlich zwischen den einzelnen Ansätzen der Latexpartikel schwankte. Da die Latexpartikel nach dem Trocknen im Vakuum in der Glovebox gelagert wurden, war bei den einzelnen Trägeransätzen mit konstanter Feuchtigkeit im Träger zu rechnen. Andere Gründe für die unterschiedliche Qualität der Träger können die Qualität der Monomere bei der Synthese des Trägers, die Qualität des Radikalstarters, der nur begrenzt haltbar ist, und die Effektivität der Aufreinigung der Dispersion nach der Miniemulsionspolymerisation in der Rührzelle sein. Besonders das gründliche Entfernen von nicht polymerisiertem Monomer und Oligomeren ist von Bedeutung, da Styrolerivate den aktivierten Katalysator deaktivieren können.

## **6.12 Untersuchungen zum Kettenabbruchmechanismus**

### **6.12.1 Einleitung**

In der Literatur werden drei verschiedene Reaktionen diskutiert, wie es zum Abbruch des Kettenwachstums der Polymerkette kommen und sich die wachsende Polymerkette vom aktiven Metallzentrum lösen kann<sup>109,110</sup>. Der erste mögliche Reaktionsweg ist die Übertragung der Polymerkette vom Metallzentrum auf ein Aluminiumzentrum von TMA, welches immer Bestandteil des Cokatalysators Methylaluminoxan ist, oder des *Scavenger*, zum Beispiel Triisobutylaluminium. Steigende Konzentrationen an Aluminiumalkylen führen dabei zu einer Senkung des Molekulargewichts. Bei Hydrolyse mit Methanol/HCl nach der Polymerisation können im NMR-Spektrum des

resultierenden Polymers bei dieser Art von Kettenabbruchmechanismus nur gesättigte Kettenenden, also Methylgruppen gefunden werden (siehe Schema 6-7). Die beiden anderen Reaktionswege des Kettenabbruchs werden durch  $\beta$ -Hydrideliminierung am  $\beta$ -Kohlenstoff der wachsenden Polymerkette eingeleitet. Dabei kann die Übertragung des Hydrids entweder auf das aktive Metallzentrum unter Ausbildung eines Metallhydridkomplexes oder auf ein neu koordinierendes Monomer unter Bildung eines Metall-Ethylkomplexes erfolgen<sup>111</sup>. Bei diesen beiden Abbruchmechanismen entsteht am Ende der Polymerkette eine Vinylgruppe. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Polyethylens werden deshalb gleiche Mengen an vinylterminalen- und gesättigten Enden gefunden.



**Schema 6-7** verschiedene Wege des Abbruchs des Polymerkettenwachstums

Während durch eine Analyse der Endgruppen im Polymer gut unterschieden werden kann, ob es sich beim vorliegenden Abbruchmechanismus um einen Kettenübertrag auf ein Aluminiumzentrum oder um eine  $\beta$ -Hydrideliminierung handelt, bedarf es bei der Unterscheidung zwischen der  $\beta$ -Hydrideliminierung und Übertragung auf das Metallzentrum oder auf das Monomer weitergehender Experimente, die Aufschluss über den Kettenabbruch geben. Über welchen Weg der Kettenabbruch erfolgt, ist von

Katalysator zu Katalysator verschieden und wird unter anderem über das Ligandsystem beeinflusst.

Für Homopolymerisationen ist die Rate des Kettenwachstums ( $r_p$ ) abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_p$ ), der Konzentration an katalytisch aktiven Zentren  $[Kat^*]$  und der Konzentration an Monomer  $[M]$  nach einer bestimmten Ordnung:

$$r_p = k_p [Kat^*] [M]^\alpha \quad \text{Gleichung (6.1)}$$

$r_p$ : Geschwindigkeit des Kettenwachstums

$k_p$ : Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums

$[Kat^*]$ : Konzentration der katalytisch aktiven Zentren

$[M]$ : Konzentration an Monomer

$\alpha$ : Ordnung der Reaktion nach Monomer(?)

Wird für  $\alpha = 1$  gefunden, so kann das Molekulargewicht wie folgt berechnet werden:

$$\frac{1}{M_n} = \frac{r_t}{r_p} = \frac{k_\beta}{k_p [M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_{TMA} [TMA]}{k_p [M]} \quad \text{Gleichung (6.2)}$$

$[M]$ : Konzentration an Monomer

$[TMA]$ : Konzentration an Trimethylaluminium

$r_t$ : Geschwindigkeit des Kettenabbruchs

$r_p$ : Geschwindigkeit des Kettenwachstums

$k_\beta$ : Geschwindigkeitskonstante der  $\beta$ -Hydridübertragung auf das Metallzentrum

$k_M$ : Geschwindigkeitskonstante der  $\beta$ -Hydridübertragung auf das Monomer

$k_{TMA}$ : Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung auf Aluminium

Der Zusammenhang in Gleichung 6.2 stellt eine vereinfachte Annahme der von Soares aufgestellten Gleichung zur Berechnung des Molekulargewichts<sup>112</sup> dar. Sie lässt komplexere Reaktionen wie latente sites oder Isomerisierungsreaktionen außer Acht und nimmt für den Kettenwachstum eine Reaktion erster Ordnung an.

Erkenntnisse über den tatsächlich ablaufenden Kettenabbruch können durch Polymerisationsexperimente bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen gewonnen werden. Je nach Entwicklung des Molekulargewichts bei steigenden

Monomerkonzentrationen können durch Gleichung 6.2 Rückschlüsse auf den Abbruchmechanismus geschlossen werden.

### 6.12.2 Katalytische Aktivität

Zur Untersuchung des Abbruchmechanismus bei FI-Katalysatoren wurden Polymerisationsexperimente bei unterschiedlichen Ethylenkonzentrationen durchgeführt. Dazu wurde mit dem Katalysatorsystem T10 (PEO-4/DMAO-Albemarle) bei Ethendrücken von 20, 25, 30, 35 und 40 bar in Isobutan polymerisiert. Alle anderen Polymerisationsparameter wurden konstant gehalten. Die erhaltenen Aktivitäten und Polymerdaten sind in Tabelle 6-24 aufgeführt.

**Tabelle 6-24** Aktivität und Produktivität bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen

Nr.	Ethendruck [bar]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]	$M_v$ [g/mol]
T-10-4	40	1370	7.400	2.560.000
T-10-5	30	1190	4.800	2.560.000
T-10-6	25	1290	4.400	2.580.000
T-10-7	20	1040	2.800	2.660.000

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Polymerisationszeit: 3 h, Beladung: 45  $\mu$ mol Ti/(g Kat), Al:Ti= 190:1.*

Die Aktivitäten bei unterschiedlich angelegtem Ethendruck waren nicht konstant. Während bei einem Ethendruck von 40 bar eine Aktivität von 1370 kg PE/(mol Ti h bar) (T-10-4) erhalten wurde, konnte bei 20 bar Ethendruck nur eine Aktivität von 1040 kg PE/(mol Ti h bar) (T-10-7) erreicht werden. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Geschwindigkeit des Kettenwachstums nach Gleichung 1.1 nicht erster Ordnung folgt, sondern  $\alpha > 1$  ist und damit bei höheren Ethenkonzentrationen eine höhere Aktivität gefunden wird. Bei genauer Betrachtung der Polymerisationsbedingungen wurde allerdings klar, dass sich bei Polymerisation in Isobutan die tatsächlichen Konzentrationen von Ethen im Reaktor nicht linear verhalten. Das heißt, dass bei einem angelegten Druck von 40 bar die Sättigung mit Ethen mehr als doppelt so hoch ist wie bei 20 bar. Dies hängt mit dem Dampfdruck von Isobutan

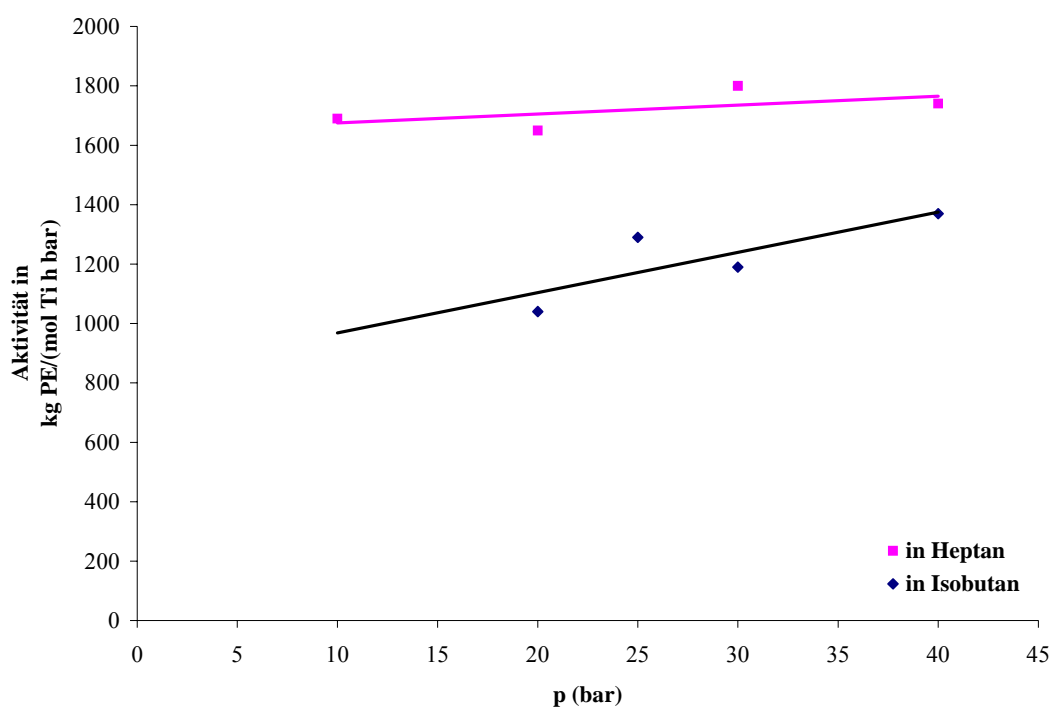
zusammen, der bei 50 °C etwa 10 bar beträgt. Das heißt bei 20 bar ist der tatsächliche Partialdruck von Ethen im Reaktor nur 10 bar, bei 40 bar dagegen beträgt der Partialdruck an Ethen etwa 30 bar.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Polymerisationsexperimente auch bei 10, 20, 30 und 40 bar in Heptan durchgeführt. In diesem Lösungsmittel sollte sich das Sättigungsverhalten von Ethen linear verhalten, da Heptan bei 50 °C keinen nennenswerten Dampfdruck besitzt. Die erhaltenen Polymerisationsdaten sind in Tabelle 6-25 zusammengefasst.

**Tabelle 6-25** Aktivität und Produktivität bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen in Heptan

Nr.	Ethendruck [bar]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [kg PE/(g Kat)]
T-10-8	40	1740	9,4
T-10-9	30	1800	7,3
T-10-10	20	1650	4,4
T-10-11	10	1690	2,3

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 400 ml Heptan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Polymerisationszeit: 3 h, Beladung 45 µmol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*



**Diagramm 6-3** Aktivität von TA-213 in unterschiedlichen Polymerisationsmedien



Wie aus Diagramm 6-3 ersichtlich verhält sich die Aktivität des FI-Titankatalysators in Heptan konstanter als Isobutan. Bei niedrigerem Druck wird eine etwas niedrigere Aktivität gefunden, doch im Vergleich zur Polymerisation in Isobutan ist die Abweichung geringer. Da sich die Aktivität in Heptan mit steigender Monomerkonzentration nahezu konstant verhält, kann nach Gleichung 6.1 für  $\alpha = 1$  angenommen werden und damit gilt die genäherte Gleichung 6.2 für das Molekulargewicht.

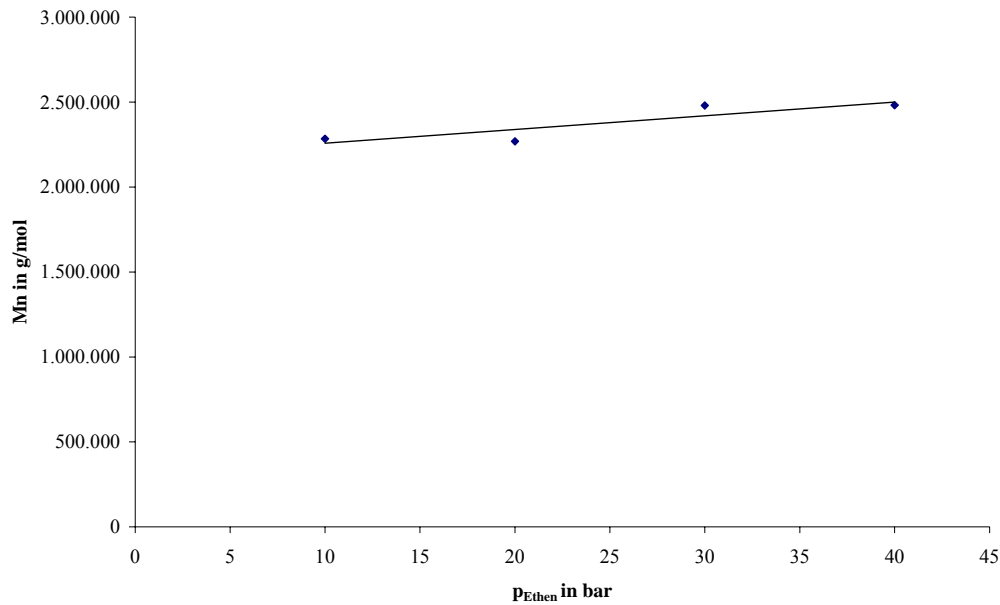
### 6.12.3 Molekulargewicht und Kettenabbruchmechanismus

Da für beide Katalysatoren eine Reaktion erster Ordnung nach der Monomerkonzentration gefunden wurde, kann zur Berechnung des Molekulargewichts Gleichung 6.2 in erster Näherung angenommen werden. Das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerproben der Katalysatoren TA-213 wurde durch GPC-Messung analysiert. Die gefundenen  $M_w$ ,  $M_n$  und  $M_w/M_n$  sind für TA-213 in Tabelle 6-26 aufgelistet. Für TA-213 wurde bei 50 °C bei variierendem Ethendruck ein Molekulargewicht  $M_n$  von etwa 2.300.000 bis 2.500.000 g/mol ermittelt.

**Tabelle 6-26** Molekulargewichte für PE von TA-213 bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen

Nr.	Ethendruck [bar]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [kg PE/(g Kat)]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$
T-10-8	40	1740	9,4	6.280.000	2.482.000	2,5
T-10-9	30	1800	7,3	6.350.000	2.480.000	2,5
T-10-10	20	1650	4,4	6.650.000	2.269.000	2,9
T-10-11	10	1690	2,3	6.190.000	2.284.000	2,7

*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 400 ml Heptan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Polymerisationszeit: 3 h, Beladung 45  $\mu$ mol Ti/(g Kat), Al:Ti= 200:1.*



**Diagramm 6-4** Entwicklung des Molekulargewichts mit steigendem Ethendruck

Die  $M_n$ -Werte der GPC-Analyse der PE-Proben von TA-213 sind damit über den gesamten Monomerkonzentrationsbereich nahezu konstant. Die Konzentration an Monomer hat demnach keinen Einfluss auf das Molekulargewicht des erhaltenen Polyethylens. Nach Gleichung 6.2 bedeutet dies, dass der dominierende Kettenabbruchmechanismus ein  $\beta$ -Hydridübertrag auf das Monomer ist, da Gleichung 6.2 zu

$$\frac{1}{M_n} = \frac{k_M}{k_p}$$

reduziert werden kann.

Wären andere Abbruchmechanismen an der Reaktion beteiligt, müsste sich das Molekulargewicht nach Gleichung 6.2 mit steigender Monomerkonzentration erhöhen. Dies wird auch aus Schema 6-7 ersichtlich. Der Kettenübertrag auf TMA (a) oder der  $\beta$ -Hydridübertrag auf das Metallzentrum (b) sind im Gegensatz zum Kettenwachstum, der dazu konkurrierenden Reaktion, unabhängig von der Konzentration des Monomers. Das resultierende Molekulargewicht, das sich aus der Häufigkeit der Etheninsertion zwischen Polymerkette und aktiven Zentrum geteilt durch die Häufigkeit des Kettenabbruchs ergibt, ist damit abhängig von der Monomerkonzentration. Die Geschwindigkeit der  $\beta$ -Hydridübertragung auf ein Monomer ist nach Schema 6-7 (c) wie das Kettenwachstum von der Monomerkonzentration abhängig. Wenn beide

konkurrierenden Reaktionsschritte eine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration besitzen, ist die Länge der entstehenden Polymerkette unabhängig von der Monomerkonzentration.

Es gilt für die beiden konkurrierenden Reaktionen:

$$\frac{1}{M_n} = \frac{k_M [M]}{k_p [M]} = \frac{k_M}{k_p}$$

Mitani et al. hatten für FI-Titankatalysatoren durch Analyse der Endgruppen im Polymer bisher angenommen, dass es sich beim Kettenabbruch um eine  $\beta$ -Hydrideliminierung handeln muss, da sie Vinylgruppen als Kettenende gefunden hatten. Doch man war aufgrund von DFT-Berechnung zumindest bei den FI-Zirkonocenen von einer  $\beta$ -Hydridübertragung auf das aktive Metallzentrum ausgegangen. Die durchgeführten Experimente und Polymeranalysen zeigen aber eindeutig, dass es sich um eine  $\beta$ -Hydrideliminierung und Übertragung auf ein Monomer nach Schema 6-7 (c) handelt<sup>113</sup>.

## 6.13 Zusammenfassung

Es wurde die Immobilisierung von FI-Titankatalysatoren auf PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln vorgestellt. Ein anfänglich verwendeter Titankatalysator mit lebendem Polymerisationsmechanismus stellte sich dabei für wissenschaftliche Untersuchungen als ungeeignet heraus, da das erhaltene Polyethylen aufgrund seines vermutlich sehr hohen Molekulargewichtes weder durch Viskosimetrie- noch durch GPC-Messungen analysiert werden konnte.

Um Untersuchungen zur Produktion von UHMWPE auf Latexpartikel-basierenden Katalysatorsystemen durchführen zu können, wurde ein alternativer Titankatalysator verwendet, der hochmolekulares Polyethylen in einer nicht lebenden Polymerisation erzeugte.

Wie auch bei den FI-Zirkonkatalysatoren musste das Immobilisierungsverfahren für den Titankatalysator dessen Bedürfnissen angepasst werden. Bei der Trägerfixierung musste auf eine Voraktivierung des Katalysators verzichtet werden, da während dieser der größte Teil des Katalysators zersetzt wurde und nur ein sehr mäßig produktives

Katalysatorsystem erhalten wurde. Zudem zeigte sich, dass der Katalysator unterschiedlich auf verschieden zusammengesetzte Cokatalysatoren reagierte. So konnte unter Verwendung von DMAO mit sehr niedrigem TMA-Gehalt eine Steigerung der Aktivität um 30% im Vergleich zu DMAO mit hohem TMA-Gehalt erreicht werden.

Das Molekulargewicht des Polyethylens wurde im Wesentlichen von der Polymerisationstemperatur beeinflusst und reichte von 7.000.000 g/mol bei 40 °C zu 4.000.000 g/mol bei 80 °C. Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  konnte durch Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren *Scavengers* wie TOA im Vergleich zu TIBA von über 4 bis 5 auf bis zu 2,3 gesenkt werden. Mit TIBA war eine breite Molekulargewichtsverteilung vermutlich wegen einer teilweisen Reduktion der Imin-Funktion des Katalysatorliganden zu einem Amin und daraus resultierenden Multi-Site-Zentren hervorgerufen worden.

Untersuchungen zum Einfluss der Latexpartikel als Träger auf den Titankatalysator zeigten, dass die Oberflächenfunktionalisierung keine Auswirkung auf das Molekulargewicht oder die Polydispersität des produzierten Polyethylens hatte. Ein drastischer Einfluss wurde aber in Bezug auf die Aktivität der Katalysatorsysteme festgestellt. So konnte bewiesen werden, dass nukleophile Gruppen wie Pyridin auf der Oberfläche des Trägermaterials sich nicht negativ auf einen aktivierten Katalysator auswirken, sondern als *Scavenger* gegen Reagenzien wirken können, die andernfalls eine Zersetzung des Katalysators verursachen würden.

Neben der Funktionalisierung mit nukleophilen Gruppen hatte auch die Quervernetzung des Latexkernes erheblichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems. Durch Erhöhung der Quervernetzung konnte eine Verdopplung von Aktivität und Produktivität erreicht werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass in den gering quervernetzten Latexpartikeln der Katalysator durch Quellung während der Immobilisierung eingeschlossen wurde und in der Polymerisation für das Monomer dann nur schwer zugänglich war.

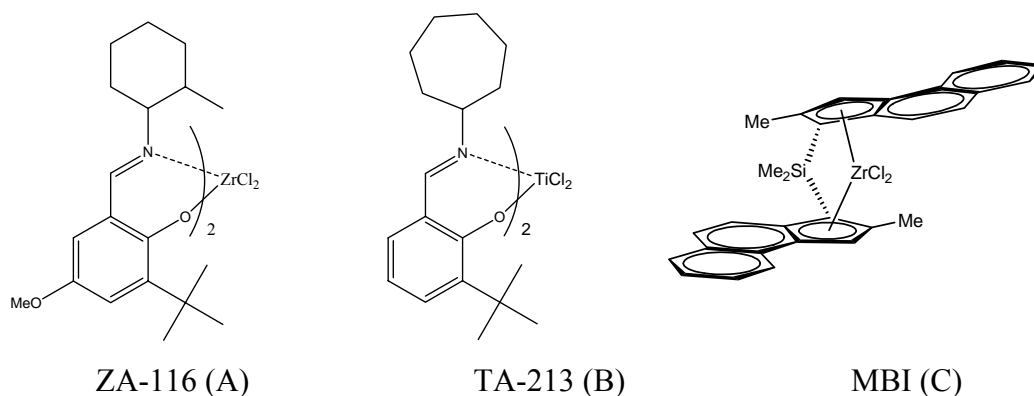
Durch die optimale Abstimmung der Zusammensetzung des Trägermaterials und der Immobilisierungs- und Polymerisationsbedingungen gelang es im Rahmen dieses Projektes, ein hochproduktives Katalysatorsystem herzustellen. Das System besaß zwar im Vergleich zu den FI-Zirkonkatalysatoren eine niedrigere Aktivität, doch durch die hohe Langzeitstabilität des Katalysatorsystems über mehrere Stunden, konnten Produktivitäten von über 15.000 g PE/(g Kat) erreicht werden. Die Produktivität

erreichte damit Werte von industriellen Katalysatorsystemen. Mit den hochproduktiven Katalysatorsystemen konnte UHMWPE mit enger Molekulargewichtsverteilung produziert werden.

# 7 Vergleiche verschiedener Katalysatorsysteme

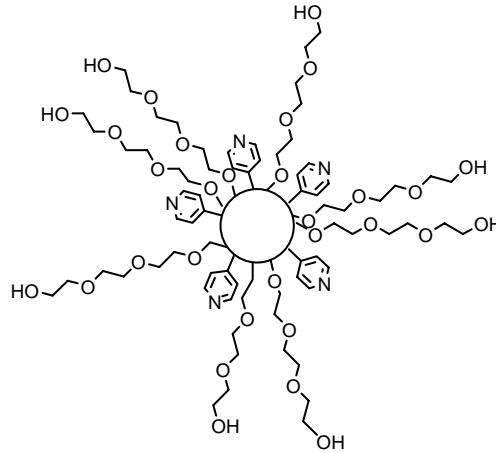
## 7.1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Immobilisierung von neuartigen Katalysatoren vorgestellt. In den Kapiteln 5 und 6 wurde aufgeführt, dass Metalle mit Phenoxy-Imin-Liganden zum Teil andere Anforderungen in Bezug auf die Immobilisierung und die Polymerisation haben als die bisher verwendeten traditionellen Metallocene. Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass die Zusammensetzung des Katalysatorsystems, das die besten Ergebnisse erzielt, stark variieren kann und deshalb die Systeme je nach Katalysator neu eingestellt werden müssen. Verschiedenartige Katalysatoren reagieren auf die verwendeten Komponenten zur Herstellung des Katalysatorsystems und auch auf die verwendeten Zusätze in der Polymerisation unterschiedlich. Die neuartigen Katalysatorsysteme sollen nun mit einem seit längerem verwendeten System, das auf dem Metallocenkatalysator  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-benz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  (MBI) basiert, verglichen werden. Dieser Katalysator produziert Polyethylen mit einer Molmasse  $M_w$  von etwa 1.500.000 g/mol (PS-Standard) mit einer Molmassenverteilung von 2,0 bis 3,0. Der MBI-Katalysator kann auf verschiedenen funktionalisierten Latexpartikeln immobilisiert werden. Die Aktivität des Katalysatorsystems ist dabei von der Art der funktionellen Oberfläche der Trägerpartikel, des verwendeten Cokatalysators und der Methode der Immobilisierung auf dem Trägermaterial abhängig.



**Abbildung 7-1** Die miteinander zu vergleichenden Katalysatoren: FI-Zirkonkatalysator ZA-116 (links), FI-Titankatalysator TA-213 (Mitte) und der MBI-Katalysator (rechts)

Um die Katalysatorsysteme miteinander zu vergleichen, wurden die unterschiedlichen Katalysatoren hauptsächlich auf PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln geträgert und mit verschiedenen Polymerisationsmethoden untersucht.



**Abbildung 7-2** PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel

## 7.2 Verschiedene Methoden zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens eines Katalysatorsystems

Die Aktivität und das Polymerisationsverhalten eines Katalysatorsystems können durch verschiedene Methoden bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist zum Beispiel die in den vorangegangenen Kapiteln genutzte Variante, die Aktivität eines Katalysators durch die Ausbeute des produzierten Polymers zu bestimmen. Diese Methode gibt allerdings nur eine Durchschnittsaktivität über die gesamte Polymerisationszeit an. Es können keine Informationen über die Aktivitäten direkt nach Beginn der Polymerisation oder zu einem späteren Zeitpunkt erhalten werden. Eine Aussage über das Polymerisationsverhalten eines Katalysators, z.B. Stabilität des Katalysatorsystems, Fragmentierungsverhalten oder ähnliches, sind nur möglich, wenn Polymerisationen von unterschiedlicher Polymerisationsdauer durchgeführt werden.

Eine Möglichkeit, Informationen über das Polymerisationsverhalten eines Katalysators zu bekommen, ist die Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Erfassung des Monomerverbrauchs über ein Durchflussmessgerät. Diese Methode wird integrale Methode genannt, da über einen gewissen Zeitraum der Monomerverbrauch

einer bestimmten Menge an Katalysator erfasst wird, ohne dabei das einzelne Katalysatorpartikel näher zu betrachten<sup>114</sup>.

Eine weitere Möglichkeit ist die Analyse des Polymerisationsverhaltens über das Wachstum einzelner Katalysatorpartikel in Abhängigkeit von der Zeit. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem jedes einzelne Katalysatorpartikel als Minireaktor angesehen werden kann. Diese Methode liefert jedoch nur einen begrenzten Einblick in das Polymerisationsverhalten des Katalysatorsystems, da nur eine begrenzte Anzahl an Katalysatorpartikeln beobachtet werden kann.

### **7.3 Die Herstellung und Beladung der unterschiedlichen Katalysatorsysteme**

Bevor die in Kapitel 7.2 beschriebenen Polymerisationsmethoden auf die zu untersuchenden Katalysatorsysteme angewandt wurden, sollen noch einige weitergehende Untersuchungen zur Immobilisierung der Katalysatoren vorgestellt werden. Wie in Kapitel 5 anhand des FI-Titankatalysators gezeigt werden konnte, hat die Trägerungsmethode eines Katalysators auf einem Trägermaterial großen Einfluss auf die Aktivität und Produktivität des resultierenden Katalysatorsystems. Für die FI-Katalysatoren musste die Trägerungsmethode deutlich von der des MBI-Katalysators abgewandelt werden, um gute Polymerisationsergebnisse zu erhalten. Den Trägerungsmethoden war jedoch gemein, dass nach Mischen von Trägermaterial, Aktivator und Katalysator die Suspension durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet wurde. Dieser Prozess dauerte je nach Menge und Art des verwendeten Lösungsmittels, meist Toluol, sehr lang, da durch das Verdampfen des Lösungsmittels die Suspensionslösung abkühlte und so das Verdampfen im Vakuum stark verlangsamt wurde. Die Suspension konnte zur Beschleunigung des Trocknungsprozesses nicht von außen erwärmt werden, da sonst die Gefahr bestand, dass der aktivierte Katalysator zersetzt wurde. Außerdem ist in industriellen Herstellungsprozessen das Abtrennen eines Feststoffes vom Lösungsmittel durch Abdampfen ungünstig, da zeit- und kostenintensiv. Im Rahmen der Arbeit mit dem FI-Titankatalysator TA-213 war deshalb nach einer alternativen Möglichkeit des Entfernen des Lösungsmittels von der Katalysatorsuspension gesucht worden. Dabei hatten sich zwei Alternativen angeboten: Entweder durch Filtration der Katalysatorsuspension oder durch Abscheiden der Katalysatorsuspension durch Zentrifugieren und Abnahme des



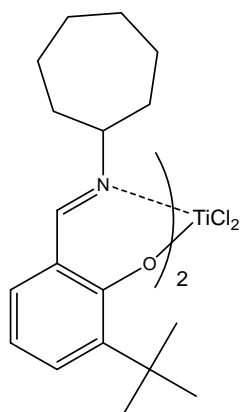
überstehenden Lösungsmittels. Da das Trennen von Feststoff und Lösungsmittel wie alle anderen Immobilisierungsschritte unter Schutzgas erfolgen muss, konnte die zweite Möglichkeit nicht in Betracht gezogen werden, da hierzu eine spezielle Zentrifuge mit geeigneten Schlenk-Rohren benötigt worden wäre. Das Abfiltrieren der Katalysatorsuspension kann durch Verwendung von Schutzgasfritten ermöglicht werden. Die Schutzgasfritten erlauben das Abtrennen eines Feststoffes von einer Flüssigkeit in inerter Atmosphäre. Deshalb wurde diese Variante der Lösungsmittelabtrennung getestet. Zunächst bestand jedoch theoretisch das Problem, dass die Latexträgerpartikel, die eine Größe von 50 bis 200 nm besitzen, eventuell nicht durch die Fritte zurückgehalten werden können, da die kleinste verfügbare Porengröße solcher Fritten 5  $\mu\text{m}$  beträgt.

### **7.3.1 Immobilisierung von TA-213**

Die Trägerungsmethode B, die für TA-213 in Kapitel 6 vorgestellt worden war, wurde modifiziert, um das Katalysatorsystem durch Abfiltrieren abtrennen zu können. Nach Mischen der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel (45 mol% Styrol, 45 mol% 4-Vinylpyridin, 10 mol% Divinylbenzol, 3 Gew% Lutensol AT50) und des Cokatalysator und Redispergieren im Ultraschallbad wurde der gelöste Katalysator TA-213 zur eisgekühlten Suspension gegeben. Diese wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Um eine möglichst vollständige Adsorption des Katalysators auf der Oberfläche der Latexpartikel zu erhalten und die Bildung von Latexagglomeraten, die von der Fritte zurückgehalten werden können, zu ermöglichen, wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Suspension über eine Schutzgasfritte abfiltriert. Das abgetrennte Filtrat war vollkommen klar und farblos (Abbildung 7-3). Dies deutet darauf hin, dass die Latexpartikel von der Fritte gut zurückgehalten werden konnten und der gesamte Katalysator auf den Latexpartikeln immobilisiert wurde.

Nach Verschluss des unteren Teils der Schutzgasfritte wurde der erhaltene Filterkuchen von restlichem Lösungsmittel getrocknet und der Katalysator als Filterkuchen in der Schutzgasfritte in die Glovebox überführt, dort mit Mörser und Pistill pulverisiert und gesiebt, um nur Katalysatorpartikel kleiner 100  $\mu\text{m}$  zu erhalten (Trägerungsmethode C). Zur Herstellung des Katalysatorsystems T-29 nach der abgewandelten Methode wurden die Latexpartikel PEO-1 verwendet und eine Beladung von 30  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  bei einem Aluminium-Titan-Verhältnis von 290 zu 1 verwendet. Ein ebenso hergestelltes

Katalysatorsystem T-30 besaß auf den gleichen Latexpartikeln eine Beladung von 45  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  und eine Aktivierungsverhältnis von Aluminium zu Titan von 200 zu 1.



TA-213



**Abbildung 7-3** Schutzgasfritte zum Abfiltrieren der Katalysatorsuspension mit klarem Filtrat

Die hergestellten Katalysatorsysteme wurden für die Ethenpolymerisation unter den üblichen Polymerisationsbedingungen (50 °C, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG in 400 ml Isobutan) getestet.

**Tabelle 7-1** Aktivitäten der verschiedenen hergestellten Katalysatorsysteme

Nr.	Trägerungs- methode	Beladung [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Polym.-zeit [min]	Aktivität [kg PE/(mol Ti h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
T-11-1	B	45	60	1340	2400
T-11-2	B	45	180	1390	7500
T-11-3	B	45	360	1235	13400
T-29-2	C	30	60	1900	2300
T-29-1	C	30	180	1770	6400
T-29-3	C	30	360	1600	11500
T-30-1	C	45	60	1600	2800

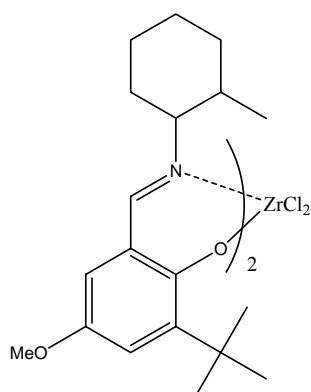
*Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 0,95 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, Trägermaterial: PEO-1.*

Das Katalysatorsystem T-11 (siehe Kapitel 6.7), identisch mit T-30, aber hergestellt durch Trägerungsmethode B, die in Kapitel 6 entwickelt worden war, besaß je nach Polymerisationsdauer Aktivitäten zwischen 1235 und 1340 kg PE/(mol Ti h bar) und hatte eine Produktivität von fast 13,5 kg PE/g cat. Das Katalysatorsystem T29 zeigte Aktivitäten zwischen 1900 (nach einer Stunde) und 1600 kg PE/(mol Ti h bar) (nach 6 Stunden) und brachte es trotz der geringeren Beladung auf eine Produktivität von 11,5 kg PE/g cat. Durch die höhere Aktivität erreichte das System T-29 eine fast ähnliche Produktivität wie T-11. Katalysatorsystem T-30 mit gleicher Beladung wie T-11 besaß mit 1600 kg PE/(mol Ti h bar) ebenfalls eine höhere Aktivität als Katalysator T-11 nach einer Stunde. Aus dem Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der verschiedenartigen getrockneten Katalysatorsysteme kann gefolgert werden, dass es durch das Abfiltrieren des Lösungsmittels nicht zu einem Verlust an Katalysatoraktivität kommt und ebenso wie bei Entfernen des Lösungsmittels durch Abdampfen der aktivierte Katalysator vollständig auf der Oberfläche der Latexpartikel immobilisiert wird. Die neue Trägerungsmethode C scheint sich sogar eher positiv auf das Katalysatorsystem auszuwirken, da höhere Aktivitäten als nach Trägerungsmethode B erhalten wurde.

Die Trägerungsmethode C kann vermutlich im großen Maßstab durchgeführt werden und ist somit für einen industriellen Herstellungsprozess geeignet. Da die weiterentwickelte Trägerungsmethode C schneller durchzuführen ist als die bisherigen Trägerungsmethoden A und B, wurde sie auch für die Katalysatoren ZA-116 und MBI getestet.

### **7.3.2 Immobilisierung des FI-Zirkonkatalysators ZA-116**

Der FI-Zirkonkatalysator ZA-116 wurde ebenfalls ohne Voraktivierung zur Träger-Aktivatormischung (PEO-1, DMAO), die in Toluol redispergiert worden war, gegeben und die Suspension nach Rühren für eine Stunde über eine Schutzgasfritte abfiltriert (Trägerungsmethode C). Das Filtrat war wie für TA-213 farblos und klar, was ebenfalls auf eine vollständige Immobilisierung des Katalysators schließen lässt. Nach Trocknen, Zermörsern und Sieben des Filterkuchens wurde das Katalysatorsystem Z-8 (30  $\mu\text{mol}$  Zr/(g Kat), Al:Zr = 170:1) ebenfalls für die Ethenpolymerisation getestet. Es wurde in Isobutan mit 2,5 mmol TOA polymerisiert.



ZA-116



Abbildung 7-4 Klares Filtrat der Katalysatorsuspension von ZA-116

**Tabelle 7-2** Aktivitäten des FI-Zirkonkatalysators nach Trägerungsmethode B und C im Vergleich

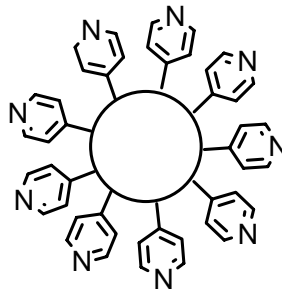
Nr.	Trägerungs- methode	Beladung [ $\mu\text{mol Zr/g}$ ]	Polym.-zeit [min]	Aktivität [kg PE/ mol Zr h bar]
Z-7-4	B	30	60	4600
Z-8-1	C	30	60	4800

*Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 2,5 mmol TOA, Polymerisationszeit: 60 min. Trägermaterial: PEO-1, Beladung: 30  $\mu\text{mol Zr/(g Kat)}$ , Aktivierung Al:Zr = 170:1 für Z8, Al:Zr = 220:1 für Z7.*

Die Aktivität, die für Katalysatorsystem Z-8 erhalten wurde, ist mit 4800 kg PE/(mol Zr h bar) fast identisch mit der von Katalysatorsystem Z-7, das nach der Trägerungsmethode B, also durch Trocknen der Suspension im Vakuum, erhalten wurde. Dies zeigt, dass die Trägerungsmethode C auch für den FI-Zirkonkatalysator ZA-116 zu einer vollständigen Immobilisierung führte.

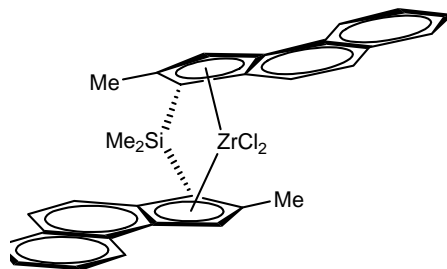
### 7.3.3 Immobilisierung des MBI-Katalysators

Die Methode der Lösungsmittelentfernung durch Abfiltrieren wurde auch für den MBI Katalysator getestet. Der MBI-Katalysator wurde auf den Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln PY-1, deren Synthese in Kapitel 4.3.3 beschrieben ist, immobilisiert.



**Abbildung 7-5** Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel PY-1

Der Katalysator wurde durch MAO mit hohem TMA Gehalt (Crompton) voraktiviert. Nach Zugabe des voraktivierten Katalysators zu einer Ultraschall-behandelten Träger-Aktivatorermischung und Rühren für mindestens eine Stunde bei Raumtemperatur, um eine vollständige Immobilisierung des Katalysators zu erlauben, wurde die Suspension über eine Schutzgasfritte abfiltriert. Das dabei abgetrennte Filtrat zeigte eine gelbe Färbung, während ein orange-farbener Filterkuchen zurückblieb (siehe Abbildung 7-6). Offensichtlich konnte im Fall des MBI-Katalysators keine vollständige Immobilisierung erreicht werden, da das abgetrennte Filtrat deutliche Reste an Katalysator enthielt. Da das Filtrat gelb gefärbt war, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass ein Teil des Katalysators bei dem gewählten Al:Zr-Verhältnis nicht aktiviert wurde, da der nicht aktivierte MBI eine gelbe Farbe besitzt. Ein nicht aktivierter Komplex kann aufgrund fehlender Wechselwirkung mit dem Cokatalysator nicht auf der Oberfläche des Trägers immobilisiert werden.



MBI



**Abbildung 7-6** Filtrat der MBI-Katalysatorsuspension

Das Al:Zr-Verhältnis der Voraktivierung des Katalysators mit MAO betrug 150:1. Zusammen mit dem MAO, das zu den Latexpartikeln gegeben wurde, hatte das Katalysatorsystem ein Gesamtverhältnis von Aluminium zu Zirkon von 350 zu 1. Die eingestellte Beladung sollte 30  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  betragen. Zum Vergleich wurde ein identisches Katalysatorsystem MBI-2 nach Trägerungsmethode A hergestellt, d.h. mit Trocknen der Suspension durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Beide Katalysatorsysteme wurden für die Ethenpolymerisation bei einer Polymerisationstemperatur von 75 °C in Isobutan mit TIBA als *Scavenger* verwendet.

**Tabelle 7-3** Vergleich der Aktivitäten von MBI immobilisiert nach Trägerungsmethode D-2 und A

Nr.	Trägerungs- methode	Beladung [ $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$ ]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
MBI-1-1	D	30	2900	3300
MBI-2-1	A	30	3000	3400

*Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 2,5 mmol TOA, Polymerisationszeit: 60 min. Trägermaterial: PY-1, Aktivator: MAO mit hohem TMA Gehalt, Beladung: 30  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$ , Aktivierung Al:Zr = 350:1.*

Obwohl bei der Herstellung des Katalysatorsystems MBI-1 sichtliche Mengen an Katalysator nicht auf dem Träger immobilisiert wurden, lieferte das Katalysatorsystem mit 3000 kg PE/(mol Zr h bar) eine nahezu identische Aktivität wie MBI-2, das 2900 kg PE/(mol Zr h bar) erbrachte. Dies deutet darauf hin, dass durch das Abfiltrieren der Katalysatorsuspension bei Trägerungsmethode D nur inaktive Katalysatorspezies entfernt wurden, die sich bei Katalysatorsystem MBI-2, nicht an der Polymerisation beteiligten. Bei Trägerungsmethode A des Katalysatorsystems MBI-2 wurden diese inaktiven Katalysatorspezies durch Evakuieren des Lösungsmittels nicht entfernt und demnach beim Trocknen der Suspension auf den Latexpartikeln abgeschieden, ohne richtig auf der Oberfläche durch nukleophile Wechselwirkungen gebunden zu sein. Dies bedeutet, dass bei MBI-2 die inaktiven Spezies als „freier“ Katalysator auf dem Trägermaterial saßen. Während der Polymerisation können solche freien Katalysatormoleküle Reaktor fouling verursachen, wenn sie sich von der Oberfläche lösen, in die Polymerisationslösung gelangen und dort nach Aktivierung Ethen homogen polymerisieren.

### 7.3.4 Analyse der Beladung der Katalysatorsysteme

Um die tatsächliche Beladung der Katalysatorsysteme zu ermitteln, wurden die Systeme durch ICP-OES-Analyse (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry = Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) auf ihren tatsächlichen Gehalt an Aluminium und Zirkon oder Titan untersucht. Daraus können die exakte Beladung und das genaue Aktivierungsverhältnis berechnet werden.

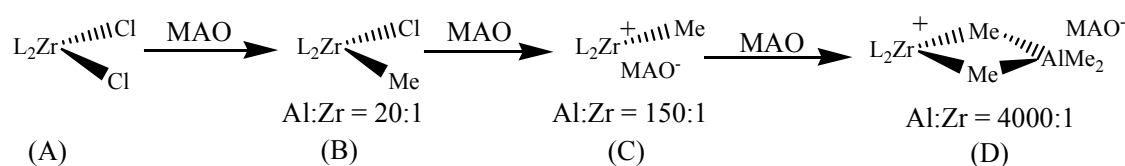
**Tabelle 7-4** Ergebnisse der ICP-OES-Analyse von MBI-1 bis -3, Z-8 und T-30

Nr.	Trägerungs- -methode	berechnete Beladung [ $\mu\text{mol Met}/(\text{g Kat})$ ]	berechnetes Al:Met-Verhältnis	gemessene Beladung [ $\mu\text{mol Met}/(\text{g Kat})$ ]	gemessenes Al:Met-Verhältnis
MBI-1	D	29,1	355	15,7	530
MBI-2	A	29,1	355	28,8	344
MBI-3	D	26,3	500	11,7	756
Z-8	C	28,5	170	26	190
T-30	C	28,5	170	25	220

Wie die Ergebnisse der ICP-OES Analyse zeigen, stimmte für MBI-2, der nach Trägerungsmethode A hergestellt wurde, die ursprünglich eingestellte Beladung und das gewählte Aktivierungsverhältnis von Aluminium zu Zirkon sehr gut mit den gefundenen Werten der Analyse überein (siehe Tabelle 7-4). Die ursprünglich gewünschte Beladung betrug  $29 \mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$ . Es wurde eine Konzentration an Zirkon von  $29 \mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  auf dem Trägermaterial bestimmt. Da die Suspension durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet wurde, ging kein Katalysator verloren. Deshalb wurde in der ICP-OES Analyse auch die eingestellte Zirkonmenge gefunden. Auch nahezu alles Aluminium wurde wieder gefunden. Dies bedeutet, dass sogar fast alles freie TMA im Cokatalysator, das normalerweise beim Abziehen des Lösungsmittels vom Cokatalysator mit entfernt wird, am Träger gebunden wurde. Die Zusammensetzung von MBI-1, der durch Abfiltrieren getrocknet wurde, weicht dagegen stark von der gewünschten Beladung ab. MBI-1, eigentlich auch auf eine Beladung von  $29 \mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  eingestellt, besaß nur eine Katalysatorkonzentration von  $15,7 \mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  und hatte ein Aluminium-Zirkon-Verhältnis von 530 zu 1. Dies bedeutet, dass zwar 80 % des zugegebenen Aktivators auf den Latexpartikeln adsorbiert wurden, aber nur 55 % des zugegebenen Katalysators auf dem Trägermaterial gebunden werden konnten.

Bei den FI-Katalysatorsystemen Z-8 und T-30 stimmten die ICP-OES Analyseergebnisse gut mit den ursprünglich eingestellten Beladungen und Aktivierungsverhältnissen überein. Für das FI-Zirkonkatalysatorsystem, das auf eine Beladung von 28,5  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  eingestellt war, wurde eine Beladung von 26  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  gemessen. Das FI-Titankatalysatorsystem hatte eine tatsächliche Beladung von 25  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  und wich damit 8% von der ursprünglich gewünschten Beladung von 28,5  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  ab. Da das Filtrat klar war, bestätigen die Ergebnisse der Analyse die Vermutung, dass die zugegebene Katalysatormenge im Fall der FI-Katalysatoren fast vollständig immobilisiert wurde und deshalb im Filtrat fast keine Katalysatorreste enthalten waren.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des MBI-Katalysators und der FI-Katalysatoren kann das unterschiedliche Aktivierungsverhalten der Katalysatoren sein. Während bei den FI-Katalysatoren die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies schon ab einem Aluminium-Metall-Verhältnis von 50 zu 1 erfolgt<sup>115</sup>, liegen durch die geringe Voraktivierung von nur 150 zu 1 (Al:Zr) bei dem MBI nicht alle Katalysatormoleküle als die aktive kationische Spezies vor. Nur die aktive kationische Spezies kann aber durch Wechselwirkung zwischen der nukleophilen Oberfläche, dem Aktivator und dem Katalysator immobilisiert werden. Bei diesem geringen Aluminium-Zirkon-Verhältnis liegt vermutlich noch ein Teil des Katalysators als monomethylierte Spezies (Schema 7-1, B) vor<sup>116</sup> und kann so nicht immobilisiert werden.



**Schema 7-1** verschiedenen Spezies bei der Aktivierung des MBI<sup>116</sup>

Um mehr aktive Spezies zu erhalten, wurde versucht, die Voraktivierung zu erhöhen. Dazu wurde dem Katalysator eine Menge an Aktivator zu gesetzt, die einem Aluminium-Zirkon-Verhältnis von 300 zu 1 entsprach (Katalysatorsystem MBI-3). Bei diesem Verhältnis sollte zum größten Teil das Kontaktionenpaar (siehe Schema 7-1,C) vorliegen, welches auf der Oberfläche immobilisiert werden kann. Auch das Trägermaterial wurde mit einer größeren Menge an MAO gemischt, um die gesamte Aktivierung zu erhöhen. Die berechnete Beladung des Systems betrug 26,3  $\mu\text{mol Zr}/\text{g cat}$  und das Mengenverhältnis von Aluminium zu Zirkon betrug 500 zu 1. Die ICP-OES



Analyse ergab aber für dieses Katalysatorsystem nur eine tatsächliche Beladung von 11,7  $\mu\text{mol Zr / (g Kat)}$  und ein Aluminium-Zirkon-Verhältnis von 755 zu 1. Das heißt, es wurden 70 % des Cokatalysators auf den Latexpartikeln adsorbiert, aber nur 45 % des Metallocens immobilisiert. Die höhere Voraktivierung brachte also eher einen Rückschritt im Bestreben, eine höhere Konzentration an Katalysator auf dem Trägermaterial zu erreichen.

Mit den analysierten Beladungen wurden die Aktivitäten der MBI Katalysatorsysteme nochmals berechnet.

**Tabelle 7-5** tatsächliche Aktivitäten der Katalysatorsysteme MBI- 1 und MBI-3

Nr.	Trägerungs- methode	Beladung [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Al:Zr-Verhältnis	Aktivität [kg PE/mol Ti h bar]
MBI-1	D	16	500	5400
MBI-3	D	12	755	7000

*Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol Tiba, Polymerisationszeit: 60 min. Trägermaterial: PY-1, Aktivator: MAO mit hohem TMA Gehalt.*

Aufgrund der geringeren Beladung waren die tatsächlichen Aktivitäten der Katalysatorsysteme etwa doppelt so hoch wie ursprünglich berechnet (siehe Tabelle 7-5). Die tatsächliche Aktivität des Katalysatorsystems MBI-1 lag somit bei 5400 kg PE/(mol Zr h bar) und die von MBI-3 sogar bei 7000 kg PE/(mol Zr h bar).

## 7.4 Mechanistische Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme

### 7.4.1 Kinetische Untersuchungen der Polymerisation in Suspension

Ein guter Eindruck über das Polymerisationsverhalten eines Katalysatorsystems kann durch die Beobachtungen des Monomerverbrauchs über die Zeit gewonnen werden. Dazu werden mittels eines Gasdurchflussmessers der Fluss an Monomer in das Reaktorgefäß und damit der Verbrauch an Monomer festgehalten. Um Aussagen über das Verhalten eines Katalysators im Laufe der Polymerisation treffen zu können, wird

aus dem ermittelten Verbrauch an Ethen zur Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit die Gleichung

$$V_p = MF / (V_{\text{mol}} \cdot V_L \cdot 60000) \quad \text{Gleichung 7.1}$$

mit

MF als Durchfluss des Gases Ethen in ml/min

$V_{\text{mol}}$  als Molvolumen des Monomers Ethen bei 1 bar und 20 °C in L/mol

(für Ethen = 24,23 L/mol) und

$V_L$  als Volumen des Lösungsmittels in L

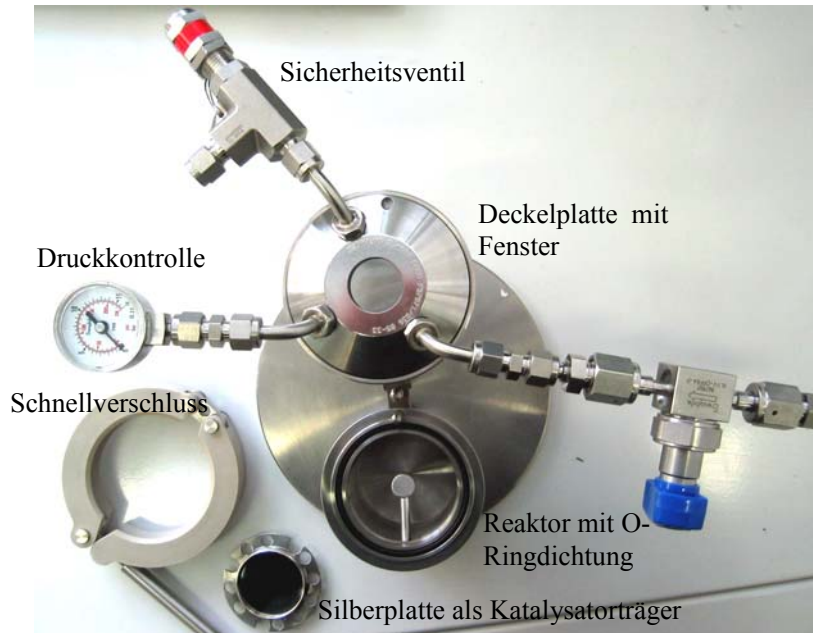
herangezogen. Die berechnete Polymerisationsgeschwindigkeit wird im Diagramm gegen die Zeit aufgetragen. Durch die Betrachtung der Polymerisationsgeschwindigkeiten und den Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Kurve können Rückschlüsse auf das Verhalten der Katalysatoren und Auswirkungen von Träger oder Immobilisierungsmethoden getroffen werden. Diese Methode liefert einen Gesamteindruck des Katalysatorssystems während die Polymerisationen in einer videomikroskopischen Anlage Informationen über einzelne Katalysatorpartikel liefern.

#### 7.4.2 Videomikroskopie der Polymerisation in der Gasphase

Mit Hilfe der videomikroskopischen Anlage (siehe Experimenteller Teil) kann über das Wachstumsverhalten einzelner Katalysatorpartikel Aufschluss über das Polymerisationsverhalten eines Katalysatorsystems erhalten werden.

Erste Experimente zur Online-Beobachtung des Wachstum von Katalysator-/Polymerpartikeln mit dieser Methode wurden von Reichert<sup>117</sup> und Weickert<sup>118</sup> beschrieben. Fink und Mitarbeiter entwickelten die Methode der videomikroskopischen Untersuchung zum Wachstum von Polymerpartikeln weiter und ermöglichten eine parallele Detektion des Wachstums einzelner Partikel. Dadurch gelang es, die Polymerisationskinetik einzelner Polymerpartikel zu veranschaulichen und so detaillierte Informationen über verschiedenartige Katalysatoren zu erhalten.

Der apparative Aufbau der Videomikroskopie wurde von Reichert und Abboud weiterentwickelt und ist heute kommerziell erhältlich (Abbildung 7-7). Bei der apparativen Weiterentwicklung wurde auf eine besonders gute Temperaturkontrolle der Polymerisation im Videomikroskopiereaktor geachtet.

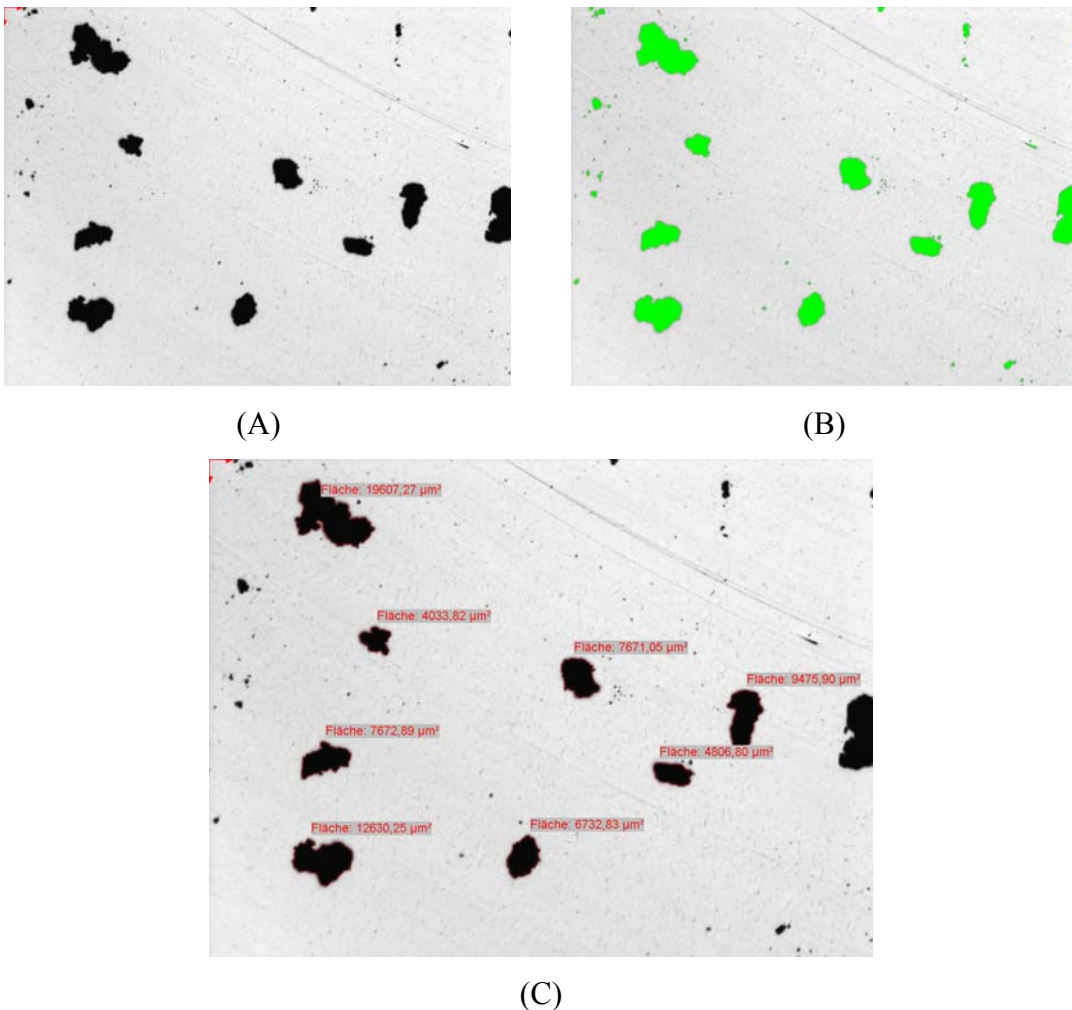


**Abbildung 7-7** Videomikroskopiereaktor für Gasphasenpolymerisation

Die zu beobachtenden Katalysatorpartikel werden im Minireaktor auf einer Silberplatte, die eine besonders gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, aufgestreut. Vor dem Start der Polymerisation muss auf dem Objektträger ein Bereich gefunden werden, auf dem die Katalysatorpartikel gut verteilt liegen. Das heißt, die Partikel dürfen nicht zu eng zusammen liegen, um während der Polymerisation ein Zusammenwachsen der Partikel zu vermeiden. Es sollten aber auch genügend Partikel im beobachteten Bereich liegen, um eine repräsentative Auswahl zu haben. Zum Start der Polymerisation wird der Reaktor mit Monomer geflutet und gleichzeitig die Bildaufnahme gestartet. Über 3 Stunden wird das Wachstum der Katalysator bzw. Polymerpartikel mittels Bildern festgehalten. Zur Ermittlung des Partikelwachstums wird während der Gasphasenpolymerisation alle 10 Sekunden ein Bild mit einer Digitalkamera durch ein Mikroskop aufgenommen. Aus der erhaltenen Bilderserie wird durch Bildverarbeitung mit dem Programm AnalySIS Five die Partikelprojektionsfläche ermittelt. Die wichtigsten Bildbearbeitungsschritte sind dabei wie folgt:

- 1.) Kalibrierung des Vergrößerungsfaktors, um die Pixelgröße in Mikrometer zu übertragen

- 2.) Auswahl der zu analysierenden Partikel.
- 3.) Binärisierung des Bildes durch manuell einzustellenden Schwellenwert
- 4.) Bestimmung der Partikelprojektionsfläche
- 5.) Partikel, die im Laufe der Polymerisation zusammengewachsen sind, von Hand analysieren.



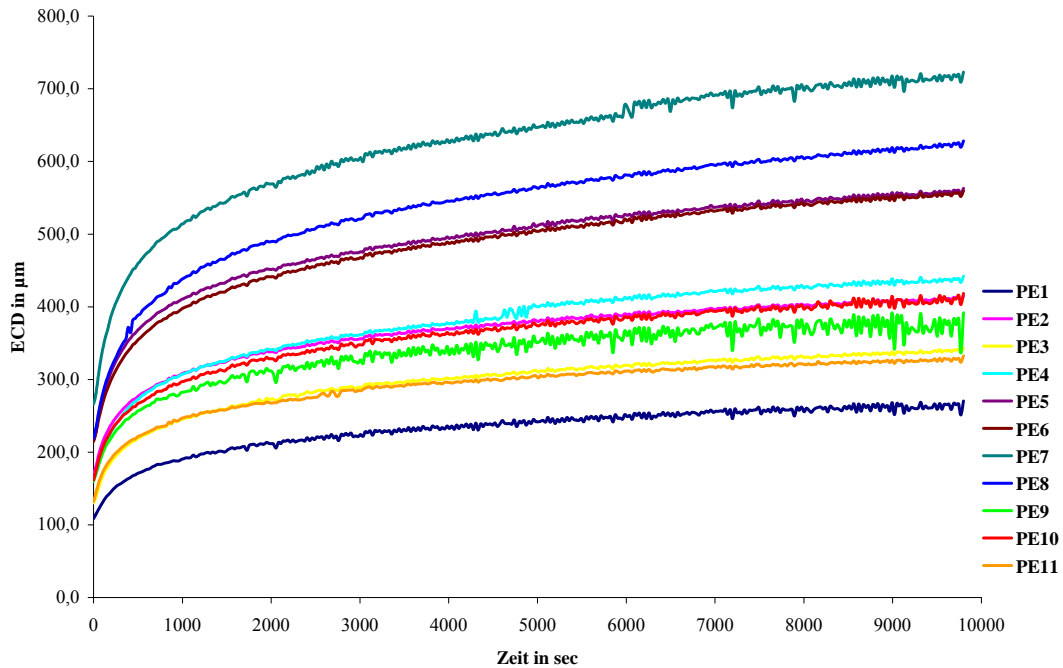
**Abbildung 7-8** (A) aufgenommenes Bild während Gasphasenpolymerisation, (B) Setzen des Schwellenwerts und (C) Bestimmung der Projektionsfläche der Partikel

Die erhaltenen Projektionsflächen der Bildserie werden in einem Diagramm gegen die Polymerisationszeit aufgetragen.

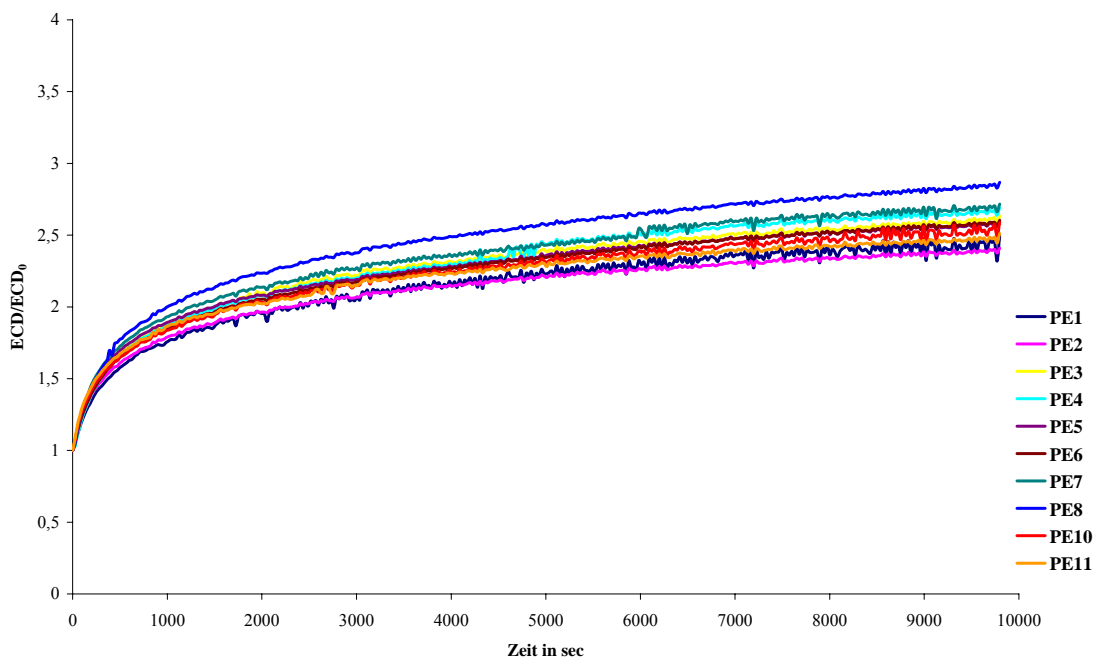
Unter der Annahme, dass alle Partikel sphärisch und in alle Richtungen gleichmäßig gewachsen sind, kann aus der Projektionsfläche der Durchmesser eines flächengleichen Kreises (Equivalent Circle Diameter, ECD) berechnet werden.

Da die analysierten Partikel oft von sehr unterschiedlicher Größe sind, erscheint in einem Diagramm, in dem der ECD gegen die Zeit aufgetragen ist, das Wachstum der

Partikel oft als willkürlich und wenig einheitlich (siehe Diagramm 7-1). Normiert man den ECD zu einer bestimmten Zeit durch den  $ECD_0$  zu Beginn der Polymerisation, kann ein besserer Eindruck von Polymerisationsverhalten der Partikel erhalten werden, und die einzelnen Partikel können untereinander verglichen werden (Diagramm 7-2).



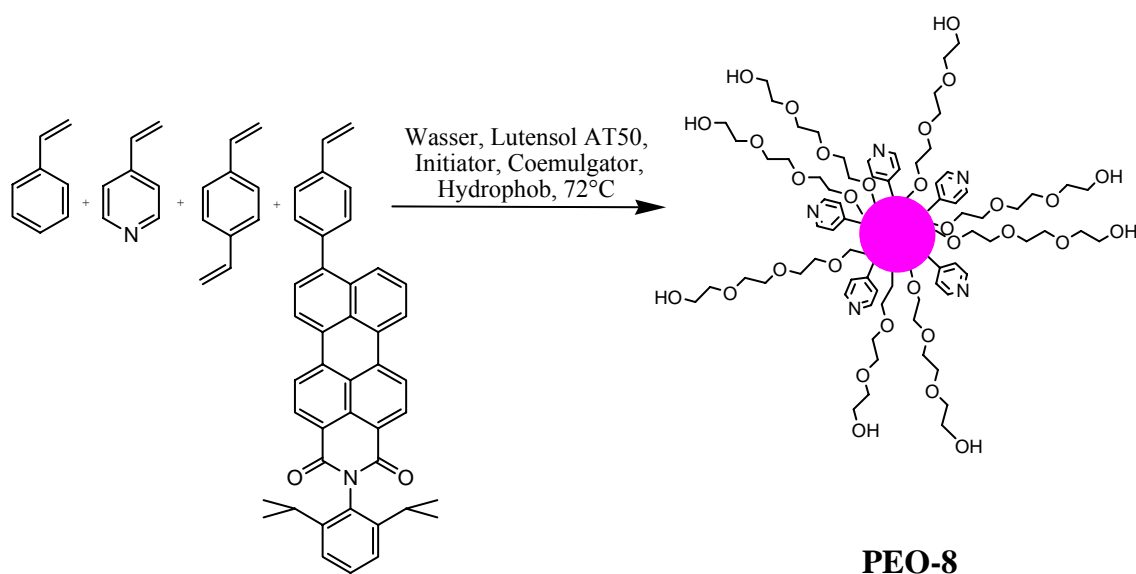
**Diagramm 7-1** Beispiel für das Wachstum einiger PE-Partikel aufgetragen als ECD in  $\mu\text{m}$  gegen die Zeit. Polymerisationsbedingungen: 50 °C und 2 bar Ethendruck



**Diagramm 7-2** Beispiel für das Wachstum einiger PE-Partikel aufgetragen als  $ECD/ECD_0$  gegen die Zeit. Polymerisationsbedingungen: 50 °C und 2 bar Ethendruck

### 7.4.3 Kinetische Studien durch Polymerisation in Heptan bei niedrigem Ethendruck

Um Vergleiche zwischen den Katalysatoren und den entsprechenden Katalysatorsystemen anstellen zu können, sollten die Systeme auf ihr Polymerisationsverhalten bei unterschiedlichen *Scavenger*-konzentrationen und unterschiedlichem Ethendruck untersucht werden. Dazu wurden die in Tabelle 7-6 aufgelisteten Katalysatorsysteme hergestellt. Für alle Katalysatorsysteme, die in diesem Kapitel untersucht wurden, wurden PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel PEO-8 (Schema 7-2) als Trägermaterial verwendet, um Unterschiede im Polymerisationsverhalten auf den Katalysator zurückführen zu können und nicht auf ein unterschiedliches Trägermaterial. Die Synthese der Farbstoffmarkierten Latexpartikel erfolgt ähnlich zu den in 4.3.2 beschriebenen Partikeln unter Zugabe eines wasserunlöslichen Perylenfarbstoffes. Die Farbstoffmarkierung wurde eingeführt, um mit den Katalysatorsystemen auch Fragmentierungsstudien durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie durchführen zu können.



**Schema 7-2** Synthese der Farbstoff-markierten, PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel, die für alle Experimente als Trägermaterial verwendet wurde

**Tabelle 7-6** Für kinetische Untersuchungen verwendete Katalysatorsysteme

Katalysator system	Katalysator	Trägerungs- methode	Beladung [ $\mu\text{mol Met}/(\text{g Kat})$ ]	Al:Zr- Verhältnis	Träger
MBI-4	MBI	A-I	30	350	PEO-8
MBI-5	MBI	D	16	500	PEO-8
MBI-6	MBI	D-I	18	500	PEO-8
Z-9	ZA-116	D	28	170	PEO-8
T-29	TA-213	D	30	190	PEO-8
T-30	TA-213	D	45	190	PEO-8

Katalysator MBI-4 wurde durch die Trägerungsmethode A-I hergestellt. Das heißt, der voraktivierte MBI-Katalysator wurde zu einer Ultraschall-behandelten Cokatalysator-Latexpartikelmischung gegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch diese Methode wird, wie in Kapitel 7.3 gezeigt, neben immobilisiertem Katalysator auch freier Katalysator auf den Latexpartikeln abgeschieden.

Katalysator MBI-5 wurde nach der neuen Trägerungsmethode D, wie in Kapitel 7.3.3 beschrieben, hergestellt. Nach Mischen aller Komponenten des Katalysatorsystems wurde dieses durch Entfernen des Lösungsmittels über eine Schutzgasfritte getrocknet. Katalysator MBI-6 wurde wie MBI-5 hergestellt, der erhaltene Filterkuchen jedoch vor dem Trocknen im Vakuum mit Toluol gewaschen, um sicherzustellen, dass das System wirklich frei von nicht immobilisiertem Katalysator war. Die Beladung der Systeme wurde durch ICP-OES Analyse bestimmt.

Die Katalysatorsysteme wurden zuerst auf ihre Polymerisationsaktivität in einem 1 L-Stahlreaktor bei einem Ethendruck von 40 bar unter den für die Katalysatoren optimalen Polymerisationsbedingungen getestet.

Die Katalysatorsysteme Z-9 und T-29 bzw. T-30 wurden ohne Voraktivierung des FI-Zirkon- bzw. FI-Titankatalysatoren auf mit DMAO vorbehandelten Latexpartikeln immobilisiert und die Katalysatormischung durch Filtration über eine Schutzgasfritte getrocknet. (Trägerungsmethode C)

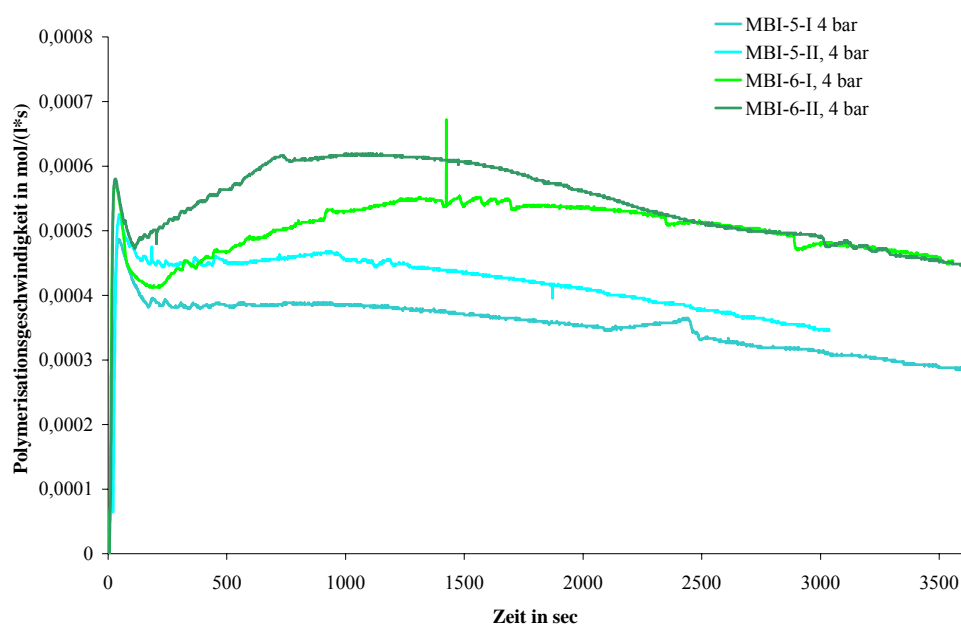
Alle Katalysatoren zeigten bei hohem Ethendruck die für die Systeme erwarteten Aktivitäten (siehe Tabelle 7-7). Während MBI-4 nur eine Aktivität von 2900 kg PE/(mol h bar) hatte, erreichten die Katalysatorsysteme MBI-5 und -6 mit der analysierten Beladung von 16 bzw. 18  $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$  Aktivitäten von 7600 kg PE/(mol Zr h bar) (MBI-5) und 8200 kg PE/(mol Zr h bar) (MBI-6).

**Tabelle 7-7** Aktivitäten der Katalysatoren bei hohem Ethendruck

Katalysator system	Trägerungs- methode	Beladung [μmol Met/(g Kat)]	Aktivität [kg PE/(mol Met h bar)]	Produktivität [g PE/(g Kat)]
MBI-4	A-I	30	2900	3300
MBI-5	D	16	7600	4900
MBI-6	D-I	18	8200	5900
Z-9	C	26	5969	6200
T-29	C	28	900	1100
T-30	C	45	960	1700

Das FI-Katalysatorsystem Z-9 besaß bei 75 °C eine Aktivität von fast 6000 kg PE/(mol Zr h bar), und die FI-Titankatalysatoren hatten eine Aktivität von etwa 900 kg PE/(mol Ti h bar). Da für alle Katalysatoren die gefundenen Aktivitäten im Bereich der Erwartungen lagen, wurden die Katalysatoren für die kinetischen Untersuchungen verwendet.

Um sicherzustellen, dass bei den Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme mittels des Massendurchflussmessers die erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar waren, wurden alle Polymerisationen mindestens zweimal durchgeführt. Wie gut die erhaltenen Geschwindigkeitskurven reproduzierbar waren, soll in Diagramm 7-3 anhand der Katalysatoren MBI-5 und MBI-6 verdeutlicht werden.



**Diagramm 7-3** Reproduzierbarkeit der Polymerisationsgeschwindigkeitskurven. Polymerisationsbedingungen: 75°C und 4 bar Ethendruck, 140 ml Heptan, 2 mmol Tiba, 25 mg Katalysator.



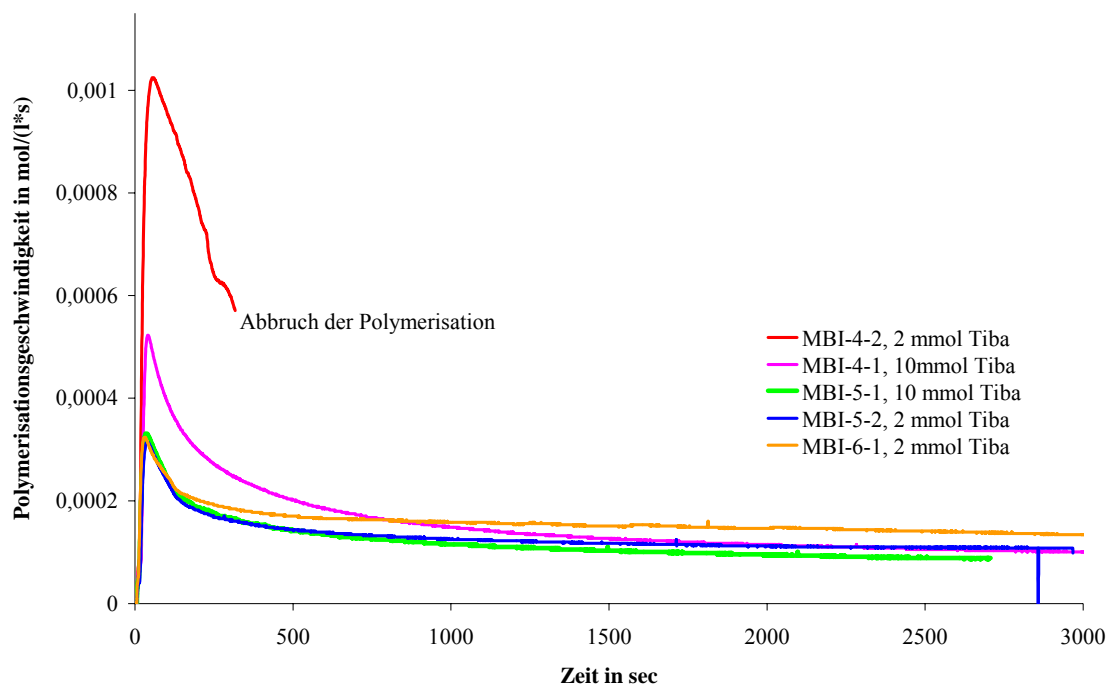
Die Kurven der Polymerisationen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, liegen zwar nicht vollständig aufeinander, es kann aber dennoch von einer guten Reproduzierbarkeit gesprochen werden. Wichtig ist vor allem, dass die Kurven einen identischen Verlauf besitzen.

### **MBI-Katalysator**

Erste Versuche zum Polymerisationsverhalten des MBI-Katalysators waren bereits am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim durchgeführt worden (siehe Kapitel 8). Die Polymerisationsbedingungen, besonders die Art und Menge des *Scavengers*, waren in den dortigen Versuchen in Anlehnung an Experimente von N. Nenov und K. Bieber gewählt worden. Diese hatten für ihre Experimente mit sehr hohen Konzentrationen an *Scavenger* (10 Gew% im Polymerisationsmedium) gearbeitet. Vor weiteren Experimenten wurde deshalb überprüft, ob die Konzentration an *Scavenger* im Reaktor Einfluss auf die Katalysatoren und die Polymerisationen hat.

Mit 25 mg der drei verschiedenen Katalysatorsysteme MBI-4 bis -6 wurde in einem 250 ml Glasautoklaven in Heptan Ethen bei einem Druck von 2 bar polymerisiert. Der Verbrauch an Ethen wurde online erfasst und daraus die Polymerisationsgeschwindigkeit der Katalysatorsysteme während der Polymerisation, wie in Kapitel 7.4 beschrieben, berechnet. Die erhaltenen Kinetikkurven sind in Diagramm 7-4 abgebildet.

Bei einer *Scavenger*menge von 2 mmol TIBA in Heptan wurde zuerst mit Katalysatorsystem MBI-4 Ethen polymerisiert. Die Polymerisation (MBI-4-2) startete sehr heftig, was an der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit von  $10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$  zu erkennen war. Nach Erreichen des Maximums der Polymerisationsgeschwindigkeit begann diese stetig abzusinken. Bei Beobachtung der Polymerisation fiel auf, dass sich die Polymerisationslösung etwas eintrübte und im Laufe von fünf Minuten so viskos wurde, dass sie nicht mehr richtig gerührt werden konnte. Die Polymerisation musste deshalb abgebrochen werden. Das erhaltene Polymer hatte nach der Aufarbeitung eine staubartige Morphologie. Die Reaktorinnenwand war mit Polymer überzogen, was auf Reaktor fouling während der Polymerisation schließen ließ. Unter den gewählten Bedingungen hatte mit Katalysatorsystem MBI-4 offenbar eine homogene Polymerisation stattgefunden.



**Diagramm 7-4** Vergleich zwischen Katalysator MBI-4, -5 und -6 bei unterschiedlichen *Scavenger*-konzentrationen, Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 2 bar Ethendruck, 140 ml Heptan, 25 mg Katalysator.

Mit Katalysator MBI-4 wurde ebenfalls eine Polymerisation (MBI-4-1) mit einer *Scavenger*menge von 10 mmol TIBA, die etwa der in Mülheim verwendeten *Scavenger*menge entsprach, durchgeführt. Bei dieser *Scavenger*menge wurde ein sehr viel geringeres Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit von  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s) sofort nach dem Einsetzen der Polymerisation beobachtet. Nach dem Erreichen des Geschwindigkeitsmaximums fiel die Polymerisationsgeschwindigkeit zunächst rasch ab. Nach 8 bis 10 Minuten verlangsamte sich das Abfallen und die Polymerisationsgeschwindigkeit stabilisierte sich bei etwa  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s). Im weiteren Verlauf der Polymerisation wurde nur noch ein sehr geringeres Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit von  $0,01 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s) pro Minute beobachtet. Während der Polymerisation bildeten sich definierte Polymerpartikel, so dass das Polymer nach der Polymerisation eine körnige Produktmorphologie besaß. Die Reaktorwand war außerdem frei von Polymerbelägen. Dies bewies, dass die Polymerisation heterogen abgelaufen war.

Mit Katalysatorsystem MBI-5 wurden zum Vergleich ebenfalls Polymerisationen mit 2 mmol (MBI-5-2) und 10 mmol TIBA (MBI-5-1) als *Scavenger* durchgeführt. Die erhaltenen Kurven der Polymerisationsgeschwindigkeit sind nahezu identisch. Das

Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde sofort zu Beginn der Polymerisation mit  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s) gefunden. Nach Erreichen des Maximums sank die Polymerisationsgeschwindigkeit ab und blieb dann relativ konstant bei einem Wert von 1,2 bis  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s).

Aus den Experimenten lässt sich schließen, dass die Menge an *Scavenger* auf das Katalysatorsystem MBI-5 keinerlei Einfluss hatte. Die Auswirkungen des *Scavengers* auf das Katalysatorsystem MBI-4 waren dagegen deutlich. Die Katalysatorsysteme MBI-4 und MBI-5 unterschieden sich dadurch, dass auf dem Träger bei MBI-4 freie Katalysatorspezies abgeschieden waren, die bei MBI-5 durch Abfiltrieren entfernt werden konnte. Deshalb muss das Auftreten der homogenen Polymerisation mit MBI-4 durch den Anteil an Katalysator erklärt werden, der nicht auf dem Träger immobilisiert wurde. Bei einer *Scavenger*menge von 2 mmol war dieser freie Katalysator im Katalysatorsystem MBI-4 offenbar in der Lage, nach dem Ablösen vom Träger in homogener Polymerisation Ethen zu polymerisieren. Wie es allerdings für die homogene Polymerisation zu einer Aktivierung der freigesetzten Katalysatorspezies kommen konnte, lässt sich aus den durchgeführten Experimenten nicht erklären. Bei einer *Scavenger*menge von 10 mmol wurde das Einsetzen einer homogenen Polymerisation unterdrückt. Fink und Mitarbeiter hatte bei Untersuchungen zu verschiedenen Aluminiumalkylen in der homogene Ethen- und Propenpolymerisation mit Metallocenen ebenfalls festgestellt, dass mit steigenden Konzentrationen an Aluminiumalkylen die Aktivität der Metallocenkatalysatoren deutlich reduziert wird<sup>119</sup>. Um zu untersuchen, ob das erhalten Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeitskurve zu Beginn bei den Katalysatorsystemen MBI-4 und -5 durch restlichen freien Katalysator hervorgerufen wurde, der dann rasch abstarb, wurde mit Katalysator MBI-6 ebenfalls bei einer *Scavenger*menge von 2 mmol TIBA Ethen polymerisiert (MBI-6-1). Dieser Katalysator sollte durch das zusätzliche Waschen mit Toluol gänzlich von nicht immobilisiertem Katalysator frei und daher auch nicht in der Lage gewesen sein, eine homogene Polymerisation zu starten. Das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit von MBI-6 wurde wie auch für MBI-5 sofort nach Beginn der Polymerisation mit  $3,1 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s) gefunden. Das Maximum hatte damit den gleichen Wert wie das von MBI-5. Die Polymerisationsgeschwindigkeit fiel dann auch gleich schnell ab wie für MBI-5, stabilisierte sich jedoch früher und blieb dann für den Rest der Polymerisation nahezu konstant auf einem höheren Niveau als MBI-5, was im Endeffekt zu einer höheren Aktivität führte.

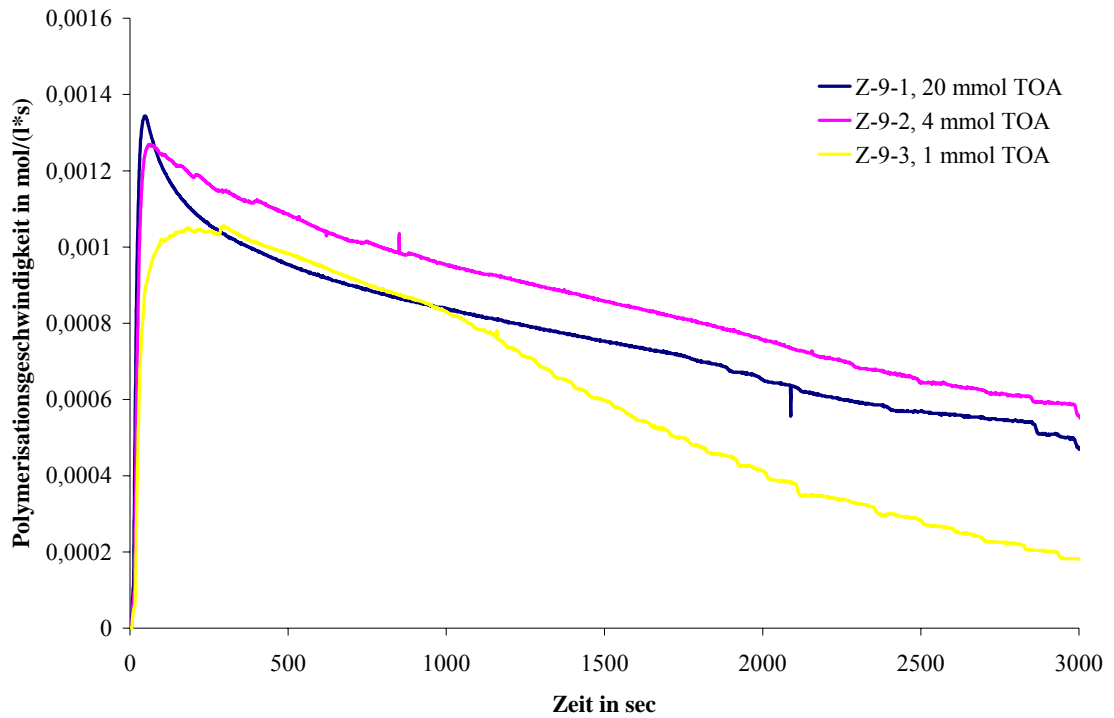
Die durchgeführten Experimente zeigen, dass eine optimierte Herstellung der immobilisierten Katalysatoren wichtig ist, um eine saubere heterogene Polymerisation zu erhalten. Wird aus einem Katalysatorsystem freier Katalysator nicht entfernt, kann dieser sich während der Polymerisation vom Trägermaterial lösen und zu Problemen wie Reaktor fouling oder schlechter Produktmorphologie im Polymerisationsprozess führen, wie anhand der durchgeführten Experimente deutlich wurde.

Bei Verwendung der Katalysatorsysteme unter hohem Druck in Isobutan war dieses Problem bisher nicht aufgetreten, da sich der freie Katalysator in Isobutan vom Trägermaterial nicht lösen kann. Aus den Experimenten kann außerdem geschlossen werden, dass für weitere kinetische Untersuchungen in Heptan eine *Scavenger*menge von 2 mmol ausreichend ist, da höhere Mengen an *Scavenger* keinen weiteren Vorteil bringen und nur zu hohen Aluminiumkonzentrationen im resultierenden Produkt führen.

### **FI-Zirkonkatalysator**

Auch für den FI-Zirkonkatalysator ZA-116 wurde untersucht, welches die optimale Menge an *Scavenger* in der Polymerisation von Ethen ist und ob der *Scavenger* Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des Katalysators hat. Dazu wurde mit Katalysatorsystem Z-9 unter Verwendung von 1 mmol, 4 mmol und 20 mmol TOA Ethen bei 2 bar in Heptan polymerisiert. Die erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeitskurven sind in Diagramm 7-5 dargestellt.

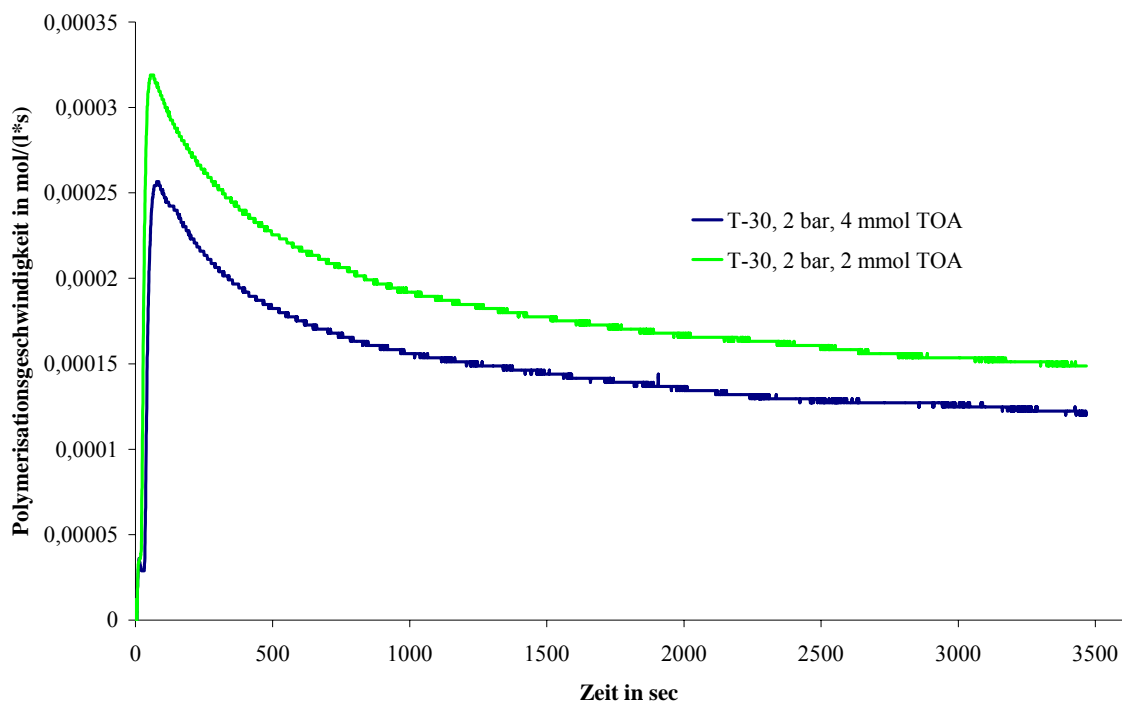
Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Polymerisation von Ethen mit Z-9 besaß ähnliche Charakteristika wie die der Systeme mit dem MBI-Katalysator. Das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit trat sofort nach dem Start der Polymerisation auf. Für eine mittlere Menge an TOA von 4 mmol lag das Maximum bei  $12,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ . Nach Erreichen des Maximums ließ die Polymerisationsgeschwindigkeit kontinuierlich nach. Die Kurve der Polymerisationsgeschwindigkeit stabilisierte sich allerdings nicht wie für den MBI auf einem gewissen Niveau, sondern verlor nahezu linear an Wert.



**Diagramm 7-5** Ethenpolymerisation mit Katalysator Z-9 bei unterschiedlichen Mengen an TOA, Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 2 bar Ethendruck, 25 mg Katalysator, 140 ml Heptan.

Besonders für die Polymerisation von Ethen unter einer geringen Menge an *Scavenger* sank die Aktivität der Polymerisation ab einem gewissen Zeitpunkt drastisch ab. Außerdem war der Start der Polymerisation unter diesen Bedingungen etwas verzögert. Die Verwendung der vierfachen Menge an *Scavenger* (20 mmol) hatte dagegen im Vergleich zu 4 mmol *Scavenger* keinen weiteren positiven Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des Katalysators. Aus den Versuchen konnte gefolgert werden, dass für weitere Experimente eine Menge von 2 mmol TOA als *Scavenger* ausreichend ist, um Ethen mit einer guten Aktivität zu polymerisieren.

Zuletzt wurde untersucht, welche Menge an *Scavenger* für den Titan-Katalysator ideal war. Dazu wurde mit 2 und 4 mmol TOA Ethen bei 2 bar Druck polymerisiert und die in Diagramm 7-6 aufgetragenen Polymerisationsgeschwindigkeitskurven erhalten.

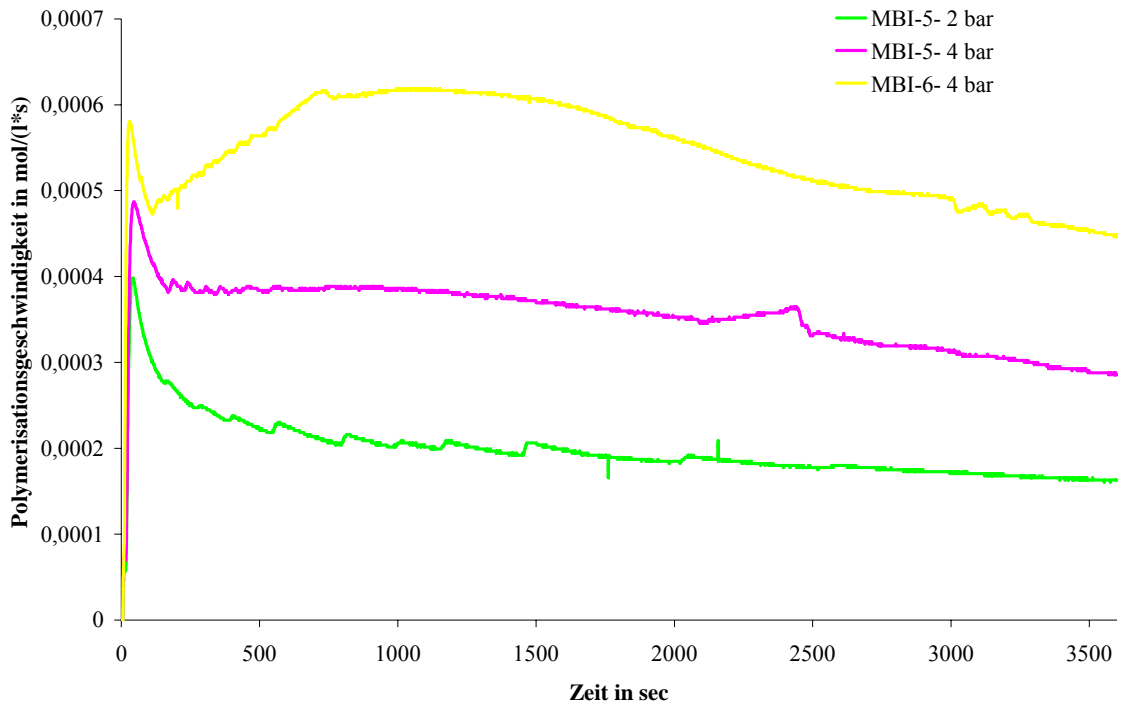


**Diagramm 7-6** Ethenpolymerisation mit Katalysator T-30 bei unterschiedlichen Mengen an TOA, Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 2 bar Ethendruck, 25 mg Katalysator, 140 ml Heptan, 1mg PPG-b-PEG-PPG

Auch für den Titankatalysator T-30 lag das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit bei  $2,5$  bis  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s). Vom Maximum aus fiel die Geschwindigkeit rasch ab und stabilisierte sich gegen Ende der Polymerisation auf einem Niveau von  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s). Auch für den FI-Titaniumkatalysator hatten größere Mengen an *Scavenger* keinen positiven Einfluss auf das Polymerisationsverhalten, da mit 2 mmol *Scavenger* eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit gefunden wurde als mit 4 mmol *Scavenger*. Deshalb wurde auch für den FI-Titaniumkatalysator 2 mmol als ideale *Scavenger*menge verwendet.

### MBI-Katalysatorsysteme bei unterschiedlichem Ethendruck

Nachdem die optimalen *Scavenger*mengen für alle Systeme ermittelt waren, wurde das Polymerisationsverhalten der Katalysatoren bei unterschiedlichem Ethendruck untersucht. Mit den Katalysatorsystemen MBI-5 und -6 wurde bei unterschiedlichem Ethendruck mit 2 mmol TIBA als *Scavenger* in Heptan polymerisiert. In Diagramm 7-7 sind die erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeitskurven der Katalysatorsysteme MBI-5 und MBI-6 dargestellt.



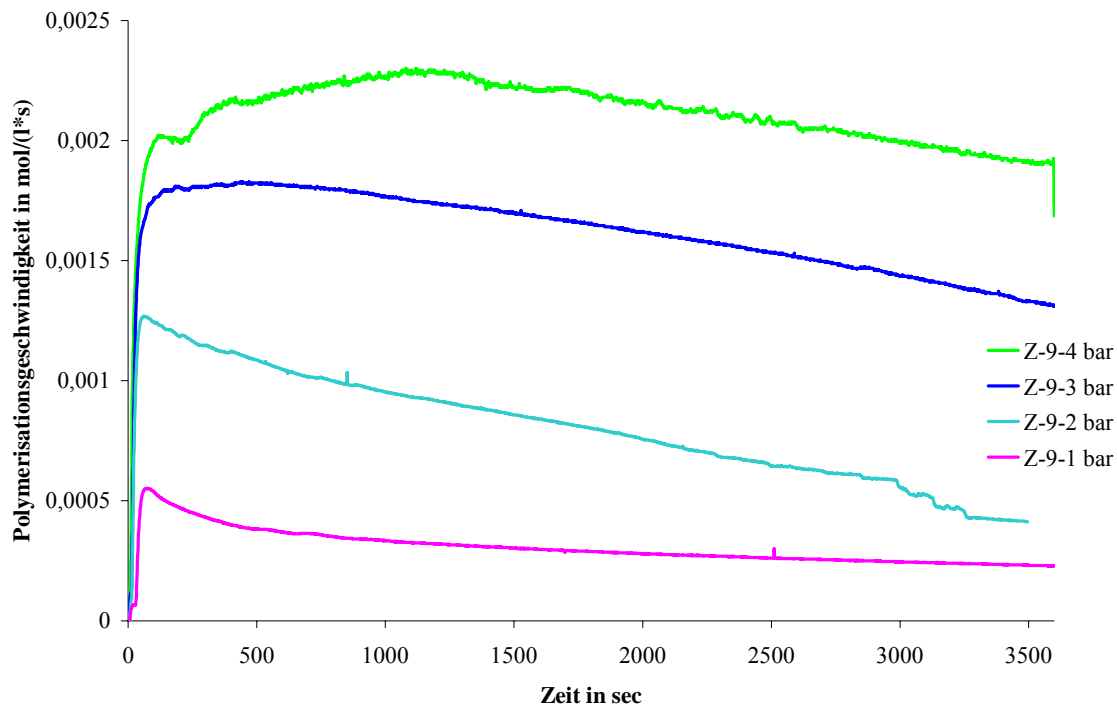
**Diagramm 7-7** Polymerisationsgeschwindigkeiten von MBI-5 und -6 bei unterschiedlichem Ethendruck. Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 2 mmol TIBA, 140 ml Heptan

Bei einem Ethendruck von 2 bar wurde nach dem Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit gleich zu Beginn der Polymerisation ein rasches Absinken der Geschwindigkeit beobachtet. Nach etwa 20 Minuten Polymerisationsdauer stabilisierte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit auf einem Niveau von etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s). Bei einem Ethendruck von 4 bar lag das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit von MBI-5 nur um etwa  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s) und damit nur 25% über dem bei einem Druck von 2 bar. Das bedeutet, dass das Verhältnis zwischen Druck und Polymerisationsgeschwindigkeit zu Beginn der Polymerisation nicht linear war. Nach einem raschen Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit stabilisierte sich diese bereits nach 180 Sekunden (3 Minuten) und verblieb für 1200 Sekunden (20 Minuten) auf einem Wert von etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s). Danach sank die Polymerisationsgeschwindigkeit kontinuierlich langsam ab. MBI-6 erreichte nach Beginn der Polymerisation ein etwas höheres Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit von  $5,8 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s). Nach einem Absinken um  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s) stieg die Polymerisationsrate über einen Zeitraum von 300 Sekunden (5 Minuten) wieder bis auf einen Wert von  $6,1 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s) an und verblieb dort für etwas mehr als 600 Sekunden (10 Minuten), um ab dann ähnlich zu MBI-5 bei 4 bar

kontinuierlich abzusinken. Der Beginn des Absinkens der Polymerisationsgeschwindigkeit der Katalysatoren MBI-5 und MBI-6 erfolgte ungefähr zum gleichen Zeitpunkt der Polymerisation.

### FI-Zirkonkatalysator bei unterschiedlichem Ethendruck

Für Katalysatorsystem Z-9 wurde das Polymerisationsverhalten ebenfalls für verschiedene Ethenkonzentrationen untersucht (Diagramm 7-8). Da das Katalysatorsystem sehr aktiv war, konnte in den Polymerisationen bei 3 und 4 bar nicht die gleiche Menge an Katalysator verwendet werden wie für 1 und 2 bar Ethendruck. Der erhaltene Ethenverbrauch und die zugehörige Polymerisationsgeschwindigkeit wurden deshalb auf 50 mg Katalysator normiert.



**Diagramm 7-8** Polymerisationsgeschwindigkeiten von Z-9 bei unterschiedlichem Ethendruck. Polymerisationsbedingungen: 75 °C, 4 mmol TOA, 140 ml Heptan

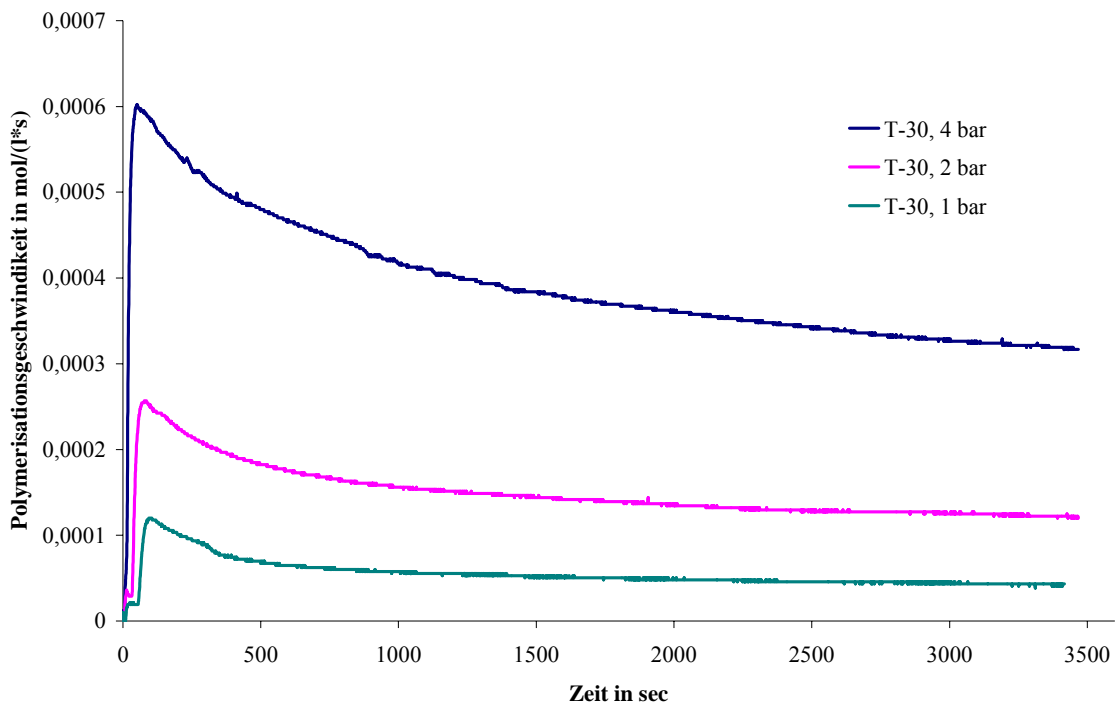
Bei Vergleich der verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeitskurven wird deutlich, dass das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeiten mit steigendem Druck linear anstieg. So wurde zu Beginn der Polymerisation bei 4 bar eine etwa doppelt so hohe Polymerisationsgeschwindigkeit gemessen wie bei 2 bar. Während jedoch die Aktivität des Katalysatorsystems bei 1 und 2 bar Ethendruck sofort nach Erreichen des



Maximums langsam absank, stieg die Polymerisationsrate bei 4 bar für 1200 Sekunden (20 Minuten) kontinuierlich um fast 30 % an und die Polymerisation verlor dann erst langsam an Geschwindigkeit.

### FI-Titankatalysator bei unterschiedlichem Ethendruck

Katalysator T-30 wurde ebenfalls auf sein Polymerisationsverhalten bei unterschiedlichem Ethendruck untersucht (Diagramm 7-9). Als Polymerisationstemperatur wurden 50 °C gewählt.



**Diagramm 7-9** Polymerisationsgeschwindigkeiten von T-30 bei unterschiedlichem Ethendruck. Polymerisationsbedingungen: 50 °C, 2 mmol TOA, 1 mg PPG-b-PEG-b-PPG, 140 ml Heptan

Wie auch für Z-9 verhielt sich die Geschwindigkeit zu Beginn der Polymerisation linear zu angelegtem Ethendruck. Bei einem bar Ethendruck betrug die Startgeschwindigkeit der Polymerisation etwa  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s), bei 2 bar  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s) und bei 4 bar  $6,0 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s). Bei den verschiedenen Ethendrücken erfolgte zuerst ein etwas rascheres Absinken der Polymerisationsrate, die sich dann stabilisierte und im weiteren Verlauf der Polymerisation ebenfalls linear mit dem Druck entwickelte.

Die durchgeführten Polymerisationen in Suspension lieferten einen guten Eindruck vom Polymerisationsverhalten der Latex-getragenen Katalysatorsysteme. Charakteristisch für alle Katalysatorsysteme waren die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit sofort zu

Beginn der Polymerisation und das darauf folgende langsame Absinken der Polymerisationsaktivität. Während sich die Polymerisationsgeschwindigkeiten der FI-Katalysatoren mit steigendem Druck linear verhielt, das heißt bei einem doppelten Ethendruck wurde auch die doppelte Polymerisationsgeschwindigkeit gefunden, verhielten sich die MBI-Katalysatorsysteme nicht linear.

Um die erhaltenen Informationen aus den kinetischen Untersuchungen zu ergänzen, sollten die Katalysatorsysteme MBI-5, Z-9 und T-29 auf ihr Polymerisationsverhalten in der Gasphase untersucht werden.

#### **7.4.4 Kinetische Studien in Gasphase**

Die mittels kinetischer Messmethoden unter 7.4.3 beschriebenen Katalysatorsysteme wurden durch Videomikroskopie der Gasphasenpolymerisation auf das Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel und damit auch auf ihr Polymerisationsverhalten untersucht. Dazu wurde Ethen bei einem Druck von 4 bar und 55 °C Reaktortemperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden in regelmäßigen Abständen (z.B. alle 15 Sekunden) Bilder aufgenommen und in diesen, wie unter 7.4.2 beschrieben, die Projektionsfläche der Katalysatorpartikel bestimmt. Der ermittelte Durchmesser ECD der Partikelprojektionsfläche wurde durch den Anfangsdurchmesser  $ECD_0$  normiert, um Katalysatorpartikel unterschiedlicher Größe besser miteinander vergleichen zu können. Alle Polymerisationen wurden mindestens zweimal durchgeführt, um sicherzustellen, dass die erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar waren. Die verwendeten Katalysatorpartikel wurden durch ein analytisches Sieb auf eine Größe kleiner 60  $\mu\text{m}$  eingegrenzt, da größere Partikel aufgrund des raschen Wachstums dazu neigten, während der Polymerisation zusammenzuwachsen.

Für Katalysatorsystem T-29, mit einer Beladung von 30  $\mu\text{mol Ti}/(\text{g Kat})$  und einem Aluminium zu Titaniumverhältnis von 170:1, wurde das Wachstumsverhalten von 7 Katalysatorpartikeln beobachtet und analysiert.

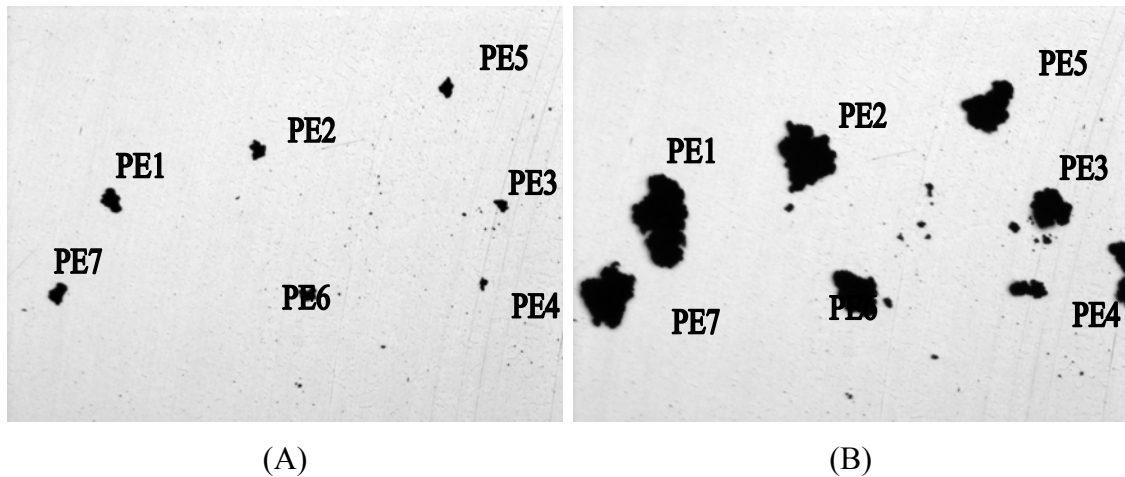


Abbildung 7-9 Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit T-29

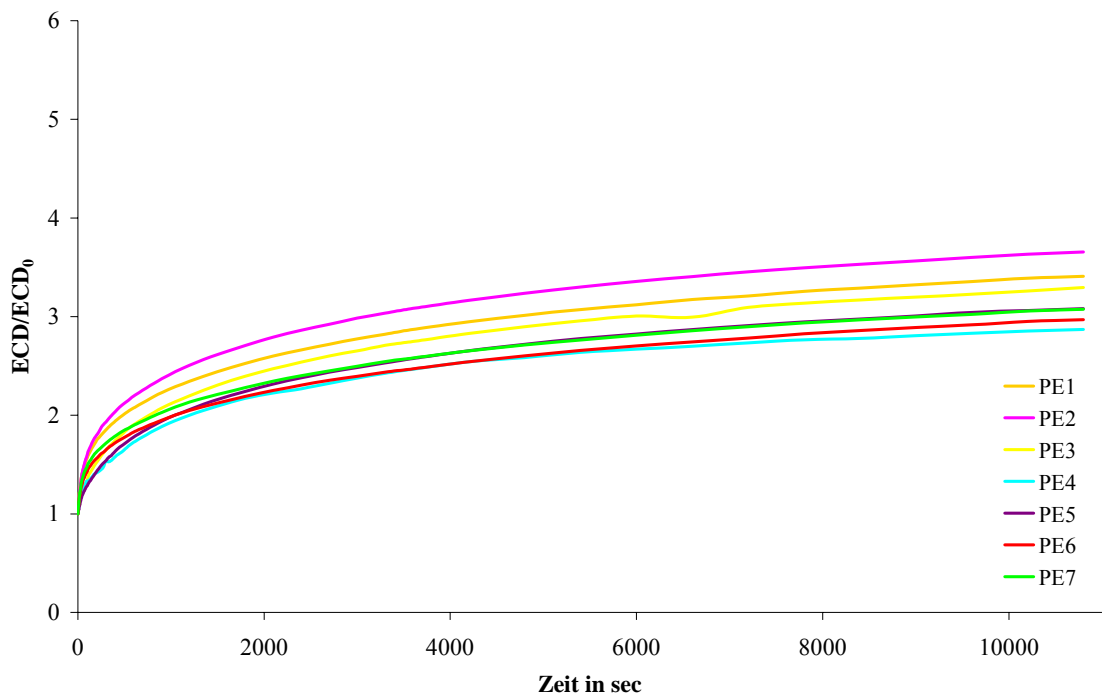


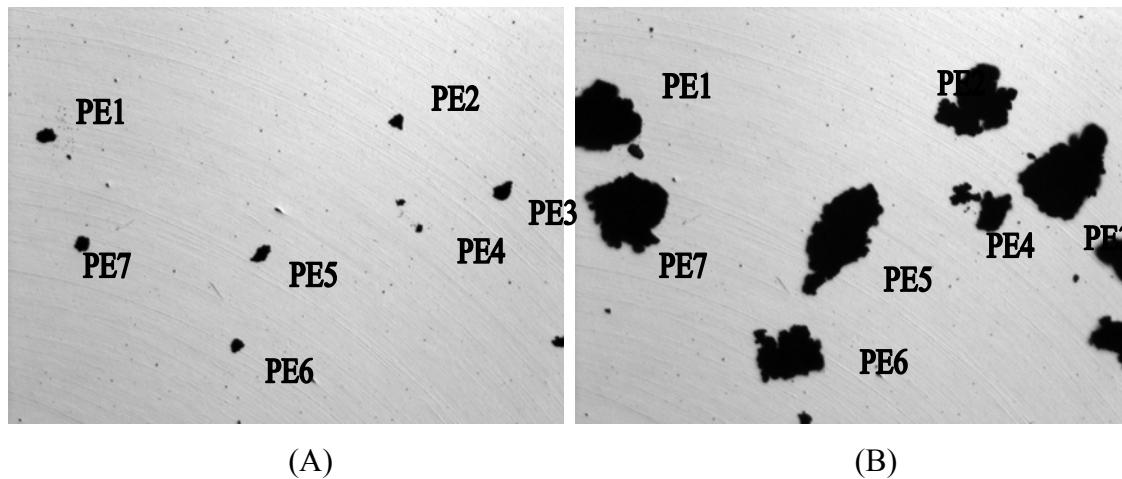
Diagramm 7-10 Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel von T-29 bei 4 bar Ethendruck und 55 °C Polymerisationstemperatur

Die beobachteten Katalysatorpartikel besaßen einen Anfangsdurchmesser von 14 bis 31  $\mu\text{m}$  und wuchsen auf einen Durchmesser von etwa 40 bis 100  $\mu\text{m}$  heran. Dies entspricht einer Zunahme des Durchmessers von 300 bis 340 %. Der mittlere Zuwachs lag bei 320 %. Die Partikel hatten eine durchschnittliche Abweichung des Partikelwachstums vom Mittelwert von 8,6 %. Das Wachstum der Partikel kann deshalb als gleichmäßig und einheitlich angesehen werden. Der Durchmesser der Partikel hatte sich bereits nach

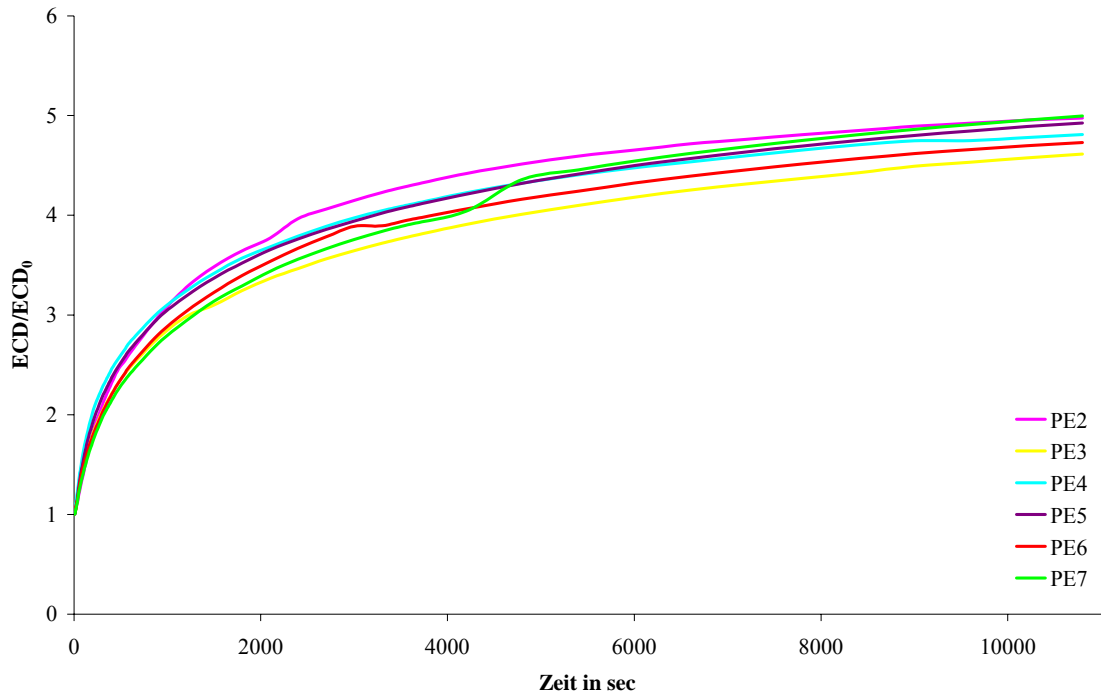
etwa 15 Minuten verdoppelt und wuchs in den darauf folgenden 165 Minuten bis zum Ende der Polymerisation nur noch einmal um 100-140 %.

Für Katalysator Z-9 wurde die Polymerisationstemperatur mit 55 °C niedriger gewählt als für die Polymerisationen in Suspension, da in der Gasphase die Abfuhr der entstehenden Polymerisationswärme schlechter ist. Bei hoher Reaktortemperatur kann es ansonsten zu einer Überhitzung und Verschmelzung der Polymerpartikel kommen.

Mit Katalysatorsystem Z-9 konnten ebenfalls 7 verschiedene Katalysatorpartikel (Abbildung 7-10) auf ihr Wachstumsverhalten hin untersucht werden. Partikel PE 1 kam nicht in die Analyse, da das Partikel im Laufe der Polymerisation teilweise aus dem Bild gewachsen war. Bei Partikel PE 2 wurde im Laufe der Polymerisation festgestellt, dass es sich tatsächlich um ein Agglomerat aus drei Partikeln handelte. Diese wurde aber zur Auswertung wie ein Partikel behandelt und mit ins Diagramm aufgenommen.



**Abbildung 7-10** Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit Z-9



**Diagramm 7-11** Partikelwachstum von Z-9 in der Gasphase bei 55 °C und 4 bar Ethendruck

Die Partikel hatten eine Startgröße von 11 bis 28  $\mu\text{m}$  und wuchsen in den drei Stunden Polymerisationszeit auf 55 bis 140  $\mu\text{m}$  heran. Das durchschnittliche Wachstum lag somit bei 475 % und die mittlere Abweichung davon bei 6,4%. Die Partikel hatten trotz des größeren Wachstums eine genauso gleichmäßige Entwicklung wie die Partikel von T-29. Der Knick der Wachstumskurve von Partikel PE 7 wurde durch Umfallen des Partikels hervorgerufen. Die Partikel hatten den Durchmesser bereits nach 300 Sekunden (5 Minuten) Polymerisationszeit verdoppelt, und nach 1200 Sekunden (20 Minuten) waren sie schon um 300 % gewachsen.

Mit Katalysatorsystem MBI-5, das durch Abfiltrieren der Katalysatorsuspension erhalten worden war, wurde ebenfalls bei einer Reaktortemperatur von 55 °C bei 4 bar Ethen in der Gasphase polymerisiert. Es wurden ebenfalls 7 Katalysatorpartikel zur Analyse ausgewählt. Diese besaßen zu Beginn der Polymerisation eine Größe von 33 bis 59  $\mu\text{m}$  und waren damit durchschnittlich etwas größer als die Partikel der Katalysatorsysteme T-29 und Z-9. Die Polymerpartikel erreichten nach 3 Stunden Polymerisationszeit eine Größe von 128-230  $\mu\text{m}$  und hatten damit ein durchschnittliches Wachstum von etwa 390 %.

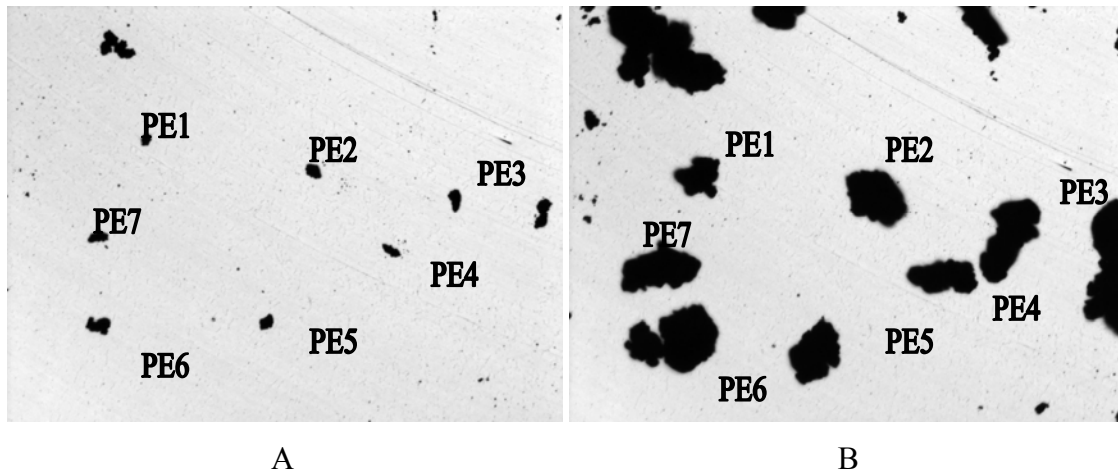


Abbildung 7-11 Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit MBI-5

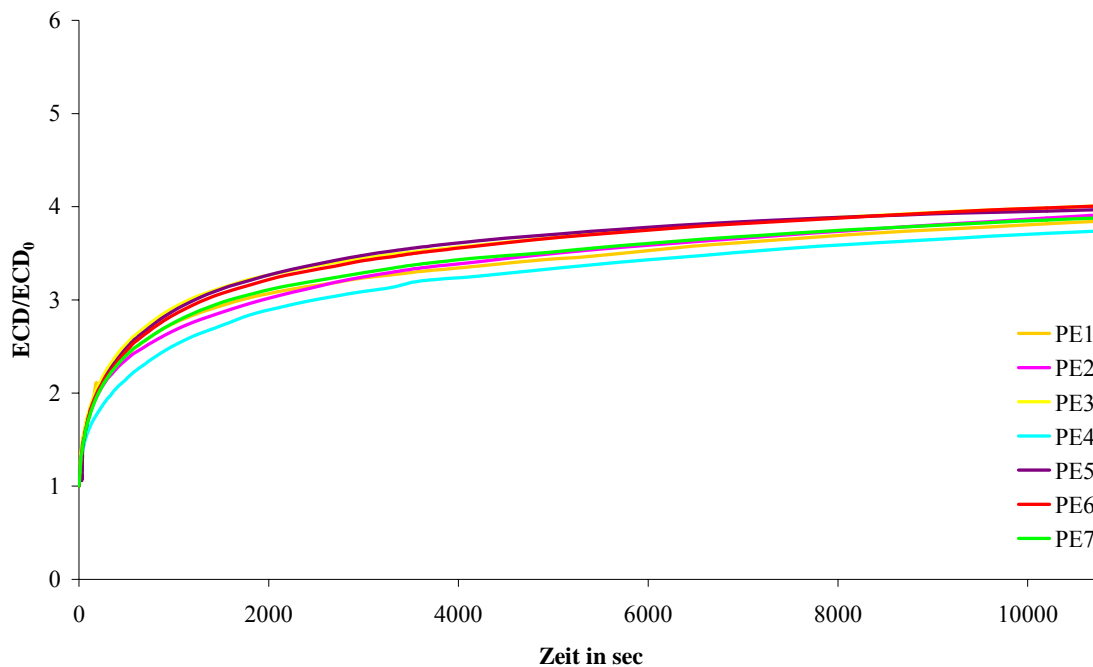


Diagramm 7-12 Partikelwachstum von MBI-5 in der Gasphase bei 55 °C und 4 bar Ethendruck

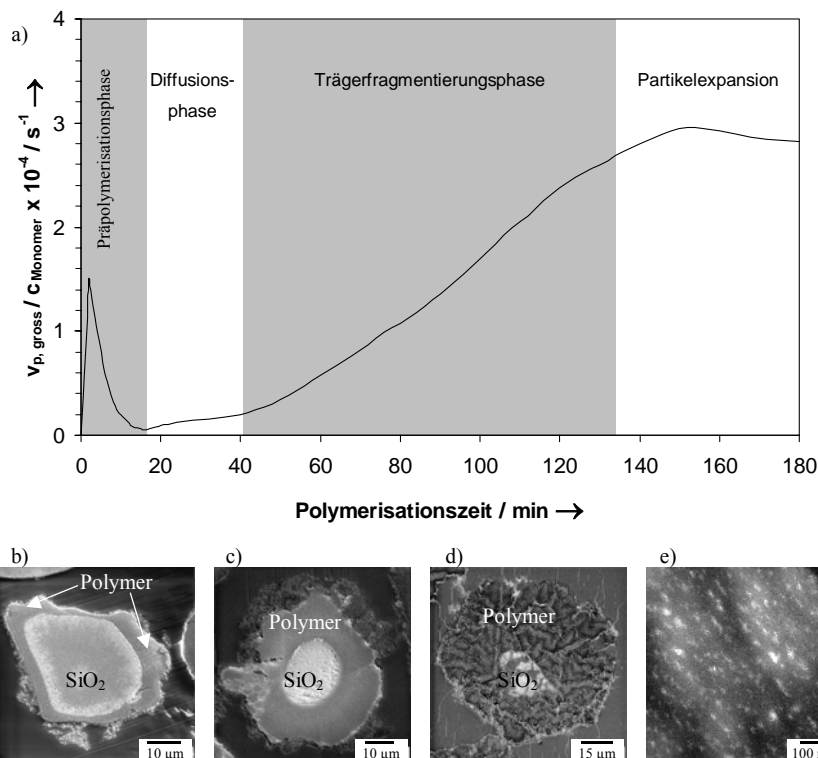
Die Partikel wuchsen zu Beginn der Polymerisation rasch und verdoppelten ihren Durchmesser bereits innerhalb von 210 Sekunden (3,5 Minuten). Nach 1200 Sekunden (20 Minuten) hatte der Durchmesser bereits den dreifachen Wert des anfänglichen Durchmessers und die Partikel wuchsen in den folgenden 160 Minuten nur noch mäßig bis auf das etwa Vierfache des Anfangswertes an. Die Polymerpartikel zeigten während der Polymerisation sehr einheitliches und gleichmäßiges Wachstum, so dass die Abweichung vom mittleren Durchschnittswachstum am Ende der Polymerisation nur 2,5 % betrug.

Wie für die Katalysatorsysteme T-29 und Z-9 war auch für die Katalysatorpartikel von MBI-5 das rasche Wachstum zu Beginn der Polymerisation in den ersten 1200 Sekunden (20 Minuten) kennzeichnend.

#### **7.4.5 Diskussion der Ergebnisse der Kinetische Untersuchungen und der Videomikroskopie**

Wie in der Einleitung unter 2.9 beschrieben, ist das Polymerisationsverhalten für Silica-geträgerte Metallocenkatalysatoren bereits eingehend durch kinetische und videomikroskopische Polymerisationsverfahren untersucht worden. Die Polymerisation wird in dem daraus entwickelten Model in verschiedene Phasen eingeteilt.

Bei der Suspensionspolymerisation wird während der Präpolymerisationsphase in den ersten 10 Minuten um das Katalysatorpartikel eine dünne, kristalline Polymerhülle gebildet, die die Diffusion von Monomer in das Innere des Partikels behindert (Abbildung 2-9 b). Im dazugehörigen Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Diagramm wird für diese Phase eine kurzzeitige Polymerisationsaktivität beobachtet, die in der darauf folgenden Diffusionsphase nahezu vollkommen zum Erliegen kommt. Die Ursache ist die Bildung der kristallinen Polymerhülle in der Präpolymerisationsphase um das Katalysatorpartikel, durch die das Monomer während der nächsten Phase diffundieren muss, um zu den aktiven Zentren zu gelangen. Ist das Monomer durch die kristalline Hülle diffundiert, erreicht es weitere aktive Zentren, die sich dann an der Polymerisation beteiligen können. Danach beginnt die so genannte Fragmentierungsphase (Abbildung 2-9, c & d). In dieser werden durch das Aufbrechen des Trägermaterials durch hydraulische Kräfte des entstehenden Polymers mehr und mehr aktive Zentren dem Monomeren zugänglich gemacht, so dass die aktiven Zentren an der Polymerisation teilnehmen können. Nach der vollständigen Fragmentierung des Trägermaterials geht die Polymerisation in die Partikelexpansionsphase über (Abbildung 2-9, e). In dieser Phase kommt es durch den immer länger werdenden Diffusionsweg in das Innere der Polymerpartikel zu einem kontinuierlichen Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit.

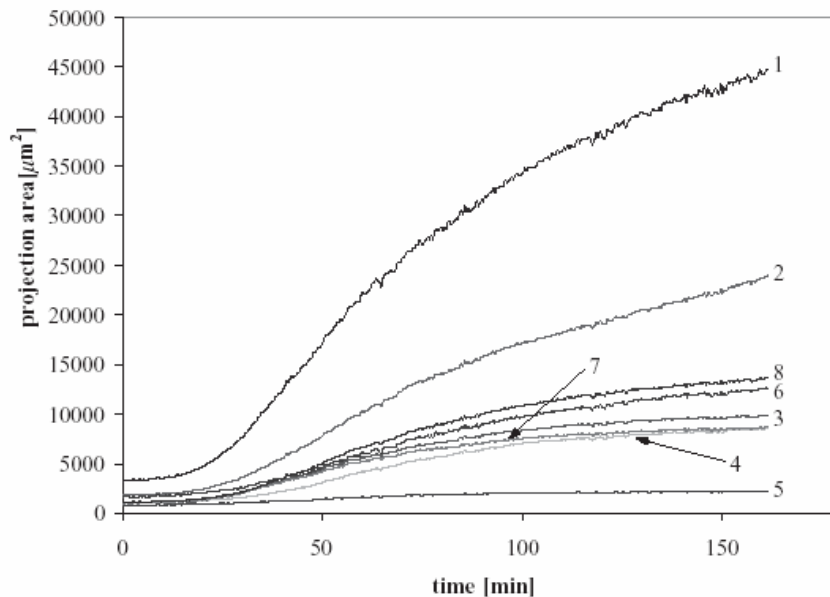


**Diagramm 7-13** a) Polymerisationsgeschwindigkeit in Suspension in Abhängigkeit von der Zeit mit den verschiedenen Ablaufphasen. b-d) SEM-Mikrographien von Ultradünnschnitten eines Partikels b) in der Präpolymerisationsphase, c) und d) in der Trägerfragmentierungsphase, e) TEM-Mikrographien eines Ultradünnschnittes eines Partikels in der Partikelexpansionsphase<sup>120</sup>

Silica-geträgte Katalysatoren wurden von Fink und Mitarbeitern<sup>121</sup> auch auf ihr Polymerisationsverhalten in der Gasphase untersucht. Sie fanden für diese Katalysatoren zu Beginn der Gasphasenpolymerisation eine lange Phase, in der kaum ein Wachstum der Partikel zu beobachten ist (Diagramm 7-14). Das fehlende Wachstum während der so genannten Induktionsphase kann wie für die Polymerisation in Suspension mit Silica- geträgerten Katalysatoren durch die Bildung der kristallinen Polymerhülle um das Katalysatorpartikel erklärt werden. Das Monomergas muss erst durch diese Hülle diffundieren, um zu den aktiven Zentren zu gelangen. Während dieser Phase kann kein Partikelwachstum stattfinden. Erst wenn das Monomere die aktiven Zentren erreicht hat, beginnt die Fragmentierung der Katalysatorpartikel. Zu Beginn dieser Phase werden zuerst die Poren des Silicapartikels mit Polymer gefüllt. Wenn dieser Platz aufgebracht ist, beginnt durch das sich ausdehnende Polymer die Fragmentierung und damit auch das Partikelwachstum. Das Polymerpartikel fragmentiert dabei wie auch in der Suspensionspolymerisation von außen nach innen.



Das heißt zuerst wird vermehrt in den äußeren Regionen des Partikels Polymer gebildet und erst durch Aufbrechen des Silicapartikels dann auch in den inneren Bereichen.



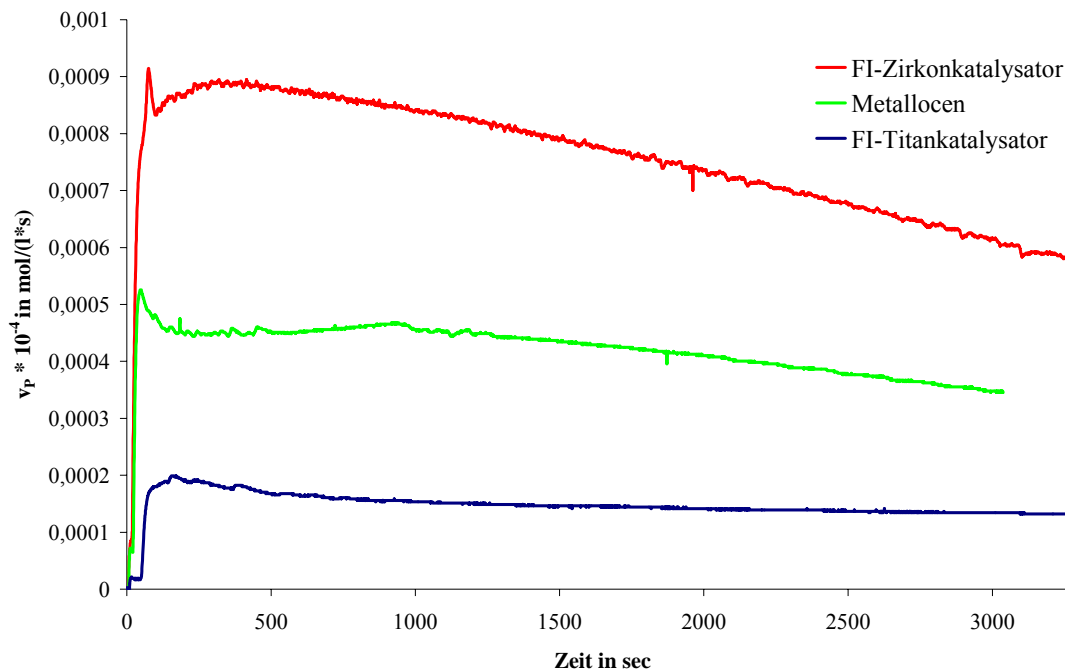
**Diagramm 7-14** Wachstumsverhalten Silica-getragener Metallocenkatalysatoren in der Gasphase

Durch die kinetische Untersuchungen der Polymerisation in Suspension konnte so das charakteristische Verhalten für Silica-getragene Katalysatorsysteme aufgeklärt werden: Die Fragmentierung des Trägermaterials erfolgt kontinuierlich von der Oberfläche des Trägermaterials nach innen. Die videomikroskopischen Polymerisationen bestätigten dieses Polymerisationsverhalten. Das entwickelte Fragmentierungsmodell wird „Polymer-Growth and Particle-Expansion-Model“ genannt.

Das Polymerisationsverhalten der Latex-getragenen Katalysatoren unterscheidet sich wesentlich von dem der Silica getragenen Katalysatoren, wie an den unter 7.4.3 aufgeführten Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Kurven zu erkennen ist. Wie durch Fragmentierungsstudien im Rahmen der Doktorarbeit von Y.-J. Jang<sup>122</sup> gezeigt werden konnte, fragmentiert das Trägermaterial nicht wie im Fall des Silicas von außen nach innen, sondern die Polymerisation startet sowohl auf der Oberfläche als auch im Innern des Katalysatorpartikels.

In Diagramm 7-15 ist noch einmal für jeden der untersuchten Katalysatortypen eine charakteristische Polymerisationsgeschwindigkeitskurve dargestellt. Das abweichende Fragmentierungsverhalten der Latex-getragenen Katalysatoren wird anhand der kinetischen Polymerisationsstudien bestätigt. Im Falle der Latex getragenen

Katalysatoren wurde nach dem Start der Polymerisation kein Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit auf nahezu Null beobachtet, wie es bei den Silica-geträgerten Katalysatoren der Fall ist.



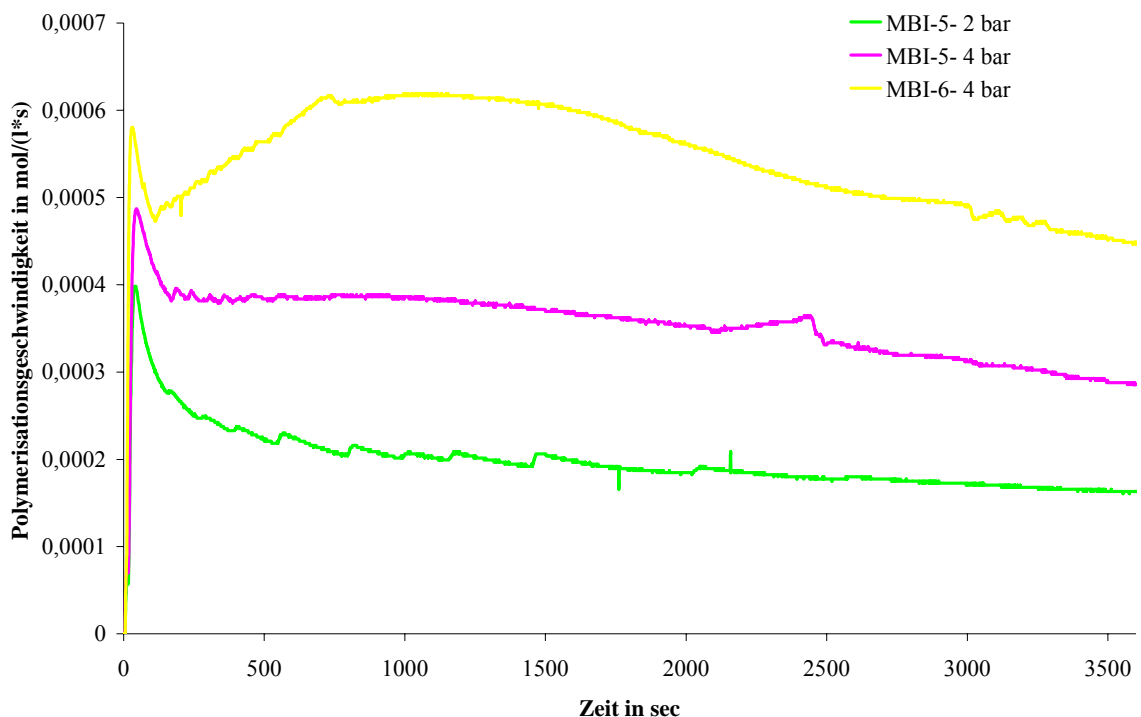
**Diagramm 7-15** Zusammenstellung des Polymerisationsverhaltens der verschiedenen Katalysatoren auf Latexpartikeln geträgert. Polymerisationsbedingungen: 140 ml Heptan, 4 bar Ethendruck, 75 °C bzw. 50 °C (FI-Titankatalysator), 2 mmol TIBA (Metalloccen), 1 mmol TOA (FI-Titankatalysator) oder 2 mmol (FI-Zirkonkatalysator), 25 mg Katalysator bzw. 50 mg FI-Titankatalysator.

Für alle drei untersuchten Katalysatoren, die auf den gleichen Latexpartikeln geträgert waren, wurde sofort zu Beginn der Polymerisation die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet und die Polymerisationsaktivität blieb über den gesamten Verlauf der Polymerisation hoch.

Dies bedeutet, dass im Fall der Latex-geträgerten Katalysatoren weder eine Präpolymerisationsphase noch eine Diffusionsphase beobachtet werden konnte. Auch konnte bei den meisten Polymerisationen kein weiteres langsames Ansteigen der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachten werden, was eine Fragmentierungsphase bedeuten würde. Das Polymerisationsverhalten ging bei den meisten angestellten Experimenten sofort nach Beginn der Polymerisation in die Phase über, in der ein kontinuierliches, langsames Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit stattfand. Dies kann mit der so genannten Expansionsphase der Silica-geträgerten Katalysatoren

verglichen werden. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Polymerisation über den gesamten Zeitraum diffusionskontrolliert ist. Die Aktivität des Systems wurde damit maßgeblich von der Diffusion des Monomeren in das Katalysator- bzw. Polymerpartikel bestimmt. Mit Ausdehnung des Partikels durch die ständige Neubildung von Polymer wurde der Diffusionsweg des Monomeren zu den aktiven Zentren im Innern des Partikels länger und die Aktivität somit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomeren begrenzt.

Wie bereits erwähnt, konnte für die meisten Latex-geträgerten Katalysatoren keine Fragmentierungsphase in den Polymerisationsgeschwindigkeitsdiagrammen gefunden werden. Dass aber eine Fragmentierung erfolgt, konnte durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie gezeigt werden. Betrachtet man in Diagramm 7-16 das Polymerisationsverhalten von MBI-5 und MBI-6 bei 4 bar, so wird bei MBI-5 für 20 Minuten eine Phase mit konstanter Polymerisationsaktivität und bei MBI-6 für 20 Minuten sogar eine Phase mit kontinuierlich steigender Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet.



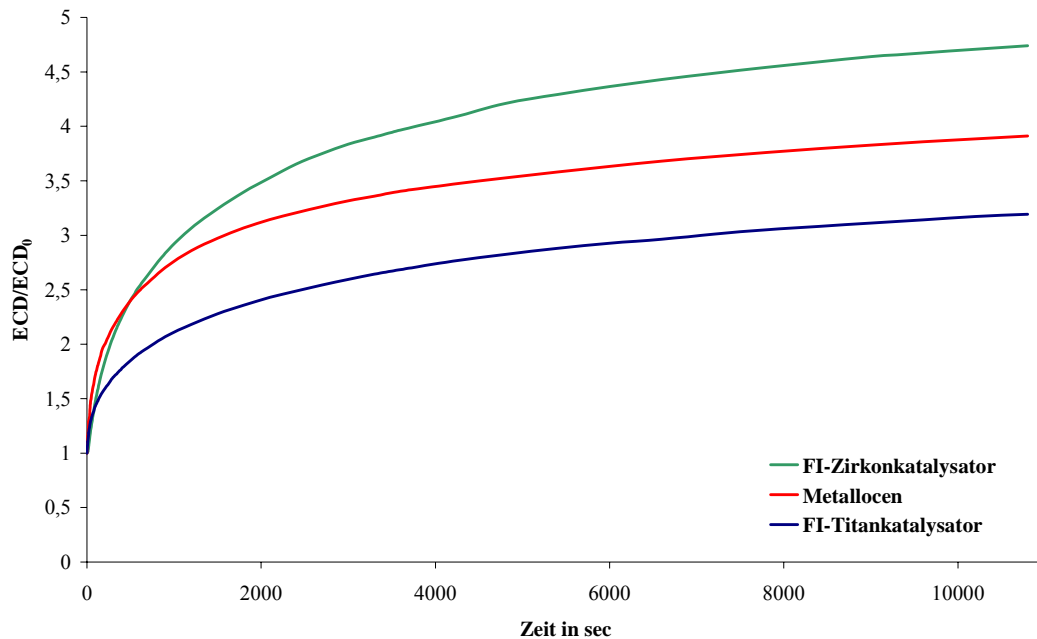
**Diagramm 7-16** Polymerisationsverhalten des MBI-Katalysators bei 75 °C und unterschiedlichem Ethendruck

Diese Phase könnte der Fragmentierungsphase der Silica-geträgerten Katalysatoren entsprechen. Sie wird offenbar nur bei sehr hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten sichtbar. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist der Zusammenhang zwischen der Kristallisation des Polyethylens und der Polymerisationsgeschwindigkeit. Ist die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr hoch, kann das entstehende Polymer nicht schnell genug kristallisieren, und das Material liegt vermehrt amorph vor. Durch das amorphe Material konnte das Monomergas vermutlich besser diffundieren und die Polymerisation war vorerst nicht diffusionskontrolliert und die Fragmentierung des Katalysators wurde sichtbar. Bei niedrigem Ethendruck ist die Polymerisationsgeschwindigkeit langsamer und das entstehende Polymer kristallisiert besser. Dadurch wurde die Fragmentierung verlangsamt und konnte im Diagramm der Polymerisationsgeschwindigkeit nicht mehr erkannt werden, da sie durch die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit durch den länger werdenden Diffusionsweg überlagert war. Dies muss aber durch weitergehende kinetische Untersuchungen in Kombination mit Fragmentierungsstudien durch zum Beispiel konfokale Fluoreszenzmikroskopie und Kristallinitätsbestimmungen des Polymers untersucht werden.

Die Untersuchungen durch videomikroskopische Analyse des Partikelwachstums bestätigten, dass sich das Polymerisationsverhalten der Latex-geträgerten Katalysatoren deutlich von denen der Silica-geträgerten Katalysatoren unterscheidet. Für die Silica-geträgerten Katalysatoren wird wie oben beschrieben eine so genannte Induktionsphase beobachtet, bei der über einen längeren Zeitraum nach dem Start der Polymerisation kein Wachstum der Partikel beobachtet werden kann. Für die Latex-geträgerten Katalysatoren (MBI und FI-Katalysatoren) wurde dagegen sofort zu Beginn der Polymerisation ein rasches Wachstum der Partikel gemessen (Diagramm 7-17). Das Wachstum ließ dann mit dem Fortschreiten der Polymerisation langsam nach. Das heißt die Polymerisationsaktivität nahm im Laufe der Polymerisation immer mehr ab. Dies kann wie für die Suspensionspolymerisation mit dem länger werdenden Diffusionsweg des Monomeren in das Katalysatorpartikel erklärt werden.

Eine mögliche Erklärung, warum bei Latex-geträgerten Katalysatoren im Vergleich zu den Silica Geträgerten keine Präpolymerisations- und Diffusionsphase beobachtet werden kann, ist die unterschiedliche Art des Trägermaterials. Silica als hartes

anorganisches Material kann das Monomergas nur begrenzt in den Poren im Partikel aufnehmen. Dagegen neigen die weichen, organischen Latexpartikel, die nur in einem lockeren Verbund agglomerieren, dazu, im Polymerisationsmedium zu quellen und das Monomere somit auch in das Innere der Latexpartikel aufzunehmen.



**Diagramm 7-17** Durchschnittliches Wachstumsverhalten der drei Latex-geträgerten Katalysatoren. Polymerisationsbedingungen: 55 °C und 4 bar Ethendruck

Bei den Silica-geträgerten Katalysatoren wird das zu Beginn der Polymerisation in den Poren aufgenommene Monomer rasch verbraucht, und das Monomer muss dann während der Diffusionsphase in das Katalysatorpartikel eindringen. Damit herrscht in dieser Zeit nach der Präpolymerisationsphase an den aktiven Zentren ein Mangel an Monomergas, was durch das Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit auf nahezu Null angezeigt wird. Bei den Latex-geträgerten Katalysatoren konnte das Monomere aufgrund des nur lockeren Verbunds der Latexpartikel sofort zu allen Primärpartikeln vordringen. Die Latexpartikel quollen zu Beginn der Polymerisation durch das Lösungsmittel mit Monomer an und die aktiven Zentren konnten direkt aus den Latexpartikeln mit Monomergas bedient werden, bis weiteres Monomer von außen nachdiffundierte. Da alle primären Latexpartikel sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Katalysatorpartikels mit Monomer angequollen sind, kann die Polymerisation nicht nur auf der Oberfläche starten, sondern auch im Inneren des Partikels, da auch dort genügend Monomergas zur Verfügung steht.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich aus der Fragmentierbarkeit des Trägermaterials. Während das harte Silica vermutlich durch das entstehende Polymer nur langsam von außen nach innen fragmentiert werden kann, lässt sich das lockere Agglomerat aus Primärpartikeln im Fall der Latex-geträgerten Katalysatoren, welches mit dem lockeren Agglomerat von  $MgCl_2$ -geträgerten Katalysatoren verglichen werden kann, leichter fragmentieren: Das Polymer, das im Innern des Katalysatorpartikels gebildet wird, kann die Agglomerate der Primärpartikel leichter aufbrechen, als es im Fall des Silicas möglich ist. Deshalb wurde für die Latex-geträgerten Katalysatoren ein Fragmentierungsverhalten gefunden, das mehr den  $MgCl_2$ -geträgerten Ziegler-Natta-Katalysatoren entspricht.

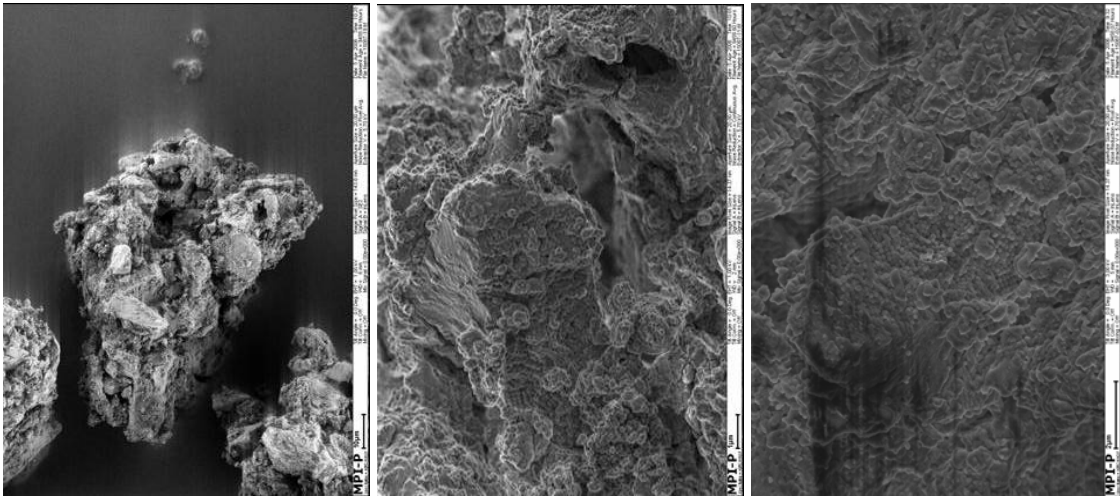
Während also zwischen den Silica-geträgerten und den Latex-geträgerten Katalysatoren große Unterschiede im Polymerisationsverhalten gefunden wurden, konnte zwischen den unterschiedlichen Katalysatortypen, die auf Latexpartikeln geträgert wurden, kein signifikanter Unterschied im Polymerisationsverhalten festgestellt werden. Die Systeme besaßen zwar eine unterschiedliche Aktivität bei der Polymerisation von Ethen, was sich in unterschiedlich hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten und unterschiedliche schnellem Wachstum der Katalysatorpartikel widerspiegelte, aber der Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeitskurven an sich unterschied sich nicht wesentlich. So kann daraus geschlossen werden, dass das Polymerisationsverhalten der Katalysatoren hauptsächlich vom Trägermaterial beeinflusst wird und nicht von der Art des Katalysators.

## **7.5 SEM-Studien zu PE**

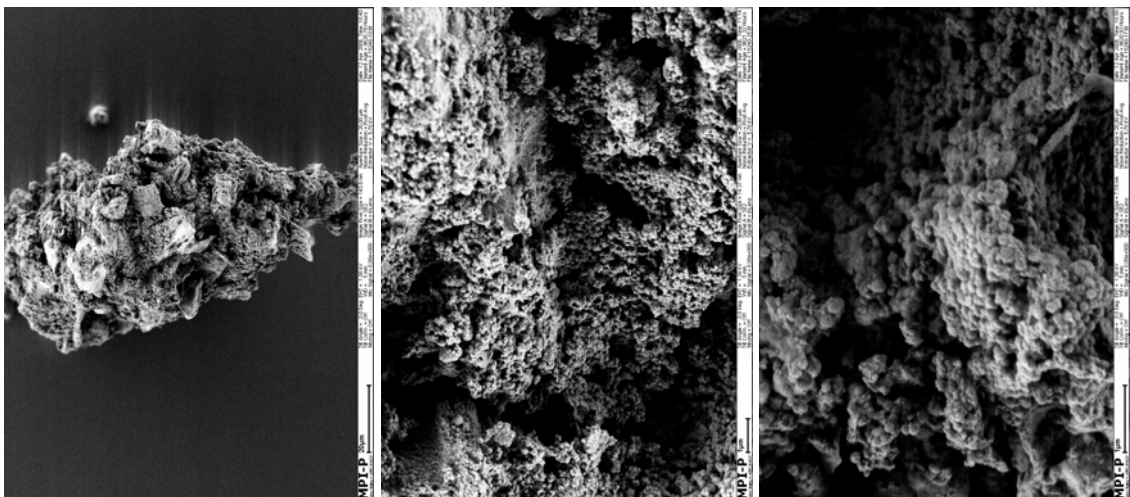
Um Unterschiede oder Gemeinsamkeiten zwischen den Polymeren, die von den verschiedenen Katalysatortypen produziert wurden, studieren zu können und das Polymerisationsverhalten der Katalysatoren durch SEM-Bilder des Polymers zu vervollständigen, wurden Polymerisationen von unterschiedlicher Dauer durchgeführt. Mit Hilfe der Videomikroskopie wurde in der Gasphase Polyethylen in unterschiedlich langen Polymerisationszeiten produziert. Dazu wurde der Videomikroskopiereaktor wie für die videomikroskopischen Studien mit Katalysator beladen und Ethen für 30 Sekunden, 5 und 15 Minuten sowie 1 und 3 Stunden polymerisiert. Von den erhaltenen Polymerpartikeln sowie den verwendeten Katalysatorpartikeln wurden mittels Rasterelektronenmikroskop Bilder bei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen.

## 7.5.1 Beschreibung der erhaltenen SEM-Bilder

Katalysator T-29



Katalysator Z-9



Katalysator MBI-5

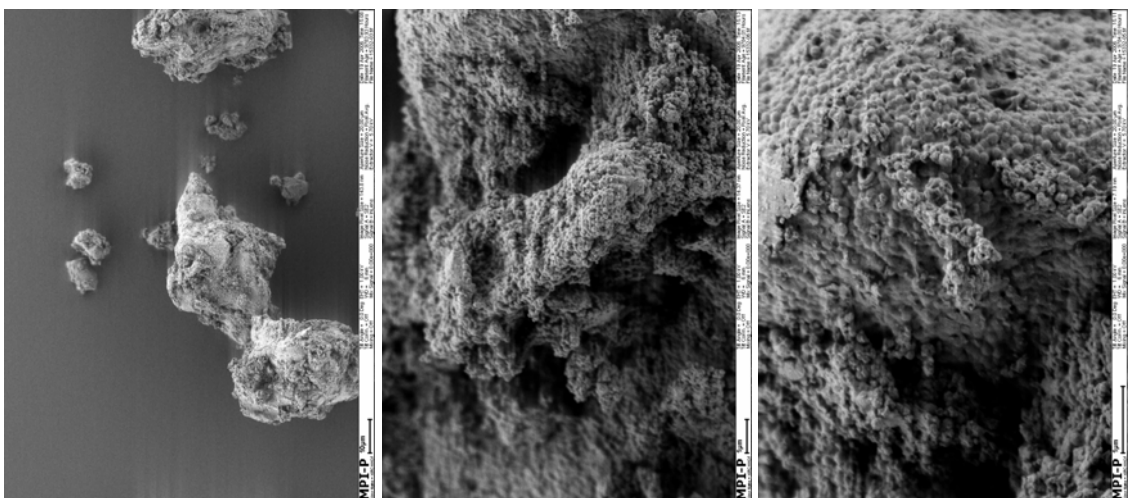
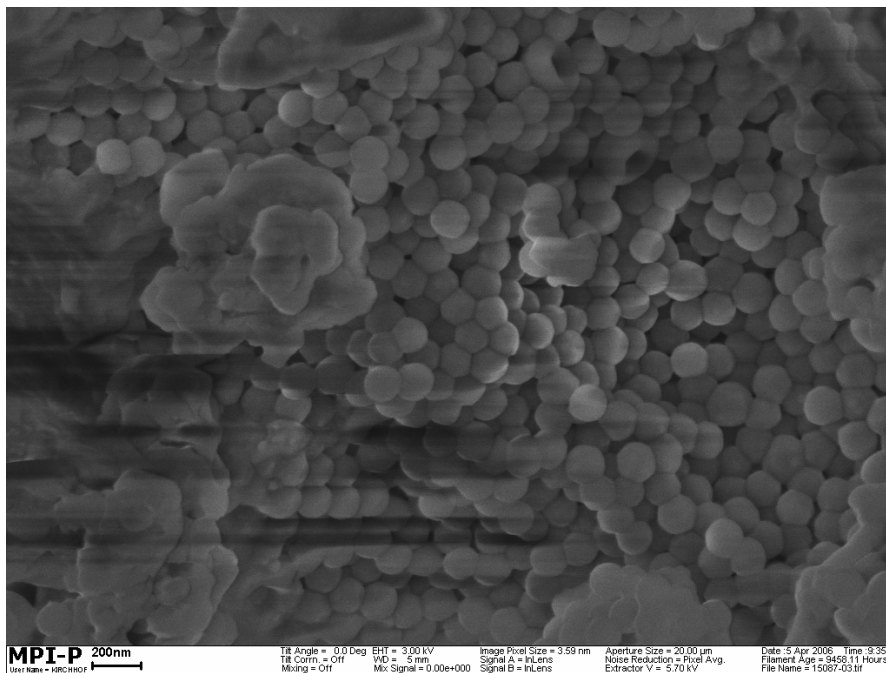


Abbildung 7-12 SEM Aufnahmen der Katalysatorpartikel von T-30, Z-9 und MBI-5

Die Partikel aller drei untersuchten Katalysatorsysteme hatten eine Größe von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , wobei auch ein Anteil an feinstaubigen Partikeln gefunden wurde. Die Katalysatorpartikel von MBI 5 besaßen eine etwas homogenere Zusammensetzung und waren kompakter als die Partikel der Katalysatoren Z-9 und T-29. Z-9 und T-29 erschienen zum Teil wie zusammengeklebte Plättchen. Dies kann durch Verwendung vom DMAO im Fall der FI-Katalysator hervorgerufen worden sein. Das DMAO hatte sich eventuell bei der Herstellung der Katalysatorsysteme nicht mehr vollständig in Toluol gelöst und konnte sich so nicht homogen mit den Latexpartikeln mischen.

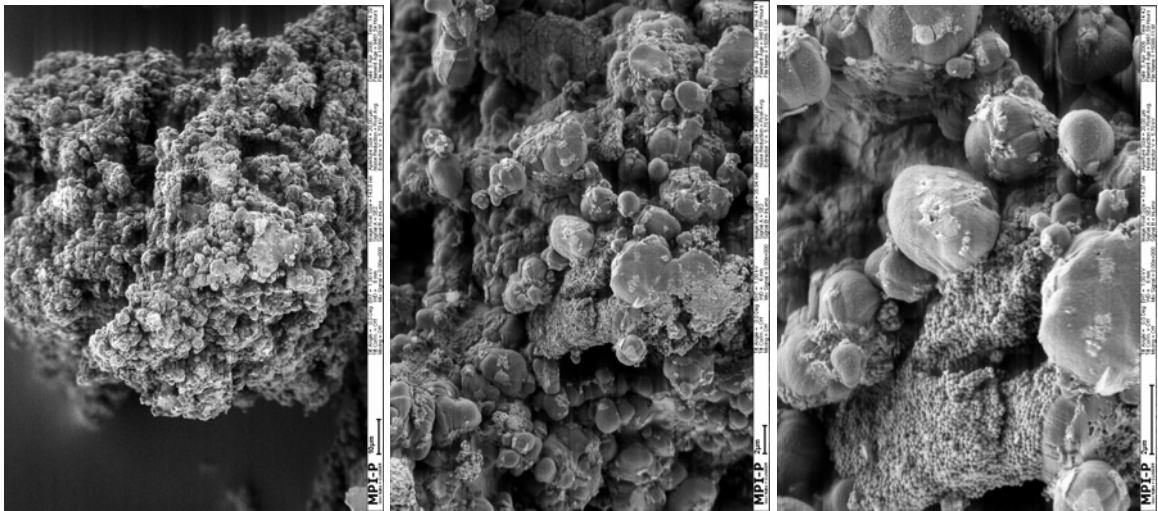
Bei allen drei Katalysatoren können bei höherer Vergrößerung die Primärpartikel, das heißt die Latexpartikel wieder gefunden werden (Abbildung 7-13). Die Primärpartikel scheinen durch das MAO wie mit einem Kleister verklebt zu sein.



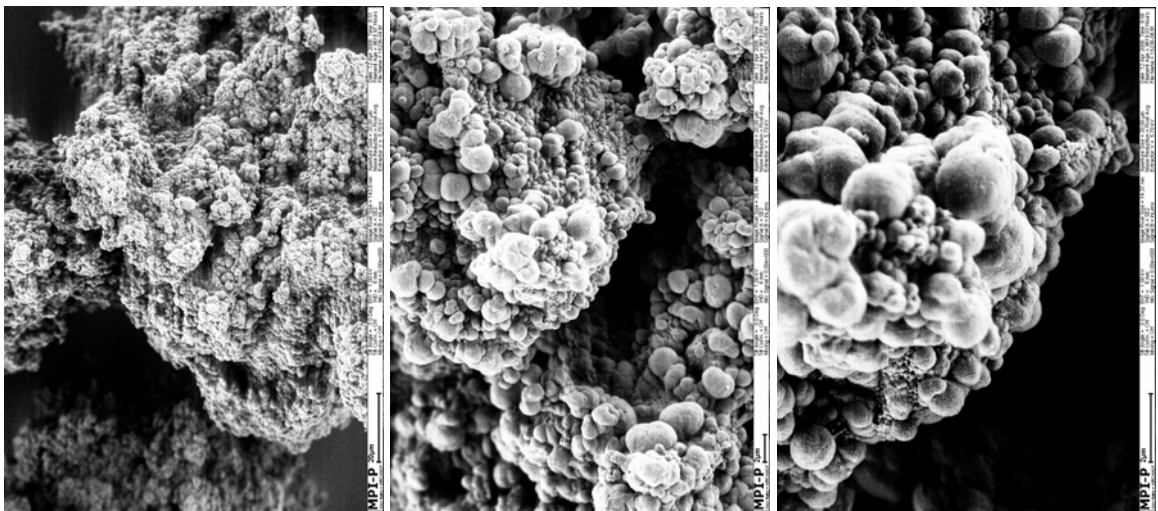
**Abbildung 7-13** SEM Aufnahmen von T-29 mit den sichtbaren Primärpartikeln



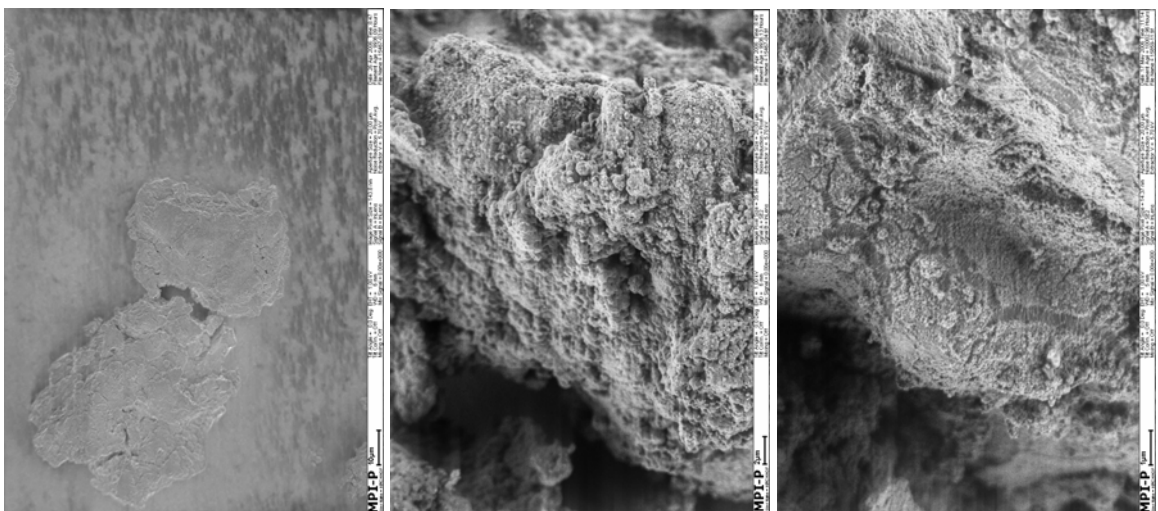
PE von T-29 nach 30 Sekunden Polymerisationszeit



PE von Z-9 nach 30 Sekunden Polymerisationszeit

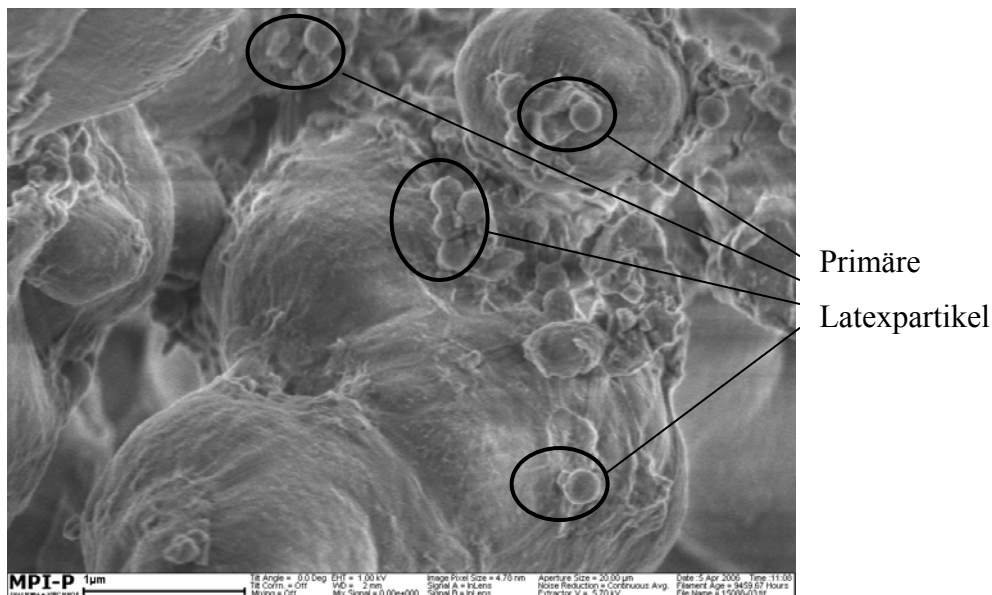


PE von MBI-5 nach 30 Sekunden Polymerisationszeit



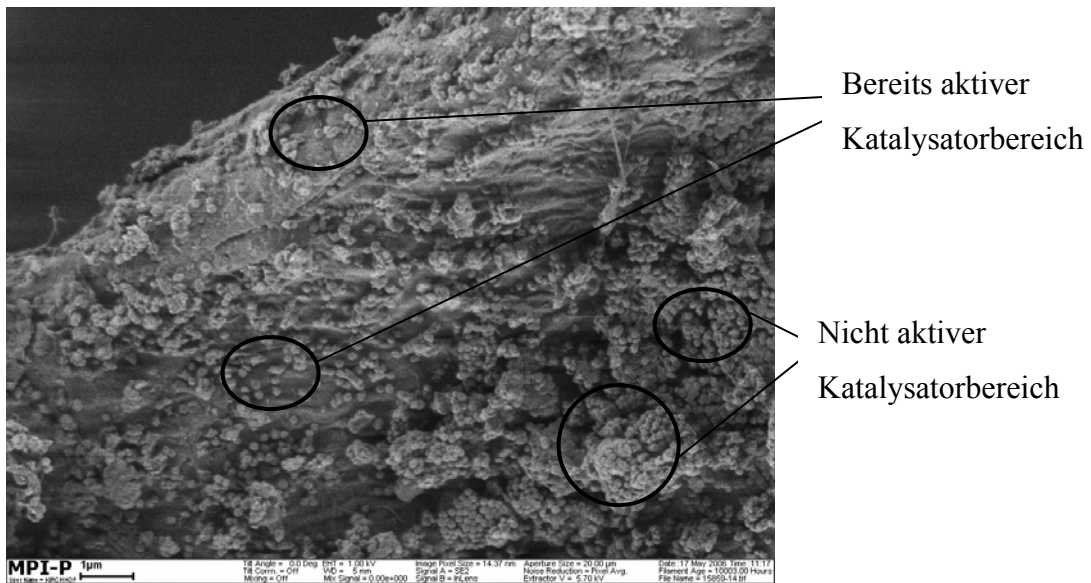
**Abbildung 7-14** SEM Aufnahmen der PE Partikel der drei Katalysatoren nach einer Polymerisationszeit von 30 Sekunden. Maßstab: links 10 $\mu$ m, Mitte 2 $\mu$ m, rechts 1  $\mu$ m

Durch den Videomikroskopiereaktor war es das erste Mal gelungen, Bilder von Polyethylen von Latex-geträgerten Katalysatoren zu einem sehr frühen Stadium der Polymerisation zu erhalten. Auf den Bildern mit großem Maßstab kann kein Unterschied zu Polymerpartikeln mit längeren Polymerisationszeiten erkannt werden. Bei kleinerem Maßstab können für alle drei Katalysatoren jedoch die primären Latexpartikel wieder gefunden werden. Sie liegen teilweise in großen Agglomeraten und teilweise einzeln auf der Oberfläche von bereits gebildetem Polyethylen vor. Offenbar begann nicht auf allen Latexpartikeln gleichzeitig die Polymerisation des Ethens, sondern während einige Bereich auf dem Katalysatorpartikel bereits Ethen aktiv polymerisierten, waren andere Bereich noch völlig inaktiv.



**Abbildung 7-15** Polyethylen von T-30 nach 30 Sekunden Polymerisationszeit mit einzelnen Latexpartikel auf der Oberfläche

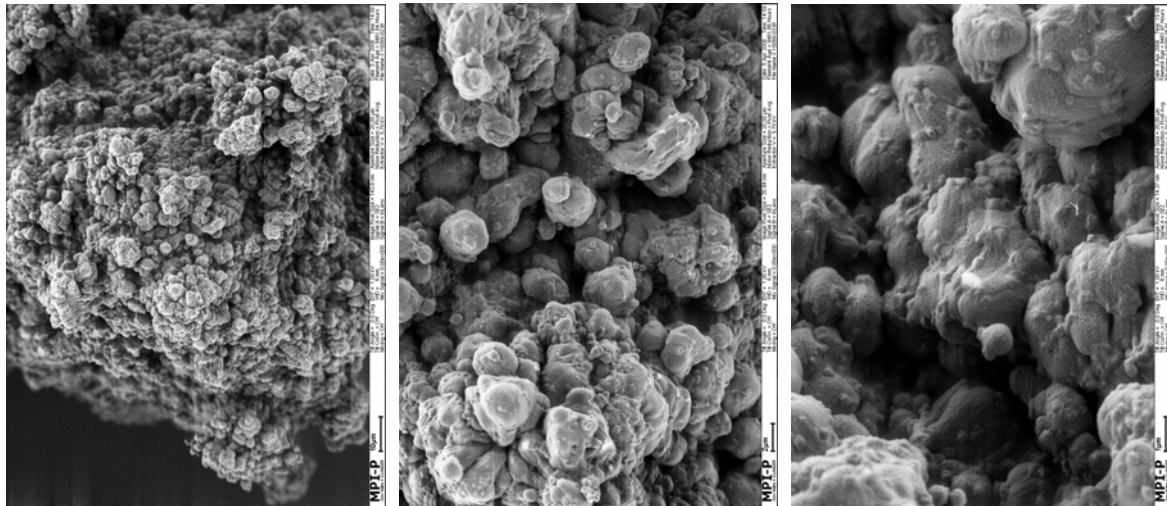
Das Polyethylen scheint sich im Fall der FI-Katalysatoren Z-9 und T-30 in Blasen aus den Latexpartikeln heraus zu entwickeln. Bei dem Metallocenkatalysator schwimmen die Latexpartikel dagegen im entstehenden Polymer. Das Polymer bildet sich eher zwischen den Latexpartikeln als dass es aus ihnen herausgedrückt wird. Dies kann vielleicht mit der unterschiedlichen Beladung oder unterschiedlichen Kristallisation des Polymers zusammenhängen. Aber auch im Fall des MBI Katalysators beginnt nicht auf allen Latexpartikeln gleichzeitig die Polymerisation, da wie in Abbildung 7-16 sichtbar, teilweise noch agglomerierte Latexpartikel gefunden werden, während daneben die primären Partikel auch durch gebildetes Polymer voneinander getrennt wurden.



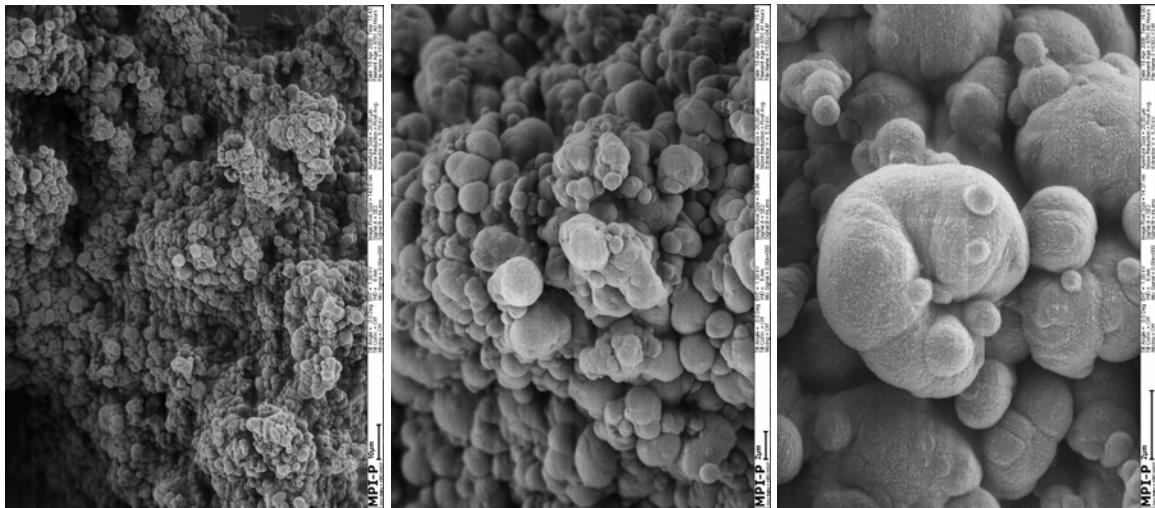
**Abbildung 7-16** SEM-Aufnahme von PE des MBI-5 nach 30 Sekunden Polymerisationszeit

Im Fall der Latex-geträgerten Katalysatoren kann offenbar jedes einzelne Latexpartikel als eine Art eigenständiger Minireaktor betrachtet werden, auf dessen Oberfläche die Katalysatoren immobilisiert sind. Die Minireaktoren starten nicht alle gleichzeitig mit der Polymerisation, sondern durch nicht erklärbare Umstände beginnt die Polymerisation an einigen Stellen im sekundären Katalysatorpartikel früher als an anderen Stellen.

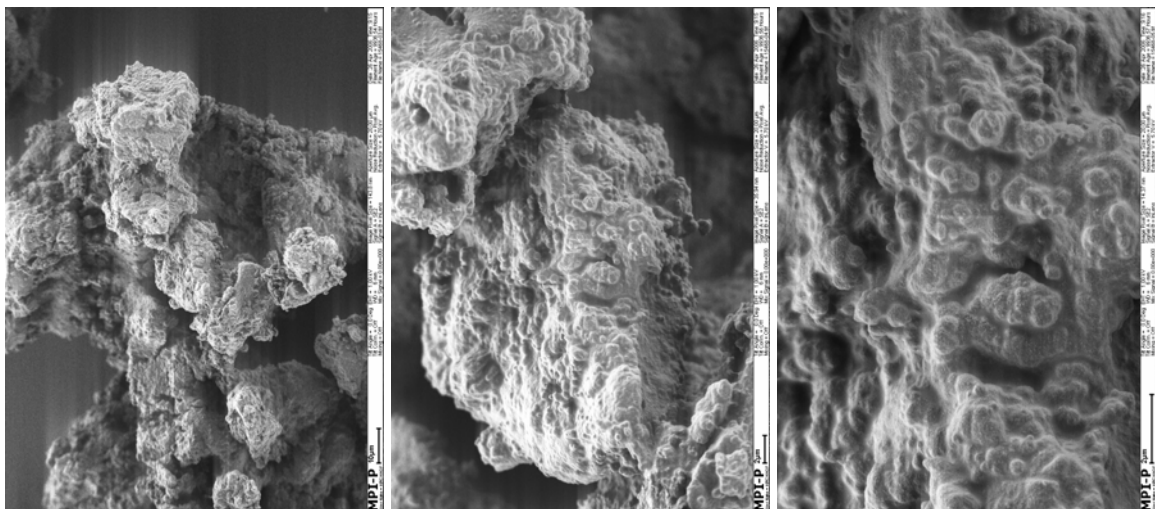
PE von T-29 nach 5 Minuten Polymerisationszeit



PE von Z-9 nach 5 Minuten Polymerisationszeit



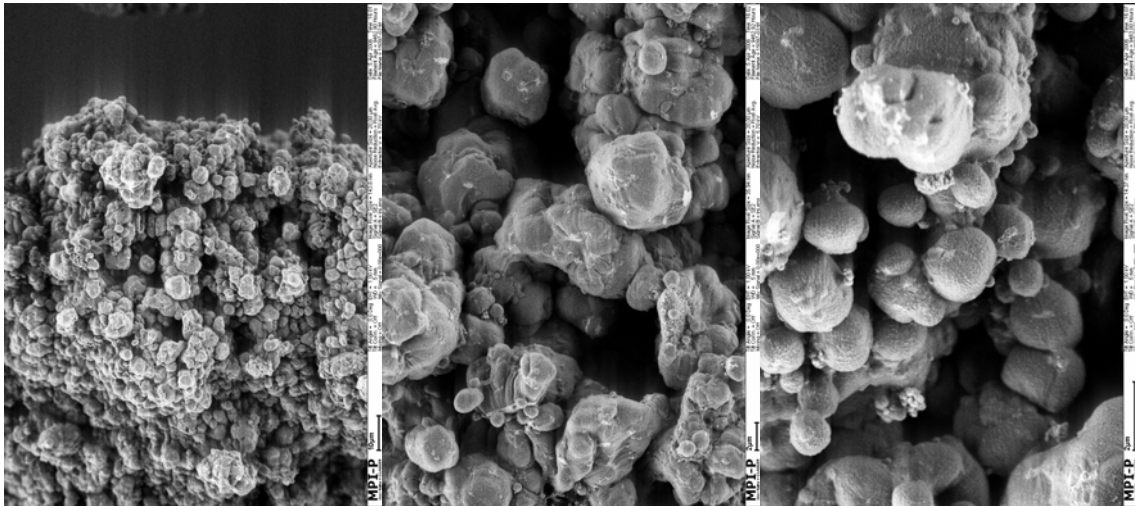
PE von MBI-5 nach 5 Minuten Polymerisationszeit



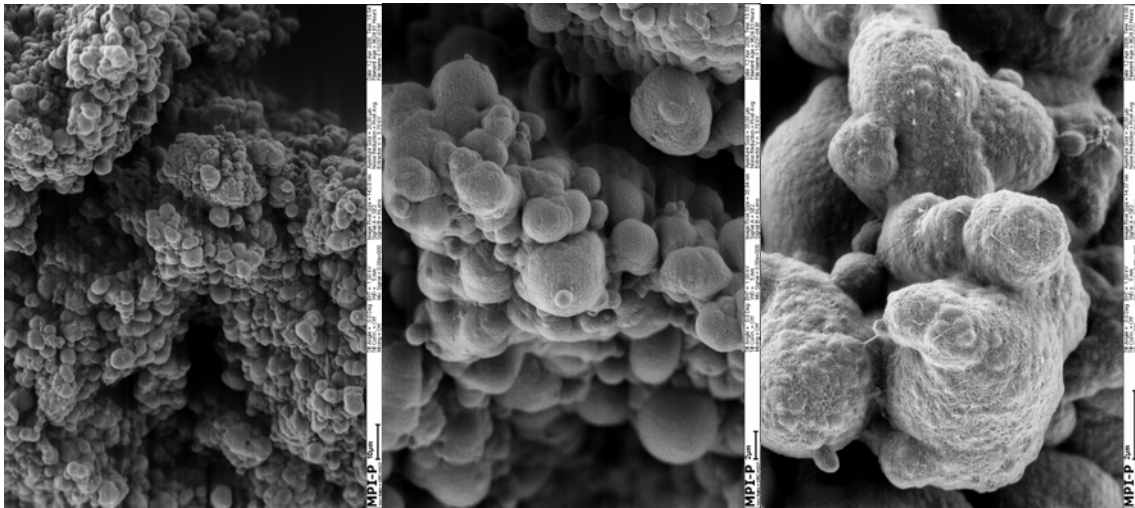
**Abbildung 7-17** SEM Aufnahmen der PE Partikel der drei Katalysatoren nach einer Polymerisationszeit von 5 Minuten. Maßstab: links 10 $\mu$ m, Mitte 2 $\mu$ m, rechts 1  $\mu$ m

Das Polyethylen nach 5 Minuten Polymerisationszeit der unterschiedlichen Katalysatoren unterscheidet sich deutlich in der Morphologie. Während die Polymerpartikel der FI-Katalysatoren wie aus vielen einzelnen kleinen PE-Partikeln zusammengesetzt erscheinen, kann das Polymer des MBI-Katalysators eher als ganzes Partikel betrachtet werden. Es handelt sich im Fall des MBI-Katalysators eher um ein einziges Partikel mit einer sehr unebenen Oberfläche, die mit Wölbungen und Löchern versehen ist. Die Dimension der kleinen agglomerierten Polymerkügelchen ist beim FI-Zirkon- und FI-Titankatalysator ähnlich. Sie besitzen einen Durchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ .

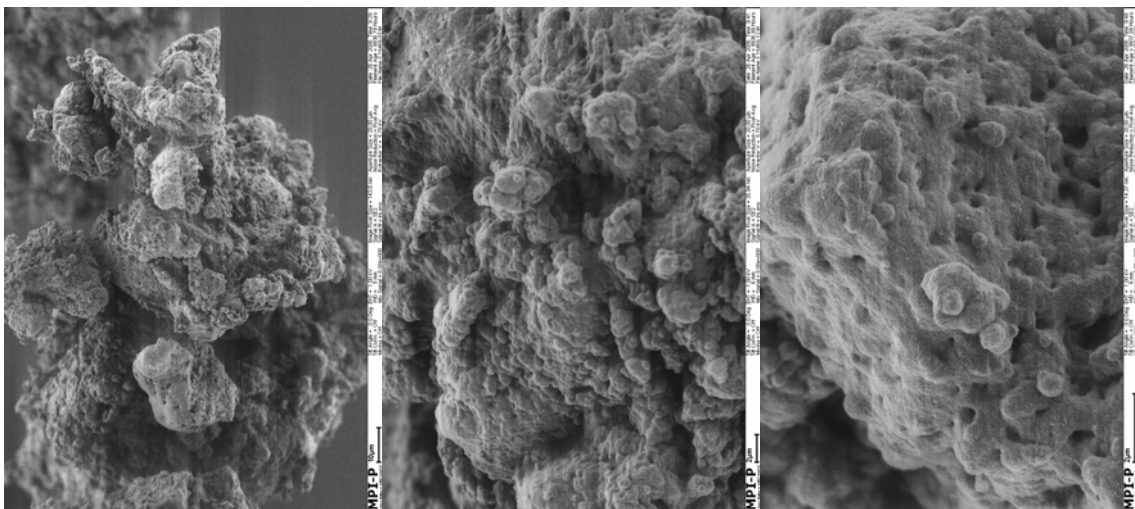
PE von T-29 nach 15 min Polymerisationszeit



PE von Z-9 nach 15 min Polymerisationszeit



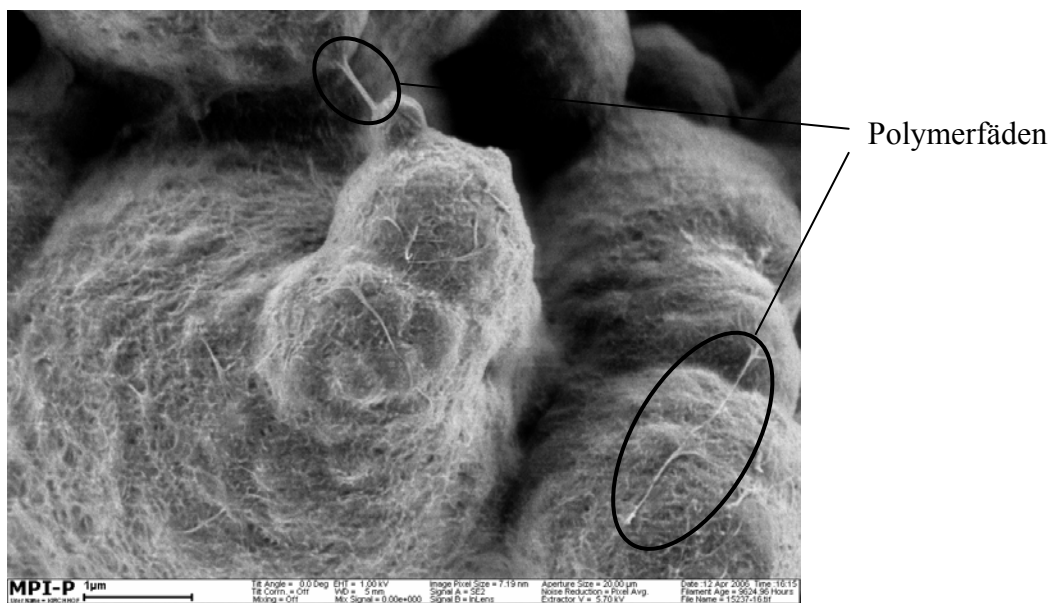
PE von MBI-5 nach 15 min Polymerisationszeit



**Abbildung 7-18** SEM Aufnahmen der PE Partikel der drei Katalysatoren nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten. Maßstab: links 10  $\mu\text{m}$ , Mitte 2  $\mu\text{m}$ , rechts 1  $\mu\text{m}$

Nach 15 Minuten Polymerisationszeit ist der Unterschied zwischen dem Polyethylen des MBI und der FI-Katalysatoren auch noch gut sichtbar. Während sich bei den FI-Katalysatoren das Polymer immer noch blasenförmig bildet, ist die Morphologie des PE des MBI-Katalysators kompakter. Es ragen zwar aus der Oberfläche des Polymers einige runde Erhebungen, aber im Ganzen hat man bei den PE-Partikeln von MBI-5 den Eindruck, dass es sich um ein Partikel und nicht um ein Agglomerat vieler einzelner PE-Partikelchen handelt.

Bei den Polymerpartikeln von Z-9 können auf der Oberfläche des Polymers lange Polymerfäden gefunden werden (Abbildung 7-19).

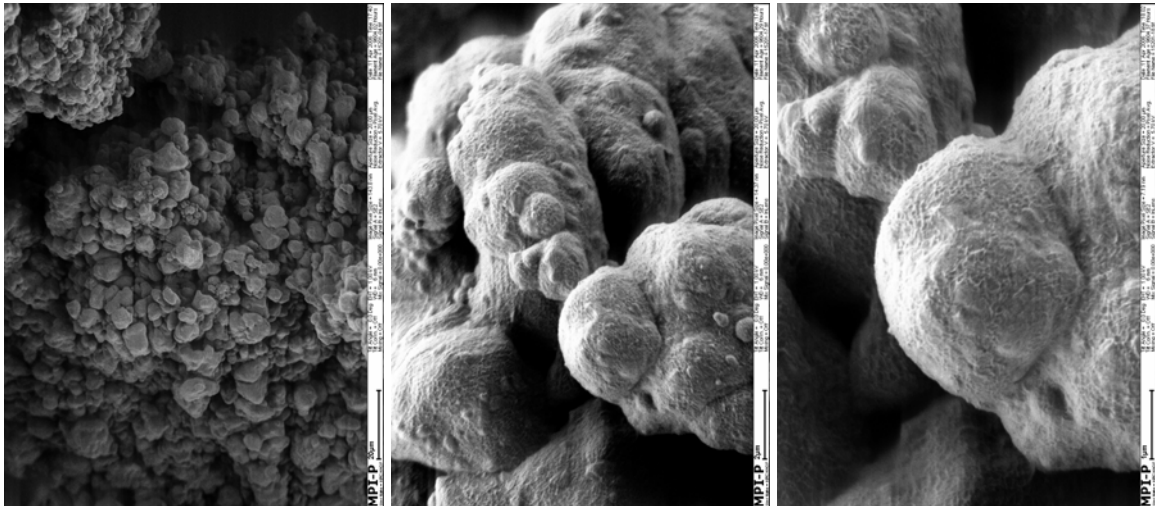


**Abbildung 7-19** SEM-Aufnahme von PE nach 15 Minuten Polymerisationszeit von Z-9

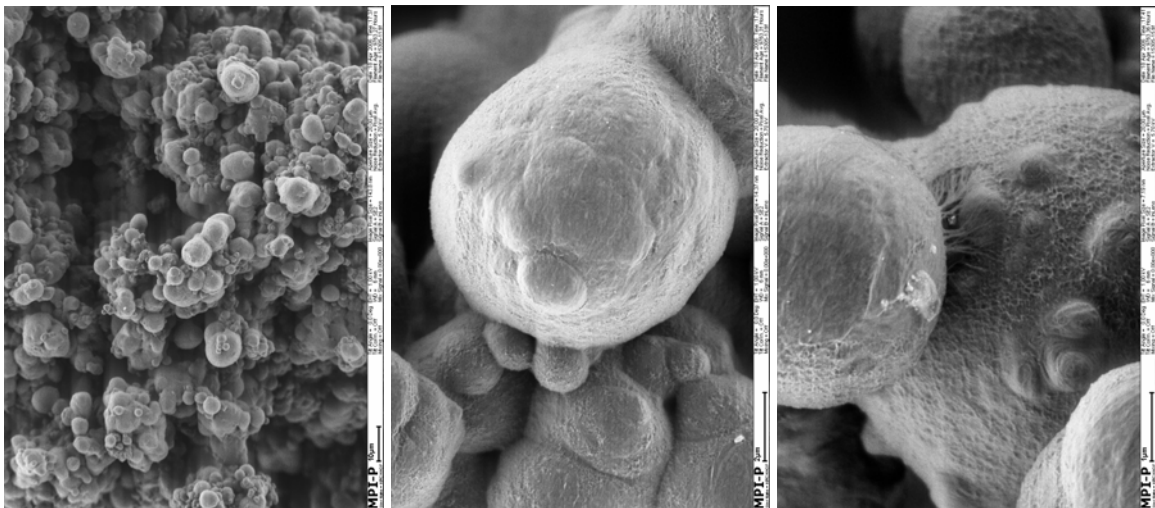
Diese Polymerfäden verbinden verschiedene Stellen des PE Partikel über eine zum Teil sehr weite Strecke miteinander. Dies bedeutet, dass diese Stellen ursprünglich direkt benachbart waren. Durch ausdehnendes Polymer wurden sie voneinander getrennt und Polymer, das an der Kontaktstelle war, wurde zu einem langen Fäden verstreckt.

In den großen „Polymerknubbeln“ des FI-Katalysator, die einen Durchmesser von etwa 2 bis 4 µm haben, können weitere kleiner Knubbel mit einem Durchmesser von etwa 250 nm gefunden werden. Diese 250 nm großen Kugeln könnten Latexpartikel sein, die von einer PE-Hülle umgeben sind.

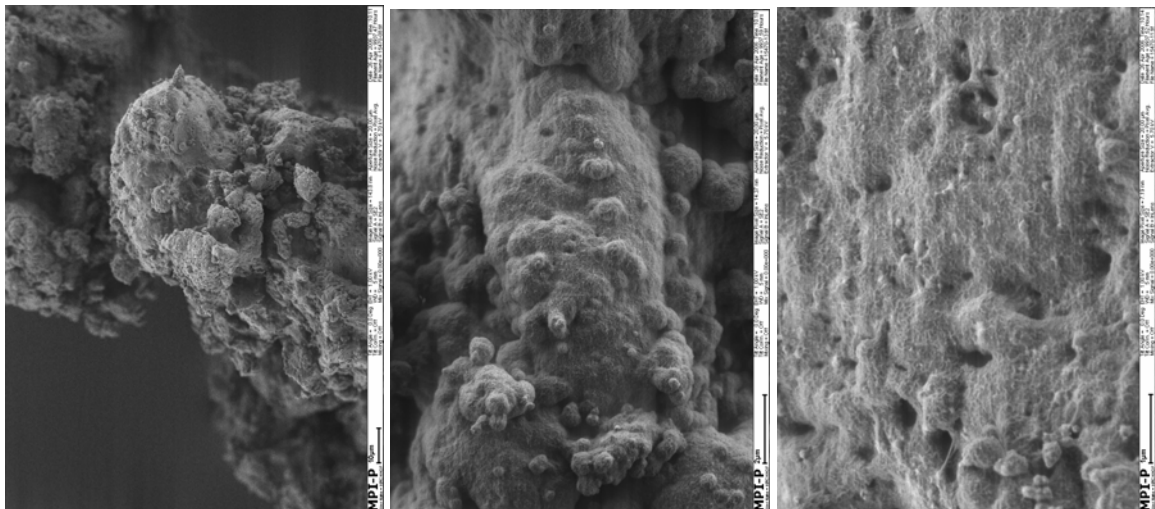
PE von T-29 nach 1 Stunde Polymerisationszeit



PE von Z-9 nach 1 Stunde Polymerisationszeit



PE von MBI-5 nach 1 Stunde Polymerisationszeit

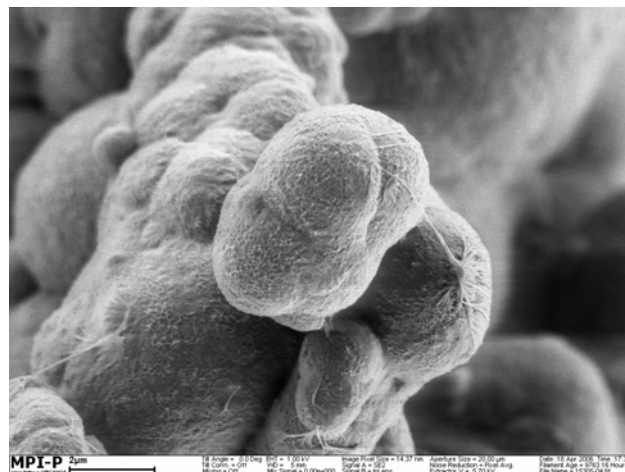


**Abbildung 7-20** SEM Aufnahmen der PE Partikel der drei Katalysatoren nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde. Maßstab: links 10  $\mu\text{m}$ , Mitte 2  $\mu\text{m}$ , rechts 1  $\mu\text{m}$



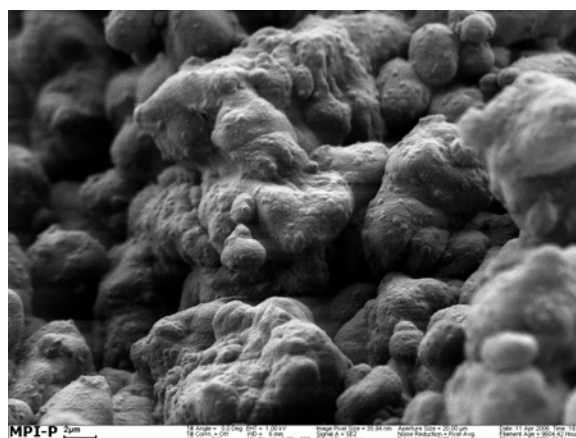
Auch nach einer Stunde Polymerisationszeit besitzt das Polyethylen des MBI-Katalysators eher eine kompakte Form, während die PE Partikel der FI-Katalysatoren weiterhin als Agglomerat vieler einzelner PE Partikel erscheinen. Einzelne dieser Agglomeratkugeln sind im Laufe der Polymerisation deutlich gewachsen und haben einen Durchmesser von bis zu 10  $\mu\text{m}$ , während auch noch viele kleine PE-Kugeln von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser gefunden werden können. Einige Kugeln scheinen wie ineinander verschmolzen zu sein. Die PE-Partikel des MBI-Katalysators waren auch nach 1 Stunde Polymerisationszeit kompakt. Es konnten lediglich auf der Oberfläche einige kleinere Erhebungen gefunden werden.

Auf den Polymerpartikeln von Z-9 können wieder Polymerfäden gefunden werden, die verschiedene „PE-Knubbel“ sogar zum Teil über den freien Raum miteinander verbinden.



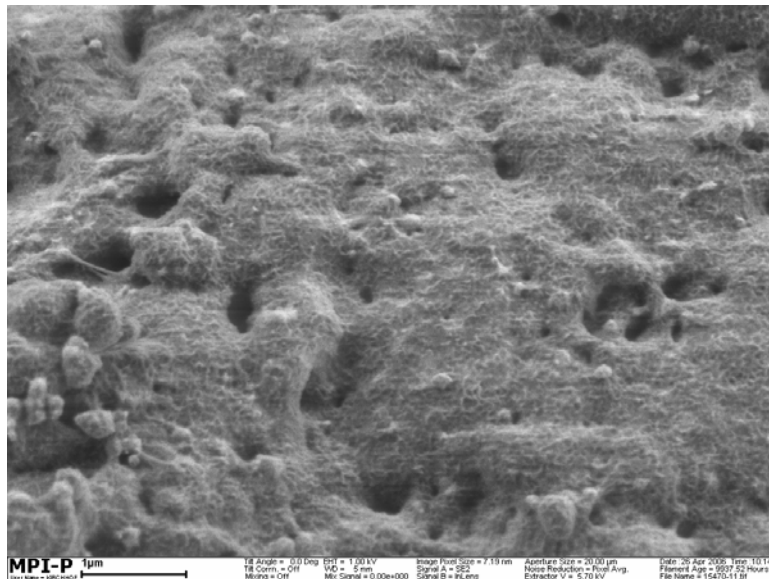
**Abbildung 7-21** SEM-Aufnahme von PE nach 1 Stunde Polymerisationszeit von Z-9

Auf der Oberfläche der PE Partikel von T-29 sind viele kleine Erhebungen sichtbar, die vielleicht durch die Latexträgerpartikel verursacht werden.



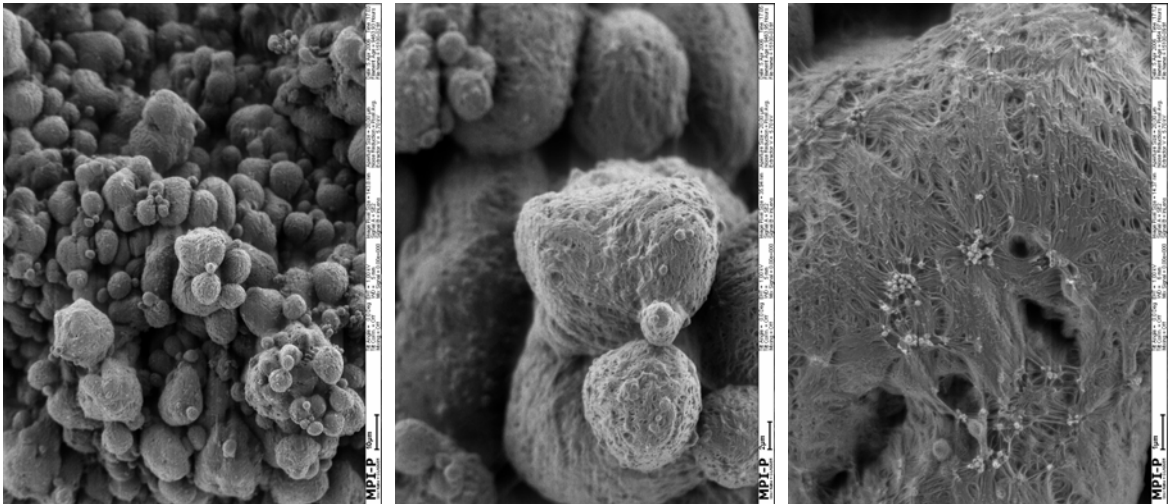
**Abbildung 7-22** SEM-Aufnahme von PE nach 1 Stunde Polymerisationszeit von T-29

Auch auf der Oberfläche von PE des MBI-5 sind ebenfalls viele kleine Knoten sichtbar, die auch durch die Trägerpartikel hervorgerufen worden sein können.

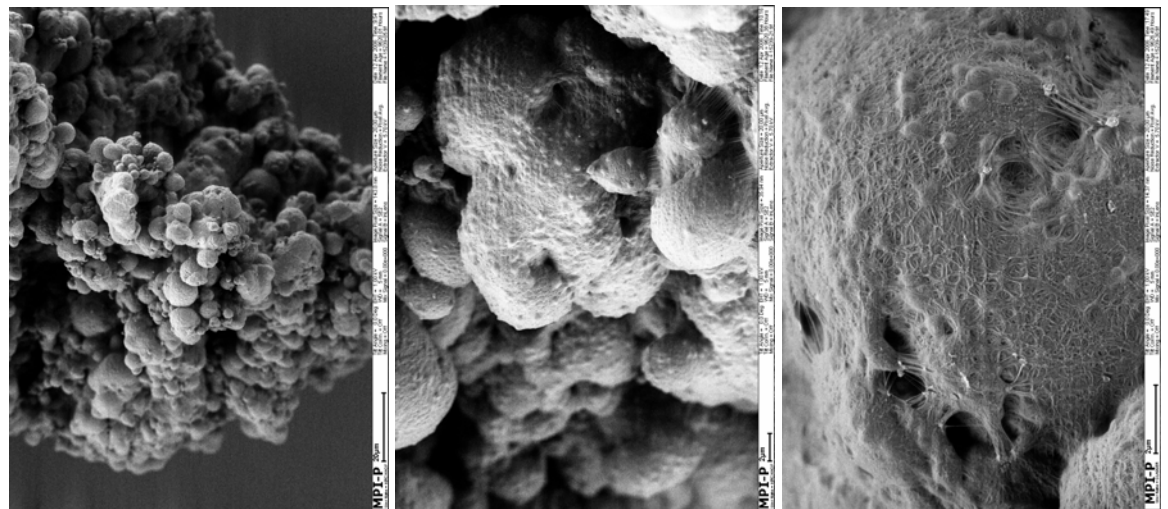


**Abbildung 7-23** SEM-Aufnahme von PE nach 1 Stunde Polymerisationszeit von MBI-5

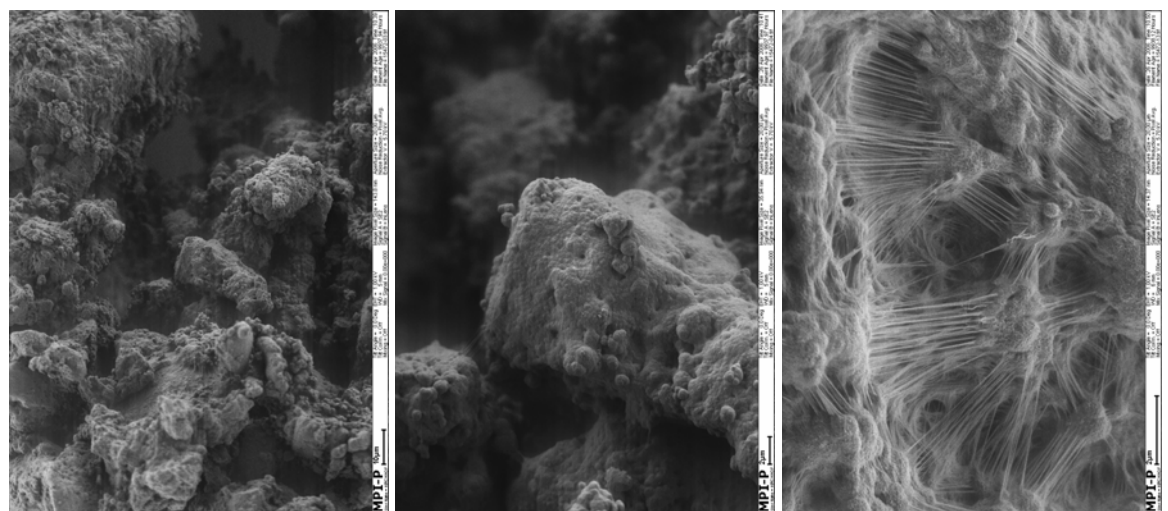
PE von T-29 nach 3 Stunden Polymerisationszeit



PE von Z-9 nach 3 Stunden Polymerisationszeit

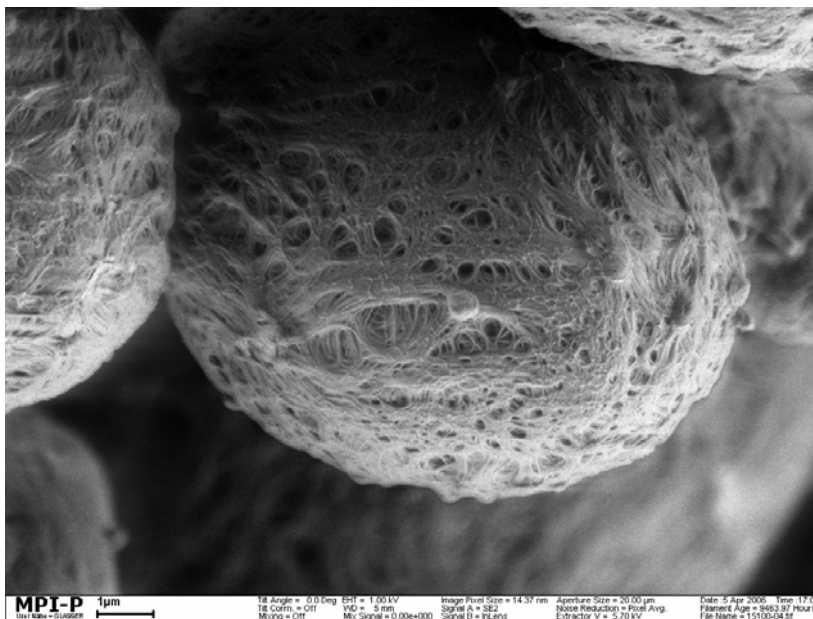


PE von MBI-5 nach 3 Stunden Polymerisationszeit



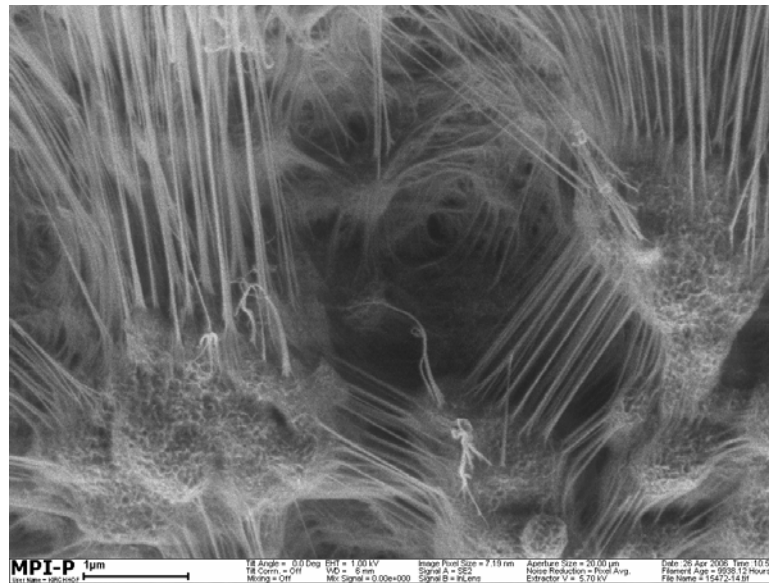
**Abbildung 7-24** SEM Aufnahmen der PE Partikel der drei Katalysatoren nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde. Maßstab: links 10  $\mu\text{m}$ , Mitte 2  $\mu\text{m}$ , rechts 1  $\mu\text{m}$

Nach drei Stunden Polymerisationszeit hat sich die Oberfläche der PE-Partikel der FI-Katalysatoren Z-9 und T-29 stark verändert. Die ursprünglich eher geschlossene Oberfläche besitzt nun viele Öffnung oder Risse, ist fadenartig verstreckt und vermittelt den Eindruck einer Hülle, die den auftretenden Inneren Kräften nicht standhalten konnte und so an vielen Stellen einriss, um den wirkenden Kräften nachzugeben.



**Abbildung 7-25 SEM** Aufnahme eine PE Partikel von T-29 nach 3 Stunden Polymerisationszeit

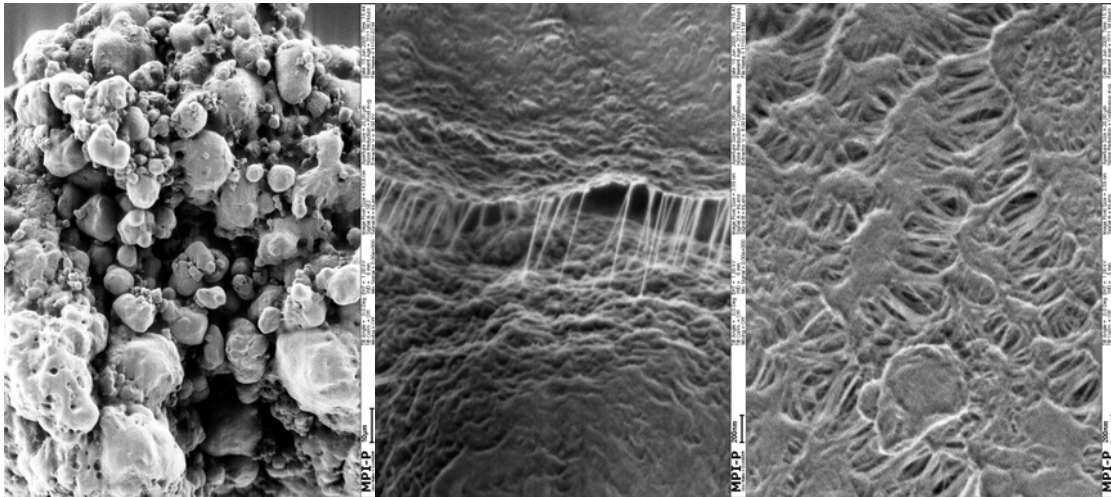
Die Oberfläche der Polymerpartikel des MBI-Katalysators ist weiterhin fast geschlossen. Es können aber Bereiche gefunden werden, in denen ein dichtes Netz aus Polymerfäden benachbarte Bereiche miteinander verbindet. Einige dieser Fäden scheinen soweit gestreckt worden zu sein, dass sie letztendlich durchrissen. Auch hier waren die durch die Fäden miteinander verbundenen Stellen ursprünglich direkt miteinander in Kontakt. Durch das sich ausdehnende Partikel wurden die Stellen voneinander getrennt, blieben aber durch Polymer, das durch die auftretenden Zugkräfte stark gestreckt und zu Polymerfäden verzogen wurde, miteinander verbunden.



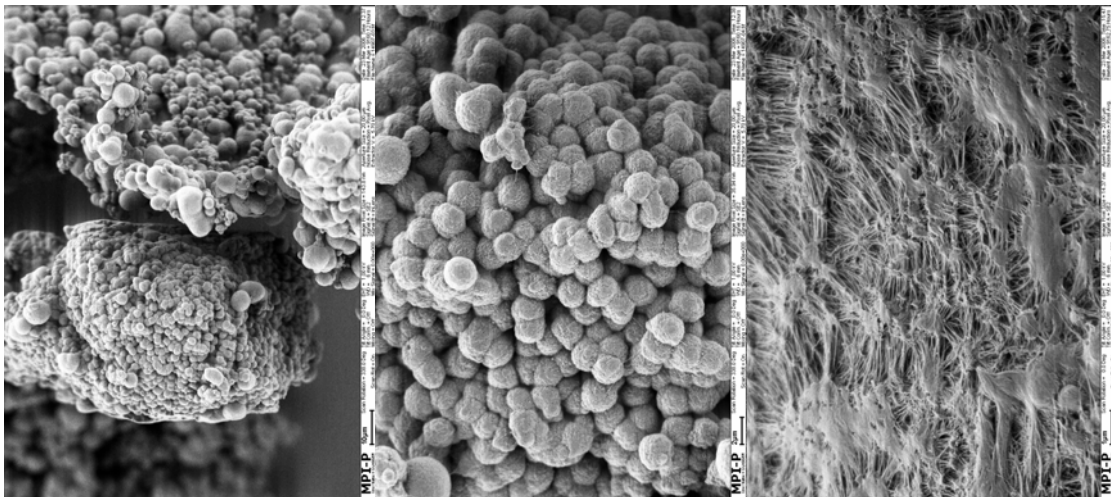
**Abbildung 7-26** SEM-Aufnahme von PE nach 3 Stunden Polymerisationszeit von MBI-5

Zum Vergleich dazu sollen auch einige SEM-Bilder von Polymerisationen bei hohem Ethendruck in Isobutan diskutiert werden. Die Polymerproben wurden aus den Testpolymerisationen bei 75 °C für den FI-Zirkonkatalysator und den MBI erhalten. Das Polymer des FI-Titankatalysators wurde bei 50 °C produziert.

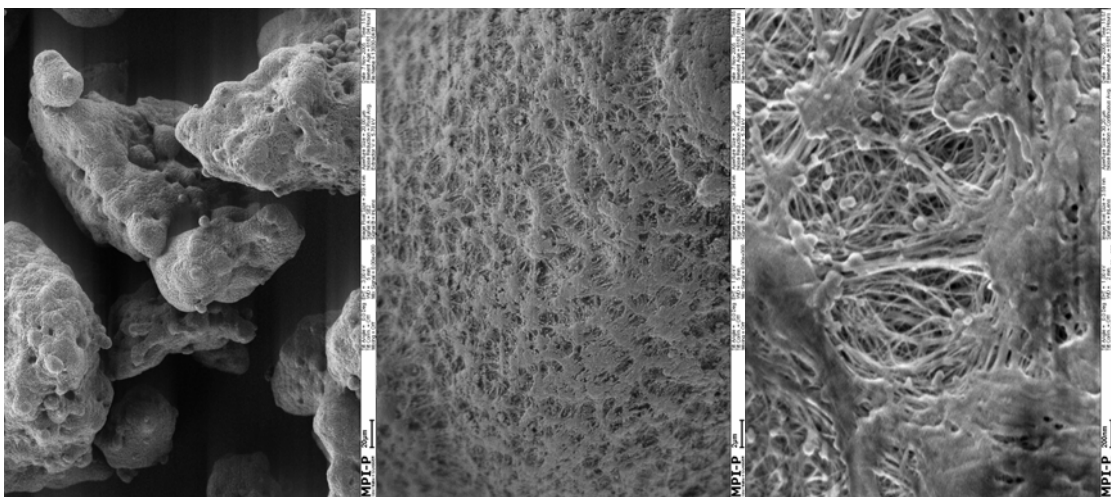
PE von T-29, 40 bar , 50 °C, 1 h Polymerisationszeit



PE Z-9, 40 bar , 75 °C, 1 h Polymerisationszeit



PE MBI-5, 40 bar , 75 °C, 1 h Polymerisationszeit



**Abbildung 7-27** Polymerproben aus Polymerisationen bei hohem Ethendruck in Isobutan, Maßstab: links 10  $\mu\text{m}$ , Mitte 2  $\mu\text{m}$ , rechts 200 nm

Auch bei den Polymerisationen unter hohem Druck können gleiche Beobachtungen wie im Fall der Gaspolymerisation gemacht werden. Während das Polymer der FI-Katalysatoren T-29 und Z-9 aus vielen kleinen Polymerkugeln agglomeriert ist, scheint das PE des MBI-Katalysators ein kompaktes Partikel mit Erhebungen und Vertiefungen auf der Oberfläche zu sein. Für alle Katalysatoren ist die Oberfläche ebenfalls riesig und mit Polymerfäden überzogen.

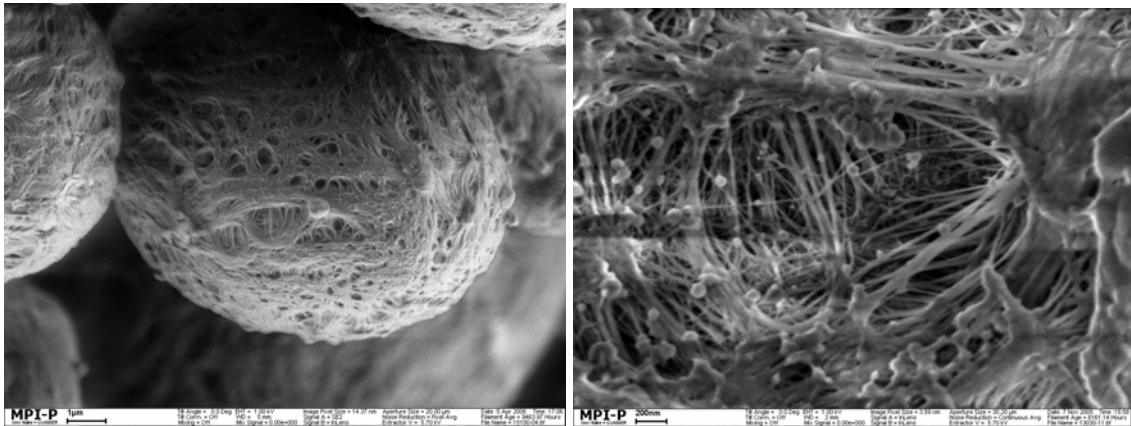
### **7.5.2 Interpretation der SEM-Bilder**

Die Bildung des Polyethylens verläuft im Falle der FI-Katalysatoren anders als in dem des MBI. Zwar wurde in den Studien zum Polymerisationsverhalten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysortypen gefunden, anhand der SEM-Bilder des Polyethylens aus verschiedenen langen Polymerisationen können aber deutliche Unterschiede festgestellt werden. Während das PE des FI-Katalysators blasenartig gebildet wird und so die ursprüngliche Form des Partikels nicht genau wieder gibt, entsteht das PE des MBI Katalysators kompakt auf der Oberfläche des Katalysatorpartikels und repliziert so die Form des Katalysatorpartikels besser. Die unterschiedliche Morphologie könnte vielleicht durch ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten des Polymers erklärt werden. Während der MBI-Katalysator Polymer von etwa 1.500.000 g/mol ( $M_w$ ) produziert, wird von den FI-Katalysatoren PE mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 3.500.000 g/mol (FI-Zirkonkatalysator) bzw. 6.000.000 g/mol (FI-Titankatalysator) gebildet.

Die Polymerisation wird sowohl im Fall der FI-Katalysatoren als auch im Fall des MBI-Katalysators nicht auf allen Latexpartikeln gleichzeitig gestartet, sondern setzt in manchen Bereichen des Katalysatorpartikels verzögert ein, obwohl auf der Oberfläche genügend Monomergas vorhanden sein sollte. Während in manchen Bereichen schon viel Polymer gebildet wurde, konnten in anderen Bereichen noch große Ansammlungen von nicht aktivem Katalysator gefunden werden (Abbildung 7-28). Die Latexpartikel können deshalb als Minireaktoren angesehen werden, auf denen die Polymerisation unterschiedlich schnell eingeleitet wird.

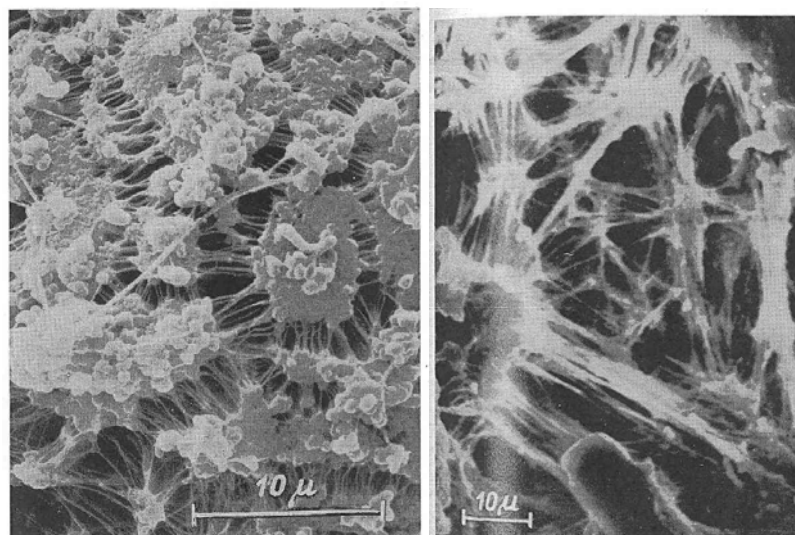




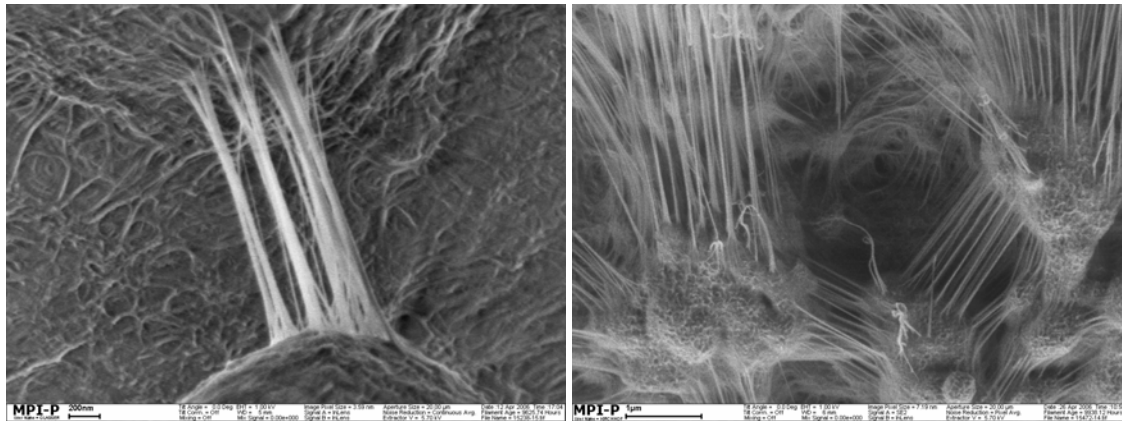


**Abbildung 7-30** SEM Aufnahmen der rissige Oberfläche (links) eines FI-Katalysatorpolymers und (rechts) eines MBI-Katalysatorpolymers und Ansammlungen von Polymerfäden auf der Oberfläche

Bei langen Polymerisationszeiten und unterschiedlichen Mengen an produziertem Polymer im Inneren eines Katalysatorpartikels und auf dessen Oberfläche kann es zu einem Riss der Polymerhülle auf der Oberfläche kommen (Abbildung 7-30), die durch Polymerisationskräfte im Inneren des Polymers hervorgerufen wird<sup>123</sup>. Dadurch wird auf der Oberfläche der Polymerpartikel die Polymermembran zu einem Netzwerk von Fibrillen verstreckt. Dieses Verhalten ist laut Marchessault besonders häufig für hochmolekulares Polyethylen mit verknäulten Polymerketten zu beobachten und lässt sich auch auf nascentes Polyethylen übertragen.

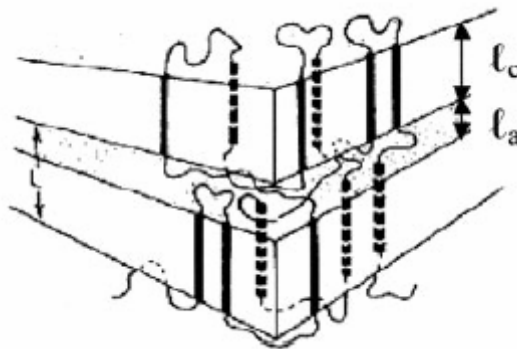


**Abbildung 7-31** SEM Aufnahmen von „Roh“-PE eines  $VCl_3$  Katalysators aus der Literatur mit ähnlichem Muster wie PE der geträgerten Katalysatoren. Quelle: R.H. Marchessault Kolloid-Z. u. Z. Polymere 1973, 251, 563.



**Abbildung 7-32** SEM Aufnahmen von Ansammlungen von Polymerfäden auf der Oberfläche von Polymerpartikeln (links) eines FI-Katalysators und (rechts) des MBI-Katalysators

Die auf der Partikeloberfläche gefundenen Polymerfäden können durch so genannte interkristalline Verknüpfungen im Polyethylen entstanden sein. Diese interkristallinen Verknüpfungen entstehen, wenn eine Polymerkette in zwei unterschiedlichen Sphärolithen des Polymers eingebaut wird<sup>124</sup>. Solche Verknüpfungen wurden besonders häufig bei UHMWPE gefunden, da die Polymerkette aufgrund ihrer Länge besonders gut in unterschiedlichen Sphärolithen auskristallisieren kann<sup>125</sup>.

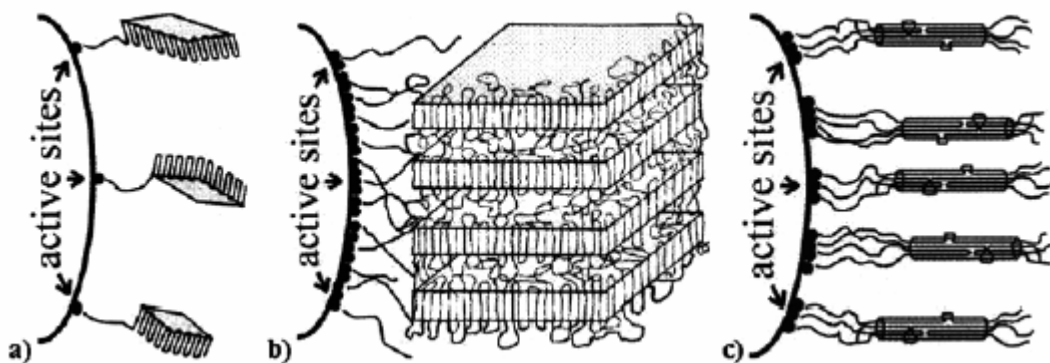


**Abbildung 7-33** Schematische Darstellung interkristalliner Verknüpfungen

Einen Hinweis auf eine hohe Konzentration an interkristallinen Verknüpfungen geben die Schmelztemperaturen des rohen, direkt dem Reaktor entnommenem Polyethylenpulvers im Vergleich mit aufgeschmolzenem und wieder auskristallisiertem Polyethylen. So konnte für verschieden Polymerproben, die durch homogene und heterogene Polymerisation hergestellt worden waren, nachgewiesen werden, dass besonders in der heterogenen Polymerisation bei hohen Polymerisationstemperaturen

ein hohes Maß an interlaminaeren Verknüpfungen entsteht<sup>126</sup>. Dies kann anhand der Temperaturdifferenz des Schmelzpunktes zwischen dem ersten und zweiten Heizzyklus einer DSC Messung festgestellt werden. Je höher die Temperaturdifferenz des Schmelzpunktes, desto mehr interlaminaere Verknüpfungen liegen zwischen den Sphärolithen vor. Bei einer Temperaturdifferenz von 5 bis 10 °C ist die Konzentration an interkristallinen Verknüpfungen sehr hoch.

Im Fall der heterogenen Polymerisation werden diese interkristallinen Verknüpfungen gebildet, wenn bei einer dichten Besiedelung der Trägeroberfläche mit aktiven Zentren und hohen Polymerisationstemperaturen ineinander verhedderte Polymerketten entstehen. Dies ist bevorzugt dann der Fall, wenn die Geschwindigkeit der Kettenbildung schneller ist als deren Kristallisation. Dann wird ein Verheddern der Polymerketten begünstigt, bevor diese auskristallisieren und die interkristallinen Verknüpfungen entstehen.

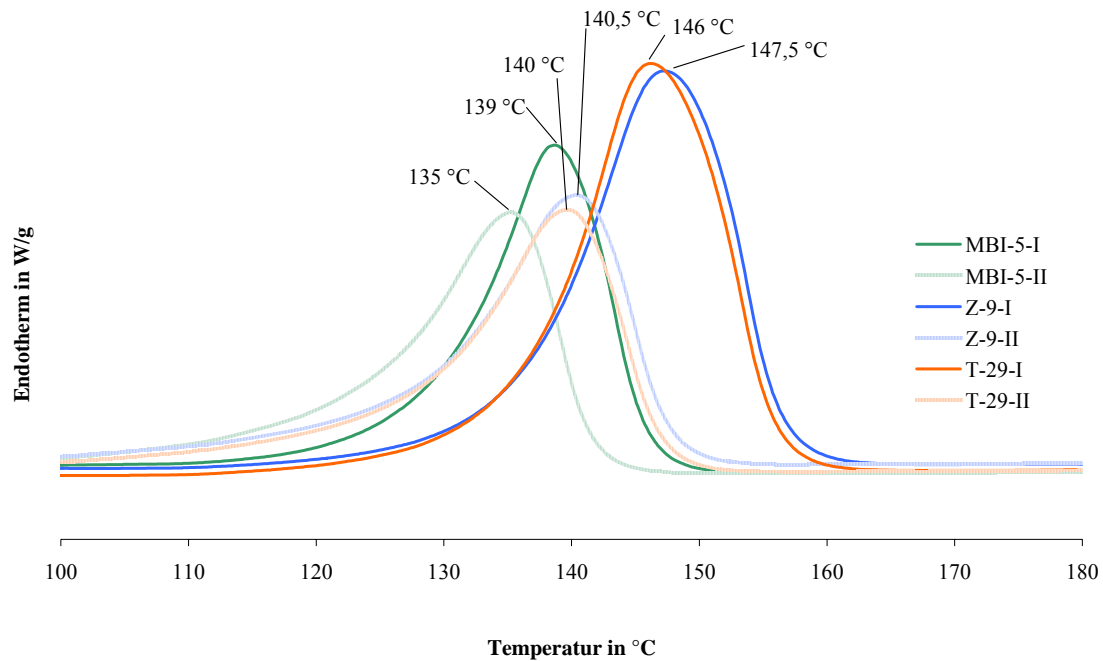


**Abbildung 7-34** Darstellung der Bildung von interkristallinen Verknüpfungen. a.) geringe Beladung und fehlende Wechselwirkung zwischen den Polymerketten resultieren in kleinen, kettengefalteten Kristallen; b.) hohen Katalysatorkonzentration, hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und niedrige Kristallisationsrate können zu verknäulten Ketten und verzweigten Kristallen; c.) mittlere Katalysatorbeladung und gleiche Polymerisations- und Kristallisationsrate führen zu wenig verknäulten Polymerketten. Quelle: J. Loos, Polym. Bull. 2002, 48, 191.

Um das erhaltene Polymer auf interkristalline Verknüpfungen zu untersuchen, wurden von allen drei Katalysatorsystemen die Schmelztemperaturen der Polymere im ersten und zweiten Heizzyklus der DSC-Messungen miteinander verglichen.

Für alle drei Katalysatorsysteme wurde eine deutliche Differenz zwischen den Schmelzpunkten im ersten und zweiten Heizzyklus gefunden. Das Polyethylen des MBI Katalysators besaß mit 4 °C die niedrigste Temperaturdifferenz. Die Differenz der

Schmelztemperatur des PEs der FI-Katalysatoren lag bei 6 °C für den FI-Titankatalysator und 7 °C für den FI-Zirkonkatalysator (Diagramm 7-18).



**Diagramm 7-18** DSC-Kurven der Polymere von MBI-5, Z-9 und T-29 im ersten und zweiten Heizzyklus

Die erhaltenen Differenzen der Schmelztemperaturen bestätigen die Vermutung, dass durch die verwendeten Katalysatoren PE mit einem hohen Anteil an interkristallinen Verknüpfungen erhalten wird. Werden benachbarte Sphärolithe, die durch interkristalline Verknüpfungen miteinander verbunden sind, durch Wachstum des PE-Partikels voneinander getrennt, kann es zu den beobachteten Polymerfäden auf der Oberfläche der Polymerpartikel kommen. Bündel solcher interkristalliner Verknüpfungen werden im Englischen Tie-Molecules genannt<sup>127</sup>.

Der Vergleich zwischen SEM-Aufnahmen von Polymerproben, die in Gasphasenpolymerisation erhalten wurden und solchen aus Polymerisation in Suspension zeigte, dass vergleichbare Polymerisationsprozesse ablaufen, da ähnliche Polymormorphologien erhalten wurden. Für die FI-Katalysatoren wurde auch bei hohem Druck eine Agglomeration von kleinen PE-Partikeln erhalten, während das Polymer des MBI-Katalysators wie ein einziges kompaktes Partikel wirkte.

## 7.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Katalysatoren auf dem in der Arbeitsgruppe entwickelten Latexpartikelträgersystem immobilisiert. Die erhaltenen Katalysatorsysteme wurden auf Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit bereits existierenden Systemen, die auf Metallocenkatalysatoren basierten, untersucht. Zum Vergleich wurde neben einem FI-Zirkonkatalysator und einem FI-Titankatalysator der MBI-Katalysator verwendet.

Im Fall des MBI-Katalysators konnte gezeigt werden, dass im Immobilisierungsprozess nicht die ganze zugegebene Menge an Komplex immobilisiert werden konnte. Während sich für beide FI-Katalysatoren die gewünschte Konzentration an Katalysator auf den Latexpartikeln einstellte, konnte für den MBI-Katalysator nur etwa die Hälfte der ursprünglich gewünschten Konzentration an Metall auf dem Trägermaterial gemessen werden. Dies kann wahrscheinlich mit dem unterschiedlichen Aktivierungsverhalten der FI-Katalysatoren und dem Metallocen erklärt werden.

Durch kinetische Studien konnte gezeigt werden, dass sich das Polymerisationsverhalten der drei unterschiedlichen Katalysatoren nicht wesentlich voneinander unterscheidet und somit eher das Trägermaterial einen großen Einfluss auf Polymerisationsverhalten hat. Dafür wurden deutliche Unterschiede im Vergleich zu Silica-geträgerten Katalysatoren gefunden. Während das Polymerisationsverhalten der Silica-geträgerten Katalysatoren in vier Phasen (Präpolymerisations-, Diffusions-, Katalysatorfragmentierungs- und Partikelexpansionsphase) eingeteilt werden kann, konnten für die Latex-geträgerten Katalysatoren nur zwei Phasen gefunden werden. In der ersten Phase zu Beginn der Polymerisation quillt das organische Trägermaterial in dem mit Monomer gesättigten Lösungsmittel an und nimmt das Monomere so in sich auf. Dadurch können die aktiven Zentren zu Beginn der Polymerisation direkt aus ihrer Umgebung mit Monomer versorgt werden, bis weiteres Monomeres von außen nachdiffundieren kann. Da das gesamte Trägermaterial mit dem Monomeren angequollen ist, kann die Polymerisation auf der Oberfläche und im Inneren des Katalysatorpartikels starten. In der zweiten Phase der Polymerisation, in der die aktiven Zentren durch von außen nachdiffundierendes Monomer beliefert werden, wird die Geschwindigkeit der Polymerisation vermutlich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomeren in das Polymerpartikel kontrolliert. Nur bei sehr hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten unter hohen Polymerisationstemperaturen konnte

eine Fragmentierungsphase beobachtet werden. Um diese genauer zu verstehen, bedarf es allerdings weiterer Experimente. Im Gegensatz zu den Silica-geträgerten Katalysatoren wurde für die Latex-geträgerten eine andauernd hohe Polymerisationsaktivität beobachtet.

Das unterschiedliche Polymerisationsverhalten wurde durch die videomikroskopischen Studien bestätigt. Während bei den Silica-geträgerten Katalysatoren zu Beginn der Polymerisation eine lange Phase ohne Wachstum der Katalysatorpartikel, begannen bei den Latex-geträgerten Katalysatoren sofort das Partikelwachstum, welches sich dann im Laufe der Polymerisation verlangsamt. Das unterschiedliche Polymerisationsverhalten kann vermutlich mit der unterschiedlichen Beschaffenheit des Trägermaterials erklärt werden. Während Silica nur in den Poren Monomer aufnimmt, quellen die Latexpartikel mit Monomer an und können die aktiven Zentren so direkt aus der Umgebung mit Monomergas bedienen, bis dieses von außen nachdiffundieren kann. Das harte Silica kann außerdem nur von außen nach innen durch das entstehende Polymer fragmentiert werden, während die locker agglomerierten Latexpartikel durch sich bildendes Polymer leichter aufgebrochen werden können. Die Polymerisation kann deshalb sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Katalysatorpartikels beginnen.

Obwohl im Polymerisationsverhalten kein Unterschied zwischen den Katalysatoren gefunden wurde, unterscheiden sich die Morphologien der erhaltenen Polymere. Während durch den MBI-Katalystor kompakte Polymerpartikel mit kleinen Erhebungen und Vertiefungen auf der Oberfläche entstehen, erscheint das Polymer der FI-Katalysatoren wie ein Agglomerat aus vielen kleinen Polymerkügelchen. An Aufnahmen von Polymerpartikeln aus einem sehr frühen Stadium der Ethenpolymerisation konnte gezeigt werden, dass sich die Latexpartikel wie Minireaktoren verhalten. So wurde die Polymerisation auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel nicht auf allen Latexpartikeln gleichzeitig gestartet. Das bedeutet, dass in einigen Bereichen schon aktiv Ethen polymerisiert wurde, während andere Bereiche noch inaktiv waren.

Für alle Katalysatoren konnte auf der Oberfläche der Polymerpartikel die Ausbildung von Fibrillen und Polymerfäden beobachtet werden. Die Fibrillen werden durch Ausdehnung der Polymerpartikel erzeugt. Da die Polymeraußenhülle nicht genügend mitwachsen kann, wird sie zuerst rissig und im Extremfall zu Fibrillen verstreckt. Durch interkristalline Verknüpfungen unterschiedlicher Sphärolithe werden auf dem sich ausdehnenden Partikel Polymerfäden gebildet.

# 8 Untersuchungen zur Ultraschallbehandlung der Latexträgerpartikel

## 8.1 Einleitung

Die in der Arbeitsgruppe entwickelte Trägerungsmethode<sup>54,57</sup> von Metallocenkomplexen auf Latexpartikeln sah nach der Mischung des Trägermaterials mit dem Cokatalysator zunächst keine weitere Behandlung der Mischung vor, sondern nach einigen Minuten Rühren oder auch Rühren über Nacht wurde der voraktivierte Katalysator, in den meisten Fällen  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}_2$ , zur Mischung gegeben, und die Mischung durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet. Da während der Gefriertrocknung des Trägermaterials oft harte Agglomerate gebildet werden, die sich durch einfaches Rühren vermutlich nicht wieder in die Primärpartikel zerlegen lassen, wurde die Trägerungsmethode von D. Fischer im Rahmen seiner Diplomarbeit weiterentwickelt. Fischer modifizierte die Trägerung auf den Latexpartikeln, indem er die Mischung aus Trägermaterial und Cokatalysator erst für einige Minuten miteinander reagieren ließ und sie dann für etwa 15 Minuten im Ultraschallbad behandelte. Direkt danach oder nach bis zu einstündigem Rühren wurde der Mischung der voraktivierte Katalysator zugegeben und das Katalysatorsystem im Vakuum getrocknet.

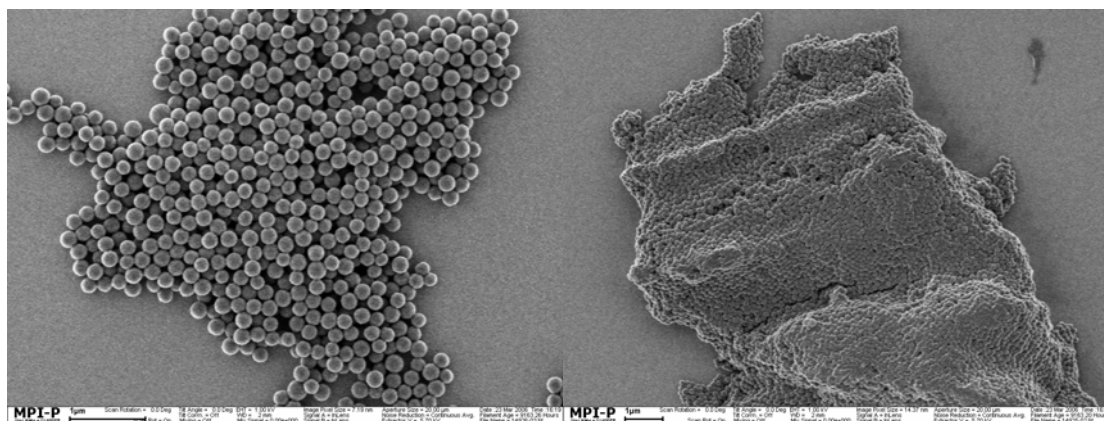
Im Vergleich mit identischen Katalysatorsystemen, die ohne Ultraschallbehandlung hergestellt wurden, lieferten die so hergestellten Systeme eine um etwa 20-30% höhere Aktivität für Katalysatorsysteme auf der Basis von Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln. Außerdem konnte die Thermostabilität der Systeme verbessert werden. Die Katalysatorsysteme waren selbst bei Polymerisationstemperaturen von 85 °C noch in der Lage, Ethylen zu polymerisieren, ohne dass die Polymerpartikel verschmolzen und so die Polymerisation zum Erliegen kam. Die Katalysatorsysteme, die mit Ultraschallbehandlung hergestellt wurden, lieferten Polyethylen von sehr hoher Schüttdichte und guter Produktmorphologie.

Die Auswirkungen der neuen Trägerungsmethode auf das Katalysatorsystem wurden damit erklärt, dass die getrockneten Latexpartikel durch Ultraschallbehandlung in die

ursprünglichen Primärpartikel zerlegt werden und nach Zugabe des voraktivierten Katalysators dieser auf dem Latexpartikeln homogener verteilt werden kann. Durch die gleichmäßige Verteilung des Katalysators auf dem Trägermaterial konnte es während der Polymerisation nicht zu lokalen Überhitzungen kommen, die durch eine lokal zu dichte Besiedlungen von Katalysator auf dem Träger erzeugt werden kann. Das Katalysatorsystem war so thermisch stabiler. Es wurde allerdings nicht untersucht, ob durch die Ultraschallbehandlung tatsächlich eine homogenere Verteilung des Katalysators auf dem Trägermaterial bewirkt wird. Deshalb sollte durch Kombination verschiedener Methoden die Auswirkungen der Ultraschallbehandlung auf die Immobilisierung der Metallocene untersucht werden.

## 8.2 Untersuchungen an Latexpartikeln ohne weitere Katalysatorkomponenten

Vor den Untersuchungen zur Ultraschallbehandlung der Katalysatorsysteme wurde ein Experiment zur Auswirkung der Ultraschallbehandlung auf die getrockneten Latexpartikel alleine ohne Zusatz von Cokatalysator oder Katalysator durchgeführt. Dazu wurden einige Milligramm der PEO-funktionalisierten Latexpartikel in Toluol ohne den Zusatz weiterer Komponenten redispergiert. Ein Ansatz wurde für 30 Minuten in Toluol bei höchster Umdrehung gerührt, während ein zweiter Ansatz für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend für 10 Minuten gerührt wurde. Jeweils ein Tropfen der erhaltenen Dispersionen wurde auf einen Siliziumwafer aufgetragen und getrocknet.



(A)

(B)

**Abbildung 8-1** SEM-Aufnahmen von Latexpartikel (A) mit und (B) ohne Ultraschallbehandlung



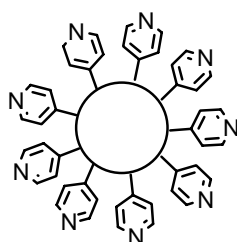
Im Vergleich der SEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die getrockneten Latexpartikel durch die Ultraschallbehandlung wieder fast vollständig in die Primärpartikel aufgespaltet wurden (Abbildung 8-1, A). Die Agglomerate, die auf den SEM-Aufnahmen sichtbar sind, besitzen eine derart lockere Packung, dass sie während des Trocknens auf dem Siliziumwafer entstanden sein müssen. Die SEM-Aufnahmen der Latexpartikel ohne Ultraschallbehandlung zeigen kompakte Agglomerate mit einer dichten Packung der Partikel. Die Agglomerate, die in Abbildung 8-1 (B) sichtbar sind, waren während der Gefriertrocknung der Latexdispersion durch Verfilmung entstanden und konnten durch alleiniges Rühren in Toluol nicht wieder aufgelöst werden. Für die Immobilisierung des voraktivierten Katalysators bedeutet dies, dass dieser durch die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel gleichmäßig auf der Oberfläche jedes einzelnen Partikels aufgetragen werden kann. Dagegen dürfte es für den Katalysator deutlich schwieriger sein, in die verfilmten Agglomerate der Latexpartikel einzudringen, die zurückbleiben, wenn die Partikel nicht mit Ultraschall behandelt werden. Die zur Immobilisierung des Katalysators zur Verfügung stehende Oberfläche ist auf den durch Ultraschall redispergierten Latexpartikeln größer als auf den verfilmten Agglomeraten, die zurückbleiben, wenn die Partikel nicht mit Ultraschall behandelt werden. Die Ultraschallbehandlung dürfte also zu einer homogenen Verteilung des Katalysators in den entstehenden sekundären Katalysatorpartikeln führen.

### **8.3 EDX-Analyse zweier Katalysatorsysteme**

Die EDX-Analyse erlaubt die Bestimmung der Elementverteilung für einige Komponenten wie Aluminium, Silizium oder Kohlenstoff in einem zu analysierenden Partikel. Durch die EDX-Analyse können zum Beispiel Aussagen über die Verteilung der Elemente innerhalb eines Katalysatorpartikels getroffen werden. Die Analysen könnten also Aufschluss darüber geben, ob der Cokatalysator, der Aluminium enthält, durch die Behandlung mit Ultraschall im Katalysatorpartikel gleichmäßiger verteilt wird. Die Konzentration an Zirkon ist in den Katalysatorpartikel zu niedrig, um durch EDX-Analyse erfasst werden zu können.

Für die EDX-Analyse wurden zwei Katalysatorsysteme herangezogen, die in der Zusammensetzung völlig identisch waren und sich nur in der Trägerungsmethode

unterschieden. Katalysatorsystem M-PY-1 wurde ohne Ultraschallbehandlung der Latexpartikel hergestellt. Dazu wurden die Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel PY-1 (Zusammensetzung: 57mol% Styrol, 36 mol% 4-Vinylpyridin, 7 mol% Divinylbenzol) mit dem Cokatalysator MAO lediglich durch Rühren für 30 min in Toluol redispersiert und der voraktivierte Katalysator zur Mischung zugegeben. Nach dem Trocknen erhielt man das einsatzbereite Katalysatorsystem. Katalysatorsystem M-PY-2-US wurde wie M-PY-1 hergestellt, jedoch wurde vor Zugabe des voraktivierten Katalysators die Träger-MAO-Mischung für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

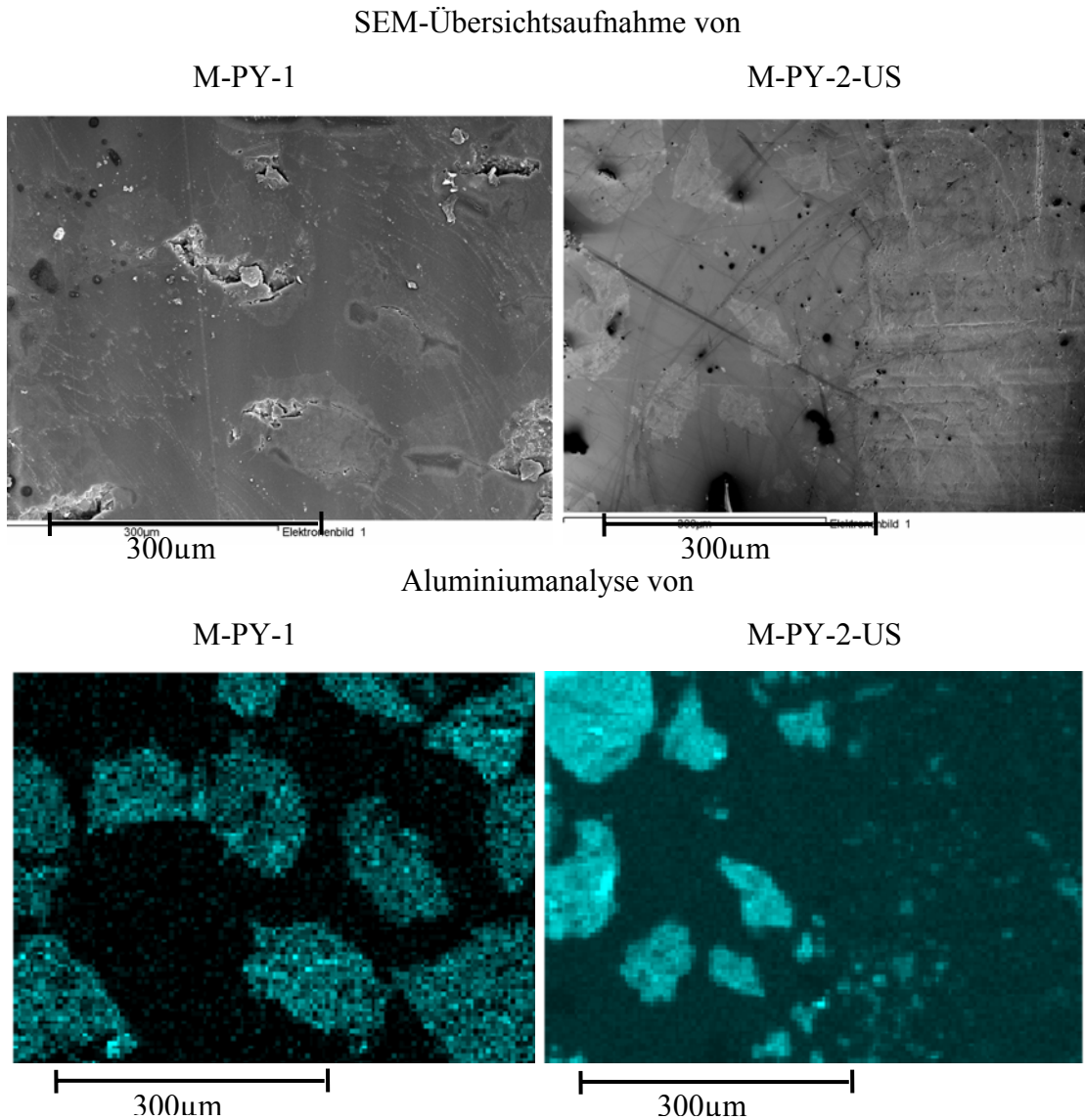


**Abbildung 8-2** Zur Herstellung der Katalysatorsysteme verwendete Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel

**Tabelle 8-1** die untersuchten Katalysatorsysteme

Katalysatorsystem	Träger	Immobilisierung	Beladung [ $\mu\text{mol Zr}/(\text{g Kat})$ ]	Al:Zr- Verhältnis
M-PY-1	PY-1	Ohne Ultraschall	30	350
M-PY-2-US	PY-1	Mit Ultraschall	30	350

Beide Katalysatorsysteme wurden an der Luft deaktiviert und in Einbettungsharze eingebracht. Nach Anfertigung von Ultramikrotomschnitten wurde die Verteilung einiger Elemente durch TEM- Mirkographien analysiert.

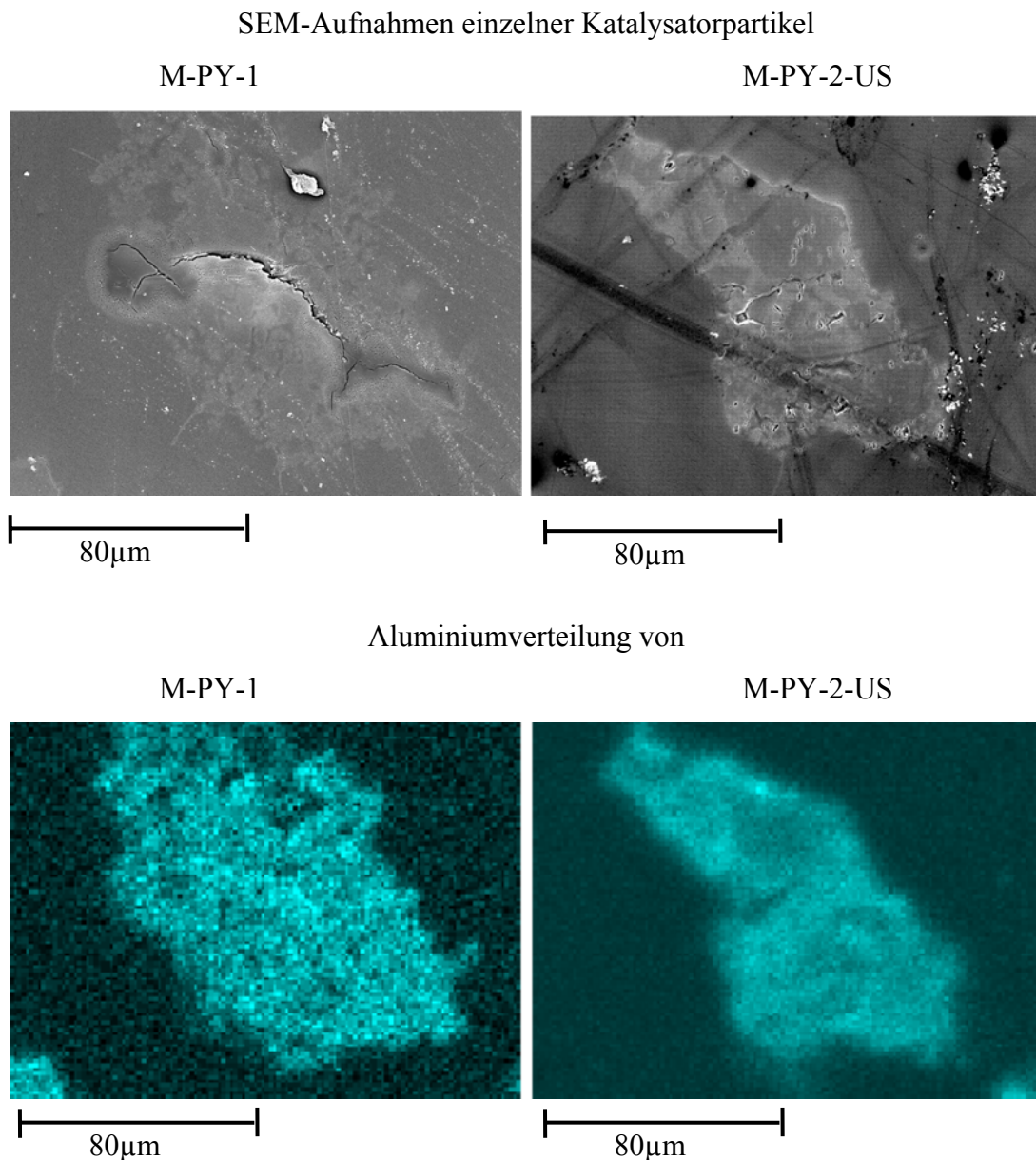


**Abbildung 8-3** SEM-Übersichtsaufnahme des Ultramikrotomschnitts (oben) von Katalysator M-PY-1 (links) und M-PY-2-US (rechts), darunter EDX-Analyse: Verteilungsbilder für Aluminium von M-PY-1 (links) und M-PY-2-US (rechts)

In den SEM-Übersichtsaufnahmen (Abbildung 8-3) zeichnen sich die einzelnen Katalysatorpartikel nur schemenhaft ab. Im Verteilungsbild von Aluminium, das den gleichen Maßstab wie das entsprechende SEM-Bild hat, können die Katalysatorpartikel dagegen gut identifiziert werden, da nur innerhalb der Katalysatorpartikel Aluminium vorhanden war.

In Abbildung 8-4 ist jeweils die Vergrößerung eines einzelnen Katalysatorpartikels dargestellt. Anhand der Verteilungsbilder für Aluminium innerhalb der

Katalysatorpartikel kann nicht darauf geschlossen werden, dass der Cokatalysator durch die Ultraschallbehandlung auf den Latexpartikeln gleichmäßiger verteilt wird.



**Abbildung 8-4** Vergrößerung eines einzelner Katalysatorpartikel als SEM-Aufnahme und Verteilungsbild von Aluminium. M-PY-1 (links) und M-PY-2-US (rechts)

Sowohl bei Katalysatorsystem M-PY-1 als auch bei Katalysatorsystem M-PY-2-US ist die Verteilung von Aluminium im Partikel inhomogen und es werden Stellen mit höherer Aluminiumkonzentration gefunden als in anderen Bereichen innerhalb des Katalysatorpartikels, wie anhand der unterschiedlichen Farbintensität innerhalb der Katalysatorpartikel zu erkennen ist. Durch die unterschiedlich erscheinende Auflösung der Elementverteilung ist es außerdem schwer, eine sichere Aussage zu treffen. Die

EDX-Analyse ist daher im Falle der Latexträgerpartikel als eher ungeeignet anzusehen, um Information über die Verteilung von Cokatalysator im Partikel zu erhalten. Die Konzentration an Katalysator ist zu niedrig, um durch die EDX-Analyse des Zirkongehalts erfasst werden zu können.

## 8.4 Ethenpolymerisation bei hohem Druck

### 8.4.1 Die Katalysatorsysteme

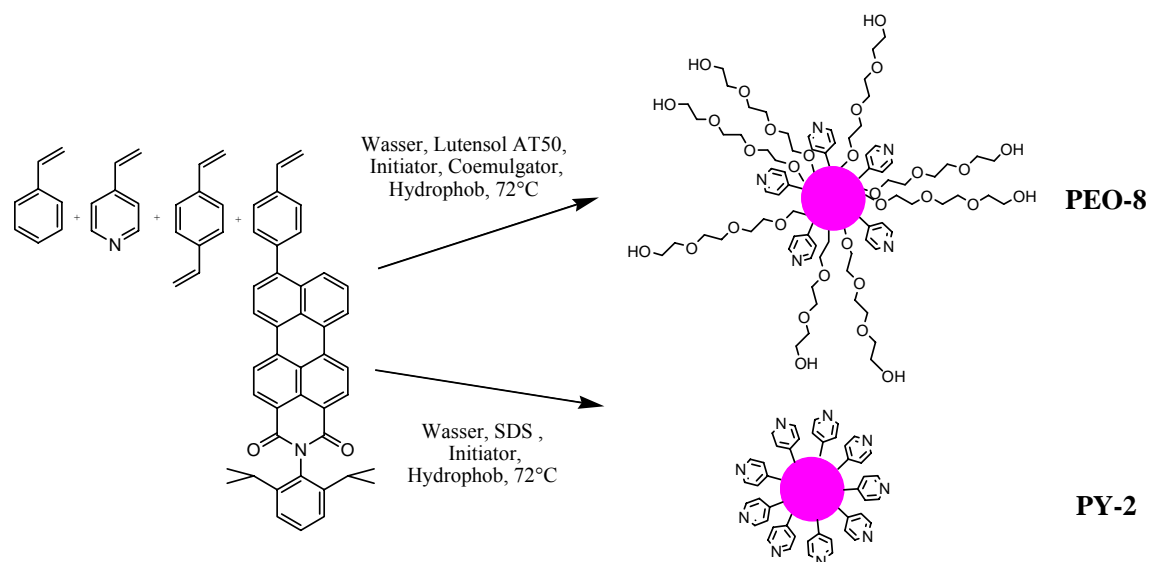
Zur Untersuchung der Auswirkung der Ultraschallbehandlung der Latexpartikel auf die Katalysatorsysteme wurden verschiedene Katalysatorsysteme jeweils mit und ohne Ultraschallbehandlung hergestellt.

Die verwendeten Latexpartikel hatten die in Tabelle 8-2 aufgeführten Zusammensetzungen.

**Tabelle 8-2** Die verwendeten Trägerpartikel

Träger	Styrol		4-Vinylpyridin		Divinylbenzol		Farbstoff [mol-%]	Partikelgröße [nm]
	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]		
PY-2	63	56,7	39,8	35,8	7,7	7	0,5	40
PEO-8	23,8	47	23,8	46	5,3	7	0,5	150

Die verwendeten Latexpartikel waren wie in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben hergestellt worden (Schema 8-1). Es wurden Untersuchungen mit PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln und Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln durchgeführt. Um konfokale Fluoreszenzstudien zum Fragmentierungsverhalten der Katalysatorsysteme durchführen zu können, waren die Partikel mit einem Perylenfarbstoff markiert (Schema 8-1).

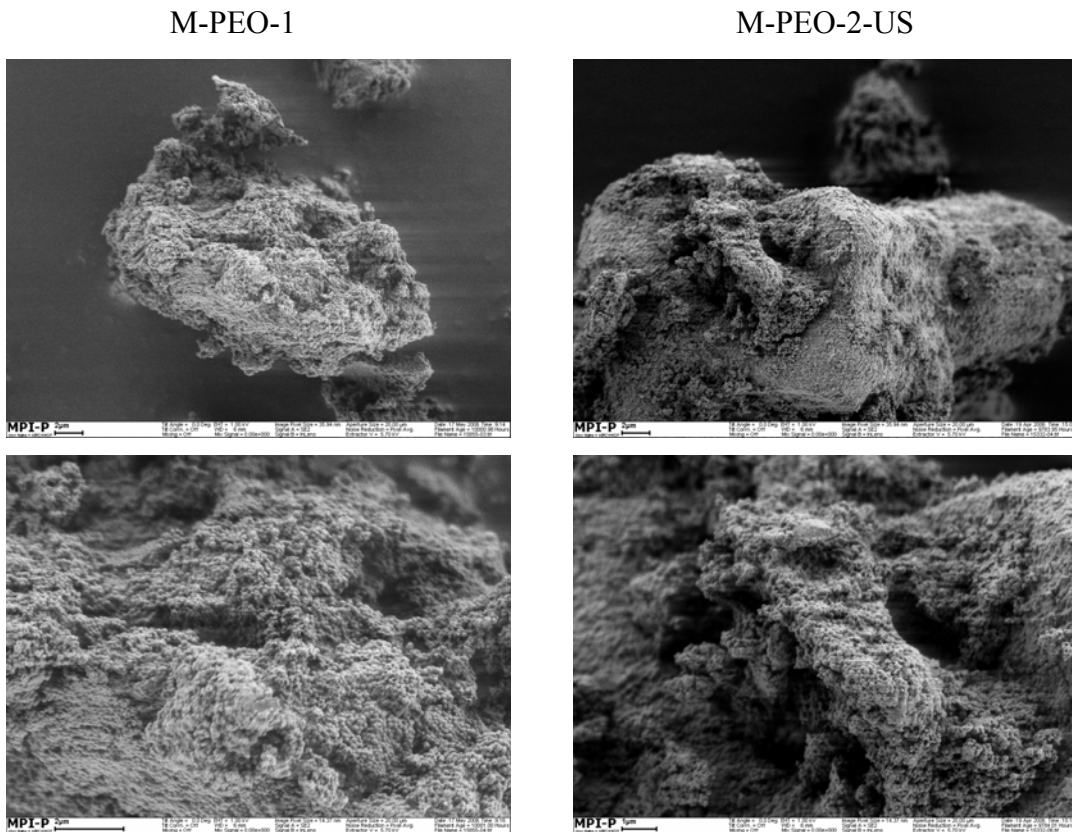

**Schema 8-1** Synthese der Farbstoff-markierten Latexpartikel

Bei der Herstellung der Katalysatorsysteme wurde die Latexpartikelträger mit MAO in Toluol gemischt und entweder nur für 30 Minuten gerührt oder erst für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt und dann für weitere 10 Minuten gerührt. Nach Zugabe des voraktivierten Katalysators zur Latexdispersion wurde der fertige Katalysator durch Trocknen im Vakuum erhalten (im Experimentellen Teil Kapitel 10: Trägerungsmethode A).

Es wurden die in Tabelle 8-3 zusammengestellten Katalysatoren hergestellt. Die Katalysatorsysteme, die mit Ultraschallbehandlung hergestellt wurden, sind mit US gekennzeichnet.

**Tabelle 8-3** Die verwendeten Katalysatorsysteme

Kat-Nr.	Träger	Methode	Beladung [ $\mu\text{mol Zr/g}$ ]	Aktivierung [Al:Ti]
M-PY-3	PY-2	Ohne US	30	350
M-PY-4-US	PY-2	Mit US	30	350
M-PEO-1	PEO-8	Ohne US	30	350
M-PEO-2-US	PEO-8	Mit US	30	350



**Abbildung 8-5** SEM-Aufnahmen von (links) M-PEO-1 (ohne US-Behandlung) und (rechts) M-PEO-2-US (mit US-Behandlung)

In den SEM-Aufnahmen stellen sich die Katalysatoren M-PEO-1 und M-PEO-2-US als nicht kompakte Partikel dar. Die Partikel hatten auf der Oberfläche zum Teil tiefe Löcher oder den Partikeln hingen weitere kleinere Partikel an, die bei mechanischer Einwirkung abbrechen würden. In der Vergrößerung werden die primären Latexpartikel, aus denen das Katalysatorsystem aufgebaut war, sichtbar. Diese erscheinen wie eingebettet in den Cokatalysator und werden durch diesen zusammengehalten. Im Vergleich kann anhand der SEM-Aufnahmen der Katalysatorpartikel zwischen den beiden Katalysatoren kein auffälliger Unterschied in der Zusammensetzung gefunden werden.

#### **8.4.2 Ethenpolymerisation**

Zur Bestätigung der Ergebnisse aus der Diplomarbeit von D. Fischer und zur Kontrolle der Polymerisationsaktivität wurden die hergestellten Katalysatoren nochmals in der Ethenpolymerisation bei hohem Druck getestet. Die Katalysatoren wurden bei einer

Polymerisationstemperatur von 75 °C in 400 ml Isobutan mit 5 mmol TIBA als *Scavenger* bei 40 bar Ethendruck getestet.

**Tabelle 8-4** Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit den hergestellten Katalysatoren

Nr.	Träger	Methode	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]
M-PY-3	PY-2	Ohne US	4000
M-PY-4-US	PY-2	Mit US	6800
M-PEO-1	PEO-8	Ohne US	6000
M-PEO-2-US	PEO-8	Mit US	4000

*Polymerisationsbedingungen:* 75 °C, 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, *Polymerisationszeit:* 60 min.

Für den MBI-Katalysator, der auf rein Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln geträgert war, konnte die Tendenz bestätigt werden, dass durch die Ultraschallbehandlung höhere Aktivitäten erhalten werden. Für das Katalysatorsystem M-PY-3, das ohne Ultraschallbehandlung hergestellt wurde, konnte eine Aktivität von 4000 kg PE/(mol Zr h bar) erhalten werden, während das Katalysatorsystem M-PY-4-US, das 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt worden war, eine Aktivität von 6800 kg PE/(mol Zr h bar) hatte. Damit lag die Aktivität von M-PY-4-US um 70 % über der von M-PY-3.

Für die PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln PEO-8 zeigte sich, dass das Katalysatorsystem M-PEO-1, das ohne Ultraschallbehandlung hergestellt worden war, eine höhere Aktivität besaß als das Katalysatorsystem M-PEO-2-US, das einer Ultraschallbehandlung unterzogen wurde. Während M-PEO-2-US nur eine Aktivität von 4000 kg PE/(mol Zr h bar) erreichte, lieferte M-PEO-1 eine Aktivität von 6000 kg PE/(mol Zr h bar).

Auffallend für das System M-PEO-1 war, dass das Polymerisationsverhalten über den Zeitraum der Reaktion sehr instabil war. So musste immer wieder beobachtet werden, dass das Temperiergerät starke Schwankungen der Reaktortemperatur abfangen musste, um die Polymerisationstemperatur konstant zu halten. Dies bedeutet, dass M-PEO-1 Phasen von mäßiger und höherer Aktivität durchlief. Bei Katalysatorsystem M-PEO-2-US wurde dagegen ein sehr gleichmäßiger Polymerisationsverlauf mit konstanter Temperatur im Reaktor beobachtet. Bei M-PEO-1 scheinen demnach während der Fragmentierung des Trägers Bereiche freigesetzt zu werden, die mit aktiven Zentren



besonders dicht besiedelt waren und so eine kurzzeitige Beschleunigung der Polymerisation auslösten, bis das Temperiersystem auf die veränderte Situation reagieren konnte.

Fraglich ist, warum das Katalysatorsystem M-PEO-1 ohne Ultraschallbehandlung aktiver ist als M-PEO-2-US. Zwar hatte sich wie in Kapitel 8.2 beschrieben eindeutig gezeigt, dass sich die PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel durch die Ultraschallbehandlung besser redispergieren lassen. Dennoch scheint die Ultraschallbehandlung einen Effekt auf das Katalysatorsystem auszuüben, der zu einer niedrigeren Aktivität führt als sie für nicht Ultraschall-behandelte Katalysatorsysteme gefunden wird. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Latexpartikel stärker vernetzten und somit langsamer fragmentieren. Dies müsste durch Fragmentierungsstudien mit Hilfe von farbstoffmarkierten PEO-Ketten untersucht werden.

## 8.5 Einfluss des Zeitpunkts der Ultraschallbehandlung

Neben der Auswirkung der Ultraschallbehandlung auf die Katalysatorsysteme an sich wurde überprüft, ob der Zeitpunkt der Ultraschallbehandlung einen Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysatorsystems hat. Wenn allein ein besseres Redispergieren der Latexpartikel durch die Ultraschallbehandlung bewirkt wird, sollte es keinen Unterschied machen, ob die Latexpartikel in Anwesenheit von MAO im Ultraschallbad behandelt werden oder ob erst die Behandlung im Ultraschallbad erfolgt und die Latexpartikel dann mit dem MAO vermischt werden.

Um dies zu untersuchen, wurden zwei identische Katalysatorsysteme hergestellt. Bei Katalysatorsystem M-PY-5-US erfolgte die Ultraschallbehandlung der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel nach Zugabe von MAO, während bei M-PY-6-US die gleichen Latexpartikel erst im Ultraschallbad behandelt wurden und dann die Zugabe des Cokatalysators erfolgte.

**Tabelle 8-5** Zusammensetzung der Katalysatorsysteme

Katalysatorsystem	Träger	Methode	Beladung [ $\mu\text{mol Zr/g Kat}$ ]	Aktivierung [Al:Zr]
M-PY-5-US	PY-1	US nach MAO	30	350
M-PY-6-US	PY-1	US vor MAO	30	350

Die Katalysatoren wurden bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen in 400 ml Isobutan mit 5 mmol TIBA als *Scavenger* bei 40 bar Ethendruck getestet.

**Tabelle 8-6** Aktivität der Katalysatorsysteme M-PY-5-US und M-PY-6-US

Nr.	Methode	Kat-Menge [mg]	T <sub>p</sub> [°C]	Aktivität [kg PE/(mol Zr h bar)]
M-PY-5-US -1	US nach MAO	16	70	5600
M-PY-5-US -2	US nach MAO	18	75	7300
M-PY-5-US -3	US nach MAO	17	80	9800
M-PY-6-US -1	US vor MAO	11	70	3100
M-PY-6-US -2	US vor MAO	8	75	3800
M-PY-6-US -3	US vor MAO	6	80	6400

*Polymerisationsbedingungen: 40 bar Ethendruck, 400 ml Isobutan, 5 mmol TIBA, 60 min, Beladung: 30 µmol Zr/(g cat), Al:Zr = 350:1.*

Das Katalysatorsystem M-PY-5-US (mit Ultraschallbehandlung nach Zugabe des Cokatalysators) lieferte deutlich höhere Aktivitäten als das Katalysatorsystem, bei dem die Ultraschallbehandlung vor der Zugabe von MAO durchgeführt wurde. Bei 70°C brachte M-PY-5-US eine Aktivität von 5600 kg PE/(mol Zr h bar) (Tabelle 8-6, M-PY-5-US-1), während M-PY-6-US nur eine Aktivität von 3100 kg PE/(mol Zr h bar) (Tabelle 8-6, M-PY-6-US-1) erreichte. Die Aktivität von M-PY-5-US lag bei den unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen zwischen 50% (bei 80 °C) und 80% (bei 70 °C) über der von M-PY-6-US.

Die durchgeführten Experimente haben zeigt, dass sich die Ultraschallbehandlung nicht nur auf die Latexpartikel selbst auswirkt, sondern auch Einfluss auf den Cokatalysator oder die Wechselwirkung zwischen dem Cokatalysator und den Latexpartikeln hat. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel in Anwesenheit des Cokatalysators dieser in die Latexpartikel eindringen und dort Reste von Wasser effektiver abreagieren kann. Eine weitere Erklärung kann sein, dass während der Ultraschallbehandlung eine bessere Durchmischung von Latexpartikeln und Cokatalysator erfolgt und so ein schnelleres Reagieren des Cokatalysators mit den nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche der Latexpartikel erreicht wird. Während der Experimente wurde beobachtet, dass nach Behandlung der Latexpartikel mit Ultraschall diese mit der Zeit wieder agglomerieren. Wird das MAO erst anschließend zugegeben, ist der Kontakt des Cokatalysators mit den Latexpartikeln weniger gut möglich, als

wenn beide während der Ultraschallbehandlung miteinander reagieren können. Außerdem ist die Ultraschallbehandlung eine Art der Energiezufuhr und kann so mit der Reaktion von MAO mit Silica unter Rückfluss in Toluol verglichen werden.

### 8.5.1 Kinetische Studien zur Ultraschallbehandlung

Für kinetische Studien in einem Glasreaktor mit 250 ml Inhalt wurden die unter 8.4 vorgestellten Katalysatorsysteme verwendet. Die Polymerisationen wurden in 130 ml Heptan als Polymerisationsmedium mit 2 ml TEA als *Scavenger* durchgeführt. Bei einem Druck von 2 bar und einer Reaktortemperatur von 70 °C wurde Ethen für eine Stunde polymerisiert und der zeitabhängige Verbrauch von Ethen online aufgenommen. Zum Abbruch der Polymerisation wurde der Überdruck aus dem Reaktor abgelassen und Methanol zur Reaktion gegeben. Das erhaltene Polymer wurde für 12 h in Methanol/HCl und für weitere 12 h in Methanol aufgereinigt und im Vakuum bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Unter Verwendung der verschiedenen Katalysatorsysteme zur Ethenpolymerisation wurden die in Tabelle 8-7 zusammengestellten Aktivitäten erhalten.

**Tabelle 8-7** erhaltenen Aktivitäten der Katalysatorsysteme im Kinetikreaktor

Nr.	Methode	Ausbeute [g]	Aktivität [kg PE/ mol Ti h bar]
M-PY-3	Ohne US	0,6	280
M-PY-4-US	Mit US	3,2	1260
M-PEO-1	Ohne US	1,6	740
M-PEO-2-US	Mit US	1,2	580

*Polymerisationsbedingungen: 2 bar Ethendruck, 130 ml Heptan, 14,6 mmol TEA, 60 min, Beladung: 30 µmol Zr/(g cat), Al:Zr= 350:1.*

Die erhaltenen Aktivitäten aus dem Kinetikreaktor bestätigen die Tendenz, dass für die Katalysatoren auf Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln eine höhere Aktivität gefunden wird, wenn das System mit Ultraschall behandelt wurde. So erbrachte M-PY-4-US eine Aktivität von 1260 kg PE/(mol Zr h bar) (M-PY-4-US-2), während unter den gegebenen Bedingungen M-PY-3 nur eine Aktivität von 280 kg PE/(mol Zr h bar) (M-PY-3-2) erlangte. Für die auf PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln geträgerten

Katalysatoren wurde gefunden, dass durch die Ultraschallbehandlung eine geringere Aktivität erhalten wird. Der Unterschied in der Aktivität mit 740 kg PE/(mol Zr h bar) (M-PEO-1) und 580 kg PE/(mol Zr h bar) (M-PEO-2-US) ist allerdings geringer als der der Katalysatorsysteme M-PY-3 und M-PY-4-US.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Polymerisationen unter hohem Druck in Isobutan wurden bei der Polymerisation in Heptan bei 2 bar sehr viel geringere Aktivitäten gefunden. Eine Erklärung hierfür kann die Verwendung von Triethylaluminium als *Scavenger* sein, das sich ähnlich wie TMA im großen Überschuss negativ auswirkt. So wurde für TMA beobachtet, dass ein großer Überschuss die Polymerisationsaktivität deutlich vermindert, da TMA vermutlich die Koordinationsstelle am aktiven Metallzentrum blockiert.

Um Aussagen über das Verhalten eines Katalysators im Laufe der Polymerisation treffen zu können, wird aus dem ermittelten Verbrauch an Ethen zur Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit die Gleichung

$$V_p = MF / (V_{mol} \cdot V_L \cdot 60000) \quad \text{Gleichung 7.1}$$

mit

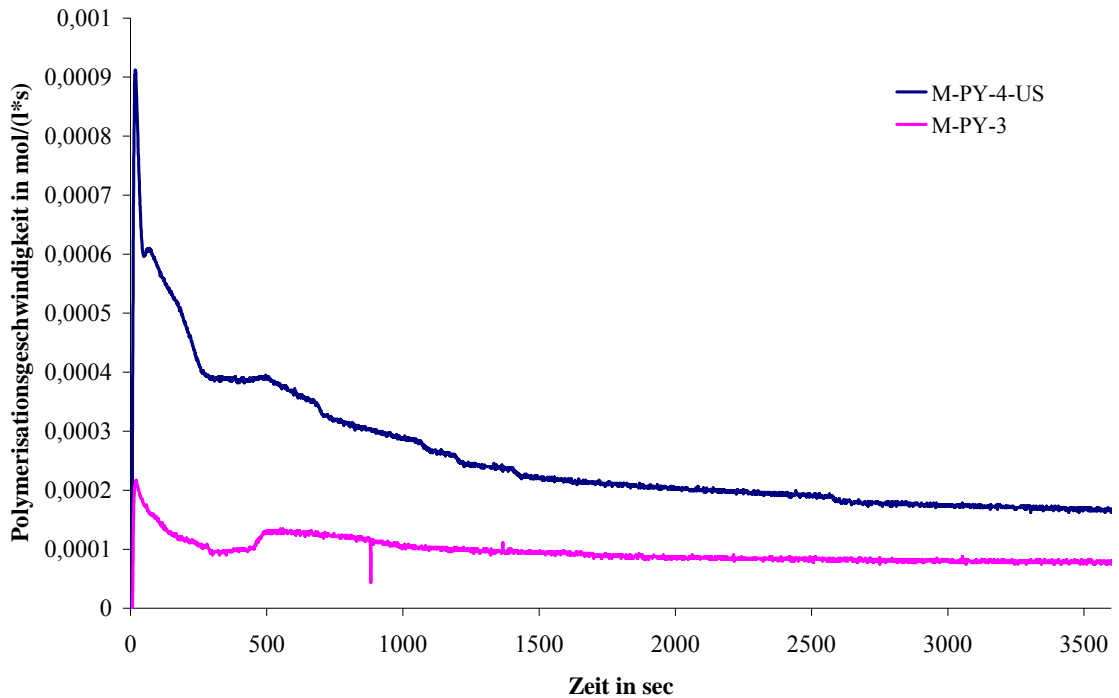
MF als Durchfluss des Gases Ethen in ml/min

$V_{mol}$  als Molvolumen des Monomers Ethen bei 1 bar und 20 °C in L/mol

(für Ethen = 24,23 L/mol) und

$V_L$  als Volumen des Lösungsmittels in L

herangezogen. Die berechnete Polymerisationsgeschwindigkeit wird im Diagramm gegen die Zeit aufgetragen. Durch die Betrachtung der Polymerisationsgeschwindigkeiten und den Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Kurve können Rückschlüsse auf das Verhalten der Katalysatoren und Auswirkungen von Träger oder Immobilisierungsmethoden getroffen werden.

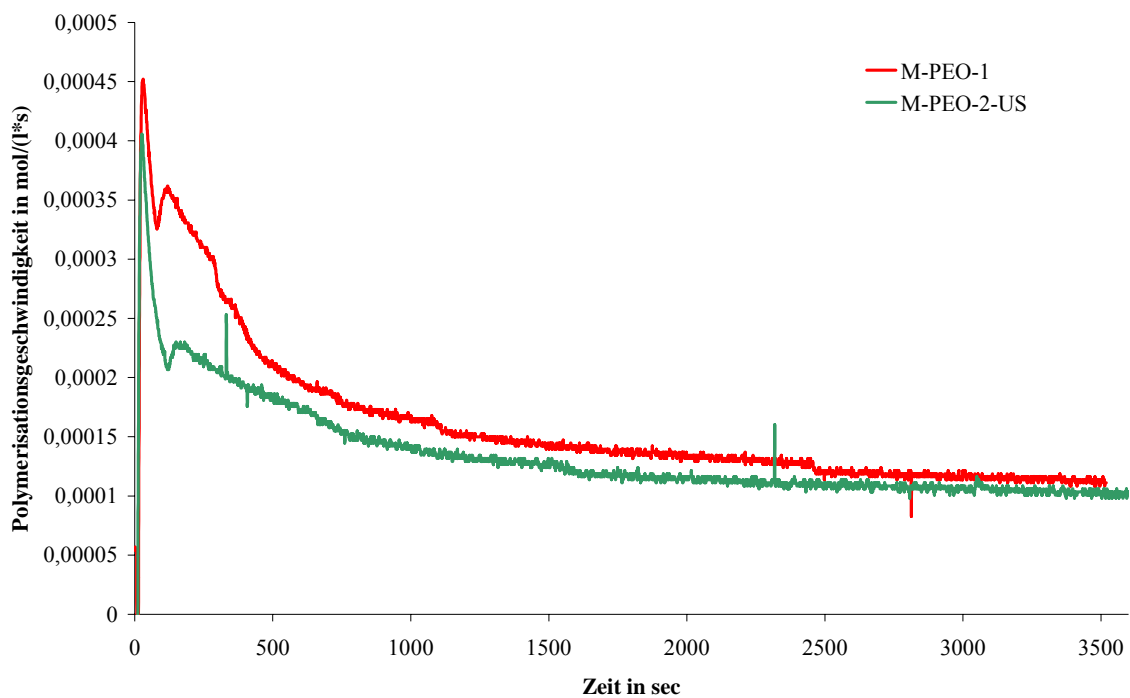


**Diagramm 8-1** Polymerisationsgeschwindigkeiten von M-PY-3 und M-PY-4-US im Vergleich. Polymerisationsbedingungen: 2 bar Ethendruck, 15 mmol TEA, 70 °C, 35 mg Katalysator

Wie in Diagramm 8-1 ersichtlich, startete bei Verwendung von Katalysatorsystem M-PY-3 die Polymerisation sehr viel langsamer als bei M-PY-4-US. Für M-PY-4-US wurde das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit sofort zu Beginn der Polymerisation mit  $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$  gefunden, während das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit von M-PY-3 zwar auch sofort zu Beginn der Polymerisation beobachtet wird, aber dort nur  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$  betrug. Das heißt, dass M-PY-4-US zu Beginn der Polymerisation eine fast 4,5-fach höhere Polymerisationsgeschwindigkeit besaß als M-PY-3. Für beide Katalysatoren musste nach dem Maximum ein rascher Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet werden. Dieser war jedoch relativ gesehen bei M-PY-3 geringer als bei M-PY-4-US. Im Verlauf der Polymerisation näherte sich M-PY-3 schneller seiner endgültigen Polymerisationsgeschwindigkeit von etwa  $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$  an als M-PY-4-US der endgültigen Geschwindigkeit von  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$ . Der rasche Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit kann mit einem diffusionskontrollierten Verlauf der Polymerisation erklärt werden. Das Monomer muss durch bereits gebildetes Polymer zu den aktiven Zentren diffundieren. Sind nicht genügend große Diffusionswege

vorhanden, ist die Geschwindigkeit der Polymerisation geprägt von der Geschwindigkeit der Monomerdiffusion in das Polymerpartikel.

Die sehr viel höhere Aktivität von M-PY-4-US im Vergleich zu M-PY-3 kann mit der sehr hohen Anfangsaktivität erklärt werden. Der Verbrauch an Ethen betrug bei M-PY-4-US nach 20 Minuten 1400 ml, während M-PY-3 bis zu diesem Zeitpunkt gerade ein Drittel davon, also 450 ml Ethen verbraucht hat. Im weiteren Verlauf ab etwa 25 Minuten Polymerisationszeit ist die Geschwindigkeit der Reaktion von M-PY-4-US nur noch etwa doppelt so hoch wie die von M-PY-3. Bei niedrigem Ethendruck wirkt sich die bei M-PY-4-US beobachtete hohe Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation deutlich auf den großen erhaltenen Aktivitätsunterschied aus.



**Diagramm 8-2** Polymerisationsgeschwindigkeiten von M-PEO-1 und M-PEO-2-US im Vergleich. Polymerisationsbedingungen: 2 bar Ethendruck, 15 mmol TEA, 70 °C, 35 mg Katalysator

Die Kurven der Polymerisationsgeschwindigkeit von M-PEO-1 und M-PEO-2-US unterscheiden sich deutlich weniger voneinander als die Kurven von M-PY-3 und M-PY-4-US. Beide Katalysatoren besitzen eine nahezu identische Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation von etwa  $4,0 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s) für M-PEO-2-US bzw.  $4,5 \cdot 10^{-4}$  mol/(l\*s). Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Ultraschall-behandelten Katalysators fällt jedoch sehr viel schneller ab als für den nicht Ultraschall-behandelten Katalysator. Beide Polymerisationskurven durchlaufen nach dem Absinken der

Polymerisationsaktivität ein zweites Maximum und verlangsamten von dort die Polymerisationsgeschwindigkeit stetig. M-PEO-1 besitzt im Verlauf der Polymerisation mit etwa  $1,25 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s) eine etwas höhere Polymerisationsgeschwindigkeit als M-PEO-2-US mit etwa  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/(l·s). Die Polymerisationsgeschwindigkeit der beiden Katalysatoren ist damit etwas niedriger als die des Katalysatorsystems M-PY-4-US, aber höher als die von M-PY-3.

## **8.6 Untersuchung des Partikelwachstums durch Videomikroskopie**

Zur weiteren Untersuchung der Unterschiede zwischen den Katalysatorsystemen M-PY-3 und M-PY-4-US sowie M-PEO-1 und M-PEO-2-US wurden mit diesen Katalysatorsystemen Gasphasenpolymerisationen unter dem Mikroskop durchgeführt und das Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel mittels der alle 10 Sekunden aufgenommenen Bilder ausgewertet. Die Gasphasenpolymerisation wurde bei 55 °C und einem Ethendruck von 4 bar durchgeführt. Die erhaltenen Bilder wurden wie unter 7.2.3 beschrieben ausgewertet und die erhaltenen Partikelgrößen gegen die Zeit aufgetragen.

### **8.6.1 Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel der unterschiedlichen Katalysatorsysteme**

Für Katalysator M-PY-3 wurden die in Abbildung 8-6 beschrifteten Katalysatorpartikel analysiert die relative Zunahme des Durchmessers ( $ECD/ECD_0$ ) gegen die Zeit aufgetragen.

#### **Katalysatorsystem M-PY-3**

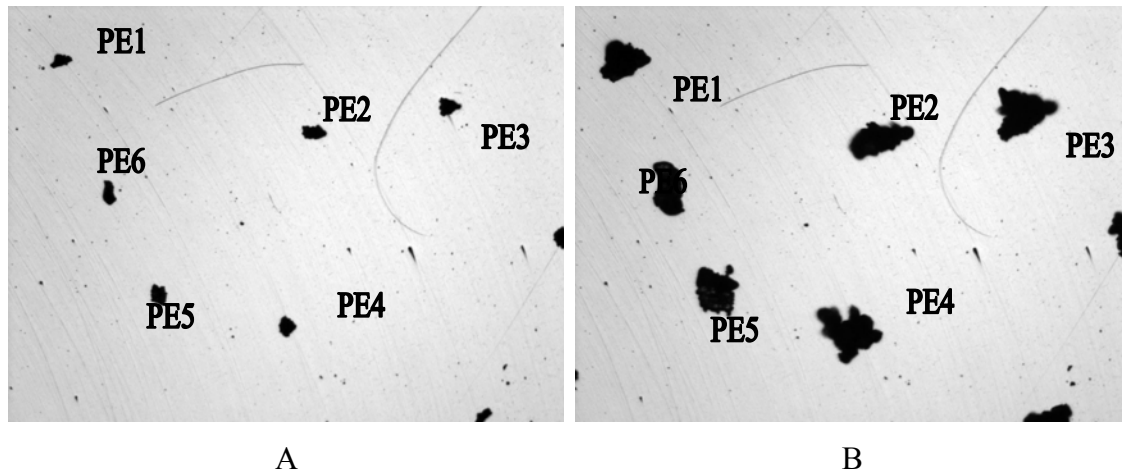


Abbildung 8-6 Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit M-PY-3

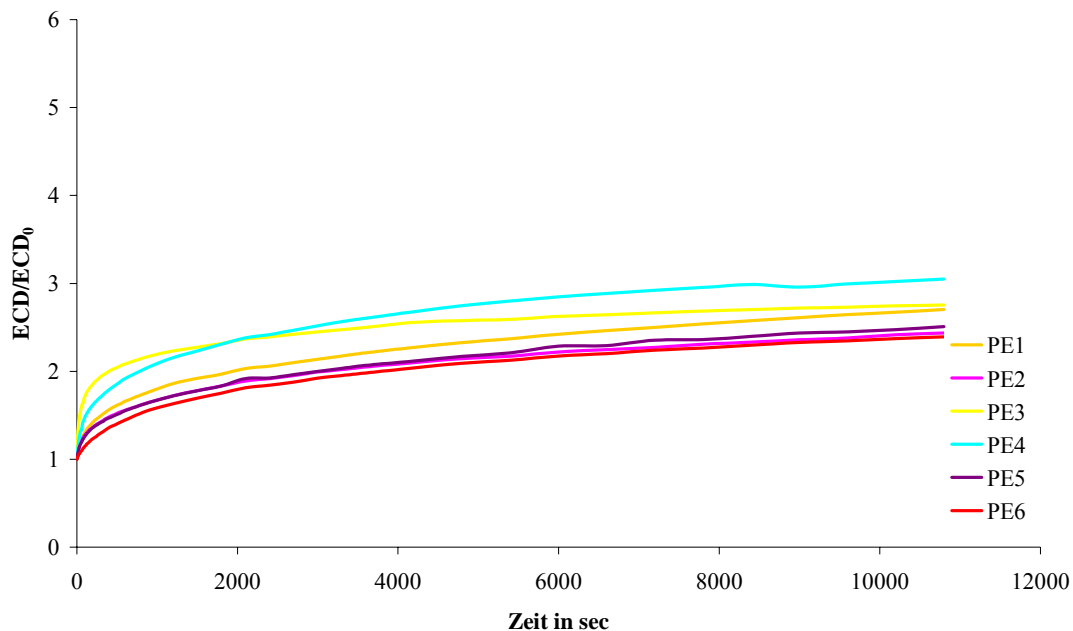


Diagramm 8-3 Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel des M-PY-3 bei einem Ethendruck von 4 bar und 55 °C Polymerisationstemperatur.

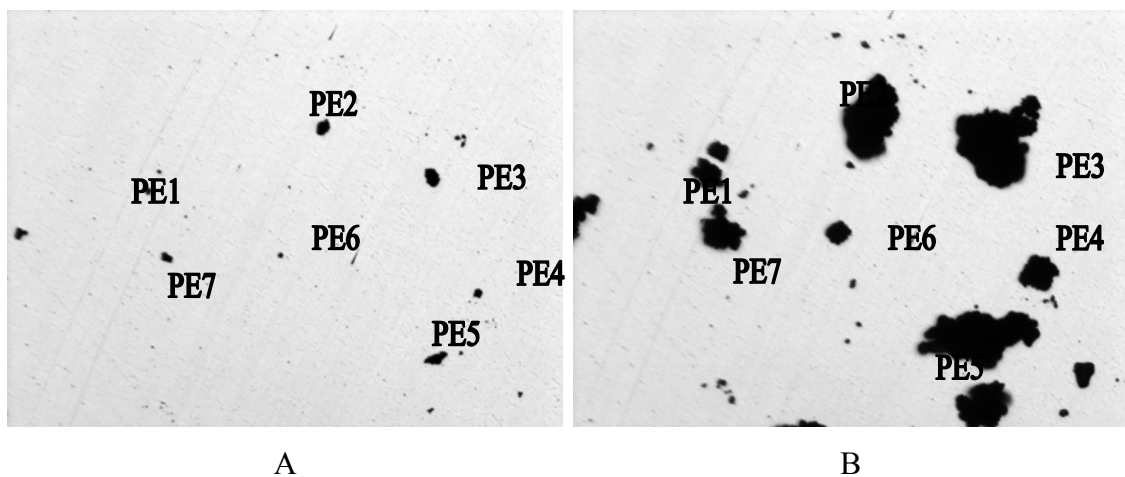
Die Katalysatorpartikel, die zur Beobachtung des Wachstumsverhaltens von M-PY-3 herangezogen wurden, besaßen alle eine ähnliche Anfangsgröße zwischen 24 und 29  $\mu\text{m}$ . Nach 3 Stunden Ethenpolymerisation bei 4 bar erreichten die Partikel eine Endgröße von 60 bis 80  $\mu\text{m}$ . Bei Vergleich des Start- und Endbilds der Polymerisation fällt auf, dass einige Partikel (z.B. PE 3, PE 5, PE 6) zu Beginn und am Ende der Polymerisation die gleiche sphärische Gestalt besaßen, während andere Partikel (z.B. PE 2, PE 4) im Lauf der Polymerisation eine andere Form angenommen hatten oder sich sogar in mehrere Partikel aufgespaltet hatten. Eine andere Form der Partikel kann durch



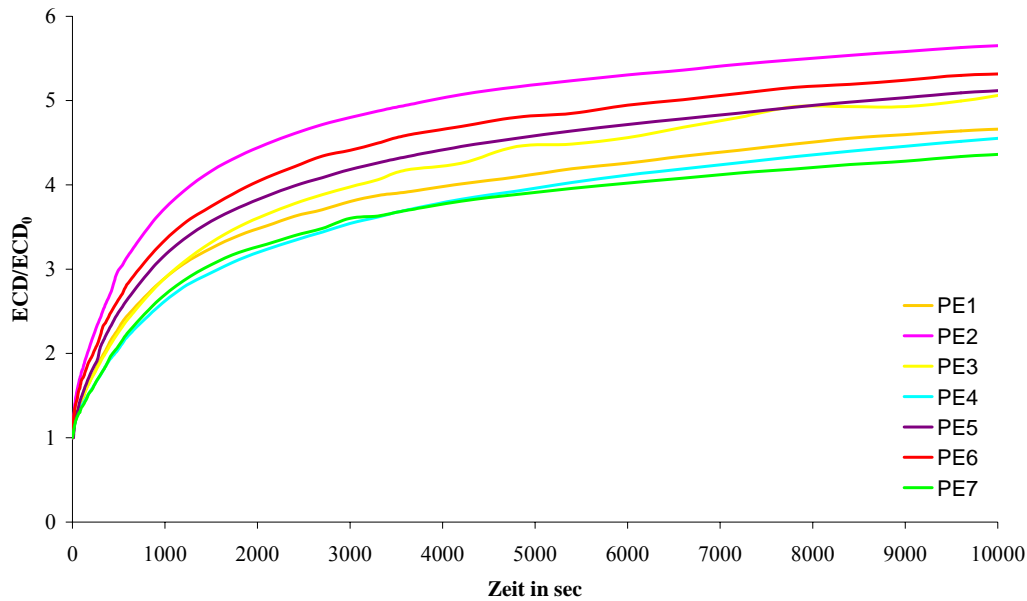
ein Umfallen des wachsenden PE-Partikels während der Polymerisation hervorgerufen werden, während ein Zerfall in mehrere Partikel entweder durch ein Auseinanderfallen des ursprünglichen Katalysatorpartikel verursacht wurde oder dadurch, dass ein als Katalysatorpartikel, das als ein einziges Partikel erschien, tatsächlich ein Agglomerat mehrerer kleiner Partikel war. Durch die stark reflektierende Silberplatte als Objektträger kann von den Katalysatorpartikeln nur ein schwarzes Abbild erhalten werden. Dies verbessert zwar die Größenanalyse der Partikel, da ein sehr guter Kontrast erhalten wird, es ist aber keine Information über die tatsächliche Partikelgestalt erhältlich.

Der Durchmesser der Partikel des M-PY-3 nahm über eine Zeit von 3 Stunden um das 2,5 bis 3 fache zu. Die Abweichung des Wachstums der einzelnen Partikel vom mittleren Wachstum lag bei etwa 10 %.

#### Katalysatorsystem M-PY-4-US



**Abbildung 8-7** Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit M-PY-4-US



**Diagramm 8-4** Wachstumsverhalten der Partikel von M-PY-4-US bei einem Ethendruck von 4 bar und 55 °C Polymerisationstemperatur.

Die Größe der untersuchten Katalysatorpartikel von M-PY-4-US war etwas breiter verteilt als für M-PY-3. Partikel PE 3 wuchs im Lauf der Polymerisation mit einigen Partikeln, die oberhalb davon lagen, zusammen und musste deshalb zu einem späten Zeitpunkt der Polymerisation von Hand ausgewertet werden. Der Durchmesser der Partikel vergrößerte sich über die drei Stunden Polymerisationszeit um 330 % bis 530 %. Die mittlere Abweichung des Wachstums der einzelnen Partikel vom Mittelwert betrug wie auch bei Katalysator M-PY-3 etwa 10 %

### Katalysatorsystem M-PEO-1

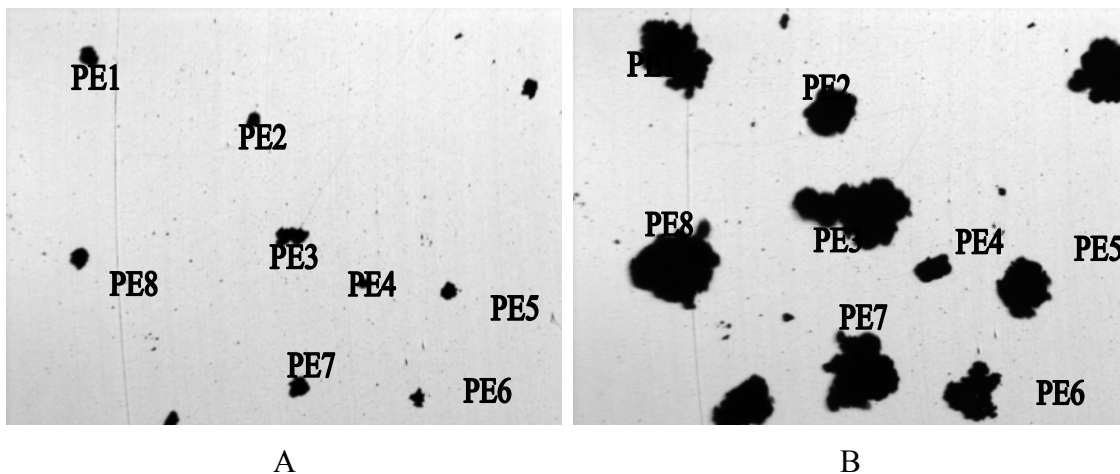
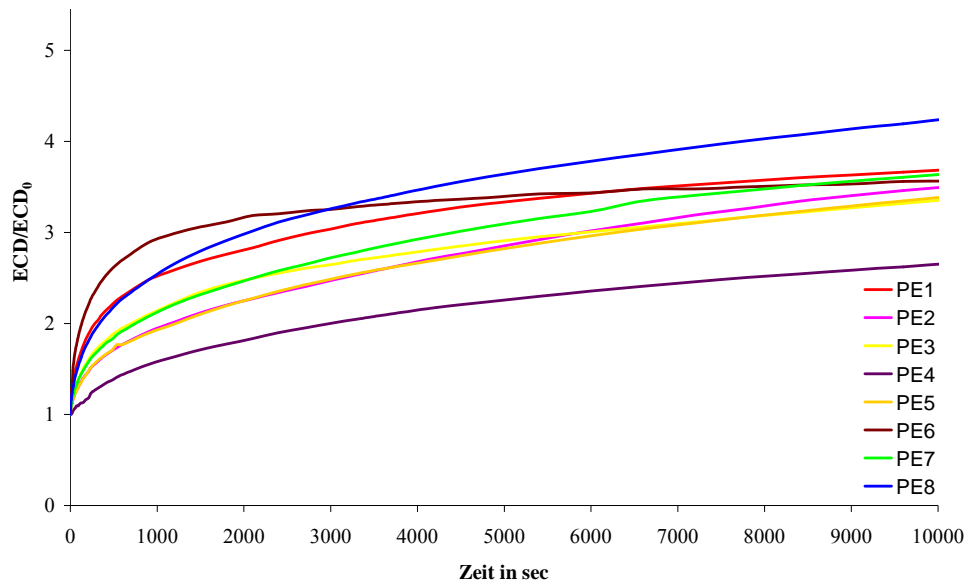


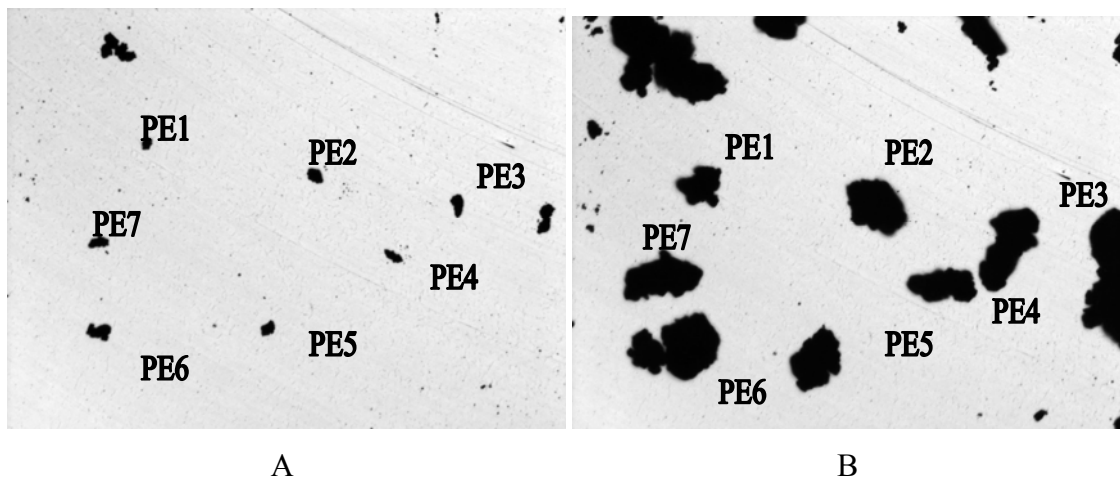
Abbildung 8-8 Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit M-PEO-1



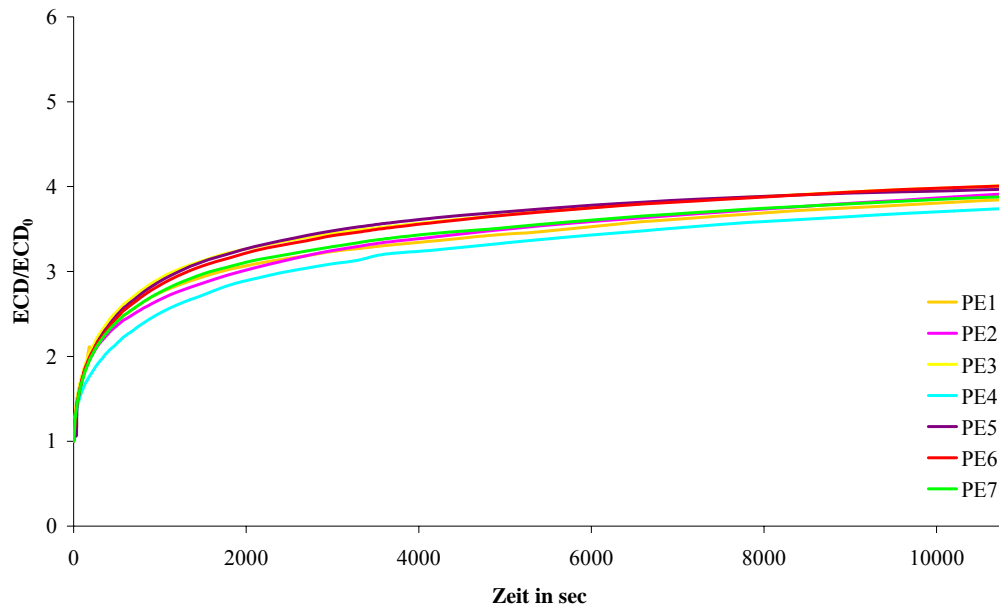
**Diagramm 8-5** Wachstumsverhalten der Partikel von M-PEO-1 bei einem Ethendruck von 4 bar und 55 °C Polymerisationstemperatur

Der Durchmesser der Katalysatorpartikel von M-PEO-1 lag zwischen 18 und 38  $\mu\text{m}$ . Einige der Partikel (z.B. PE 1, PE 7), die zu Beginn der Polymerisation eine sehr runde sphärische Form besaßen, entwickelten mit Fortschreiten der Reaktion am Rand Auswüchse, die ebenfalls durch Agglomerate hervorgerufen worden sein können. PE 3 bestand eigentlich aus 2 Partikeln, die dicht nebeneinander lagen. Nach der Auswertung zeigte sich, dass sich das Wachstumsverhalten der kombinierten Partikel gut in das der anderen Partikel einpasst. Die Zunahme des ECD betrug 270 bis 430 %, und die Abweichung vom mittleren Wachstum der Partikel lag bei 12,5 %.

#### Katalysatorsystem M-PEO-2-US



**Abbildung 8-9** Startbild (A) und Endbild (B) der Gasphasenpolymerisation mit M-PEO-2-US



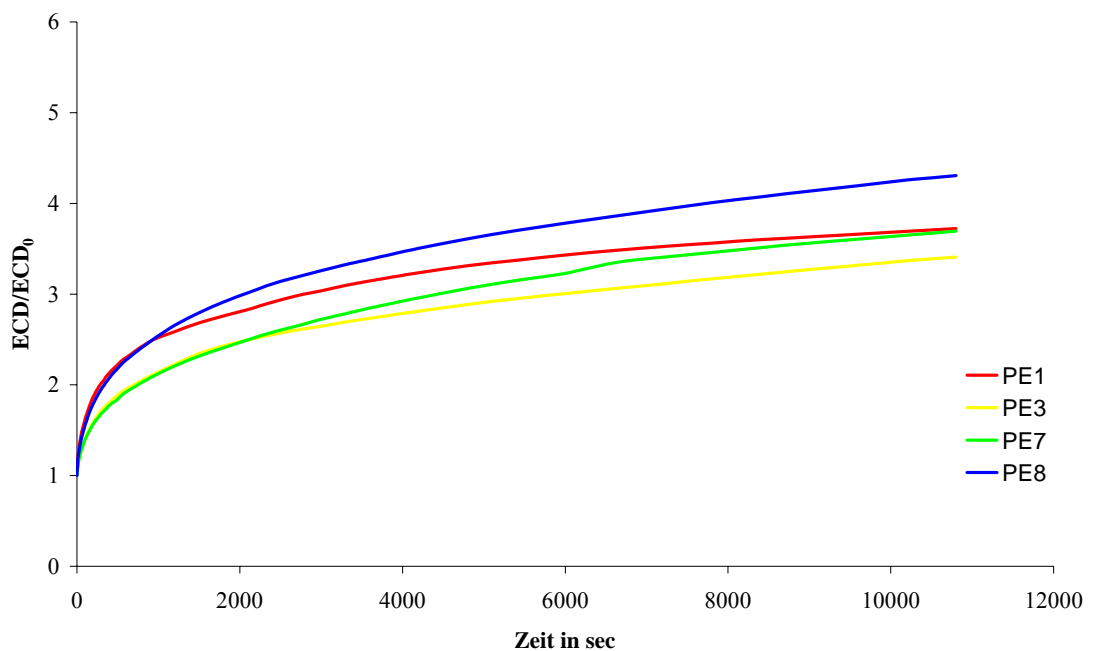
**Diagramm 8-6** Wachstumsverhalten der Partikel von M-PEO-2-US bei einem Ethendruck von 4 bar und 55 °C Polymerisationstemperatur

Das Wachstumsverhalten von M-PEO-2-US war sehr einheitlich. Die Zunahme des Durchmessers der Partikel betrug 370 bis 400 %, und die Abweichung vom Mittelwert lag bei nur 2,5 %.

### 8.6.2 Vergleich des Wachstumsverhaltens der Katalysatorpartikel

Im Vergleich zwischen den Katalysatorsystemen fällt ein besonderes Detail auf. Während bei den Katalysatoren M-PY-4-US und M-PEO-2-US, die mit Ultraschallbehandlung des Trägers hergestellt wurden, die Katalysatorpartikel zwar zum Teil eine unterschiedliche Zunahme des ECD besaßen, zeigten sie jedoch alle das gleiche Wachstumsverhalten. Das heißt, die Kurven besaßen einen ähnlichen Verlauf. Betrachtet man die einzelnen Wachstumskurven der Katalysatoren M-PY-3 und M-PEO-1, so fallen Partikel auf, deren Kurvenverlauf sich deutlich von denen der anderen Kurven unterscheidet. So wächst zum Beispiel PE 3 von M-PY-3 im Vergleich zu den anderen Partikeln zu Beginn deutlich schneller, im Verlauf der Polymerisation kommt das Wachstum dafür nahezu zum Erliegen, und das Partikel dehnt sich kaum noch weiter aus. Auch bei M-PEO-1 fallen einige Katalysatorpartikel deutlich aus der Reihe. So wuchs PE 6 zu Beginn der Polymerisation sehr viel schneller als die anderen Partikel, während nach einer Stunde Polymerisationsdauer nur noch ein sehr geringes

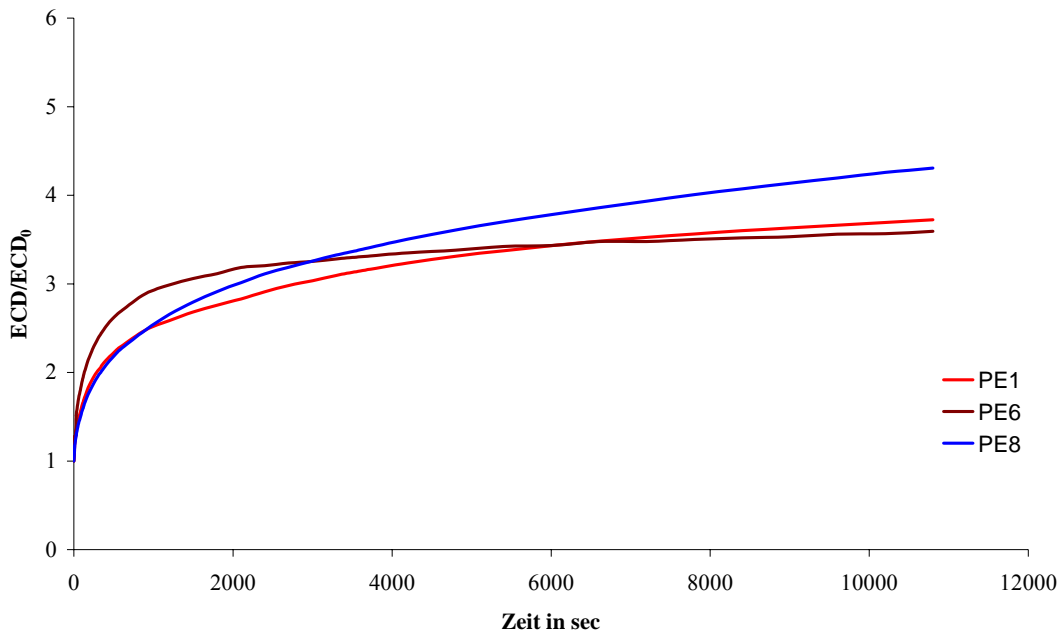
Wachstum zu verzeichnen ist. Die Partikel PE 1 und PE 8 von M-PEO-1 besitzen einen identischen Startdurchmesser von 29,4  $\mu\text{m}$  und wachsen zu Beginn der Polymerisation auch vollkommen gleich. Nach 15 Minuten Polymerisationszeit lässt das Wachstum von PE 1 im Vergleich zu PE 2 deutlich nach. Am Ende der Polymerisation ist PE8 um 430 % gewachsen, während der Durchmesser von PE 1 nur um 370 % zunahm. Das gleiche kann auch über die Partikel PE 3 und PE 7 ausgesagt werden, auch wenn die beiden Katalysatorpartikel nicht den gleichen Startdurchmesser besaßen, liegen die Wachstumskurven der beiden Partikel in der normierten Darstellung zu Beginn der Polymerisation aufeinander. Nach 30 Minuten lässt das Wachstum von PE 3 im Vergleich zu PE 7 stärker nach, und die Partikel hatten am Ende einen deutlich unterschiedlichen Zuwachs an Durchmesser. Andere Katalysatorpartikel, die sich am Ende in der relativen Zunahme des Durchmessers unterschieden (z.B. im Vergleich PE 4 und PE 5), zeigten auch schon zu Beginn der Polymerisation ein langsamerer oder schnelleres Wachstumsverhalten.



**Diagramm 8-7** Wachstumsverhalten ausgewählter Partikel von M-PEO-1

Betrachtet man allein die Partikel PE 1, PE 3, PE 7 und PE 8 von M-PEO-1 in Diagramm 8-7, so fällt auf, dass zwar PE 1/PE 8 und PE 3/PE 7 zu Beginn der Polymerisation jeweils das gleiche Wachstumsverhalten zeigen, auf die gesamte Polymerisationszeit gesehen aber PE 1/PE 3 und PE 7/PE 8 paarweise ähnliche Wachstumskurven haben. Offenbar scheinen während der Herstellung des

Katalysatorsystems unterschiedliche Arten von sekundären Katalysatorpartikeln gebildet zu werden, die sich in der Polymerisation verschieden verhalten.



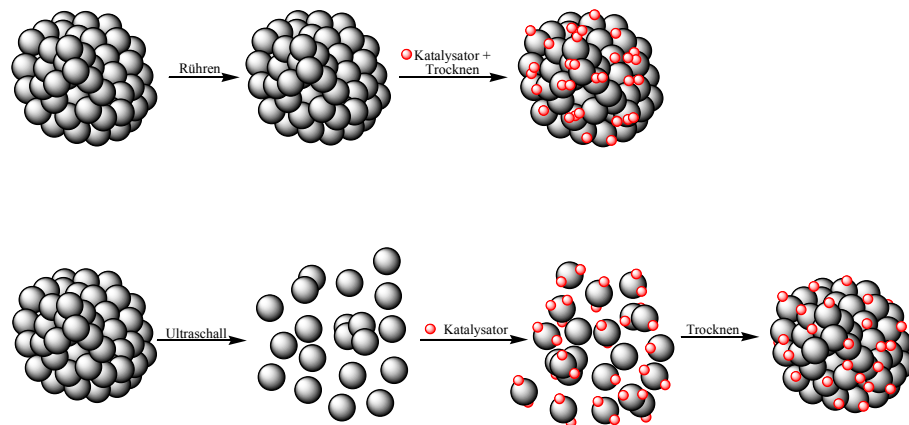
**Diagramm 8-8** verschiedenes Wachstumsverhalten von Katalysatorpartikeln von M-PEO-1

Im Fall von M-PEO-1 können drei verschiedene Arten von Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikel gefunden werden. Repräsentativ dafür sind in Diagramm 8-8 die Wachstumskurven der Partikel PE 3, PE 6 und PE 8 abgebildet. Partikel PE 6 wuchs zu Beginn der Polymerisation rasch und nahm nach der Hälfte der Reaktionsdauer kaum noch an Größe zu, während Partikel PE 8 auch noch am Ende der Polymerisation deutlich an Größe zulegte. Partikel PE 3 liegt im Wachstumsverhalten zwischen den beiden Extremfällen.

Eine mögliche Erklärung des unterschiedlichen Wachstumsverhaltens kann eine unterschiedliche Verteilung von Katalysator im sekundären Katalysatorpartikel sein. Wenn der Katalysator nur auf der Oberfläche eines Partikels konzentriert ist, wächst das Partikel zu Beginn der Polymerisation schnell, da allen Katalysatormolekülen sofort eine große Menge an Monomer zur Verfügung steht. Da im Inneren des Partikels nur wenig Katalysator ist, stirbt die Polymerisation im Laufe der Zeit ab, da durch die fehlende Fragmentierung keine neuen aktiven Zentren mehr hinzukommen. Ist der Katalysator dagegen gleichmäßig im Partikel verteilt, wie für die Katalysatorsysteme mit Ultraschallbehandlung zu erwarten ist, kommen durch die Fragmentierung des

Systems immer neue aktive Zentren hinzu, die weiter Polymer produzieren. Für solche Katalysatorpartikel wird ein kontinuierlicheres Wachstum beobachtet.

Die Analyse der Videomikroskopiepolymerisationen belegte eindeutig, dass durch die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel eine homogene Verteilung des Katalysators innerhalb eines Partikels und zwischen den sekundären Partikeln allgemein erhalten wird. Die Katalysatorpartikel der Ultraschall-behandelten Katalysatorsysteme zeigten ein sehr einheitliches Wachstum während der Polymerisation. Die Systeme ohne Ultraschallbehandlung besaßen dagegen ein sehr uneinheitliches Wachstumsverhalten, die mit einer inhomogenen Verteilung der aktiven Spezies im System erklärt werden kann (Abbildung 8-9).



**Abbildung 8-10** Verteilung des Katalysators ohne und mit Ultraschallbehandlung auf den Latexpartikeln

Eine homogene Verteilung von Katalysator im Trägermaterial ist wichtig, um die Entstehung von so genannten Hot Spots zu vermeiden. Wie schon bei der Polymerisation bei hohem Druck in Kapitel 8.4 beobachtet, können solche Hot Spots zu einer sprunghaften Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit und somit zu einem Verlust der Kontrolle über die Polymerisationstemperatur führen.

## 8.7 Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, wie sich die Ultraschallbehandlung der Latexträgerpartikel auf ein Katalysatorsystem und dessen Eigenschaften auswirkt. SEM-Aufnahmen von verschiedenen behandelten Latexpartikeln konnten zeigen, dass die agglomerierten Partikel durch die Behandlung mit Ultraschall nahezu vollständig in die primären Latexpartikel zerlegt wurden, während ohne

Ultraschallbehandlung Agglomerate, die durch die Gefriertrocknung der Latexdispersion entstanden, zurückblieben.

Im Gegensatz zu den Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln, bei denen die Ultraschallbehandlung zu einer höheren Aktivität der resultierenden Katalysatorsysteme führt, musste für die PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel festgestellt werden, dass die Katalysatorsysteme, die mit Ultraschallbehandlung hergestellt wurden, eine niedrigere Aktivität hatten als solche, bei denen der Träger nicht mit Ultraschall behandelt worden war. Eine Erklärung hierfür konnte basierend auf den durchgeführten Experimenten nicht gefunden werden. Die Ultraschall-behandelten Systeme erlaubten allerdings eine bessere Kontrolle über den Verlauf der Polymerisation.

Der Zeitpunkt der Ultraschallbehandlung während des Immobilisierungsvorganges spielt eine wichtige Rolle. Eine Behandlung mit Ultraschall in Abwesenheit von Cokatalysator führte zu einer niedrigeren Aktivität des Katalysatorsystems in der Ethenpolymerisation als bei einem Katalysatorsystem, bei dem die Ultraschallbehandlung nach Zugabe von MAO durchgeführt wurde. Dies beweist, dass sich die Ultraschallbehandlung nicht nur auf die Latexpartikel auswirkt, sondern auch auf den Cokatalysator oder die Wechselwirkung zwischen Cokatalysator und dem Träger. So könnte die Ultraschallbehandlung zum Beispiel die Reaktion zwischen dem Cokatalysator und den nukleophilen Gruppen auf der Oberfläche fördern.

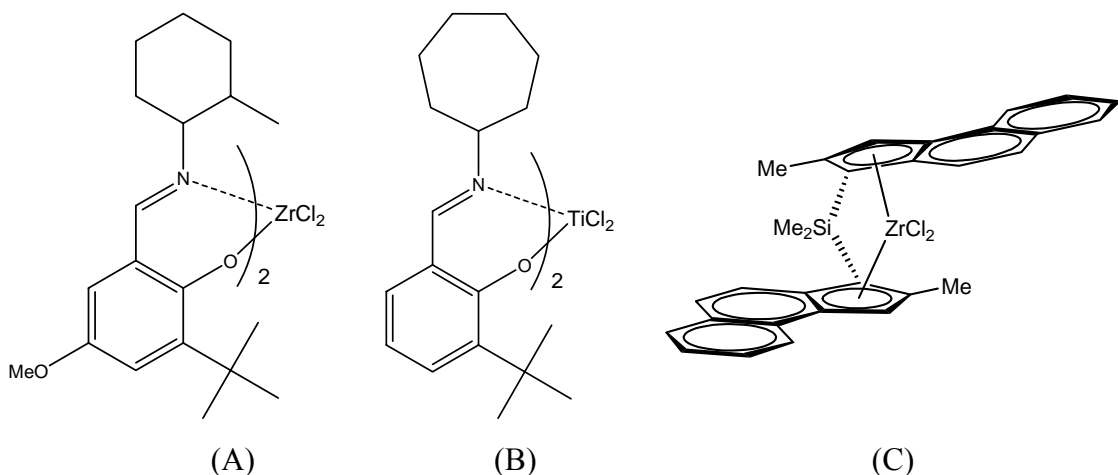
Durch die videomikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die Ultraschallbehandlung ein homogeneres Katalysatorsystem erzeugt wird. Katalysatorpartikel ohne Ultraschallbehandlung zeigten in der Gasphasenpolymerisation zum Teil ein erheblich unterschiedliches Wachstumsverhalten, während für die Katalysatorsysteme mit Ultraschallbehandlung ein sehr einheitliches Wachstum der Katalysator bzw. Polymerpartikel gefunden wurde.

Die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel während des Immobilisierungsprozesses führt also nicht unbedingt zu einer Erhöhung der Aktivität, erzeugt aber in jedem Fall ein homogenes Katalysatorsystem, das sich in der Ethenpolymerisation sehr stabil verhält.



## 9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Trägerfixierung von Katalysatoren für die Ethenpolymerisation auf Latexpartikeln. Als Katalysatoren wurden neuartige Postmetallocene mit Phenoxy-Imin-Liganden, so genannte FI-Katalysatoren, mit Zirkon oder Titan als Zentralatom verwendet (Abbildung 7-1, A & B). Einige der FI-Katalysatoren zeichnen sich durch die Produktion von hochmolekularem und ultrahochmolekularem Polyethylen aus und zeigen dabei in homogener Polymerisation hohe Aktivitäten. Hintergrund der Untersuchungen mit den FI-Katalysatoren war die Frage, ob Postmetallocene ebenfalls auf Latexpartikeln geträgert werden können und wenn ja, wie stark das Trägersystem und das Immobilisierungsverfahren an die neuen Katalysatoren angepasst werden müssen. Von Interesse war, in wie weit die Eigenschaften der Katalysatoren, zum Beispiel die Produktion von UHMWPE, nach der Immobilisierung erhalten bleiben und ob mit den auf den organischen Trägern immobilisierten Katalysatoren Systeme erhalten werden können, die eine industrielle Anwendung für die Ethenpolymerisation vorstellbar machen. In diesem Zusammenhang war außerdem interessant, wie unterschiedlich sich die Postmetallocene im Vergleich zu den herkömmlich verwendeten Metallocene auf den organischen Trägern verhalten und ob ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten beobachtet werden kann.



**Abbildung 9-1** FI-Zirkonkatalysator (links) FI-Titankatalysator (Mitte) und MBI-Katalysator (rechts)

Aufgrund dieser Fragen wurden die FI-Katalysatoren auf oberflächenfunktionalisierten Latexpartikeln immobilisiert, die im Rahmen vorangegangener Doktor- und

Diplomarbeiten in unserer Arbeitsgruppe als Trägersystem für Metallocene entwickelt worden waren. Als optimiertes Immobilisierungsverfahren wurde dabei eine Trägerung der FI-Katalysatoren ohne Voraktivierung auf PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln erarbeitet. Als Cokatalysator eignete sich am besten getrocknetes Methylaluminoxan mit einer sehr geringen Konzentration an freiem Trimethylaluminium, da dieses die FI-Katalysatoren zersetzen kann. Der FI-Zirkonkatalysator (Abbildung 7-1, A) lieferte auf dem Latexpartikelträgersystem ein hochaktives Katalysatorsystem, das Polyethylen mit einem hohem Molekulargewicht  $M_w$  von 2.000.000-4.500.000 g/mol (PS-Standard) produzierte. Unerwartet breit war allerdings die Molekulargewichtsverteilung des Polymers mit einer Polydispersität von 20 bis 30. Die Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens wurde dabei von Faktoren wie der Polymerisationsdauer, der Art des *Scavengers* und der *Scavenger*menge beeinflusst. Deshalb muss eine komplexe Wechselwirkung zwischen dem *Scavenger* und dem FI-Katalysator angenommen werden, die aber nicht näher geklärt werden konnte.

Ein Katalysatorsystem aus FI-Titankatalysator (Abbildung 7-1, B), getrocknetem Methylaluminoxan als Cokatalysator und PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikeln produzierte Polyethylen mit hohen Molekulargewichten zwischen 4.000.000 g/mol und 7.000.000 g/mol in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  des UHMWPE konnte durch Optimierung der Polymerisationsbedingungen auf bis zu 2,3 gesenkt werden.

Untersuchungen zum Einfluss der Latexpartikel als Träger auf den Titankatalysator zeigten, dass die Oberflächenfunktionalisierung keine Auswirkung auf das Molekulargewicht oder die Polydispersität des produzierten Polyethylens hat. Ein drastischer Einfluss wurde aber in Bezug auf die Aktivität der Katalysatorsysteme festgestellt. So blockieren nukleophile Gruppen wie Pyridin auf der Oberfläche des Trägermaterials die aktiven Katalysatorzentren nicht, sondern können als *Scavenger* gegen aggressive Reagenzien wirken, die andernfalls eine Zersetzung des Katalysators verursachen würden. Neben der Funktionalisierung mit nukleophilen Gruppen hat auch die Quervernetzung des Latexkernes erheblichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems. Durch Erhöhung der Quervernetzung konnte eine deutliche Steigerung der Aktivität und Produktivität erreicht werden, da in gering quervernetzten Latexpartikeln der Katalysator während der Immobilisierung

durch Quellung eingeschlossen werden kann und in der Polymerisation für das Monomer dann nur schwer zugänglich ist.

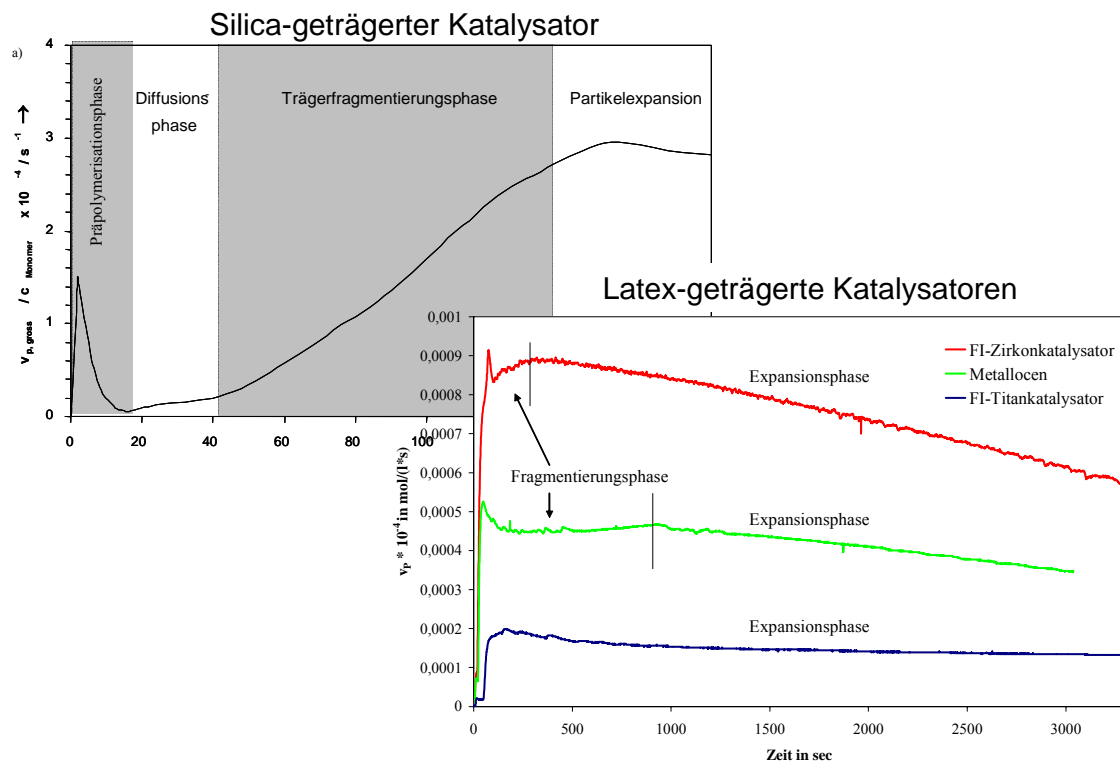
Durch die optimale Abstimmung der Zusammensetzung des Trägermaterials und der Immobilisierungs- und Polymerisationsbedingungen gelang es im Rahmen dieser Arbeit, ein hochproduktives Katalysatorsystem herzustellen, das Polyethylen von sehr hohem Molekulargewicht mit enger Molekulargewichtsverteilung produzierte. Das System besaß zwar im Vergleich zu den FI-Zirkonkatalysatorsystemen eine niedrigere Aktivität, doch durch die hohe Langzeitstabilität des Katalysatorsystems über mehrere Stunden konnten Produktivitäten von über 15.000 g PE/(g Kat) oder 7.000 kg PE/(g Ti) erreicht werden. Diese Produktivitäten lassen sich durchaus mit denen von industriellen Katalysatorsystemen vergleichen.

Um den Einfluss des Katalysators auf das Polymerisationsverhalten des Katalysatorsystems zu untersuchen, wurden verschiedene neue Polymerisationsmethoden in der Arbeitsgruppe eingeführt. So erfolgt der Aufbau einer Videomikroskopieanlage, mit der in der Gasphase Ethen mit den verschiedenen Katalysatorsystemen polymerisiert werden und durch online- Beobachtung das Wachstum der Katalysatorpartikel analysiert werden kann. Durch den Einsatz von Massendurchflussmessern konnte der Monomerverbrauch der Katalysatorsysteme in der Suspensionspolymerisation untersucht und die Polymerisationsgeschwindigkeiten der Katalysatorsysteme ermittelt werden.

Durch eine Elementaranalyse der zu untersuchenden Katalysatorsysteme wurde festgestellt, dass sich das Immobilisierungsverhalten der Katalysatoren deutlich voneinander unterschied. Während die FI-Katalysatoren auch ohne Voraktivierung bei den gewählten Bedingungen zu beinahe 100 % auf dem Trägermaterial immobilisiert wurden, konnte für den MBI-Katalysator (Abbildung 7-1,C) dagegen nur etwa die Hälfte der ursprünglich gewünschten Konzentration an Metall auf dem Trägermaterial erreicht werden. Dies kann eventuell mit dem unterschiedlichen Aktivierungsverhalten der FI-Katalysatoren und dem Metallocen erklärt werden.

Durch kinetische und videomikroskopische Studien konnte gezeigt werden, dass sich das Polymerisationsverhalten der drei unterschiedlichen Katalysatoren nicht wesentlich voneinander unterscheidet. Dafür wurden aber deutliche Unterschiede im Vergleich zu

Silica- geträgerten Katalysatoren, die in der Literatur beschrieben werden, gefunden (Diagramm 9-1). Das Polymerisationsverhalten der Silica-geträgerten Katalysatoren wird in 4 Phasen eingeteilt: Während der Präpolymerisationsphase bildet sich um das Katalysatorpartikel eine kristalline Polymerhülle, durch die das Monomere in der Diffusionsphase, in der keine Polymerisationsaktivität beobachtet werden kann, zu den aktiven Zentren diffundieren muss. In der darauf folgenden Phase erfolgt die Fragmentierung des Trägermaterials. Nach der Fragmentierungsphase geht die Polymerisation in die Partikelexpansionsphase über, in der der Diffusionsweg des Monomeren zu den aktiven Zentren immer länger wird und dadurch eine kontinuierlich sinkende Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

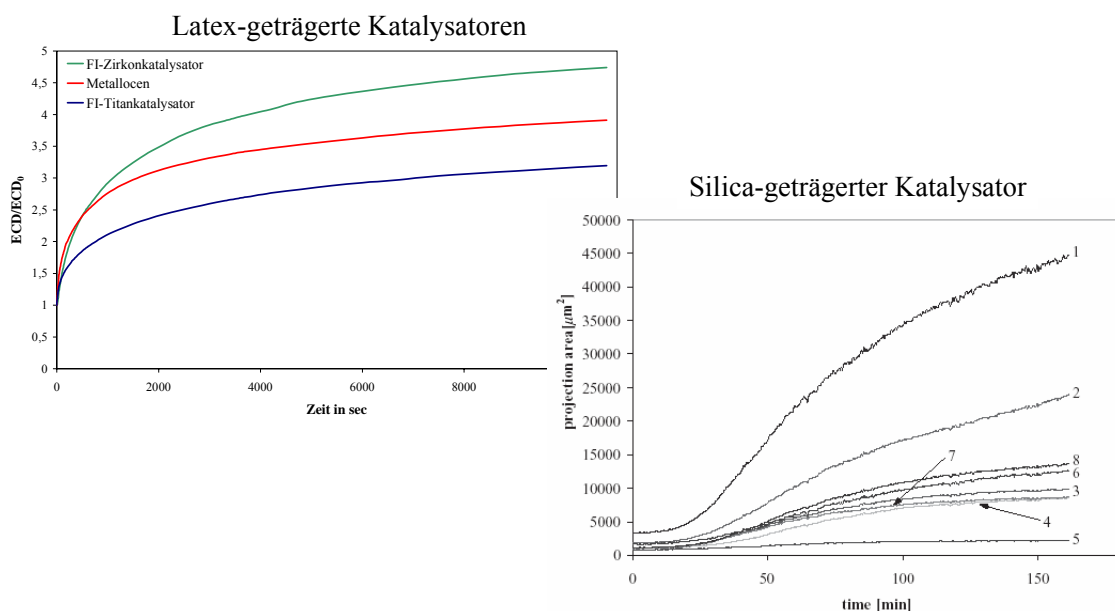


**Diagramm 9-1** Polymerisationsverhalten von Silica-geträgerten Katalysatoren (links) und Latex-geträgerten Katalysatoren (rechts) in Suspension

Im Gegensatz dazu wurde für die Latex-geträgerten Katalysatoren sofort zu Beginn der Polymerisation die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, die dann stetig im Verlauf der Polymerisation abnahm (Diagramm 9-1). Es konnten also nur zwei Polymerisationsphasen gefunden werden. In der ersten Phase zu Beginn der Polymerisation quillt das organische Trägermaterial in dem mit Monomer gesättigten Lösungsmittel an und nimmt das Monomere so in sich auf. Dadurch können die aktiven

Zentren zu Beginn der Polymerisation direkt aus ihrer Umgebung mit Monomer versorgt werden, bis weiteres Monomeres von außen nachdiffundieren kann. Da das gesamte Trägermaterial mit dem Monomeren angequollen ist, kann die Polymerisation auf der Oberfläche und im Inneren des Katalysatorpartikels starten. In der zweiten Phase der Polymerisation, in der die aktiven Zentren durch von außen nachdiffundierendes Monomer beliefert werden, wird die Geschwindigkeit der Polymerisation vermutlich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomeren in das Polymerpartikel kontrolliert. Nur bei sehr schnellen Polymerisationsgeschwindigkeiten unter hohen Polymerisationstemperaturen konnte eine Fragmentierungsphase beobachtet werden. Um dies genauer zu verstehen, bedarf es allerdings weiterer Experimente.

Das unterschiedliche Polymerisationsverhalten wurde auch durch die videomikroskopischen Polymerisationsstudien bestätigt. Während bei den Silica-geträgerten Katalysatoren zu Beginn der Polymerisation eine lange Phase ohne Wachstum der Katalysatorpartikel zu beobachten ist, begann bei den Latex-geträgerten Katalysatoren das Partikelwachstum sofort, um sich im Laufe der Polymerisation zu verlangsamen (Diagramm 9-2).

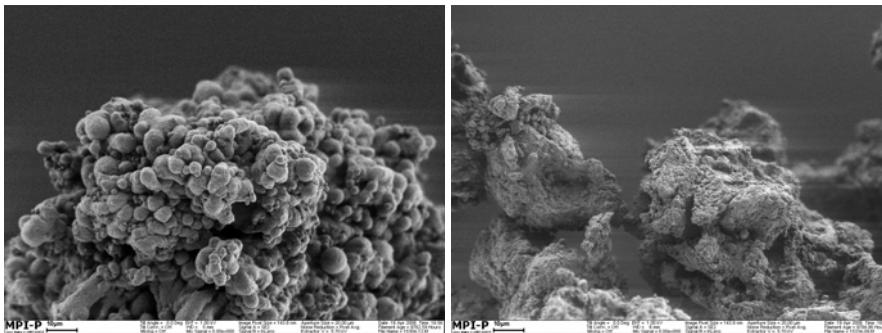


**Diagramm 9-2** Wachstum von Latex-geträgerten (links) und Silica-geträgerten Katalysatorpartikeln (rechts)

Die im Gegensatz zu den Silica-geträgerten Katalysatoren konstant hohe Polymerisationsaktivität der Latex-geträgerten Katalysatoren kann mit der

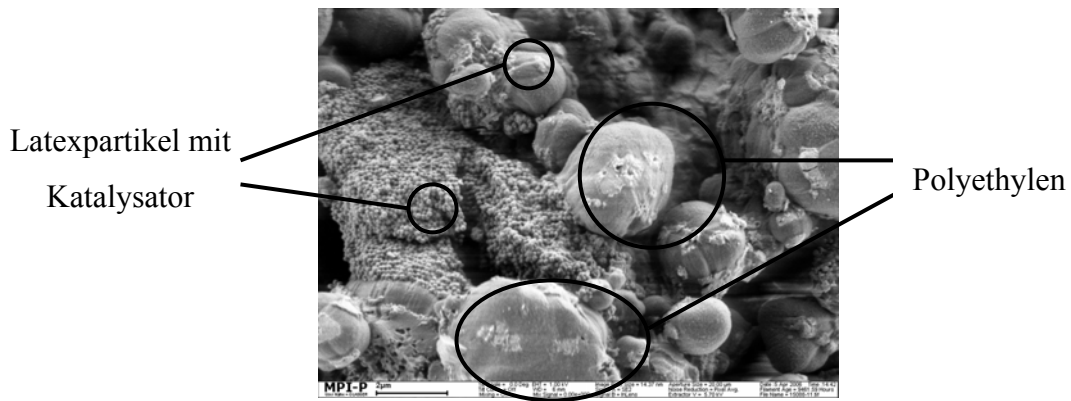
unterschiedlichen Beschaffenheit des Trägermaterials erklärt werden: Silica kann zu Beginn der Polymerisation das Monomer nur in den Poren aufnehmen, wo es schnell von den aktiven Zentren verbraucht wird. Durch die kristalline Hülle um das Katalysatorpartikel entsteht ein Mangel an Monomer an den aktiven Zentren, wodurch die Polymerisation zum Erliegen kommt. Die Latexpartikel quellen dagegen im Polymerisationsmedium mit Monomer an und können die aktiven Zentren direkt aus der Umgebung mit Monomergas bedienen, bis dieses von außen nachdiffundieren kann. Somit wird keine Phase ohne Polymerisationsaktivität beobachtet.

Obwohl kein Unterschied im Polymerisationsverhalten der Katalysatoren gefunden wurde, unterschieden sich die Morphologien der erhaltenen Polymere. Während durch den MBI-Katalysator kompakte Polymerpartikel mit kleinen Erhebungen und Vertiefungen auf der Oberfläche entstanden, erschien das Polymer der FI-Katalysatoren wie ein Agglomerat aus vielen kleinen Polymerkügelchen (Abbildung 9-2).



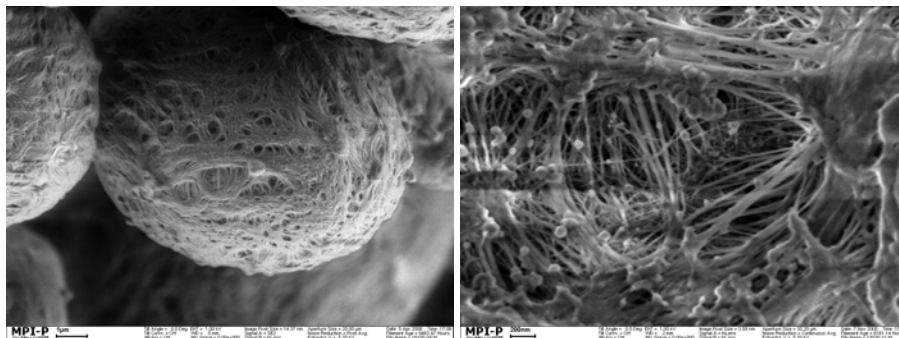
**Abbildung 9-2** Polyethylenpartikel eines FI-Katalysators (links) und des MBI-Katalysators (rechts)

Durch Aufnahmen von Polymerpartikeln aus einem sehr frühen Stadium der Ethenpolymerisation zeigte sich, dass sich die Latexpartikel wie Minireaktoren verhalten. So wurde die Polymerisation auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel nicht auf allen Latexpartikeln gleichzeitig gestartet. Während einige Bereiche auf dem Katalysatorpartikel schon Ethen polymerisierten, waren andere Bereiche noch inaktiv (Abbildung 9-3).



**Abbildung 9-3** SEM-Aufnahme eines PE-Partikels nach 30 Sekunden Polymerisationszeit

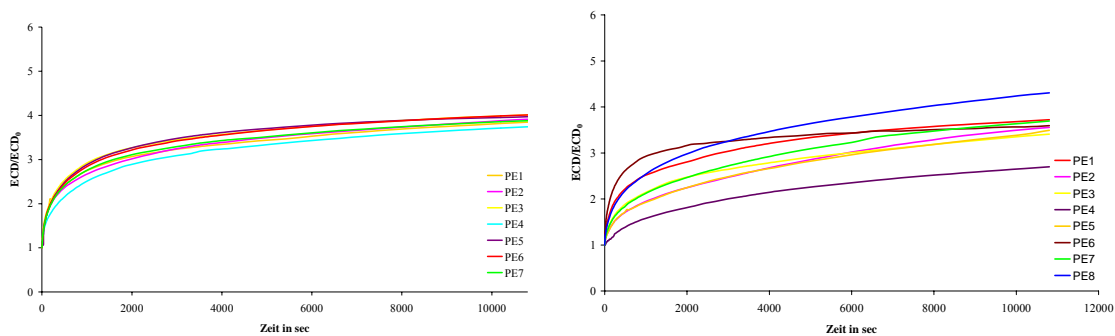
Für alle Katalysatoren konnte auf der Oberfläche der Polymerpartikel die Ausbildung von Fibrillen und Polymerfäden beobachtet werden. Die Fibrillen wurden durch Ausdehnung der Polymerpartikel erzeugt: Da die Polymeraußenhülle der Partikel nicht genügend mitwachsen konnte, wurde sie zuerst rissig und dann zu Fibrillen verstreckt (Abbildung 7-30). Durch interkristalline Verknüpfungen unterschiedlicher Sphärolithe bildeten sich auf dem expandierenden Polymerpartikel Polymerfäden.



**Abbildung 9-4** SEM Aufnahmen der rissigen Oberfläche (links) eines FI-Katalysatorpolymers und (rechts) eines MBI-Katalysatorpolymers

Im Rahmen von kinetischen und videomikroskopischen Polymerisationsmethoden wurde außerdem untersucht, welche Folgen und Auswirkungen die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel während der Katalysatorimmobilisierung hat. Die Ultraschallbehandlung der Latexpartikel bewirkt in erster Linie ein besseres Redispersieren der Latexpartikel im Lösungsmittel. Auf den vollständig dispergierten Latexpartikeln kann der Katalysator gleichmäßiger aufgetragen werden, und es wird ein Katalysatorsystem erhalten, das in der Polymerisation ein sehr einheitliches Polymerisationsverhalten der Katalysatorpartikel besitzt.

Durch die videomikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Ultraschallbehandlung ein homogeneres Katalysatorsystem erzeugt. Katalysatorpartikel ohne Ultraschallbehandlung zeigten in der Gasphasenpolymerisation zum Teil ein erheblich unterschiedliches Wachstumsverhalten, während für die Katalysatorsysteme mit Ultraschallbehandlung ein einheitliches Wachstum der Katalysator- bzw. Polymerpartikel gefunden wurde (Diagramm 9-3).



**Diagramm 9-3** Wachstum von Ultraschall (links) und nicht Ultraschall behandelten (rechts) Katalysatorpartikeln

Zusammenfassend lässt sich aus den durchgeführten Experimenten schließen, dass sich Latexpartikel nicht nur als Trägersystem für konventionelle Metallocenkatalysatoren eignen, sondern auch für moderne Postmetallocene. Dabei sind allerdings das Trägersystem und Trägerungsverfahren nicht von einem Katalysator auf den anderen übertragbar. Verschiedenartige Katalysatoren haben unterschiedliche Ansprüche an den verwendeten Cokatalysator, das Trägermaterial und den in der Polymerisation verwendeten *Scavenger*. Sie benötigen andere Bedingungen während der Immobilisierung oder der Polymerisation, um das Optimum an Aktivität, Produktivität und Polymereigenschaften liefern zu können.

Die für die Polymerisation verwendeten Katalysatoren haben allerdings nur Einfluss auf die Aktivität und die Polymereigenschaften wie Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und die Morphologie. Das Polymerisations- bzw. Fragmentierungsverhalten wird dagegen maßgeblich vom verwendeten Trägermaterial bestimmt, wie im Vergleich mit Veröffentlichungen aus der Literatur herausgefunden wurde.



# 10 Experimenteller Teil

## 10.1 Allgemeines

Alle Experimente wurden, wenn notwendig, unter Luft- und Wasserausschluss mit Schlenktechnik unter Schutzgas (Argon) oder in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Argon, Isobutan und Stickstoff wurden durch Hydrosorb- und Oxysorb-Aufreinigungskartuschen geleitet. Ethen 3.0 wurde durch Säulen mit BASF R3-1 Deoxygenierungskatalysator und 4 Å Molsieb zur weiteren Aufreinigung geleitet. Ethen 3.0 für die Videomikroskopie und die Polymerisationen im Kinetikreaktor wurden zusätzlich durch NaAlEt<sub>4</sub> aufgereinigt und anschließend über Molsieb (4Å) geleitet. Styrol, 4-Vinylpyridin und Divinylbenzol wurden von unterschiedlichen Herstellern bezogen und nach Trocknen über CaH durch Destillation von eventuell entstanden Oligomeren aufgereinigt. Der Emulgator Lutensol AT50 (C16C18 Fettalkohol Ethoxylat-EO<sub>50</sub>) wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Wasserfreie Lösungsmittel (Toluol von Acros, Heptan, Hexan, Pentan und Benzol von Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Triisobutylaluminium (1 M in Hexanfraktion, Aldrich) und n-Trioctylaluminium (25wt% in Hexan, Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung als *Scavenger* verwendet. Methylaluminumoxan wurden von Crompton und Albemarle (10 Gew% oder 30 Gew% in Toluol) bezogen. Trockenes MAO (DMAO) wurde durch Abziehen des Toluols hergestellt. Der Katalysator Dimethylsilyl-bis[2-methyl-benzeindenyl]zirkonium(IV)dichlorid (MBI) wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Die FI- Katalysatoren Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)-2-methyl-cyclohexylaminato] zirkonium(IV)dichlorid (ZA-116), Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)-2-methyl-cyclohexylaminato]zirkonium(IV)dichlorid (ZA-1), Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)- fluoroanilinato]titanium(IV)dichlorid (TFI-50) und Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)- cycloheptylaminato]titanium(IV)dichlorid (TA-213) wurden von Mitsui Chemicals bereitgestellt.

DSC: Mettler Digital Scanning Calorimeter 300 bei einer Heizrate von 10 K/min

GPC: Waters GPC2000 Hochtemperaturanlage in Trichlorbenzol bei 135 °C gegen Polystyrolstandard, UHMWPE: Waters 150-C GPC mit drei TSK-Gel Säulen (zwei TSKgelGMH<sub>HR</sub>-H(S)HT and TSKgelGMH<sub>6</sub>-HTL) in Trichlorbenzol bei 145°C gegen Polystyrol Standard.

Viskosimetrie: Ubbelohde Viskosimeter in Decalin bei 135°C

NMR: Bruker DXP 250

SEM: LEO 1530 Gemini

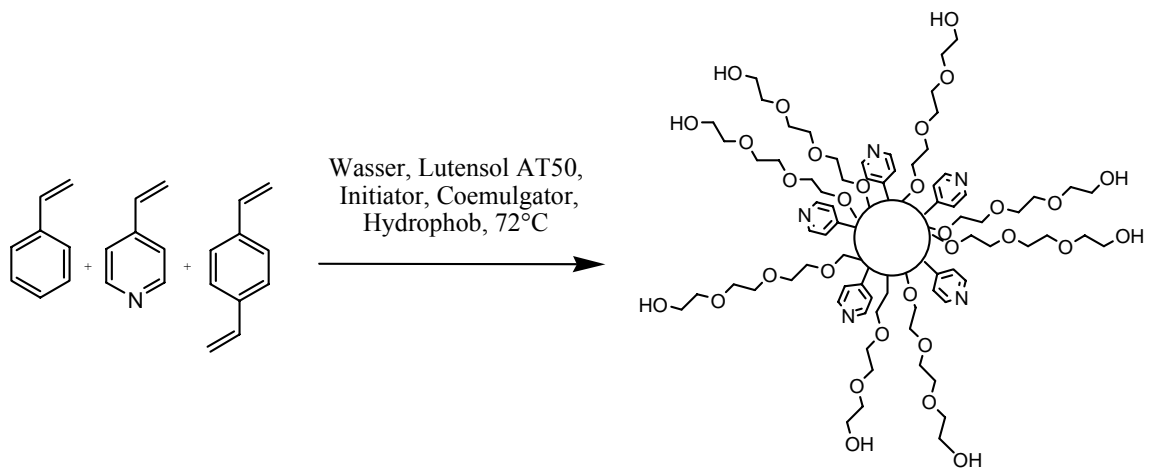
LSCFM: Zeiss Axiovert 200M/LSM 500

Dynamische Lichtstreuung: Malvern-Zetasizer 3000 HAS

## **10.2 Synthese der Latexpartikel als Trägersystem**

### **10.2.1 PEO-Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel**

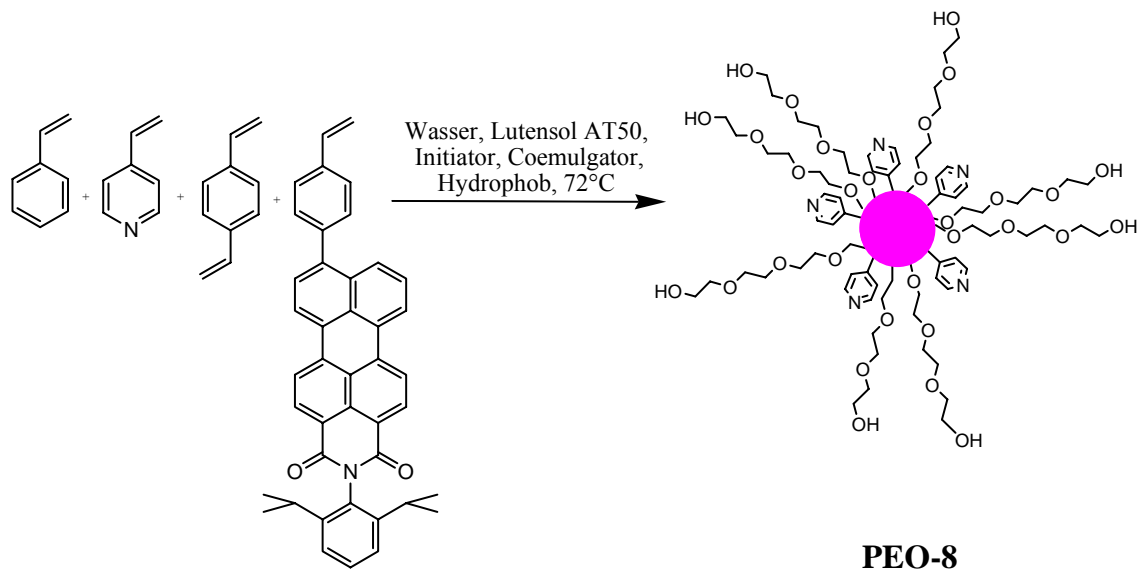
Lutensol AT50 (200 mg, 0,08 mmol) und Cetyltrimethylammoniumbromid (11 mg, 0,03 mmol) als Hilfsemulgator wurden in destilliertem Wasser (50 ml) bei 40 °C gelöst und für 30 min gerührt. Styrol (2,48 g, 23,85 mmol, 45 mol%), 4-Vinylpyridin (2,52 g, 23,85 mmol, 45 mol%), Divinylbenzol (0,69 g, 5,3 mmol, 10 mol%) and Hexadecan (0,21 g, 0,93 mmol) als Hydrophob wurden gemischt und zur Wasser/Emulgator-Mischung dazugegeben. Die Mischung wurde für 30 min bei 1200 rpm gerührt, um eine Emulsion zu bilden. Zur Erzeugung einer Miniemulsion wurde die Mischung für 7 min mit einem Branson Sonifier 450W bei 70% Amplitude unter Eiskühlung beschallt. Dann wurde die Miniemulsion für 20 min mit Argon entgast und auf 70 °C erwärmt. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azodiiso-butyramidindihydrochlorid (110 mg, 0,77 mmol) wurde in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und ebenfalls für 5 min mit Argon entgast. Nach Zugabe des Initiators zur Miniemulsion wurde für 12 h bei 72 °C polymerisiert. Die erhaltene Dispersion wurde auf RT abgekühlt und über einen Faltenfilter zur Abtrennung von Agglomeraten abfiltriert. Nach Aufreinigung in einer Rührzelle über eine Polyethersulfonmembran wurde die Latexdispersion gefriergetrocknet.



**Schema 10-1** Synthese der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

## 10.2.2 PEO-Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel

Lutensol AT50 (400 mg, 0,016 mmol) und Cetyltrimethylammoniumbromid (20 mg, 0,055 mmol) als Hilfsemulgator wurden in destilliertem Wasser (100 ml) bei 40 °C gelöst und für 30 min gerührt. Styrol (5,0 g, 46,8 mmol, 46,8 mol%), 4-Vinylpyridin (5,0 g, 45,8 mmol, 46 mol%), Divinylbenzol (0,91 g, 7,0 mmol, 6,9 mol%), N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-(4-ethenylphenyl)perylene-3,4-dicarboximid (291 mg, 0,5 mol, 0,5 mol%) and Hexadecan (0,420 g, 1,86 mmol) als Stabilisator wurden gemischt und zur Wasser/Emulgator-Mischung dazugegeben. Die Mischung wurde für 30 min bei 1200 rpm gerührt, um eine Emulsion zu bilden. Zur Erzeugung einer Miniemulsion wurde die Mischung für 7 min mit einem Branson Sonifier 450W bei 70% Amplitude unter Eiskühlung beschallt. Dann wurde die Miniemulsion für 20 min mit Argon entgast und auf 72 °C erwärmt. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azodiiso-butyramidindihydrochlorid (210 mg, 1,47 mmol) wurde in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und ebenfalls für 10 min mit Argon entgast. Nach Zugabe des Initiators zur Miniemulsion wurde für 12 h bei 70°C polymerisiert. Die erhaltene Dispersion wurde auf RT abgekühlt und über einen Faltenfilter zur Abtrennung von Agglomeraten abfiltriert. Nach Aufreinigung in einer Rührzelle über eine Polyethersulfonmembran wurde die Latexdispersion gefriergetrocknet.



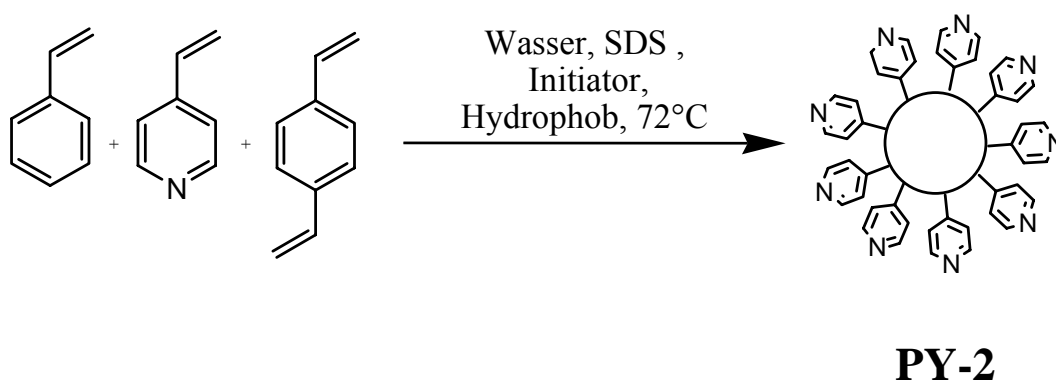
**Schema 10-2** Synthese der Farbstoff-markierten PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

**Tabelle 10-1** Zusammensetzung der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

Träger	Styrol		4-Vinylpyridin		Divinylbenzol		Partikelgröße [nm]
	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	[mmol]	[mol-%]	
PEO-1	23,8	45	23,8	45	5,3	10	137
PEO-2	24	49	23,4	48	1,5	3	111
PEO-3	24	47,6	23,4	46,4	3	6	125
PEO-4	15,9	30	31,8	60	5,3	10	165
PEO-5	31,8	60	15,9	30	5,3	10	101
PEO-6	39,8	75	8	15	5,3	10	111
PEO-7	47,7	90	-	-	5,3	10	182
PEO-8	48	46,8	47,3	45,8	7	7	151

### 10.2.3 Pyridin-funktionalisierte Latexpartikel

Natriumdodecylsulfat (600 mg, 2,08 mmol) wurde in destilliertem Wasser (100 ml) gelöst und für 60 min gerührt. Styrol (6,6 g, 63 mmol, 57 mol%), 4-Vinylpyridin (4,2 g, 39,8 mmol, 36 mol%), Divinylbenzol (1,0 g, 7,7 mmol, 7 mol%) und Hexadecan (0,6 g, 2,66 mmol) als Hydrophob wurden gemischt und zur Wasser/Emulgator-Mischung dazugegeben. Die Mischung wurde für 60 min bei 1200 rpm gerührt, um eine Emulsion zu bilden. Zur Erzeugung einer Miniemulsion wurde die Mischung für 7 min mit einem Branson Sonifier 450W bei 70% Amplitude unter Eiskühlung beschallt. Dann wurde die Miniemulsion für 20 min mit Argon entgast und auf 72 °C erwärmt. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azodiiso-butyramidindihydrochlorid (110 mg, 1,82 mmol) wurde in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und ebenfalls für 10 min mit Argon entgast. Nach Zugabe des Initiators zur Miniemulsion wurde für 12 h bei 70°C polymerisiert. Die erhaltene Dispersion wurde auf RT abgekühlt und über einen Faltenfilter zur Abtrennung von Agglomeraten abfiltriert. Nach Aufreinigung in einer Rührzelle über eine Polyethersulfonmembran wurde die Latexdispersion gefriergetrocknet.

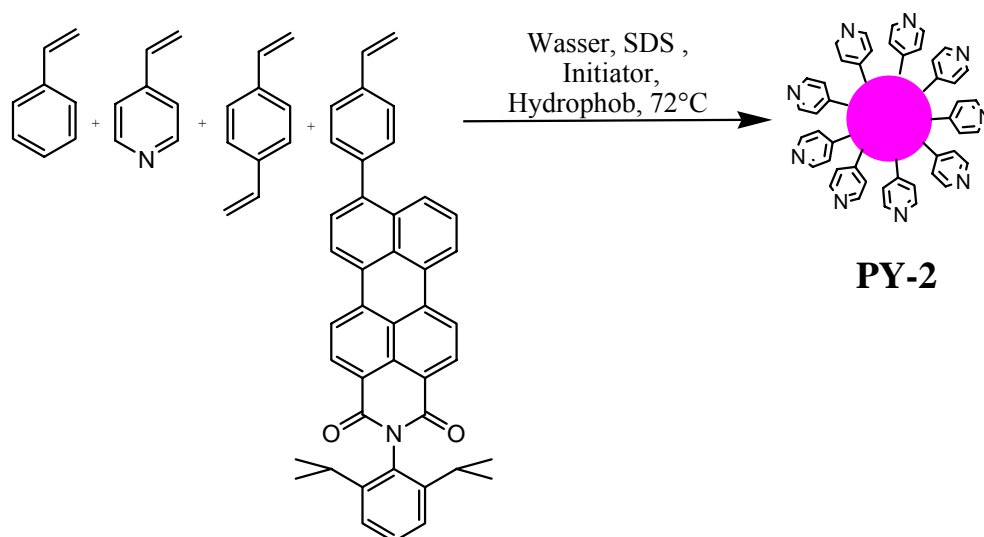


**Schema 10-3** Synthese der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

### 10.2.4 Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel

Natriumdodecylsulfat (600mg, 2,08mmol) wurde in destilliertem Wasser (100 ml) gelöst und für 60 min gerührt. Styrol (6,6g, 63mmol, 56,7mol%), 4-Vinylpyridin (4,2 g, 39,8 mmol, 35 mol%), Divinylbenzol (1,0g, 7,7mmol, 6,9mol%), Farbstoff (322mg, 0,55mol, 0,6mol%) and Hexadecan (0.6g, 2,66 mmol) als Stabilisator wurden gemischt

und zur Wasser/Emulgator Mischung dazugegeben. Die Mischung wurde für 60 min bei 1200 rpm gerührt, um eine Emulsion zu bilden. Zur Erzeugung einer Miniemulsion wurde die Mischung für 7 min mit einem Branson Sonifier 450W bei 70% Amplitude unter Eiskühlung beschallt. Dann wurde die Miniemulsion für 20 min mit Argon entgast und auf 72 °C erwärmt. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azodiiso-butyramidindihydrochlorid (110mg, 1,82mmol) wurde in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und ebenfalls für 10 min mit Argon entgast. Nach Zugabe des Initiators zur Miniemulsion wurde für 12h bei 72 °C polymerisiert. Die erhaltene Dispersion wurde auf RT abgekühlt und über einen Faltenfilter zur Abtrennung von Agglomeraten abfiltriert. Nach Aufreinigung in einer Rührzelle über eine Polyethersulfonmembran wurde die Latexdispersion gefriergetrocknet.



**Schema 10-4** Synthese der Pyridin-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Latexpartikel

**Tabelle 10-2** Zusammensetzung der Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel

Träger	Styrol		4-Vinylpyridin		Divinylbenzol		Partikelgröße [nm]
	[mmol]	[mol%]	[mmol]	[mol%]	[mmol]	[mol%]	
PY-1	63	57	39,8	36	7,7	7	NPS-6-VII
PY-2	63	55	0,04	35	0,011	10	SP-S4

## 10.3 Katalysatorimmobilisierung

### 10.3.1 Trägerfixierungsverfahren A-I (für MBI- und FI-Katalysatoren)

Die Latexpartikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Die Latexpartikel (300 mg) wurden mit 5 ml Toluol und 3 ml MAO (10 Gew% in Toluol) gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt. Der Katalysator (0,03 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst und durch Zugabe von 3 ml MAO voraktiviert. Der Träger-MAO-Suspension wurden 2,2 ml der Katalysatorlösung zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 10 min gerührt und unter Rühren im Vakuum trocken gezogen. In der Glovebox wurde der Katalysator durch ein analytisches Sieb mit einer Porengröße von 100 µm gesiebt und die Fraktion kleiner als 100 µm in Schlappeckelgläser bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Die resultierend Beladung und Aktivierung berechnete sich aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator.

### 10.3.2 Trägerfixierungsverfahren A-II (für FI-Katalysatoren)

Die Latex Partikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Die Latexpartikel (300 mg) und DMAO (250 mg) wurden mit 5 ml Toluol gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10min gerührt. Der Katalysator (0,03 mmol, 30 mg) wurde mit 100 mg DMAO gemischt, in 7,5 ml Toluol gelöst und voraktiviert. Die Träger-MAO-Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und 4,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben. Die Mischung wurde sofort nach Entfernen des Eisbades unter Rühren im Vakuum trocken gezogen. In der Glovebox wurde der Katalysator durch ein analytisches Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt und in Schlappeckelgläser aufbewahrt. Die resultierend Beladung und Aktivierung berechnete sich aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator.

### **10.3.3 Trägerfixierungsverfahren A-III (für FI-Katalysatoren)**

Die Latexpartikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Latex Partikel (300 mg) und DMAO (250 mg) wurden mit 5 ml Toluol gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt. Der Katalysator (0,03 mmol, 30 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst. DMAO (100 mg) wurde in 2,5 ml Toluol gelöst und unter Eiskühlung zur Katalysatorlösung gegeben. Die Träger-MAO-Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und 4,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben. Die Mischung wurde sofort nach Entfernen des Eisbades unter Rühren im Vakuum trocken gezogen. In der Glovebox wurde der Katalysator durch ein analytisches Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt und die Fraktion kleiner als 100 µm in Schlappdeckelgläser aufbewahrt. Die resultierende Beladung und Aktivierung wurde aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator berechnet.

### **10.3.4 Trägerfixierungsverfahren B (für FI-Katalysatoren)**

Die Latexpartikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Latexpartikel (300 mg) und 300 mg DMAO wurden mit 5 ml Toluol gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt. Der Katalysator (0,03 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst. Die Träger-/MAO Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und 4,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 10 min gerührt und unter Rühren im Vakuum trocken gezogen. In der Glovebox wurde der Katalysator durch ein analytisches Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt und in Schlappdeckelgläser aufbewahrt. Die resultierend Beladung und Aktivierung wurde aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator berechnet.

### **10.3.5 Trägerfixierungsverfahren C (für FI-Katalysatoren)**

Die Latexpartikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Latex Partikel (300 mg) und 300 mg DMAO wurden mit 5 ml Toluol gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt.



Der Katalysator (0,03 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst. Die Träger-MAO-Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und 4,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben. Die Mischung wurde gerührt bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Suspension wurde über eine Schutzgasfritte mit einer Porengröße 4 abfiltriert und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Dieser wurde in der Glovebox durch einen Pistill zerkleinert und das entstandene Katalysatorpulver durch ein analytisches Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt und in Schlappdeckelgläser aufbewahrt. Die resultierend Beladung und Aktivierung wurde aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator berechnet.

### **10.3.6 Trägerfixierungsverfahren D (für MBI-Katalysator)**

Die Latexpartikel wurden für 12 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Latexpartikel (300 mg) wurden mit 5 ml Toluol und 3 ml MAO (10 wt% in Toluol) gemischt und für 20 min im Ultraschallbad redispergiert. Danach wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt. Der Katalysator (0,03mmol) wurde 3 ml MAO voraktiviert. Der gelöste, voraktivierte Katalysator wurde bei Raumtemperatur zur Träger/-Cokatalysatormischung zugegeben und die Mischung gerührt, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Suspension wurde über eine Schutzgasfritte mit einer Porengröße 4 abfiltriert und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Dieser wurde in der Glovebox durch einen Pistill zerkleinert und das entstandene Katalysatorpulver durch ein analytisches Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt und in Schlappdeckelgläser aufbewahrt. Die resultierend Beladung und Aktivierung wurde aus den verwendeten Mengen an Träger, Cokatalysator und Katalysator berechnet.

### **10.3.7 Berechnung von Beladung des Trägers und Aktivierung des Katalysators**

Die Beladung des Trägermaterials berechnet sich durch die Gleichung

$$c(\text{Metall} / \text{g het Kat}) = \frac{\frac{n(\text{Kat})}{V(\text{MAO} - \text{Kat})} \cdot V(\text{Kat} - \text{Lsg zu Latex})}{(V(\text{Kat} - \text{Lsg}) + V(\text{MAO} - \text{Träger})) \cdot 87,5 + m(\text{Latex})} \cdot 10^6 \text{ in } \mu\text{mol Met} / \text{g hetKat}$$

Das Aluminium zu Metallverhältnis kann durch Gleichung

$$\text{Al} : \text{Met} = \frac{V(\text{Kat} - \text{Lsg}) + V(\text{MAO} - \text{Latex})}{\frac{n(\text{Kat})}{V(\text{MAO} - \text{Kat})} \cdot V(\text{Kat} - \text{Lsg})}$$

erhalten werden, wobei für beide Gleichungen

$n(\text{Kat})$ .....	eingewogene Menge an Katalysator
$V(\text{MAO-Kat})$ ...	zum Katalysator zugegebene MAO-Menge
$V(\text{Kat-Lsg.})$ ...	zum Träger gegebene Menge an Katalysatorlösung
$V(\text{MAO-Latex})$ ...	zum Träger gegebene Menge an MAO
$m(\text{Latex})$ ...	eingewogene Menge an Trägermaterial

ist.

## 10.4 Polymerisation bei hohem Ethendruck – Reaktoraufbau und Durchführung

### 10.4.1 Ethenpolymerisation bei 40 bar in Isobutan

Die Ethenpolymerisationen bei hohem Druck wurden in einem 1L Edelstahl-Reaktor durchgeführt. Zur Reinigung wurde vor der Polymerisation bei 80 °C Stickstoff durch Reaktor und Katalysatorschleuse geleitet, um Sauerstoff und Wasser aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen. Nach der Ausheizphase wurde das Gefäß auf 40 °C abgekühlt und der *Scavenger* zugegeben. Aus der Druckbürette, in der das Isobutan einkondensiert wurde, wurden 400 ml Isobutan in den Reaktor überführt. Das Spülrohr wurde mit 50 ml Isobutan beladen.

Der Reaktor wurde dann auf die gewünschte Temperatur geheizt und unter Rühren (mit Propellerrührer bei 400 rpm und mit U-Rührer bei 150 rpm) ein Ethendruck von 34 bar angelegt. Während des Aufheizens und Sättigens mit Ethen wurde die Reaktorschleuse mit Argon gespült. Der Katalysator wurde in der Glovebox in ein Glasröhrchen gefüllt und dieses mit Gummistopfen verschlossen. Das Glasröhrchen wurde außerhalb der

Glovebox brutto gewogen. Der Katalysator wurde im Argongegenstrom in die Schleuse überführt und die tatsächlich verwendete Menge an Katalysator durch Auswage des leeren Glasröhrchen ermittelt. Dem Spülrohr wurden 50 bar Argon aufgepresst und die Katalysatorschleuse unter Druck damit Isobutan geflutet und zusätzlich 50 bar Argon angelegt. Dann wurde die Verbindung zum Reaktor kurzzeitig geöffnet. Um sicherzustellen, dass der gesamte Katalysator in den Reaktor überführt wurde, wurde dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Dabei steigt der Druck im Reaktor um etwa 3 bar. Danach wurde auf einen Gesamtdruck von 40 bar mit Ethen gesättigt.

Nach der gewünschten Polymerisationszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des Reaktordrucks beendet. Dabei wird das Polymer in trockener Form erhalten, da das Isobutan ebenfalls abdampfte.

#### **10.4.2 Ethenpolymerisation bei 40 bar in aliphatischen Lösungsmitteln**

Der Reaktor wurde wie unter 10.4.1 beschrieben ausgeheizt und dann auf 40 °C abgekühlt, bei Verwendung von Pentan als Polymerisationsmedium auf 25 °C. Dann wurde das Lösungsmittel, welches bereits mit *Scavenger* und PPG-b-PEG-b-PPG versetzt war, im Stickstoffgegenstrom in den Reaktor überführt. Das Spülrohr wurde mit 50 ml Isobutan beladen. Der Reaktor wurde auf die gewünschte Temperatur geheizt und unter Rühren (mit Propellerrührer bei 400 rpm und mit U- Rührer bei 150 rpm) ein Ethendruck von 34 bar angelegt. Während des Aufheizens und Sättigens mit Ethen wurde die Reaktorschleuse mit Argon gespült. Der Katalysator wurde in der Glovebox in ein Glasröhrchen gefüllt und dieses mit Gummistopfen verschlossen. Das Glasröhrchen wurde brutto gewogen. Der Katalysator wurde im Argongegenstrom in die Schleuse überführt und die tatsächlich verwendete Menge an Katalysator durch Auswage des leeren Glasröhrchen ermittelt. Dem Spülrohr wurden 50 bar Argon aufgepresst und die Katalysatorschleuse unter Druck mit Isobutan geflutet und zusätzlich 50 bar Argon angelegt. Dann wird die Verbindung zum Reaktor kurzzeitig geöffnet. Um sicherzustellen, dass der gesamte Katalysator in den Reaktor überführt wurde, wurde dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Dabei steigt der Druck im Reaktor um etwa 3 bar. Danach wird auf einen Gesamtdruck von 40 bar mit Ethen gesättigt.

Nach der gewünschten Polymerisationszeit wurde der Druck im Reaktor abgelassen und das Polymer durch Filtrieren vom Polymerisationsmedium abgetrennt und in Methanol/HCl für 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das PE weiter in Methanol gerührt. Nach weiterem Abfiltrieren wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

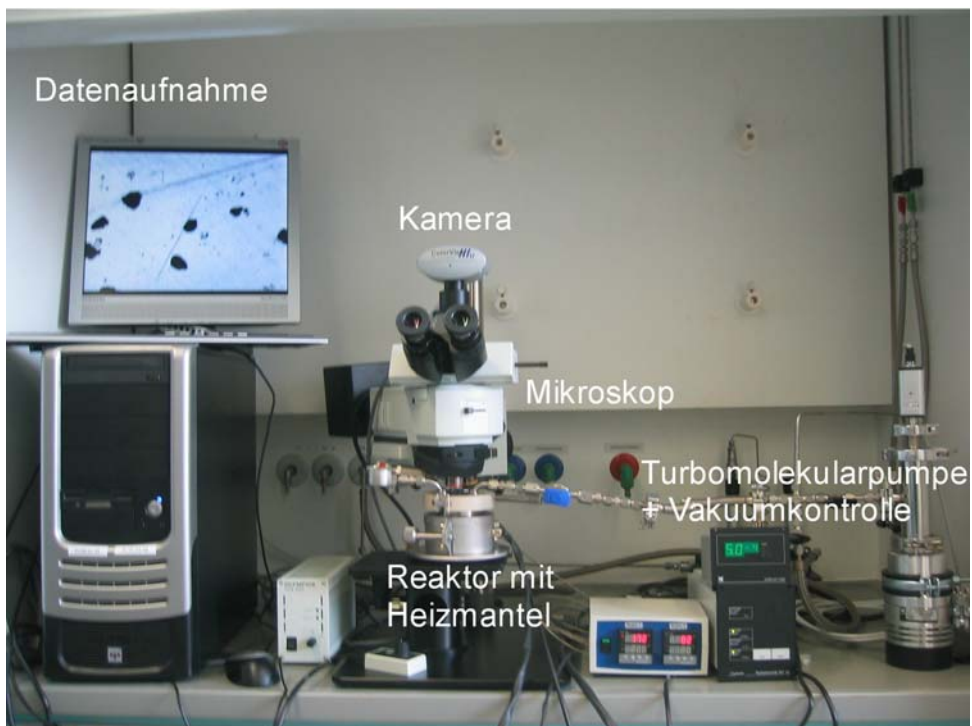
### **10.4.3 Polymerisation bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen**

Polymerisation bei anderen Ethenkonzentrationen wurde gleich wie unter 10.4.1 oder 10.4.2 beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde der Argondruck, der an die Katalysatorschleuse angelegt wurde, so gewählt, dass er etwa 10 bar über dem später gewünschten Ethendruck im Reaktor lag, da sonst bei sehr niedrigem Ethendruck der Anteil an Argon im Reaktor relativ zum Ethendruck zu hoch war und es so zu einer Verfälschung der Aktivitäten kommen konnte.

## 10.5 Gasphasenpolymerisation

### 10.5.1 Experimenteller Aufbau

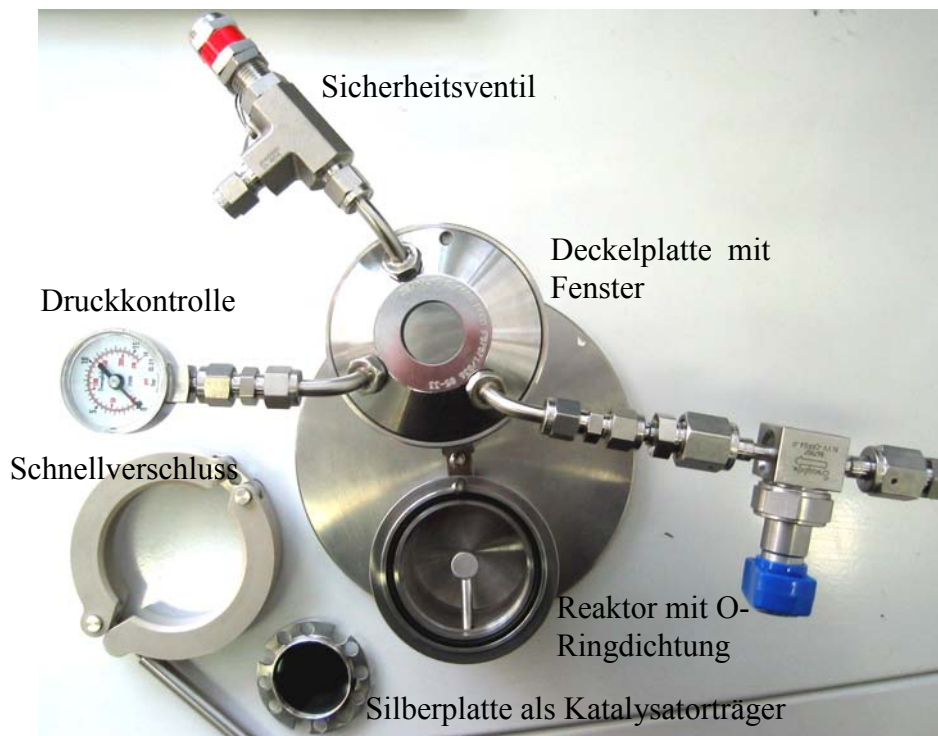
Abbildung 10-1 zeigt den Aufbau des Apparatur, die zur Durchführung der videomikroskopischen Polymerisationen verwendet wurde.



**Abbildung 10-1** Experimenteller Aufbau der Videomikroskopie

Der Reaktor der Videomikroskopie ist ein so genannter Fensterautoklav, dessen Aufbau detailliert in Abbildung 10-2 dargestellt ist. Das Volumen des Reaktorraumes beträgt etwa 50 ml. Im Innenraum befindet sich ein Silberteller, auf dem die Katalysatorpartikel zur Beobachtung aufgebracht werden. Der Silberteller, der eine besonders gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, um die gewünschte Polymerisationswärme auf die Katalysatorpartikel zu übertragen oder entstehende Wärme während der Polymerisation aufzunehmen, ist verchromt, um die Entstehung von Kratzern zu minimieren. Der Reaktorraum wird über eine Stahldeckelplatte mit einem Schnellverschluss geschlossen. Der Innenraum wird durch einen O-Vitonring abgedichtet. Die Proben im Innenraum

werden durch eine Borsilicatfensterscheibe beobachtet, die in den Stahldeckel eingelassen ist. Über eine Bohrung im Mantel des Reaktors, die aber keine direkte Verbindung mit dem Innenraum des Reaktors herstellt, kann ein Thermoelement zur Überwachung der Temperatur im Innenraum eingebracht werden. Der Reaktor wird über einen elektrisch geregelten Heizmantel um den Reaktorinnenraum temperiert.



**Abbildung 10-2** geöffneter Videomikroskopiereaktor

Der Reaktor ist für einen Maximaldruck von 10 bar ausgelegt. Zur Sicherheit gegen entstehenden Überdruck ist der Reaktor mit einem Sicherheitsventil versehen, das sich bei einem Druck von über 9 bar öffnet.

Die Zugabe von Argon oder Monomer und Anlegen von Vakuum erfolgt über denselben Einlass in der Stahldeckelplatte. Dabei wird das Gas von oben durch die Stahldeckelplatte mittels eines Gaseinlasses unter den Probenhalter geführt, so dass das Monomer zuerst mit *Scavenger* in Berührung kommen kann, der unterhalb des Probenhalters im Reaktorraum platziert werden kann. Dies verhindert auch, dass auf der Deckelplatte aufgebracht Katalysator durch eindringendes Monomer aufgewirbelt wird.

Zur Vorbereitung des Reaktors für die Polymerisation kann mittels Turbomolekularpumpe mit Drehschieberpumpe zur Erzeugung eines Vorvakuums ein ölfreies Vakuum im Reaktorinnenraum erzeugt werden. Dabei erzeugt das Pumpensystem ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar.

Da die in der Videomikroskopie eingesetzten Partikel empfindlich gegenüber Verunreinigungen im Gas sind, wurde das Monomer zur weiteren Aufreinigung durch Aufreinigungssäulen geleitet, die mit  $\text{NaAlEt}_4$  und Molsieb befüllt sind. Dazu wurde der Druck des Ethen, das mit 50 bar aus den vorgeschalteten Aufreinigungssäulen kommt, auf 4 bar reduziert.

Zur Partikelbeobachtung wird ein Mikroskop der Marke Olympus BX41M verwendet. Die Optik besteht aus zwei LMPlanFI Objektiven mit 5x und 10x Vergrößerung. Zur Beobachtung des Partikelwachstums eignen sich lediglich das 5- und 10-fach Objektiv, da für höhere Vergrößerungen der Arbeitsabstand, der durch die Dicke der Borsilicatglasscheibe vorgegeben ist, zu groß wird und die Partikel unter dem Mikroskope nicht mehr fokussiert werden könnten. Die Aufnahme der Bilder während der Polymerisation erfolgt über die Digitalkamera Color View ///u, einer hochauflösenden Farbkamera.

Als Lichtquelle dient ein Halogenlicht mit W. Der Reaktor wird auf einem Kreutztisch fixiert und kann mit einem Schraubenantrieb bewegt werden.

### **10.5.2 Durchführung der Gasphasenpolymerisation**

Der Reaktor wurde zum Überführen in die Glovebox durch eine Turbomolekularpumpe auf einen Enddruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar evakuiert, während die Metallmanschette die Apparatur auf 80 °C erhitzte. Nach dem Ausheizen wurde der Reaktor unter Vakuum in die Glovebox überführt. Hier erfolgt die Beladung unter hochreinen Bedingungen, um eine Katalysatordeaktivierung zu verhindern. Im unteren Teil der Reaktorkammer wurde trägerfixierter Katalysator als *Scavenger* eingesetzt, um Verunreinigungen aus dem eingeleiteten Monomer zu beseitigen. Das während der Polymerisation entstehende Polymer im unteren Bereich des Gasphasenreaktors kann zu Analysezwecken (z.B.

Molekulargewicht) verwendet werden. Die Katalysatorpartikel wurden auf der verchromten Silberplatte so aufgestreut, dass sie möglichst vereinzelt zu liegen kamen. Nach Schließen des Deckels konnte der beladene Autoklav ausgeschleust werden.

Durch die elektrisch beheizte Metallmanschette wurde der Autoklav auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die tatsächliche Temperatur im Innenraum des Reaktors kann über einen zusätzlichen Pt100-Fühler kontrolliert werden.

Nach Verbinden der Gasleitung mit dem Reaktor wurde diese für 45-60 min evakuiert und ausgeheizt. Für die videomikroskopische Beobachtung wurde mittels Kreuztisches eine geeignete Stelle auf der Katalysatorplatte gesucht und bei der gewünschten Vergrößerung fokussiert. Nach Start der Bildaufnahme in definierten Intervallen wurde die Polymerisation durch Aufpressen des gewünschten Monomergasdrucks gestartet. Um die Polymerisation abzubrechen, wurde der Druck abgelassen und die Bildaufnahme gestoppt.

### **10.5.3 Quantitative Auswertung des Partikelwachstums**

Aus den gewonnen Bilddaten können durch digitale Bildverarbeitung kinetische Informationen zum Partikelwachstum erhalten werden. Für die Auswertung wurden ausschließlich isolierte einzelne Partikel verwendet. Die automatisierte Bildverarbeitung erfolgte über die Windows-PC basierte AnalySIS Five Software der Firma Soft Image System.

Zur Auswertung einer Polymerisation wurde von geeigneten Katalysator-/Polymerpartikeln die Projektionsfläche in ausgewählten Aufnahmen bestimmt. Dazu wurde die aufgenommenen Graustufenbildern durch Setzung eines geeigneten Schwellenwertes, welcher einmalig für die ganze Bildserie manuell zu wählen war, binarisiert. Dann mussten die Polymerpartikel von Hand detektiert und ihre Projektionsfläche in den Einzelbildern bestimmt werden.

Auf diese Weise konnten durch sukzessive Verarbeitung der aufgenommen Bildserie Kurven der Projektionsfläche in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit gewonnen werden. Unter Annahme einer idealen Kugel mit der jeweils ermittelten Projektionsfläche als Partikelgestalt ließ sich der Partikeldurchmesser (ECD) als Funktion der Polymerisationszeit darstellen.



## 10.6 Suspensionspolymerisation bei niedrigen Drücken

### 10.6.1 Aufbau der Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation bei niedrigem Druck wurde in einem Borosilicatglasreaktor der Firma Büchi AG durchgeführt (Abbildung 10-4). Der Reaktor besitzt ein Nennwertvolumen von 250 ml. In die Stahldeckelplatte des Reaktors sind Zuleitung für Monomergas und Argonversorgung, Temperaturmessfühler, Rührwerk und Füllöffnung zur Einbringung des Polymerisationsmediums eingelassen (Abbildung 10-5). Die Temperatur wird über einen Pt100-Widerstandsthermometer kontrolliert und über ein Temperierbad geregelt. Der Druck im Reaktorraum wird über ein an der Zuleitung angebrachtes mechanisches Manometer eingestellt. Der aktuelle Verbrauch an Monomergas wird mittels eines thermischen Durchflussmessgerätes der Firma Brooks (Typ 5850TR) als % Wert des Maximalwertes eines der drei vorgegebenen Durchflussbereiche (0-100 m/min, 0-1000 ml/min oder 0-5000 ml/min) angegeben. Temperatur, aktueller Monomerverbrauch und der Gesamtverbrauch werden über einen A/D-Wandler (Keithley UPCI-3101) online erfasst. Über das Programm Testpoint (Entwicklungsoberfläche) erfolgt die Umwandlung der Rohdaten ins Excel-Format.

Der Katalysator wird über eine Katalysatorschleuse unter Argondruck in den Reaktor überführt (siehe Abbildung 10-3). Die Apparatur besteht aus zwei miteinander verbundenen Edelstahlkammern, die jeweils einen Anschluss über den Argon zum Spülen der geöffneten Kammern (0,5 bar) oder Argon zum Einschließen des Katalysators (2-8 bar) zugeleitet werden kann, und ein Ablassventil besitzen. Die untere der beiden Kammern dient zur Aufnahme des Katalysators, während die obere mit Lösungsmittel beladen wird, um die untere Kammer nachzuspülen.

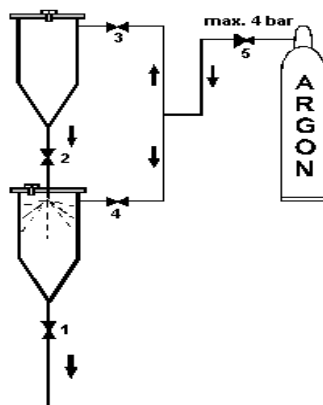


Abbildung 10-3 Katalysatorschleuse

1,2 Zweiwegehähne der Kammern, 3,4 Einlassventile mit Kupplungsstücken für die Argonzuleitung, 5 Reduzierventil.

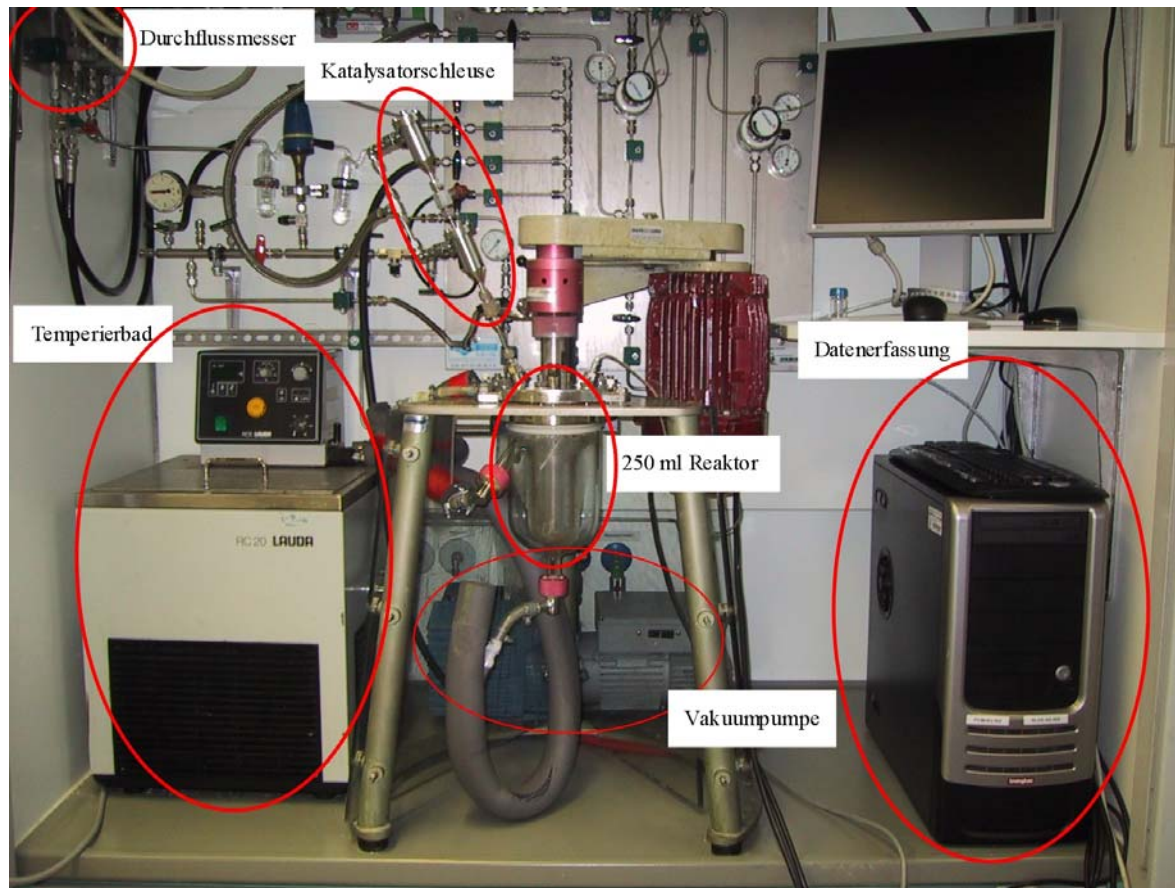


Abbildung 10-4 Aufbau des Reaktors für kinetische Polymerisationsexperimente

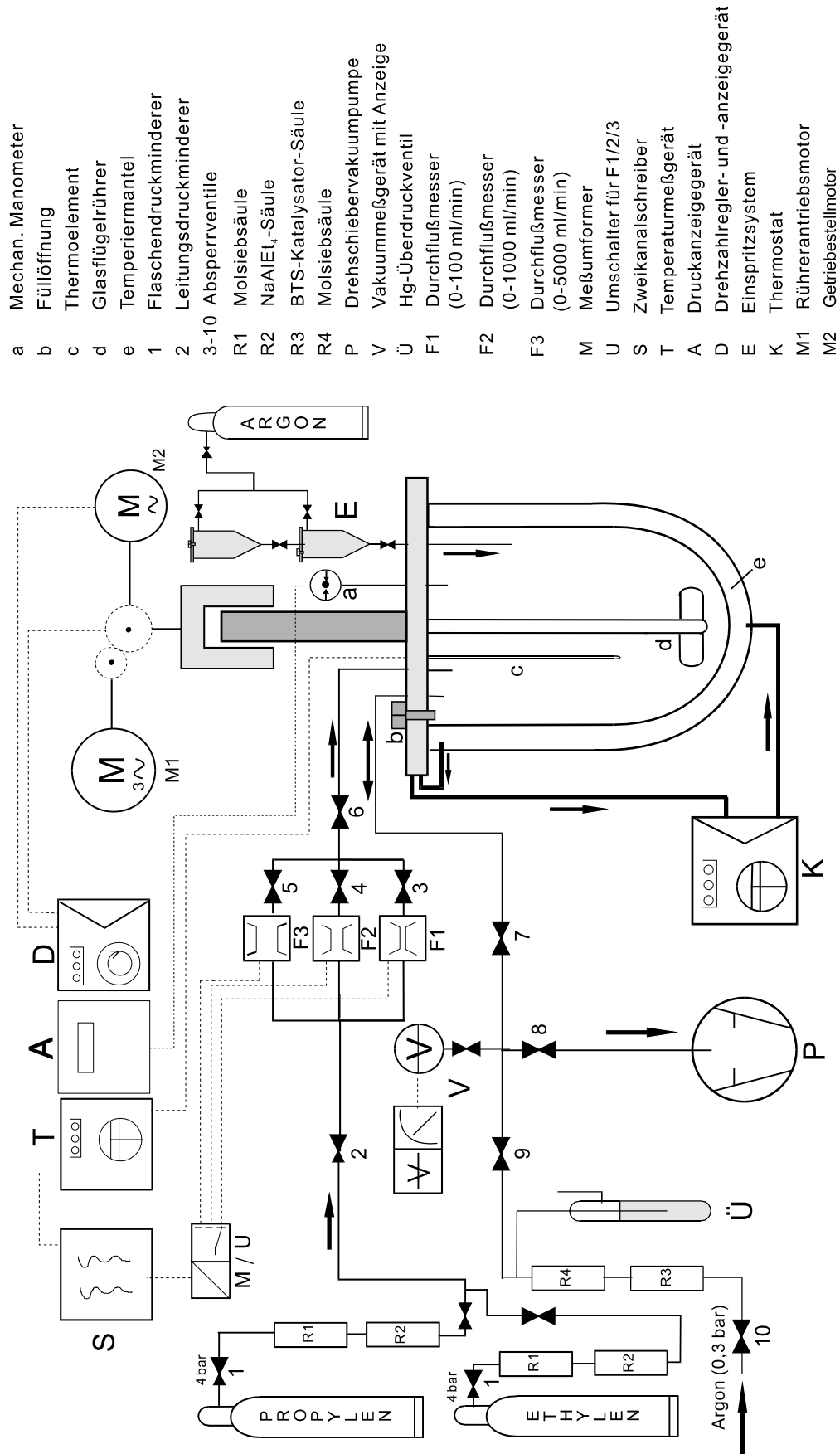


Abbildung 10-5 Fließschema der Polymerisationsanlage für Suspensionspolymerisation

### 10.6.2 Durchführung der Suspensionspolymerisation

Zur Vorbereitung des Reaktors wurden dieser und die Katalysatorschleuse für 2 h bis zu einem Enddruck von mindestens  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar evakuiert und dabei mehrmals mit Argon gespült. Dann wurden die Katalysatorschleusen verschlossen und mit Argon geflutet. Im Argongegenstrom wurden dem Reaktor 120 ml Lösungsmittel (Heptan + gewünschte Menge *Scavenger*) zugeführt und der Reaktor durch das Temperiergerät auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dabei war zu beachten, dass die Temperatur bereits so gewählt wurde, dass während der Polymerisation entstehende Wärme durch das Temperierbad sofort abgefangen werden konnte und die gewünschte Polymerisationstemperatur stabil gehalten wurde. Deshalb musste je nach Aktivität des Katalysators die Temperatur des Bades einige Grad tiefer gewählt werden als die gewünschte Polymerisationstemperatur.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur im Reaktor wurde der Argonüberdruck abgelassen und das Polymerisationsmedium bis zum gewünschten Druck mit Monomer gesättigt.

Die gewünschte Menge an Katalysator wurde in der Glovebox in einen Schlenkkolben gefüllt und in 3 ml Heptan suspendiert. Die obere Kammer der Katalysatorschleuse wurde im Argongegenstrom mit 5 ml Heptan befüllt. Die Katalysatorsuspension wurde im Argongegenstrom in die untere Kammer der Schleuse überführt und der Schlenkkolben mit 2 ml Heptan nachgespült. Die Kammern wurden mit Argon von einem Druck, der 2 bar über dem angelegten Ethendruck im Reaktor lag geflutet, die Datenaufnahme mit dem Programm Testpoint gestartet und der Katalysator durch Öffnen des unteren Ventils in den Reaktor eingeschossen. Durch Öffnen des oberen Ventils wurde mit Heptan aus der oberen Kammer die untere Kammer nachgespült.

Nach dem Ende der gewünschten Polymerisationszeit wurde die Datenaufnahme gestoppt, der Überdruck im Reaktor abgelassen und die Reaktion durch Zugabe von Methanol gequencht. Das erhaltene Polymer wurde abfiltriert und in 300 ml Methanol, versehen mit 5 ml konz. Salzsäure, für 12 h gerührt, wiederum abfiltriert und für weitere 12 h in 300 ml Methanol gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das erhaltene Polymer für 12 h im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

### 10.6.3 Bestimmung der Ethen-Stoffmenge

Zur Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit muss die Stoffmenge an verbrauchtem Monomer bestimmt werden. Beim Aufbau der Apparatur wurde die experimentelle Anordnung (konstante Temperatur und konstanter Monomerdruck) so gewählt, dass die Reaktionsbedingungen stets gleich waren und daher eine Bestimmung der Sättigungskonzentration nicht nötig ist. Die Ethenstoffmenge kann daher aus den Daten ermittelt werden, die vom Durchflussmesser erhalten wurden. Es gilt die vereinfachte Van der Waals- Gleichung.

$$n = \frac{p \cdot V_{\text{Ethen}}}{R \cdot T + p \left( b - \frac{a}{RT} \right)} \quad \text{(Gleichung 10.1)}$$

n=Mol an Monomer [mol]

$V_{\text{Ethen}}$ =Volumen von Ethen [l]

P= Normaldruck 1 bar= 0,9869 atm

R: Allgemeine Gaskonstante= 0,08206 [l atm mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

T: Normaltemperatur [K]

a: Van der Waals- Koeffizient für Ethen (4,471 l<sup>2</sup> atm mol<sup>-2</sup>)

b: Van der Waals- Koeffizient für Ethen (0,05714 l mol<sup>-1</sup>)

Das Molvolumen (  $V_M$ , [l/mol]) ergibt sich aus der Gleichung:

$$V_M = \frac{V_{\text{Ethen}}}{n} = \frac{R \cdot T + p \cdot \left( b - \frac{a}{RT} \right)}{p} \quad \text{(Gleichung 10.2)}$$

# 11 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- <sup>2</sup> W. Kaminsky *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- <sup>3</sup> A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, A. Akimoto *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542.
- <sup>4</sup> J. Suhm, J. Heinemann, C. Wörner, P. Müller, F. Stricker, J. Kessler, J. Okuda, R. Mülhaupt *Macromol. Symp.* **1998**, *129*, 1.
- <sup>5</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 1708
- <sup>6</sup> J. Boor *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- <sup>7</sup> G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *779*, 2975.
- <sup>8</sup> G. Fink, D. Schnell, *Angew. Macromol. Chem.* **1982**, *105*, 15; G. Fink, D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 31; G. Fink, D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 39; K.H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 175; J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86.
- <sup>9</sup> K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **1973**, *169*, 163.
- <sup>10</sup> A. Andresen, H.G. Cordes, H. Herwig, W. Kaminsky, A. Merk, R. Mottweiler, J.S.H. Pein, H.J. Vollmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1976**, *15*, 630.
- <sup>11</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. u. W.R. Vollmer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- <sup>12</sup> H. u. K.W. Sinn, *Adv. Organom. Chem.* **1980**, *19*, 99.
- <sup>13</sup> F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organom. Chem.* **1982**, *232*, 233; F.R.W.P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *Organomet. Chem.*, **1985**, *288*, 63.
- <sup>14</sup> W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 507.
- <sup>15</sup> A.K. Zefirova, A.E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, *136*, 599.
- <sup>16</sup> F.S. Dyachkovskii, A.K. Shilpva, A.E. Shilov, *J. Polym. Sci Part C* **1967**, *16*, 2333.
- <sup>17</sup> D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
- <sup>18</sup> W.P. Long, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953.
- <sup>19</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. u. W.R. Vollmer *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- <sup>20</sup> H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, B. Breitmann, E. Hauf, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, W. Kaminsky, Ed., Springer Berlin, **1995**, 105.
- <sup>21</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, H. Hoker, Eds. *Aluminoxanes, Macromolecular Symposium 1997*, Huthig & Wepf, Heidelberg, Germany, 1997.
- <sup>22</sup> I. Tritto, M.C. Sacchi, P. Locatelli, S.X. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1537.
- <sup>23</sup> W. Kaminsky, *Angew. Chem.* **1994**, *223*, 101.
- <sup>24</sup> L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489.
- <sup>25</sup> D. Cam, E. Abbizzati, P. Cinguina, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1641.
- <sup>26</sup> A.R. Barron, *Macromol. Sym.* **1995**, *97*, 15.
- <sup>27</sup> W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- <sup>28</sup> D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. and Phys.* **1998**, *199*, 1451.

- <sup>29</sup> D. Cam, U. Giannini, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.
- <sup>30</sup> P.G. Gassmann, M.R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.
- <sup>31</sup> C. Sishita, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- <sup>32</sup> D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Macromol. Chem. and Phys.* **2000**, *201*, 558.
- <sup>33</sup> J.C.W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1991**, *29*, 459.
- <sup>34</sup> P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 89, E.J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.* , **1964**, *3*, 99.
- <sup>35</sup> P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 80.
- <sup>36</sup> P. Cossee, *Tetrah. Lett.* **1960**, *17*, 12.
- <sup>37</sup> P. Cossee, E.J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 99.
- <sup>38</sup> J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Steward, M.L.H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604; M.L.H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 27.
- <sup>39</sup> M. Brookhard, M.L.H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1. M. Brookhard, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* , **1983**, *250*, 395.
- <sup>40</sup> A. Zambelli, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromol.* **1982**, *15*, 831; A. Zambelli, C. Pellecchia, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 297; P. Long, A. Grassi, C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1015.
- <sup>41</sup> M.C. Sacchi, E. Barsties, I. Tritto, P. Locatelli, H.-H. Brintzinger, U. Stehling, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3955.
- <sup>42</sup> M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820.
- <sup>43</sup> J.A. Ewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- <sup>44</sup> J.A. Ewan, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- <sup>45</sup> J.C.W. Chien, B.-P. Bang, *J. Polym. Sci., PartA* **1988**, *26*, 3089.
- <sup>46</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 1708
- <sup>47</sup> G.G. Hlatky *Chem Rev* **2000**, *100*, 1347.
- <sup>48</sup> P.J.T. Tait, M.G.K. Monteiro, M. Yang, J.L. Richardson, *Proceeding of MetCom* **1996**, Houston, TX, 12-13 June 1996.
- <sup>49</sup> J.C.W. Chien, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 23
- <sup>50</sup> R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.* **1996**, *161*, 524
- <sup>51</sup> T. Kitagawa, T. Uozummi, K. Soga, T. Takata *Polymer* **1997**, *38*, 615.
- <sup>52</sup> M. Klapper, M. Koch, M. Stork, N. Nenov, K. Müllen *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerisation: Catalyst for a new Millenium*, **2001**, 387.
- <sup>53</sup> M. Koch, M. Klapper, K. Müllen *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerisation: Organometallic Catalysts for a new Millenium* **2001**, 396.
- <sup>54</sup> M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713.
- <sup>55</sup> N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 391.
- <sup>56</sup> M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1455-1462.
- <sup>57</sup> Y.J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 343-350.

- <sup>58</sup> L.C. Simon, H. Patel, J.B.P. Soares, R.F. de Souza *Macromol. Chem Phys.* **2001**, 202, 3237.
- <sup>59</sup> S.D. Naik, W.H. Ray *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 2565.
- <sup>60</sup> A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kamisky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689.
- <sup>61</sup> R. Mülhaupt, B. Rieger *Chimia* **1996**, 50, 10.
- <sup>62</sup> G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke *Macromol. Symp.* **2001**, 173, 77.
- <sup>63</sup> Y.J. Jang, K. Bieber, C. Naundorf, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, C. Ferrari, S. Knoke, G. Fink *e-polymers* **2005**, 51, No 17.
- <sup>64</sup> Y.J. Jang, C. Naundorf, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol Chem & Phys* **2005**, 206, 2027.
- <sup>65</sup> M. Abboud, K. Kallio, K.H. Reichert *Chem. Eng. Tec.* **2003**, 42, 5090.
- <sup>66</sup> S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, G. Fink *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5090.
- <sup>67</sup> D. Ferrari, G. Fink *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 1125.
- <sup>68</sup> G.G. Hlatky *Chem Rev* **2000**, 100, 1347.
- <sup>69</sup> M. Antonietti, K. Landfester *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689.
- <sup>70</sup> Doktorarbeit T. Nemnich (noch nicht veröffentlicht), Doktorarbeit K. Bieber (noch nicht veröffentlicht).
- <sup>71</sup> D. Fischer *Diplomarbeit* **2003**.
- <sup>72</sup> J.M. Asua *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1283.
- <sup>73</sup> C. Przybyla, G. Fink, *Acta Polym.* **1999**, 50, 77.
- <sup>74</sup> Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- <sup>75</sup> a.) Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414; b.) Johnson L.K., Mecking S., Brookhart M.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267; c.) Killian M.C., Temple D.J., Johnson L.K., Brookhart M.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.
- <sup>76</sup> a.) Scollard J.D., McConville D.H., Payne N.C., Vital J.J., *Macromolekules* 1996, 29, 5241; b.) Scollard J.D., McConville D.H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10008.
- <sup>77</sup> a.) B.L. Small, M.S. Brookhard, A.M. Bennette *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 17, 4049; b.) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, J. Maddox, S.J. McTuish, G.A. Solan, A.P. White., D. Williams *Chem. Comm.* **1998**, 849.
- <sup>78</sup> a.) T.R. Younkin, E.F. Connor, J.I. Hendreson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben *Science* **2000**, 287, 460; b.) C. Wang, S.K. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, M.W. Day *Organometallics* **1998**, 17, 3149;
- <sup>79</sup> a.) T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabau, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, (Mitsui Chemicals, Inc.) *EP* 0874005, **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, 129, 331166; b.) M. Mitani, Y. Yoshida, J. Mohri, K. Tsuru, S. Ishii, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Matsukawa, S. Matsui, T. Nakano, N. Kashiwa, T. Fujita (Mitsui Chemicals, Inc.) *WO* 98/30609 A1; *Chem. Abstr.* **2001**, 135, 137852.
- <sup>80</sup> H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477
- <sup>81</sup> a.) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Maiko, H. Tanaka, T. Fujita *Chem. Lett.* **1999**, 1263; b.) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Fujita *Chem. Lett.* **2000**, 554; c.) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, N. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 59.



- <sup>82</sup> a.) S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita *Chem. Lett.* **1999**, 1065.
- <sup>83</sup> J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, Y. Tohi, H. Makio, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 59.
- <sup>84</sup> S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, N. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6847.
- <sup>85</sup> N. Matsukawa, S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, K. Tsuru, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Mol. Catal.* **2001**, 169, 99.
- <sup>86</sup> S. Matsui, T. Fujita *Catalysis Today* **2001**, 66, 63.
- <sup>87</sup> Y. Tohi, H. Makio, S. Matsui, M. Onda, T. Fujita *Macromolecules* **2003**, 36, 523.
- <sup>88</sup> R. Furuyama, T. Fujita, S. F. Funaki, T. Nobori, T. Nagata, K. Fujiwara *Catalysis Surveys from Asia* **2004**, 8, 61.
- <sup>89</sup> M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Mitsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, S. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3327.
- <sup>90</sup> S. Ishii, J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, N. Matsukawa, Y. Tohi, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita *J. Mol. Catal. A*, **2002**, 179, 11
- <sup>91</sup> H.L. Stein, *Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics* **1988**, 167, ASM International.
- <sup>92</sup> L. Wang, U. Scheunemann, S. Haftka *the iapd magazine* Januar **2002**.
- <sup>93</sup> M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2396.
- <sup>94</sup> K. Vanka, Z. Xu, T. Ziegler *Organometallics* **2005**, 24, 419.
- <sup>95</sup> D. Zhang, G.X. Jin *Appl. Catal. A: General* **2004**, 262, 85.
- <sup>96</sup> Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonore, T. Fujita *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 213, 141.
- <sup>97</sup> A. van der Pol, J.P.C. von Heel, R. Meijers, R.J. Meier, M. Kranenburg *J. Organomet. Chem.* **2002**, 651, 80.
- <sup>98</sup> E. Kokko, A. Malmberg, P. Lehmus, B. Löfgren, J.V. J. Seppälä *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 376.
- <sup>99</sup> R. Leino, H.J.G. Luttikhedde, P. Lehmus, C.-E. Wilen, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J.V. Seppälä, J.H. Näsman *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 65.
- <sup>100</sup> N. Naga, K. Mizunuma *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 113.
- <sup>101</sup> H.G. Elias, *Makromoleküle Band 2, Technologien*, Huthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York
- <sup>102</sup> R.F. Jordan, A.S. Guram *Organometallics* **1990**, 9, 2116.
- <sup>103</sup> M. Klapper, Y.J. Jang, K. Bieber, T. Nemnich, N. Nenov, K. Mullen *Macromol. Symp.* **2004** 213,131.
- <sup>104</sup> H. Makio, T. Fujita *Macromol. Symp.* **2004**, 213, 221.
- <sup>105</sup> K.P. Bryliakov, E.A. Kravtsov, D.A. Pennington, S.J. Lancaster, M. Bochmann, H.H. Brintzinger, E.P. Talsi *Organometallics* **2005**, 24, 5660-5664.
- <sup>106</sup> W. Kangwansupamonkon, S. Damronglerd, S. Kiatkamjornwong *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 654.
- <sup>107</sup> S.B. Roscoe, C. Gong, J.M.J. Frechet, J.F. Walzer *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2979.
- <sup>108</sup> Doktorarbeiten von M. Koch **2000**, N. Nenov **2003** und J.Y. Jang **2005**

- <sup>109</sup> B.J. Burger, M.E. Thompson, W.D. Cotter, J.E. Bercaw *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.
- <sup>110</sup> U. Stehling, J. Diebod, R. Kirsten, W. Röhl, H.H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* **1994**, *13*, 964-970.
- <sup>111</sup> I. Bruaseth, M. Bahr, D. Gerhard, E. Rytter *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2584-2597.
- <sup>112</sup> J.B.P. Soares, J.D. Kim, G.L. Rempel *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1144.
- <sup>113</sup> M. Mitani, J. Saito, S. Ishii, Y. Nakayama, H. Makio, N. Matsukawa, S. Matsui, J.I. Mohri, R. Furuyama, H. Terao, H. Bando, H. Tanaka, T. Fujita *Chem Rec* **2004**, *4*, 137; S. Ishii, M. Mitani, J. Saito, S. Matsuura; S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita *Chem. Lett.* **2002**, *7*, 740.
- <sup>114</sup> F. Korber, K. Hauschild, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3323.
- <sup>115</sup> K.P. Bryliakov, E.A. Kravtsov, D.A. Pennington, S.J. Lancaster, M. Bochmann, H.H. Brintzinger, E.P. Talsi *Organometallics* **2005**, *24*, 5660-5664.
- <sup>116</sup> U. Wieser, HH Brintzinger Organometallic Catalysts and Olefin Polymerisation: *Organometallic Catalysts for a new Millenium* **2001**, 3.
- <sup>117</sup> Eberstein C., Garmatter B., Reichert KH., Sylvester G., *Chem. Ing. Tech.* **1996**, *68*, 820; Zöllner K., Reichert KH. *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 849.
- <sup>118</sup> Pater J.T.M., Weickert G., Swaaij W.P.M. *Chimia* **2001**, *55*, 231.
- <sup>119</sup> R. Kleinschmidt, Y. van der Leek, M. Reffke, G. Fink *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1999**, *148*, 29.
- <sup>120</sup> G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke *Macromol. Sympo.* **2001**, *173*, 77; J. Zechlin, B. Steinmetz, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 607; G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377.
- <sup>121</sup> S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, G. Fink *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5244.
- <sup>122</sup> Y.J. Jang, C. Naundorf, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol Chem & Phys* **2005**, *206*, 2027.
- <sup>123</sup> H.D. Chanzy, J.F. Revol, R.H. Marchessault, A. Lamande *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1973**, *251*, 563.
- <sup>124</sup> H.D. Keith, F.J. Padden, R.G. Vadimsky *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4027.
- <sup>125</sup> R.A. Phillips *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 495.
- <sup>126</sup> J. Loos, M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten, W. Kaminsky, P.J. Lemstra *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 191.
- <sup>127</sup> M. Takayanagi, K. Nitta, O. Kojima *J. Macromol. Sci Part B : Phys.* **2003**, *B42*, 1049.