

Herstellung von Kern-Schale-Verbundpolymeren mit einem Kern aus
ultrahochmolekularem Polyethylen und einer Schale aus HD-Polyethylen

INAUGURAL-DISSERTATION
Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemiker
DIRK BOCIONEK
aus Düsseldorf

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. G. Fink

Korreferent: Prof. Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2004

Meinen Eltern

1	EINLEITUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG	5
3	FEINKORN	7
3.1	SUCHE NACH GEEIGNETEN TRÄGERMATERIALIEN	7
3.2	SILICA ALS TRÄGERMATERIAL FÜR ZIEGLERKATALYSATOREN.....	8
3.2.1	<i>Elektronenmikroskopische Untersuchung der verschiedenen Silicagele.....</i>	9
3.2.2	<i>Untersuchung des SP9-275-basierten Katalysatorsystems FK 1.....</i>	11
3.2.3	<i>Untersuchung des SP9-380-basierten Katalysatorsystems FK 2.....</i>	13
3.2.4	<i>Untersuchung des CS 3332-basierten Katalysatorsystems FK 3.....</i>	14
3.2.5	<i>Untersuchung des SP9-407-basierten Katalysatorsystems FK 4.....</i>	16
3.2.6	<i>Untersuchung des CS 4398-basierten Katalysatorsystems FK 5.....</i>	16
3.2.7	<i>Vergleich aller silicageträgerten Katalysatoren.....</i>	19
3.2.8	<i>Morphologievergleich.....</i>	22
3.2.9	<i>Diskussion.....</i>	25
3.2.10	<i>Einsatz des Katalysators FK 1 in der Pilotanlage.....</i>	28
3.2.11	<i>Diskussion.....</i>	29
3.3	ALUMINIUMOXID ALS TRÄGERMATERIAL FÜR ZIEGLERKATALYSATOREN – DAS KATALYSATORSYSTEM FK 6.....	31
3.3.1	<i>Die Immobilisierung eines Zieglerkatalysators auf Pural SCF 55.....</i>	33
3.3.2	<i>Ethylenpolymerisation mit FK 6.....</i>	34
3.3.3	<i>Diskussion.....</i>	36
3.4	POLYMERE TRÄGERMATERIALIEN – GLYCIDYLMETHACRYLAT-METHYLMETHACRYLAT- COPOLYMER AUS DER RADIKALISCHEN FÄLLUNGSPOLYMERISATION	37
3.4.1	<i>Synthese polymerer Trägermaterialien.....</i>	37
3.4.2	<i>Trägerung eines Zieglerkatalysators auf GMA-MMA-Copolymer.....</i>	40
3.4.3	<i>Ethylenpolymerisation mit GMA-MMA-Copolymer-geträgertem Katalysator.....</i>	41
3.4.4	<i>Vermeidung der Agglomeratbildung.....</i>	43
3.4.5	<i>Mahlen des Katalysators FK 9 vor der Polymerisation.....</i>	44
3.4.6	<i>Ethylenpolymerisation im 3-l-Stahlreaktor.....</i>	46
3.4.7	<i>Vorpolymerisation mit Ultraturaxrührung</i>	46
3.4.8	<i>Diskussion.....</i>	47
4	KERN-SCHALE-POLYMERE	49
4.1	STRATEGIEN ZUM AUFBAU VON KERN-SCHALE-POLYMEREN.....	50
4.1.1	<i>Copolymerisation.....</i>	50
4.1.2	<i>Strukturvorgabe durch die Kern-Schale-Trägerung auf Silica.....</i>	51

4.1.3	„incipient-wetness“-Methode mit flüssigen Monomeren.....	51
4.1.4	Metallocträgerung.....	51
4.2	ETHYLEN-HEXEN-COPOLYMERISATION.....	52
4.2.1	Das Modell für die Copolymerisation zweier unterschiedlich sterisch anspruchsvoller α -Olefine mit einem silicageträgerten Katalysator nach Przybyla.....	52
4.2.2	Übertragung des Modells auf einen heterogenen Zieglerkatalysator zur Herstellung von Kern-Schale-Polymeren.....	52
4.2.3	Das Katalysatorsystem KS 1 für das Kern-Schale-Polymer.....	53
4.2.4	Polymerisationsversuche mit dem Katalysatorsystem KS 1.....	54
4.2.4.1	Ethylenhomopolymerisation.....	54
4.2.4.2	Copolymerisation mit 1-Hexen.....	57
4.2.4.3	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Ethylen-1-Hexen-Copolymere.....	57
4.2.4.4	Bestimmung der Copolymerisationsparameter von KS 1.....	63
4.2.4.5	Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross.....	64
4.2.4.6	Verzögerte Copolymerisation mit 1-Hexen zur Bildung von Kern-Schale-Polymeren	68
4.2.5	Nachweis der Kern-Schale-Struktur.....	70
4.2.6	Diskussion.....	74
4.3	KERN-SCHALE-POLYMERE ÜBER DIE STRUKTURVORGABE BEI DER TRÄGERUNG AUF SILICA.....	75
4.3.1	Einleitung.....	75
4.3.2	Herstellung des Katalysatorsystems.....	77
4.3.2.1	Trägerung von MAO und $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	78
4.3.3	Diskussion.....	91
4.3.4	Ethylenpolymerisation mit diesem Katalysatorsystem.....	93
4.3.4.1	Suche nach den optimalen Polymerisationsbedingungen für KS 2.....	93
4.3.4.2	Ergebnisse der Polymerisation mit KS 2.....	95
4.3.4.3	Diskussion.....	96
4.3.5	Ein neues Katalysatorsystem: $\text{SP9-380}/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (ohne MAO).....	97
4.3.5.1	Diskussion.....	100
4.4	KERN-SCHALE-POLYMERE DURCH NACHEINANDER ERFOLGENDE HERSTELLUNG VON KERN UND SCHALE.....	102
4.4.1	Kern-Schale Polymere durch die Polymerisation einer Metallocen/Aluminoxan/ Monomer-Lösung – die modifizierte Ryttermethode.....	103
4.4.1.1	Diskussion.....	109
4.5	TRÄGERUNG VON MAO/METALLOCEN AUF POLYETHYLEN.....	110
4.5.1	Trägerung von MAO/Metallocen auf Polyethylen durch Ausfällen.....	110
4.5.2	Modifizierung der Trägerungsmethode nach Kioka – Das Katalysatorsystem KS 4.....	112

4.5.2.1	Videomikroskopische Untersuchung von KS 4.....	112
4.5.2.1.1	Allgemeine Grundlagen zur Videomikroskopie [75].....	112
4.5.2.1.2	Die Ergebnisse der videomikroskopischen Untersuchung von KS 4.....	114
4.5.2.2	1-Hexen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem KS 4.....	119
4.5.3	<i>Oberflächenmodifiziertes UHMW-PE zur Herstellung von Kern-Schale-Polymeren ...</i>	120
4.5.3.1	Untersuchung des oberflächenmodifizierten UHMW-PE.....	120
4.5.3.2	Trägerung des Katalysators – das Katalysatorsystem KS 5.....	123
4.5.3.3	Untersuchung des Katalysatorsystems KS 5.....	124
4.5.3.4	Suspensionspolymerisation mit KS 5.....	127
4.5.3.5	Videomikroskopische Untersuchung des Katalysatorsystems KS 5.....	133
4.5.4	<i>Vergleich des Partikelwachstums von KS 4 und KS 5.....</i>	139
4.5.5	<i>Betrachtungen zur Polymermorphologie.....</i>	140
4.5.6	<i>Zusammenfassung.....</i>	149
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	151
5.1	FEINKORN.....	151
5.2	KERN-SCHALE-POLYMERE.....	152
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	155
6.1	ALLGEMEINES.....	155
6.2	CHEMIKALIEN.....	155
6.2.1	<i>Lösungsmittel.....</i>	155
6.2.1.1	Exxsol.....	155
6.2.1.2	Toluol.....	155
6.2.1.3	Methanol.....	156
6.2.2	<i>Silica.....</i>	156
6.2.3	<i>Aluminiumoxid.....</i>	156
6.2.4	<i>Aluminiumalkyle.....</i>	156
6.2.5	<i>Dibutylmagnesium.....</i>	156
6.2.6	<i>Titantetrachlorid.....</i>	157
6.2.7	<i>Et[Ind]₂ZrCl₂.....</i>	157
6.2.8	<i>α-Olefine.....</i>	157
6.2.9	<i>Methylmethacrylat (MMA).....</i>	157
6.2.10	<i>Glycidylmethacrylat (GMA).....</i>	157
6.2.11	<i>Azobisisobutyronitril (AIBN).....</i>	157
6.2.12	<i>Ethylen, Propylen.....</i>	158
6.3	TRÄGERUNG VON KATALYSATOREN.....	158
6.3.1	<i>Standardträgerung von Titantetrachlorid auf Silica.....</i>	158

6.3.1.1	Vorbehandlung des Silicas	158
6.3.1.2	Trägerung von Dibutylmagnesium	158
6.3.1.3	Trägerung von Titan-tetrachlorid	159
6.3.2	Trägerung von MAO/Metallocen auf Silica	159
6.3.3	Trägerung von Titan-tetrachlorid und Metallocen auf Silica	159
6.3.4	Trägerung auf Aluminiumoxid	160
6.3.4.1	Ausheizen des Aluminiumoxids	160
6.3.4.2	Trägerung von Dibutylmagnesium	160
6.3.4.3	Trägerung von Titan-tetrachlorid	160
6.3.5	Trägerung von MAO/ Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ auf UHMW-PE	161
6.3.6	Trägerung auf GMA/MMA-Copolymer	162
6.3.6.1	Trägerung von TiBA	162
6.3.6.2	Trägerung von Titan-tetrachlorid	162
6.3.7	Trägerung von MAO/Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ auf UHMW-PE nach der modifizierten Kiokamethode (Katalysatorsystem KS 4)	162
6.3.8	Trägerung von MAO/Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ auf oberflächenmodifiziertem UHMW-PE (Katalysatorsystem KS 5)	162
6.4	POLYMERISATION	163
6.4.1	Polymerisation nach der Ryttermethode [40, 41]	163
6.4.2	Radikalische Fällungscopolymerisation von Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat	163
6.4.3	Ethylenpolymerisation im 250 ml-Glasautoklaven (kleiner Labormaßstab)	164
6.4.3.1	Apparatur	164
6.4.3.2	Durchführung der Ethylenpolymerisation	168
6.4.3.3	Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation im 250 ml-Glasautoklaven	169
6.4.4	Ethylenpolymerisation im 4 l-Stahlreaktor (großer Labormaßstab)	170
6.4.4.1	Apparatur	170
6.4.4.2	Durchführung der Ethylenpolymerisation	170
6.4.5	Ethylenpolymerisation in der Pilotanlage	171
6.4.5.1	Apparatur	171
6.4.5.2	Durchführung der Ethylenpolymerisation	171
6.5	VIDEOMIKROSKOPIE	173
6.5.1	Experimenteller Aufbau	173
6.5.2	Durchführung der Gasphasenpolymerisationen	177
6.6	POLYMERANALYTIK	178
6.6.1	Bestimmung der mittleren Molmasse aus der Viskositätsmessung über die Viskositätszahl	178

6.6.2	<i>Bestimmung der Schüttdichte eines Polymeren</i>	180
6.6.3	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	180
6.7	ELEKTRONENMIKROSKOPIE	180
7	LITERATURVERZEICHNIS	181

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobis(isobutyro)nitril
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersed X-Ray Analysis
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMA	Glycidylmethacrylat
HD-PE	Polyethylen hoher Dichte
IR	Infrarot
LD-PE	Polyethylen niedriger Dichte
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	molar
MAO	Methylaluminoxan
MMA	Methylmethacrylat
MMAO	modified MAO
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEA	Triethylaluminium
TiBA	Triisobutylaluminium
UHMW-PE	ultra-high-molecular-weight-polyethylene
upm	Umdrehungen pro Minute
VN	Viscosity Number

1 Einleitung

Polymere haben mittlerweile in nahezu alle Lebensbereiche Einzug gehalten und sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Ob als Verpackungsmaterialien, im Baugewerbe, in der Fahrzeugindustrie oder in der Elektronik, überall werden polymere Werkstoffe eingesetzt. Die zunehmende Bedeutung von Polymeren lässt sich auch an den Produktionszahlen darlegen. Während die Weltproduktion von Rohstahl, einem weiteren wichtigen Werkstoff, seit 30 Jahren nahezu stagniert, hat sich die produzierte Kunststoffmenge im selben Zeitraum verfünffacht und lag im Jahre 2002 bei 195 Millionen Tonnen (Abbildung 1.1). Den größten Anteil daran haben die Polyolefine, insbesondere Polyethylen (2002: 33,5 % der Weltkunststoffproduktion) und Polypropylen (2002: 19,5 %).

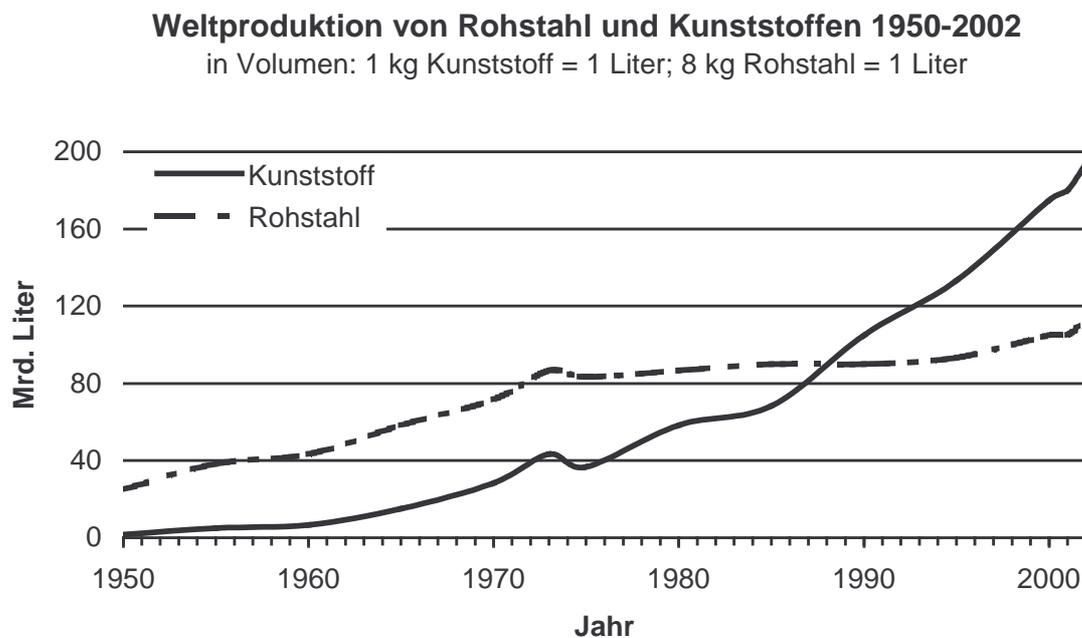


Abbildung 1-1: Vergleich der Rohstahl- und Kunststoffproduktion, Quelle: [1]

Der Aufstieg des Polyethylens zum Massenkunststoff begann im Jahr 1953 mit der Entwicklung der Zieglerkatalysatoren [2]. Vor dieser Entwicklung konnte Ethylen zwar auch schon nach einem Verfahren der ICI polymerisiert werden [3], jedoch war dieses sogenannte Hochdruckverfahren, bei dem Ethylen radikalisch bei hohen Drücken und hohen Temperaturen polymerisiert wird, energetisch und technisch sehr aufwändig und führte zum LD-PE, einem Polyethylen mit hohem Verzweigungsgrad und geringer Dichte. Karl Ziegler fand rund 20 Jahre später heraus, dass Ethylen mit einer Kombination aus

Übergangsmetallsalzen und Aluminiumalkylen bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck polymerisiert werden kann [2]. Die Polymerketten des derart hergestellten Polyethylens hoher Dichte (HD-PE) besitzen einen sehr geringen Verzweigungsgrad, wodurch das Polymer eine wesentlich höhere Steifigkeit und eine höhere Dichte als LD-PE besitzt.

Zieglerkatalysatoren sind aber nicht nur in der Lage, Ethylen zu polymerisieren. Natta gelang die stereospezifische Polymerisation höherer α -Olefine, insbesondere des Propens [4].

Die Umsetzung der Olefin-Polymerisation mit Zieglerkatalysatoren vom Labormaßstab zum Industriemaßstab verlief relativ zügig, die Zieglerkatalysatoren der ersten Generation, die lediglich durch Reduktion einer TiCl_4 -Lösung mit Aluminiumalkylen in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wurden, warfen jedoch einige Probleme auf: Da nur ein Bruchteil des eingesetzten TiCl_4 polymerisationsaktiv war, war die Gesamtaktivität des Katalysators so gering, dass das Polymer vor der Weiterverarbeitung aufwändig von Katalysatorrückständen gereinigt werden musste [5]. Die Lösung dieses Problems war die Immobilisierung des Katalysators auf einem Träger, durch die die Katalysatoraktivität derart gesteigert werden konnte, dass eine Abtrennung des Katalysators vom Produkt nicht mehr notwendig war. Eines der ersten eingesetzten Trägermaterialien war Magnesiumchlorid, welches aufgrund der gleichen Kristallstruktur sowie ähnlicher Gitterkonstanten wie TiCl_3 dafür prädestiniert schien [6, 7]. Durch die Herstellung von Magnesiumchlorid mit einer großen inneren Oberfläche, eine homogene Verteilung von Titan-tetrachlorid auf diesem Träger und die anschließende Reduktion und Alkylierung desselben gelang die Herstellung hochaktiver heterogener Zieglerkatalysatoren, die in dieser Form immer noch Verwendung finden. Der Einsatz geträgerter Katalysatoren bringt aber auch noch andere Vorteile mit sich: Bei der Polymerisation mit diesen Katalysatoren bilden sich kaum noch Wandbeläge in den Reaktoren („reactor fouling“), die zu langen Stillstandszeiten und Produktionsausfällen führen, und die Morphologie des Polymers ist über das Trägermaterial einstellbar.

Neben Magnesiumchlorid werden auch andere Trägermaterialien eingesetzt [8, 9], hier ist vor allem Silica zu nennen, ein poröses Trägermaterial mit einer großen inneren Oberfläche, wodurch eine hohe Polymerisationsaktivität und eine starke Fragmentierung der Trägerpartikel gewährleistet sind, so dass keine grobkörnigen Trägerrückstände die Weiterverarbeitung des Polymers stören. Die Größe der Silicapartikel und somit die Polymermorphologie ist über einen weiten Bereich einstellbar [10].

Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung der Olefinpolymerisation war die Entdeckung, dass α -Olefine auch metallocenkatalysiert polymerisiert werden können. Erste Polymerisationsversuche von Ethylen mit aluminiumalkylaktivierten Metallocenkomplexen der IV. Nebengruppe waren bereits 1955 erfolgreich [11, 12], aber zunächst nur von akademischem Interesse, da an ihnen der Reaktionsmechanismus der Olefinpolymerisation zwar weitgehend aufgeklärt werden konnte, die geringe Polymerisationsaktivität bei der Ethylenpolymerisation und die Inaktivität gegenüber höheren α -Olefinen aber einen industriellen Einsatz verhinderten [9, 13]. Der Durchbruch für diese Katalysatoren kam etliche Jahre später mit der Verwendung eines neuen Cokatalysators, dem Methylaluminoxan (MAO) anstelle der Aluminiumalkyle, der die Polymerisationsaktivität dieser Katalysatoren um ein Vielfaches erhöhte und nun auch die Polymerisation höherer α -Olefine ermöglichte [14].

Metallocenkatalysatoren halten zunehmend Einzug in die industrielle Herstellung von Polymeren, sie haben die klassischen Zieglerkatalysatoren dennoch nicht verdrängen können. Grund hierfür ist vor allem der Kostenfaktor, der bei den Zieglerkatalysatoren noch geringer ausfällt [15]. In einem besonderen Fall sind die Zieglerkatalysatoren den Metallocenen noch in einem weiteren Punkt überlegen: Bei der Herstellung von Polyethylen extrem hoher Molmassen, dem UHMW-PE. Diese besondere Form des Polyethylens besitzt aufgrund seiner hohen Molmasse von mehreren Millionen g/mol keinen Schmelzindex, sehr hohe Abriebfestigkeit und exzellente Gleiteigenschaften, so dass es in Bereichen eingesetzt werden kann, wo die Eigenschaften des HD-PE unzureichend sind, zum Beispiel als verschleißfeste Maschinenbauteile, Auskleidung für Förderrinnen, Laufflächen für Skis oder aber auch, bei Verwendung eines physiologisch unbedenklichen Katalysators, als Auskleidung für Nahrungsmittelsilos oder künstliche Hüftgelenkspfannen [17].

UHMW-PE kann bisher nicht mit Metallocenen hergestellt werden. Grund ist die in wesentlich stärkerem Maße auftretende β -H-Eliminierung bei der Polymerisation, die dafür sorgt, dass der Aufbau einer Polymerkette schon abgebrochen wird, bevor sie eine Molmasse erreicht, die der des UHMW-PE entspricht [15]. Zwar gibt es mittlerweile boranaktivierte Metallkomplexe („Constrained-Geometry-Catalysts“, CGC), die in der Lage sind, Ethylen bis zu einer mittleren Molmasse von 1.000.000 g/mol zu polymerisieren [18, 19]. Die bezüglich Verunreinigungen sehr empfindlichen Borane, die im 1:1-Verhältnis zum Katalysator eingesetzt werden, erschweren jedoch den industriellen Einsatz, der eine gewisse Schmutztoleranz des Katalysators fordert. Außerdem werden die industriell relevanten

Molmassen für ultrahochmolekulares Polyethylen („ultrahigh molecular weight polyethylene“, UHMW-PE) von mindestens 3.000.000 g/mol hier noch nicht erreicht.

Die steigende Nachfrage nach Kunststoffen erfordert eine ständige Verbesserung bestehender Herstellungsprozesse. Der Beitrag der Chemie zu dieser Optimierung liegt im Verständnis der chemischen Prozesse, die bei der Polymerisation ablaufen und der daraus resultierenden gezielten Suche nach Katalysatorsystemen, die zum Beispiel über neue Trägermaterialien oder neue Trägerungsmethoden zu Polymeren mit neuen und besseren Eigenschaften führen.

2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung heterogener Zieglerkatalysatorsysteme für den Einsatz in einer bestehenden Polymerisationsanlage zur Herstellung von UHMW-PE. Dadurch waren den zu entwickelnden Katalysatorsystemen gewisse Grenzen in Form der geltenden Parameter für diese Anlage sowie der geforderten Polymereigenschaften gesetzt. Zu diesen Parametern gehören:

- Suspensionspolymerisation in Exxsol
- eine Polymerisationstemperatur von 80 °C
- Ethylendrucke von maximal 10 bar
- eine Molmasse des Polyethylens von mindestens $3 \cdot 10^6$ g/mol
- eine Schüttdichte des Polyethylens von mindestens 300 g/l
- schmale Korngrößenverteilung
- Einsatz physiologisch unbedenklicher Katalysatorkomponenten.

Damit ein Polymerisationskatalysator in einer Produktionsanlage eingesetzt werden kann, muss er außerdem ein charakteristisches Aktivitätsprofil aufweisen. Eine zu hohe Anfangsaktivität kann zu einem Wärmestau in den entstehenden Polymerpartikeln führen, da mehr Wärme produziert als abgeführt wird. In Folge dessen kann das Aufschmelzen von Polymerpartikeln einen negativen Einfluss auf die Morphologie haben [7, 10]. Ebenso unerwünscht ist ein rascher Abfall der Polymerisationsaktivität, da der Katalysator eine gewisse Verweilzeit im Reaktor hat, über die er eine konstante Aktivität aufweisen sollte. Dieses Aktivitätsprofil kann und muss über die Heterogenisierung des Katalysators, zum Beispiel über den geträgerten Anteil des Katalysators oder die Wahl des Trägermaterials, an die gewünschten Bedingungen angepasst werden.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Katalysatorsystemen, mit denen extrem feinkörniges UHMW-PE hergestellt werden kann mit einem mittleren Durchmesser von maximal 50 µm. Als erster Anhaltspunkt diente das in [24] bereits eingehend untersuchte Katalysatorsystem $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4$. Die Verwendung von Silicagelen geringer Korngröße sollte die Herstellung feinkörnigen UHMW-Polyethylens ermöglichen. Neben Silica sind auch andere Trägermaterialien für einen Feinkornkatalysator denkbar. Hier sollten sowohl andere feinkörnige anorganische Trägermaterialien als auch feinkörnige polymere Trägermaterialien untersucht werden. Dabei galt es außerdem, herauszufinden, ob diese

feinkörnigen Katalysatorträger ein ähnliches Fragmentierungsverhalten zeigen wie Katalysatorsysteme mit „grobkörnigem“ Silica und inwieweit die Morphologieübertragung vom Katalysator auf das Polymer auch im feinkörnigen Bereich möglich ist.

Die Herstellung von Kern-Schale-Polymeren, deren Kern aus UHMW-PE besteht und die eine Schale aus HD-PE besitzen, ist Bestandteil des zweiten Teils der Arbeit. Diese Kern-Schale-Polymere sollen zu hochporösen Formkörpern weiterverarbeitet werden, die Anwendung als Filter oder in medizinischem Gerät finden sollen. Während die Partikelkerne mit ihrer extrem hohen Schmelzviskosität dem Formkörper Struktur geben, fungieren die HD-PE-Schalen als „Klebstoff“, der die einzelnen Polymerpartikeln zu einer hochporösen Polymermatrix verschmelzen soll. Trotzdem soll das Polymer zunächst als rieselfähiges Pulver anfallen, um einen möglichst einfachen Transport und eine problemlose Weiterverarbeitung zu gewährleisten.

In der Literatur werden bisher nur Kern-Schale-Polymere aus sehr unterschiedlichen Polymeren beschrieben [21, 22]. Unterschiedliche Polymere sind aufgrund ihrer Eigenschaften wie Schmelz- oder Glasatemperatur, Molmasse oder auch einfach der Elemente, aus denen die Polymere bestehen, analytisch relativ einfach zu unterscheiden. Im Falle des Kern-Schale-Polymers aus HD-PE und UHMW-PE ist die Analytik erschwert, da sich die beiden Polymere lediglich in ihrer Molmasse voneinander unterscheiden. Neben einem Herstellungsweg für Kern-Schale-Polymere musste also ebenso eine Methode gefunden werden, mit deren Hilfe Kern und Schale unterschieden und analysiert werden können.

3 Feinkorn

3.1 Suche nach geeigneten Trägermaterialien

An einen heterogenen Katalysator, mit dem die Herstellung feinkörnigen Polymers möglich ist, werden hohe Ansprüche gestellt. Die Tatsache, dass bei der Polymerisation eine Morphologieübertragung vom Trägermaterial des eingesetzten Katalysators auf das Polymer stattfindet [10], legt nahe, ein Trägermaterial zu suchen, das selbst von einer sehr geringen Korngröße ist. Neben der Korngröße ist auch die Korngrößenverteilung ein entscheidender Faktor, denn nur eine enge Korngrößenverteilung des Trägermaterials kann auch eine entsprechend enge Korngrößenverteilung des Polymers gewährleisten.

Eine große innere Oberfläche ist Voraussetzung für die vollständige Fragmentierung des Trägermaterials bei der Polymerisation, außerdem muss diese Oberfläche dem Katalysator bei der Trägerung zugänglich sein, um eine homogene Verteilung des Katalysators über das Trägermaterial zu gewährleisten. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn das Trägermaterial Meso- und Mikroporen besitzt [10]. Des Weiteren muss die innere und äußere Oberfläche derart beschaffen sein, dass eine Trägerung des Katalysators überhaupt möglich ist, um zum einen eine ausreichende Zahl polymerisationsaktiver Zentren auf der Trägeroberfläche zu schaffen, zum anderen aber auch zu verhindern, dass sich der Katalysator wieder von der Trägeroberfläche löst, was einem Kontrollverlust über die Morphologie gleichkäme und im schlimmsten Fall sogar zu unerwünschten Anwachsungen im Polymerisationsreaktor führen würde. Für eine gute Immobilisierung des Katalysators ist also eine gewisse Anzahl funktioneller Gruppen auf dem Träger notwendig, an denen der Katalysator verankert werden kann.

Da das Trägermaterial nach der Polymerisation nicht vom Polymer abgetrennt wird, darf sein Verbleib in Selbigem nicht dessen Eigenschaften verschlechtern. Dies wäre der Fall, wenn die verbleibenden Trägerpartikeln zu groß wären. Große Trägerpartikeln im Polymer würden zu Störstellen führen, die zum Beispiel bei einer Weiterverarbeitung zu einer Folie die Reißfestigkeit stark negativ beeinflussen. Das Trägermaterial muss somit bei der Polymerisation in sehr kleine Partikel fragmentieren. Dies wird ermöglicht durch die Wahl eines Trägermaterials, das eine poröse Struktur und die schon oben erwähnte große innere Oberfläche aufweist.

Ein letzter wichtiger Punkt ist die physiologische Unbedenklichkeit des Trägermaterials, die aufgrund des Einsatzes des Polymers im Medizin- und Lebensmittelbereich gewährleistet sein muss.

Die im Folgenden untersuchten Trägermaterialien wurden aufgrund dieser Eigenschaften ausgewählt und bezüglich ihrer Eignung als Feinkornkatalysatorträger untersucht.

3.2 Silica als Trägermaterial für Zieglerkatalysatoren

Silica besitzt für den Einsatz als Katalysatorträger in der Olefinpolymerisation ideale Eigenschaften in Form einer großen inneren Oberfläche, starker Porosität sowie der Möglichkeit, die Zahl der funktionellen Gruppen, in diesem Fall Hydroxylgruppen, einzustellen.

Die Immobilisierung des Katalysators erfolgte in dieser Arbeit stets nach der in [24] erfolgreich angewandten Trägerung mit Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid. Das Silica wird dabei zunächst bei 600 °C ausgeheizt, so dass die Zahl der Hydroxylgruppen nur noch gering ist [7, 9, 10]. Während die direkte Trägerung von Titan-tetrachlorid auf Silica nicht zu einem polymerisationsaktiven Katalysator führt [23], ergibt die Vorbehandlung des Silicas mit einer Magnesiumkomponente wie Dibutylmagnesium und anschließende Trägerung von Titan-tetrachlorid einen Katalysator mit guter Polymerisationsaktivität. Auch wenn nur etwa 2 Gew.-% Magnesium geträgert werden, so reicht dies für eine Fixierung des Titan-tetrachlorids aus [24]. Schon bei der Trägerung zeigt eine spontane Dunkelfärbung des Trägers bei der Zugabe von Titan-tetrachlorid die Reduktion zumindest eines Bruchteils desselben zu polymerisationsaktiven Oxidationsstufen an, die auch bei der homogenen Ethylenpolymerisation mit Titan-tetrachlorid bei der Zugabe von Aluminiumalkylen beobachtet wird [2]. Bei der Polymerisation mit einem derartigen Katalysatorsystem werden trotzdem noch Aluminiumalkyle zugegeben, da erst dann eine ausreichende Polymerisationsaktivität des geträgerten erreicht wird [24].

Verschiedene kommerziell erhältliche Silicagele wurden herangezogen und bezüglich ihrer Eignung als Trägermaterialien für Feinkornkatalysatoren untersucht. Es handelt sich dabei um Silica der Firmen Grace (SP9-275, SP9-380, SP9-407) und Crosfield (CS 3332, CS 4398). Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

		SP9-275	SP9-380	SP9-407	CS3332	CS4398
Partikelgröße	D10 [μm]	9	9	2,5	n.b.	n.b.
	D50 [μm]	18	22	4,8	14	4
	D90 [μm]	37	37	7,2	n.b.	n.b.
Verteilungsbreite	S-Wert	0,61	0,61	0,46	n.b.	n.b.
Oberfläche	[m^2/g]	315	315	297	217	238
Porenvolumen	[ml/g]	1,58	1,60	1,46	n.b.	n.b.

Tabelle 3-1: Physikalische Daten der untersuchten Silicagele, Herstellerangaben

Die Trägermaterialien lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Drei von ihnen (SP9-275, SP9-380, CS 3332) sind mit Korngrößen von 14-22 μm wesentlich grobkörniger als die beiden übrigen Träger (SP9-407, CS 4398), die mit 4,8 bzw. 4 μm eine sehr ähnlich Partikelgröße aufweisen. Die innere Oberfläche liegt bei Werten zwischen 217 und 315 m^2/g , es gibt aber offensichtlich keinen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und innerer Oberfläche, zumal die Korngröße die innere Oberfläche, die sich aus Meso- und Mikroporen ergibt, kaum beeinflusst. Die Porenvolumina sind nicht vollständig bekannt, die bekannten liegen aber alle bei 1,5 ml/g . Die Korngrößenverteilungsbreite, die sich nach der Gleichung

$$(3.1) \quad S = \lg \left[\frac{D90}{D10} \right]$$

berechnet, liegt bei SP9-275 und SP9-380 bei 0,61, was einer relativ breiten Verteilung entspricht, während SP9-407 mit einem S-Wert von 0,46 eine etwas schmalere Korngrößenverteilung besitzt. Eine ideale Korngrößenverteilung mit $D90 = D10$ würde einen S-Wert von Null ergeben.

3.2.1 Elektronenmikroskopische Untersuchung der verschiedenen Silicagele

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der verschiedenen Silicagele sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.3 dargestellt. Hier zeigen sich sehr unterschiedliche Morphologien. SP9-275 und SP9-380 sind in ihrer Morphologie sehr ähnlich, der Durchmesser der meisten Partikeln liegt bei 20 μm . Wie zu erwarten sind die Partikeln von SP9-380 im Durchschnitt etwas größer als die von SP9-275. Beide Silicagele haben eine mikrosphärische Struktur.

Auch CS 3332 besteht aus sphärischen Silicapartikeln, deren Korngrößenverteilung allerdings sehr breit ist, neben Partikeln von Durchmessern mit etwa 20 μm gibt es auch einen hohen Anteil sehr feinkörniger Silicapartikeln mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern.

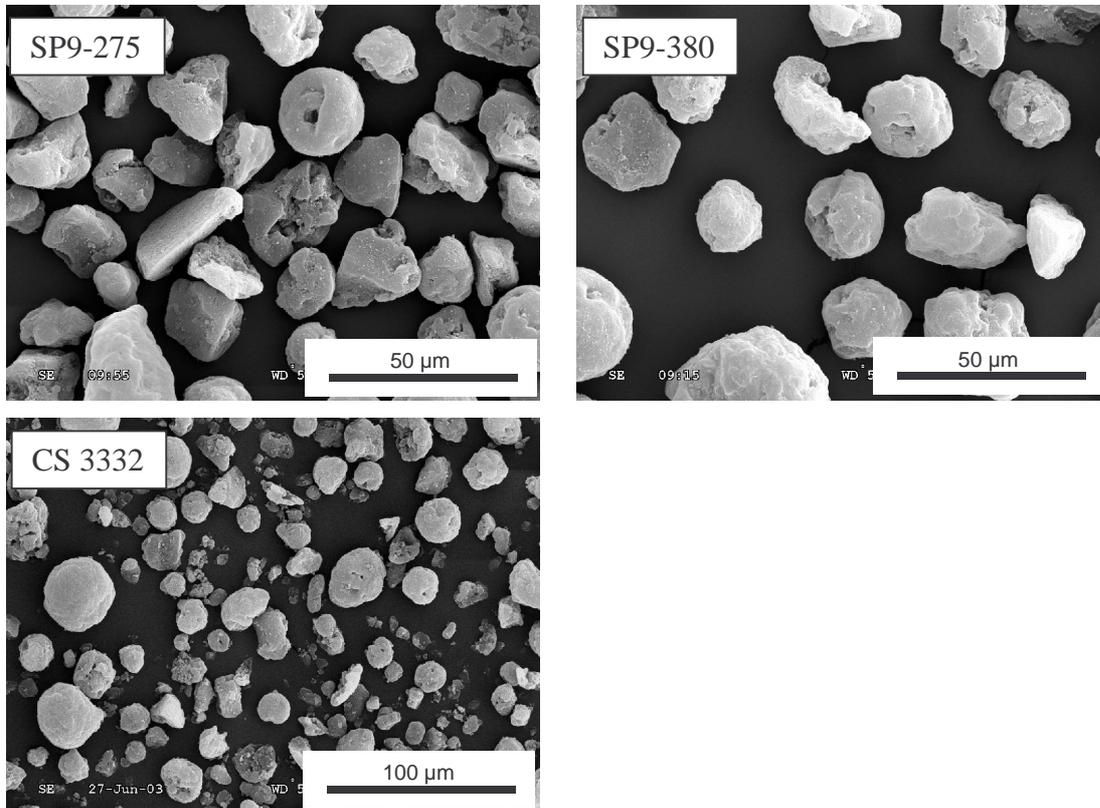


Abbildung 3-1: REM-Aufnahmen verschiedener Silicagele; der Maßstab der Aufnahme des CS 3332 ist halb so groß wie der der beiden anderen Aufnahmen

Bei SP9-407 (Abbildung 3.2) und CS 4398 (Abbildung 3.3), den beiden feinkörnigeren Silicagelen, ist nur noch ein Bruchteil der Partikeln sphärisch geformt, meist handelt es sich um kantige Splitterteilchen. Diese beiden Silicagele sind in ihrer Morphologie kaum voneinander unterscheidbar. Das ist insofern verständlich, da mikrosphärisches Silica zwar durch ein Sprühtrocknungsverfahren aus granulären Silicasplittern in einer Natriumwasserglaslösung hergestellt wird [49], bei entsprechend kleinen Tropfen aber findet man dann nur wenige Splitter pro Silicateilchen wieder, so dass extrem feinkörnige Silicagele wie SP9-407 und CS 4398 fast nur noch aus derartigen Splitterteilchen bestehen. Dies erklärt auch die höchst unterschiedliche Morphologie verglichen mit den drei anderen Silicagelen. Es werden kaum noch die kugelrunden, aus mehreren kleinen Teilchen zusammengeklebten Silicapartikeln gefunden.

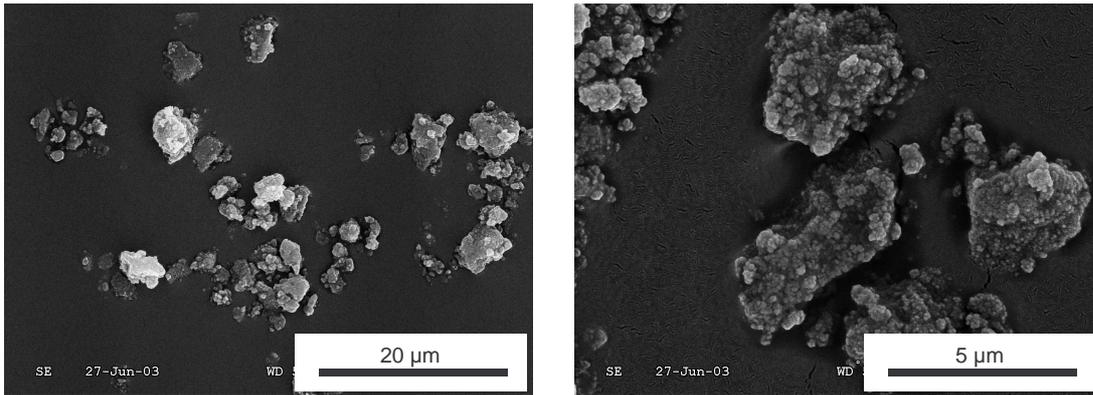


Abbildung 3-2: REM-Aufnahmen des Silicagels SP9-407 bei unterschiedlicher Vergrößerung

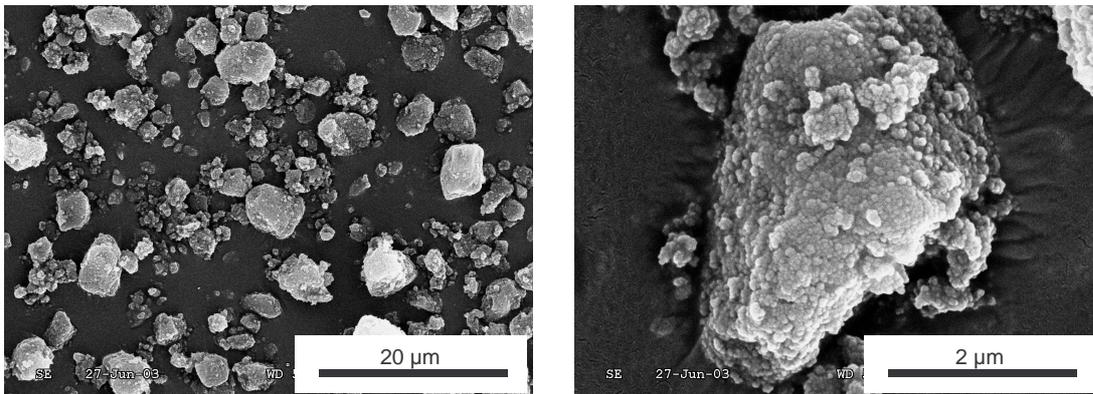


Abbildung 3-3: REM-Aufnahmen des Silicagels CS 4398 bei unterschiedlicher Vergrößerung

3.2.2 Untersuchung des SP9-275-basierten Katalysatorsystems FK 1

Die Trägerung des Katalysators erfolgte nach der in Kapitel 3.2 bereits erwähnten Methode mit Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid und führte zu einem Katalysator mit einem Magnesiumgehalt von 2,56 Gew.-% und einem Titangehalt von 6,36 Gew.-%. Nach der erfolgreichen Ethylenpolymerisation im 250-ml-Glasreaktor wurde FK 1 auch zur Ethylenpolymerisation im 3-l-Stahlreaktor eingesetzt, um die Katalysatoreigenschaften in einem größeren Reaktor zu untersuchen. Die Aktivitäten und Analysenwerte der erhaltenen Polymere sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor
$p_{C_2H_4}$ [bar]	2	4
T_P [°C]	80	80
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,34	0,18
Schüttdichte [g/l]	300	277
M_W [g/mol] $\cdot 10^6$	3,5	3,9
D50 [μm]	263,14	238,88
Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert)	0,36	0,38

Tabelle 3-2: Analysenwerte von PE, hergestellt mit dem auf SP9-275 geträgerten Katalysator FK 1

Ein feinkörniges Polymer wird bei einer mittleren Korngröße von 263,14 μm im Glasreaktor beziehungsweise 238,88 μm im Stahlreaktor nicht erhalten, allerdings weisen die Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert), die Molmasse und die Schüttdichte sehr gute Werte auf. Der S-Wert ist bedeutend schmaler als der des reinen Trägermaterials (0,61, siehe Tabelle 3.1). Diese schmale Korngrößenverteilung ist auch gut in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Verteilungskurve ist sehr schmal und symmetrisch geformt, es gibt keinen Anteil besonders fein- oder grobkörniger Polymerpartikeln.

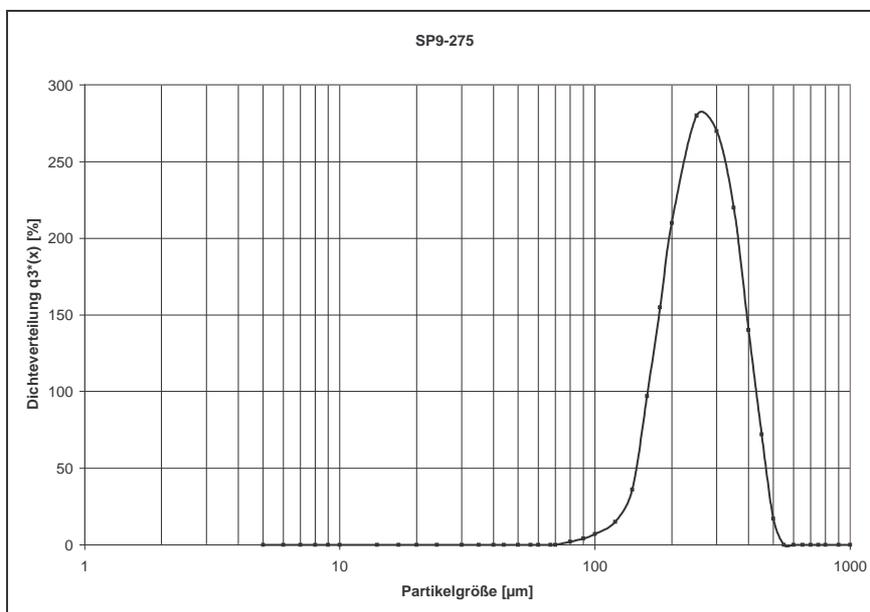


Abbildung 3-4: Korngrößenverteilung des im 3-l-Stahlreaktor hergestellten Polyethylens, Katalysator: FK 1

3.2.3 Untersuchung des SP9-380-basierten Katalysatorsystems FK 2

Hier wurde bei der Trägerung genauso verfahren wie beim SP9-275-basierten Katalysator. Die Elementaranalyse des geträgerten Katalysators ergab 2,33 Gew.-% Magnesium und 7,05 Gew.-% Titan. Bei der Ethylenpolymerisation wurden Polymere mit den in Tabelle 3.3 aufgeführten Eigenschaften erhalten.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor
$p_{C_2H_4}$ [bar]	2	4
T_P [°C]	80	80
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,30	0,17
Schüttdichte [g/l]	320	300
M_W [g/mol] $\cdot 10^6$	4,2	4,1
D50 [μm]	287,63	280,93
Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert)	0,34	0,35

Tabelle 3-3: Analysenwerte von PE, hergestellt mit dem auf SP9-380 geträgerten Katalysator FK 2

Aufgrund der sehr ähnlichen Beschaffenheit der beiden Trägermaterialien SP9-275 und SP9-380 ist es nicht verwunderlich, dass die Polymere ebenfalls vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Auch in diesem Fall ist die mittlere Korngröße des Polymers mit 287,63 μm im Glasreaktor und 280,93 μm im Stahlreaktor zu groß für feinkörniges Polymer, sie liegt sogar entsprechend dem grobkörnigeren Trägermaterial etwas höher als die des mit FK 1 hergestellten Polyethylens.

Dementsprechend ist auch die Korngrößenverteilungskurve (Abbildung 3.5) nahezu identisch mit der des SP9-275-basierten Katalysators, mit dem Unterschied, dass sie zu etwas größeren Partikeln hin verschoben ist.

Abgesehen von der zu groben mittleren Korngröße sind die Polymereigenschaften sehr gut, die Korngrößenverteilung ist schmal und sowohl Molmasse als auch Schüttdichte weisen hohe Werte auf.

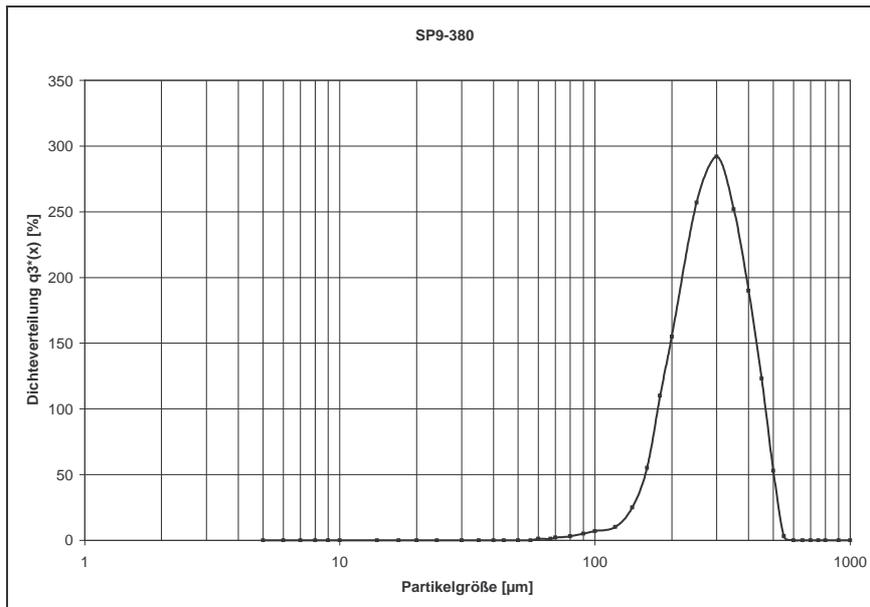


Abbildung 3-5: Korngrößenverteilung des im 3-l-Stahlreaktor hergestellten Polyethylens, Katalysator: FK 2

3.2.4 Untersuchung des CS 3332-basierten Katalysatorsystems FK 3

Die Trägerung von Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid auf CS 3332 ergibt einen Katalysator mit 1,70 Gew.-% Magnesium und 5,86 Gew.-% Titan. Wie die in Tabelle 3.4 aufgeführten Polymereigenschaften zeigen, ist auch hier das Polymer zu grobkörnig, allerdings bestätigt sich hier die Morphologieübertragung des Trägers auf das Polymer, denn das verglichen mit SP9-275 und SP9-380 feinkörnigere Trägermaterial ergibt auch ein feinkörnigeres Polymer. Die Korngrößenverteilung ist mit einem S-Wert von 0,6 sehr breit. Wie in der Korngrößenverteilungskurve (Abbildung 3.6) ersichtlich ist, wird die breite Korngrößenverteilung durch einen hohen feinkörnigen Anteil im zweistelligen Mikrometerbereich verursacht. Ein derartiger feinkörniger Anteil wurde bereits bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung des Trägermaterials festgestellt (Abbildung 3.1). Die breite Korngrößenverteilung des Trägermaterials findet sich somit auch im Polymer wieder.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor
$p_{C_2H_4}$ [bar]	2	4
T_P [°C]	80	80
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,43	0,26
Schüttdichte [g/l]	250	185
M_W [g/mol] $\cdot 10^6$	3,1	4,3
D50 [μm]	136,31	163,79
Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert)	0,62	0,65

Tabelle 3-4: Analysenwerte von PE, hergestellt mit dem auf CS 3332 geträgerten Katalysator FK 3

Ein anderer Punkt ist bei FK 3 sehr auffällig: Im Gegensatz zu den beiden vorher untersuchten Katalysatorsystemen ist hier eine extreme Verschlechterung der Polymereigenschaften beim „Upscaling“ vom 250-ml-Glasreaktor auf den 3-l-Stahlreaktor zu beobachten. Die Schüttdichte fällt von 250 g/l auf 185 g/l bei einer Zunahme der mittleren Korngröße von 136,31 μm auf 163,79 μm . Trotz der sehr starken Abnahme der Aktivität fällt hier ein wesentlich grobkörnigeres Polymer mit einer sehr schlechten Schüttdichte an.

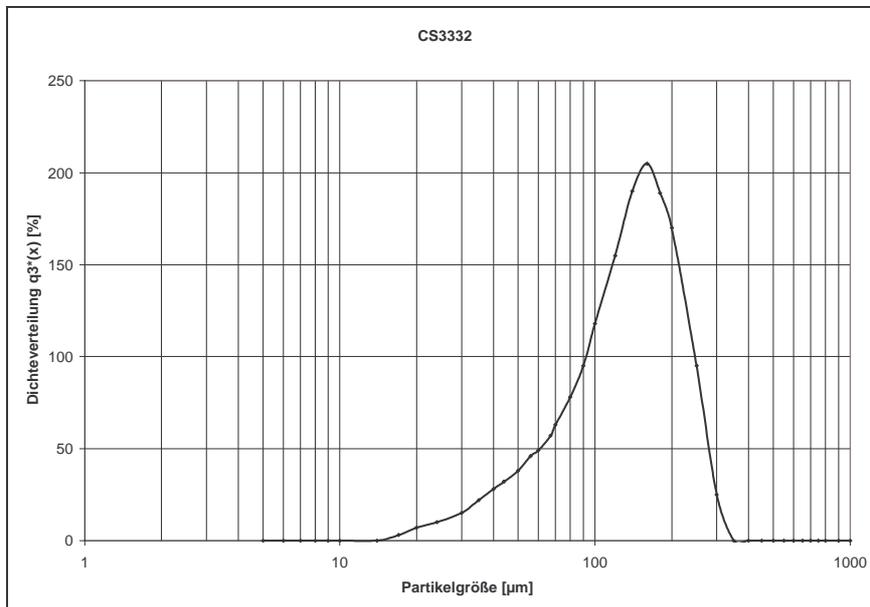


Abbildung 3-6: Korngrößenverteilung des im 3-l-Stahlreaktor hergestellten Polyethylens, Katalysator: FK 3

3.2.5 Untersuchung des SP9-407-basierten Katalysatorsystems FK 4

Bei der Trägerung auf SP9-407 wird ein Katalysator mit 1,74 Gew.-% Magnesium und 7,07 Gew.-% Titan erhalten. Die Polymereigenschaften (Tabelle 3.5) des Polymers aus dem Glasreaktorversuch konnten nur bedingt bestimmt werden, da das Polymer stark agglomerierte und die geringe Ausbeute keine Korngrößenanalyse zuließ. Das im 3-l-Stahlreaktor hergestellte Polyethylen weist einen D50-Wert von 57,1 μm auf. Hier erhält man mit einem feinkörnigen Katalysator auch ein feinkörniges Polymer, dessen Korngrößenverteilungsbreite allerdings mit einem S-Wert von 0,57 noch über der Verteilungsbreite des eigentlichen Trägermaterials liegt (S-Wert von SP9-407: 0,46). Um die Korngrößenverteilung derart feinkörniger, agglomerierender Polymere überhaupt bestimmen zu können, werden sie vor der Messung mit 1 % Al_2O_3 gemischt. Dies führt zur Auflösung der Agglomerate, die nur durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden, so dass anschließend die reale Korngrößenverteilung erhalten wird.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor
$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ [bar]	2	4
T_{P} [°C]	80	80
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,45	0,163
Schüttdichte [g/l]	n.b.	290
M_{W} [g/mol] $\cdot 10^6$	2,5	3,8
D50 [μm]	n.b.	57,1
Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert)	n.b.	0,57

Tabelle 3-5: Analysenwerte von PE, hergestellt mit dem auf SP9-407 geträgerten Katalysator FK 4

3.2.6 Untersuchung des CS 4398-basierten Katalysatorsystems FK 5

Der auf CS 4398 geträgerte Katalysator FK 5 hat einen Magnesiumgehalt von 1,45 Gew.-% und einen Titangehalt von 5,55 Gew.-%.

Die Aktivität dieses Katalysators ist mit 0,71 kg PE / (mmol Ti·bar·h) bei der Polymerisation im 250-ml-Glasreaktor sehr hoch. Das mit FK 5 hergestellte Polymer besitzt nur eine geringe Schüttdichte und auch die Molmasse ist für UHMW-PE relativ niedrig.

Ähnlich wie bei FK 4 neigt das Polymer zur Agglomeration, so dass die Korngröße nur bedingt bestimmt werden kann. Auch hier wird das Polymer vor der Messung der Korngrößenverteilung mit 1 % Al₂O₃ gemischt. Diese ist bei dem im 250-ml-Glasreaktor hergestellten Polyethylen mit einem S-Wert von 0,67 relativ breit, der D50-Wert liegt bei 47,16 µm, also im gewünschten Feinkornbereich. Die Korngrößenverteilungskurve (Abbildung 3.7) zeigt, dass das Polymer sowohl sehr grobkörnige als auch sehr feinkörnige Anteile besitzt, und das in einem derart breiten Bereich, dass es einerseits Polymerpartikeln mit einem Durchmesser von weniger als zehn Mikrometern gibt, andererseits aber die größten Polymerpartikeln einen Durchmesser von 400 Mikrometern aufweisen.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor
P _{C₂H₄} [bar]	2	4
T _P [°C]	80	80
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,71	0,54
Schüttdichte [g/l]	120	200
M _W [g/mol] *10 ⁶	2,7	3,6
D50 [µm]	47,16	148,04
Korngrößenverteilungsbreite (S-Wert)	0,67	0,91

Tabelle 3-6: Analysenwerte von PE, hergestellt mit dem auf CS 4398 geträgertem Katalysator FK 5

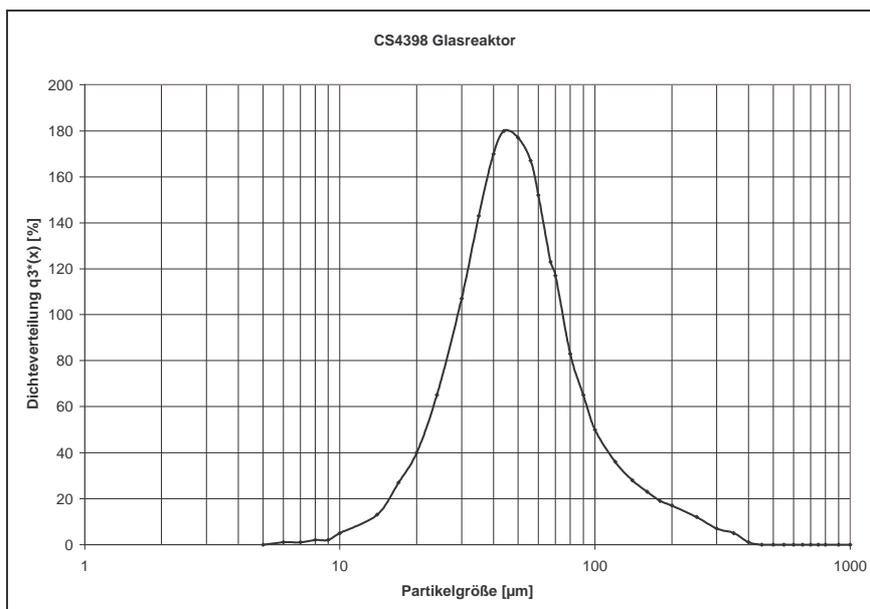


Abbildung 3-7: Korngrößenverteilung des im 250-ml-Glasreaktor hergestellten Polyethylens, Katalysator: FK 5

Bei der Polymerisation im 3-l-Stahlreaktor ergibt sich ein vollkommen anderes Bild. Der Katalysator ist etwas weniger aktiv als im 250-ml-Glasreaktor, hat aber verglichen mit den vier anderen Katalysatorsystemen immer noch die mit Abstand höchste Aktivität. Das Polymer hat eine extrem breite Korngrößenverteilung (S-Wert: 0,91) und die Verteilungskurve ist bimodal (Abbildung 3.8). Der Grund für diese vollkommen unterschiedliche Morphologie muss in den anderen Reaktionsbedingungen liegen. Im 3-l-Stahlreaktor wird bei 4 bar Ethyldruck und einer Rührgeschwindigkeit von 750 upm gearbeitet, im 250-ml-Glasreaktor bei 2 bar und 1200 upm. Der höhere Monomergasdruck führt zu einem schnelleren Aufbau der Polymerkette und somit zu einer stärkeren Wärmeentwicklung am Katalysator. Bei einer unzureichenden Wärmeabfuhr kann ein Aufschmelzen des entstehenden Polymers und Kollidieren mit anderen Polymerpartikeln zu Agglomeration führen, die sich anschließend nicht durch einfaches Mischen mit Al_2O_3 trennen lässt, da die Partikeln regelrecht miteinander verschmolzen sind und nicht nur durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Dafür spricht auch die sehr hohe Aktivität von $0,54 \text{ kg PE} / (\text{mmol Ti}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$. Wenn nun ein Teil der Partikeln agglomeriert, ein anderer jedoch nicht, so ergibt sich eine bimodale Verteilung aus agglomerierten und nicht agglomerierten Partikeln.

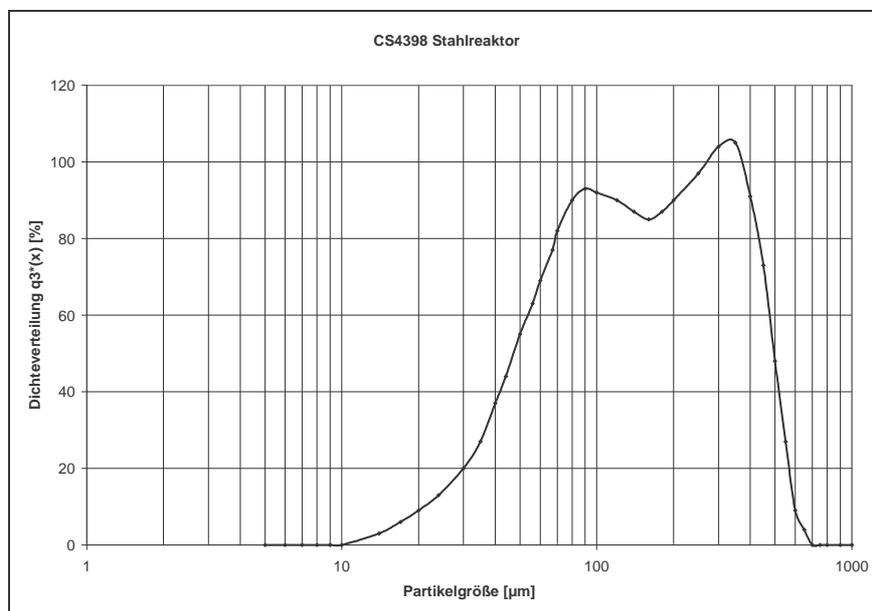


Abbildung 3-8: Korngrößenverteilung des im 3-l-Stahlreaktor hergestellten Polyethylens, Katalysator: FK 5

3.2.7 Vergleich aller silicageträgerten Katalysatoren

Die fünf verschiedenen Silicagele unterscheiden sich in ihrer Eignung als Trägermaterialien für Zieglerkatalysatoren teilweise sehr stark. Die Trägerung ergibt bei allen Silicagelen ähnliche Magnesium- und Titangehalte, sie liegen für Magnesium bei 2 Gew.-%, für Titan bei 6 Gew.-%. Die fünf Katalysatoren haben also alle die gleichen Voraussetzungen bezüglich der geträgerten polymerisationsaktiven Komponente.

<u>Katalysatorsystem</u>	FK 1	FK 2	FK 3	FK 4	FK 5
<u>Träger</u>	SP9-275	SP9-380	CS3332	SP9-407	CS4398
D50 [μm]	18	22	14	4,8	4
Mg [Gew.-%]	2,56	2,33	1,7	1,74	1,45
Ti [Gew.-%]	6,36	7,05	5,86	7,07	5,55
<u>Polymereigenschaften</u>					
Glasreaktor ($p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \text{ bar}$; $T_{\text{P}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)					
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,34	0,3	0,43	0,45	0,71
Schüttdichte [g/l]	300	320	250	n.b.	120
M_{W} [g/mol] $\cdot 10^6$	3,5	4,2	3,1	2,5	2,7
D50 [μm]	263,14	287,63	136,31	n.b.	47,16
S-Wert	0,36	0,34	0,62	n.b.	0,67
Stahlreaktor ($p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4 \text{ bar}$; $T_{\text{P}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)					
Aktivität [kg/mmol/bar/h]	0,18	0,17	0,26	0,163	0,54
Schüttdichte [g/l]	277	300	185	290	200
M_{W} [g/mol] $\cdot 10^6$	3,9	4,1	4,3	3,8	3,6
D50 [μm]	238,88	280,93	163,79	57,1	148,04
S-Wert	0,38	0,35	0,65	0,57	0,91

Tabelle 3-7: Vergleich der silicageträgerten Katalysatoren und der Polymereigenschaften

Die beiden Katalysatoren FK 1 und FK 2, die in den Eigenschaften der Trägermaterialien wie Korngrößenverteilung, Porenvolumen, innere Oberfläche nahezu identisch sind mit dem einzigen Unterschied, dass SP9-380 einen geringfügig höheren D50-Wert von 22 μm gegenüber einem D50-Wert von 18 μm bei SP9-275 besitzt, zeigen auch in ihren Polymerisationseigenschaften nahezu identische Werte. Aktivitäten, Schüttdichten, Polymermolmassen und auch Korngrößenverteilungsbreiten stimmen nahezu überein. Lediglich die D50-Werte der Polymere differieren derart, dass das Katalysatorsystem FK 2 mit dem grobkörnigeren Trägermaterial auch das grobkörnigere Polymer macht. Hier zeigt sich eine optimale Morphologieübertragung vom Katalysatorträger auf das Polymer, etwas

größere Trägerpartikeln ergeben etwas größere Polymerpartikeln, ohne die übrigen Polymereigenschaften zu beeinflussen. Beide Silicagele sind jedoch ungeeignet für die Herstellung von feinkörnigem UHMW-PE, da die entstehenden Polymere mit einer mittleren Korngröße jenseits der 200 μm viel zu grobkörnig sind. Bei einem Trägermaterial dieser Korngröße wäre die maximal gewünschte Polymerkorngröße bereits bei einer Verdopplung des Partikeldurchmessers erreicht. Das entspricht einer Verachtfachung des Partikelvolumens und würde ein Polymer mit derart großen Trägerrückständen ergeben, dass es für eine Weiterverarbeitung ungeeignet wäre [25].

Mit KS 3 erhält man ein Polymer, das, verglichen mit KS 1 und KS 2, eine wesentlich breitere Korngrößenverteilung hat bei einem D50-Wert, der entsprechend dem geringeren Partikeldurchmesser des Trägermaterials niedriger ist. Da für dieses Trägermaterial keine Korngrößenverteilungsbreite vorliegt, kann hier nur bedingt eine Aussage über die Morphologieübertragung getroffen werden. Auffällig ist bei diesem Trägermaterial aber, dass sich die Polymereigenschaften bei der Wahl eines größeren Polymerisationsreaktors stark verändern. Die Schüttdichte ist mit 185 g/l im 3-l-Stahlreaktor sehr gering, was auf unregelmäßigere Polymerpartikeln hinweist, und der D50-Wert wächst von 136 μm im Glasreaktor auf 163 μm im Stahlreaktor. Derart extreme Veränderungen können bei SP9-275 und SP9-380 nicht festgestellt werden. Auch das hiermit hergestellte UHMW-PE ist noch zu grobkörnig.

FK 4 und FK 5 zeigen trotz der vergleichbaren Korngröße ihrer Trägermaterialien ein höchst unterschiedliches Verhalten. Die Molmasse der Polymere ist bei beiden Katalysatoren im Glasreaktor mit 2,5 beziehungsweise 2,7 Mio. g/mol noch ähnlich und ungewöhnlich niedrig, erreicht aber im Stahlreaktor mit Werten von fast 4 Mio. g/mol Werte, die mit den drei anderen Katalysatoren vergleichbar sind. Die Unterschiede zeigen sich zunächst in der Aktivität, die bei FK 5 zwei- bis dreimal höher ist als bei FK 4. Bei einer ähnlichen Korngröße und ähnlicher innerer Oberfläche, die bei SP9-407 (Trägermaterial von FK 4) mit 297 m^2/g sogar noch etwas höher ausfällt als bei CS 4398 (Trägermaterial von FK 5; 238 m^2/g), können derartige morphologische Aspekte die unterschiedlichen Aktivitäten nicht erklären.

Ein entscheidender Unterschied ist auch die Polymermorphologie. Beide Katalysatoren machen ein feinkörniges Polymer, das stark zur Agglomeration neigt. Bei FK 5 ist im größeren 3-l-Stahlreaktor die Agglomeration jedoch so stark, dass die einzelnen Partikeln teilweise nicht mehr voneinander getrennt werden können. Man erhält eine sehr breite,

bimodale Korngrößenverteilung von agglomerierten und nicht agglomerierten Partikeln, so dass nicht nur feinkörniges UHMW-PE erhalten wird.

Das mit FK 4 hergestellte UHMW-PE liegt bei der Polymerisation im 3-l-Stahlreaktor mit einem D50-Wert von 57 μm schon im gewünschten feinkörnigen Bereich, das Polymer hat aber auch noch eine zu breite Korngrößenverteilung (S-Wert: 0,57).

3.2.8 Morphologievergleich

Bei der Gegenüberstellung der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Polymere mit den REM-Aufnahmen der jeweils eingesetzten Silicagele (Abbildung 3.9 bis 3.13) wird noch einmal sehr gut die Morphologieübertragung vom Trägermaterial auf das Polymer erkennbar. Bei den beiden grobkörnigsten, mikrosphärischen Silicagelen SP9-275 und SP9-380, die auch eine schmale Korngrößenverteilung aufweisen, bestehen die Polymere aus kugelrunden Partikeln sehr einheitlicher Größe. Die breite Korngrößenverteilung des Silicagels CS 3332 mit dem hohen feinkörnigen Anteil findet sich auch entsprechend im Polymer wieder, das ähnlich uneinheitlich wirkt, das aber auch neben kleinen Polymerpartikeln größere, kugelrunde Partikeln erkennen lässt. Auch die feinkörnigen Silicagele SP9-407 und CS 4398 geben ihre Morphologie an das Polymer weiter. Die Polymere bestehen genauso aus kleinen, kantigen, leicht agglomerierenden Partikeln wie die Trägermaterialien, aus denen sie entstanden sind.

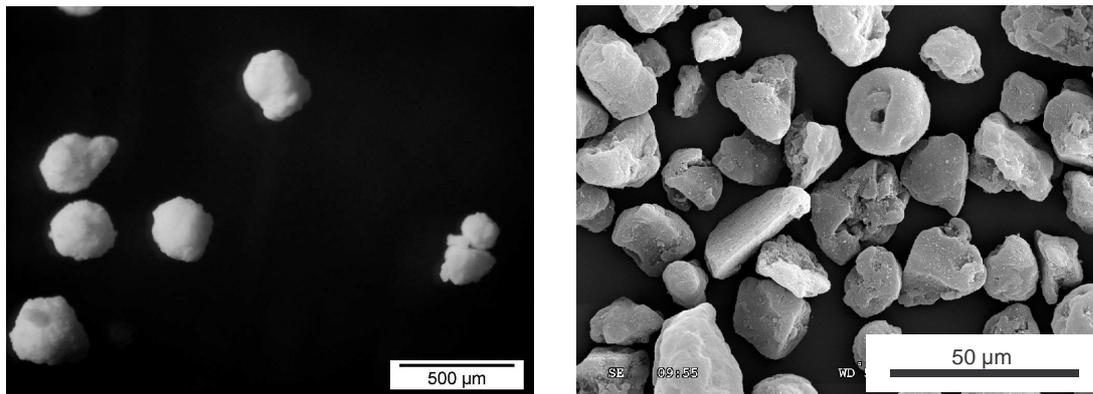


Abbildung 3-9: Vergleich der Polymermorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 1; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

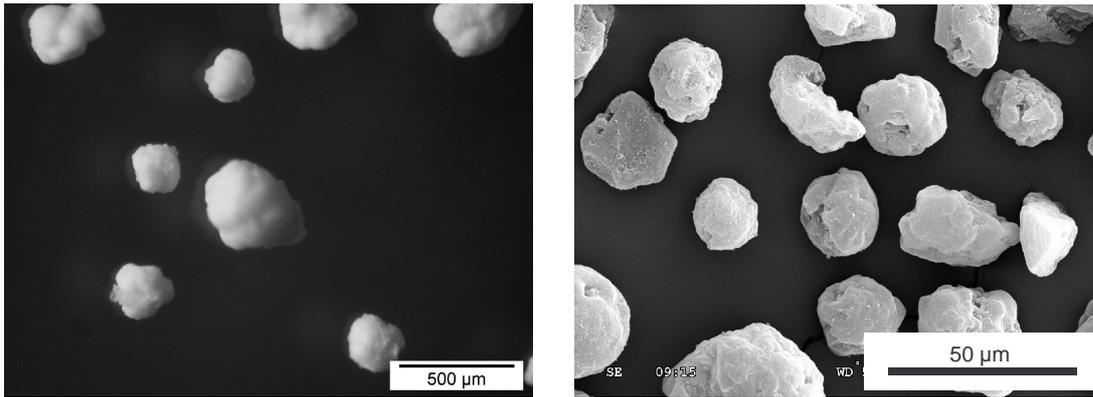


Abbildung 3-10: Vergleich der Polymorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 2; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

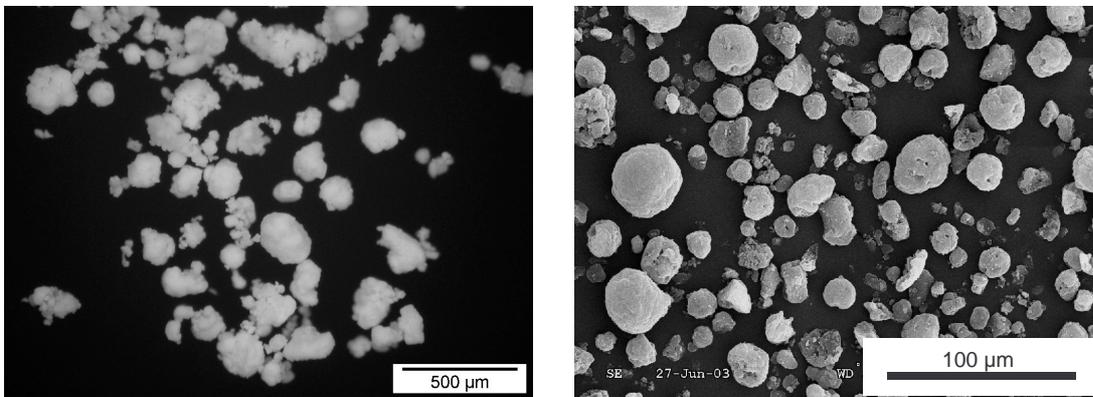


Abbildung 3-11: Vergleich der Polymorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 3; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

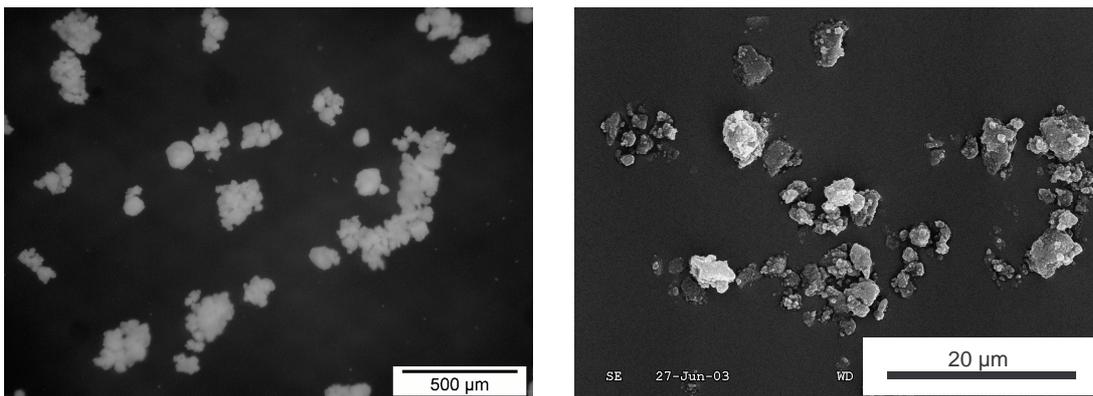


Abbildung 3-12: Vergleich der Polymorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 4; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

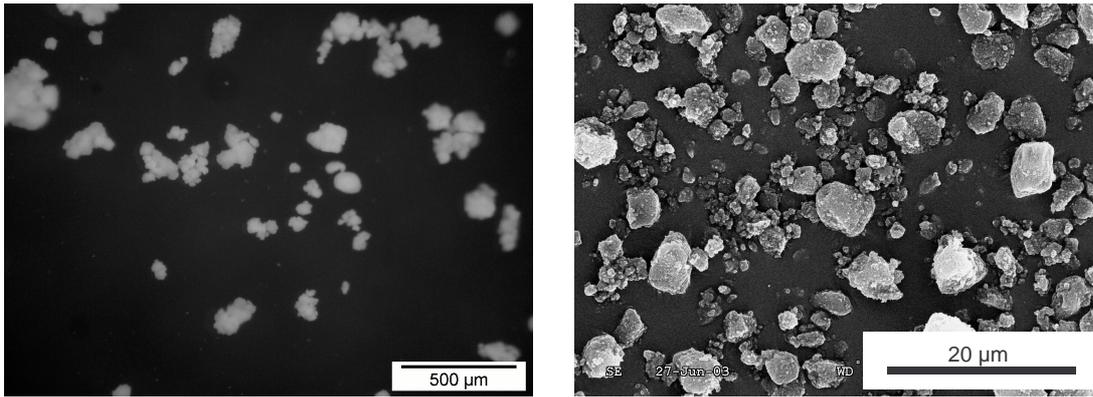


Abbildung 3-13: Vergleich der Polymormorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 5; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

3.2.9 Diskussion

Die Haupteinflussgröße auf die Polymorphologie ist die Morphologie des Trägermaterials [10]. Damit die Morphologie vom Katalysator auf das Polymer übertragen werden kann, müssen aber auch andere Faktoren berücksichtigt werden.

Bei der Untersuchung der fünf Silicagele SP9-275, SP9-380, CS 3332, SP9-407 und CS 4398 kristallisierten sich einige Punkte heraus, die für die Morphologiekontrolle, insbesondere für die Herstellung feinkörnigen Polyethylens, entscheidend sind:

- die Korngrößenverteilungsbreite des Trägermaterials: Den REM-Aufnahmen nach zu urteilen besitzt vor allem CS 3332 eine breite Korngrößenverteilung. Dies führt zu einer schlechten Polymorphologie, die zudem stark abhängig von den Polymerisationsbedingungen ist.
- die Form der Trägerpartikeln: SP9-275 und SP9-380 mit ihren sehr gleichmäßig geformten Silicapartikeln ergeben auch entsprechende Polymerpartikeln. Die beiden feinkörnigen Trägermaterialien SP9-407 und CS 4398 hingegen bestehen aus wesentlich „kantigeren“ Teilchen, was sich auch in der Polymorphologie und davon beeinflussten Größen wie der Schüttdichte widerspiegelt.
- die Katalysatoraktivität: Ist sie zu hoch, wie bei FK 5 beobachtet, so geht die Kontrolle über die Morphologie je nach Reaktionsbedingungen verloren [26, 27]. In diesem Fall führte die Polymerisation im Stahlreaktor bei 4 bar Ethylendruck zu einer bimodalen Korngrößenverteilung, die auf die lokale Überhitzung einiger Katalysatorpartikeln bei der Polymerisation zurückzuführen ist. Dies verdeutlicht auch noch einmal der Vergleich der Aktivitätsprofile der beiden Katalysatorsysteme FK 1 und FK 5 (Abbildung 3.14). FK 1 erreicht sein Aktivitätsmaximum erst nach einer Polymerisationszeit von zehn Minuten. Der langsame Anstieg der Aktivität ermöglicht eine ausreichende Wärmeabfuhr und verhindert die Bildung von „hot spots“. FK 2 hingegen erreicht bereits nach 1-2 Minuten Polymerisationszeit das Aktivitätsmaximum, das zudem viel höher ist als bei FK 1. So entsteht direkt am Anfang der Polymerisation eine sehr große Reaktionswärmemenge, die nicht vollständig abgeführt werden kann. Dadurch kann das an den überhitzten Katalysatorpartikeln gebildete Polyethylen aufschmelzen und zu einem Verschmelzen mehrerer Partikeln führen. Die Morphologiekontrolle geht verloren.

Welche Eigenschaften die Katalysatoraktivität beeinflussen, ist nicht eindeutig ersichtlich. Die beiden morphologisch identischen Silicagele SP9-407 und CS 4398 ergeben bei vergleichbarem Titanbelegungsgrad (der des weniger aktiven SP9-407-basierten

Katalysators ist sogar noch etwas höher) Katalysatorsysteme mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Die Aktivität wird also nicht nur durch die Titanbelegung, sondern auch durch andere Eigenschaften beeinflusst, die nicht näher bekannt sind und wahrscheinlich von der Herstellung des Silicagels abhängen.

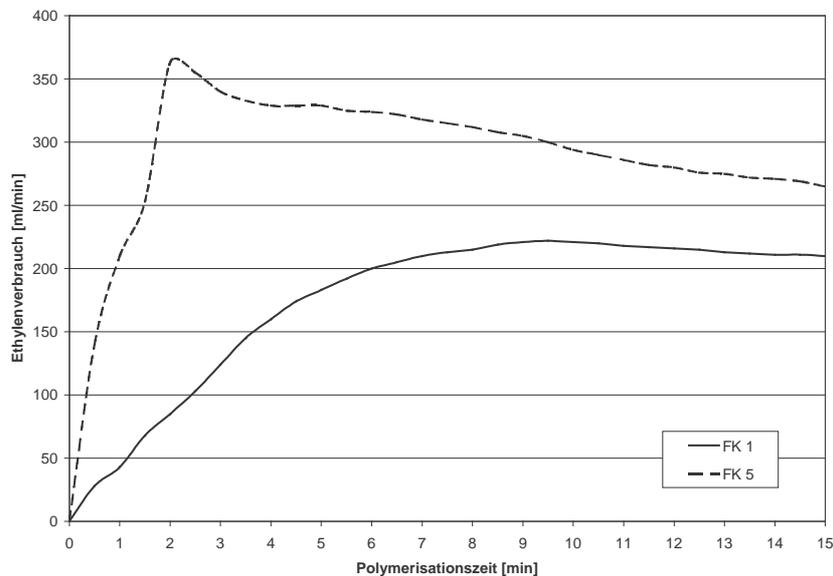


Abbildung 3-14: Vergleich der Aktivitätskurven der Katalysatoren FK 1 und FK 2 bei der Ethylenpolymerisation im 250-ml-Glasreaktor, Polymerisationsbedingungen: $T_p = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2\text{ bar}$

Silica ist somit als Trägermaterial für einen Feinkornkatalysator bedingt geeignet. Die bisher kommerziell erhältlichen Silicagele haben eine minimale Korngröße von $4\text{ }\mu\text{m}$. Wie in Tabelle 3.8 ersichtlich ist, ergibt das Verhältnis des Polymerdurchmessers zum Trägerdurchmesser bei diesen Katalysatorsystemen meist einen Wert, der bei 12 liegt. Bei Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von $4\text{ }\mu\text{m}$ erhält man so Polymere, deren Partikeldurchmesser bei $50\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Um in einen feinkörnigeren Bereich wie $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ zu kommen, bräuchte man Silicagele mit einem Partikeldurchmesser von $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$.

Kat.	Trägermaterial	D50 _{Silica}	D50 _{Polymer}	Verhältnis	D50 _{Polymer}	Verhältnis
		[µm]	(Glasreaktor) [µm]	D50 _{Polymer} : D50 _{Silica}	(Stahlreaktor) [µm]	D50 _{Polymer} : D50 _{Silica}
FK 1	SP9-275	18	263,14	14,62	238,88	13,27
FK 2	SP9-380	22	287,63	13,07	280,93	12,77
FK 3	CS3332	14	136,31	9,74	163,79	11,70
FK 4	SP9-407	4,80	n.b.		57,10	11,90
FK 5	CS4398	4	47,16	11,79	148,04 ¹⁾	37,01 ¹⁾

Tabelle 3-8: Vergleich der Partikeldurchmesser von Träger und Polymer der verschiedenen silicageträgerten Katalysatoren; ¹⁾: sehr breite, bimodale Korngrößenverteilung des Polymers

Feinkörnigeres Silicagel geht aber offensichtlich mit unregelmäßiger geformten Silicapartikeln einher. Verständlich wird dies bei einem Blick auf das Herstellungsverfahren für die Silicagele. Beim Sprühtrocknungsverfahren zur Herstellung mikrosphärischer Silicapartikeln werden granuläre Bruchstücke von Silica mit Natronwasserglas über Sprühtrocknung miteinander zu Silicapartikeln der gewünschten Größe verklebt [28]. Wenn die Größe der mikrosphärischen, wasserglasverklebten Silicapartikeln so gering wird, dass sie an die Größe der Granulatstücke heranreicht, so werden die Granulatstücke immer formbestimmender und der Anteil an regelmäßigen, rundgeformten Silicapartikeln nimmt ab.

Der Schlüssel zum Erfolg für einen silicageträgerten Feinkornkatalysator liegt somit beim Trägermaterial. Wenn es möglich ist, Silicagele mit einer Korngröße von 1-2 µm mit einer extrem schmalen Korngrößenverteilung und mikrosphärischen Partikeln herzustellen, dann ist dieses Trägermaterial für einen Feinkornkatalysator geeignet. Allerdings ist auch festzustellen, dass die Handhabung des Katalysators bei abnehmender Korngröße des Trägermaterials schwieriger wird. Die Differenzen in den Katalysatoreigenschaften in unterschiedlichen Reaktoren sind bei den feinkörnigen Katalysatoren größer, so dass die Änderung der Katalysatoreigenschaften beim „Upscaling“ auf größere Reaktoren nur schwer vorhersagbar ist.

3.2.10 Einsatz des Katalysators FK 1 in der Pilotanlage

Trotz des zu grobkörnigen Polymers mit einer mittleren Korngröße jenseits der 200 μm wurde FK 1 auch in der nächst größeren Pilotanlage untersucht, da die übrigen Polymereigenschaften sehr überzeugend waren. Schließlich ergab sich sowohl im 250-ml-Glasreaktor als auch im 3-l-Stahlreaktor bei einer guten Katalysatoraktivität ein Polymer mit einer schmalen Korngrößenverteilung und einer für UHMW-PE ausreichend hohen Molmasse. Auch die Handhabung des Katalysators war unproblematisch, in keinem Versuch erhielt man Reaktoranzwachsungen oder ähnliche Komplikationen, die in der Pilotanlage aufgrund des größeren Maßstabs auch zu größeren Problemen führen könnten.

Die Beschreibung der Pilotanlage befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Der Reaktor bietet die Möglichkeit, sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich zu polymerisieren. Um zunächst unter Bedingungen zu polymerisieren, die denen im Labormaßstab am nächsten kommen, wurde der Reaktor diskontinuierlich betrieben. Lösungsmittel und Aluminiumalkyl wurden vorgelegt und die Katalysatorsuspension über den Einfüllstutzen zugegeben.

	250-ml-Glasreaktor	3-l-Stahlreaktor	Pilotanlage
$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ [bar]	2	4	3
T_P [°C]	80	80	75,9
Aktivität [kg/(mmol*bar*h)]	0,34	0,18	0,46
Molmasse [g/mol] *10 ⁶	3,5	3,9	n.b.
Schüttdichte [g/l]	300	277	400
Korngrößenverteilung			
D50 [μm]	263	239	333
S-Wert	0,36	0,38	0,33

Tabelle 3-9: Vergleich der Katalysatoraktivität und der Polymereigenschaften des Katalysators FK 1 in verschiedenen Reaktoren

Der Katalysator zeigt in der Pilotanlage, verglichen mit den beiden anderen Reaktoren, die höchste Aktivität. Die Korngrößenverteilung ist mit einem S-Wert von 0,33 noch etwas schmaler bei einer relativ hohen mittleren Korngröße von 333 μm . Diese Korngröße resultiert aus der höheren Aktivität, da pro Katalysatorpartikel mehr Polymer gebildet wird. Die Schüttdichte ist mit 400 g/l wesentlich höher als bei den beiden anderen Versuchen, die

Polymerpartikeln müssen also eine sehr regelmäßige Form haben, die in Verbindung mit der schmalen Korngrößenverteilung diese hohe Schüttdichte verursachen.

Beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors wird in einem Vorlagenbehälter die Katalysatorsuspension vorgelegt und über eine Pumpe kontinuierlich in den Reaktor eingespeist. Hier zeigte der Katalysator keine Polymerisationsaktivität. Um die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten herauszufinden, wurde die Katalysatorsuspension zunächst zwei Stunden im Pumpenkreislauf der Pilotanlage gepumpt, ohne im Reaktor eingesetzt zu werden. Anschließend wurde ein Teil der Katalysatorsuspension entnommen und im 3-l-Stahlreaktor auf seine Polymerisationsaktivität überprüft. Auf diese Art konnte die Desaktivierungsursache eingekreist werden. Der im Pumpenkreislauf gepumpte Katalysator wies auch im 3-l-Stahlreaktor keine Polymerisationsaktivität mehr auf. Schon mit bloßem Auge war zu erkennen, dass der sonst dunkelbraun gefärbte Katalysator im Pumpenkreislauf stark an Farbe verloren hatte. Auch das deutet auf eine Desaktivierung hin.

3.2.11 *Diskussion*

Die Polymerisationsversuche in der Pilotanlage zeigen, dass das Katalysatorsystem FK 1 sehr gut für den Einsatz in bei diskontinuierlichen Polymerisationen, unabhängig vom Reaktortyp, geeignet ist. Die Polymereigenschaften ändern sich geringfügig, ohne negative Begleiterscheinungen in Form von Reaktoranwachsungen oder ähnlichem zu zeigen. Mit dieser Unabhängigkeit von der Reaktorgröße erfüllt FK 1 eine wichtige Eigenschaft für den industriellen Einsatz.

Ungünstig hingegen erscheint die Desaktivierung des Katalysators in der Dosierpumpe für den kontinuierlichen Einsatz in der Pilotanlage. Über die Ursache kann zunächst nur gemutmaßt werden. Fest steht, dass die Desaktivierung im Vorlagenbehälter beim Umwälzen der Katalysatorsuspension durch die Dosierpumpe geschieht. Dadurch ist der Katalysator gewissen mechanischen Belastungen ausgesetzt, die eine Zerkleinerung der Katalysatorpartikeln zur Folge haben können. Schwer vorstellbar ist jedoch, dass die mechanische Belastung eine chemische Desaktivierung verursacht.

Ebenfalls denkbar ist, dass der Katalysator den Verunreinigungen des verwendeten Exxsols nicht gewachsen ist. Zwar wurden die Laborversuche im gleichen Exxsol unternommen, jedoch wurde es für diesen Zweck noch einmal entgast und über Molekularsieb nachgereinigt. Diese Nachreinigung und die Tatsache, dass die Katalysatorsuspension im

Vorlagenbehälter für den kontinuierlichen Versuch stärker verdünnt ist und der Katalysator so mit mehr Lösungsmittel und damit auch mit mehr Verunreinigungen in Berührung kommen kann, legt den Verdacht nahe, dass hier die Ursache zu finden ist. Zwar wurde die Katalysatorsuspension mit bis zu 2 mmol/l TiBA als Scavenger versetzt, eine Konzentration, die schon höher als die üblicherweise eingesetzte ist, aber möglicherweise reicht diese Menge immer noch nicht aus oder es existieren Verunreinigungen, die nicht durch Aluminiumalkyle unschädlich gemacht werden. Zusätzlich unterstützt auch das Umwälzen der Katalysatorsuspension im Vorlagenbehälter den Einfluss von Verunreinigungen, da diese durch das Vermischen stärker mit dem Katalysator in Berührung kommen. Hier müssen weitere Versuche die Ursache für die Desaktivierung aufklären, um diesen Katalysator auch im industriellen Maßstab im kontinuierlichen Betrieb einsetzen zu können.

3.3 Aluminiumoxid als Trägermaterial für Zieglerkatalysatoren – das Katalysatorsystem FK 6

In vielen Bereichen der Katalyse wird Aluminiumoxid als Katalysatorträger bereits eingesetzt [29], auch in der Polymerindustrie findet es Verwendung [10]. Für den Einsatz als Trägermaterial eines Feinkornkatalysators gelten die gleichen Voraussetzungen wie für Silica, also feinkörniges Trägermaterial mit schmaler Korngrößenverteilung, großer innerer Oberfläche und Porosität sowie einer gewissen, möglichst einstellbaren Funktionalität der Trägeroberfläche.

Ein Aluminiumoxid, Pural SCF 55 von der Firma Condea, wird im Folgenden auf seine Eignung als Trägermaterial für Zieglerkatalysatoren untersucht. Es wurde aufgrund seiner kleinen Partikelgröße und gewisser Analogien zum Silica in Form der Größe der inneren Oberfläche und der Partikelform ausgewählt.

Oberfläche [m ² /g]	281
Korngrößenverteilung	
< 25 µm	67,10%
< 45 µm	99,80%

Tabelle 3-10: Herstellerangaben zu Pural SCF 55

Tabelle 3.10 offenbart diese Analogie, die innere Oberfläche von Pural SCF 55 ähnelt mit 281 m²/g den von Silica bekannten Werten. Die Herstellerangaben zur Korngrößenverteilung sind nur bedingt hilfreich, da sie keine Auskunft über die Verteilungsbreite geben. Ihnen kann nur entnommen werden, dass der Großteil der Aluminiumoxidpartikeln kleiner als 25 µm ist, das Trägermaterial also in der Größenordnung der im vorherigen Kapitel untersuchten Silicagele SP9-275 und SP9-380 liegt.

Die REM-Aufnahmen von Pural SCF 55 (Abbildung 3.15) zeigen neben vielen Partikeln mit einem Durchmesser von 10-20 µm auch einen großen Anteil an Partikeln, deren Durchmesser lediglich 1-2 µm beträgt. Die Korngrößenverteilung dieses Trägermaterials ist sehr breit, es ist also bei der Morphologieübertragung vom Katalysator auf das Polymer eine entsprechend breite Korngrößenverteilung des Polymers zu erwarten.

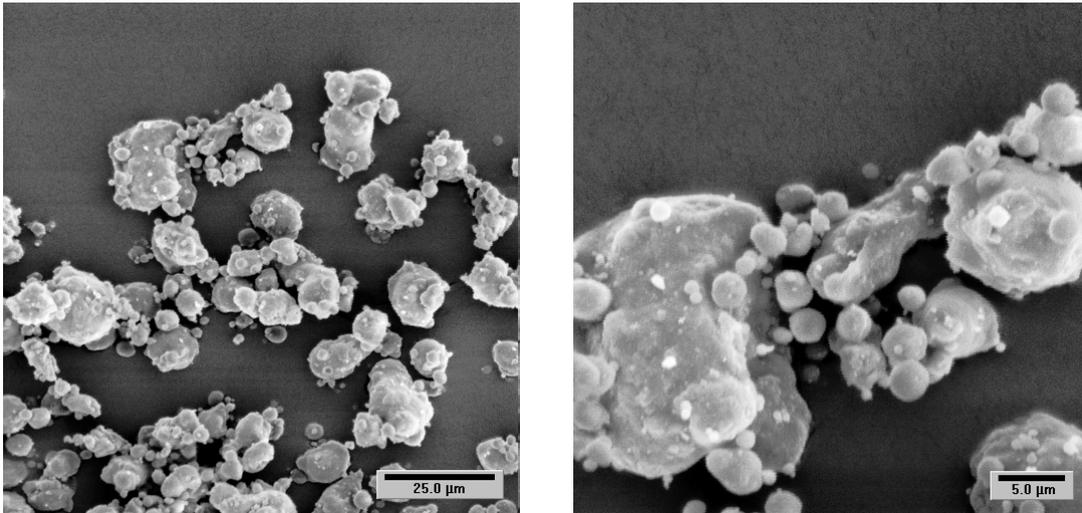


Abbildung 3-15: REM-Aufnahmen von Pural SCF 55

Einen Blick ins Partikelinnere erhält man mit Hilfe der Mikrotomschnitte. Die REM-Aufnahmen dieser Schnitte zeigen sehr kompakte Partikeln, die nur teilweise die vom Silica bekannte poröse Struktur mit vielen Hohlräumen aufweisen, die für eine gute Fragmentierung des Trägermaterials bei der Polymerisation notwendig wäre (Abbildung 3.16).

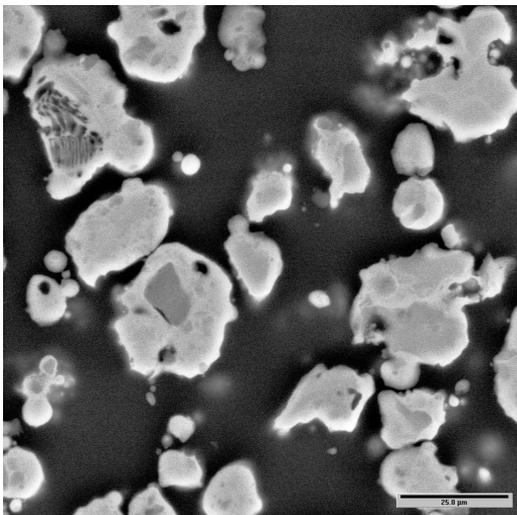


Abbildung 3-16: REM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten von Pural SCF 55

3.3.1 Die Immobilisierung eines Zieglerkatalysators auf Pural SCF 55

Typische Ausheiztemperaturen zur vollständigen Entfernung chemisch wie physikalisch gebundenen Wassers im Aluminiumoxid werden vom Hersteller mit 600-1000 °C angegeben. Eine quantitative Entfernung des gebundenen Wassers würde allerdings bedeuten, dass auch die funktionellen Gruppen, vornehmlich Hydroxylgruppen, an denen der Katalysator bei der Trägerung fixiert wird, vollständig entfernt werden. Allgemein wird man bei Aluminiumoxid nicht Hydroxylgruppen in der Form vorfinden wie bei Silica, da Aluminiumoxid nicht den Silanolgruppen des Silica ähnliche Gruppen ausbildet und statt dessen Wasser nur adsorbiert.

Um die optimale Ausheiztemperatur für die Trägerung von Titan-tetrachlorid zu finden, wurde Pural SCF 55 zunächst bei drei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt und dann Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid geträgert. Die höchste gewählte Ausheiztemperatur lag mit 800 °C genau im vom Hersteller empfohlenen Temperaturbereich. Mit 500 °C wurde eine Temperatur gewählt, die knapp unter diesem Temperaturbereich lag, und die Ausheiztemperatur von 200 °C lag bewusst weit darunter, um hier den Effekt von viel zurückgebliebenem Kristallwasser zu untersuchen.

Ausheiztemperatur	Titangehalt	Katalysatoraktivität
[°C]	[Gew.-%]	[kg/(mmol*bar*h)]
200	5,63	0,0018
500	4,41	0,021
800	4,1	0,014

Tabelle 3-11: Vergleich der verschiedenen Aktivitäten und Titangehalte in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur des Trägermaterials Pural SCF 55

Die Titangehalte und Polymerisationsaktivitäten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Obwohl bei einer Ausheiztemperatur von 200 °C mit 5,63 Gew.-% der höchste Titangehalt erreicht wird, zeigt dieser Katalysator die mit Abstand niedrigste Aktivität. Der hohe Wassergehalt des Trägers führt dazu, dass es zwar viele Möglichkeiten zur chemischen Bindung des Titan-tetrachlorids auf der Trägeroberfläche gibt, gleichzeitig reagiert ein Großteil des fixierten Titan-tetrachlorids aber auch mit dem Wasser, so dass es nicht mehr polymerisationsaktiv ist.

Bei einer Ausheiztemperatur von 500 °C werden bei der anschließenden Trägerung 4,41 Gew.-% Titan immobilisiert, hier wird mit 0,021 kg PE / (mmol Ti·bar·h) die höchste Polymerisationsaktivität erreicht. Diese Ausheiztemperatur entfernt also gerade so viel

Wasser, dass noch eine ausreichende Menge Titantetrachlorid geträgert wird, die übriggebliebene Wassermenge aber nicht ausreicht, das geträgerte Titantetrachlorid zu deaktivieren.

Eine weitere Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 800 °C ergibt bei der anschließenden Trägerung einen Katalysator mit 4,1 Gew.-% Titan, geringfügig unter dem Titangehalt bei einer Ausheiztemperatur von 500 °C. Die Polymerisationsaktivität liegt hier allerdings nur bei 0,014 kg PE / (mmol Ti·bar·h). Trotz der um 300 °C höher liegenden Ausheiztemperatur hat sich hier der Träger nur noch unwesentlich verändert, der Katalysator hat nur geringfügig schlechtere Eigenschaften verglichen mit dem auf bei 500 °C ausgeheizten Pural SCF 55.

Um also einerseits einen Teil der funktionellen Gruppen auf der Trägeroberfläche zu erhalten, andererseits aber den Wassergehalt im Träger nicht zu hoch zu halten, was einer Zerstörung des Katalysators bei der Trägerung gleichkäme, erweist sich die Ausheiztemperatur von 500 °C, die geringfügig unter den Herstellerangaben zur vollständigen Wasserentfernung liegt, als am günstigsten.

3.3.2 Ethylenpolymerisation mit FK 6

Die schon in Tabelle 3.11 aufgeführte Polymerisationsaktivität von 0,021 kg PE / (mmol Ti·bar·h) für die Ethylenpolymerisation im 250-ml-Glasreaktor ist sehr gering. Der maximale Ethylenverbrauch wird bereits nach etwa vier Minuten erreicht, die Polymerisationsaktivität sinkt danach über einen langen Zeitraum nicht wieder ab, wie schematisch in Abbildung 3.17 dargestellt ist. Bei einem Katalysatorsystem, das erst durch allmähliche Fragmentierung alle aktiven Zentren für das Monomergas erreichbar macht, würde man ein Erreichen des maximalen Ethylenverbrauchs erst nach einem längeren Zeitraum erwarten. So erreicht zum Beispiel FK 1, aufgrund der ähnlich großen Trägerpartikeln am ehesten vergleichbar, unter gleichen Polymerisationsbedingungen erst nach zehn Minuten das Aktivitätsmaximum und zeigt das aus dem „particle growth model“ bekannte Verhalten [30, 31], nach dem der Katalysator erst durch zunehmende Fragmentierung sämtliche Katalysatorzentren freilegt und so erst verzögert das Aktivitätsmaximum erreicht. Da sich das „particle growth and particle expansion model“ nur auf fragmentierende Katalysatoren übertragen lässt, liegt hier die Vermutung nahe, dass Pural SCF 55 nicht fragmentiert, da der verspätete Aktivitätsanstieg (Fragmentierungsphase) fehlt.

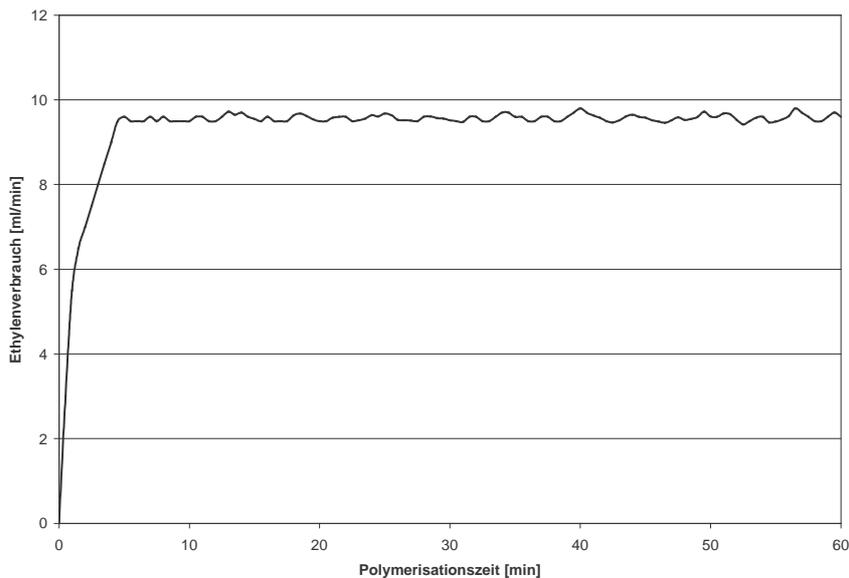


Abbildung 3-17: schematischer Verlauf der Ethylenpolymerisation mit FK 6 im 250-ml-Glasreaktor, Polymerisationsbedingungen: $T_p = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2\text{ bar}$

Die mangelhafte Fragmentierung des Katalysators wird in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Mikrotomschnitte von Katalysatorpartikeln sichtbar, mit denen 20 Minuten polymerisiert wurde (Abbildung 3.18). Es gibt zwar ein paar Polymerteilchen, in denen kaum Trägerpartikeln zu finden sind. Sie sind also entweder bei der Polymerisation doch auffragmentiert oder waren von vornherein sehr klein. Bei den meisten Katalysatorpartikeln jedoch hat sich eine Polymerhülle gebildet, während im Kern das fast unversehrte Trägerkorn sitzt, das kaum oder gar nicht fragmentiert ist. Die unzureichende Porosität und zu große Härte des Trägermaterials verhindern so eine Fragmentierung desselben, was eine geringe Polymerisationsaktivität und ein sehr schnelles Erreichen des Aktivitätsmaximums zur Folge hat. Ein derartig entstandenes Polyethylen ist auch industriell nicht verwertbar, da die Trägerrückstände, die teilweise einen Durchmesser von über $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, die Polymereigenschaften stark negativ beeinflussen.

Die Bildung einer Polymerschale um die Trägerpartikel könnte auch daher rühren, dass die Katalysatorträgerung nicht homogen verlaufen ist und die Partikel nicht bis ins Innere mit Titan-tetrachlorid durchtränkt sind. Die EDX-Analyse eines Mikrotomschnitts des Katalysators FK 6 zeigt jedoch eine homogene Titanverteilung über den gesamten Trägerquerschnitt. Obwohl polymerisationsaktiver Katalysator auch im Partikelinneren vorhanden ist, findet hier keine Polymerisation statt.

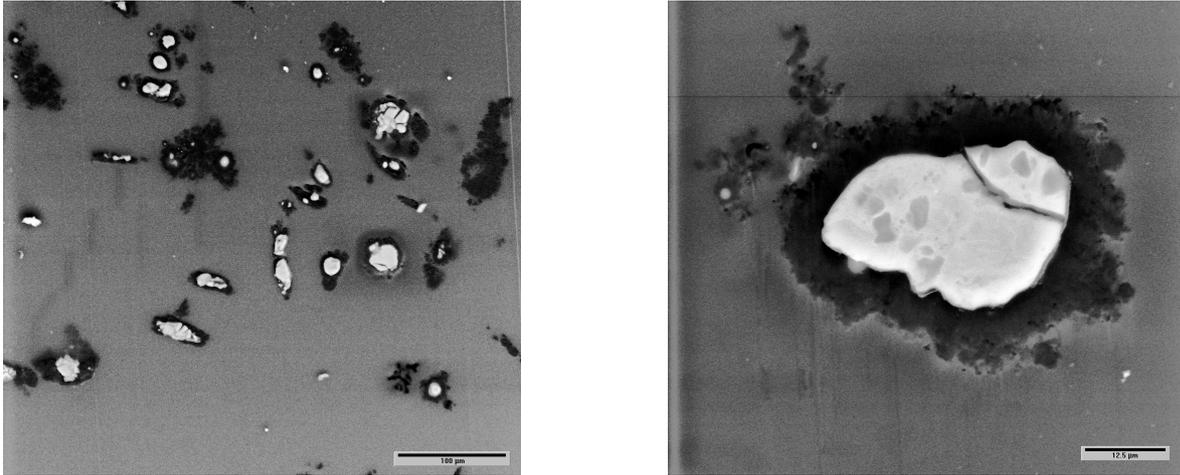


Abbildung 3-18: REM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten des mit FK 6 im 250-ml-Glasreaktor hergestellten Polyethylens, Polymerisationszeit 20 min; im Bild dunkel dargestellt: Polyethylen, hell: Aluminiumoxid

3.3.3 Diskussion

Die Trägerung eines Zieglerkatalysators auf Aluminiumoxid ist möglich. Ist der Einfluss der Ausheiztemperatur des Trägermaterials auf die anschließende Katalysatorträgerung bekannt, lässt sich das Trägermaterial optimal für eine Trägerung präparieren. Dennoch eignet sich Pural SCF 55 nicht als Trägermaterial für einen Zieglerkatalysator. Die beobachtete mangelnde Fragmentierung des Katalysators bei der Polymerisation trotz einer homogenen Verteilung des Katalysators über die Trägerpartikeln lassen darauf schließen, dass das Trägermaterial zu hart ist. Die Kräfte des wachsenden Polymers reichen nicht aus, um die Trägerpartikeln auseinanderzusprengen. Dass außerdem bei vielen Partikeln lediglich eine Polymerschale gebildet wird, lässt vermuten, dass das Partikelinnere gar nicht für das Monomer zugänglich ist. Da für Pural SCF 55 keine Porengrößen und -volumina bekannt sind, bleibt es hier aber bei einer Vermutung.

Auch die offensichtlich sehr breite Korngrößenverteilung von Pural SCF 55 trägt nicht zur Eignung als Trägermaterial für Zieglerkatalysatoren bei, da diese breite Korngrößenverteilung auf das Polymer übertragen würde. Allerdings ist dies sicherlich eine Eigenschaft, die sich durch Sieben oder andere Trennmethoden relativ leicht optimieren lässt. Siebfraktionen mit einer sehr engen Korngrößenverteilung sollten hier genauso wie bei Silica möglich sein.

3.4 Polymere Trägermaterialien – Glycidylmethacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer aus der radikalischen Fällungspolymerisation

Bei der Suche nach feinkörnigen Trägermaterialien stößt man neben den anorganischen Materialien wie Silica auch auf polymere Trägermaterialien [9]. An diese polymeren Trägermaterialien werden für den Einsatz als Feinkornkatalysatorträger ähnliche Anforderungen gestellt wie an die anorganischen Trägermaterialien. Auch hier ist eine Morphologieübertragung vom Trägermaterial auf das Polymer zu erwarten und auch erwünscht, das Trägermaterial sollte also eine möglichst schmale Korngrößenverteilung bei einer kleinen Korngröße aufweisen.

Die Bindung des Katalysators an den Träger erfolgt chemisch. Das bedeutet, dass es funktionelle Gruppen auf der Oberfläche geben muss, die diese Bindung ermöglichen. Bei einem polymeren Trägermaterial lässt sich die Zahl der funktionellen Gruppen nicht wie bei Silica über Ausheiztemperaturen einstellen, sondern über den Einbau von Monomeren mit entsprechenden funktionellen Gruppen.

Die bei anorganischen Trägermaterialien erwünschte Fragmentierung des Trägermaterials während der Polymerisation ist in diesem Fall nicht unbedingt notwendig. Polymere Trägermaterialien sind den mit ihrer Hilfe hergestellten Polymeren in den Eigenschaften wie Härte oder Schmelztemperatur ähnlich, größere Trägerpartikeln stören daher bei der Weiterverarbeitung nicht so sehr wie Silica, sie werden beim Aufschmelzen im Polymer fein verteilt und führen aufgrund der geringen Härte auch nicht zu verstärkter Abnutzung von weiterverarbeitenden Maschinen.

3.4.1 *Synthese polymerer Trägermaterialien*

Bei der radikalischen Polymerisation kann, je nach Verfahren, die Korngröße sehr klein eingestellt werden. So können zum Beispiel bei der Suspensionspolymerisation Korngrößen von 0,1 bis 1 mm Durchmesser erreicht werden [32]. Dabei sind Monomer und Polymer im Lösungsmittel unlöslich, das Monomer wird durch Rühren im Lösungsmittel fein verteilt. Die Polymerisation findet dann in diesen feinen Tropfen statt, der Zusatz von Schutzkolloiden verhindert das Verschmelzen der im Laufe der Polymerisation immer viskoser werdenden Tropfen.

Anders verhält es sich, wenn das Monomer im Lösungsmittel löslich ist, das Polymer hingegen nicht. Bei dieser sogenannten Fällungspolymerisation fällt das Polymer aufgrund seiner Unlöslichkeit bei der Polymerisation aus. Schutzkolloide verhindern die Koagulation der ausgefallenen Polymerpartikeln, so dass Partikeldurchmesser von wenigen Mikrometern erreicht werden können.

Lee [33] synthetisierte über die radikalische Fällungscopolymerisation von Glycidylmethacrylat (GMA) und Methylmethacrylat (MMA) in Methanol ein feinkörniges Copolymer mit einer Korngröße von 2-4 μm . Neben der geringen Korngröße weist dieses Copolymer eine Vielzahl von funktionellen Gruppen in Form der Estergruppen und Epoxidgruppen auf. Die Vorbedingungen für ein Trägermaterial eines Feinkornkatalysators sind somit gegeben.

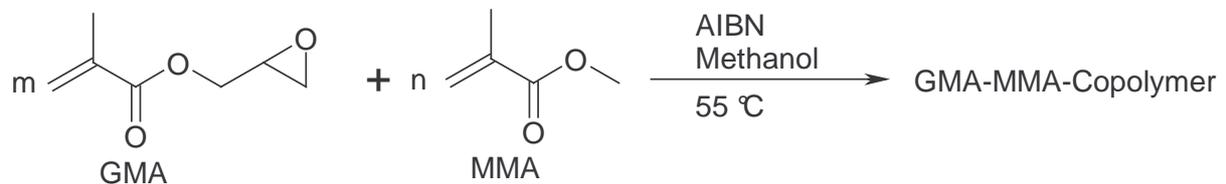


Abbildung 3-19: schematischer Verlauf der Fällungscopolymerisation von GMA und MMA nach [33]

Das GMA-MMA-Copolymer weist im DSC einen Glasübergangspunkt bei 115,20 °C (Wendepunkt) bzw. 110,78 °C im Reheat auf (Abbildung 3.20). Damit liegt der Glaspunkt in einem Bereich, wo er über der Temperatur der Ethylenpolymerisation (80 °C), aber unter dem Schmelzbereich von Polyethylen (>140 °C) ist. Ein Aufschmelzen des Trägermaterials bei der Ethylenpolymerisation, was einem Morphologiekontrollverlust gleichkäme, da viele Trägerpartikeln miteinander verschmelzen würden, ist also, sofern es keine lokalen Überhitzungen bei der Polymerisation gibt, nicht zu erwarten. Andererseits würde das Trägermaterial bei einer Weiterverarbeitung des Polyethylens aufschmelzen und sich so fein im Polyethylen verteilen, so dass es die Polymereigenschaften nicht negativ beeinflusst.

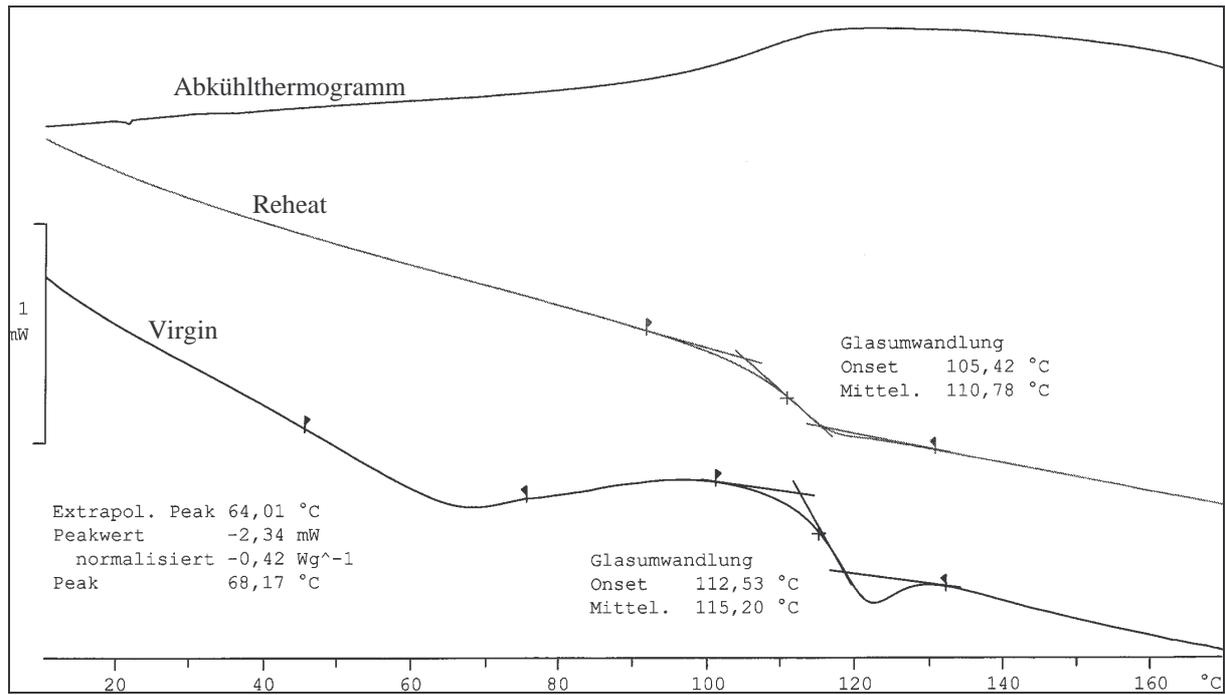


Abbildung 3-20: DSC-Diagramm des GMA-MMA-Copolymers

Die REM-Aufnahmen des GMA-MMA-Copolymers zeigen agglomerierte Partikeln mit einem Durchmesser bis zu 100 μm (Abbildung 3.21). Bei stärkerer Vergrößerung werden Primärpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 1 μm sichtbar. Wenn dieses feinkörnige Polymer als Trägermaterial für einen Feinkornkatalysator eingesetzt werden soll, so muss gewährleistet sein, dass bei der Polymerisation in Suspension nicht die Agglomerate, sondern die Primärpartikeln vorliegen. Nur so kann die feinkörnige Morphologie des Katalysators auf das Polymer übertragen werden.

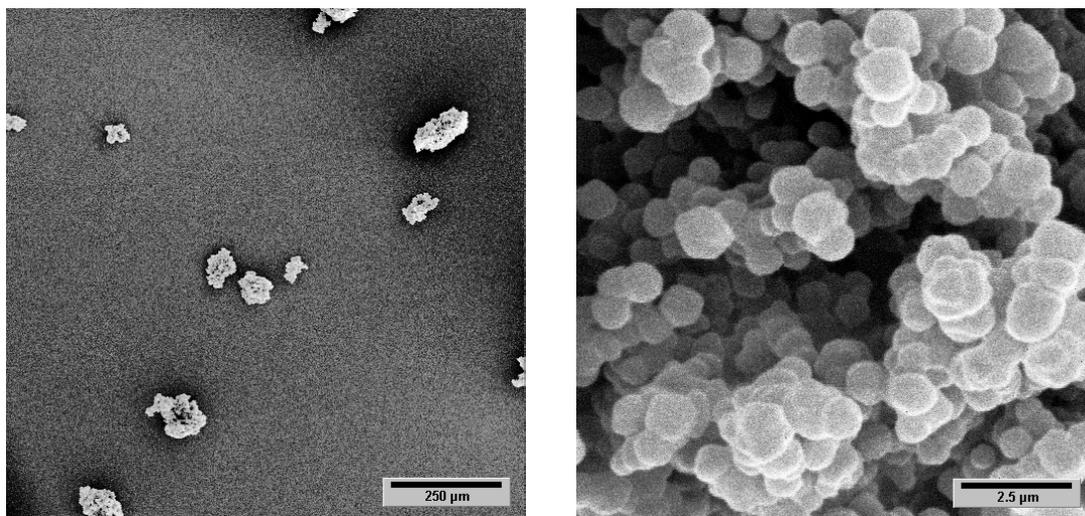


Abbildung 3-21: REM-Aufnahmen des über Fällungspolymerisation hergestellten GMA-MMA-Copolymers

3.4.2 Trägerung eines Zieglerkatalysators auf GMA-MMA-Copolymer

Bei der Trägerung auf GMA-MMA-Copolymer wurde ähnlich vorgegangen wie bei der Trägerung auf Silica. Zunächst wurde das Trägermaterial mit einem Metallalkyl vorbehandelt, dann erst wurde Titan-tetrachlorid geträgert. Die Vorbehandlung mit Dibutylmagnesium erwies sich in diesem Fall als ungünstig, der geträgerte Magnesium-Anteil lag nur bei 0,85 Gew.-% und die anschließende Trägerung von Titan-tetrachlorid brachte lediglich 1,24 Gew.-% Ti.

Setzt man anstelle von Dibutylmagnesium Aluminiumalkyle wie TEA oder TiBA ein, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. Der geträgerte Aluminiumanteil liegt bei 7,03 Gew.-% (TEA) bzw. 6,46 Gew.-% (TiBA) und entsprechend wird auch eine wesentlich größere Menge Titan-tetrachlorid geträgert, 8,00 Gew.-% beim TEA-vorbehandelten Träger und 8,70 Gew.-% beim TiBA-vorbehandelten Träger.

Geträgerte Komponente 1		Geträgerte Komponente 2			Bezeichnung des Katalysators
	[Gew.-%]			[Gew.-%]	
Bu ₂ Mg	Mg 0,85	TiCl ₄	Ti	1,24	FK 7
TEA	Al 7,03	TiCl ₄	Ti	8,00	FK 8
TiBA	Al 6,46	TiCl ₄	Ti	8,70	FK 9

Tabelle 3-12: Elementaranalysenwerte der auf GMA-MMA-Copolymer geträgerten Katalysatoren

Die höhere Lewis-Acidität der Aluminiumalkyle gegenüber der des Dibutylmagnesium sorgt für die Trägerung eines wesentlich größeren Aluminiumanteils. Denkbar ist dabei eine Reaktion des Aluminiumalkyls mit der Epoxidgruppe des Trägermaterials, die beim Magnesiumalkyl aufgrund der geringeren Reaktivität nicht stattfindet (Abbildung 3.22). Die Umsetzung von Dialkylmagnesium mit Epoxiden verläuft auch bei höheren Temperaturen nicht quantitativ [34, 35]. In diesem Fall kommt erschwerend hinzu, dass die Epoxidgruppen an einer Polymerkette hängen und so schwerer zu erreichen sind. Daher reagiert nur ein Bruchteil der Epoxidgruppen mit Dibutylmagnesium und es wird nur ein sehr geringer Magnesiumanteil erhalten.

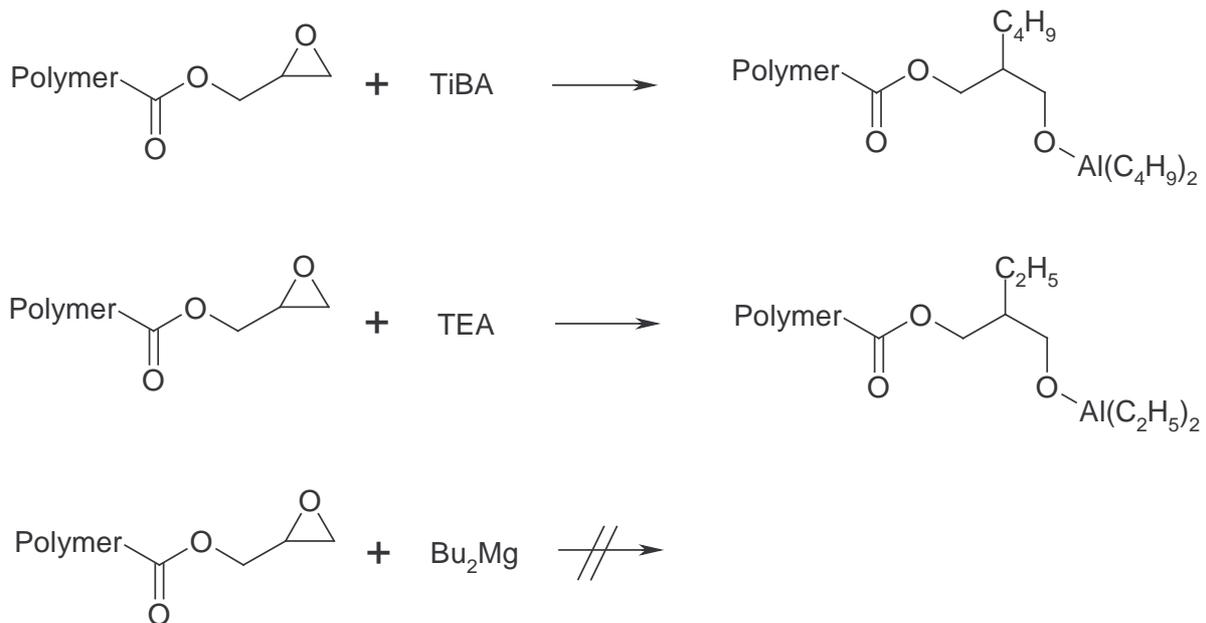


Abbildung 3-22: Reaktionsschema für die Trägerung von Aluminium- oder Magnesiumalkylen auf GMA-MMA-Copolymer

3.4.3 Ethylenpolymerisation mit GMA-MMA-Copolymer-geträgertem Katalysator

Erste Polymerisationsversuche mit dem Katalysator FK 7 mit Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid im 250-ml-Glasreaktor zeigen, wie schon aufgrund der geringen Titanbeladung zu erwarten, keine Polymerisationsaktivität. Die Aluminium-alkyl/Titan-tetrachlorid-Katalysatoren FK 8 und FK 9 haben eine mäßige Polymerisationsaktivität von knapp 0,2 kg PE / (mmol Ti·bar·h). Die Polymerisationsaktivität ist dabei ebenso wie die Molmasse des Polyethylens unabhängig vom bei der Trägerung eingesetzten Aluminiumalkyl. Es werden mit $6,5 \cdot 10^6$ g/mol und $6,4 \cdot 10^6$ g/mol sehr hohe Molmassen erreicht.

geträgerter Katalysator	FK 7 (Bu ₂ Mg/TiCl ₄)	FK 8 (TEA/TiCl ₄)	FK 9 (TiBA/TiCl ₄)
Reaktor	250-ml-Glasreaktor	250-ml-Glasreaktor	250-ml-Glasreaktor
Cokatalysator	TiBA	TiBA	TiBA
T _p [°C]	80	80	80
p _{C₂H₄} [bar]	2	2	2
Aktivität [kg/(mmol·bar·h)]	0	0,19	0,18
M _w [g/mol] · 10 ⁶	-	6,5	6,4
Schüttdichte [g/l]	-	178	161

Tabelle 3-13: Katalysatoraktivitäten und Eigenschaften der mit verschiedenen GMA-MMA-Copolymer-basierten Katalysatoren im 250-ml-Glasreaktor hergestellten Polyethylene

Die Schüttdichte liegt bei Werten um 170 g/l und verfehlt dabei weit die angestrebten Werte von 300 g/l. Ein Blick mit dem Lichtmikroskop auf das Polymer (Abbildung 3.23) erklärt die geringen Werte bei der Schüttdichte. Die Polymerpartikeln sind sehr unregelmäßig geformt und agglomerieren leicht zu größeren Teilchen mit einem Durchmesser von mehreren hundert Mikrometern. Derart unregelmäßig geformte Teilchen unterschiedlicher Größe bilden beim Zusammenschütten relativ große Zwischenräume untereinander aus, woraus die geringe Schüttdichte resultiert.

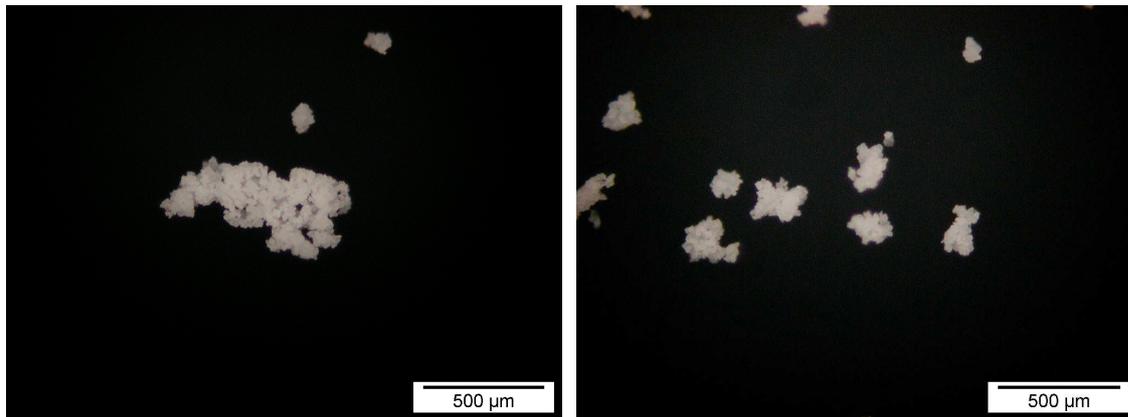


Abbildung 3-23: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Polyethylen, hergestellt mit FK 9 im 250-ml-Glasreaktor, Polymerisationsbedingungen: $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \text{ bar}$, $T_p = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

Obwohl die Primärteilchen des Trägermaterials kugelförmig mit einem Durchmesser von etwa einem Mikrometer sind, wird diese Morphologie im Polymer nicht wiedergefunden. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum Einen ist denkbar, dass die Morphologieübertragung von der Trägerpartikel auf das Polymer, wie sie von silicageträgerten Systemen bekannt ist, hier nicht funktioniert, da das Polymer unregelmäßig auf der Trägeroberfläche wächst. Die andere mögliche Ursache ist, dass die beobachtete Agglomeration des Trägermaterials zu unregelmäßig geformten Katalysatorpartikeln führt, die auch bei einer Vorbehandlung im Ultraschallbad nicht in ihre Primärpartikeln zerfallen und so durchaus ihre Morphologie auf das Polymer übertragen, die aber aufgrund der Agglomeration entsprechend unregelmäßig ist.

3.4.4 Vermeidung der Agglomeratbildung

Ein nicht näher definierter Peak mit einem Minimum bei 68,17 °C im DSC des GMA-MMA-Copolymers (Abbildung 3.20) führte zu der Vermutung, dass mindestens ein Teil des Trägermaterials bei dieser Temperatur aufschmelzen könnte. Bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C würde dies ein Aufschmelzen und Zusammenkleben des Katalysators bedeuten, die Polyethylenpartikeln müssten also oberhalb der 68,17 °C größer sein als unterhalb dieser Temperatur. Eine Temperaturreihe mit Ethylenpolymerisationen bei 20, 40, 60 und 80 °C sollte darüber Aufschluss geben.

Polymerisationstemperatur [°C]	20	40	60	80
Aktivität [kg/(mmol*bar*h)]	0,02	0,04	0,11	0,18
M_w [g/mol] *10 ⁶	14,1	10,8	8,2	6,4

Tabelle 3-14: Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem FK 9 bei verschiedenen Temperaturen im 250-ml-Glasreaktor, Polymerisationsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 2$ bar, $t_p = 1$ h

Wie zu erwarten steigt die Aktivität mit der Polymerisationstemperatur, während die Molmassen der Polymere mit steigender Polymerisationstemperatur abnehmen, da geringere Temperaturen auch eine geringere Zahl an Kettenabbruchreaktionen wie β -H-Eliminierungen bedeuten.

Ein Aufschmelzen des Trägermaterials oberhalb von 68,17 °C tritt offensichtlich nicht auf, die Polymorphologie ist bei allen Polymerisationstemperaturen gleich, wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.24 zeigen. Statt dessen sehen die Polymere alle sehr ähnlich aus. Sie bestehen aus kleinen, wenige Mikrometer großen Partikeln, die zu Teilchen verschiedenster Größen agglomerieren. Die Ursache für die unregelmäßige Form der agglomerierten Polyethylenpartikeln muss also woanders zu finden sein.

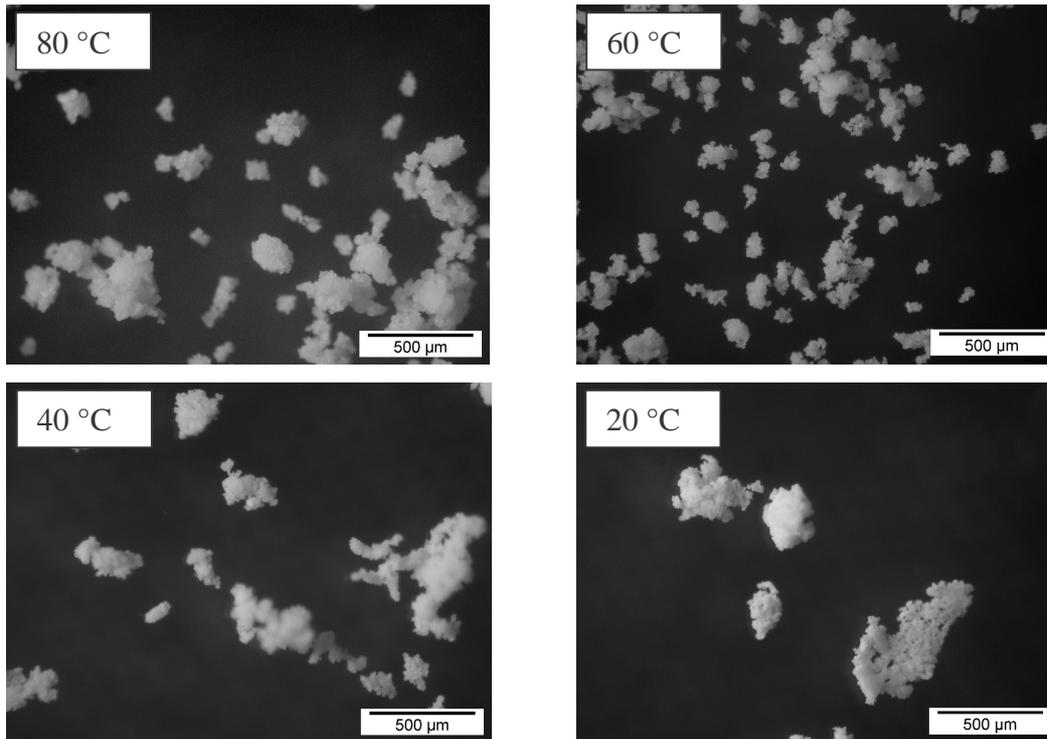


Abbildung 3-24: lichtmikroskopische Aufnahmen von Polyethylen, hergestellt mit dem Katalysatorsystem FK 9 im 250-ml-Glasreaktor bei verschiedenen Temperaturen

3.4.5 Mahlen des Katalysators FK 9 vor der Polymerisation

Das Mahlen einer Katalysatorsuspension in der Kugelmühle sollte die Zerkleinerung der Katalysatoragglomerate bewirken, die möglicherweise die Morphologie des Polymers negativ beeinflussen. Da die Primärpartikeln des Katalysators mit einem Durchmesser von 1 µm sehr klein sind, wurden die Parameter der Kugelmühle so eingestellt, dass ein sehr feines Mahlgut erhalten wurde [36]. Dazu wurden sehr kleine Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet, und die Kugelmühle wurde mit einer hohen Drehgeschwindigkeit von 54 U/min betrieben. Nach einer Mahlzeit von vier Stunden wurde die gemahlene Katalysatorsuspension direkt für die Ethylenpolymerisation eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass der gemahlene Katalysator äußerst anfällig für Reaktorwachstungen bei der Polymerisation ist. Sämtliche Polymerisationen im 250-ml-Glasreaktor bei einem Ethylenruck von 2 bar führten nicht zum gewünschten feinkörnigen Polyethylen. Erst durch die Reduktion des Ethylenrucks auf 1,5 bar konnten Reaktorwachstungen vermieden werden. Das dabei erhaltene Polyethylen (Abbildung 3.25) unterscheidet sich aber morphologisch nicht von dem mit nicht gemahlenem Katalysator hergestellten Polyethylen. Die Primärpartikeln weisen eine ähnliche Größe auf und agglomerieren in der gleichen Form.

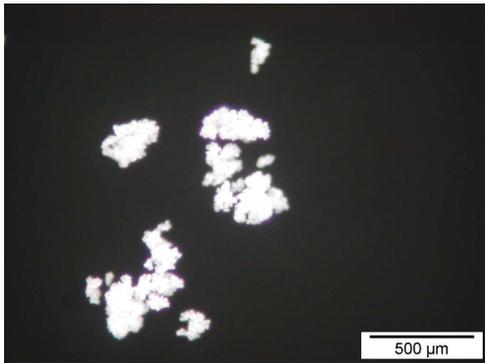


Abbildung 3-25: lichtmikroskopische Aufnahme von Polyethylen, das mit gemahlenem FK 9 hergestellt wurde

Die Ursache für die Agglomeration muss also woanders liegen. Bei der Beobachtung der Ethylenpolymerisation im Glasreaktor fällt auf, dass sich bereits nach wenigen Minuten, noch bevor das Maximum der Aktivität erreicht ist, größere Polymerflocken bilden. Aus dieser Beobachtung könnte man ableiten, dass sich die Agglomerate im Anfangsstadium der Polymerisation bilden. Das Polymer wächst auf sehr kleinen Trägerpartikeln und bietet daher nach außen eine große Oberfläche, an der die Agglomeration stattfinden kann.

Eine Möglichkeit, dieses Verschmelzen gerade in der Anfangsphase der Polymerisation zu verhindern, ist die Verringerung der entstehenden Polymerisationswärme durch einen geringeren Ethylenruck sowie die schnellere Abfuhr derselben durch schnelles Rühren. Dazu wurde, wie im folgenden Kapitel beschrieben, zunächst unter Normaldruck bei Ultraturaxrührung anpolymerisiert, ehe das gesamte Reaktionsgemisch dann in einen 3-l-Stahlreaktor überführt und dort bei 4 bar Ethylenruck weiterpolymerisiert wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs können lediglich in Zusammenhang mit weiteren Versuchen im 3-l-Stahlreaktor diskutiert werden, da das „Upscaling“ vom 250-ml-Glasreaktor auf den 3-l-Stahlreaktor immer Veränderungen der Polymereigenschaften mit sich bringt.

3.4.6 Ethylenpolymerisation im 3-l-Stahlreaktor

Aufgrund der problemlosen Polymerisation im kleinen Labormaßstab wurde das Katalysatorsystem auch im nächst größeren Labormaßstab untersucht. Bei der Ethylenpolymerisation im 3-l-Stahlreaktor zeigten beide Katalysatorsysteme FK 8 und FK 9 eine sehr geringe Aktivität von 0,062 und 0,068 kg PE / (mmol Ti·bar·h). Die Polymere haben sehr hohe Molmassen über $8 \cdot 10^6$ g/mol bei einer mäßigen Schüttdichte um 240 g/l. Allerdings bildet sich kein feinkörniges Polymer. Der D50-Wert liegt bei beiden Katalysatorsystemen bei etwa 150 μm bei einer sehr breiten Korngrößenverteilung.

geträgerter Katalysator	FK 8 (TEA/TiCl ₄)	FK 9 (TiBA/TiCl ₄)	FK 9 (TiBA/TiCl ₄)
Reaktor	3-l-Stahlreaktor	3-l-Stahlreaktor	3-l-Stahlreaktor
Cokatalysator	TiBA	TiBA	TiBA
Vorbehandlung	-	-	10 min Vorpolymerisation unter Normaldruck mit Ultraturaxrührung
p _{C₂H₄} [bar]	4	4	4
T _P [°C]	80	80	80
Aktivität [kg/(mmol·bar·h)]	0,062	0,068	0,076
Korngrößenverteilung			
D10 [μm]	66	74	73
D50 [μm]	146	157	168
D90 [μm]	347	317	347
S-Wert	0,72	0,63	0,67
M _w [g/mol] *10 ⁶	9,6	8,5	7,3
Schüttdichte [g/l]	234	241	324

Tabelle 3-15: Katalysatoraktivitäten und Eigenschaften der mit verschiedenen GMA-MMA-Copolymer-basierten Katalysatoren im 3-l-Stahlreaktor hergestellten Polyethylene

3.4.7 Vorpolymerisation mit Ultraturaxrührung

Die Beobachtung der frühzeitigen Agglomeration von Partikeln im Glasreaktor führte zu der Überlegung, die Anfangsphase der Polymerisation unter veränderten Bedingungen ablaufen zu lassen. Geringer Ethylendruck und sehr starke Rührung sollten die Agglomeration unterbinden. Es wurde zunächst mit FK 9 10 Minuten unter Normaldruck bei Ultraturaxrührung und Raumtemperatur anpolymerisiert, ehe das Anpolymerisat in den

Reaktor überführt und dort unter den Standardbedingungen (4 bar Ethylendruck, 80 °C, Rührer 750 upm) weiterpolymerisiert wurde. Diese Vorbehandlung sollte durch die Vermeidung der Agglomeratbildung zu einem wesentlich feinkörnigeren Polymer führen und die Morphologieübertragung vom feinkörnigen Trägermaterial auf das Polymer optimieren. Die Morphologie verbesserte sich auch insofern, dass eine sehr hohe Schüttdichte von 324 g/l erreicht wurde. Dies spricht für eine gleichmäßigere Form der Polymerpartikeln, die enger aneinander liegen können als unregelmäßige, kantige Teilchen. An der Korngröße der Polymerteilchen hat sich jedoch nichts geändert, verglichen mit der „normalen“ Polymerisation im Stahlreaktor liegt der D50-Wert mit 168 µm sogar noch etwas höher bei einer ähnlich breiten Korngrößenverteilung.

Die Vorpolymerisation mit Ultraturaxrührung wirkt sich also durchaus positiv auf die Polymermorphologie aus. Die Polymerkorngröße beeinflusst sie indes nicht.

3.4.8 *Diskussion*

Mit GMA/MMA-Copolymer konnte ein neues Trägermaterial für Zieglerkatalysatoren gefunden werden, welches sich hervorragend für die Herstellung von UHMW-PE eignet, da ein Polymer mit sehr hohen Molmassen erhalten wird.

Aufgrund der starken Neigung zur Agglomeration führt der Einsatz dieses feinkörnigen Trägermaterials mit Primärpartikeln von 1-2 µm Durchmesser jedoch nicht zu dem gewünschten feinkörnigen Polymer, da es nicht möglich war, diese Agglomerate aufzulösen, sei es durch Mahlen des Katalysators in der Kugelmühle oder die Anpolymerisation unter Ultraturaxrührung.

Die mit diesem Katalysatorsystem hergestellten Polymere haben einen D50-Wert, der etwa bei 150 µm liegt. Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen des GMA/MMA-Copolymers (Abbildung 3.21) fällt auf, dass viele der agglomerierten Trägerpartikeln nur unwesentlich kleiner sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Agglomerate durch Ultraturaxrührung oder den Einsatz eines Ultraschallbades zumindest zerkleinert, wenn auch nicht vollständig aufgelöst werden konnten, da eine Partikelexpansion bei der Polymerisation auf jeden Fall stattfinden muss.

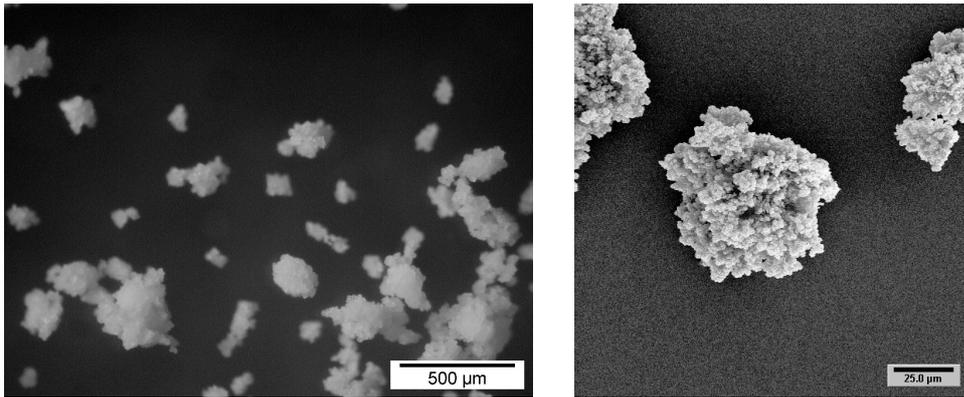


Abbildung 3-26: Vergleich der Polymermorphologie mit der Trägermorphologie bei FK 9; links die lichtmikroskopische Aufnahme des Polyethylens, rechts die REM-Aufnahme des Trägermaterials

Vergleicht man die REM-Aufnahmen des Trägermaterials mit lichtmikroskopischen Aufnahmen des Polyethylens (Abbildung 3.26), so finden sich hier, ähnlich wie bei den silicageträgerten Katalysatoren (Kapitel 3.2.8) in beiden Aufnahmen vergleichbare Morphologien wieder. Auch hier wirkt das Polyethylen wie eine vergrößerte Replikation des Trägermaterials, die Polymerpartikeln bestehen aus Agglomeraten, die sich aus kleineren Polyethylenpartikeln zusammensetzen.

Dem Einsatz des GMA/MMA-Copolymers als Trägermaterial für einen Feinkornkatalysator steht somit lediglich dessen starke Neigung zur Agglomeratbildung im Weg. Wenn es möglich ist, diese Agglomerate aufzutrennen, dann ist es auch möglich, mit diesem Katalysatorsystem feinkörniges Polyethylen herzustellen.

4 Kern-Schale-Polymer

Die Herstellung von Kern-Schale-Polymeren wird bei anderen Polymerisationsverfahren, insbesondere bei der Emulsionspolymerisation, schon seit längerem erfolgreich angewandt [37, 38]. Ziel ist es, durch die Kombination verschiedener Polymere auch deren physikalische Eigenschaften zu kombinieren und so einen neuen Werkstoff zu erhalten. Sicherlich wäre die Kombination zweier Polymere zu Polymerblends durch einfaches Vermischen und thermische Nachbehandlung ebenso möglich. Das Problem derartiger Polymerblends ist aber häufig, dass ihre Vermischung nicht homogen ist und die Kontaktflächen zwischen einzelnen Polymerbereichen im Blend nach einer thermischen Behandlung aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten Risse aufweisen [38]. Durch den Einsatz von Kern-Schale-Polymeren anstelle der Polymerblends kann dieser strukturellen Instabilität entgegengewirkt werden, da die Vorgabe der Kern-Schale-Struktur ein Vermischen der beiden Polymere erzwingt.

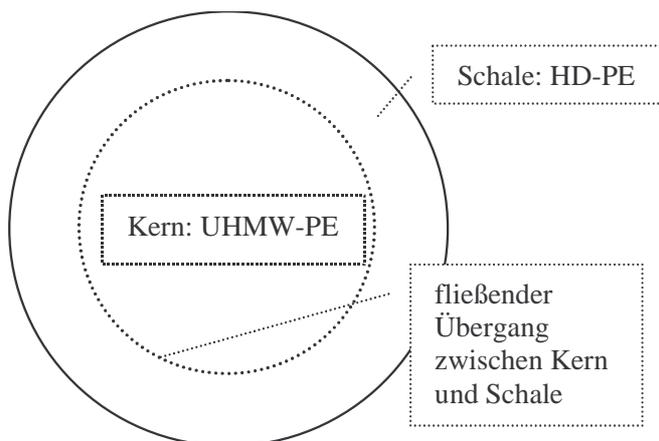


Abbildung 4-1: Aufbauprinzip des Kern-Schale-Polymeren

Derartige Unterschiede in der thermischen Ausdehnung sind bei HD-PE und UHMW-PE nicht zu erwarten. Statt dessen soll bei Kern-Schale-Polymeren aus UHMW-PE und HD-PE das unterschiedliche Schmelzverhalten der beiden Polymere ausgenutzt werden, um so poröse Formkörper herstellen zu können. Die aus der hohen Molmasse des UHMW-PE resultierende extrem hohe Schmelzviskosität soll dieses zum Formgeber der Polymermatrix machen und dem Polymer seine poröse Gestalt und die große Oberfläche geben. Das niedermolekulare HD-PE hingegen wirkt mit seiner wesentlich geringeren Schmelzviskosität wie ein „Klebstoff“, der, als Schale auf die UHMW-PE-Partikeln aufgebracht, diese miteinander verbindet. Ein optimales „Verkleben“ der Partikeln

miteinander kann nur bei einer homogenen Verteilung des HD-PE über die einzelnen Partikeln erreicht werden, also über den Aufbau von Kern-Schale-Polymeren. Nur so ist gewährleistet, dass die strukturgebenden UHMW-PE-Kernpartikeln gleichmäßig miteinander verbunden sind, ohne dass es Fehlstellen in der Polymermatrix in Form von schlecht verklebten UHMW-PE-Partikeln oder großen nur von HD-PE ausgefüllten Zwischenräumen gibt.

Eine optimale Stabilität der Kern-Schale-Polymermatrix wird dann erhalten, wenn die Grenze zwischen Kern und Schale nicht zu klar abgesteckt ist. Ein fließender Übergang zwischen Kern und Schale sorgt für eine größere Stabilität, da Kern und Schale dann miteinander verwachsen sind, so dass sich einzelne Polymerkerne nicht ohne weiteres aus der Polymermatrix herauslösen.

Ein Verwachsen von Kern und Schale kann auf zwei Wegen erreicht werden: Werden Kern und Schale gleichzeitig hergestellt, so wird dies automatisch zu einem Verwachsen führen. Beim nachträglichen Aufbringen der Schale hingegen muss darauf geachtet werden, dass das Schalenpolymer die Gelegenheit hat, sich über Poren und Unebenheiten auf der Oberfläche des Kernpolymers ausreichend zu verankern.

4.1 Strategien zum Aufbau von Kern-Schale-Polymeren

4.1.1 *Copolymerisation*

Ein hochmolekulares Copolymer aus Ethylen und einem höheren α -Olefin besitzt im Gegensatz zu UHMW-PE eine geringere Schmelzviskosität, die auf die Seitengruppen der Polymerkette durch die eingebauten α -Olefineinheiten zurückzuführen ist. Wenn es nun möglich ist, mit einem Katalysator einen Kern aus UHMW-PE aufzubauen, umgeben von einer Schale aus Ethylen- α -Olefin-Copolymer, so wäre das Ziel erreicht. Przybyla fand, dass bei der Ethylen-Hexen-Copolymerisation mit trägerfixierten Metallocenkatalysatoren die Diffusion des sterisch anspruchsvolleren 1-Hexens ins Katalysatorpartikelinnere nach der Bildung einer Polymerhülle um die Trägerpartikeln behindert wird, so dass im Kern nur das leichter hineindiffundierende Ethylen zur Polymerisation zur Verfügung steht, während an der Schale ein Copolymer aufgebaut wird [39]. Dieses Prinzip kann auch für den Aufbau eines Kern-Schale-Polymers verwendet werden.

4.1.2 *Strukturvorgabe durch die Kern-Schale-Trägerung auf Silica*

Die Morphologieübertragung eines silicageträgerten Zieglerkatalysators auf das Polymer ist hinlänglich bekannt [10]. Geht man bei dieser Morphologieübertragung einen Schritt weiter, so ist denkbar, dass ein heterogener Katalysator, der derart geträgert ist, dass er im Katalysatorpartikelinneren lediglich aktive Katalysatorzentren besitzt, die UHMW-PE herstellen, wie zum Beispiel Titan-tetrachlorid, während in der Katalysatorpartikelschale Katalysatorzentren sitzen, die HD-PE herstellen, wie zum Beispiel ein Metallocen, diese vorgegebene Katalysatorverteilung bei der Ethylenpolymerisation an das Polymer weitergibt, so dass ein Kern-Schale-Polymer entsteht.

4.1.3 *„incipient-wetness“-Methode mit flüssigen Monomeren*

Diese Methode wird bereits gelegentlich bei der Katalysatorträgerung auf Silica angewendet. Dem Trägermaterial wird nur so viel Katalysatorlösung zugegeben, dass sich die Poren des Trägermaterials mit der Katalysatorlösung füllen. Verwendet man als Trägermaterial UHMW-PE und als Lösungsmittel der Katalysatorlösung ein flüssiges Monomer, das bei tiefen Temperaturen nicht polymerisiert wird, so kann sich beim Benetzen des Trägers mit der Lösung und anschließendem Erwärmen ein Polymerfilm um die Trägerpartikeln bilden, man erhält ein Kern-Schale-Polymer. Rytter wandte diese Methode bereits zur Herstellung relativ luftstabiler, silicageträgerter Metallocenkatalysatoren an [40, 41].

4.1.4 *Metallocenträgerung*

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Kern-Schale-Polymeren bietet die Trägerung eines Metallocens auf UHMW-PE. Während in diesem Fall der Kern in Form des Trägermaterials schon vorgegeben ist, soll der geträgerte Katalysator bei der Ethylenpolymerisation eine HD-PE-Hülle herstellen. Das Hauptproblem, das sich bei diesem Lösungsansatz stellen wird, ist die Trägerung des Katalysators auf der unpolaren, von funktionellen Gruppen freien UHMW-PE-Oberfläche.

In Anbetracht dieser Tatsachen ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Katalysatorfixierung:

- Trägerung von MAO/Metalloen über Adsorption
- Verwendung von funktionalisiertem UHMW-PE zur besseren Fixierung des Katalysators
- Trägerung von MAO/Metalloen durch Ausfällen auf UHMW-PE, Nutzung unterschiedlicher Löslichkeiten von MAO in verschiedenen Lösungsmitteln

4.2 Ethylen-Hexen-Copolymerisation

4.2.1 *Das Modell für die Copolymerisation zweier unterschiedlich sterisch anspruchsvoller α -Olefine mit einem silicageträgerten Katalysator nach Przybyla*

Przybyla erhielt bei der Copolymerisation von 1-Hexen und Ethylen mit trägerfixierten Metallocenkatalysatoren ein Polymerblend aus Ethylen-1-Hexen-Copolymer und Ethylenhomopolymer [39]. Er konnte zeigen, dass dieses Polymerblend aus Partikeln besteht, deren Hülle aus amorphem Ethylen-1-Hexen-Copolymer und deren Kern aus Ethylenhomopolymer besteht. Diese besondere Morphologie erklärte er mit der behinderten Diffusion des 1-Hexens durch das Polymer. Die im Anfangsstadium der Polymerisation entstehende Hülle aus Copolymer um die Katalysatorpartikeln stellt eine Diffusionsbarriere für das 1-Hexen dar, die dazu führt, dass die inneren Katalysatorzentren einer Katalysatorpartikel nahezu nur von Ethylen erreicht werden und im Katalysatorinneren ein Ethylenhomopolymer gebildet wird.

4.2.2 *Übertragung des Modells auf einen heterogenen Zieglerkatalysator zur Herstellung von Kern-Schale-Polymeren*

Ein klassischer silicageträgerter Zieglerkatalysator sollte ein ähnliches Verhalten bei der Copolymerisation von 1-Hexen und Ethylen zeigen wie der von Przybyla verwendete silicageträgere Metallocenkatalysator. Zieglerkatalysatoren besitzen allgemein eine wesentlich kleinere Einbaurate für α -Olefine bei der Copolymerisation mit Ethylen [42].

Dementsprechend müssen bei der Copolymerisation höhere 1-Hexen : Ethylen-Verhältnisse eingesetzt werden, um eine ausreichende Einbaurrate von 1-Hexen zu erreichen.

Da Przybyla teilweise bei der Copolymerisation eine unvollständige Fragmentierung des Silicas beobachten konnte, müssen die Polymerisationsbedingungen zugunsten einer vollständigen Fragmentierung geändert werden. Dies kann erreicht werden, indem zunächst Ethylen homopolymerisiert wird, bis das Silica zum größten Teil fragmentiert ist und dann erst 1-Hexen zur Copolymerisation zugegeben wird. Das entstandene Polyethylen sollte dabei eine ähnliche Diffusionsbarriere für das 1-Hexen darstellen wie eine Ethylen-1-Hexen-Copolymerhülle, so dass auch hier nur die an der Partikeloberfläche sitzenden Katalysatorzentren von 1-Hexen erreicht werden können und das Copolymer nur an der Oberfläche entsteht.

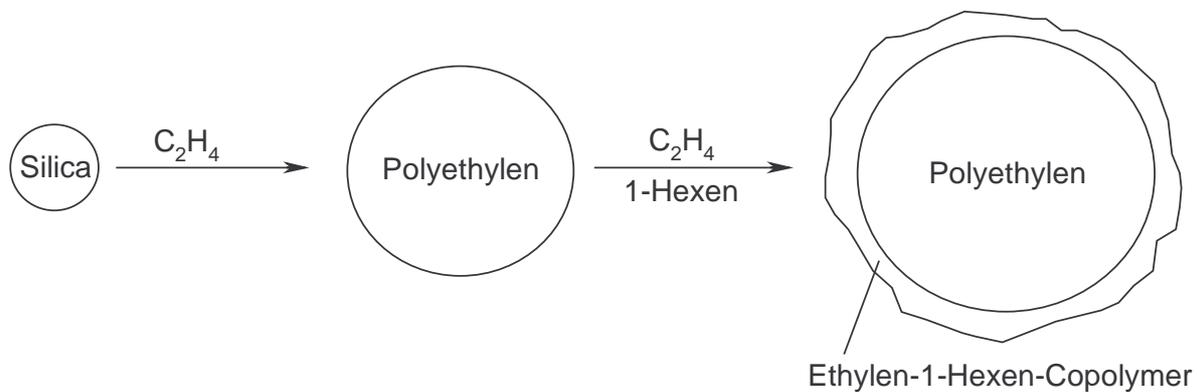


Abbildung 4-2: Modell für die Kern-Schale-Polymer-Bildung bei der Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation; Polyethylen bildet eine Diffusionsbarriere für 1-Hexen, das Copolymer entsteht nur außen

4.2.3 Das Katalysatorsystem KS 1 für das Kern-Schale-Polymer

Für die Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation wurde das im Folgenden mit KS 1 bezeichnete Katalysatorsystem mit einem grobkörnigen, granulären Silica mit einem D50-Wert von 115 μm gewählt. Dies sollte die anschließende morphologische Untersuchung des Polymers vereinfachen, die ab einer gewissen Polymerkorngröße schon unter dem Lichtmikroskop stattfinden kann. Granuläres Silica fragmentiert langsamer als das wasserglasverklebte, so dass hier die Reaktion wesentlich besser kontrolliert werden kann.

Die Trägerung von Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid ist, wie die EDX-Analyse zeigt, homogen (Abbildung 4.3).

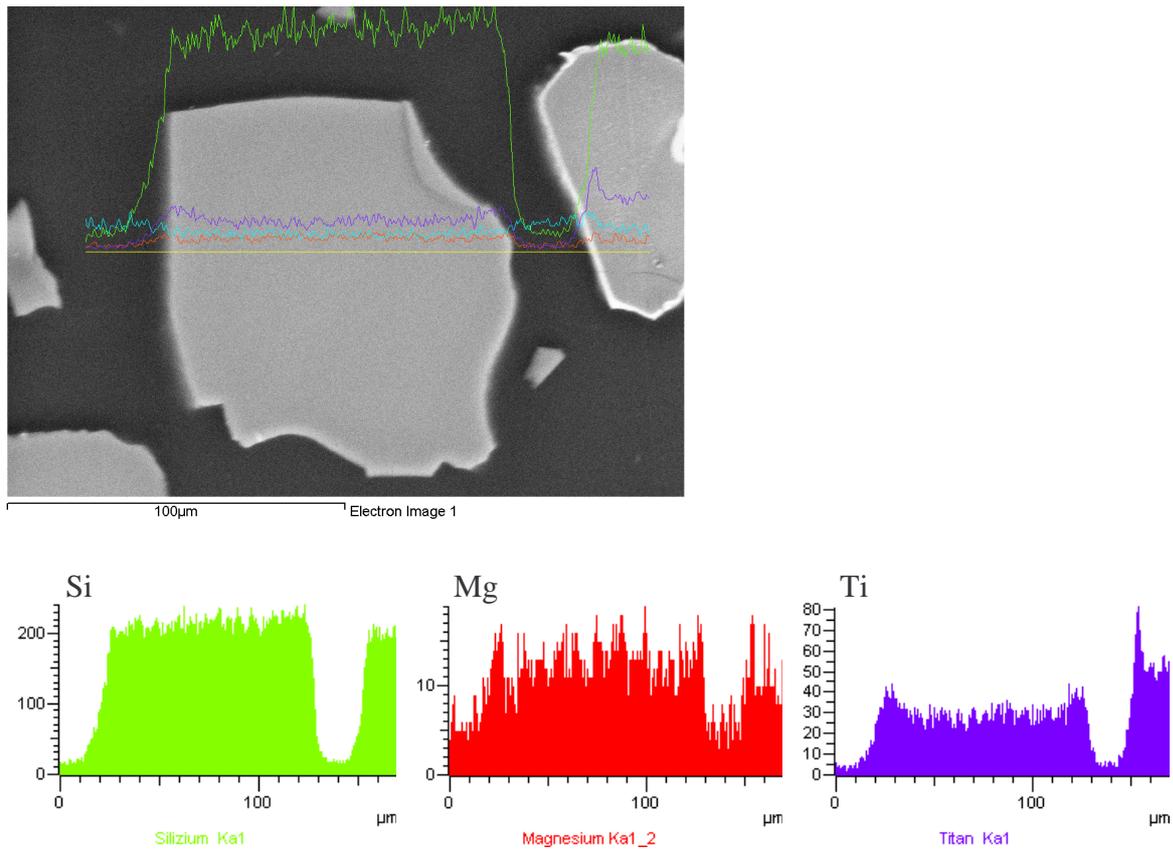


Abbildung 4-3: EDX-Linescan an einem Mikrotomschnitt des Katalysatorsystems KS 1. Magnesium und Titan sind homogen über die gesamte Partikel verteilt.

4.2.4 Polymerisationsversuche mit dem Katalysatorsystem KS 1

4.2.4.1 Ethylenhomopolymerisation

Das bei KS 1 eingesetzte Silica unterscheidet sich stark von den Silicagelen der vorherigen Kapitel. Es wird sich aufgrund seiner grobkörnigen und granulären Struktur bei der Polymerisation anders verhalten. Zu erwarten ist ein sehr langsamer Anstieg der Aktivität als Folge der Partikelgröße und der kompakten, granulären Struktur.

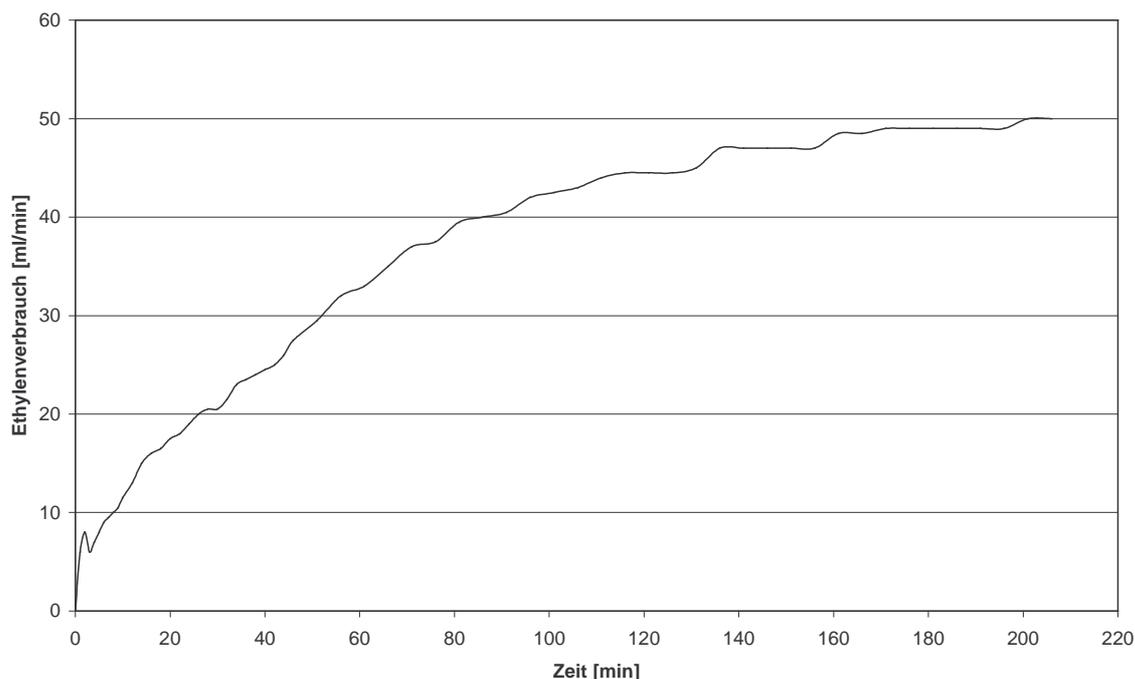


Abbildung 4-4: Zeit-Monomerverbrauchskurve des Katalysatorsystems KS 1; Polymerisationsbedingungen: $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Fragmentierung des Trägermaterials lässt sich elektronenmikroskopisch belegen. Die REM-Aufnahme eines Mikrotomschnitts von Polyethylen nach fünfminütiger Polymerisation zeigt bereits in diesem frühen Stadium der Polymerisation eine fortgeschrittene Fragmentierung des Trägermaterials (Abbildung 4.5). Einige Silicafragmente weisen immer noch einen Durchmesser von bis zu $30 \mu\text{m}$ auf, haben aber auch schon Risse, die die beginnende Fragmentierung dokumentieren. Die schon nach fünf Minuten derart fortgeschrittene Fragmentierung lässt darauf schließen, dass der Träger trotz seiner Größe und granulären Struktur im weiteren Verlauf der Polymerisation wie gewünscht vollständig fragmentieren wird.

Das mit KS 1 hergestellte Polyethylen besitzt eine mittlere Molmasse von $3,6 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ und schmilzt bei $142,33 \text{ }^\circ\text{C}$ (Minimum des Schmelzpeaks, siehe Abbildung 4.6). Damit erfüllt es die Kriterien für ein hochmolekulares „Kernpolymer“. Die über die Schmelzenthalpie berechnete Kristallinität liegt bei 68,1 %.

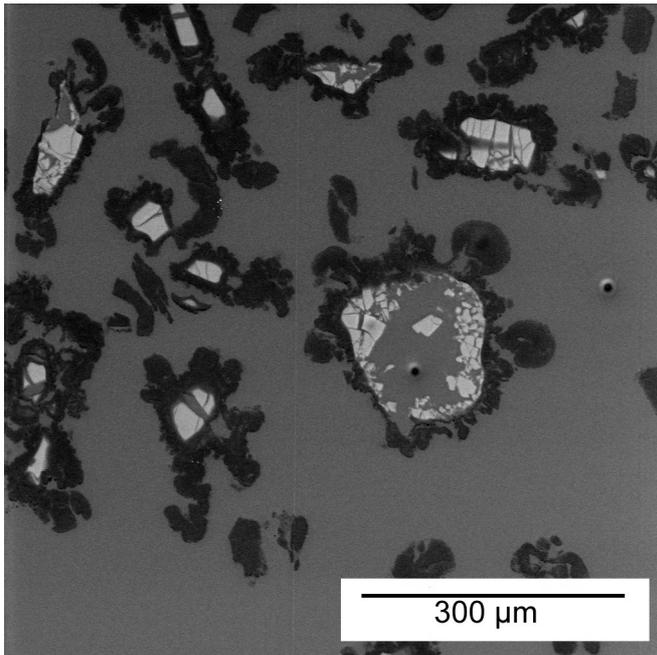


Abbildung 4-5: REM-Aufnahme eines Mikrotomschnitts von Polyethylen, das mit dem Katalysatorsystem KS 1 hergestellt wurde; Polymerisationsbedingungen: $t = 5 \text{ min}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; Im Bild weiß dargestellt: Silica, grau: auffragmentiertes Silica mit Polyethylen, schwarz: Polyethylen

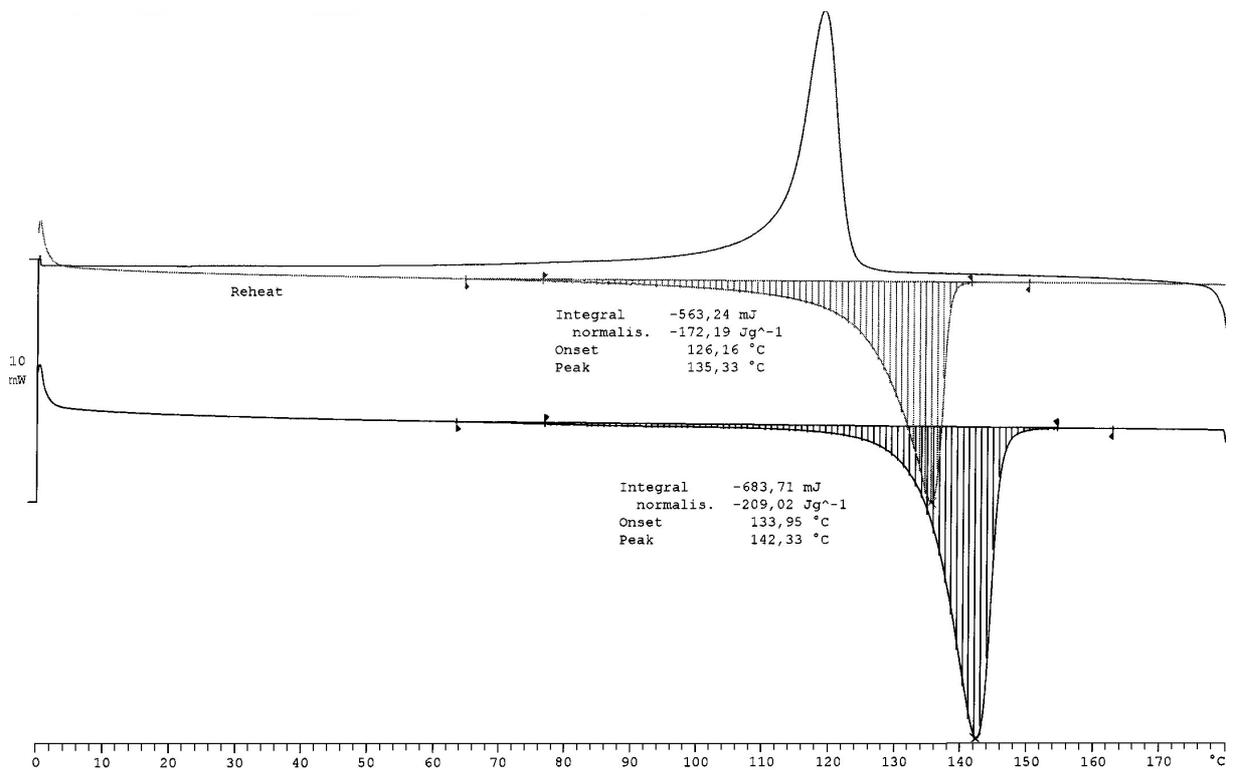


Abbildung 4-6: DSC des Polyethylen, das mit KS 1 hergestellt wurde

4.2.4.2 Copolymerisation mit 1-Hexen

Vor der Herstellung von Kern-Schale-Polymeren soll auch reines Ethylen-1-Hexen-Copolymer untersucht werden. Dadurch kann von vornherein bestimmt werden, welche 1-Hexenmengen für einen hinreichenden Einbau in das Polymer notwendig sind. Die Ethylenkonzentration bei einer Polymerisation in Exxsol beträgt bei 80 °C und 2 bar Ethylen druck 0,16 mol/l [23]. Die 1-Hexen-Konzentrationen wurden für die Copolymerisation so gewählt, dass 1-Hexen mindestens in der gleichen Konzentration wie Ethylen vorlag, bei der niedrigsten Konzentration im Molverhältnis 1:1, bei der höchsten 10:1.

4.2.4.3 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Ethylen-1-Hexen-Copolymere

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist die ideale Methode, das Monomerverhältnis im Copolymer zu analysieren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des mit KS 1 hergestellten UHMW-PE-Homopolymers (Abbildung 4.7) weist lediglich ein Signal bei 30 ppm auf, das auf die CH_2 -Gruppen der linearen Polymerketten zurückzuführen ist. Das Homopolymer besitzt keine im ^{13}C -NMR-Spektrum sichtbaren Verzweigungen.

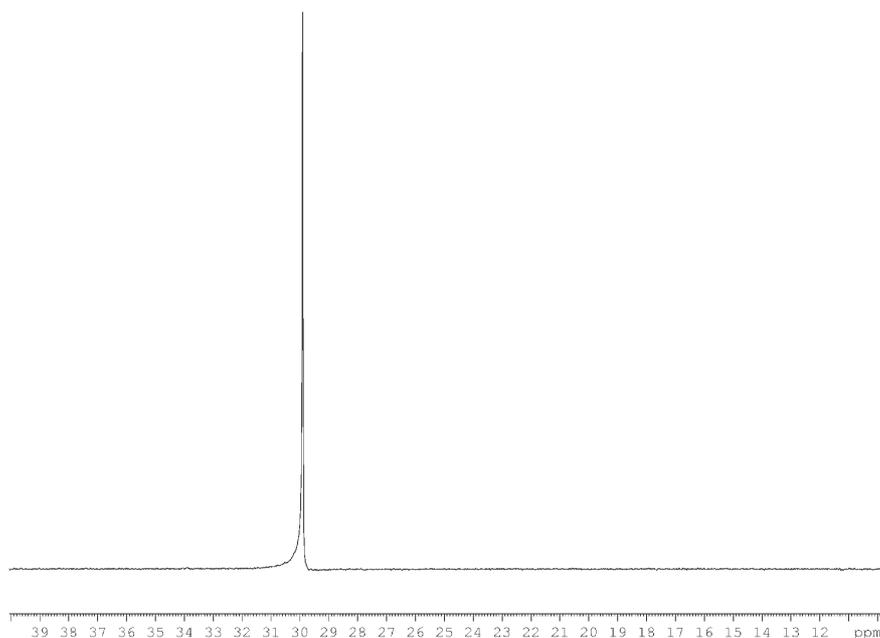


Abbildung 4-7: ^{13}C -NMR-Spektrum des UHMW-PE, hergestellt mit KS 1

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Ethylen-1-Hexen-Copolymere (Abbildungen 4.10 bis 4.13) hingegen weisen eine Vielzahl von Signalen auf, die auf den Einbau von 1-Hexen und damit die Anwesenheit von Butylseitenketten im Polymer schließen lassen. Bei der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren können neun Signale unterschieden werden, die sich nach Randall [43] wie folgt zuordnen lassen:

- 14,1 ppm: Methylgruppe der Butylseitengruppe (4 in Abbildung 4.8)
- 23,3 ppm: Methylengruppe der Butylseitenkette (3 in Abbildung 4.8)
- 27,2 ppm: $\beta\delta+$ -Methylengruppe der Hauptkette
- 29,4 ppm: Methylengruppe der Butylseitenkette (2 in Abbildung 4.8)
- 30 ppm: $\delta+\delta+$ -Methylengruppe der Hauptkette
- 30,4 ppm: $\gamma\delta+$ -Methylengruppe der Hauptkette
- 34 ppm: Methylengruppe der Butylseitenkette (1 in Abbildung 4.8)
- 34,4 ppm: $\alpha\delta+$ -Methylengruppe der Hauptkette
- 38 ppm: Methingruppe der Hauptkette an der Verzweigung

Die griechischen Buchstaben geben dabei immer den Abstand des betrachteten C-Atoms von der nächsten Verzweigung an, zum Beispiel hat eine $\beta\delta+$ -Methylengruppe eine Verzweigung in β -Stellung in der einen Richtung und eine Verzweigung, die frühestens in δ -Stellung kommt, in der anderen Richtung entlang der Polymerkette. Abbildung 4.8 veranschaulicht diese Nomenklatur noch einmal.

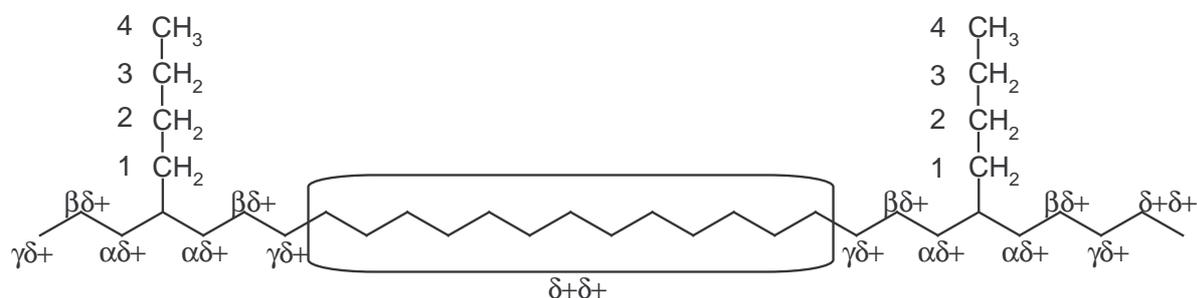


Abbildung 4-8: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der Ethylen-1-Hexen-Copolymere nach [43]

Für eine Berechnung des Verhältnisses von 1-Hexen zu Ethylen im Polymer müssen die Signale eindeutig dem einen oder anderen Monomer zugeordnet werden. Ein in die Polymerkette eingebautes 1-Hexenmolekül ergibt im ^{13}C -NMR folgende Signale (siehe auch Abbildung 4.9):

- sämtliche Signale der Butylseitenketten
- das Signal der Methingruppen
- die Hälfte des Signals der $\alpha\delta$ -Methylengruppen. Die andere Hälfte gehört zu den Ethyleneinheiten, die direkt nach dem Einbau eines 1-Hexenmoleküls in die Polymerkette eingebaut wurden.

Zum Ethylen können folgende Signale gezählt werden:

- die Signale der $\delta+\delta$ -, $\gamma\delta$ - und $\beta\delta$ -Methylengruppen
- die Hälfte des Signals der $\alpha\delta$ -Methylengruppen.

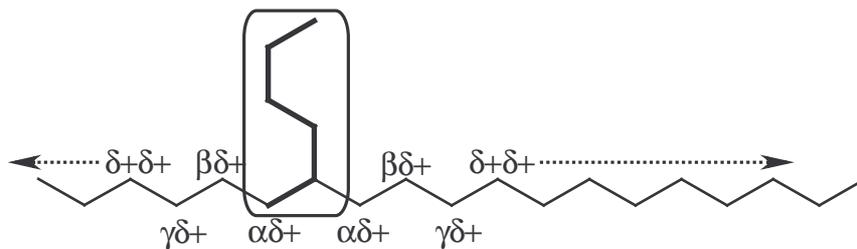


Abbildung 4-9: Aufteilung der ^{13}C -NMR-Signale für die Berechnung des 1-Hexeneinbaus

Werden nun jeweils die Signalintensitäten für die Monomere aufsummiert, durch die Zahl der Kohlenstoffatome geteilt, die die jeweilige Monomereinheit besitzt, und diese Zahlen ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 4.1), so wird das Monomerverhältnis im Polymer erhalten.

$$(4.1) \quad \frac{\sum \text{NMR-Signale Hexen}}{6} : \frac{\sum \text{NMR-Signale Ethylen}}{2} = \text{Monomerverhältnis im Polymer}$$

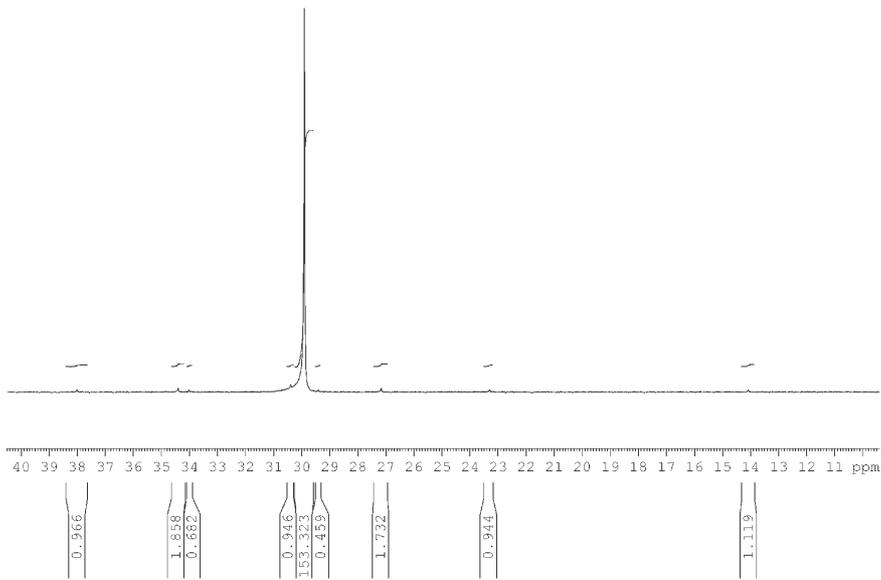


Abbildung 4-10: ^{13}C -NMR-Spektrum des Ethylen-1-Hexen-Copolymers (1-Hexen : Ethylen in der Reaktionslösung: 1 : 1), hergestellt mit KS 1

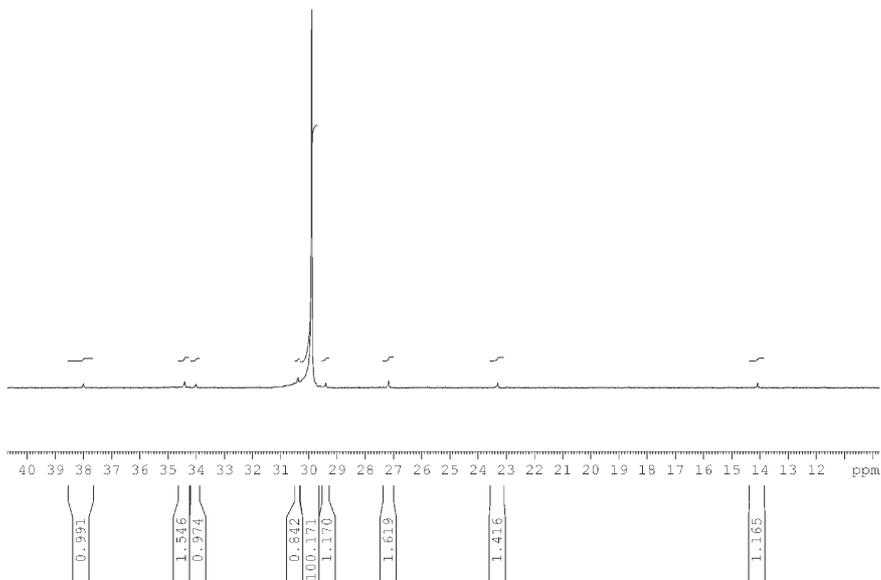


Abbildung 4-11: ^{13}C -NMR-Spektrum des Ethylen-1-Hexen-Copolymers (1-Hexen : Ethylen in der Reaktionslösung: 2,5 : 1), hergestellt mit KS 1

1-Hexen : Ethylen = 1 : 1			1-Hexen : Ethylen = 2,5 : 1		
NMR-Signal [ppm]	Integral	Zuordnung nach [43]	NMR-Signal [ppm]	Integral	Zuordnung nach [43]
14,1	1,119	C4 Butylseitenkette	14,1	1,165	C4 Butylseitenkette
23,3	0,944	C3 Butylseitenkette	23,3	1,416	C3 Butylseitenkette
27,2	1,732	$\beta\delta+$ CH ₂ Hauptkette	27,2	1,619	$\beta\delta+$ CH ₂ Hauptkette
29,4	0,459	C2 Butylseitenkette	29,4	1,17	C2 Butylseitenkette
30	153,323	$\delta+\delta+$ CH ₂ Hauptkette	29,9	100,171	$\delta+\delta+$ CH ₂ Hauptkette
30,4	0,946	$\gamma\delta+$ CH ₂ Hauptkette	30,4	0,842	$\gamma\delta+$ CH ₂ Hauptkette
34	0,682	C1 Butylseitenkette	34	0,974	C1 Butylseitenkette
34,4	1,858	$\alpha\delta+$ CH ₂ Hauptkette	34,4	1,546	$\alpha\delta+$ CH ₂ Hauptkette
38	0,966	CH an Verzweigungen	38	0,991	CH an Verzweigungen

Tabelle 4-1: Zuordnung der Signale der ¹³C-NMR-Spektren verschiedener Ethylen-1-Hexen-Copolymere

Je höher das Verhältnis von 1-Hexen zu Ethylen in der Reaktionslösung gewählt wird, desto stärker sind die NMR-Signale, die auf einen Einbau von 1-Hexen in die Polymerkette hinweisen. Trotzdem finden sich nur NMR-Signale von isolierten 1-Hexenmolekülen. Das entspricht der Erfahrung, die man mit Zieglerkatalysatoren bezüglich der Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen gemacht hat. Die Einbaurrate des α -Olefins ist äußerst gering, erst ein hoher Überschuss an α -Olefin ermöglicht einen ausreichenden Anteil im Copolymer [44].

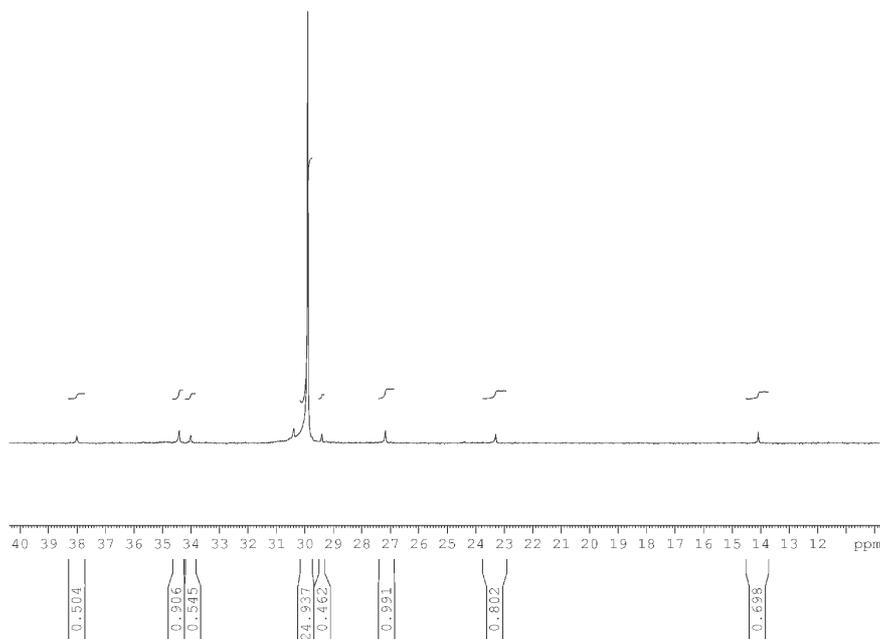


Abbildung 4-12: ¹³C-NMR-Spektrum des Ethylen-1-Hexen-Copolymers (1-Hexen : Ethylen in der Reaktionslösung: 5 : 1), hergestellt mit KS 1



Abbildung 4-13: ^{13}C -NMR-Spektrum des Ethylen-1-Hexen-Copolymers (1-Hexen : Ethylen in der Reaktionslösung: 10 : 1), hergestellt mit KS 1

1-Hexen : Ethylen = 5 : 1			1-Hexen : Ethylen = 10 : 1		
NMR-Signal [ppm]	Integral	Zuordnung nach [43]	NMR-Signal [ppm]	Integral	Zuordnung nach [43]
14,1	0,698	C4 Butylseitenkette	14,1	1,249	C4 Butylseitenkette
23,3	0,802	C3 Butylseitenkette	23,3	1,44	C3 Butylseitenkette
27,2	0,991	$\beta\delta+$ CH_2 Hauptkette	27,2	1,371	$\beta\delta+$ CH_2 Hauptkette
29,4	0,462	C2 Butylseitenkette	29,4	0,905	C2 Butylseitenkette
30	24,937	$\delta+\delta+$ CH_2 Hauptkette	29,9	21,915	$\delta+\delta+$ CH_2 Hauptkette
30,4		$\gamma\delta+$ CH_2 Hauptkette	30,4	0,861	$\gamma\delta+$ CH_2 Hauptkette
34	0,545	C1 Butylseitenkette	34	0,909	C1 Butylseitenkette
34,4	0,906	$\alpha\delta+$ CH_2 Hauptkette	34,4	1,733	$\alpha\delta+$ CH_2 Hauptkette
38	0,504	CH an Verzweigungen	38	0,988	CH an Verzweigungen

Tabelle 4-2: Zuordnung der Signale der ^{13}C -NMR-Spektren verschiedener Ethylen-1-Hexen-Copolymere

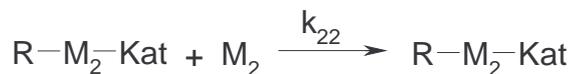
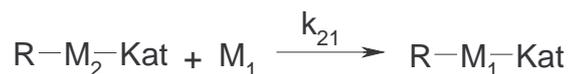
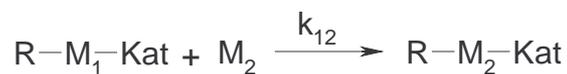
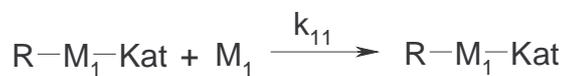
Tabelle 4.3 vergegenwärtigt noch einmal, wie gering der Einbau von 1-Hexen in die Polymerkette ist. Wenn zum Beispiel die Konzentration von 1-Hexen in der Reaktionslösung zweieinhalb mal so groß ist wie die von Ethylen, dann ist rein statistisch nur etwa jedes fünfzigste eingebaute Monomer in der Polymerkette ein 1-Hexenmolekül. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Monomere derart regelmäßig im Polymer verteilt sind.

Molverhältnis Lösung 1-Hexen : Ethylen	Molverhältnis Polymer 1-Hexen : Ethylen
1	0,011
2,5	0,021
5	0,044
10	0,085

Tabelle 4-3: Molverhältnisse von 1-Hexen und Ethylen in der Reaktionslösung und den resultierenden Polymeren

4.2.4.4 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von KS 1

Eine theoretische Betrachtung der Copolymerisation ist über das Modell von Mayo und Lewis [45] möglich. Mayo und Lewis leiten die nach ihnen benannte Gleichung aus der Markov-Statistik erster Ordnung ab. Nach dieser Statistik hat das zuletzt insertierte Monomer einen Einfluss auf das Kettenwachstum, so dass es bei einer Copolymerisation, abgesehen von Start- und Abbruchreaktion, vier mögliche Wachstumsreaktionen gibt:



M_1 und M_2 stehen für die beiden Monomere (hier: M_1 : Ethylen, M_2 : 1-Hexen), Kat steht für das polymerisationsaktive Zentrum an der Polymerkette und R für die bereits gebildete Polymerkette. k_{mn} bezeichnet die jeweilige Bruttogeschwindigkeitskonstante.

Unter Voraussetzung der Bodensteinschen Stationaritätsbedingung

$$(4.2) \quad \frac{d[R-M_1-Kat]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[R-M_2-Kat]}{dt} = 0$$

ergibt sich dann die Mayo-Lewis-Gleichung:

$$(4.3) \quad \frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_1]} \cdot \frac{r_2 \cdot \frac{M_2}{M_1} + 1}{\frac{M_2}{M_1} + r_1}$$

mit $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$.

4.2.4.5 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross

Fineman und Ross entwickelten eine graphische Auswertemethode zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter [46]. Entscheidend ist dabei die Annahme, dass sich das in der Mayo-Lewis-Gleichung verwendete Monomerverhältnis in der Reaktionslösung bei der Copolymerisation nicht ändert. Dies ist entweder näherungsweise der Fall, wenn die Polymerisation nur bis zu geringen Umsätzen gefahren wird, so dass die Monomerkonzentrationen etwa den Anfangskonzentrationen entsprechen, oder wenn wie in diesem Fall das eine Monomer (1-Hexen) nahezu gar nicht verbraucht wird und das andere, hauptsächlich verbrauchte Monomer (Ethylen) kontinuierlich nachgeliefert wird, so dass auch hier die Konzentrationsverhältnisse annähernd gleich bleiben.

Das Verhältnis $\frac{d[M_2]}{d[M_1]}$ der Geschwindigkeiten, die den jeweiligen Monomereinbau in die Polymerkette beschreiben, lässt sich auch durch das Monomerverhältnis $\frac{[m_2]}{[m_1]}$ im Polymer ausdrücken, also $\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[m_2]}{[m_1]}$.

Sind die Monomerverhältnisse in der Reaktionslösung und im resultierenden Polymer für verschiedene Ausgangsmonomerverhältnisse bekannt, können die Copolymerisationsparameter über die linearisierte Mayo-Lewis-Gleichung (4.4) bestimmt werden.

$$(4.4) \quad a - \frac{a}{b} = r_1 \cdot \frac{a^2}{b} - r_2$$

mit $a = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ (Monomerverhältnis in der Reaktionslösung)

und $b = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ (Monomerverhältnis im Polymer)

Bei der Auftragung von $a - \frac{a}{b}$ gegen $\frac{a^2}{b}$ wird dann aus der Geradensteigung r_1 und aus dem Ordinatenabschnitt r_2 erhalten.

Zwar hat die Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Fineman und Ross einige Nachteile. So ist nicht klar, ob die Markov-Statistik erster Ordnung die wahren Vorgänge beim Kettenwachstum wiedergibt. Auch ist der Einfluss einzelner Copolymerisationsversuche auf die berechneten Parameter um so größer, je kleiner der Comonomergehalt ist [39], so dass hier ein Ungleichgewicht entsteht. Jedoch reicht diese Methode sicherlich aus, um die Größenordnung der Copolymerisationsparameter abzuschätzen.

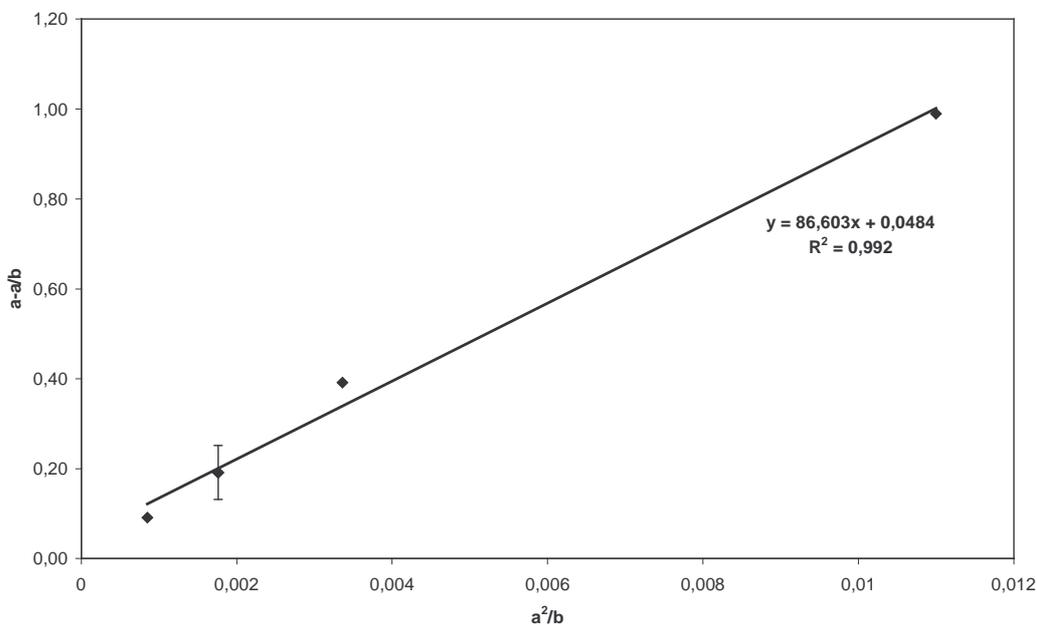


Abbildung 4-14: Fineman-Ross-Diagramm für die Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation mit KS 1 zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter, Polymerisationstemperatur 80 °C

Da mit dem Katalysatorsystem KS 1 lediglich bei vier verschiedenen Monomerverhältnissen copolymerisiert wurde, ist die Basis an Versuchsdaten sehr gering, so

dass die Bestimmung der Copolymerisationsparameter nur als grobe Abschätzung dienen kann. Man erhält für r_1 einen Wert von 86,6 und für r_2 einen Wert von 0,048. Das bedeutet, wie sich schon in den Versuchsergebnissen andeutete, einen bevorzugten Einbau von Ethylen in die Polymerkette sowohl bei einer Ethyleneinheit am Kettenende als auch bei einer 1-Hexeneinheit am Kettenende. Die Tendenz der Copolymerisationsparameter entspricht der anderer klassischer Zieglerkatalysatoren [44].

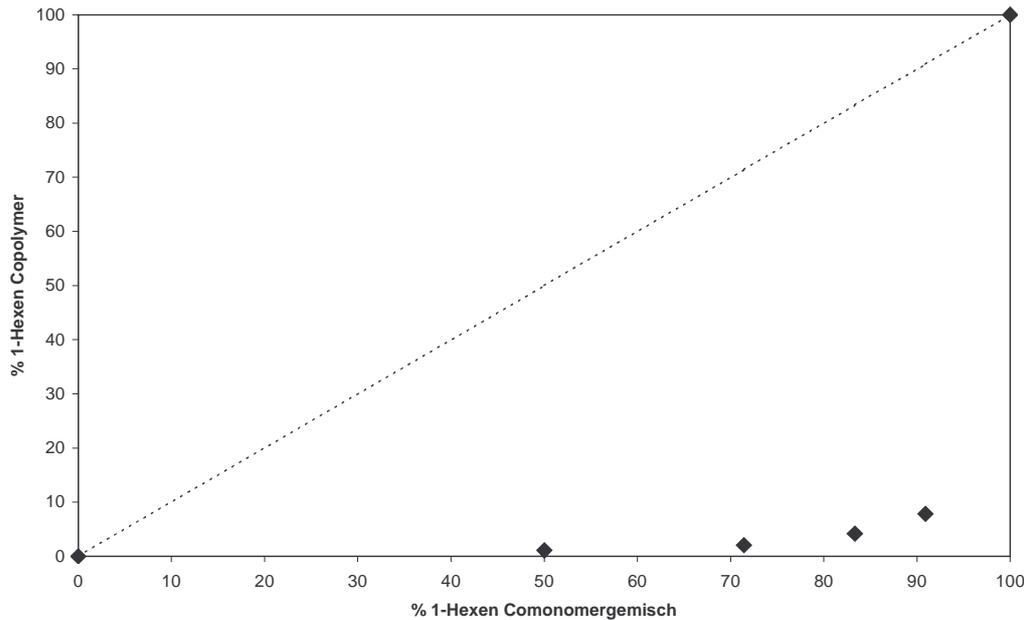


Abbildung 4-15: Copolymerisationsdiagramm für die Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation mit KS 1 im Glasreaktor, $p_{C_2H_4} = 2$ bar, $T = 80$ °C

Typisch für den geringen 1-Hexeneinbau in das Polymer ist auch der Kurvenverlauf im Copolymerisationsdiagramm (Abbildung 4.15). Die Diagonale zeigt den Kurvenverlauf für eine ideale Copolymerisation, wenn stets so viel Comonomer in das Polymer eingebaut wird, wie in der Reaktionslösung vorgegeben ist. Für die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mit KS 1 hingegen ist der Kurvenverlauf sehr bauchig, auch bei sehr hohen 1-Hexenüberschüssen wird immer noch sehr wenig 1-Hexen in das Polymer eingebaut, Ethylen wird klar bevorzugt. Dieser Verlauf der Kurve im Copolymerisationsdiagramm wird immer dann beobachtet, wenn $r_1 \gg 1$ und $r_2 \ll 1$ ist [47].

Neben den Copolymerisationsparametern wurden auch das Schmelzverhalten und die Viskositätszahlen der Copolymere untersucht. Die Copolymereigenschaften sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Hier zeigt sich schon bei geringen 1-Hexengehalten ein dramatischer Abfall der Viskositätszahl (VN) im Vergleich zum Ethylenhomopolymer, während die

Viskositätszahlen der Copolymere nur noch geringfügig mit steigendem 1-Hexengehalt fallen. Zurückzuführen ist dies darauf, dass die Polyethylenketten schon bei einem geringen Einbau von 1-Hexen aufgrund der Seitenketten im Polymer keine Faltkettenkristalle mehr ausbilden können und so die Viskositätszahl und auch die Kristallinität drastisch sinken. Diesen starken Einfluss des α -Olefins auf die Viskositätszahl fand schon Ojala [44] bei einem vergleichbaren Katalysatorsystem. Sie konnte außerdem zeigen, dass die Molmassenverteilungsbreite erheblich mit dem α -Olefin-Gehalt im Polymer zunimmt. Als Ursache wird dabei die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Polymerketten vermutet, die darauf basiert, dass der Einbau eines α -Olefins in die Polymerkette mehr Zeit in Anspruch nimmt, so dass ein höherer α -Olefingehalt eine größere Anzahl relativ kurzer Polymerketten zur Folge hat.

Molverhältnis 1-Hexen:Ethylen		VN [ml/g]	Schmelzpunkt	Schmelzenthalpie	Kristallinität
Lösung	Polymer	[ml/g]	[°C] (Peak)	[J/g]	[%]
Polyethylen		1867	142,33	-197,29	68,1
1	0,011	752	131,67	-141,41	48,8
2,5	0,021	679	130,00	-121,75	42,0
5	0,044	669	129,83	-104,75	36,1
10	0,085	580	130,33	-71,53	24,7

Tabelle 4-4: Analysenwerte verschiedener Ethylen-1-Hexen-Copolymere, hergestellt mit KS 1 im 250-ml-Glasreaktor; Polymerisationsbedingungen: T = 80 °C, t = 15 min

Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt der Copolymere unabhängig vom 1-Hexengehalt immer bei 130 °C liegt. Florin et al. [48] erklärten dieses Phänomen damit, dass die Copolymere unabhängig von ihrer Zusammensetzung immer ähnliche kristalline Bereiche aufbauen. Das ist jedoch nur möglich, wenn die Copolymere lange, unverzweigte Bereiche in ihren Polymerketten haben oder sogar ganze Polymerketten, die kein 1-Hexen eingebaut haben. Das Copolymer ist somit nicht statistisch, sondern besitzt eine gewisse Inhomogenität bezüglich des 1-Hexen-Einbaus. Neben den von Ojala beschriebenen unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Polymerketten können hier auch die von Przybyla beobachteten unterschiedlichen Diffusionsbarrieren für die einzelnen Monomere diese Inhomogenität verursachen.

Die Schmelzenthalpie und damit die Kristallinität des Copolymers sinkt aber wie erwartet mit zunehmendem 1-Hexengehalt. Die größere Zahl an Seitenketten im Polymer fördert die Erweiterung der amorphen Bereiche. Die DSC-Kurven (Abbildung 4.16) zeigen

außerdem, dass der Schmelzbereich der Copolymeren sehr viel breiter als der des Ethylenhomopolymers ist. Der Schmelzbereich der Copolymeren zieht sich über einen Temperaturbereich von 70-80 °C hin, während der des Ethylenhomopolymers lediglich 40-50 °C breit ist. Auch dies ist ein Hinweis auf die uneinheitlichere Struktur der Copolymeren. Eine breitere Molmassenverteilung und die Verzweigung der Polymerketten durch den 1-Hexeneinbau führen zu einem breiteren Schmelzbereich.

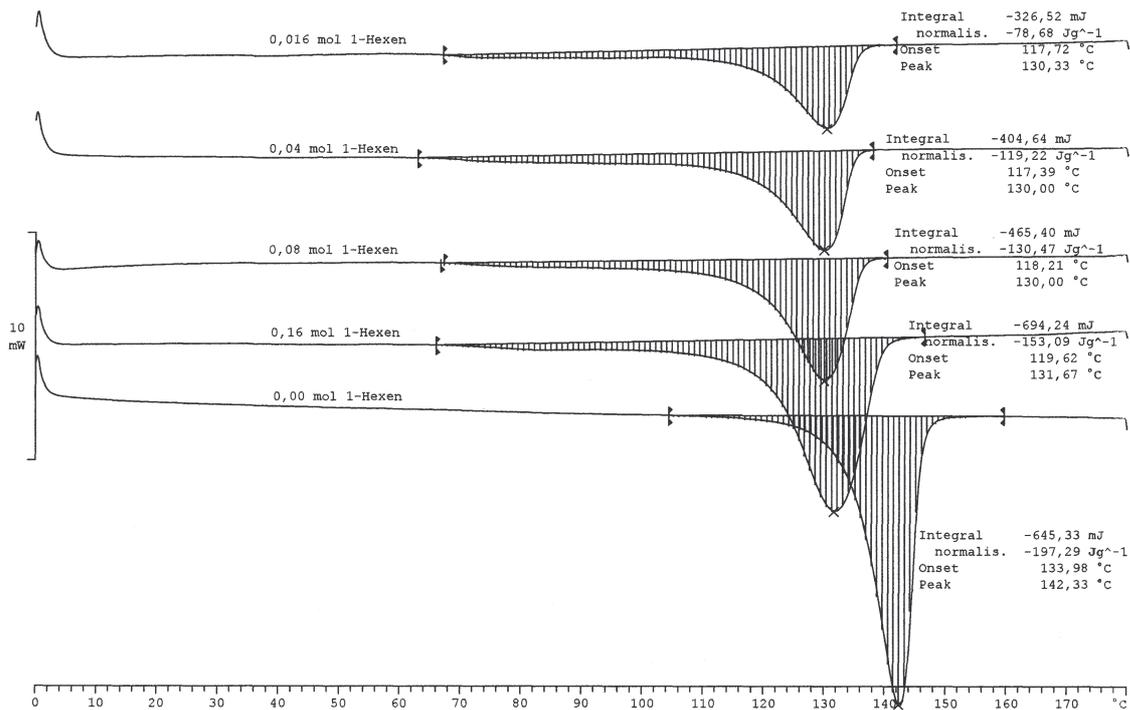


Abbildung 4-16: DSC-Kurven von Polyethylen und von den Ethylen-1-Hexen-Copolymeren

4.2.4.6 Verzögerte Copolymerisation mit 1-Hexen zur Bildung von Kern-Schale-Polymeren

Nach der Untersuchung des Ethylen-Homopolymers und der Ethylen-1-Hexen-Copolymeren wurden nun Kern-Schale-Polymeren hergestellt, indem zunächst Ethylen homopolymerisiert und anschließend durch Zugabe von 1-Hexen eine Copolymerhülle gebildet wird. Damit die Copolymerhülle einen hinreichend niedrigen Schmelzindex hat, wird 1-Hexen in 5- bis 10-fachem Überschuss zugegeben. Die Ethylenhomopolymerisationszeit beträgt drei Stunden, um eine vollständige Fragmentierung des Katalysatorträgers zu gewährleisten. Die Polymerisationsaktivität erreicht nach dieser Zeit erst ihr Maximum. Die anschließende Copolymerisationszeit wird zwischen einer und drei Stunden gewählt.

Polymerisationsbedingungen			Polymereigenschaften			
Homopolymerisationszeit	Copolymerisationszeit	Molverhältnis 1-Hexen:Ethylen	VN	Schmelzenthalpie	Kristallinität	
[h]	[h]		[ml/g]	[J/g]	[%]	[%] (ber.)
3	1	5	1425	-173,55	59,9	60,1
3	3	5	1217	-167,36	57,8	52,1
3	1	10	1521	-185,47	64,0	57,3

Tabelle 4-5: Analysenwerte verschiedener 1-Hexen-Ethylen-Kern-Schale-Polymere, hergestellt mit KS 1 im 250-ml-Glasreaktor, $T_p = 80 \text{ }^\circ\text{C}$;

Die derart hergestellten Polymere weisen Viskositätszahlen auf, deren Wert zwischen denen der reinen Copolymere und denen des Ethylenhomopolymers liegt. Dies weist auf ein Gemisch der beiden Polymere hin.

Die Schmelzenthalpien aller drei Polymere liegen zwischen der des reinen Polyethylens und denen der Ethylen-1-Hexen-Copolymere. Allerdings haben die Schmelzenthalpien Werte, die relativ nah an der Schmelzenthalpie des Homopolymers liegen. Entsprechend erhält man auch Kristallinitäten, deren Werte zwischen den Kristallinitäten des Polyethylens und der Copolymere liegen.

Die berechneten Kristallinitäten in Tabelle 4.5 wurden über die Anteile an Homo- und Copolymer im Gesamtpolymer ermittelt. Als Faktor für den jeweiligen Anteil dient die Polymerisationszeit unter den Annahmen, dass während der Homopolymerisationszeit nur Homopolymer und während der Copolymerisationszeit nur Copolymer entsteht, und dass die Polymerisationsaktivität über den gesamten Zeitraum relativ konstant ist. So fließt dann zum Beispiel in die berechnete Kristallinität des ersten Polymers in Tabelle 4.5 aufgrund der dreistündigen Homopolymerisationszeit die Kristallinität des Homopolymers mit dem Faktor Drei ein, während die Kristallinität des Copolymers (Molverhältnis 1-Hexen : Ethylen = 5:1) wegen der einstündigen Copolymerisationszeit nur mit dem Faktor Eins einfließt. Bei der berechneten Kristallinität wird also angenommen, dass ein Polymergemisch vorliegt, dessen Zusammensetzung sich über die Polymerisationszeiten ergibt.

Für das erste Polymer in Tabelle 4.5 stimmen der aus der Schmelzenthalpie berechnete Kristallinitätswert und der über die theoretische Zusammensetzung berechnete Wert sehr gut überein. Bei den beiden anderen Polymeren liegt die über die Zusammensetzung berechnete Kristallinität weit unter der über die Schmelzenthalpie bestimmten. Bei dem Polymer mit drei Stunden Copolymerisationszeit lässt sich diese Diskrepanz über die Verarmung an 1-Hexen während der Copolymerisation erklären. Da 1-Hexen nur einmal am Anfang der

Copolymerisation zugegeben wird und Ethylen permanent nachgeliefert wird, nimmt die 1-Hexen-Konzentration in der Reaktionslösung permanent ab. In Folge dessen wird auch immer weniger 1-Hexen in das Copolymer eingebaut, und es entstehen längere Sequenzen ohne Verzweigung im Polymer, die besser kristallisieren können. Durch die unerreichbaren Katalysatorzentren im Partikelinneren wird außerdem auch während der Copolymerisation noch Ethylenhomopolymer gebildet, was ebenfalls zu einem höheren Kristallinitätsgrad führt.

Noch extremer stellt sich die Situation bei dem dritten Polymer in Tabelle 4.5 dar. Die über die Schmelzenthalpie bestimmte Kristallinität liegt mit 64 % um 6,7 Prozentpunkte über dem über die Zusammensetzung berechneten Wert und liegt sehr nah am Kristallinitätsgrad des reinen Polyethylens (68 %). Auch in diesem Fall wird der höhere Kristallinitätsgrad durch die Verarmung an 1-Hexen in der Reaktionslösung während der Copolymerisation sowie die fortlaufende Ethylenhomopolymerisation im Partikelinneren verursacht.

4.2.5 *Nachweis der Kern-Schale-Struktur*

Die extreme Ähnlichkeit der beiden Polymere UHMW-PE und Ethylen-1-Hexen-Copolymer erschwert die Aufklärung der Morphologie. Beide Polymere bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, mittels einer EDX-Analyse, die auf der Anregung der Valenzelektronen in verschiedenen Atomen basiert, werden sie daher nicht voneinander unterschieden werden können. Der strukturelle Unterschied dieser Polymere liegt im Verzweigungsgrad und eventuell auch in der Molmasse. Folgen dieses strukturellen Unterschieds sind ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten, unterschiedliche Schmelztemperaturen sowie verschiedene Schmelzviskositäten. UHMW-PE mit seinen langen, unverzweigten C-C-Ketten kann sehr gut kristallisieren, die langen Ketten können sich gut aneinander anlagern und das Polymer erreicht einen Kristallinitätsgrad von 68 %. Die Butylseitenketten des Copolymers stören diese Kristallisation. Daher sinken Kristallinitätsgrad und Schmelzenthalpie zugunsten der Bildung größerer amorpher Bereiche im Polymer. Weitere Folgen der geringeren Kristallinität zeigen sich im Schmelzbereich, der bei dem Copolymer bei etwas niedrigeren Temperaturen liegt und breiter ist, sowie bei einer geringeren Schmelzviskosität des Copolymers. Wiederum durch die geringere Anlagerungsfähigkeit der verzweigten Polymerketten untereinander ist das geschmolzene Copolymer weniger viskos als das geschmolzene Homopolymer.

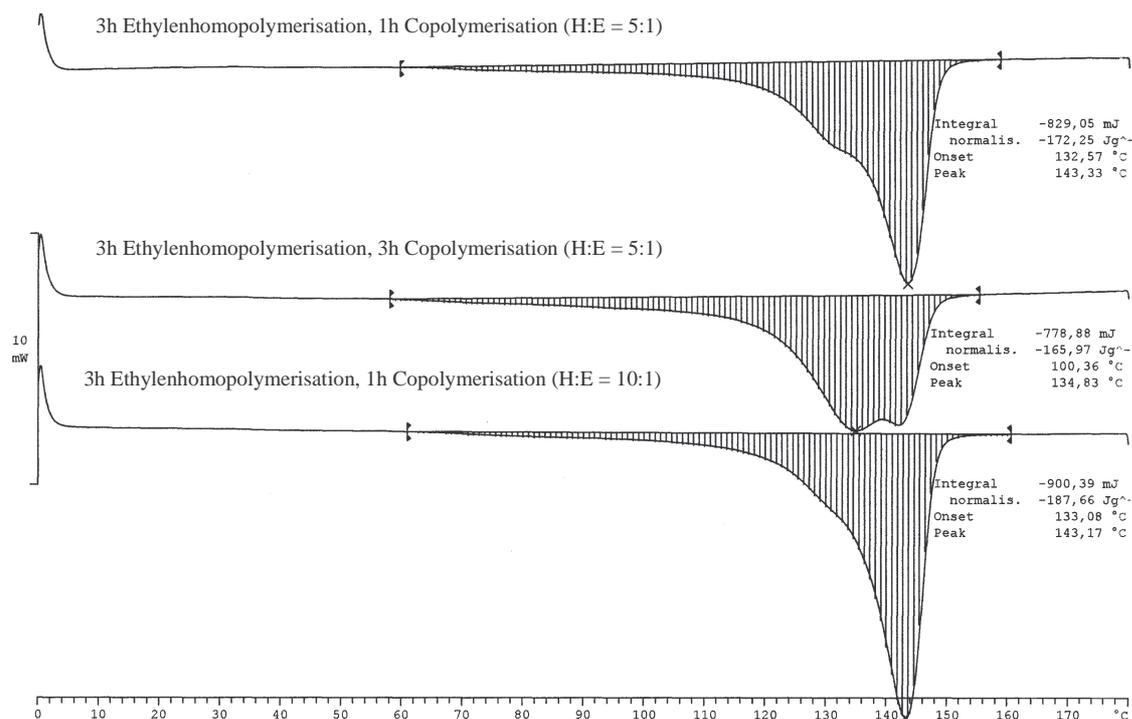


Abbildung 4-17: DSC-Kurven der mit KS 1 hergestellten Kern-Schale-Polymere

Die unterschiedlichen Schmelzbereiche und Schmelzenthalpien von Homopolymer und Copolymer wurden bereits mittels DSC nachgewiesen (Abbildung 4.16). Bei den Kern-Schale-Polymeren werden nun beide Schmelzbereiche sichtbar in der Form, dass sich eine Schmelzkurve ergibt, deren Verlauf durch die Überlagerung der Schmelzkurven von Homo- und Copolymer bestimmt wird (Abbildung 4.17). Der Verlauf des Schmelzpeaks wird bestimmt durch das ausgeprägte Minimum bei 143 °C, je nach Copolymeranteil ist noch eine Schulter bei 134 °C sichtbar.

Die DSC-Kurven korrelieren sehr gut mit den Werten der jeweiligen Schmelzenthalpien. Bei den Polymeren, die einen größeren Copolymeranteil aufweisen, der durch den stärker ausgeprägten Peak bei 134 °C sichtbar wird, ist die Schmelzenthalpie entsprechend niedriger, da der amorphe Anteil im Copolymer größer ist.

Wenn das Polymer eine Kern-Schale-Struktur aufweist und die Schale einen Schmelzbereich hat, der rund 10 °C unter dem des Kerns liegt, und wenn außerdem die Schmelzviskosität der Schale wesentlich geringer als die des Kerns ist, dann sollte es möglich sein, Kern und Schale aufgrund ihres Schmelzverhaltens zu unterscheiden. Ein Ethylenhomopolymer sollte homogen schmelzen, während bei einem Kern-Schale-Polymer zunächst die Schale schmelzen und aufgrund der geringeren Schmelzviskosität möglicherweise auch wegfließen sollte, bevor der Kern bei etwas höheren Temperaturen schmilzt.

Abbildung 4.18 zeigt eine Bilderfolge von Polymeren auf dem Schmelztischmikroskop bei steigenden Temperaturen. Die linke Spalte zeigt reines UHMW-PE, in der rechten Spalte ist Kern-Schale-Polymer aus UHMW-PE und Ethylen-1-Hexen-Copolymer zu sehen. Die beiden Bilder nebeneinander sind jeweils bei der gleichen Temperatur aufgenommen worden.

Die beiden Polymere zeigen ein kaum voneinander unterscheidbares Schmelzverhalten. Beide werden bei der gleichen Temperatur am Rand der einzelnen Partikeln glasig, und das Stadium des Aufschmelzens ist bei beiden Polymeren im jeweiligen Temperaturbereich gleich. Von einem Wegfließen der äußeren Hülle kann bei diesem Kern-Schale-Polymer nicht die Rede sein und ebenso wenig ist zu beobachten, dass nur eine Schale aufschmilzt, während der Kern in kristalliner Form bestehen bleibt.

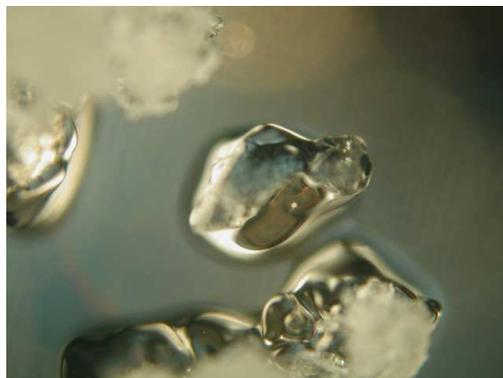
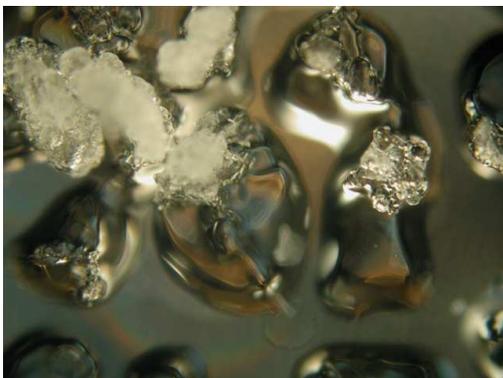
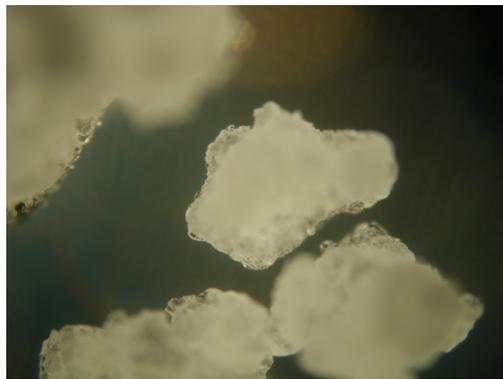
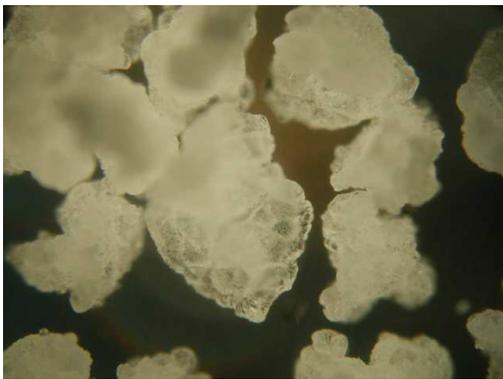
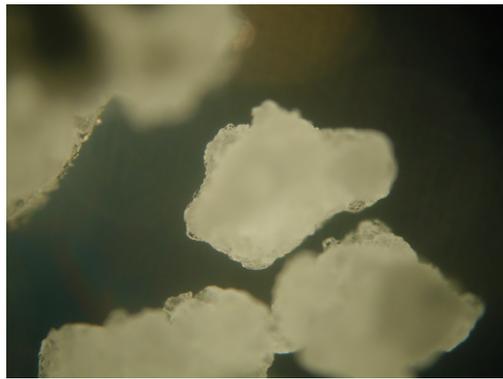
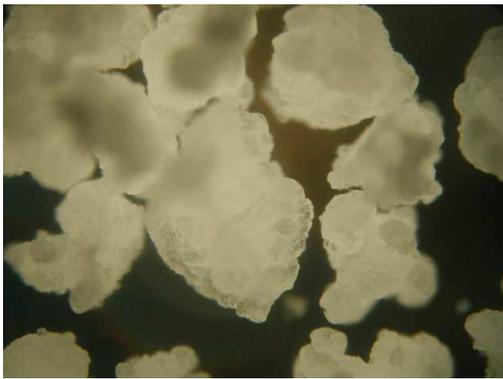
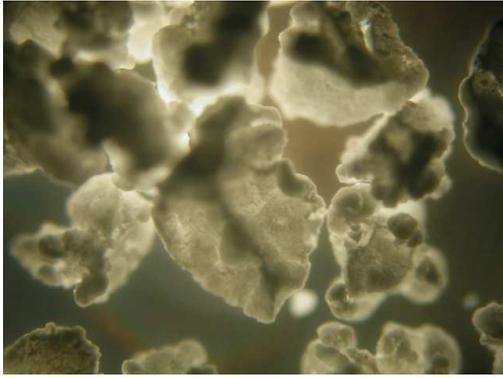


Abbildung 4-18: lichtmikroskopische Aufnahmen von Polyethylen (links) und Kern-Schale-Polymer (rechts) auf dem Schmelztischmikroskop. Die Temperatur nimmt in der Bildreihenfolge von oben nach unten zu.

4.2.6 Diskussion

Mit Hilfe der verzögerten Copolymerisation mit 1-Hexen ist die Bildung eines Copolymers neben dem Ethylenhomopolymer möglich. Dass diesem Polymer keine Kern-Schale-Struktur nachgewiesen werden kann, bedeutet nicht, dass diese Struktur nicht vorliegt. Vielmehr erweist sich die Verwendung eines klassischen Zieglerkatalysators für die Copolymerisation mit 1-Hexen als ungünstig. Diese viel untersuchte Copolymerisation ergibt ein Copolymer, dessen Eigenschaften für das Schalenpolymer nicht eng genug eingegrenzt sind. Die von Ojala gefundene Verbreiterung der Molmassenverteilung aufgrund der unterschiedlichen Kettenwachstumsgeschwindigkeiten [44] und die von Florin entdeckte inhomogene Verteilung des 1-Hexens im Polymer [48] sind die Ursachen für diese Polymereigenschaften. Dadurch entsteht ein Copolymer, dessen Schmelzbereich schon bei 60 - 70 °C beginnt und sich bis zu Temperaturen von etwa 140 °C hinzieht. Ein derartiges Polymer ist den hohen Anforderungen an ein Kern-Schale-Polymer nicht gewachsen. Der bereits bei 60 °C beginnende Schmelzbereich des Copolymers zeigt, dass es niedermolekulare Betsandteile besitzt. Für eine industrielle Anwendung kann dieser niedermolekulare Anteil zu einem Problem werden, da er je nach Anwendung des Polymers herausextrahiert werden kann, was physiologisch je nach Einsatzgebiet nicht ganz unbedenklich ist. Des weiteren kann ein derart niedrig schmelzender Polymeranteil die gesamte Stabilität der Kern-Schale-Polymermatrix beeinträchtigen.

Da sich die Viskositätszahl des Copolymers auch mit verstärktem 1-Hexeneinbau kaum noch ändert, ist davon auszugehen, dass sie durch einige hochmolekulare Polymerketten bestimmt wird, die sich auch bei höheren 1-Hexenkonzentrationen nicht ändern. Dadurch zeigt das Copolymer nicht das für die Schale gewünschte Schmelzverhalten, statt dessen ist zu beobachten, dass das Copolymer ähnlich glasig wird wie das UHMW-PE, ohne dass das Polymer wegfließt, wie die Untersuchung mit dem Schmelztischmikroskop bestätigt.

Für die Herstellung von Kern-Schale-Polymeren bedeutet das, dass die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen für diese Anwendung zu viele Nachteile aufweist. Der wirtschaftlich ungünstige Einsatz großer 1-Hexenmengen und die mäßigen Eigenschaften des Copolymers in Form einer zu breiten Molmassenverteilung, eines zu geringen 1-Hexeneinbaus, eines sehr breiten Schmelzbereichs und einer immer noch hohen Viskositätszahl erforderten die Abkehr von den klassischen Zieglerkatalysatoren für den Aufbau der Polymerschale. Hier scheinen Metallocenkatalysatoren wesentlich besser geeignet zu sein.

4.3 Kern-Schale-Polymere über die Strukturvorgabe bei der Trägerung auf Silica

4.3.1 Einleitung

Bei der Synthese von Kern-Schale-Polymeren durch die Copolymerisation mit 1-Hexen wurde der Ansatzpunkt bei den Monomeren gesucht. Durch die Verwendung verschiedener Monomere sollten unterschiedliche Polymere mit einer definierten Kern-Schale-Struktur erhalten werden. Ein anderer Ansatz ist der Einsatz verschiedener Katalysatoren, mit deren Hilfe bei der Ethylenpolymerisation Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden können. Während mit Titan-tetrachlorid UHMW-PE hergestellt werden kann, erreicht man mit einem Metallocen wesentlich geringere Molmassen und erhält HD-PE. Die Fixierung dieser beiden Katalysatoren auf einem Träger muss nun mit einer vordefinierten räumlichen Anordnung geschehen, um diese räumliche Anordnung bei der Polymerisation auf das Polymer zu übertragen und letztendlich ein Kern-Schale-Polymer zu erhalten.

In der Literatur finden sich einige Beispiele für den gleichzeitigen Einsatz eines Zieglerkatalysators und eines Metallocens bei der Ethylenpolymerisation in einem Reaktor [50, 51]. Das Ziel dieser Versuche ist es aber nicht, ein Polymer mit einer klar definierten Struktur zu erhalten, sondern lediglich ein Polymerblend aus zwei verschiedenen Polyethylenen zu erhalten. Man erhält dabei Polyethylen mit einer bimodalen Molmassenverteilung. Damit ist gewährleistet, dass ein Metallocen und ein klassischer Zieglerkatalysator parallel in einem Reaktor Ethylen polymerisieren können.

Aufgrund der vielfältigen positiven Erfahrungen mit Silica als Trägermaterial wurde es auch für dieses Katalysatorsystem ausgewählt. Um mit diesem Katalysatorsystem ein Kern-Schale-Polymer herstellen zu können, muss dessen Struktur bereits bei der Trägerung vordefiniert werden. Da im Partikelkern UHMW-PE entstehen soll, muss dort auch überwiegend Titan-tetrachlorid anwesend sein. Die Schale des Polymers soll aus HD-PE bestehen, dementsprechend muss in den äußeren Bereichen der Silicapartikeln das Metallocen geträgert werden.

Die Ethylenpolymerisation mit einem solchen Katalysatorsystem ist schematisch in Abbildung 4.19 dargestellt. Während Titan-tetrachlorid homogen über die gesamte Silicapartikel verteilt ist, befindet sich das Metallocen lediglich in den äußeren Bereichen. Bei der nun folgenden Polymerisation beginnt die Katalysatorpartikel aufzufragmentieren, es entsteht eine Polyethylenpartikel mit verschiedenen Trägerfragmenten, die im Partikelinneren

mit Titan-tetrachlorid, im Randbereich mehrheitlich mit Metallocen bestückt sind. Dadurch entsteht im Randbereich in großem Umfang HD-PE, während im Partikelkern UHMW-PE gebildet wird. Das gleichzeitige Entstehen der beiden Polymere führt zu einem Verwachsen von Kern und Schale, die beiden Polymere gehen ineinander über, so dass die Polymerpartikeln im Kern aus UHMW-PE, in der Schale aus HD-PE und in dem Übergang zwischen Kern und Schale aus einem PE-Gemisch mit einer Molmasse, die zwischen der von UHMW-PE und der von HD-PE liegt, bestehen.

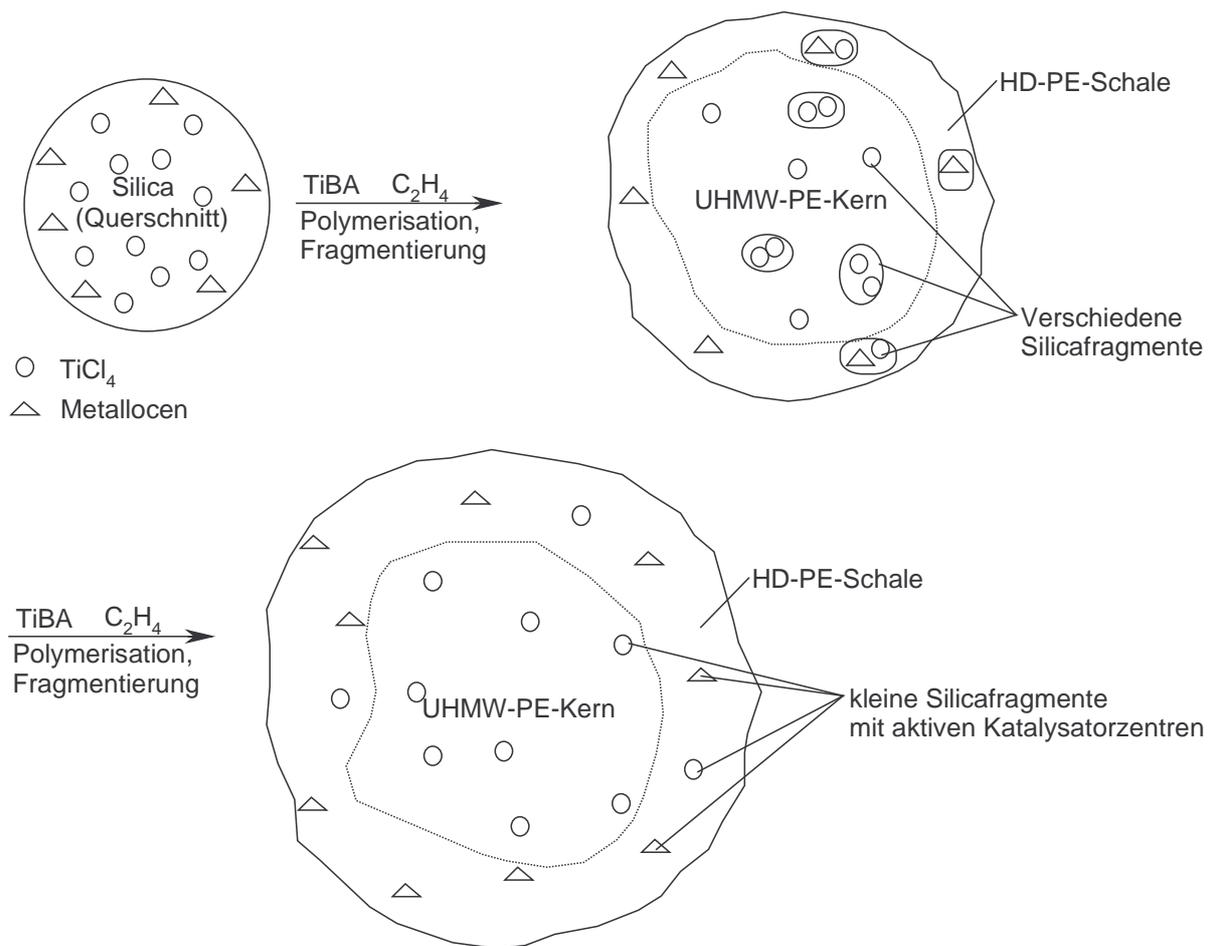


Abbildung 4-19: Modell für die Ethylenpolymerisation mit einem Kern-Schale-geträgerten Katalysatorsystem

Die beiden geträgerten Katalysatoren werden normalerweise bei vollkommen unterschiedlichen Bedingungen eingesetzt. Während der Zieglerkatalysator zur Herstellung des UHMW-PE bei 80 °C verwendet wird und bei niedrigeren Temperaturen eine entsprechend geringere Aktivität aufweist, führt eine Polymerisationstemperatur von 80 °C bei dem Metallocen zu einer raschen Desaktivierung. Allerdings ist das Metallocen bei niedrigeren Temperaturen um ein Vielfaches aktiver als der Zieglerkatalysator [15]. Für die

Trägerung bedeutet das, dass keine zu große Metallocenmenge auf den Träger aufgebracht werden darf, damit bei Polymerisationstemperaturen unterhalb von 80 °C nicht unverhältnismäßig große Mengen HD-PE entstehen. Dies würde zu einem Kern-Schale-Polymer mit einem sehr kleinen Kern und einer entsprechend großen Schale führen.

4.3.2 Herstellung des Katalysatorsystems

Als Trägermaterial diente das schon im Kapitel „Feinkorn“ eingehend untersuchte Silica SP9-380. Da Titan-tetrachlorid homogen über die gesamte Silicapartikel geträgert werden sollte, wurde es über die übliche Route mit der Vorbehandlung des Trägermaterials mit Dibutylmagnesium immobilisiert.

Höhere Anforderungen stellt die anschließende Trägerung des Metallocens. Für die Trägerung eines Metallocens auf Silica gibt es verschiedene Wege. Eine Möglichkeit ist die Trägerung von MAO mit der anschließenden Trägerung des Metallocens [52]. Eine andere Möglichkeit ist die Trägerung des MAO-aktivierten Metallocenkomplexes [25]. Die dritte Möglichkeit ist die direkte Trägerung eines Metallocens ohne MAO [53]. Hier werden aber meist sehr niedrige Aktivitäten erhalten, da das Metallocen durch die funktionellen Gruppen auf der Silicaoberfläche teilweise deaktiviert wird.

Die erste Methode hat den Vorteil, dass das Metallocen bei der Immobilisierung mit dem bereits geträgerten MAO reagiert und dadurch relativ fest auf den Träger gebunden wird.

Im Falle der zweiten Methode führt die Voraktivierung des Metallocens mit MAO in Lösung dazu, dass die Zahl der aktiven Zentren sehr hoch ist. Mit Hilfe dieser Methode werden meist aktivere Katalysatoren erhalten. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Löslichkeit von Metallocenen in toluolischen MAO-Lösungen gegenüber der Löslichkeit in reinem Toluol.

Für die Herstellung des Kern-Schale-Katalysators wurde zunächst die erste Trägerungsmethode für das Metallocen gewählt. Dadurch ist eine hinreichende Fixierung auf dem Träger gewährleistet und die Polymerisationsaktivität des geträgerten Metallocens ist, wie gewünscht, möglicherweise nicht ganz so hoch.

Die große Herausforderung, die sich bei der Trägerung des Metallocens stellt, ist die inhomogene Trägerung desselben. Was bei handelsüblichen heterogenen Metallocenkatalysatoren zur Vermeidung einer schlechten Polymermorphologie in jedem Fall verhindert werden soll [10], die schalenförmige Trägerung des Katalysators, ist in diesem Falle erwünscht.

Ein Einflussfaktor für eine homogene Katalysatorträgerung ist die Trägerungszeit. Der Katalysator benötigt eine gewisse Zeit, um auch das Innere der Katalysatorpartikeln zu erreichen. Wird eine kurze Trägerungszeit gewählt, so ist zu erwarten, dass das Metallocen lediglich in den äußeren Bereichen des Trägers wiederzufinden ist.

Das Metallocen, das bei der Trägerung eingesetzt wird, ist das $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (Abbildung 4.20). Es wurde bereits von Brintzinger zur Ethylenpolymerisation eingesetzt [54] und stellt HD-PE mit relativ niedrigen Molmassen her, so dass diesbezüglich ein größtmöglicher Unterschied zum ultrahochmolekularen Kern besteht und so die Morphologieaufklärung vereinfacht wird.

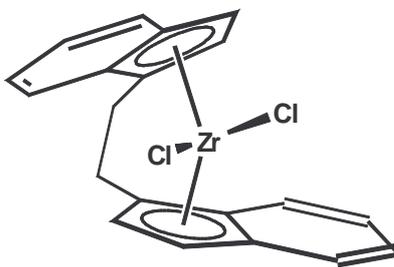


Abbildung 4-20: $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$

4.3.2.1 Trägerung von MAO und $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$

MAO und $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ werden nicht auf Silica, sondern auf das bereits mit Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid behandelte Silica geträgert, es liegt also schon ein heterogener Zieglerkatalysator vor, der nun noch mit dem Metallocen bestückt werden muss.

Zunächst wird MAO mit einer Rührzeit von zwei Stunden geträgert. Für die anschließende Trägerung von $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ wird eine Trägerungszeit von 30 min gewählt.

heterogener Zieglerkatalysator		mit MAO/Metallocen behandelter heterogener Zieglerkatalysator		
Ti	Mg	Ti	Al	Zr
[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
5,67	1,22	4,91	14,26	0,28

Tabelle 4-6: Elementaranalysenwerte des Katalysatorsystems vor und nach der Behandlung mit MAO/ $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$

Mittels Elementaranalyse werden die verschiedenen geträgerten Anteile bestimmt. Hier zeigt sich, dass der geträgerte Titananteil gegenüber dem noch nicht mit MAO behandelten Katalysatorsystem nur minimal abnimmt. Da gleichzeitig eine sehr große Menge MAO geträgert wird (Al: 14,26 Gew.-%), kann diese Abnahme darauf zurückgeführt werden, dass durch diese zusätzliche Trägerung von MAO der prozentuale Anteil des Titans an der Gesamtmasse des Katalysatorsystems zwar abnimmt, sich an der absoluten Masse aber nichts ändert. Damit ist gewährleistet, dass das Titantetrachlorid bei der Trägerung von MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ nicht ausblutet.

Der geträgerte Zr-Anteil liegt mit 0,28 Gew.-% im Rahmen dessen, was bei einem heterogenen Metallocenkatalysator üblich ist [55] und somit eigentlich ein bisschen zu hoch, denn wenn das Metallocen sich lediglich im Schalenbereich des Trägers befindet, so sollte es an der Gesamtmasse des Katalysatorsystems einen etwas geringeren Anteil haben als bei einem herkömmlichen heterogenen Metallocenkatalysator.

Auch der Al-Anteil liegt mit 14,26 Gew.-% in Bereichen, die auch von herkömmlichen heterogenen Metallocenkatalysatoren erreicht werden. Es stellt sich hier die Frage, ob MAO bereits homogen über die gesamten Silicapartikel verteilt ist oder ob es eine extrem hohe MAO-Konzentration in den Partikelrandbereichen gibt.

Die Verteilung der geträgerten Komponenten kann mittels EDX-Analyse eines Mikrotomschnitts des Katalysatorsystems untersucht werden. Die geringe geträgerte Zirkoniummenge fällt dabei allerdings unter die Detektionsgrenze. Da das Zirkonocen bei der Trägerung mit MAO reagiert, kann aber davon ausgegangen werden, dass es dort zu finden ist, wo auch MAO anwesend ist.

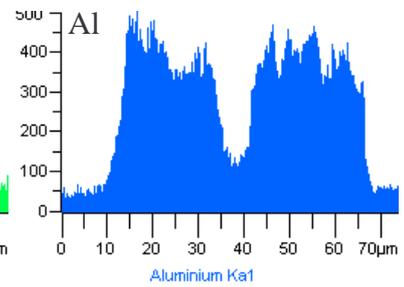
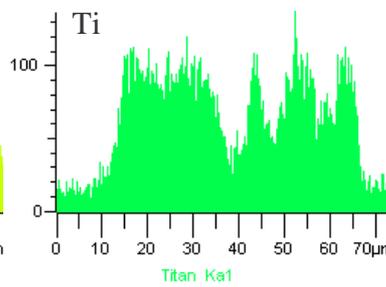
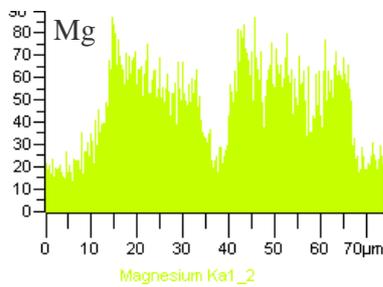
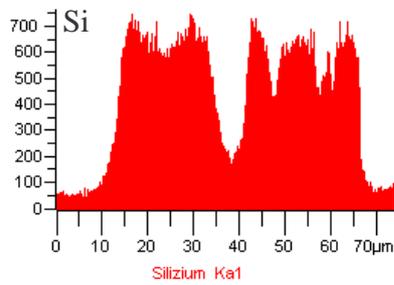
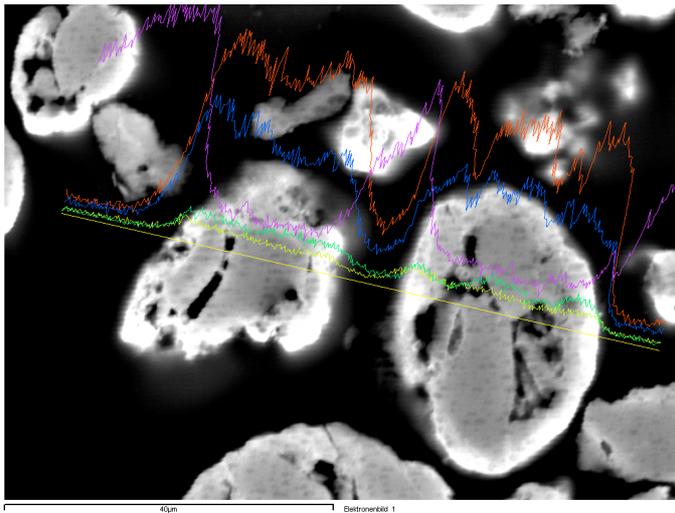


Abbildung 4-21: EDX-Linescan des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Trägerungszeit für MAO: 120 min; das obere Bild zeigt die REM-Aufnahme des Mikrotomschnitts und die „gescannte“ Linie, die unteren Auftragungen zeigen das Verteilungsprofil des jeweiligen Elements; der geträgerte Zr-Anteil liegt unter der Detektionsgrenze.

Bei der Elementanalyse mittels EDX-Linescan wird eine Linie auf dem Querschnitt einer Katalysatorpartikel bezüglich Silicium, Magnesium, Titan und Aluminium gescannt (Abbildung 4.21). Die Siliciumverteilung gibt das Partikelprofil auf dem Linescan wieder, dort, wo Si detektiert wird, befindet sich ein Teil der Katalysatorpartikel. Das Profil der Si-Verteilungskurve findet sich in der Mg-, der Ti- und auch der Al-Verteilungskurve wieder. Dies bedeutet eine homogene Verteilung von Dibutylmagnesium, Titanatetrachlorid, MAO und, aufgrund der Annahme, dass Zirkonium dort zu finden ist, wo MAO anwesend ist, des Zirkonocens über die Katalysatorpartikeln. Die homogene Verteilung von Dibutylmagnesium und Titanatetrachlorid ist erwartet und auch erwünscht, die von Aluminium und Zirkonium hingegen nicht.

Ein repräsentativeres Bild über die Elementverteilung gibt das EDX-Mapping, da hier flächendeckend der Querschnitt mehrerer Partikeln untersucht werden kann. Das EDX-Mapping bestätigt, was sich bereits beim EDX-Linescan andeutete (Abbildung 4.22). Auch Al ist homogen über die Katalysatorpartikeln verteilt, die beiden mittels Linescan untersuchten Partikeln sind keine Sonderfälle.

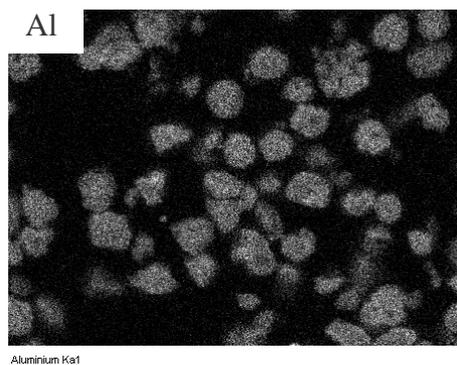
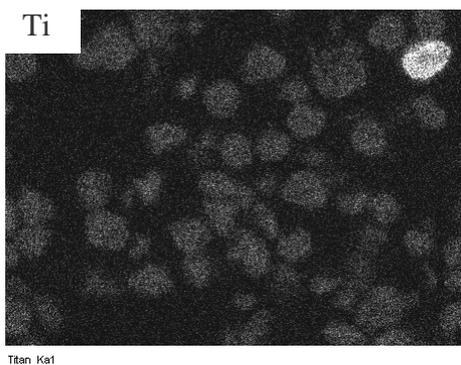
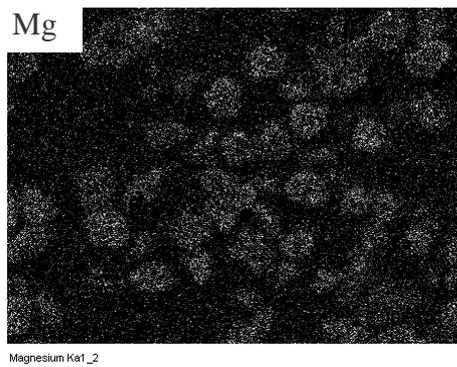
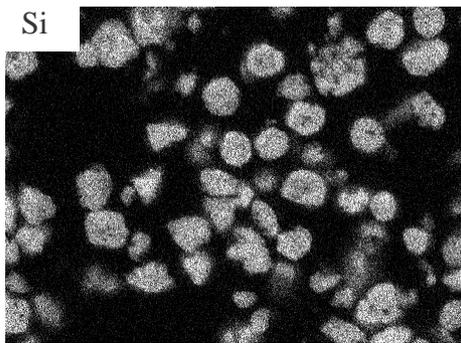
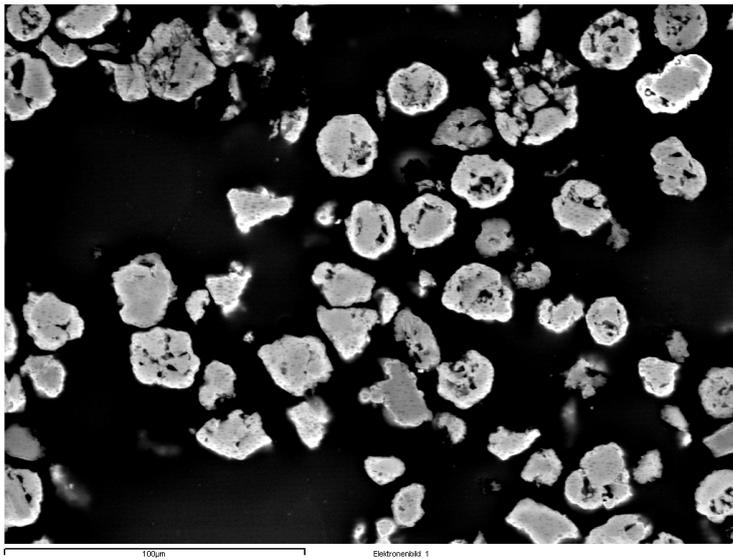


Abbildung 4-22: EDX-Mapping des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Trägerungszeit für MAO: 120 min; das angezeigte Element ist jeweils hell dargestellt; der geträgerte Zr-Anteil liegt unter der Detektionsgrenze.

Eine Trägerungszeit von zwei Stunden für MAO scheint also zu lang zu sein, wenn man keine homogene Trägerung erreichen möchte. Um den Einfluss der Trägerungszeit auf die Homogenität der Verteilung des MAO über die Trägerpartikeln zu untersuchen, wurde diese auf fünf Minuten gekürzt und wiederum das geträgerte Katalysatorsystem via Elementar- und EDX-Analyse untersucht. Bei einer weiteren Trägerung von MAO, der sogenannten Filtrationsmethode, wurde die Kontaktzeit der MAO-Lösung mit dem Trägermaterial auf wenige Sekunden reduziert, indem das Trägermaterial in einer Schutzgasfritte vorgelegt wurde, die MAO-Lösung zugegeben und dann sofort abfiltriert wurde.

	Trägerungszeit bei der MAO-Trägerung		
	2 h	5 min	"Filtrationsmethode"
Al-Gehalt [Gew.-%]	14,26	13,88	13,44

Tabelle 4-7: Al-Gehalte der Katalysatorsysteme $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ bei verschiedenen Trägerungszeiten für MAO

Der Al-Gehalt ist nach einer Trägerungszeit von fünf Minuten nahezu identisch mit dem nach einer Trägerungszeit von zwei Stunden (Tabelle 4.7). Bei der MAO-Trägerung nach der Filtrationsmethode ist der Al-Gehalt mit 13,44 Gew.-% etwas niedriger. Die EDX-Analysen (Abbildung 4.23 bis 4.26) zeigen für alle drei Trägerungszeiten das gleiche Bild: Aluminium ist homogen über die Trägerpartikeln verteilt. Lediglich bei der Filtrationsmethode finden sich an den Rändern einiger Partikeln etwas höhere Aluminiumkonzentrationen wieder.

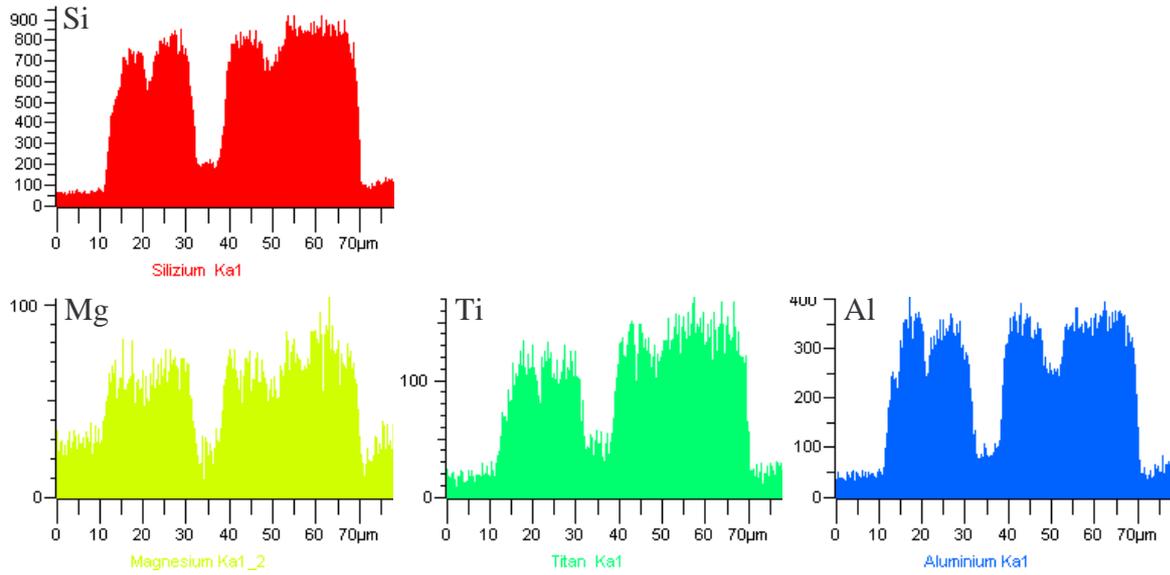
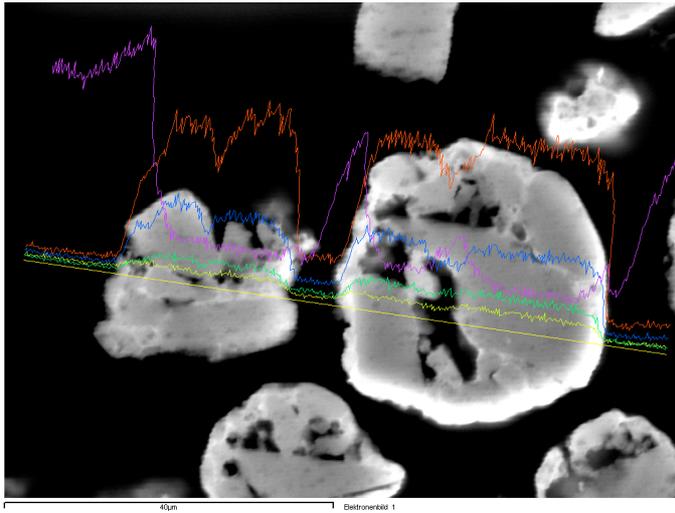


Abbildung 4-23: EDX-Linescan des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Trägerungszeit für MAO: 5 min.

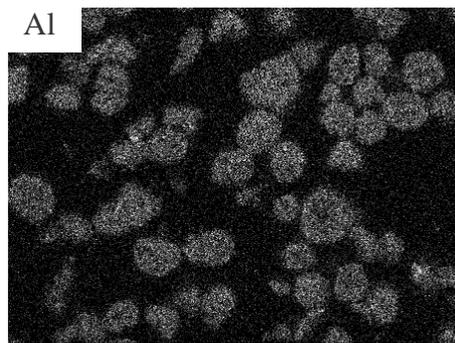
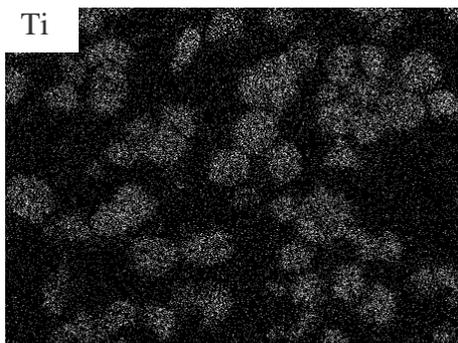
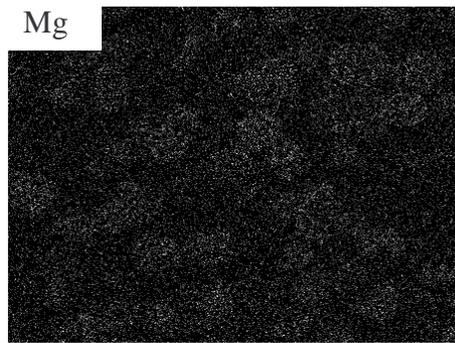
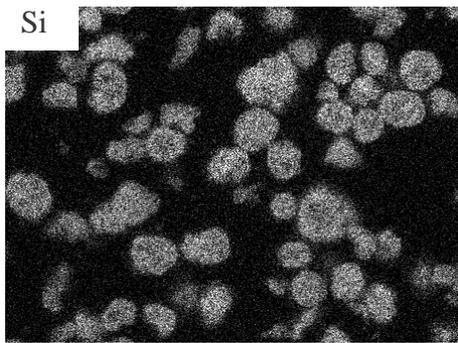
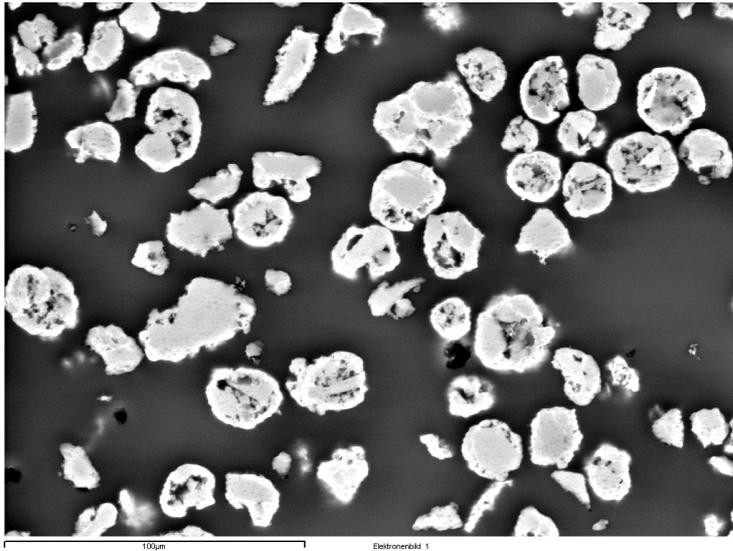


Abbildung 4-24: EDX-Mapping des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Trägerungszeit für MAO: 5 min; das angezeigte Element ist jeweils hell dargestellt.

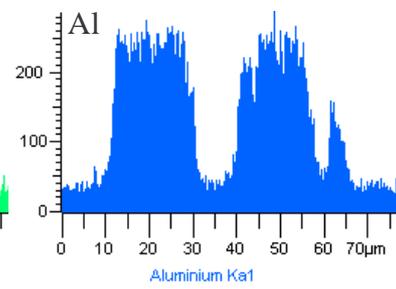
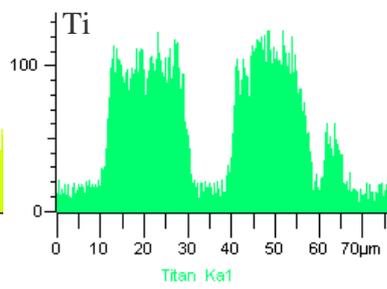
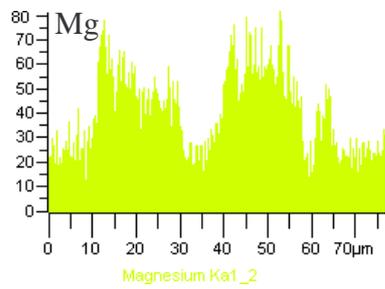
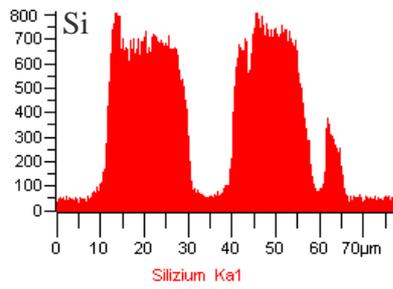
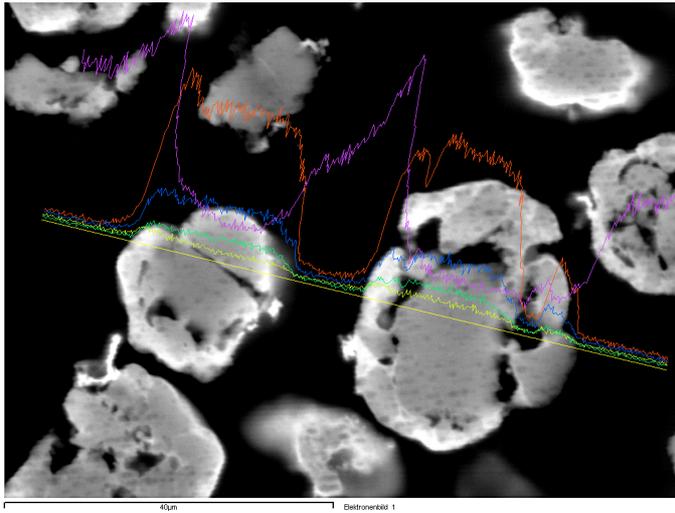


Abbildung 4-25: EDX-Linescan des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, MAO-Trägerung über die Filtrationsmethode.

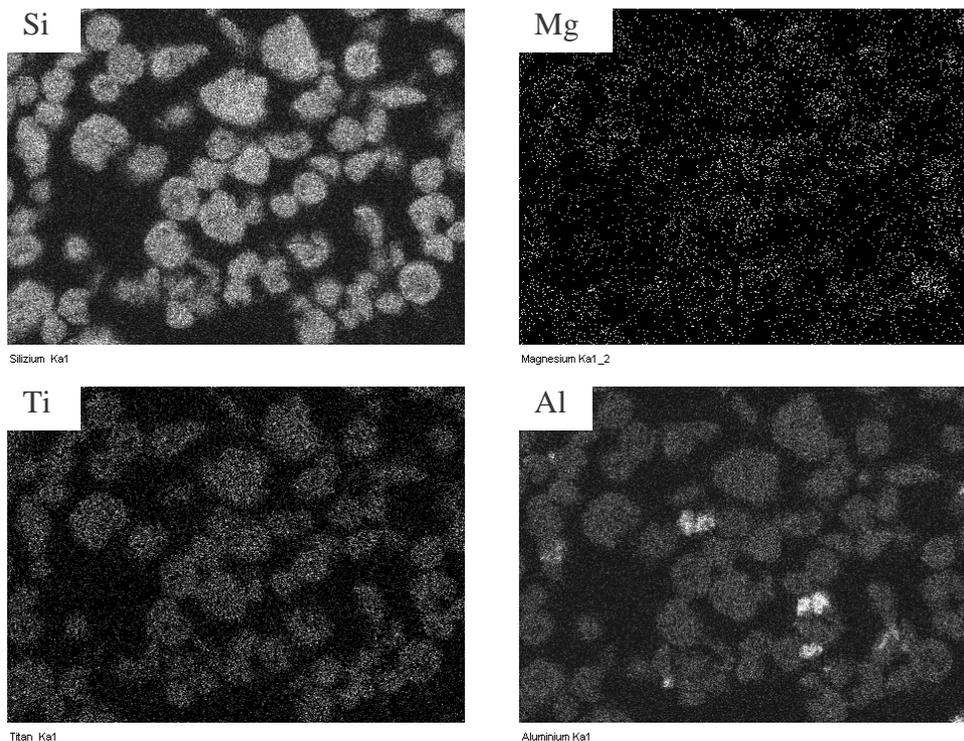
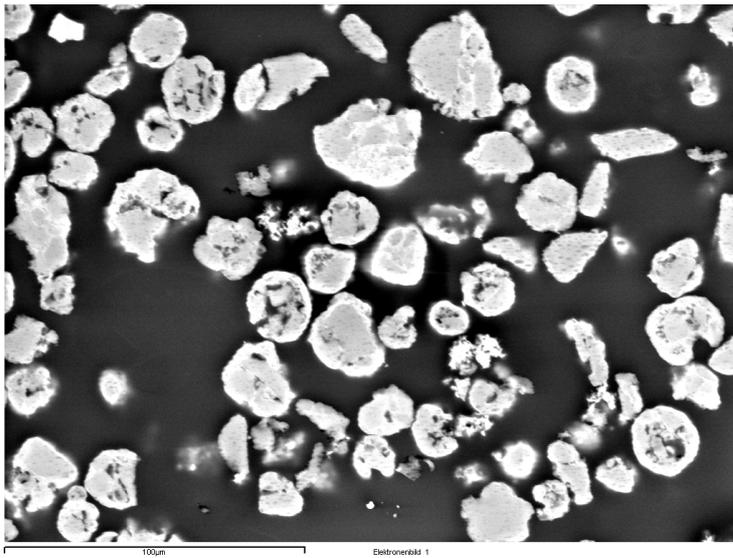


Abbildung 4-26: EDX-Mapping des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, MAO-Trägerung über die Filtrationsmethode; das angezeigte Element ist jeweils hell dargestellt.

Die sehr homogene Verteilung des MAO auf dem Silica ist, vor allem nach einer derart kurzen Trägerungszeit, nicht zu erwarten gewesen. Sie muss darauf zurückgeführt werden, dass hier nicht auf reines Silica, sondern auf Silica, das bereits mit Dibutylmagnesium und Titan-tetrachlorid vorbehandelt wurde, geträgert wurde. Um zu sehen, ob die homogene Verteilung des MAO auf das geträgerte Dibutylmagnesium, Titan-tetrachlorid oder die

Kombination aus beidem zurückzuführen ist, wurde MAO auch einmal auf Silica geträgert, das nur mit Dibutylmagnesium vorbehandelt wurde. Hier zeigt sich sowohl beim EDX-Linescan (Abbildung 4.27) als auch beim EDX-Mapping (Abbildung 4.28) eine homogene Aluminiumverteilung bei einem via Elementaranalyse bestimmten Al-Gehalt von 13,44 Gew.-%. Das entspricht den Werten der Katalysatorsysteme, bei denen auch Titan-tetrachlorid zugegen war und lässt darauf schließen, dass die homogene Verteilung durch Dibutylmagnesium begünstigt wird.

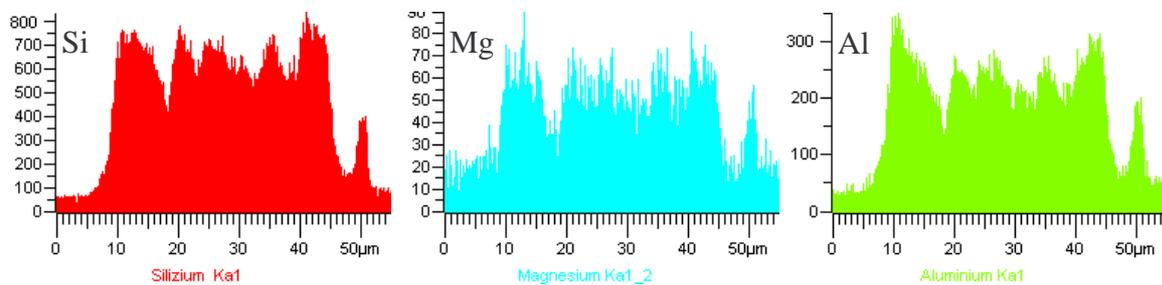
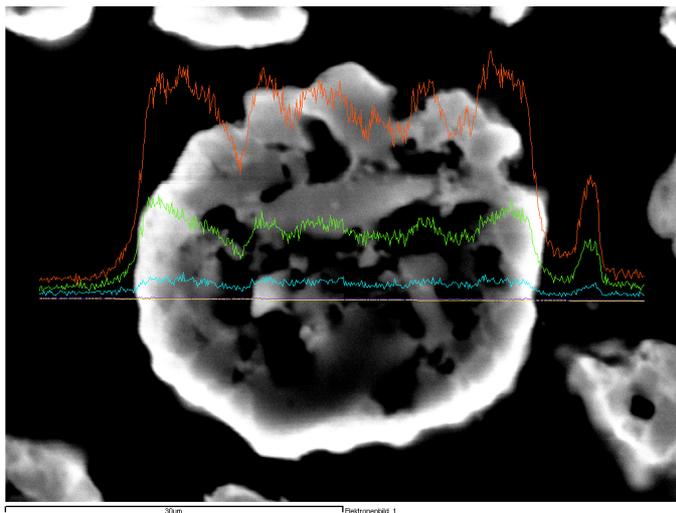
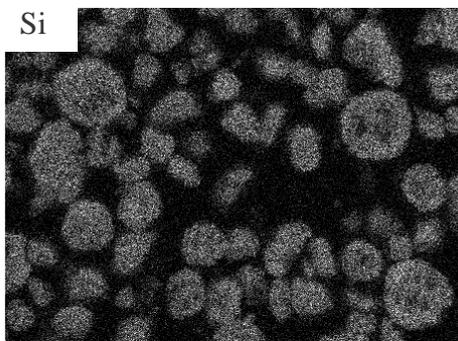
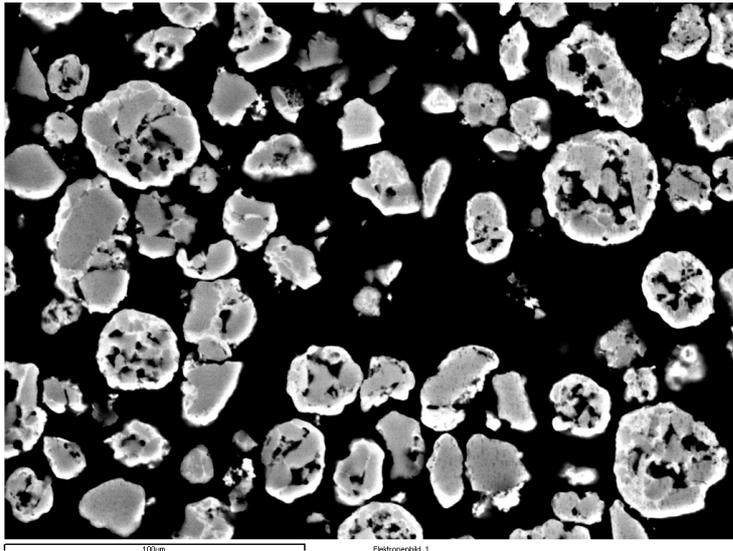
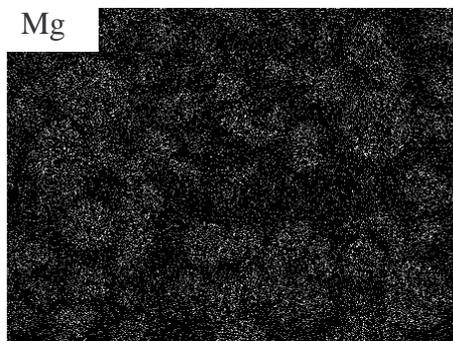


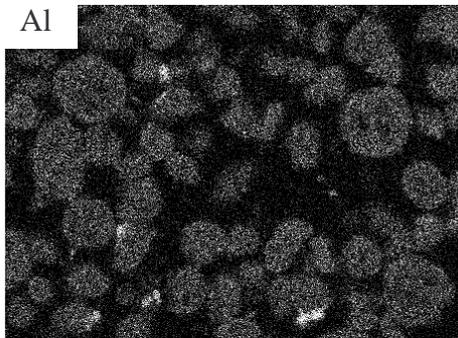
Abbildung 4-27: EDX-Linescan des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (ohne TiCl_4), MAO-Trägerung über die Filtrationsmethode; Al ist wiederum homogen verteilt.



Si
Silizium Ka1



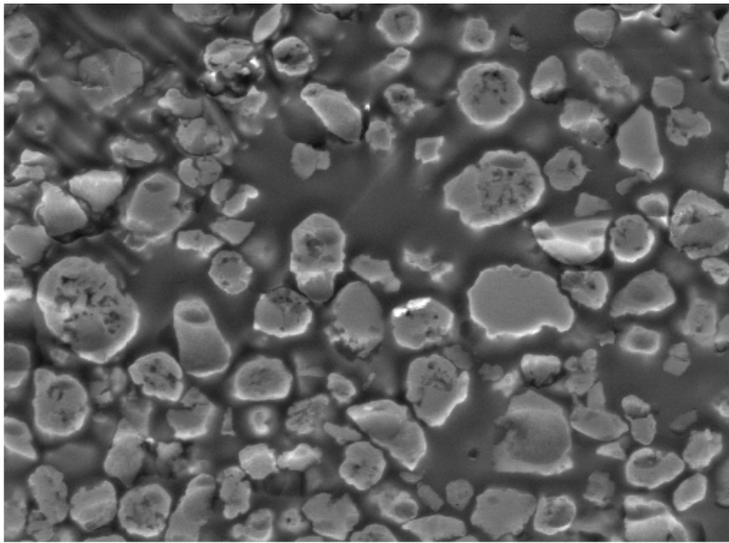
Mg
Magnesium Ka1_2



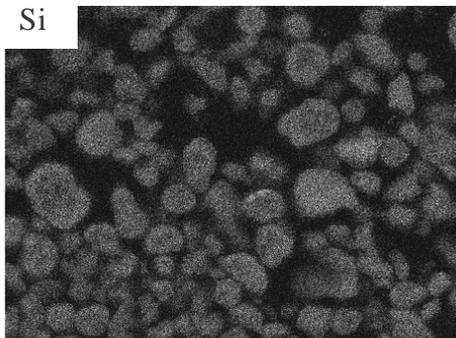
Al
Aluminium Ka1

Abbildung 4-28: EDX-Mapping des Katalysatorsystems $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{MAO}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (ohne TiCl_4), MAO-Trägerung über die Filtrationsmethode; das angezeigte Element ist jeweils hell dargestellt; Al ist wiederum homogen verteilt.

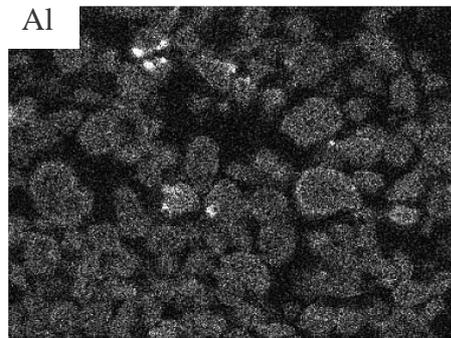
Zuletzt bleibt noch die Frage offen, ob MAO bei der Filtrationsmethode auch homogen über die Silicapartikeln geträgert wird, wenn dieses nicht mit Dibutylmagnesium vorbehandelt wurde. Es zeigt sich, dass der geträgerte Aluminiumanteil bedeutend kleiner ist, man erhält lediglich 10,23 Gew.-% Aluminium auf dem Träger. Aber auch hier ist Aluminium homogen über die Trägerpartikeln verteilt (Abbildung 4.29), auch wenn vereinzelt erhöhte Aluminiumkonzentrationen in den Randbereichen der Silicapartikeln gefunden werden.



100µm Elektronenbild 1



Si Ka1



Al Ka1

Abbildung 4-29: EDX-Mapping des MAO-behandelten SiO_2 , MAO-Trägerung über die Filtrationsmethode; das angezeigte Element ist jeweils hell dargestellt; Al ist wiederum homogen verteilt, vereinzelt ist aber eine erhöhte Aluminiumkonzentration in den Randbereichen der Partikeln feststellbar.

4.3.3 Diskussion

Eine homogene Aluminiumverteilung nach zwei Stunden Trägerungszeit war durchaus das erwartete Resultat. Hier hat MAO ausreichend Zeit, in das Innere der Silicapartikeln hinein zu diffundieren, so dass in allen Bereichen die gleiche Konzentration an MAO vorherrscht. Nach dem anschließenden Abfiltrieren und Spülen des Katalysators erhält man dann einen Katalysator mit homogener Aluminiumverteilung. Erstaunlicherweise wird aber schon nach fünf Minuten Trägerungszeit die gleiche Menge MAO mit einer genauso homogenen Aluminiumverteilung erhalten, und auch ein nur wenige Sekunden dauernder Kontakt des Trägermaterials mit der MAO-Lösung reicht für eine nahezu gleichgroß geträgerte MAO-Menge aus, die ebenfalls nahezu homogen verteilt ist. Dass man die homogene Aluminiumverteilung auch mit der Filtrationsmethode erhält, bei der der Träger nur wenige Sekunden Kontakt mit der MAO-Lösung hat, zeigt, dass die Diffusion des MAO in die Katalysatorpartikel sehr schnell vonstatten gehen muss, so dass hier in kürzester Zeit eine gleichmäßige Aluminiumverteilung erhalten wird. Vereinzelt auftretende erhöhte Aluminiumkonzentrationen am Partikelrand sind auf eben diese sehr kurze Trägerungszeit zurückzuführen. Dadurch können Konzentrationsunterschiede in der MAO-Lösung nicht durch Rühren ausgeglichen werden, wie es bei den beiden anderen Trägerungsmethoden der Fall ist.

Trägerung auf	Trägerungszeit [min]	Elementaranalyse [Gew.-%]				Elementverteilung (EDX)		
		Mg	Ti	Al	Zr	Mg	Ti	Al
SiO ₂ /Bu ₂ Mg/TiCl ₄	120	1,22	4,91	14,26	0,28	homogen	homogen	homogen
SiO ₂ /Bu ₂ Mg/TiCl ₄	5	n.b.	n.b.	13,88	n.b.	homogen	homogen	homogen
SiO ₂ /Bu ₂ Mg/TiCl ₄	Filtrationsmeth.	n.b.	n.b.	13,44	n.b.	homogen	homogen	homogen
SiO ₂ /Bu ₂ Mg	Filtrationsmeth.	n.b.	-	16,91	0,19	homogen	-	homogen
SiO ₂	Filtrationsmeth.	-	-	10,23	-	-	-	homogen

Tabelle 4-8: Übersicht über die Elementar- und EDX-Analysenergebnisse der untersuchten Katalysatorsysteme

Dass die homogene Aluminiumverteilung auch dann gefunden wird, wenn MAO auf Silica geträgert wird, das nicht vorher mit Dibutylmagnesium behandelt wurde, unterstreicht noch einmal die Vermutung, dass MAO sehr schnell in die Silicapartikeln hineindiffundiert. Allerdings wird in diesem Fall gut ein Drittel weniger MAO geträgert als beim mit Dibutylmagnesium behandelten Silica, und es finden sich vereinzelt Partikeln mit

inhomogener Aluminiumverteilung. Dibutylmagnesium muss also einen positiven Einfluss auf die Trägerung des MAO haben. Da MAO eine oligo- bis polymere Struktur aufweist [56, 57, 58], sind die MAO-„Moleküle“ relativ groß. Da die Vorbehandlung des Silica mit Dibutylmagnesium eine Verengung der Poren und Kanäle zur Folge haben dürfte, stellt sich hier die Frage, wodurch diese Vorbehandlung eine höhere Aluminiumbeladung bei der anschließenden MAO-Trägerung ermöglicht. Denkbar ist eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Silica durch die Anwesenheit des Dibutylmagnesiums, die eine Aluminiumanlagerung begünstigt.

Für eine vordefinierte Kern-Schale-Trägerung von Titanetrachlorid und $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ist diese homogene Aluminiumverteilung sehr ungünstig. Sie scheint nicht über die Trägerungsparameter wie Trägerungszeit beeinflussbar zu sein, und da das Metallocen dort zugegen sein wird, wo auch MAO zu finden ist, gibt es auf diesem Weg keine Möglichkeit, $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ schalenförmig zu tragen.

Für eine Weiterentwicklung der Trägerungsmethoden für heterogene Metallocenkatalysatoren hingegen ist dieser Befund ein interessanter Ansatzpunkt. Bei der Optimierung der Trägerungsmethoden für industriell einsetzbare Metallocenkatalysatoren ist es wichtig, eine Möglichkeit zu finden, den Katalysator möglichst homogen über sämtliche Partikeln zu tragen, da jede inhomogen geträgerte Partikel eine Fehlstelle im Polymer bedeutet, die je nach Anwendung und Zahl der Fehlstellen das Polymer unbrauchbar macht. Wenn zu der homogenen Trägerung auch noch eine hohe MAO-Beladung des Trägers hinzukommt, die in der Regel mit einer hohen Aktivität des Katalysators einhergeht, dann sollte dieser Katalysator sehr gut für einen industriellen Einsatz geeignet sein. Insbesondere die untersuchten Katalysatoren, bei denen die Trägerungszeit für MAO mindestens fünf Minuten betrug, zeigen keine einzige fehlerhafte Partikel bezüglich der Aluminiumverteilung. Das ist insofern bemerkenswert, als eine inhomogene Aluminiumverteilung bei 10-15 % der Partikeln bei herkömmlich geträgerten Katalysatoren keine Seltenheit ist [10]. Für die Herstellung heterogener Metallocenkatalysatoren mit einer möglichst geringen Zahl fehlerhafter Partikeln könnte die Vorbehandlung des Trägermaterials mit Dibutylmagnesium somit ein wichtiger Schritt sein.

4.3.4 Ethylenpolymerisation mit diesem Katalysatorsystem

Im Folgenden wird das Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄/MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ mit KS 2 bezeichnet.

Trotz der unerwünschten homogenen Verteilung von MAO/Metalloen auf dem Silica wurden Ethylenpolymerisationsversuche mit KS 2 durchgeführt, um allgemein das Polymerisationsverhalten dieses doppelt geträgerten Katalysatorsystems zu untersuchen.

4.3.4.1 Suche nach den optimalen Polymerisationsbedingungen für KS 2

Zunächst mussten Polymerisationsbedingungen gefunden werden, die für beide auf dem Träger befindlichen Katalysatoren annehmbar waren. Titan-tetrachlorid wird bei diesem Katalysatorsystem vorzugsweise mit TiBA aktiviert (siehe Kapitel „Feinkorn“) und entwickelt erst bei hohen Temperaturen eine ausreichend hohe Polymerisationsaktivität. Abbildung 4.30 zeigt diese Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur. Die Aktivität sinkt rapide bei einer Absenkung der Temperatur, die Absenkung von nur 20 °C von 80 °C auf 60 °C führt zu einer Aktivitätsabnahme auf weniger als ein Zehntel (Tabelle 4.9).

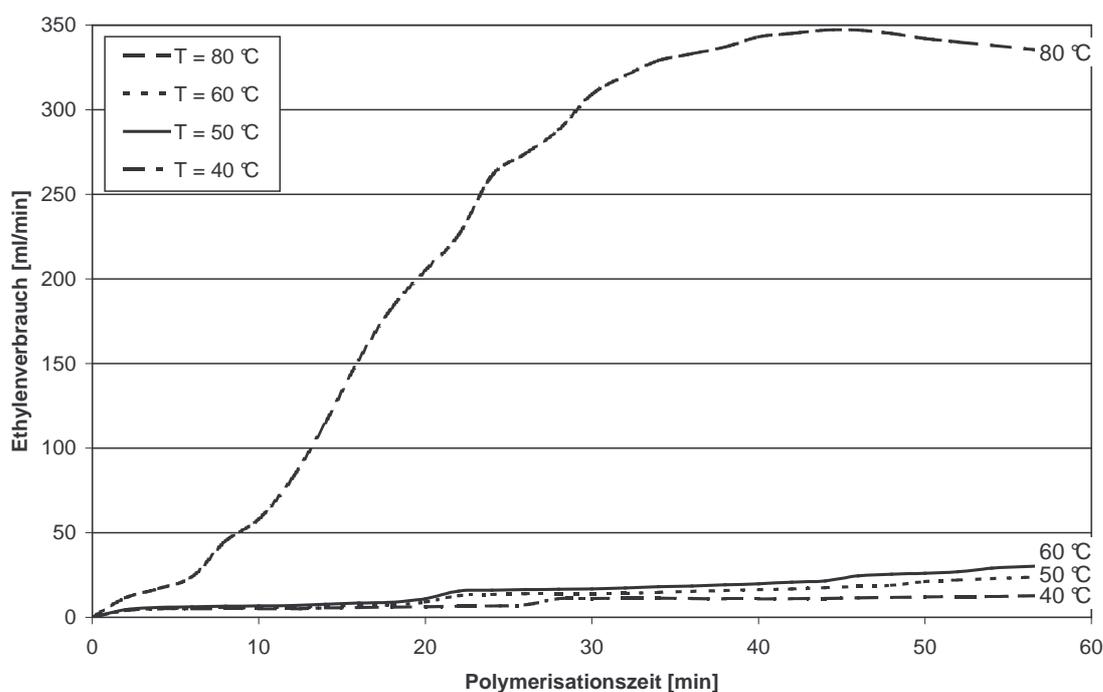


Abbildung 4-30: Polymerisationsprofile des Katalysatorsystems SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ bei der Ethylenpolymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen, p_{C₂H₄} = 2 bar, Cokatalysator: TiBA

Polymerisationstemperatur [°C]	Aktivität [kg/(mmol*bar*h)]
40	0,01
50	0,017
60	0,02
80	0,25

Tabelle 4-9: Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ in Abhängigkeit von der Temperatur

Demgegenüber neigen Metallocene zur relativ schnellen Desaktivierung bei hohen Polymerisationstemperaturen und werden üblicherweise mit MAO aktiviert [59].

López-Linares et al. [51] und Ahn et al. [50] polymerisieren bei „Ein-Topf-Polymerisationen“ von Zieglerkatalysatoren und Metallocenen stets bei 80 °C. Aufgrund der allgemein höheren Aktivität der Metallocene gegenüber den Zieglerkatalysatoren und der extremen Aktivitätsabnahme des Zieglerkatalysators mit sinkender Polymerisationstemperatur wurde daher auch für Polymerisationsversuche mit KS 2 die Temperatur von 80 °C gewählt.

Es sollte zunächst nur mit einem Zusatz von TiBA polymerisiert werden, um das geträgerte Titan-tetrachlorid zu aktivieren. Das geträgerte Zirkonocen sollte schon durch MAO auf dem Träger hinreichend aktiviert sein. Trotzdem wurde nach fortgeschrittener Polymerisationszeit über das Einspritzsystem noch ein Aluminoxan zugegeben, um eventuelle Änderungen in der Aktivität zu untersuchen.

Beim Lösungsmittel fiel die Wahl auf Toluol und Exxsol. Toluol wurde eingesetzt, um bei fortgeschrittener Polymerisation MAO zusetzen zu können. MAO ist in Exxsol nicht vollständig löslich, so dass ein MAO-Zusatz erst durch die Verwendung von Toluol möglich wird.

Bei der Polymerisation in Exxsol wurde ebenfalls nach einer gewissen Polymerisationszeit ein Aluminoxan zugesetzt, das sogenannte „modified MAO“ (MMAO), bei dem zur besseren Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln ein Teil der Methylgruppen durch i-Butyl-Gruppen ersetzt wurde.

4.3.4.2 Ergebnisse der Polymerisation mit KS 2

Bei der Ethylenpolymerisation fällt auf, dass die Polymerisationsaktivität von KS 2 im Vergleich zum Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ um ein Vielfaches niedriger ist. Erst die Zugabe eines Aluminoxans führt zu einem Aktivitätsanstieg. Ahn et al. fanden ebenfalls eine niedrigere Aktivität für den mit Et[Ind]₂ZrCl₂ modifizierten Zieglerkatalysator [50]. Sie erklärten diesen Aktivitätsverlust mit nicht näher definierten Wechselwirkungen des Metallocens mit aktiven Titanzentren. Ebenfalls vorstellbar ist, dass das geträgerte MAO mit den Titanzentren wechselwirkt und so die Aktivität geringer wird, zumal MAO mit 15 Gew.-% Aluminium auf dem Träger stärker präsent ist verglichen mit den 0,28 Gew.-% Zirkonium des Metallocens.

Die beiden geträgerten Katalysatoren TiCl₄ und Et[Ind]₂ZrCl₂ sprechen sehr unterschiedlich auf die Polymerisationsbedingungen an. Unabhängig vom Reaktionsmedium ist die Aktivität so lange niedrig, wie kein Aluminoxan zugegeben wird. Die Zugabe des Aluminoxans wird vor allem die Aktivität des Zirkonocens stark erhöhen. Trotzdem sind große Unterschiede in den Polymereigenschaften feststellbar.

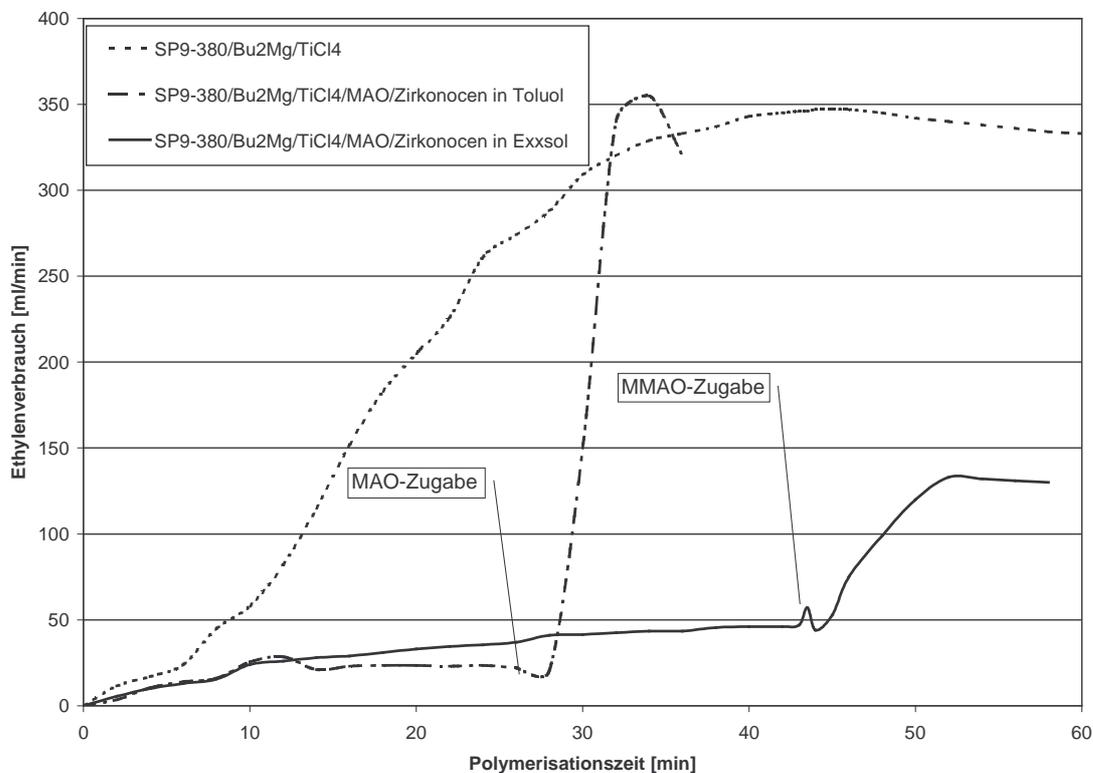


Abbildung 4-31: Vergleich der Aktivitätskurven, $T_p = 80\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 2\text{ bar}$

Aus der Polymerisation in Toluol mit anschließender MAO-Zugabe resultiert ein Polymer mit einer mittleren Molmasse von $1,4 \cdot 10^6$ g/mol (Tabelle 4.10). Dieser niedrige Wert zeigt, dass ein Großteil des Polymers durch das Zirkonocen gebildet wurde, das bedeutend niedrigere Molmassen produziert als das Titan-tetrachlorid. Der starke Aktivitätssprung nach der MAO-Zugabe belegt diese These.

Bei der Polymerisation in Exxsol mit MMAO-Zugabe wird ein Polymer mit einer sehr hohen Molmasse von $4,6 \cdot 10^6$ g/mol erhalten. Hier ist der Einfluss des Titan-tetrachlorids sehr viel größer, auch der Aktivitätssprung bei der Zugabe von MMAO fällt bedeutend kleiner aus als bei der Polymerisation in Toluol.

Lösungsmittel	Polymerisationszeit [min]	zweiter Cokatalysator		VN [ml/g]	M_w ber. aus VN 10^6 [g/mol]
			Zugabezeitpunkt [min]		
Toluol	36	MAO	26	930	1,4
Exxsol	60	MMAO	45	2250	4,6

Tabelle 4-10: Ergebnisse der Ethylenpolymerisationen mit KS 2; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 80$ °C, $p_{C_2H_4} = 2$ bar, 100 ml LM, 0,1 ml TiBA

4.3.4.3 Diskussion

Bei KS 2 besteht die Möglichkeit, die Polymereigenschaften über die Polymerisationsbedingungen in der Form zu steuern, dass entweder das geträgerte Zirkonocen oder das geträgerte Titan-tetrachlorid durch eine jeweils höhere Aktivität stärkeren Einfluss auf das Polymer nimmt. Wird das Zirkonocen stärker aktiviert, wie bei der Polymerisation in Toluol, resultiert daraus ein Polymer mit relativ niedriger Molmasse. Umgekehrt bedeutet eine geringe Aktivität des Zirkonocens wie bei der Polymerisation in Exxsol eine hohe Molmasse des Polymers.

Ungewöhnlich ist die Tatsache, dass die nachträgliche Aktivierung mit MAO überhaupt einen derart großen Aktivitätsanstieg zur Folge hat. Schließlich ist bereits eine große Menge MAO auf dem Träger zugegen mit einem Aluminium : Zirkonium-Verhältnis von 172 :1. Für ein immobilisiertes Zirkonocen sollte diese MAO-Menge ausreichen, zumal ja ein Ziel der Trägerung von Metallocenen ist, die benötigte MAO-Menge zu reduzieren. Dass der Aktivitätssprung vom Zirkonocen und nicht vom Titan-tetrachlorid verursacht wird, spiegelt sich in den Molmassen der Polymere wieder.

Aufgrund der Möglichkeit zur Aktivitätssteuerung des Titan-tetrachlorids und des Zirkonocens wurde hier ein Katalysatorsystem gefunden, mit dessen Hilfe Polyethylen mit sehr variablen Molmassenverteilungen hergestellt werden kann. Man erhält sozusagen ein Polymerblend aus UHMW-PE und HD-PE mit einer Zusammensetzung, die über die unterschiedliche Aktivierung der geträgerten Katalysatoren bestimmt wird. Da jedoch die durch Dibutylmagnesium begünstigte homogene Verteilung von MAO und Zirkonocen auf dem Träger einen kontrollierten Aufbau der Polymerpartikeln in Form von Kern-Schale-Partikeln verhindert, können über diesen Weg keine Kern-Schale-Polymere erhalten werden.

4.3.5 Ein neues Katalysatorsystem: SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄/ Et[Ind]₂ZrCl₂ (ohne MAO)

Wird Et[Ind]₂ZrCl₂ direkt auf das Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ geträgert, ohne den Träger vorher mit MAO zu behandeln, so erhält man ein neues Katalysatorsystem mit einem Zirkoniumgehalt von 0,29 Gew.-%. Dieses Katalysatorsystem wird im Folgenden mit KS 3 bezeichnet.

Mit KS 3 wurden verschiedene Polymerisationsversuche durchgeführt, um den Einfluss des geträgerten Zirkonocens zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Bei Versuch 1 und 3 wurde in Exxsol mit TiBA als Cokatalysator polymerisiert und nach einer gewissen Polymerisationszeit MAO (Versuch 1) bzw. MMAO (Versuch 3) zugegeben, um eine mögliche Aktivitätssteigerung durch nachträgliche Aktivierung des Metallocens zu untersuchen. Die Ethylenverbrauchs-Zeitkurven (Abbildung 4.32) zeigen sowohl für Versuch 1 als auch für Versuch 3 von Beginn an eine höhere Aktivität im Vergleich zum Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ ohne das Zirkonocen. Der Zusatz von MAO oder MMAO bringt keine Aktivitätserhöhung, statt dessen nimmt der Ethylenverbrauch kurz ab, da der zweite Cokatalysator mit Überdruck in den Reaktor gegeben wird, und stagniert dann auf etwas niedrigerem Niveau. Die aus diesen Versuchen resultierenden Polymere haben Viskositätszahlen von 1310 (Versuch 1) und 1470 ml/g (Versuch 2), das entspricht mittleren Molmassen von $2,2 \cdot 10^6$ g/mol bzw. $2,6 \cdot 10^6$ g/mol. Somit liegen die Molmassen weit unter denen des Katalysatorsystems SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄, mit dem Molmassen von $4,2 \cdot 10^6$ g/mol erreicht werden.

Versuch	Lösungsmittel	Polymerisationszeit [min]	zweiter Cokatalysator		VN [ml/g]	M _w ber. aus VN 10 ⁶ [g/mol]
				Zugabezeitpunkt [min]		
Versuch 1	Exxsol	21	MAO	16	1310	2,2
Versuch 2	Exxsol+Toluol (1:1)	25	MAO	20	1140	1,8
Versuch 3	Exxsol	44	MMAO	22	1470	2,6

Tabelle 4-11: Ergebnisse der Ethylenpolymerisationen mit KS 3; Polymerisationsbedingungen: T_P = 80 °C, p_{C₂H₄} = 2 bar, erster Cokatalysator: TiBA

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von MAO in Exxsol (die toluolische MAO-Lösung wird sofort trübe, wenn sie in reines Exxsol gegeben wird) wurde mit Versuch 2 der Polymerisationsversuch mit der MAO-Zugabe noch einmal in einem 1:1-Gemisch von Toluol und Exxsol wiederholt, um negative Einflüsse durch ausgefallenes MAO zu vermeiden. Der Aktivitätsverlauf ist ähnlich dem des Katalysatorsystems SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄, und in diesem Fall bringt die Zugabe von MAO auch einen steilen Anstieg im Ethylenverbrauch mit sich, die kurze Aktivitätsabnahme durch das Einspritzen des zweiten Cokatalysators mit Überdruck wird hier nahezu von der Aktivitätssteigerung kompensiert. Die Viskositätszahl ist mit 1140 ml/g (M_w = 1,8·10⁶ g/mol) noch etwas niedriger als bei Versuch 1 und 3.

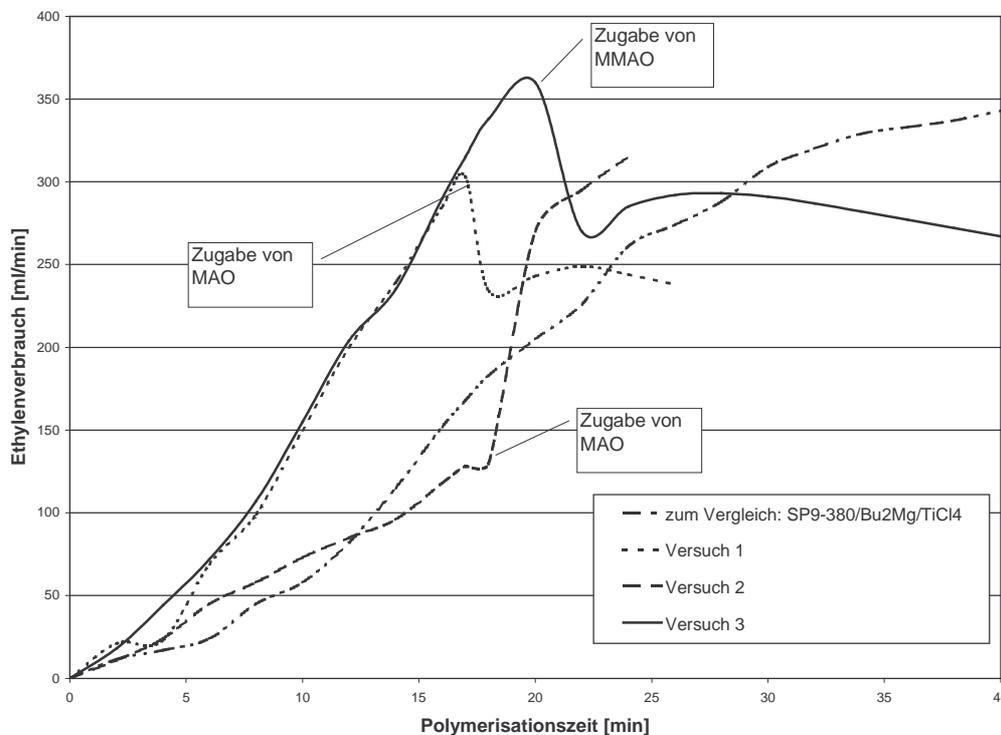


Abbildung 4-32: Vergleich der Aktivitätskurven von KS 3; Polymerisationsbedingungen: T_P = 80 °C, p_{C₂H₄} = 2 bar, erster Cokatalysator: TiBA; weitere Versuchsparameter in Tabelle 4.11

Die Polymorphologie ist bei Versuch 1 und 3 nahezu identisch, die Polymere fallen als kugelförmige Partikeln mit einem Durchmesser von 100 bis 200 μm an (Abbildungen 4.33 bis 4.35). Die Oberfläche wirkt jedoch nicht glatt, sondern etwas „fransig“ und ungleichmäßig. Das Polymer aus Versuch 2 besteht aus wesentlich größeren Partikeln mit einem Durchmesser von bis zu 1 mm. Es gibt Partikeln mit zwei unterschiedlichen Morphologien, einige Partikeln sind groß mit einer einheitlichen, glatten Oberfläche (linkes Bild in Abbildung 4.34), andere Partikeln sehen aus, als wären sie aus verschiedenen kleineren Partikeln zusammengesetzt (rechtes Bild in Abbildung 4.34).

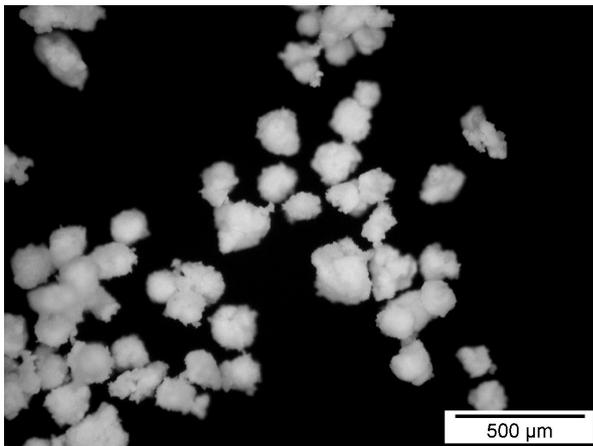


Abbildung 4-33: Lichtmikroskopische Aufnahme des in Versuch 1 mit KS 3 hergestellten Polyethylens

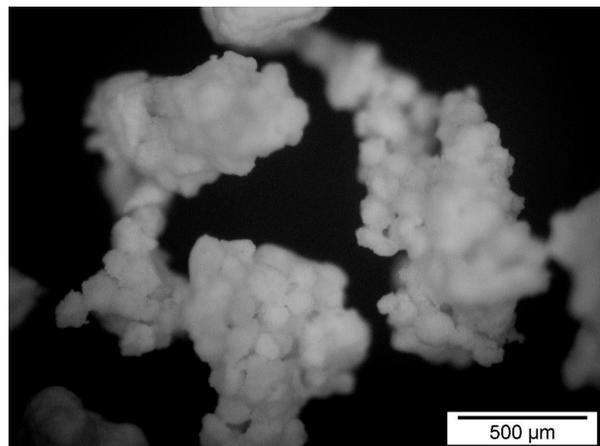
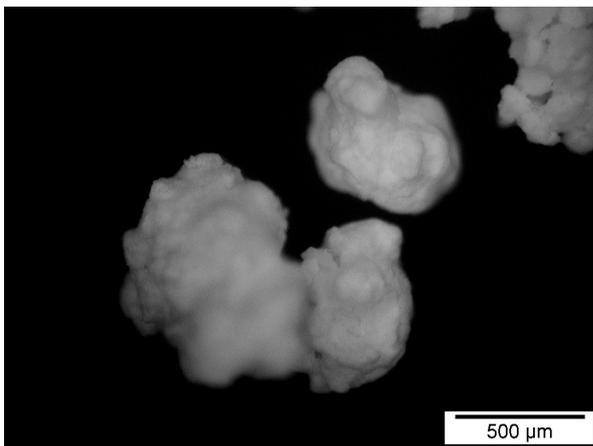


Abbildung 4-34: Lichtmikroskopische Aufnahmen des in Versuch 2 mit KS 3 hergestellten Polyethylens

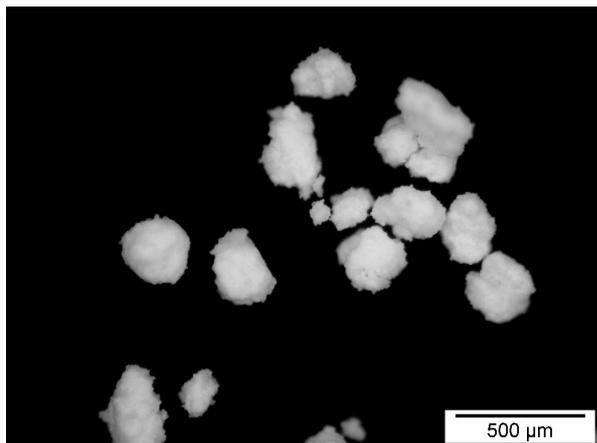


Abbildung 4-35: Lichtmikroskopische Aufnahme des in Versuch 3 mit KS 3 hergestellten Polyethylens

4.3.5.1 Diskussion

Der Vergleich der Versuche 1 und 2 zeigt, dass die partielle Unlöslichkeit des MAO einen sehr starken Einfluss auf die Fähigkeit hat, das Zirkonocen zu aktivieren. Die Verwendung reinen Exxsols führt dazu, dass MAO bei der Zugabe größtenteils ausfällt, bevor es die Möglichkeit hat, das Zirkonocen zu aktivieren. Dadurch stagniert der Ethylenverbrauch nach der MAO-Zugabe und fällt sogar leicht ab, da ein Teil des ausgefallenen MAO aktive Katalysatorzentren behindert.

Erst durch den Einsatz eines Lösungsmittelgemisches aus Exxsol und Toluol wird gewährleistet, dass das MAO bei der Zugabe nicht ausfällt. Daraus resultiert ein starker Anstieg der Katalysatoraktivität durch die MAO-Zugabe bei Versuch 2, das gelöste MAO kann zu den Zirkonocenzentren gelangen und diese für die Ethylenpolymerisation aktivieren. Den Einfluss auf die Aktivierung des Zirkonocens durch die MAO-Löslichkeit spiegeln auch die Viskositätszahlen wieder. Der Anteil an hochmolekularem Polyethylen im Polymer ist bei Versuch 1 höher, da das Zirkonocen keine derart starke Aktivierung erfahren hat. Folge ist die höhere Viskositätszahl. Trotzdem muss sowohl bei Versuch 1 als auch bei Versuch 2 mindestens ein Teil des Zirkonocens polymerisationsaktiv gewesen sein, denn bei beiden Polymeren ist die Viskositätszahl bedeutend niedriger, als sie es bei einer Ethylenpolymerisation mit SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ wäre. Damit ist hier ebenso wie bei KS 2 eine Steuerung der Molmassenverteilung über die unterschiedliche Aktivierung der geträgerten Katalysatoren möglich. Auch KS 3 ermöglicht die Herstellung von Polymerblends aus UHMW-PE und HD-PE.

Ein entscheidender Unterschied bei Versuch 1 und 2 mit KS 3 ist die Polymermorphologie. Sie ist bei Versuch 2 sehr uneinheitlich. Erklären lässt sich diese Uneinheitlichkeit durch die Verwendung des Lösungsmittelgemischs aus Toluol und Exxsol. Einerseits führt der Einsatz dieses Gemischs zur besseren Aktivierung des Zirkonocens, andererseits zeigt Polyethylen in Toluol ein ganz anderes Löslichkeitsverhalten als in Exxsol, es quillt in Toluol stärker als in Exxsol und löst sich auch teilweise. Dadurch haben sich bei Versuch 2 sehr große Polymerpartikeln gebildet, die durch den Zusammenschluss mehrerer kleiner Partikeln bei der Polymerisation entstanden sind. Eine andere Ursache für den Zusammenschluss mehrerer kleinerer Partikeln kann auch der extreme Aktivitätssprung bei der MAO-Zugabe sein. Dadurch kann es aufgrund der entstehenden Polymerisationswärme zu lokalen Überhitzungen kommen und aufschmelzendes Polymer sorgt dafür, dass in der Lösung zusammenstoßende Partikeln miteinander verschmelzen. Im rechten Bild der Abbildung 4.34 sind diese Agglomerate klar erkennbar, im linken Bild sind die kleinen Partikeln schon so weit zusammengewachsen, dass sie wie eine große Partikel wirken.

Die schlechteren Quell- und Lösungseigenschaften gegenüber Polyethylen des Exxsols verglichen mit Toluol führen in Versuch 1 dazu, dass die Partikeln nicht agglomerieren und ein viel feinkörnigeres Polymer erhalten wird, dessen Größe der Polymerkorngröße entspricht, die man auch bei der Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ erhält (siehe Kapitel „Feinkorn“). Lediglich die etwas unregelmäßigere Oberfläche zeigt, dass hier ein anderes Katalysatorsystem vorliegt.

Die Ethylenpolymerisation in Exxsol mit nachträglicher MMAO-Aktivierung (Versuch 3) sollte die positiven Ergebnisse aus Versuch 1 und 2 kombinieren, indem die Verwendung von Exxsol ohne Toluol eine gute Morphologie ergeben sollte und der Einsatz von MMAO durch die bessere Löslichkeit in Exxsol für eine bessere Aktivierung des Zirkonocens sorgen sollte. Die Polymermorphologie ist auch durchaus vergleichbar mit der aus Versuch 1, wo ebenfalls nur Exxsol als Lösungsmittel eingesetzt wurde, allerdings bleibt eine zusätzliche Aktivierung durch MMAO aus. Dies ist schwer nachvollziehbar, da normalerweise Et[Ind]₂ZrCl₂ bei der Aktivierung mit MMAO eine höhere Aktivität als bei der Aktivierung mit MAO [60] zeigt, insbesondere in einem aliphatischen Lösungsmittel, in dem MAO größtenteils ausfällt.

Das Katalysatorsystem KS 3 ist insofern für die Ethylenpolymerisation geeignet, als, nach den Molmassen der erhaltenen Polymere zu urteilen, sowohl das geträgerte Titan-tetrachlorid als auch das Zirkonocen polymerisationsaktiv sind. Die Morphologie ist bei

der Wahl des richtigen Lösungsmittels gut und entspricht der des beim Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ erhaltenen Polyethylens.

Vergleicht man noch einmal die Polymerisationsergebnisse von KS 2 mit denen von KS 3, so ist festzustellen, dass KS 2 vor der Zugabe eines Aluminoxans bedeutend inaktiver als KS 3 ist, das teilweise die gleiche Aktivität wie das Katalysatorsystem SP9-380/Bu₂Mg/TiCl₄ ohne Zirkonocen aufweist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Desaktivierung der aktiven Titanzentren eher auf das geträgerte MAO zurückzuführen ist als auf das geträgerte Zirkonocen, wie von Ahn et al. vermutet wurde.

Ob mit diesem Katalysatorsystem auch Kern-Schale-Polymere hergestellt werden können, ist indes fraglich. Aufgrund der geringen Zr-Konzentration kann eine EDX-Analyse keinen Aufschluss über die Art der Trägerung auf dem Silica bringen. Nach den Erfahrungen mit KS 2 ist es aber eher als unwahrscheinlich anzusehen, dass das Zirkonocen inhomogen geträgert wurde. Wenn das Zirkonocen jedoch wie gewünscht nur in den Randbereichen des Silicas geträgert werden kann, dann sollte es möglich sein, diese Morphologie auf das Polymer zu übertragen.

4.4 Kern-Schale-Polymere durch nacheinander erfolgende Herstellung von Kern und Schale

Die bisherigen Untersuchungen zu Kern-Schale-Polymeren basierten auf Katalysatorsystemen, bei denen Kern und Schale gleichzeitig aufgebaut werden sollten, entweder durch den Einsatz verschiedener Monomere oder durch die Trägerung verschiedener Katalysatoren auf einem Katalysatorträger. Dabei erwies es sich aufgrund des gleichzeitigen Entstehens von Kern und Schale als Schwierigkeit, die gewünschte Morphologie zu erhalten. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, indem Kern und Schale nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aufgebaut werden. Dadurch wird die Struktur von vornherein festgelegt, allerdings bedeutet dieser Weg auch einige zusätzliche Arbeitsschritte.

Wenn der UHMW-PE-Kern vorgegeben wird, dann muss der Katalysator für die Schalenbildung auf dem Kern geträgert werden. Aufgrund der unpolaren Oberfläche des UHMW-PE-Kerns ist eine Trägerung analog zu der auf Silica, die auf der chemischen Bindung des Katalysators und Cokatalysators über die Hydroxylgruppen basiert, nicht ohne weiteres möglich. Daher müssen andere Wege gefunden werden, den Katalysator auf der UHMW-PE-Oberfläche zu immobilisieren.

4.4.1 *Kern-Schale Polymere durch die Polymerisation einer Metallocen/Aluminoxan/Monomer-Lösung – die modifizierte Ryttermethode*

Bei der Suche nach alternativen Trägerungsmethoden findet man die Arbeiten von Rytter [40, 41], der Metallocene auf Silica trägt, indem er bei tiefen Temperaturen ein Aluminoxan und ein Metallocen in einem flüssigen Monomer löst, Silica mit dieser Lösung imprägniert und dieses Gemisch durch Erhöhung der Temperatur polymerisiert. Entscheidend ist dabei die Anwendung der sogenannten „incipient-wetness“-Methode [61], nach der bei der Trägerung nur so viel Lösung eingesetzt wird, dass sie gerade die Poren des Silica füllt.

Diese Trägerungsmethode lässt sich für die Bildung von Kern-Schale-Polymeren modifizieren, indem anstelle des Silica UHMW-PE als Trägermaterial eingesetzt wird. Da UHMW-PE nicht wie Silica über ein derart großes Porenvolumen verfügt, ist eine Bildung des Polymers eher in den Randbereichen der UHMW-PE-Partikeln zu erwarten, so dass ein Kern-Schale-Polymer erhalten wird. Die Methode beschränkt sich auf flüssige Monomere, es kann also unter Normalbedingungen kein Ethylen für die Schalenbildung eingesetzt werden. Statt dessen wurden mit 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten und 1,7-Octadien drei verschiedene flüssige Monomere für die Kern-Schale-Polymerisation nach der Ryttermethode ausgesucht. Das eingesetzte UHMW-PE mit Partikeldurchmessern von etwa 1 mm wurde bewusst relativ grobkörnig gewählt, um anschließende morphologische Untersuchungen zu vereinfachen. Die Herstellung dieses UHMW-PE erfolgte mit einem selbst hergestellten heterogenen Zieglerkatalysator, geträgert auf Silica SP9-468.

Um eine ausreichende Aluminoxankonzentration zu gewährleisten, wurde nicht das nur schwer in Aliphaten lösliche Methylaluminoxan eingesetzt, sondern „modified Methylaluminoxan“ (MMAO), das durch einen geringen Anteil von Butylgruppen eine höhere Aliphatenlöslichkeit besitzt. Die genaue Herstellung der MMAO/Metallocen-Monomer-Lösung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Bei der Polymerisation der flüssigen Monomere ergibt sich abhängig vom Monomer ein sehr unterschiedliches Bild. Die Polymerisation von 1,7-Octadien führt zu einem stark vernetzten Polymer mit der Folge, dass nicht einzelne Kern-Schale-Polymerpartikeln erhalten werden, sondern eine nur mit großem mechanischem Aufwand auftrennbare Poly-1,7-octadien-Matrix, in der die UHMW-PE-Partikeln verteilt sind. Aus diesem Grund ist auch eine lichtmikroskopische Untersuchung einer einzelnen Partikel nicht möglich. Im DSC-Diagramm wird neben dem Schmelzpeak für den UHMW-PE-Kern bei 144 °C ein weiterer Peak bei 200 °C sichtbar, der wahrscheinlich auf die Polyoctadienhülle zurückzuführen ist.

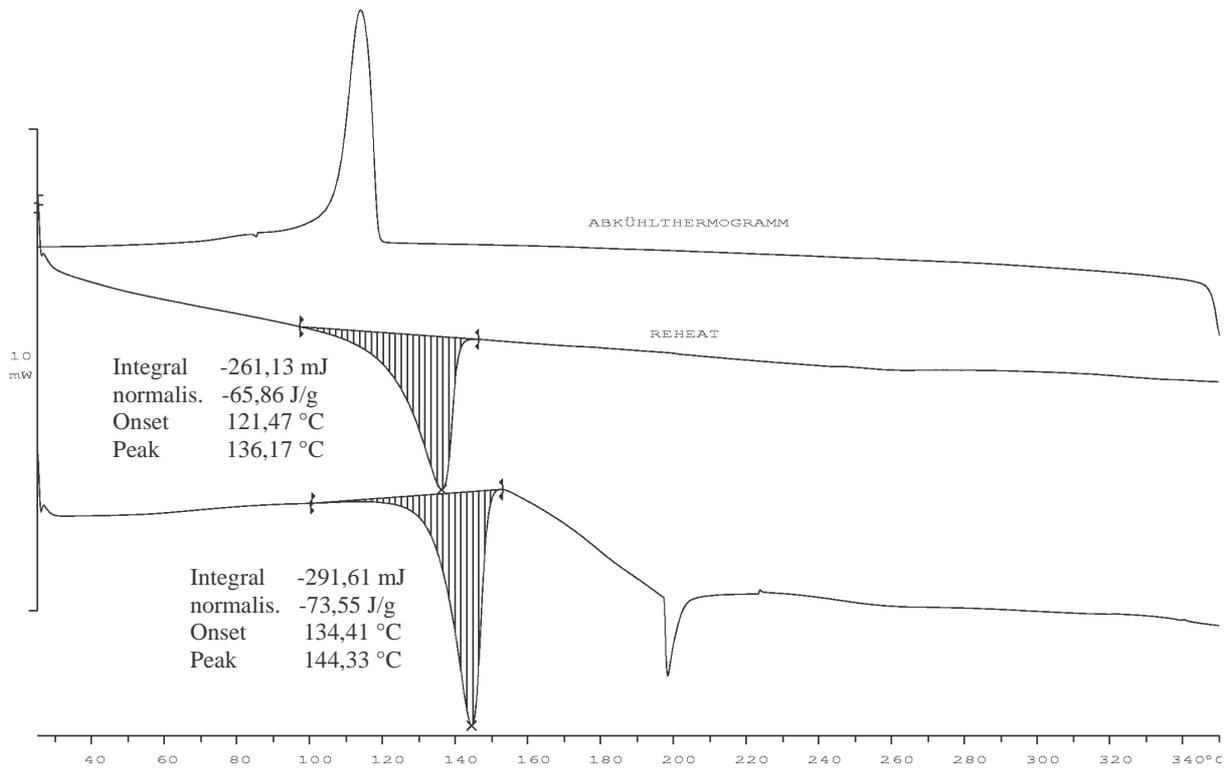


Abbildung 4-36: DSC-Diagramm des Polyethylen-Poly-1,7-octadien-Kern-Schale-Polymers

Die Schmelzenthalpie des UHMW-PE, die über die Gesamteinwaage des Polymers berechnet wird, liegt bei $-73,55 \text{ J/g}$ (Tabelle 4.12). Das reine UHMW-PE hat eine Schmelzenthalpie von $-198,5 \text{ J/g}$. Dies bedeutet, dass das UHMW-PE etwa ein Drittel der gesamten Polymermasse des Kern-Schale-Polymers mit 1,7-Octadien ausmacht und entspricht damit relativ genau dem bei der Polymerisation eingesetzten Massenverhältnis von UHMW-PE zu 1,7-Octadien.

Polymer	DSC-Werte des Polyethylenkerns:			Anteil des UHMW-PE-Kerns am Gesamtpolymer [%]
	Schmelzpunkt Peak [°C]	Schmelzenthalpie ¹⁾ [J/g]	Kristallinität ¹⁾ [%]	
Polyethylen	145,33	-198,5	68,45	100
Polyethylen-Poly-1-Hexen-Kern-Schale-Polymer	146,67	-79,19	27,31	39,89
Polyethylen-Poly-3-methyl-1-penten-Kern-Schale-Polymer	143,67	-63,99	22,07	32,24
Polyethylen-Poly-1,7-octadien-Kern-Schale-Polymer	144,33	-73,55	25,36	37,05

¹⁾ gemessen an der Gesamtmasse des Kern-Schale-Polymers

Tabelle 4-12: DSC-Daten der verschiedenen, über die modifizierte Ryttermethode hergestellten Kern-Schale-Polymere

Bei der Polymerisation von 3-Methyl-1-penten nach der modifizierten Ryttermethode wird ein Polymer erhalten, das teilweise ähnlich wie bei der 1,7-Octadienpolymerisation aus einer Poly-3-methyl-1-penten-Matrix mit UHMW-PE-Kernen besteht. Allerdings ist diese Matrix mit wesentlich geringerem mechanischem Aufwand in die einzelnen Kern-Schale-Partikeln trennbar. Teilweise liegen auch schon einzelne Kern-Schale-Partikeln vor. Die lichtmikroskopische Aufnahme einer Partikel in Abbildung 4.37 zeigt, dass der Polyethylenkern von einer Polymerschale umgeben ist. Die Oberflächenstruktur unterscheidet sich optisch stark von der des reinen UHMW-PE. Sie sieht rauer aus und diverse Hohlräume, die bei den UHMW-PE-Partikeln zu sehen sind, sind hier mit Polymer gefüllt.

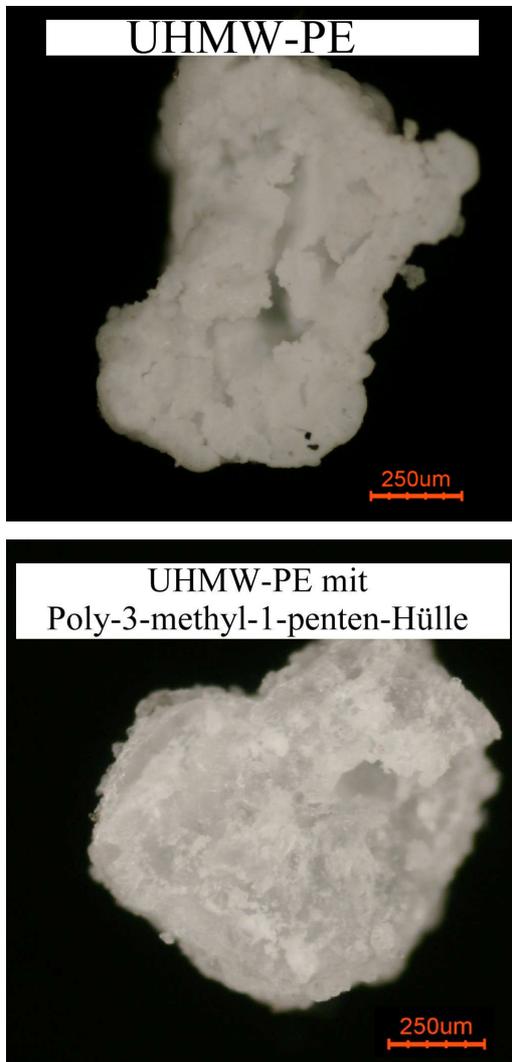


Abbildung 4-37: Vergleich der Morphologie des UHMW-PE und des über die modifizierte Ryttermethode mit 3-Methyl-1-penten hergestellten Kern-Schale-Polymers unter dem Lichtmikroskop

Die DSC-Analyse zeigt neben dem UHMW-PE-Schmelzpeak bei 144 °C eine weitere, nicht näher zu definierende Stoffumwandlung im Bereich 290-300 °C. Dieser Temperaturbereich entspricht dem in der Literatur [62] beschriebenen Schmelzbereich von Poly-3-methyl-1-penten. Der über die Schmelzenthalpie des UHMW-PE berechnete Massenanteil ergibt auch hier etwa ein Drittel und entspricht so dem bei der Polymerisation eingesetzten Massenverhältnis.

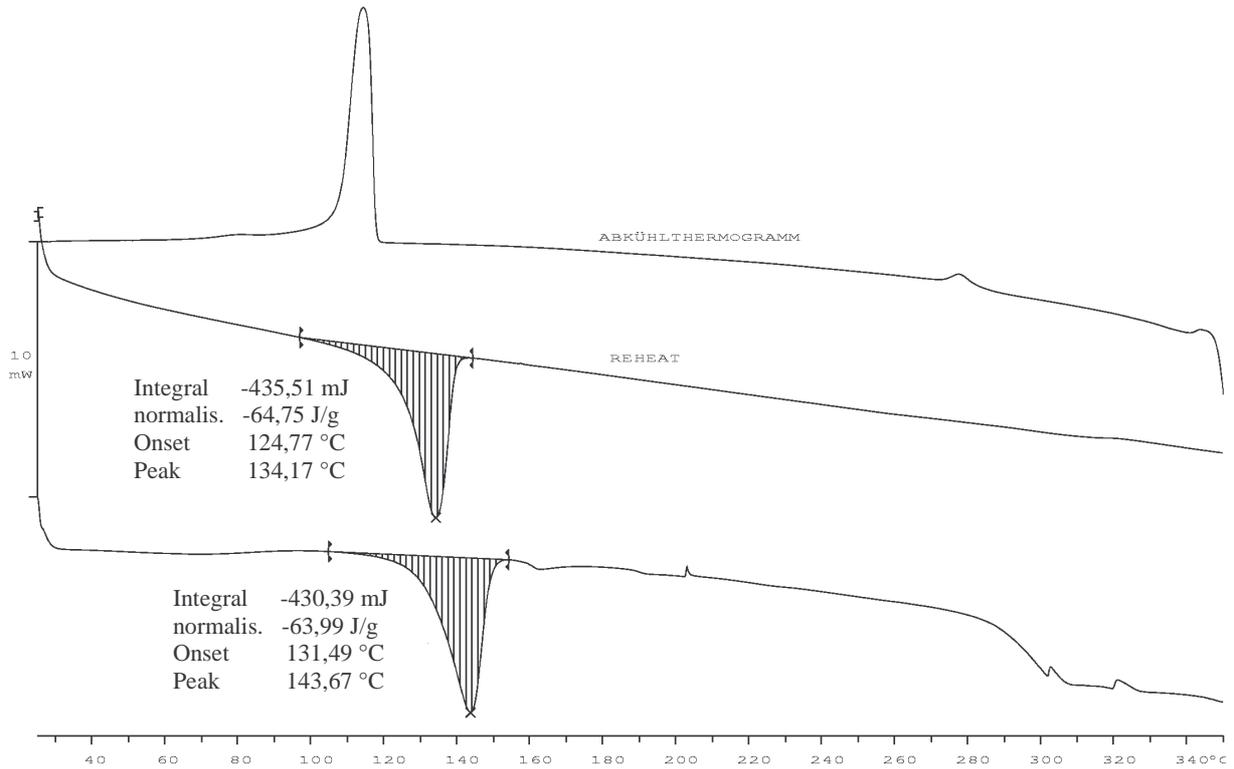


Abbildung 4-38: DSC-Diagramm des Polyethylen-Poly-3-methyl-1-penten-Kern-Schale-Polymers

Die Anwendung der modifizierten Ryttermethode auf das Monomer 1-Hexen ergibt ein Kern-Schale-Polymer mit einer klebrigen Poly-1-hexen-Hülle. In der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 4.39) ist die Struktur der UHMW-PE-Kernpartikel zu erkennen, die von einer Poly-1-hexen-Hülle überzogen ist.

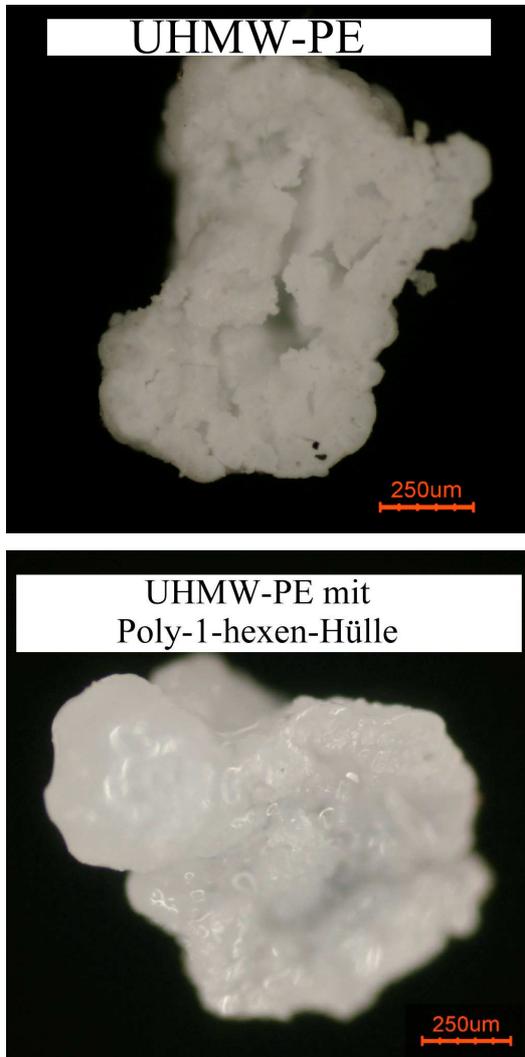


Abbildung 4-39: Vergleich der Morphologie des UHMW-PE und des über die modifizierte Ryttermethode mit 1-Hexen hergestellten Kern-Schale-Polymers unter dem Lichtmikroskop

Auch im DSC-Diagramm findet man beide Polymere wieder. Poly-1-hexen hat einen Glaspunkt bei -50 °C ([62]: -55 °C), das UHMW-PE hat seinen Schmelzpeak bei 146 °C . Wiederum berechnet sich das Polymermassenverhältnis von Poly-1-hexen zu UHMW-PE über die Schmelzenthalpie des UHMW-PE zu 2:1 und entspricht damit den bei der Polymerisation eingesetzten Verhältnissen.

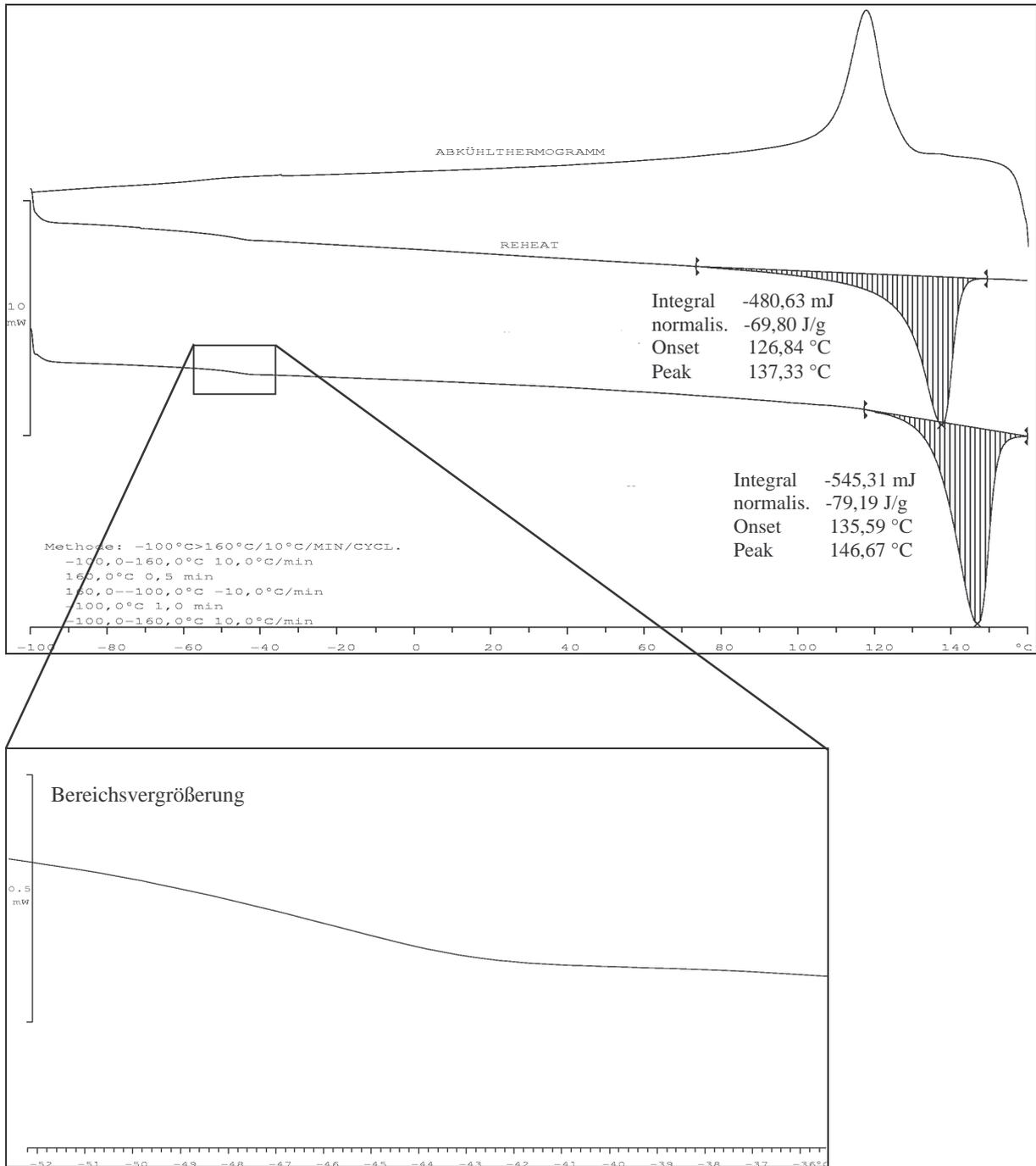


Abbildung 4-40: DSC-Diagramm des Polyethylen-Polyhexen-Kern-Schale-Polymers; die Bereichsvergrößerung zeigt den Glaspunkt der Polyhexenhülle

4.4.1.1 *Diskussion*

Die modifizierte Ryttermethode eignet sich zur Herstellung von Kern-Schale-Polymeren im Labormaßstab. Das eingesetzte Monomer wird jeweils quantitativ umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch isolierte Partikeln sind, wie lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen, von einer Polymerschicht überzogen und weisen die gewünschte Kern-Schale Struktur auf. Die Eigenschaften des Kern-Schale-Polymers hängen allerdings stark vom eingesetzten Monomer ab. Während Poly-1-hexen ein klebriges, nicht festes Polymer darstellt, bildet 3-Methyl-1-penten ein festes, sprödes Polymer. Da sich schon im Labormaßstab teilweise feste Polymerkuchen bilden, ist es schwer vorstellbar, dass diese Methode in einem größeren Maßstab, geschweige denn im industriellen Maßstab, praktikabel ist.

Die ursprüngliche, von Rytter eingeführte Variante mit Silica funktioniert, da Silica ein großes Porenvolumen hat und so in der Lage ist, flüssiges Monomer wie ein Schwamm aufzusaugen. Diese Eigenschaft fehlt dem hier eingesetzten Polyethylen, der Großteil des Monomers bleibt an der Oberfläche. Bei der anschließenden Polymerisation des flüssigen Monomers hat das zur Folge, dass viel Polymer in den Räumen zwischen den einzelnen Partikeln entsteht und diese zu einem einzigen Polymerkuchen zusammenwachsen. Bei einem Monomer wie 1-Hexen ist aufgrund der klebrigen Konsistenz des Poly-1-hexens die Folge nicht ganz so gravierend, bei den beiden anderen Monomeren 3-Methyl-1-penten und 1,7-Octadien jedoch ist es nicht möglich, diesen Polymerkuchen, der durch das harte, im Falle des 1,7-Octadiens sogar vernetzte Polymer zusammengehalten wird, zu trennen. Für alle drei Polymere gilt, dass sie über die Ryttermethode kein rieselfähiges Kern-Schale-Polymer bilden und so eine der Voraussetzungen für das Kern-Schale-Polymer nicht erfüllt wird.

Abhilfe könnte hier ein Kernpolymer mit einem großen Porenvolumen ähnlich dem des Silica schaffen, allerdings kann sicherlich nicht mehr von einer Kern-Schale-Struktur gesprochen werden, wenn das Schalenpolymer in den Poren des Kernpolymers entsteht.

4.5 Trägerung von MAO/Metallocen auf Polyethylen

Eine direkte Trägerung von MAO/Metallocen auf Polyethylen über „Adsorption“, wie es bei anderen Trägermaterialien wie Silica oder Magnesiumchlorid praktiziert wird, funktioniert nicht. Derartige Trägerungsversuche führen zu polymerisationsinaktiven Katalysatoren mit äußerst geringen Metalloccgehalten ($\approx 0,03$ Gew.-%). Fehlende funktionelle Gruppen und die unpolare Oberfläche des Polyethylens erfordern daher andere Trägerungsmethoden.

4.5.1 Trägerung von MAO/Metallocen auf Polyethylen durch Ausfällen

Die schlechte Löslichkeit von MAO in aliphatischen Lösungsmitteln nutzt Kioka zur Trägerung eines MAO-aktivierten Metallocens auf Polyethylen [63]. Er beschreibt dabei verschiedene Trägerungsreihenfolgen, um MAO/Metallocen auf dem Träger zu fixieren (Abbildung 4.41).

All diesen Trägerungsmethoden liegt zugrunde, dass MAO aus der toluolischen Lösung teilweise ausfällt, wenn ein aliphatisches Lösungsmittel hinzugegeben wird. Ist bei der Zugabe des aliphatischen Lösungsmittels zur toluolischen MAO/Metallocen-Lösung das als Trägermaterial fungierende Polyethylen anwesend, so soll MAO/Metallocen dann darauf ausfallen, und man erhält ein auf Polyethylen geträgertes MAO/Metallocen-Katalysatorsystem. Dabei wird entweder das Trägermaterial in der toluolischen MAO/Metallocen-Lösung vorgelegt und das aliphatische Lösungsmittel zugegeben oder das Trägermaterial wird im aliphatischen Lösungsmittel vorgelegt und die toluolische MAO/Metallocen-Lösung zugegeben.

Bei der Trägerung nach dieser Methode fällt auf, dass ein Großteil des ausfallenden MAO sich nicht auf der Oberfläche des anwesenden Polyethylens absetzt, sondern in Form extrem feiner, eigenständiger Festkörper ausfällt und sich beim darauffolgenden Abfiltrieren über eine Schutzgasfritte im Frittenboden festsetzt. Dadurch wird ein Katalysatorsystem erhalten, das lediglich einen Al-Gehalt von etwa 1 Gew.-% hat. Dementsprechend liegt auch die Katalysatoraktivität nahezu bei Null.

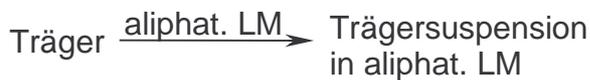
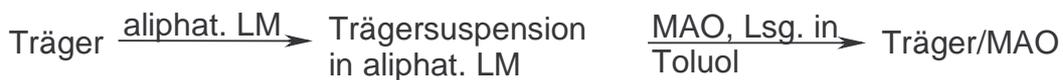
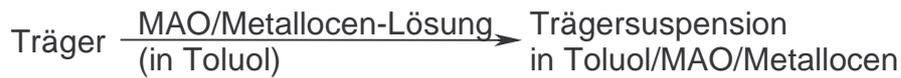
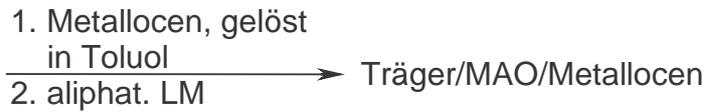


Abbildung 4-41: Verschiedene Trägerungsmethoden für MAO/Metallocen auf Polyethylen, die im Patent von Kioka [63] dargestellt werden

4.5.2 *Modifizierung der Trägerungsmethode nach Kioka – Das Katalysatorsystem KS 4*

Neben dem Ausfällen des MAO durch die Zugabe eines aliphatischen Lösungsmittels ist auch eine andere Methode denkbar: Das Ausfällen des MAO durch Entzug des vorhandenen Lösungsmittels. In diesem Fall wird die toluolische MAO/Metallocen-Lösung mit dem Trägermaterial, wiederum Polyethylen, vorgelegt und unter Rühren im Vakuum vorsichtig das Toluol abgezogen.

So wird das Katalysatorsystem KS 4 erhalten, das 14,73 Gew.-% Al und 0,29 Gew.-% Zr enthält. Allerdings ergeben sich neue Probleme derart, dass das geträgerte MAO sowohl toluol- als auch aliphatenlösliche Bestandteile hat. Eine Polymerisation in Suspension ist daher nicht möglich, da der Katalysator ausblutet und so die Morphologiekontrolle verloren geht. Wahrscheinlich wird bei dieser Trägerungsmethode das MAO/Metallocen auch nicht nur auf der Polyethylenoberfläche abgelagert, sondern es fällt auch in Form kleiner, fester MAO-Partikeln aus, die dann neben den Polyethylenträgerpartikeln vorliegen. Aufschluss kann hier die videomikroskopische Untersuchung des Katalysatorsystems bringen.

4.5.2.1 *Videomikroskopische Untersuchung von KS 4*

4.5.2.1.1 *Allgemeine Grundlagen zur Videomikroskopie [75]*

Die Videomikroskopie ist eine Methode, mit deren Hilfe das Wachstumsverhalten einzelner Katalysatorpartikeln bei der Gasphasenpolymerisation untersucht werden kann. Daher ist sie besonders gut für Katalysatorsysteme geeignet, bei denen die Morphologie eines einzelnen Katalysatorkorns eine entscheidende Rolle spielt wie in diesem Fall, wo jede einzelne Katalysatorpartikel eine möglichst gleichmäßige Polymerschale erhalten soll.

Bei der Videomikroskopie werden einzelne Katalysatorpartikeln unter Inertgasatmosphäre auf einem Träger in einem temperierbaren Reaktor vorgelegt. Die Reaktion wird durch das Aufpressen des gewünschten Monomergasdrucks gestartet. Über ein Sichtfenster ist die lichtmikroskopische Beobachtung einzelner Partikeln sowie die Aufnahme von Bildern in regelmäßigen Zeitabständen mit Hilfe einer Digitalkamera möglich. Aus der so erhaltenen Bildfolge folgt anschließend eine graphische Auswertung zum Partikelwachstum.

Eine genaue Beschreibung der Apparatur für die Videomikroskopie befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Mit einem Graphikprogramm werden die erhaltenen Bildfolgen so weit bearbeitet, dass durch Kontrastmaximierung und farbliche Binarisierung der Bilder die Polymerpartikeln klar von Untergrund unterscheidbar sind. Eine Auswertung des Partikelwachstums ist nur bei Partikeln möglich, die vom Anfang der Polymerisation bis zum Ende isoliert sind. Das bedeutet, dass zwei Partikeln, die zu dicht beieinander liegen oder während der Polymerisation zusammenwachsen, nicht für die graphische Auswertung in Frage kommen, wie in Abbildung 4.42 zu sehen ist.

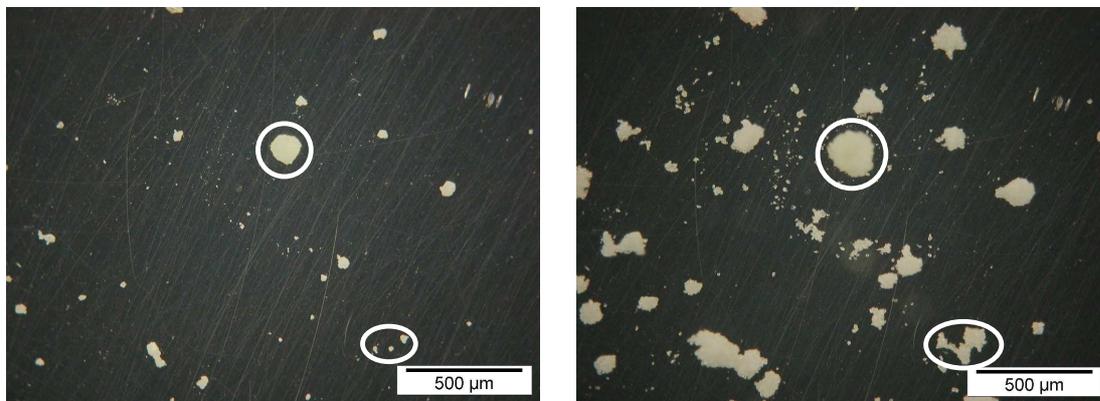


Abbildung 4-42: Beispielbilder für die Auswertung der videomikroskopischen Aufnahmen; Bereich 1 besteht aus einer einzelnen Partikel, die auch nach der Wachstumsphase noch isoliert ist, in Bereich 2 wachsen drei Partikeln zusammen, die daher für die Auswertung nicht in Frage kommen

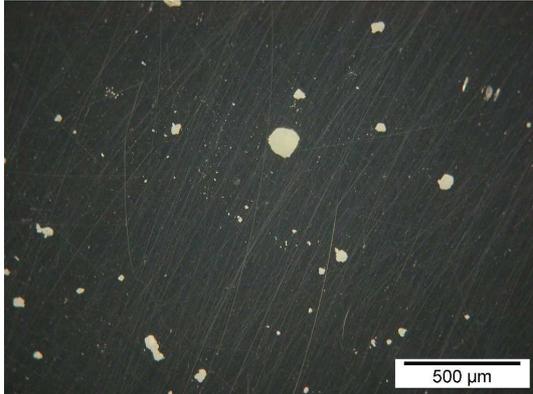
Nach der Festlegung der auszuwertenden Partikeln kann deren Projektionsfläche berechnet werden. Die Änderung der Projektionsfläche mit der Polymerisationszeit ist ein Maß für die Änderung der Partikelgröße. Das Partikelwachstum kann so durch die Auftragung der Projektionsfläche gegen die Polymerisationszeit für einzelne Partikeln dokumentiert werden.

Da eine Partikel keine zweidimensionale Projektionsfläche, sondern im Idealfall eine dreidimensionale Kugel darstellt, ist die Änderung des Kugelvolumens mit der Polymerisationszeit ein besseres Maß für die Untersuchung des Partikelwachstums. Näherungsweise kann ein Kreis mit der Größe der Projektionsfläche berechnet werden. Der „Äquivalentradius“ dieses Kreises entspricht dann dem Radius der näherungsweise kugelrunden Partikel, deren Volumen über diesen Radius bestimmt werden kann.

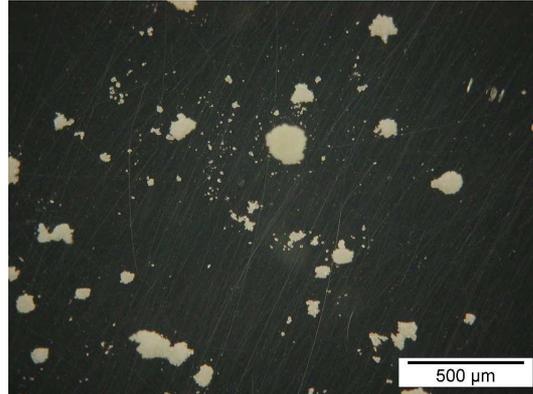
4.5.2.1.2 *Die Ergebnisse der videomikroskopischen Untersuchung von KS 4*

Wie schon bei der Trägerung gemutmaßt, wird das MAO/Metallocen-Gemisch nicht nur auf der Trägeroberfläche abgelagert, sondern fällt auch in Form eigenständiger MAO/Metallocen-Partikeln aus. Bei der videomikroskopischen Untersuchung wird dieses Phänomen besonders deutlich. Die Bilderfolge in Abbildung 4.43 zeigt beim Polymerisationsstart Partikeln unterschiedlicher Größen und zum Teil einen ganz feinen, kaum mit dem Auge wahrnehmbaren Staub. Dieser feine Staub stammt nicht von Trägermaterial, da dieses sehr viel grobkörniger ist. Statt dessen muss es sich bei diesem Staub um feine MAO/Metallocen-Partikeln handeln. Die folgenden Bilder nach fortgeschrittenen Polymerisationsstadien zeigen, dass dieser Staub äußerst polymerisationsaktiv ist und einen erheblichen Beitrag zur Polymerisation leistet. Quasi aus dem Nichts entstehen unregelmäßig geformte Polymerpartikeln von teilweise 50-100 μm Durchmesser. Diese feinen MAO/Metallocen-Partikeln bedeuten den Verlust der Morphologiekontrolle für diese Polymerisation unabhängig davon, ob sie in der Gasphase oder in Suspension stattfindet. Bei der Gasphasenpolymerisation bilden diese kleinen Partikeln eigenständiges Polyethylen, das dann als Nebenprodukt der Kern-Schale-Polymere auftritt. Bei der Suspensionspolymerisation lösen sich diese kleinen Partikeln entweder auf, was einem Ausbluten und einer parallel zur heterogenen Polymerisation ablaufenden homogenen Polymerisation gleichkäme, oder sie bilden auch hier eigenständige Polymerpartikeln ohne Kern-Schale-Struktur.

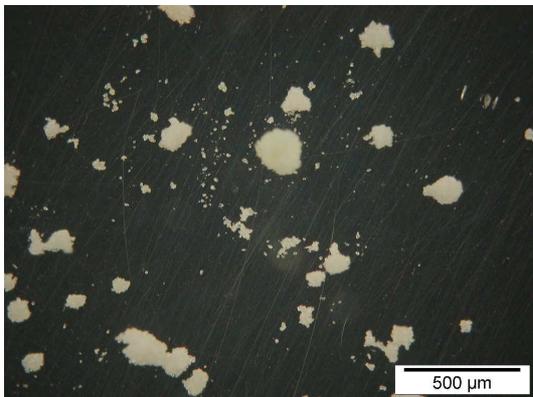
Polymerisationsstart:



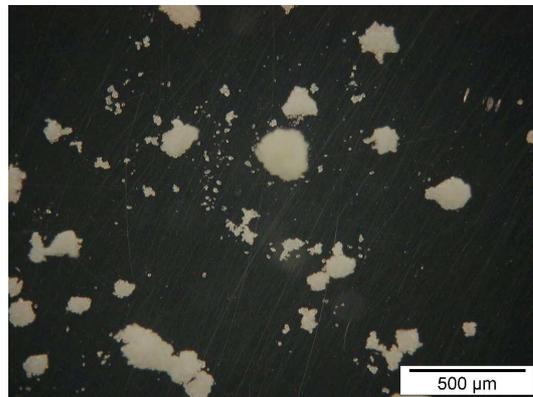
30 min:



60 min:



90 min:



120 min:

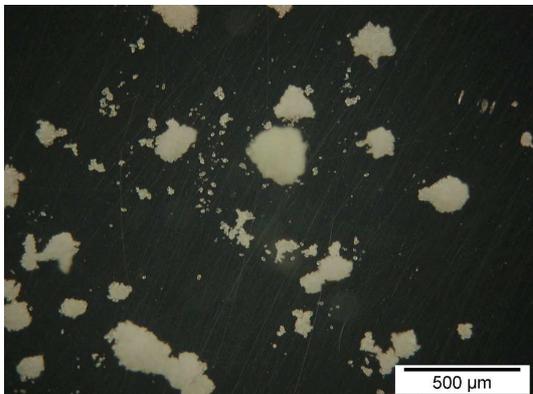


Abbildung 4-43: Aufnahmen der videomikroskopischen Untersuchung der Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem KS 4; neben den großen Polyethylenpartikeln entstehen auch viele kleine Partikeln aus kleinen ausgefallten MAO/Zirkonocenpartikeln

Für die graphische Auswertung wurden die in Abbildung 4.44 gezeigten Partikeln ausgewählt. Die übrigen Partikeln sind nicht auswertbar, da sie entweder während der Polymerisation zusammenwachsen oder aus dem Bildausschnitt herauswachsen. Man erhält die in Abbildung 4.45 bis 4.47 gezeigten Kurven, die die Änderung der Projektionsfläche, des Äquivalentkreisdurchmessers sowie des Kugelvolumens von der Polymerisationszeit zeigen.

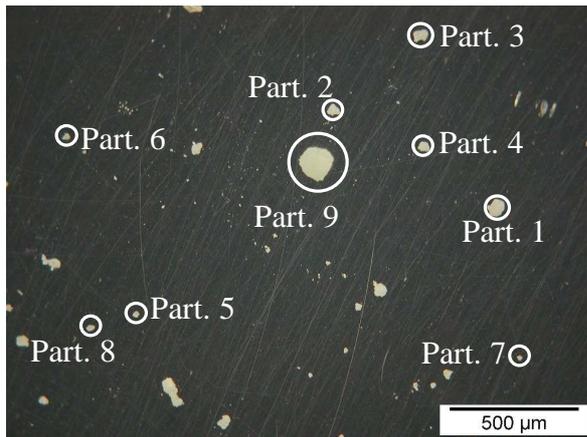


Abbildung 4-44: Zuordnung der ausgewerteten Partikeln bei der videomikroskopischen Untersuchung von KS 4

Alle untersuchten Partikeln zeigen ein mehr oder minder lineares Wachstum über die gesamte Zeitspanne. Auffallend ist, dass das Partikelwachstum umso stärker ist, je größer das Katalysatorkorn am Anfang der Polymerisation ist. Die größere Oberfläche bietet einer größeren Katalysatormenge Platz, die dann für die Bildung einer größeren Polymermenge pro Zeiteinheit als die kleinere Katalysatormenge der kleineren Partikeln sorgt. Vergleicht man aber das Volumen nach 200 Minuten Polymerisationszeit mit dem Anfangsvolumen der einzelnen Partikeln, so stellt man fest, dass die von Anfang an größte Partikel ihr Volumen nur etwa versechsfacht, während kleine Partikeln ihr Volumen teilweise sogar verzwanzigfachen. Die größere Katalysatormenge auf der größeren Trägerpartikel führt so zu einem größeren absoluten Wachstum. Eine kleinere Partikel jedoch hat eine größere Fläche pro Volumeneinheit und somit auch eine größere Katalysatormenge pro Volumeneinheit. Dadurch ist die pro Katalysatorträgervolumen gebildete Polymermenge bei den kleinen Partikeln größer. Diese Entwicklung der Polymerkorngröße mit der Polymerisationszeit ist vergleichbar mit den Ergebnissen der videomikroskopischen Untersuchung silicageträgerter Polymerisationskatalysatoren [64]. Auch bei diesen Katalysatorsystemen wachsen große Partikeln schneller als kleine. Allerdings beschränkt sich dort die Verteilung des Katalysators nicht nur auf die Partikeloberfläche. Üblicherweise ist bei derartigen Katalysatorsystemen der Katalysator homogen über die gesamte Trägerpartikel verteilt.

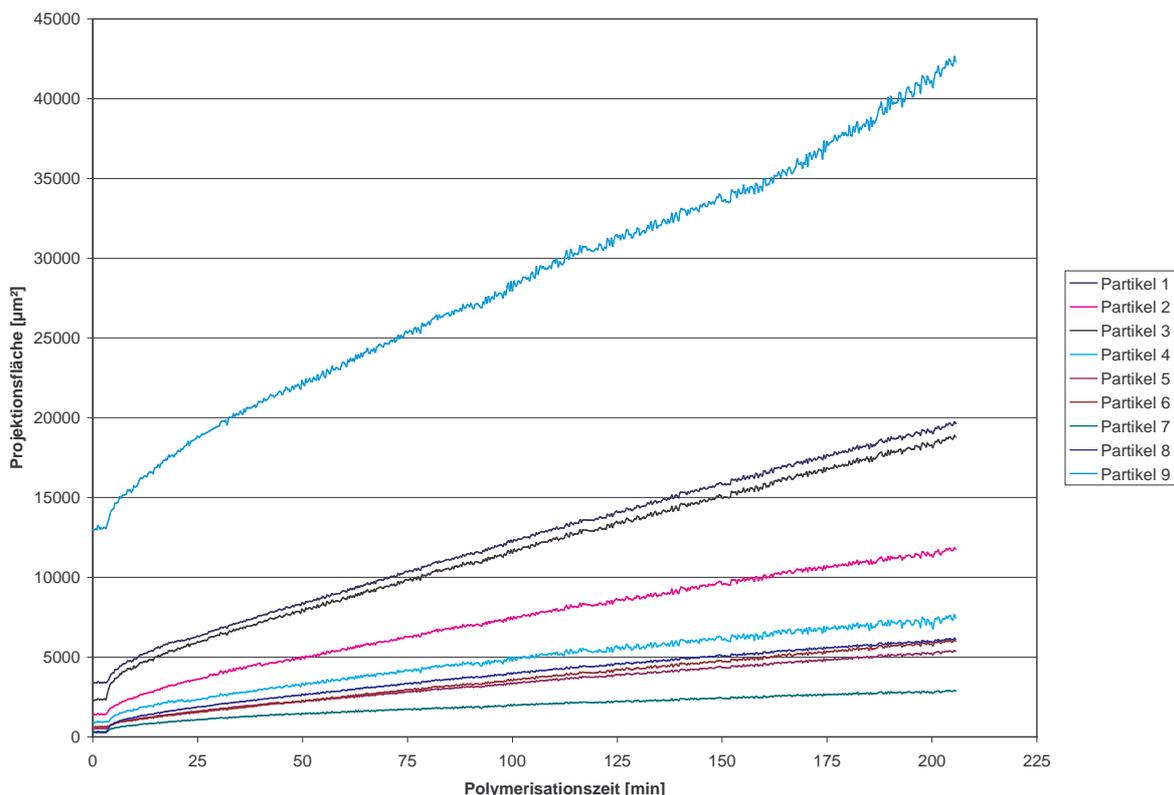


Abbildung 4-45: Änderung der Projektionsfläche einzelner Katalysatorpartikeln mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 4 bei 10 bar Ethylen druck, 25 °C

Der konstante, lineare Anstieg der Polymerkorngröße mit der Polymerisationszeit zeigt, dass der Katalysator auch über einen längeren Zeitraum nicht deaktiviert wird. Damit verhält sich KS 4 wiederum ähnlich den silicageträgerten Metallocenkatalysatoren, die, insbesondere bei der Betrachtung der Änderung der Partikelvolumina mit der Polymerisationszeit, über einen langen Zeitraum einen vergleichbaren linearen Verlauf zeigen [64]. Dies ist umso ungewöhnlicher, als die silicageträgerten Katalysatoren ganz andere Eigenschaften als KS 4 besitzen, die auch ein anderes Polymerisationsverhalten der einzelnen Katalysatorpartikeln erwarten lassen. Bei KS 4 sind die Katalysatorzentren, da sie auf der Partikeloberfläche sitzen, sehr schnell für das Monomergas erreichbar. Dadurch stellt sich bereits nach kurzer Polymerisationszeit ein lineares Wachstum der Polymerpartikeln ein. Aufgrund der Trägerungsmethode ist aber leicht vorstellbar, dass sich mit dem Ausfällen des MAO/Zirkonocen-Gemischs auf dem Polyethylen eine poröse Schicht festen MAOs und Zirkonocens um die einzelnen Partikeln gebildet hat. Bei der Polymerisation wird diese Schicht mit der Zeit auffragmentiert und sorgt so für ein lange andauerndes lineares Wachstum der Polymerpartikeln.

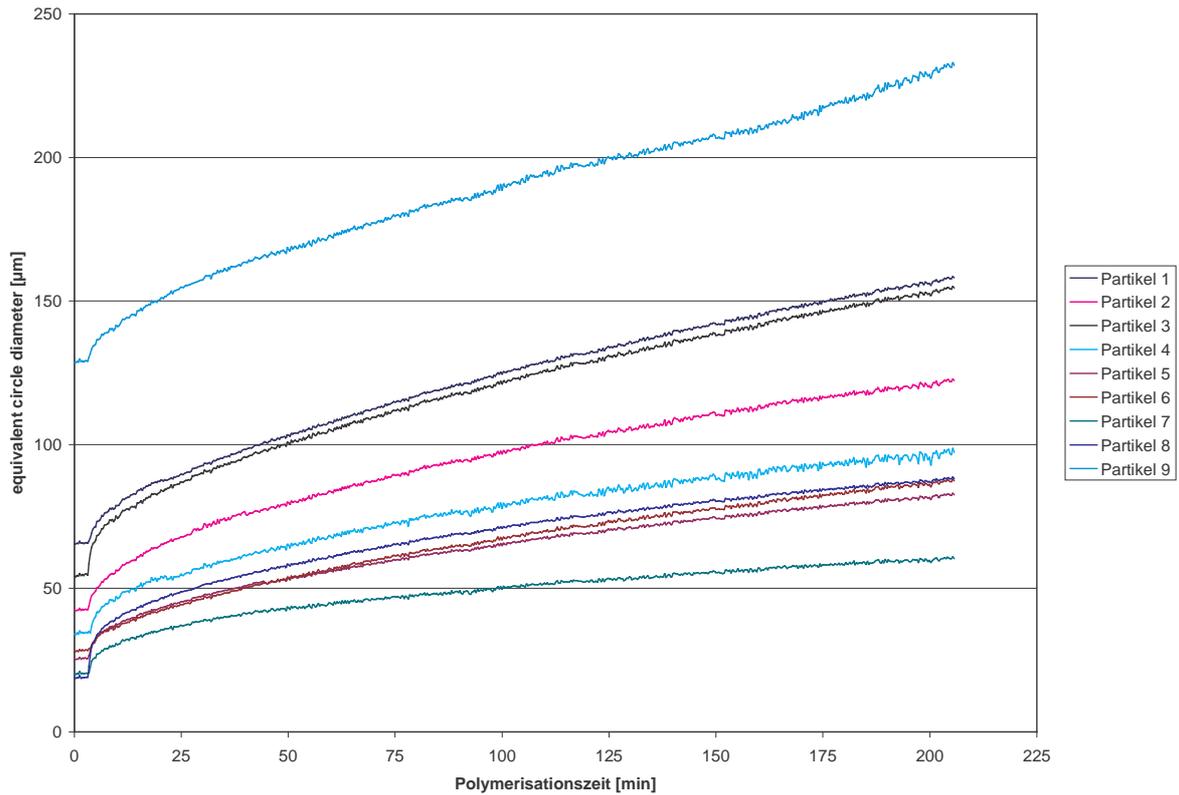


Abbildung 4-46: Änderung des Äquivalentkreisdurchmessers einzelner Katalysatorpartikeln mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 4 bei 10 bar Ethylendruck, 25 °C

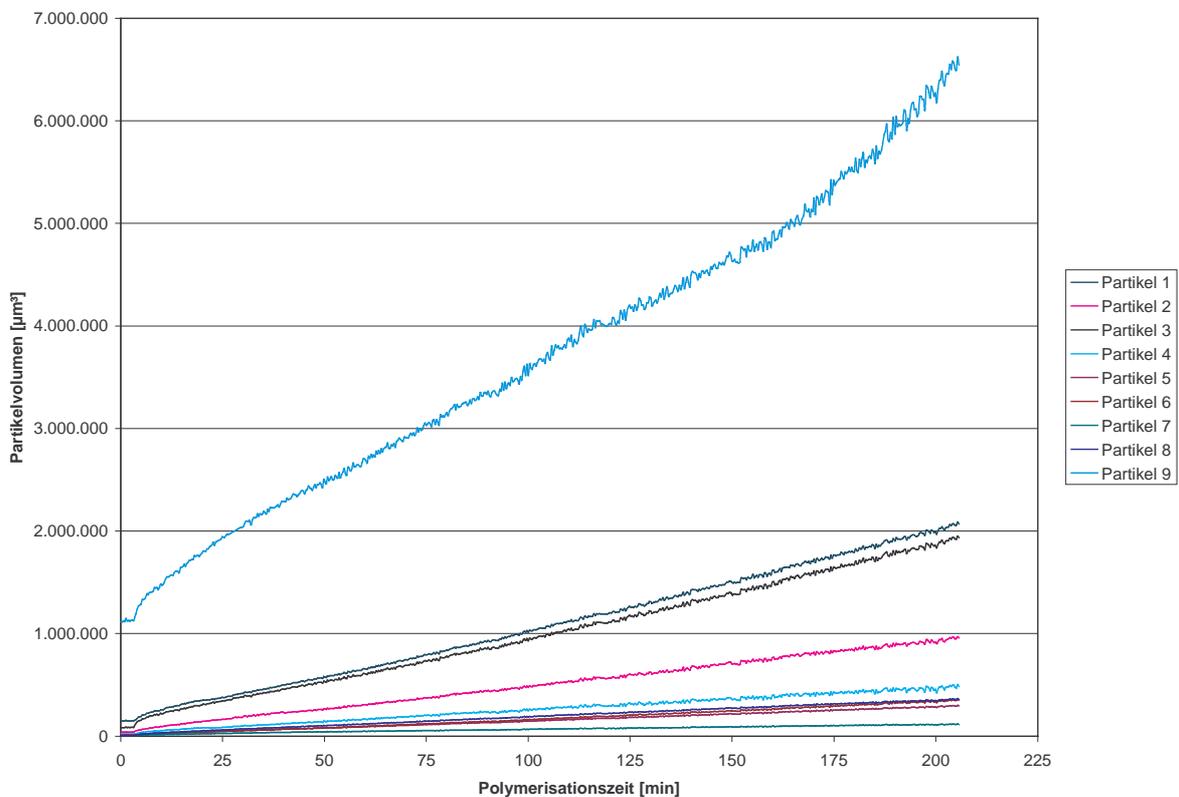


Abbildung 4-47: Änderung des Partikelvolumens einzelner Katalysatorpartikeln mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 4 bei 10 bar Ethylendruck, 25 °C

4.5.2.2 1-Hexen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem KS 4

Ein Polymerisationsversuch in Suspension wurde auch mit KS 4 unternommen. Als Monomer wurde aber nicht Ethylen gewählt. Statt dessen fiel die Wahl auf ein flüssiges Monomer, das schon bei der modifizierten Ryttermethode eingesetzte 1-Hexen. Das verwendete Lösungsmittel war Pentan, um ein allzu intensives Ausbluten des Katalysators zu vermeiden. KS 4 wurde in Pentan vorgelegt und 1-Hexen unter Kühlung zugetropft.

Das daraus erhaltene Kern-Schale-Polymer ähnelt dem aus der modifizierten Ryttermethode. Die lichtmikroskopische Aufnahme (Abbildung 4.48) zeigt eine Polyethylenpartikel mit einem glasigen Poly-1-hexen-Überzug.



Abbildung 4-48: Kern-Schale-Polymer mit 1-Hexen-Schale, hergestellt mit KS 4; das Polymer ähnelt stark dem über die modifizierte Ryttermethode hergestellten Polyethylen-Poly-1-Hexen-Polymer (Abbildung 4.39)

Um KS 4 auch für die Ethylenpolymerisation in Suspension einsetzen zu können, muss es weiter modifiziert werden. Es muss vermieden werden, dass feinkörniges MAO/Metalocen ausfällt, das nicht auf der Polyethylenoberfläche sitzt.

4.5.3 Oberflächenmodifiziertes UHMW-PE zur Herstellung von Kern-Schale-Polymeren

Die Optimierung der Katalysatorträgerung auf Polyethylen erfolgt über zwei Ansatzpunkte. Zum einen würde eine Funktionalisierung der Polyethylenoberfläche die Trägerung erleichtern. Für weitere Trägerungsversuche wurde daher ein kommerziell erhältliches oberflächenmodifiziertes UHMW-PE eingesetzt, um auch hier die Vorteile funktioneller Gruppen auf der Trägeroberfläche für die Trägerung zu nutzen. Es handelt sich dabei um UHMW-PE der Firma Aldrich, das durch eine Plasmabehandlung Hydroxyl- und Carboxylgruppen auf der Oberfläche besitzt. Da die Herstellerangaben zur Funktionalität nur qualitativer Natur waren, wurde das Polymer zunächst spektroskopisch und elektronenmikroskopisch untersucht, um die Unterschiede zu herkömmlichem UHMW-PE herauszustellen.

4.5.3.1 Untersuchung des oberflächenmodifizierten UHMW-PE

Zunächst wurde ein IR-Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE und zum Vergleich eines von „normalem“ UHMW-PE aufgenommen. Dazu wird der Kunststoff zu einer dünnen Folie verschmolzen und anschließend die Absorption des Infrarotlichts durch diese Folie gemessen. Vergleicht man das IR-Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE (Abbildung 4.49) mit dem des „normalen“ UHMW-PE (Abbildung 4.50), so fällt zunächst auf, dass beide Spektren durch die CH₂-Schwingungen bei den Wellenzahlen um 2900 cm⁻¹ (CH₂-Valenzschwingung), 1470 cm⁻¹ (CH₂-Deformationsschwingung) und 730 bzw. 720 cm⁻¹ (CH₂-Deformationsschwingung) dominiert werden. Die übrigen Absorptionsbanden sind ebenfalls nahezu identisch, wenn auch bei dem Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE wesentlich schwächer ausgeprägt. Da aber auch die CH₂-Absorptionsbanden des oberflächenmodifizierten UHMW-PE weniger intensiv sind, lässt sich daraus schließen, dass die PE-Folie, mit der das IR-Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE aufgenommen wurde, dünner war als die für das „normale“ UHMW-PE, so dass die Absorption etwas schwächer ausfällt.

Eine sehr schwache Absorptionsbande bei 1713 cm⁻¹ (C=O-Valenzschwingung der Carbonsäure) sowie eine Absorptionsbande für H₂O bei 3414 cm⁻¹ im IR-Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE lässt die Anwesenheit funktioneller Gruppen erahnen, zumal diese Absorptionsbanden im IR-Spektrum des „normalen“ UHMW-PE nicht

vorkommen. Der „Wasserbauch“ bei 3414 cm^{-1} spricht für eine etwas hydrophilere Oberfläche des oberflächenmodifizierten UHMW-PE, die durch die funktionellen Gruppen hervorgerufen wird und auch eine Adsorption geringer Wassermengen ermöglicht, die sich so im IR-Spektrum wiederfinden.

Deutlich sichtbar wird der Unterschied der beiden Polymere beim Versuch, sie in Wasser einzurühren. Während das oberflächenmodifizierte UHMW-PE nach kurzer Rührzeit eine Suspension bildet, bleibt das „normale“ UHMW-PE immer auf der Wasseroberfläche und lässt sich nicht einrühren. Auch dies ist ein Beweis für die funktionalisierte Oberfläche des oberflächenmodifizierten UHMW-PE, die die Hydrophilie hervorruft.

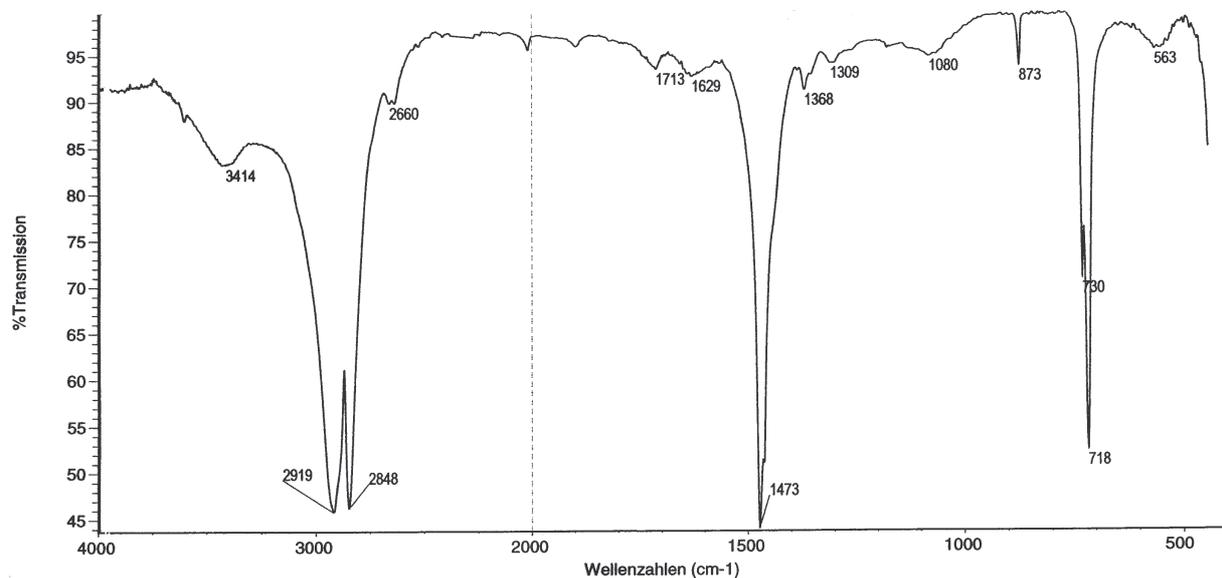


Abbildung 4-49: IR-Spektrum des oberflächenmodifizierten UHMW-PE

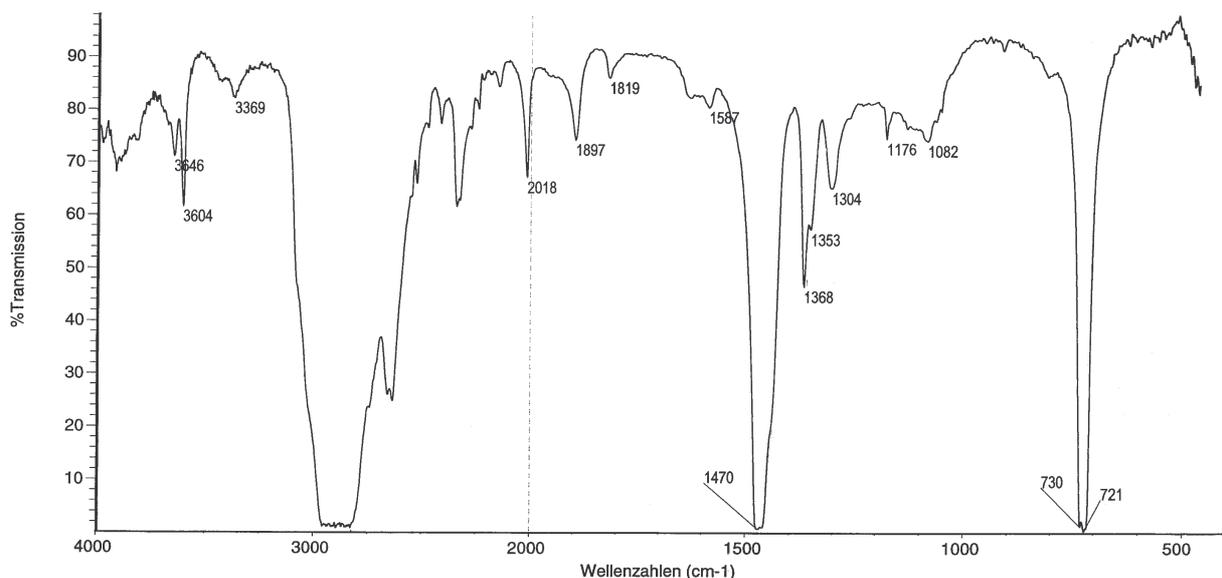


Abbildung 4-50: IR-Spektrum des "normalen" UHMW-PE

Die REM-Aufnahmen des oberflächenmodifizierten UHMW-PE (Abbildung 4.51) zeigen eine schuppenartige Oberfläche mit einzelnen „Polymerfäden“ zwischen den Schuppen. Diese Oberflächenstruktur trifft man bei Polyethylen häufig an.

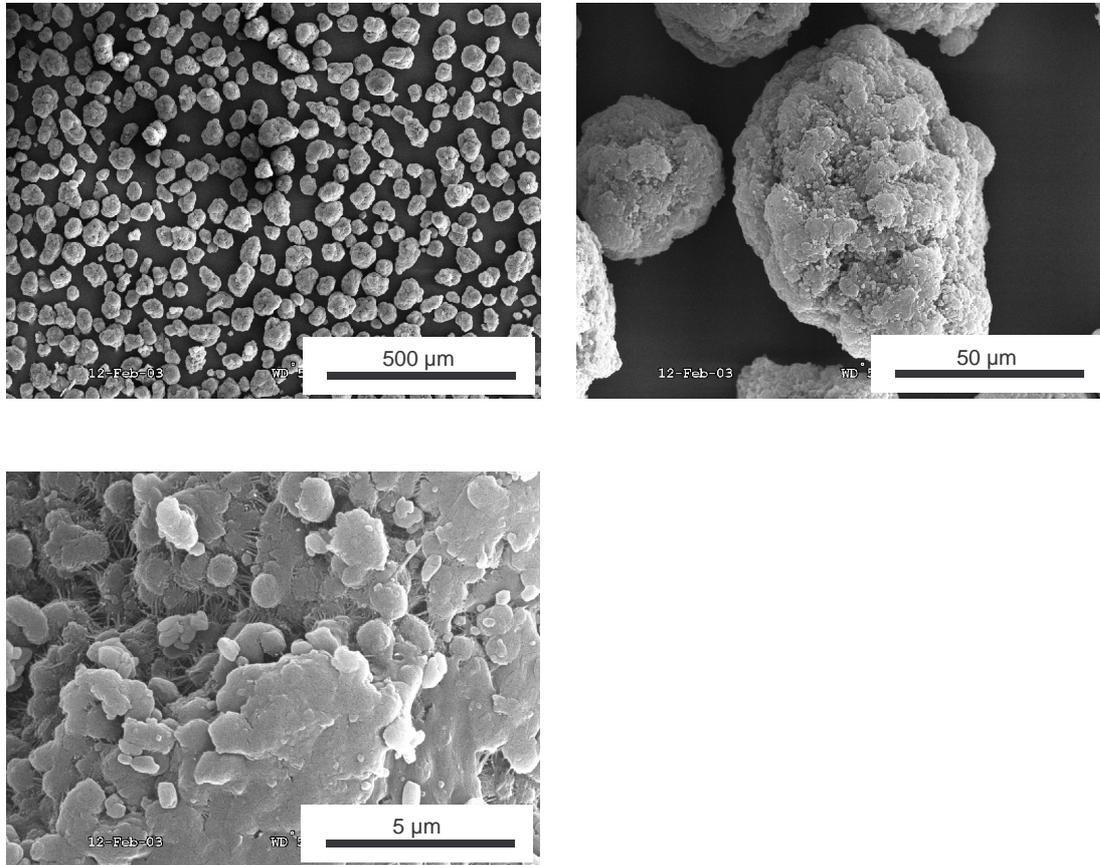


Abbildung 4-51: REM-Aufnahmen des oberflächenmodifizierten UHMW-PE

Ungewöhnlich hingegen ist das EDX-Mapping eines Mikrotomschnitts des oberflächenmodifizierten Polyethylens (Abbildung 4.52). Es zeigt zahlreiche Calciumablagerungen auf der Partikeloberfläche, die schon im Übersichtsbild als weiße Punkte sichtbar werden. Möglicherweise sind sie eine Folge der Oberflächenmodifizierung, zu der keine näheren Herstellerangaben bekannt sind.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich das oberflächenmodifizierte Polyethylen gut für die Trägerung von MAO/Metalocen eignen sollte. Ein, wenn auch geringer, Anteil funktioneller Gruppen konnte über das IR-Spektrum und die Hydrophilie des Polyethylens nachgewiesen werden. Die Oberfläche bietet durch ihre schuppenartige, mit „Polymerfäden“ durchsetzte, leicht unregelmäßige Struktur eine ausreichende Anzahl von Kavitäten und kleineren Zwischenräumen, in denen der Katalysator sich bei der Trägerung festsetzen kann.

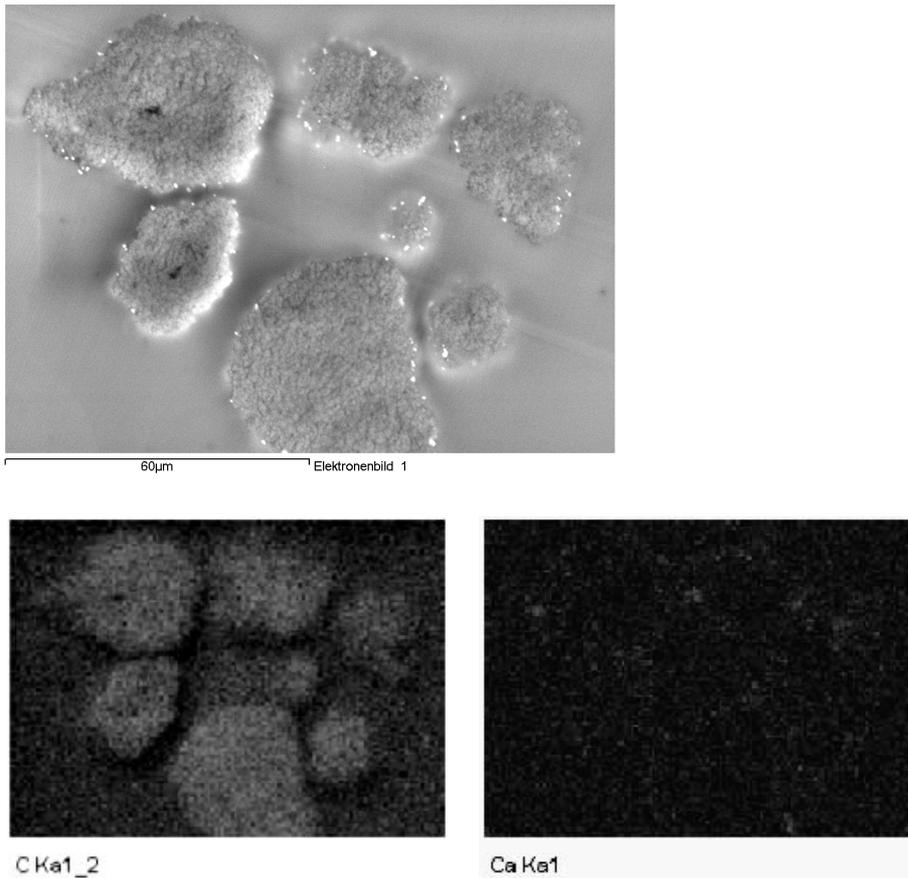


Abbildung 4-52: EDX-Mapping eines Mikrotomschnitts des oberflächenmodifizierten UHMW-PE; an der Partikeloberfläche sind Calciumablagerungen zu erkennen

4.5.3.2 Trägerung des Katalysators – das Katalysatorsystem KS 5

Der nächste Optimierungsschritt nach der Auswechslung des Trägermaterials ist die Änderung der Trägerungsmethode. Das Ausfällen von MAO/Metalocen auf Polyethylen aus der toluolischen Lösung bringt einige Nachteile mit sich. Wie im vorangegangenen Kapitel ersichtlich wurde, erfolgt die Ausfällung nicht ausschließlich auf den Polyethylenpartikeln. Als Nebenprodukt entstehen mit Metalocen durchsetzte Partikeln aus festem MAO, die ebenfalls Ethylen polymerisieren, so dass neben den Kern-Schale-Polymeren Polymerpartikeln unterschiedlicher Größe entstehen, die keinen UHMW-PE-Kern aufweisen. Die teilweise vorhandene Löslichkeit des ausgefällten MAO sowohl in Toluol als auch in aliphatischen Lösungsmitteln macht außerdem eine morphologisch kontrollierte Polymerisation in einem dieser beiden Medien unmöglich.

Diese Problematik lässt sich jedoch durch eine einfache Nachbehandlung des geträgerten Katalysators umgehen. Nach der Ausfällung von MAO/Metalocen aus der

toluolischen Lösung wird das Produkt in einem aliphatischen Lösungsmittel, in diesem Fall Exxsol, wieder aufgenommen. Dabei lösen sich zum einen die kleinen MAO/Metallocen-Partikeln, die nicht auf der Polymeroberfläche sitzen, wieder auf, zum anderen werden auch die aliphatenlöslichen Bestandteile gelöst. Zurück bleibt das Katalysatorsystem KS 5, das für die Ethylenpolymerisation in aliphatischen Lösungsmitteln geeignet ist.

4.5.3.3 Untersuchung des Katalysatorsystems KS 5

Die Elementaranalyse des Katalysatorsystems ergibt einen Aluminiumgehalt von 2,88 Gew.-% sowie einen Zirkongehalt von 0,13 Gew.-%.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von KS 5 scheint sich der Katalysator (Abbildung 4.53) vom Trägermaterial (Abbildung 4.51) kaum zu unterscheiden.

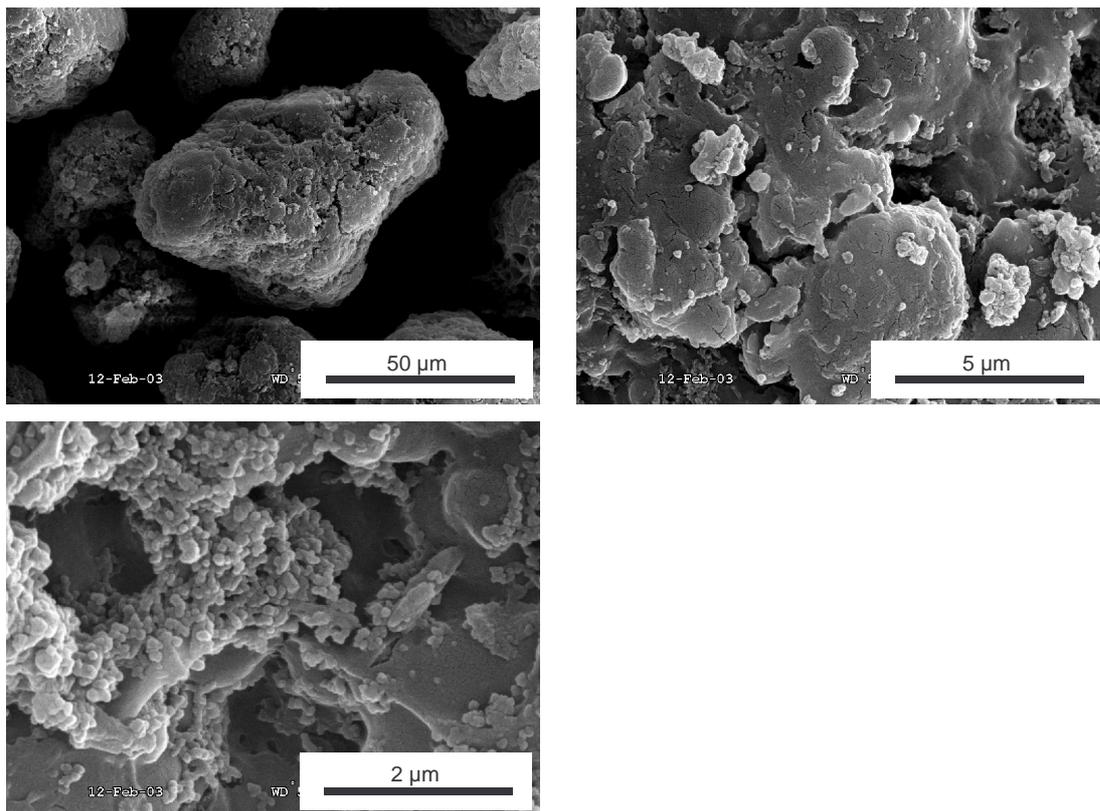


Abbildung 4-53: REM-Aufnahmen des Katalysatorsystems KS 5; in den Kavitäten sind korallenartige Ablagerungen sichtbar, die wahrscheinlich vom geträgerten MAO stammen

Beide weisen Polyethylenpartikeln von ähnlicher Größe mit einer schuppigen Oberfläche auf. Erst eine genauere Betrachtung bei stärkerer Vergrößerung offenbart die Unterschiede. Beim Trägermaterial werden die Schuppen teilweise durch Polymerfäden

zusammengehalten. Diese sind bei dem geträgerten Katalysator nicht mehr zu finden. An ihrer Stelle werden korallenartige Gebilde sichtbar. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um MAO, das sich bevorzugt an den Polymerfäden anlagert, da es dort eine große Oberfläche und viele Hohlräume vorfindet, während eine Ablagerung des MAO auf den glatten Polyethylenschuppen nahezu unmöglich ist.

Die Verteilung des MAO lässt sich wiederum über die EDX-Analyse eines Mikrotomschnitts des Katalysatorsystems untersuchen, während der geringe Zirkongehalt unter der Detektionsgrenze liegt. Da die Katalysatorherstellung jedoch aus einer toluolischen MAO/Zirkonocenlösung erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass das Zirkonocen dort anzutreffen ist, wo auch MAO anwesend ist.

Im EDX-Linescan (Abbildung 4.54) ist zunächst zu sehen, dass lediglich am Partikelrand Aluminium anzutreffen ist. Diese Form der Trägerung bringt somit das gewünschte Ergebnis, der Katalysator befindet sich lediglich am Partikelrand.

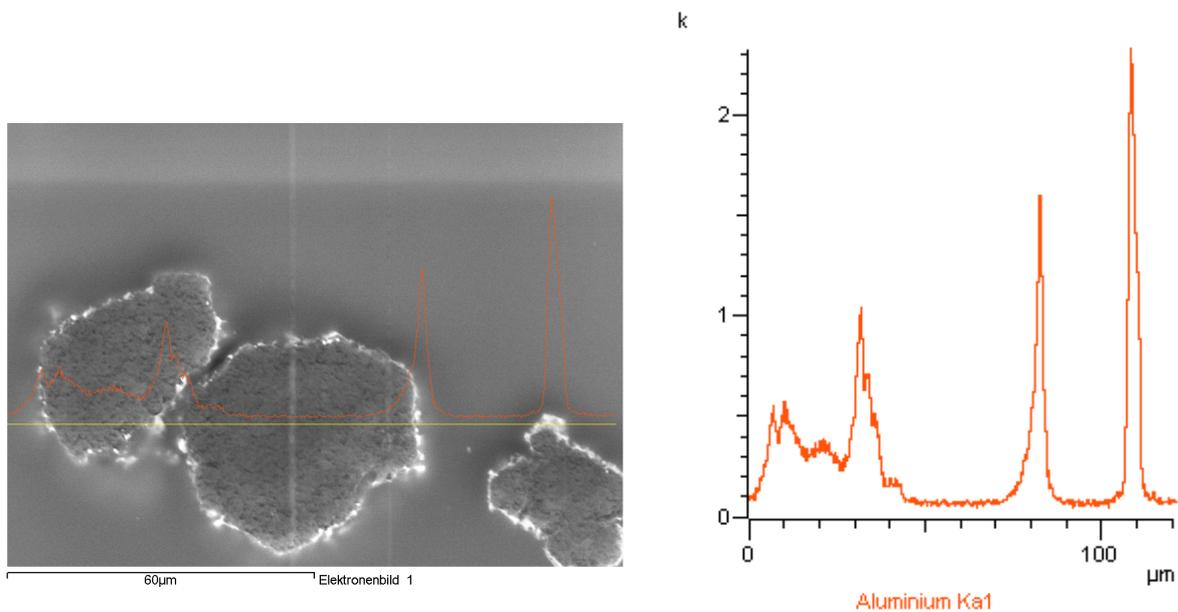


Abbildung 4-54: EDX-Linescan eines Mikrotomschnitts des Katalysatorsystems KS 5; MAO ist nur auf der Partikeloberfläche anzutreffen

Ein etwas repräsentativeres Bild ergibt das EDX-Mapping (Abbildung 4.55). Hier können mehrere Partikeln betrachtet werden, und es zeigen sich einige unerwünschte Nebeneffekte der Trägerungsmethode. Durch das Ausfällen von MAO/Zirkonocen aus der toluolischen Lösung entstehen teilweise Agglomerate, die aus mehreren UHMW-PE-Partikeln bestehen und durch festes MAO zusammengehalten werden. Bei einer anschließenden Ethylenpolymerisation würde aus einem solchen Agglomerat ein Kern-Schale-Polymer mit mehreren Kernen entstehen, sofern sich dieses Agglomerat bei der Polymerisation nicht auflöst.

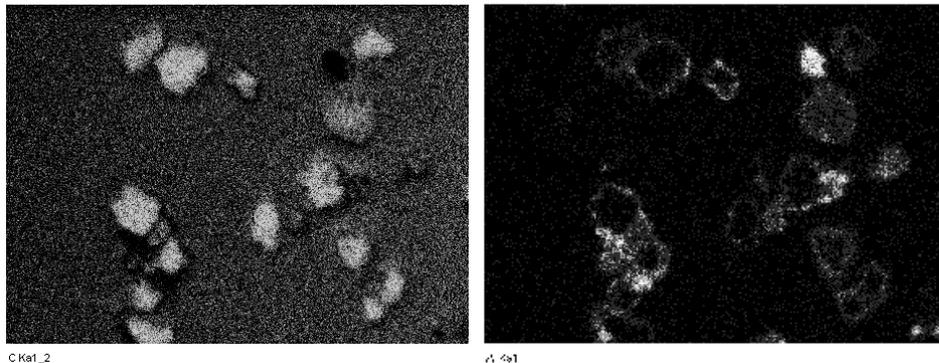
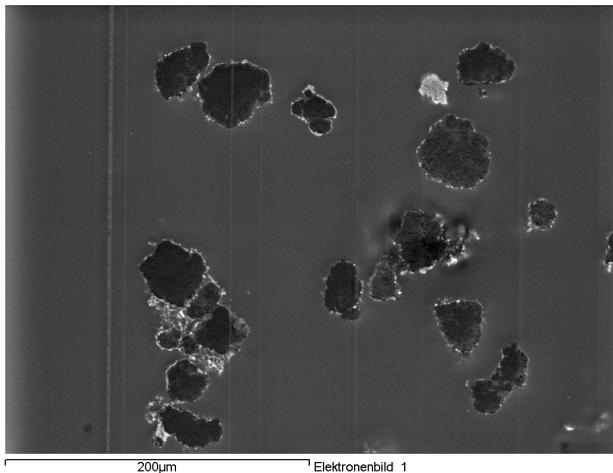


Abbildung 4-55: EDX-Mapping des Katalysatorsystems KS 5; unten links die Kohlenstoffverteilung, rechts die Aluminiumverteilung; MAO ist hauptsächlich auf der Oberfläche geträgert, es finden sich aber auch Agglomerate und einzelne Partikeln aus festem MAO

In der rechten oberen Bildecke der Abbildung 4.55 ist außerdem eine sehr helle Partikel zu erkennen. Beim EDX-Mapping zeigt sich, dass diese Partikel keinen Kohlenstoff, aber eine sehr hohe Aluminiumkonzentration enthält. Der fehlende Kohlenstoff deutet darauf hin, dass es sich hierbei nicht um eine UHMW-PE-Partikel mit einer MAO/Zirkonocen-Schale handelt, sondern statt dessen um eine Partikel, die nur aus festem MAO/Zirkonocen besteht. Derartige

Partikeln entstehen bei der Trägerung, wenn das MAO nicht auf der UHMW-PE-Oberfläche, sondern zum Beispiel am Gefäßrand ausfällt. Sie bilden bei einer anschließenden Ethylenpolymerisation keine Kern-Schale-Polymere, da ihnen der UHMW-PE-Kern fehlt, und es entstehen Störstellen in der Polymermatrix. Möglich ist aber auch, dass es sich um ein Artefakt handelt, das bei der Präparation des Mikrotomschnittes entstanden ist, indem eine Katalysatorpartikel am äußersten Rand so angeschnitten wurde, dass die Schnittfläche genau im Aluminiumring um die Partikel liegt und so kein Kohlenstoff anwesend ist.

Das Auflösen der exxsollöslichen Bestandteile und die Verwendung des oberflächenmodifizierten UHMW-PE verbessern somit die Morphologie des Katalysators, wie die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt. Die Aluminiumverteilung ist aber auch hier nicht homogen, der Aluminiumgehalt ist nicht in allen Randbereichen gleich. Ob diese Verteilung für die Bildung von Kern-Schale-Polymeren bereits ausreichend ist, zeigt sich bei der Ethylenpolymerisation in Suspension und unter dem Videomikroskop in Gasphase.

4.5.3.4 *Suspensionspolymerisation mit KS 5*

Da die aliphatenlöslichen Bestandteile des MAO bei der Trägerung durch einen zusätzlichen Schritt bereits in Exxsol gelöst wurden, sollte das Katalysatorsystem ohne exxsollösliche Bestandteile vorliegen und eine kontrollierte Suspensionspolymerisation ermöglichen, ohne dass der Katalysator während der Polymerisation ausblutet. Bei der Ethylenpolymerisation wurden dem Exxsol noch 0,4 mmol TiBA als Scavenger zugesetzt. Die Polymerisationszeiten wurden mit 5, 10 und 15 Minuten sehr kurz gewählt. Bei herkömmlichen heterogenen Polymerisationskatalysatoren ist es das Ziel, möglichst viel Polymer pro Katalysatorkorn herzustellen, um einerseits eine besonders hohe Aktivität zu haben, andererseits aber auch möglichst geringe Katalysatorrückstände im Polymerkorn zu haben, da dieser bei Polymerisationskatalysatoren im Polymer verbleibt [10] und nach Möglichkeit nur in Konzentrationen vorliegen soll, die im ppm-Bereich liegen. Von dieser „klassischen“ Denkweise muss bei dem Katalysatorsystem KS 5 Abstand genommen werden, da in diesem Fall das Katalysatorkorn bei der Polymerisation als Kern unversehrt bleiben soll und das entstehende Polymer nur eine Schale bilden soll, die nicht so dick ist, so dass der Massenanteil des Kerns am Gesamtpolymer nur im ppm-Bereich liegt. Um ein vernünftiges Massenverhältnis von Kern und Schale zu erhalten, wurden daher derart kurze Polymerisationszeiten gewählt.

t_p [min]	$p_{C_2H_4}$ [bar]	Kat.-Einsatz [mg]	Ausbeute [mg]	Ausbeute abzgl. Kat.-Einsatz [mg]	Aktivität [kg/(mmol*bar*h)]
15	1	100	247,1	147,1	0,336
10	1	100	196,6	96,6	0,331
5	1	100	162,2	62,2	0,427

Tabelle 4-13: Ethylenpolymerisation mit KS 5 in Suspension bei verschiedenen Polymerisationszeiten

Wie in Tabelle 4.13 ersichtlich ist, bildet der Katalysator bei einem Ethylen Druck von 1 bar bereits nach fünf Minuten Polymerisationszeit eine Polyethylenmenge, die zwei Dritteln der Masse des eingesetzten Trägermaterials, also der des Polymerkerns entspricht. Mit zunehmender Polymerisationszeit nimmt die Masse des Schalenpolymers entsprechend zu, nach zehn Minuten erreicht sie schon die Masse des eingesetzten Kernpolymers und nach fünfzehn Minuten die anderthalbfache Masse.

Kernpolymer und Schalenpolymer besitzen, obwohl beide Polyethylen sind, einen kleinen Unterschied in ihrem Schmelzbereich. Das niedermolekulare Schalenpolymer hat einen Schmelzpunkt von 140,3 °C (Peakminimum), das hochmolekulare Kernpolymer von 146,0 °C (Peakminimum). Diese leichte Differenz im Schmelzbereich ermöglicht trotz einer Überlagerung auch eine Unterscheidung mittels DSC. Die Schmelzpeaks der verschiedenen Kern-Schale-Polymere werden, wie in Abbildung 4.56 zu sehen, mit zunehmender Polymerisationszeit durch das Schalenpolymer dominiert, das Minimum bei der niedrigeren Schmelztemperatur des Schalenpolymers ist umso ausgeprägter, je länger die Polymerisationszeit ist. Die sichtbare Verbreiterung des Schmelzpeaks der Kern-Schale-Polymere mit zwei Minima ist auch ein indirekter Beweis dafür, dass zwei Polyethylene nebeneinander vorliegen, möglicherweise sogar als Kern-Schale-Polymere. Ein einheitliches Polyethylen würde, auch bei einer entsprechend breiten Molmassenverteilung, keinen aufgespaltenen Schmelzpeak im DSC zeigen.

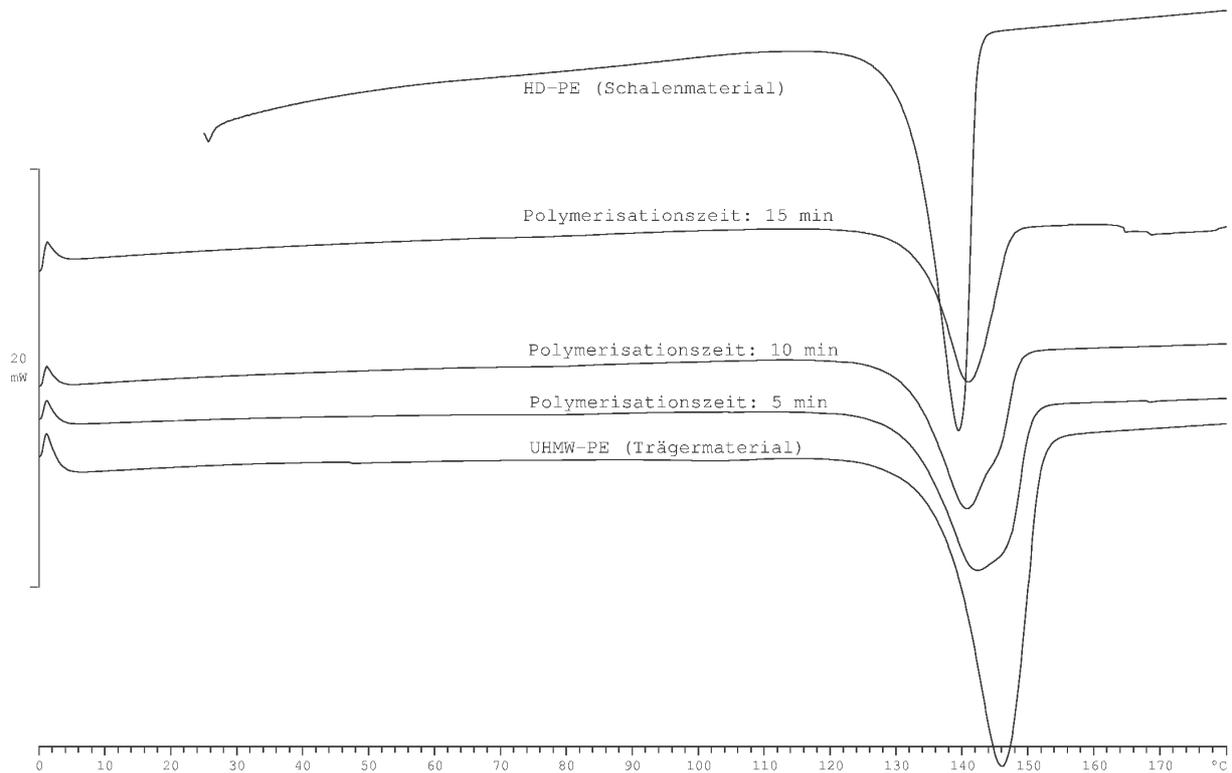


Abbildung 4-56: DSC-Kurven der Kern-Schale-Polymere nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten sowie des reinen Kern- bzw. Schalenmaterials, hergestellt mit KS 5

Aus der Masse des eingesetzten Katalysators und der des erhaltenen Polymers lässt sich über das Massenverhältnis das Verhältnis des Kern-Partikelradius zum Kern-Schale-Partikelradius berechnen. Über diese Berechnung kann dann abgeschätzt werden, wieviel Schalenpolymer gebildet werden muss, um ein Kern-Schale-Polymer mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Aus der Annahme, dass sowohl die Kernpartikeln als auch die Kern-Schale-Partikeln kugelförmig sind und eine durchgehend gleiche Dichte besitzen, ergibt sich die proportionale Beziehung (4.5) der Masse m zum Volumen V des Polymers.

$$(4.5) \quad m \propto V$$

Die Masse m_{KS} des Kern-Schale-Polymers ist um den Faktor x größer als die Masse m_K des Kern-Polymers. Entsprechendes gilt aufgrund von Gleichung (4.5) für die Volumina.

$$(4.6) \quad m_{KS} = x \cdot m_K \Leftrightarrow x = \frac{m_{KS}}{m_K}$$

$$(4.7) \quad V_{KS} = x \cdot V_K$$

Das Volumen des Polymers ist die Summe der einzelnen Polymerpartikelvolumina. Näherungsweise sind die Polymerpartikeln alle gleich groß und haben eine gleichdicke Schale. Damit ist das Verhältnis des Kern-Partikelradius zum Kern-Schale-Partikelradius für alle Partikeln gleich. Das gleiche Radienverhältnis haben demnach auch zwei Kugeln, deren Volumina sich aus der Summe der Kern-Partikelvolumina bzw. der Kern-Schale-Partikelvolumina zusammensetzen. Diese Volumina lassen sich auch durch Kugeln ausdrücken, die die hypothetischen Radien r_K und r_{KS} haben. Das Verhältnis von r_K und r_{KS} entspricht dann näherungsweise dem Radienverhältnis einzelner Kern- und Kern-Schale-Partikeln.

$$(4.8) \quad V_{KS} = \frac{4}{3} \pi r_{KS}^3$$

$$(4.9) \quad V_K = \frac{4}{3} \pi r_K^3$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.8) und (4.9) in Gleichung (4.7) wird dann das Radienverhältnis erhalten:

$$(4.10) \quad \frac{r_{KS}}{r_K} = \sqrt[3]{x}$$

t_p [min]	Masse Kern-Polymer [g]	Masse Kern-Schale-Polymer [g]	x (nach Gl. (4.6))	r_{KS}/r_K (nach Gl. (4.10))
0	100	100	1,00	1
5	100	162,2	1,62	1,17
10	100	196,6	1,97	1,25
15	100	247,1	2,47	1,35

Tabelle 4-14: Berechnung der Radienverhältnisse von Kernpolymer und Kern-Schalepolymer nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten

Über die derart berechneten Radienverhältnisse für verschiedene Polymerisationszeiten (Tabelle 4.14) zeigt sich, dass die Polymerschale mit zunehmender Polymerisationszeit immer dicker wird. Nach fünf Minuten Polymerisationszeit entspricht ihre Dicke etwa einem Sechstel des Kernradius, nach zehn Minuten schon einem Viertel und nach fünfzehn Minuten einem Drittel. Bei der für diese Berechnung vorausgesetzten gleichmäßig ausgebildeten

Schale würde eine Schalendicke, die ein Sechstel des Kernradius beträgt, bereits ausreichen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Schale nicht, wie für die Berechnung vorausgesetzt, gleichmäßig gebildet wird (Abbildung 4.57, 4.58). Sie ist unterschiedlich dick ausgeprägt und besitzt aufgrund ihrer voluminösen Struktur eine geringere Dichte als das Kernpolymer. Aufgrund dieser Abweichung von den Berechnungsvoraussetzungen ist auch eine elektronenmikroskopische Untersuchung erforderlich, um sagen zu können, wann eine vollständige Schale gebildet wird. Hier zeigt sich, dass zehn Minuten Polymerisationszeit nötig sind, um eine vollständige Schale zu bilden.

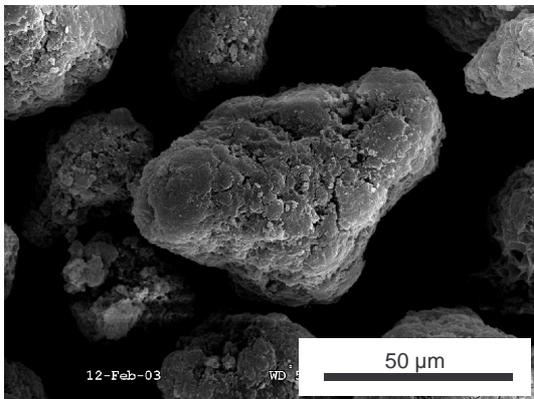


Abbildung 4-57: REM-Aufnahme des Katalysatorsystems KS 5

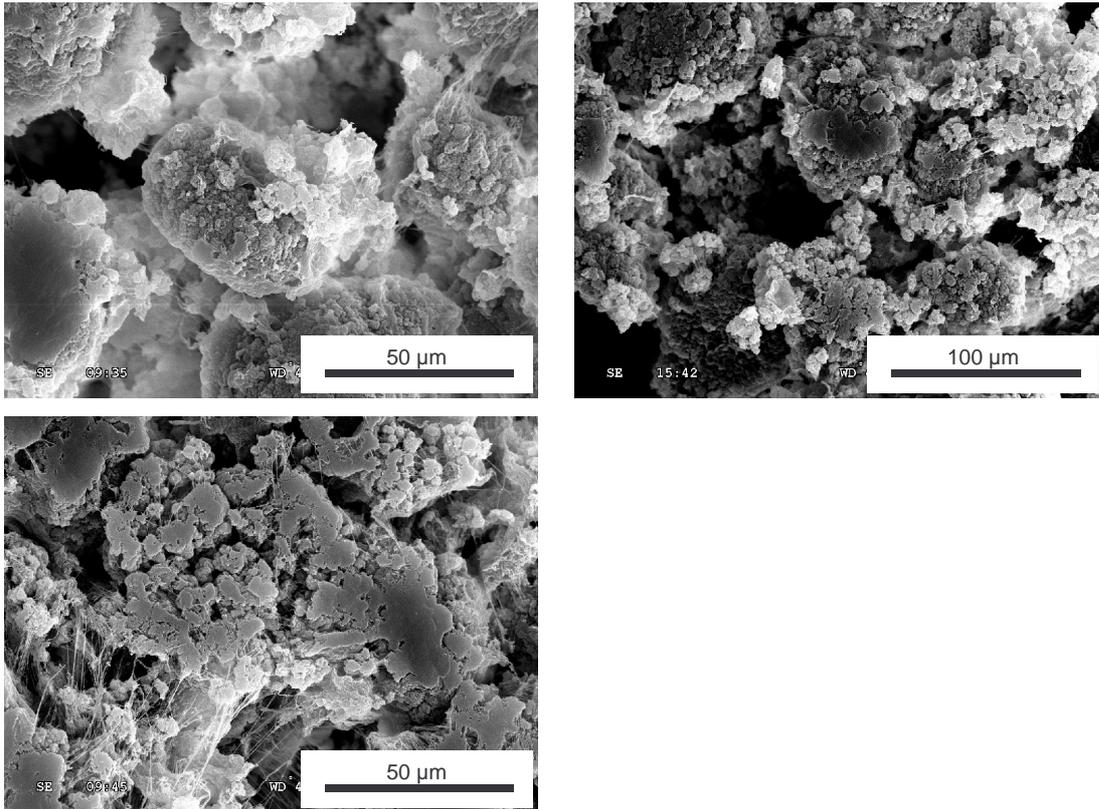


Abbildung 4-58: REM-Aufnahmen der Kern-Schale-Polymer, die mit KS 5 in Suspension bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten hergestellt wurden, links oben fünf Minuten, rechts oben zehn Minuten und unten fünfzehn Minuten Polymerisationszeit

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.59 das Kern-Schale-Polymer aus der Gasphasenpolymerisation. Es weist eine etwas kompaktere Struktur als die Kern-Schale-Polymer aus der Suspensionspolymerisation auf. Daher ist es gut möglich, dass hier die Berechnung der Schalendicke eher mit der Realität übereinstimmt. Da hier aber sowohl die Masse des eingesetzten Katalysators als auch die des Kern-Schale-Polymer aufgrund der apparativen Bedingungen nicht bestimmt werden konnten, ist eine Überprüfung der mathematischen Abschätzung der Schalendicke nicht möglich.

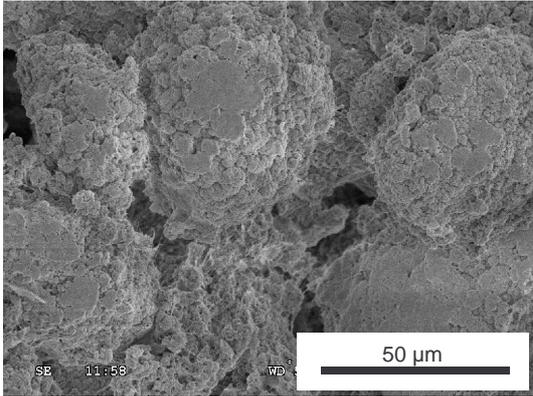
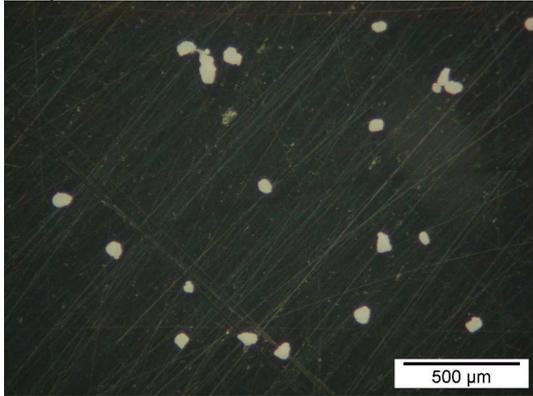


Abbildung 4-59: REM-Aufnahme des Kern-Schale-Polymers, das mit KS 5 in Gasphase hergestellt wurde

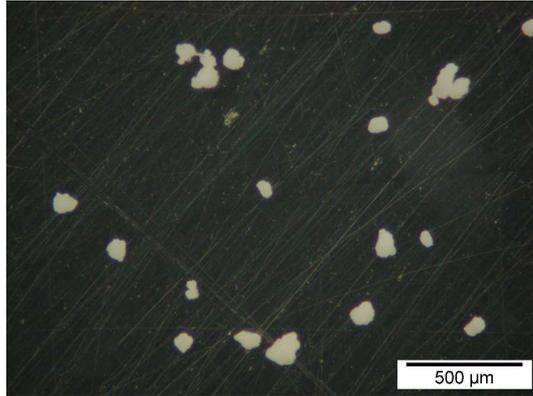
4.5.3.5 Videomikroskopische Untersuchung des Katalysatorsystems KS 5

Die videomikroskopische Untersuchung der Ethylenpolymerisation in der Gasphase mit KS 5 soll Aufschluss über das Wachstum der einzelnen Polymerpartikeln geben. Abbildung 4.60 zeigt eine Bildfolge lichtmikroskopischer Aufnahmen einzelner Katalysatorpartikeln bei der Gasphasenpolymerisation, die in Zeitintervallen von 30 Minuten aufgenommen wurden.

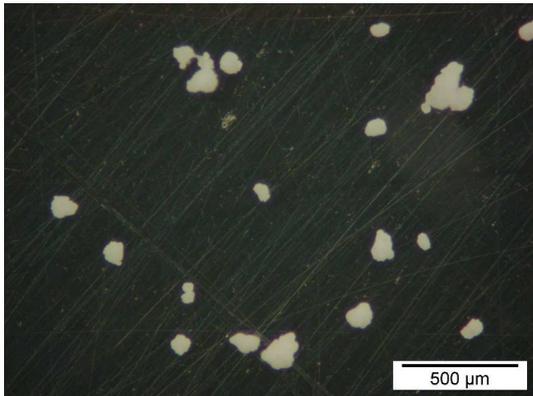
Polymerisationsstart:



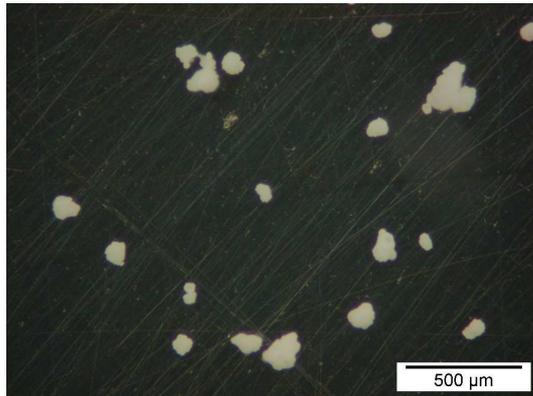
30 min:



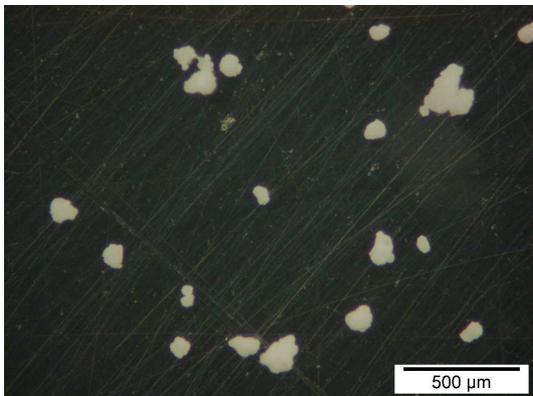
60 min:



90 min:



120 min:



150 min:

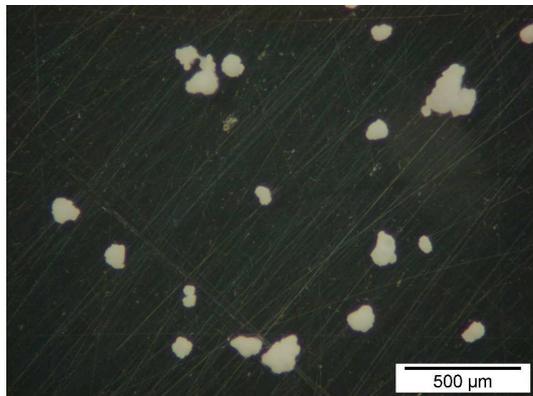


Abbildung 4-60: Aufnahmen der videomikroskopischen Untersuchung der Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem KS 5

Während der ersten 60 Minuten ist ein Wachstum aller Partikeln erkennbar. Beim Vergleich der Aufnahmen nach 60, 90, 120 und 150 Minuten ist jedoch kaum noch ein Unterschied feststellbar. Es findet offensichtlich kein Partikelwachstum mehr statt. Die Auswertung der Aufnahmen bestätigt diesen ersten Eindruck. Abbildung 4.61 zeigt die Auswahl der ausgewerteten Partikeln.

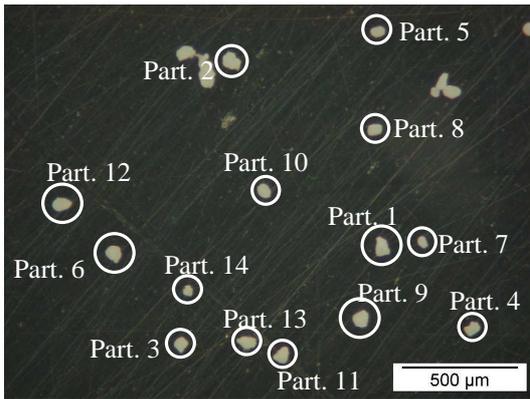


Abbildung 4-61: Zuordnung der ausgewerteten Partikeln bei der videomikroskopischen Untersuchung von KS 5

Nahezu alle Partikeln zeigen ein starkes Wachstum während der ersten 60 Minuten Polymerisationszeit, ihre Projektionsfläche vergrößert sich (Abbildung 4.62). Nach diesen 60 Minuten zeigen nur noch vereinzelte Katalysatorpartikeln ein geringes Wachstum, bei den Meisten stagniert die Größe der Projektionsfläche, die Partikeln wachsen nicht mehr weiter.

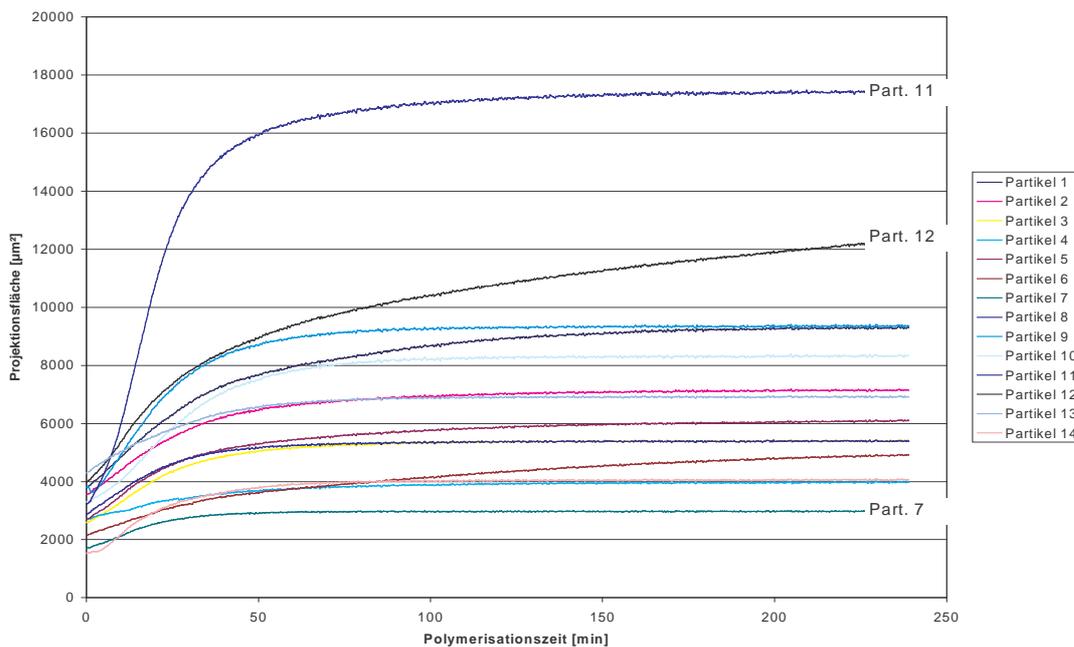


Abbildung 4-62 Änderung der Projektionsfläche mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 5 bei 10 bar Ethylendruck, 25 °C

Entsprechendes gilt auch für den aus der Projektionsfläche berechneten Äquivalentkreisdurchmesser der einzelnen Partikeln (Abbildung 4.63) sowie das daraus berechnete Partikelvolumen (Abbildung 4.64).

Wenn nach einer Stunde Polymerisationszeit kein weiteres Wachstum stattfindet, muss die Katalysatoraktivität gegen Null gehen. Die Beladung des Katalysators mit 2,88 Gew.-%

Aluminium und 0,13 Gew.-% Zirkon ist, verglichen mit kommerziellen, silicageträgerten Metallocenkatalysatoren, die einen Aluminiumgehalt von 5-10 Gew.-% haben [65, 66], sehr gering, auch das Aluminium : Zirkon-Verhältnis ist mit 75 : 1 geringer als bei den silicageträgerten Katalysatoren. Außerdem sitzt das Zirkonocen nur auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel. Das bedeutet, dass von Beginn der Polymerisation an sämtliche Katalysatorzentren am Polymeraufbau beteiligt sind und nicht, wie bei den Silicasystemen, andere Katalysatorzentren im Partikelinneren durch Fragmentierung erst freigelegt werden und sich dann erst in vollem Umfang an der Polymerisation beteiligen. Eine Fragmentierung findet gar nicht statt und würde auch keine neuen Katalysatorzentren erreichbar machen. Dadurch werden desaktivierte Katalysatorzentren nicht durch neu hinzukommende ausgeglichen, das Wachstum der Polymerpartikeln kommt schon nach einer Stunde größtenteils zum Erliegen.

Die Ursachen für die Desaktivierung können vielfältiger Natur sein. Denkbar ist eine Verunreinigung beim Abfüllen des Katalysators. Da nur einige Katalysatorkörner für die videomikroskopische Untersuchung benötigt werden, reichen schon kleinste Spuren von Verunreinigungen in der Inertgasatmosphäre aus, um den Katalysator zu schädigen. Diese Verunreinigungen können ebenfalls Bestandteil des Monomergases sein, das bei der Polymerisation eingesetzt wird. Die geringe Beladung der Katalysatorpartikeln, aber auch das kleine Aluminium : Zirkon-Verhältnis erhöhen den Einfluss von Verunreinigungen auf den Katalysator, da die kleinen Aluminiumalkylmengen nicht ausreichen, um eine Funktion als Scavenger zu übernehmen und kleine Katalysatormengen weniger Verunreinigungen benötigen, um desaktiviert zu werden. Aber auch ein „natürlicher“ Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit im Laufe der Polymerisation beeinflusst sicherlich den raschen Abfall des Partikelwachstums nach einer Stunde Polymerisationszeit. Da der polymere Träger nicht fragmentiert und das Zirkonocen, wie die REM-Aufnahmen zeigen, hauptsächlich in Nischen und Kavitäten der Trägeroberfläche sitzt, wird es während der Polymerisation immer stärker vom Polymer eingeschlossen. Die Diffusion des Ethylens zum Katalysatorzentrum wird dadurch zunehmend erschwert. Dies kann nach einer gewissen Polymerisationszeit zu einer langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit führen.

Das Polymerwachstum ist bei KS 5 stark von den einzelnen Partikeln abhängig. Zwar findet bei allen Partikeln zeitgleich eine Abnahme der Partikelexpansionsgeschwindigkeit nach etwa einer Stunde Polymerisationszeit statt, einige Partikeln wie Partikel 12 in Abbildung 4.64 zeigen aber auch nach dieser Abnahme noch ein lineares Wachstum. Wie extrem der Größenzuwachs ist, hängt ebenfalls stark von der einzelnen Partikel ab. Während

Partikel 11 ihr Volumen nahezu verfünffach, reicht es für andere Partikeln wie Partikel 7 nur für eine Verdopplung des Volumens. Für KS 5 scheint auch nicht die Regel zu gelten, dass die größte Partikel das größte Wachstum bei der Polymerisation aufweist. Die Partikelgrößen liegen am Anfang ziemlich eng beieinander und Partikel 11, die den mit Abstand größten Volumenzuwachs für sich verzeichnet, kommt lediglich aus dem Mittelfeld der Anfangsgrößen.

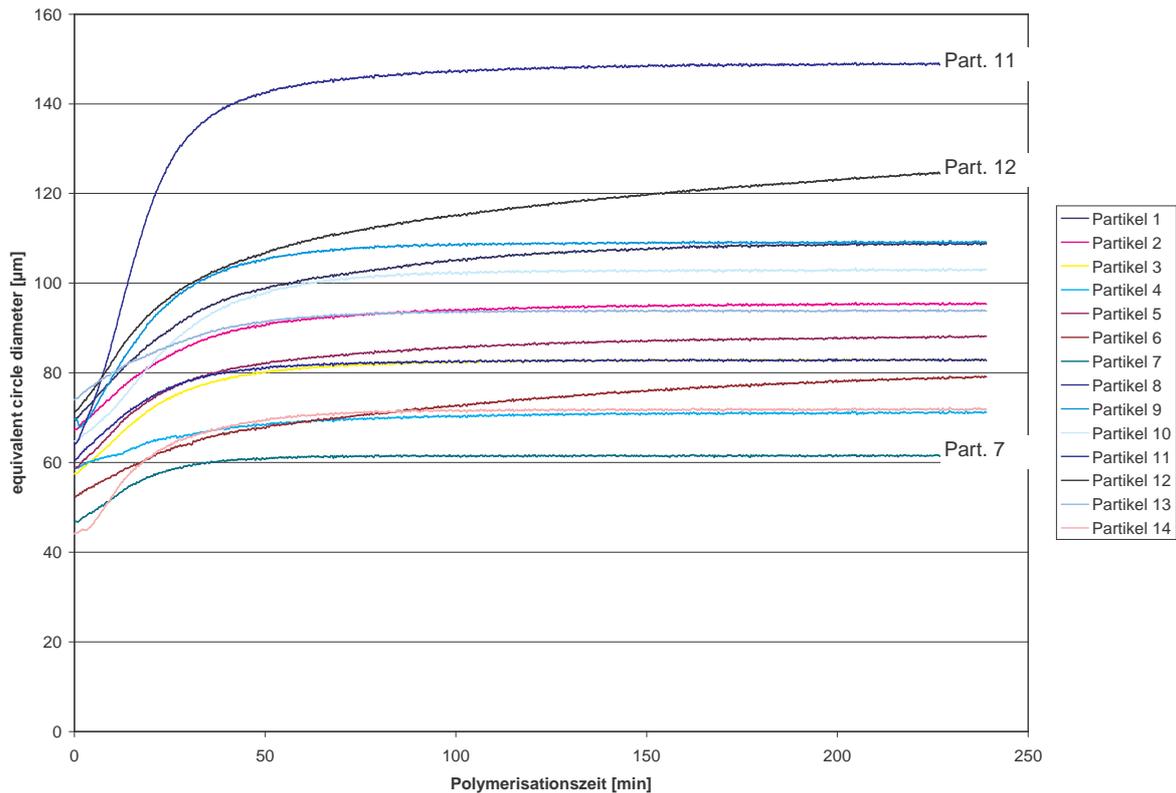


Abbildung 4-63: Änderung des Äquivalentkreisdurchmessers einzelner Katalysatorpartikeln mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 5 bei 10 bar Ethylendruck, 25 °C

Hier zeigt sich der Einfluss der Trägerungsmethode, die durch das Ausfällen auf dem Träger und das anschließende teilweise Lösen des Katalysators eine homogene Verteilung desselben auf der Partikeloberfläche nicht ermöglicht. Schon die EDX-Analyse hatte gezeigt, dass MAO nicht gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt ist, sondern an manchen Stellen kumuliert und teilweise sogar die Agglomeratbildung aus mehreren Trägerpartikeln, die dann durch festes MAO zusammengehalten werden, fördert. Diese ungleichmäßige Verteilung spiegelt sich im unterschiedlichen Wachstumsverhalten der Katalysatorpartikeln wieder. Durch die ungleichmäßige Verteilung wachsen nicht die größten Partikeln am schnellsten, wie man es erwarten würde, wenn die Größe der Partikeloberfläche gleichzusetzen wäre mit der geträgerten Katalysatormenge, sondern die Partikeln, die absolut die größte Katalysatormenge geträgert haben, und die lassen sich aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung des Katalysators auf der Partikeloberfläche nicht über ihre Größe vorhersagen.

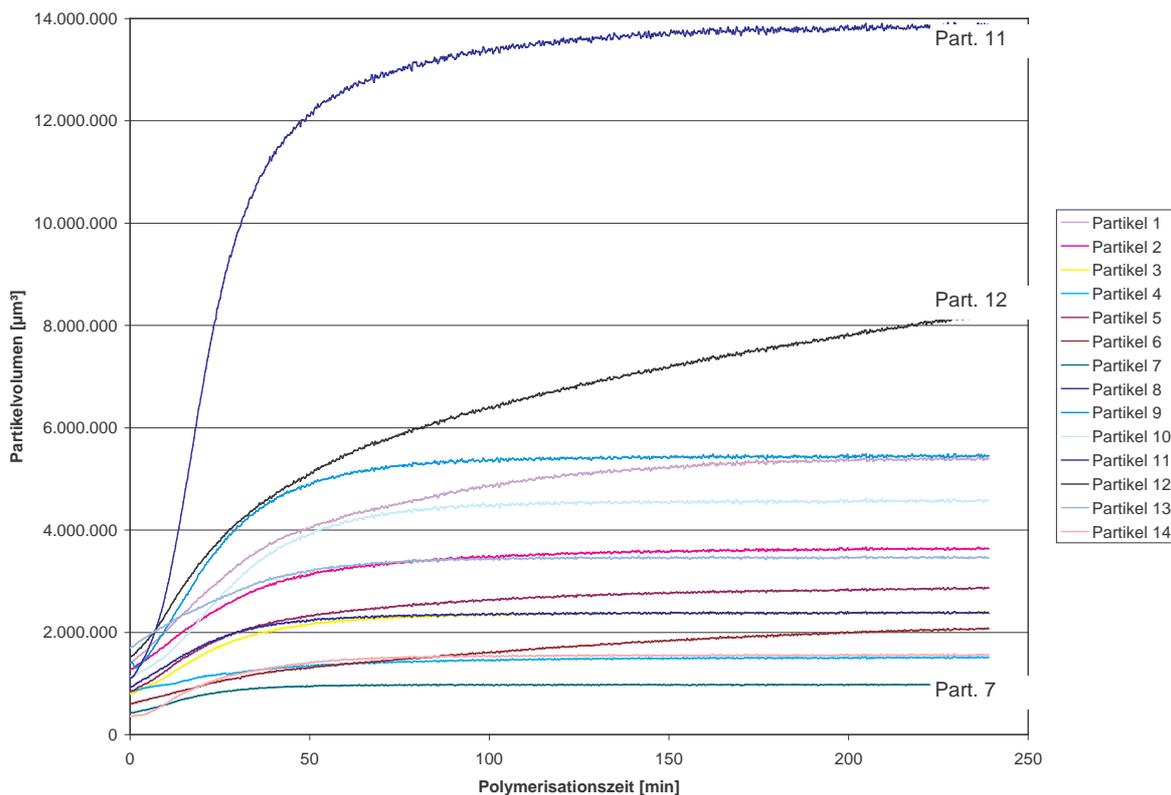


Abbildung 4-64 Änderung des Partikelvolumens mit der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation mit KS 5 bei 10 bar Ethylen druck, 25 °C

4.5.4 Vergleich des Partikelwachstums von KS 4 und KS 5

Die direkte Gegenüberstellung des Wachstumsverhaltens einer Partikel des Katalysatorsystems KS 4 und dem einer Partikel des Katalysatorsystems KS 5 offenbart die Unterschiede dieser beiden Katalysatorsysteme. Für diesen Vergleich wurden zwei Partikeln ähnlicher Größe ausgewählt, damit die Voraussetzungen in diesem Punkt ähnlich sind. Abbildung 4.65 zeigt die Änderung des Partikelvolumens mit der Polymerisationszeit. Die Partikel des Katalysatorsystems KS 4 weist ein nahezu lineares Wachstum über die gesamte Zeitperiode auf. Demgegenüber wächst die Partikel des Katalysatorsystems KS 5 in den ersten 50 Minuten der Polymerisation schneller als die des Katalysatorsystems KS 4. Danach schwächt sich das Wachstum jedoch ab, bis die Steigung der Kurve nach etwa 75 Minuten etwa bei Null angelangt ist.

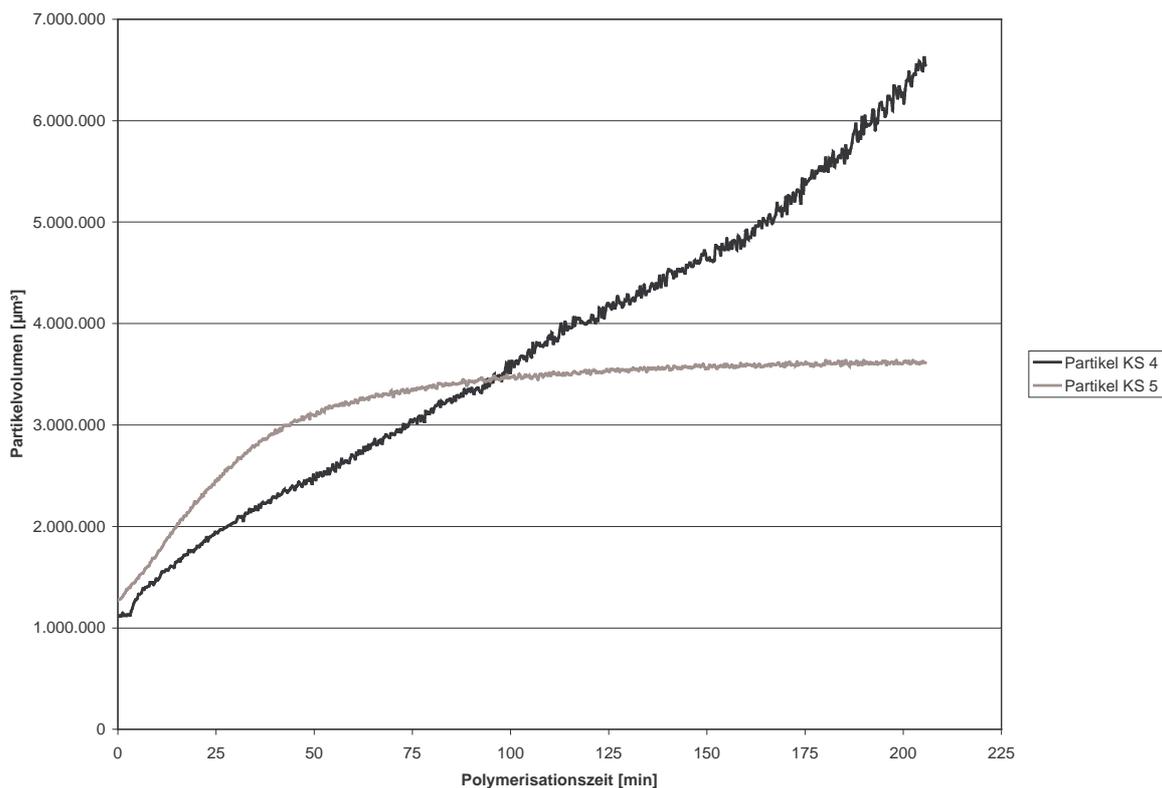


Abbildung 4-65: Vergleich der Änderung der Partikelvolumina mit der Polymerisationszeit zweier Katalysatorpartikeln der Katalysatorsysteme KS 4 und KS 5

Das über einen langen Zeitraum konstante lineare Wachstum bei KS 4 ist mit der größeren Menge geträgerten MAO/Zirkonocens erklärbar, die in einer Schicht um die Trägerpartikeln liegt und ein langes, konstantes Partikelwachstum ermöglicht. Bei KS 5 ist

diese Schicht durch die Nachbehandlung mit Exxsol größtenteils wieder aufgelöst. Der Katalysator befindet sich hauptsächlich noch in den Nischen und Kavitäten der Trägeroberfläche und zeigt dadurch ein anderes Wachstumsverhalten.

Worauf das schnellere Partikelwachstum bei KS 5 in der Anfangsphase der Polymerisation zurückzuführen ist, ist schwer zu sagen. Vorstellbar ist, dass das Zirkonocen dem Monomergas leichter zugänglich ist, da es nicht in einer derart dicken MAO-Schicht sitzt wie bei KS 4. Während das Partikelwachstum bei KS 5 dann relativ schnell wieder abnimmt, bleibt es bei KS 4 konstant, da mit der Zeit durch Fragmentierung der MAO-Schicht mehr Zirkonocen zugänglich wird, so dass ab einem gewissen Zeitpunkt die Wachstumsgeschwindigkeit bei KS 4 die schnellere ist.

4.5.5 *Betrachtungen zur Polymermorphologie*

Neben der Abschätzung, wann die Schale des Kern-Schale-Polymers vollständig ist, lassen sich aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Kern-Schale-Polymere noch einige Rückschlüsse zum Wachstumsmechanismus der Polymere ziehen, der sich bei diesem Katalysatorsystem durchaus von den Wachstumsmechanismen anderer Katalysatorsysteme unterscheidet.

In den REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers nach fünf Minuten Polymerisationszeit in Suspension in Abbildung 4.66 sind auf dem linken Bild unregelmäßig geformte, leicht agglomerierende Partikeln erkennbar, deren Größe sich nur geringfügig von der des Kernpolymers unterscheidet. Eine stärkere Vergrößerung im rechten Bild offenbart einzelne Partikeln, die von einer unregelmäßigen Schale überzogen sind. Teilweise ist noch die Kernpartikel erkennbar, da sich noch keine vollständige Schale gebildet hat. Dort, wo sich eine Schale gebildet hat, zeichnet diese sich durch ihre flockige, blumenkohlartige Struktur aus, die wahrscheinlich auch zur Agglomeration der einzelnen Partikeln führt, indem sich die Partikeln regelrecht ineinander „verhaken“.

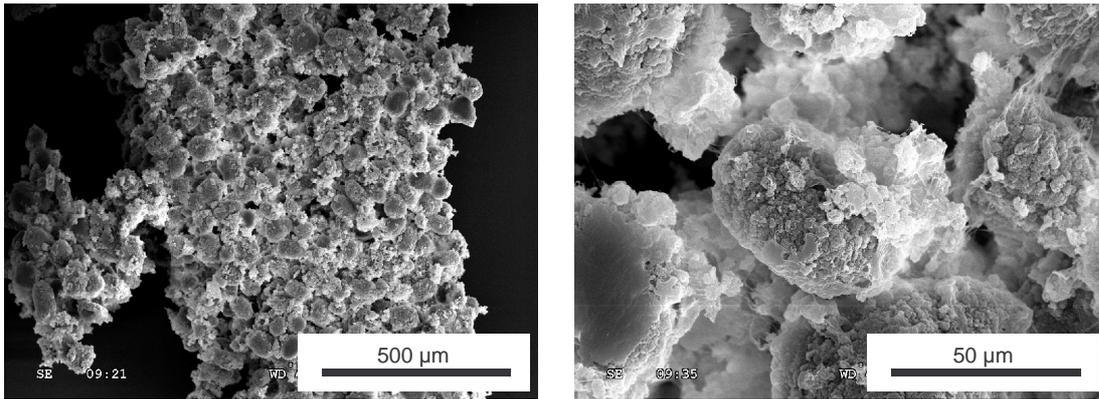


Abbildung 4-66: REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers nach 5 min Polymerisationszeit, hergestellt mit KS 5

Nach zehn Minuten Polymerisationszeit in Suspension zeigen die REM-Aufnahmen eine wesentlich stärker ausgeprägte Polymerschale. Im linken Bild der Abbildung 4.67 sind ähnlich agglomerierte Polymerpartikeln wie in Abbildung 4.66 zu sehen mit dem Unterschied, dass sie etwas größer und stärker verwachsen sind. In der stärkeren Vergrößerung im rechten Bild der Abbildung 4.67 ist das Kernpolymer kaum noch auszumachen, es scheint vollständig vom Schalenpolymer bedeckt zu sein. Das unregelmäßige Wachstum der Schale, das sich schon nach fünf Minuten Polymerisationszeit andeutete, ist nach zehn Minuten bedeutend stärker ausgeprägt, zu der blumenkohlartigen Struktur kommen noch Polymerfäden, die sich wie Spinnweben über die Partikeln ziehen.

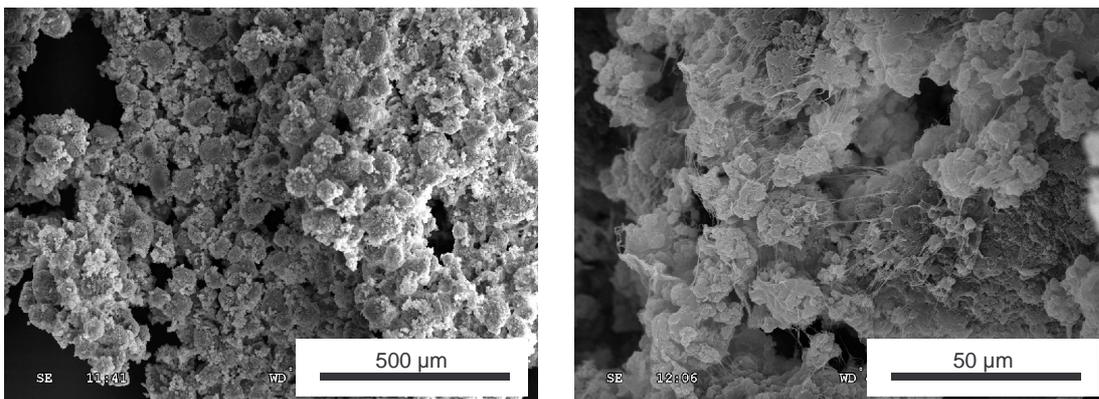


Abbildung 4-67: REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers nach 10 min Polymerisationszeit, hergestellt mit KS 5

Nach fünfzehn Minuten Polymerisationszeit in Suspension (Abbildung 4.68) ist so viel Schalenpolymer entstanden, dass die Polymerpartikeln, wie im linken Bild ersichtlich, zu einer einzigen Polymermatrix zusammengewachsen zu sein scheinen. Die stärkere Vergrößerung zeigt eine noch extremer ausgeprägte blumenkohlartige Struktur, die plateauartig in großen Flächen endet, die auch hier von Polymerfäden durchzogen sind.

Einzelne Partikeln sind im rechten Bild gar nicht mehr zu sehen. Da das Schalenpolymer nach fünfzehn Minuten Polymerisationszeit bereits die anderthalbfache Masse des Kernpolymers hat und aufgrund seiner Struktur nicht kompakt, sondern sehr voluminös ist, überlagert es die Kernpartikeln und lässt so das gesamte Polymer als eine einzige Polymermatrix erscheinen. Die plateauartigen Flächen erwecken den Eindruck, dass das Polymer bei der Polymerisation aufgeschmolzen sein könnte. Dieses Phänomen tritt häufig dann auf, wenn die entstehende Polymerisationswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann. Die dann als „hot spot“ bezeichnete lokal auftretende Überhitzung des Polymers [26] schmilzt dieses auf und beeinflusst dadurch stark die Morphologie des Polymers. Wenn dies die Ursache für die plateauartigen Polymerstrukturen ist, so müssen diese Strukturen bei der Gasphasenpolymerisation in noch stärkerem Maße auftreten, da die Wärmeabfuhr in der Gasphase bedeutend schlechter ist als in einem flüssigen Medium. Es sei vorweggenommen, dass diese Strukturen in der Gasphase so gut wie gar nicht beobachtet werden. Somit können die „hot spots“ als Ursache ausgeschlossen werden. Gut vorstellbar ist aber, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Morphologie hat. Das Polymer wird bei der Polymerisation gelöst oder quillt durch das Lösungsmittel stark auf und bildet daraufhin diese voluminöse, plateauartige Struktur, wenn es wieder auskristallisiert.

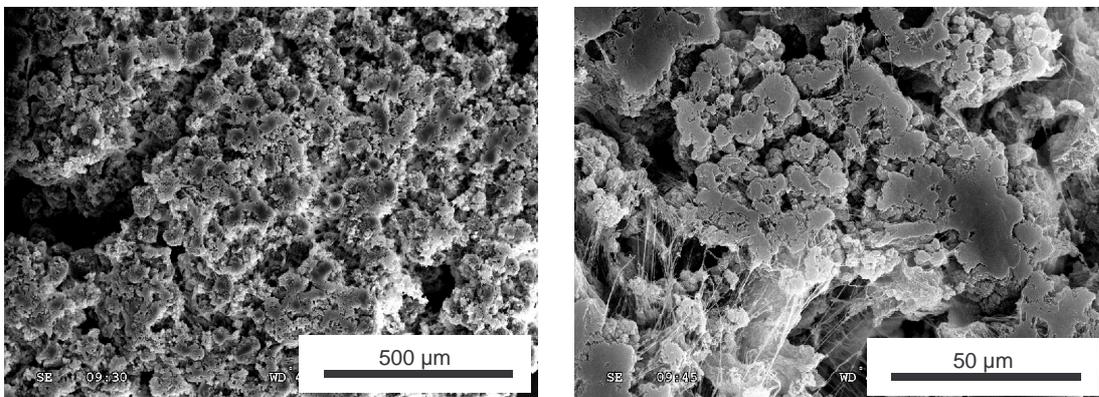


Abbildung 4-68: REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers nach 15 min Polymerisationszeit, hergestellt mit KS 5

Weiteren Aufschluss über die Morphologie der Kern-Schale-Polymere geben die REM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten. Diese Aufnahmen ermöglichen einen Überblick über die Verteilung des Schalenpolymers. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.69 zeigen Kern-Polymerpartikeln, die von einer dünnen Schicht Polymer umgeben sind, dem Schalenpolymer. Allerdings findet man das Schalenpolymer nicht nur auf der Kern-Partikeloberfläche wieder. Es bildet auch sehr weitreichende Strukturen, die schon in den vorherigen Bildern in Form der

„blumenkohlartigen“ Auswüchse zu sehen waren. Einige Partikeln, wie im rechten Bild der Abbildung 4.69 zu sehen, sind sogar zusammengewachsen.

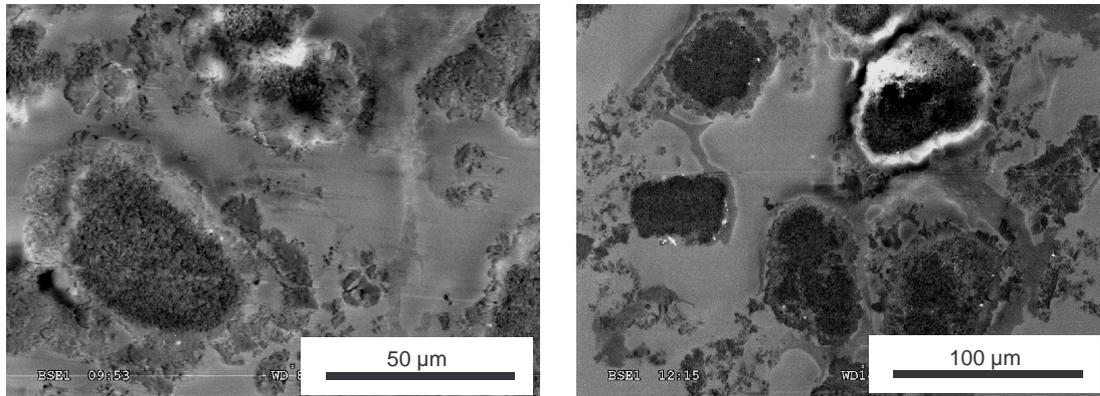


Abbildung 4-69: REM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten des Kern-Schale-Polymers nach 10 min Polymerisationszeit, hergestellt mit KS 5 in Suspension

In der Literatur finden sich einige Vorschläge zur Bildung bestimmter Polymerstrukturen. Die hier beobachteten blumenkohlartigen Auswüchse wurden in der Form jedoch noch nicht gefunden. Allerdings beschäftigen sich die meisten Veröffentlichungen mit klassischen, meist silica- oder magnesiumchloridgetragerten Katalysatorsystemen.

Die beobachteten spinnwebartigen Polymerfäden (Abbildung 4.70) werden hingegen in sämtlichen Veröffentlichungen erwähnt. Sie sind eine häufig beobachtete Strukturvariante bei Polyethylen und wurden auch schon, wenn auch in geringem Umfang, bei dem für KS 5 eingesetzten Trägermaterial gefunden.

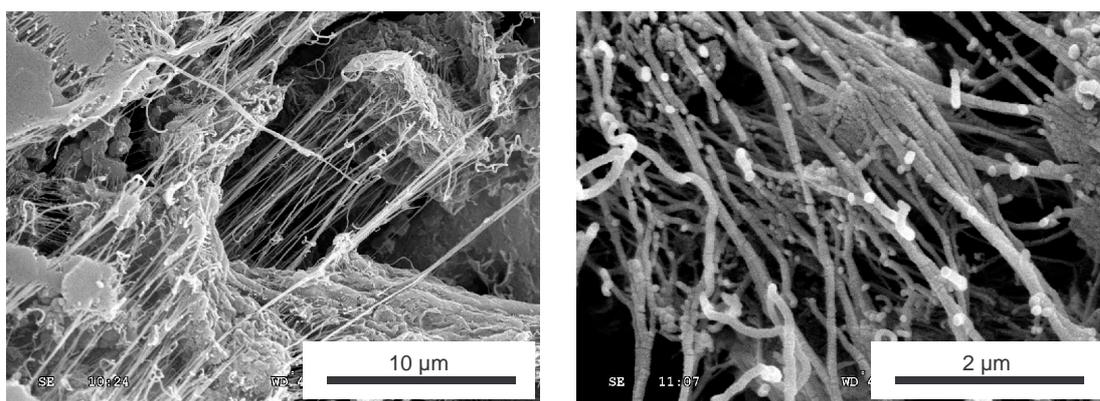


Abbildung 4-70: REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers nach 15 min Polymerisationszeit, hergestellt mit KS 5 in Suspension. Das Polymer hat eine teilweise extrem hohe Anzahl von Fäden gebildet.

Marchessault und Chanzy beschäftigten sich in den Siebziger Jahren mit der Morphologie von Polyethylen, das sie durch die Polymerisation von Ethylen an

Vanadiumtrichloridkristallen auf einer Glasplatte erhielten [67-70]. Sie beschreiben die Polymermorphologie als teilweise polypenartige, teilweise auch lamellenartige Struktur, die dann von fadenartigen Strukturen durchsetzt ist, wenn der Katalysator sich bei der Polymerisation durch den Druck des entstehenden Polymers von der Glasplatte löst. Nach ihren Untersuchungen bilden sich die polypenartigen Strukturen immer an Katalysatorkristallen aus, die sich im Laufe der Polymerisation von der Trägerplatte gelöst haben. Die geordneteren, lamellenartigen Strukturen hingegen bilden sich an den Katalysatorkristallen, die auf der Glasplatte sitzen. Ihre Orientierung wird durch die Oberflächen der Vanadiumtrichloridteilchen bestimmt.

Ein ähnliches Modell beschrieben 1980 Muñoz-Escalona et al. [71-73] für einen silicageträgerten Zieglerkatalysator. Nach ihrem Modell entstehen die fadenartigen Strukturen erst nach einer gewissen Polymerisationszeit, wenn der Katalysator vollständig mit Polymer bedeckt ist. Auch hier werden sie durch die mechanischen Kräfte des entstehenden Polymers verursacht, die das Katalysatorteilchen auseinanderdrücken. Die weitere Polymerisation wird nach ihren Beobachtungen durch die Ausbildung wurmartiger Strukturen bestimmt, die durch die geordnete Kristallisation von Polymerketten entstehen.

Diese wurmartigen Strukturen sind bei den mit KS 5 hergestellten Polymeren nicht zu sehen, auch nicht nach fortgeschrittenem Polymerwachstum, wo das Polymer bereits eine große Zahl der spinnwebenartigen Polymerfäden aufweist. Statt dessen treten vermehrt blumenkohlartige, mit zunehmender Polymerisationszeit auch plateauartige Strukturen auf.

Damit am ehesten vergleichbare Strukturen fanden Kim und Woo [74], wenn sie die Katalysatoraktivität eines silicageträgerten Zieglerkatalysators durch niedrige Temperaturen und einen geringen Aluminiumalkyleinsatz absenkten.

All diese in der Literatur gefundenen Polymerwachstumsmodelle lassen sich grob in einem allgemeinen Modell zusammenfassen. Im ersten Stadium der Polymerisation bildet sich eine Polymerschicht auf dem Katalysatorträger aus. Ist diese vollständig, so wird sie im zweiten Stadium durch neu entstehendes Polymer auseinandergerissen (Fragmentierung), die spinnwebenartigen Polymerfäden entstehen. Im dritten Stadium schließlich wächst das Polymer in als wurm-, lamellen- oder auch polypenartig beschriebenen Strukturen weiter.

Ein derartiges Wachstumsmodell lässt sich bedingt auch auf das Katalysatorsystem KS 5 übertragen. Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen nach fünf Minuten (Abbildung 4.66), zehn Minuten (Abbildung 4.67) und fünfzehn Minuten (Abbildung 4.68) Polymerisationszeit findet sich in jeder dieser Abbildungen eines der Polymerisationsstadien wieder. Nach fünf Minuten Polymerisationszeit hat sich bereits eine dünne Polymerschicht um die

Trägerpartikeln gebildet, sie umschließt aber noch nicht vollständig alle Partikeln. Fünf Minuten später, also nach zehn Minuten Polymerisationszeit, sind alle Trägerpartikeln mit einer Polymerschicht bedeckt. Gemäß dem oben genannten Modell bilden sich nun schon erste Polymerfäden des zweiten Polymerisationsstadiums durch das Auseinanderreißen der Polymerhülle bei der Entstehung neuen Polymers. Die Weiterpolymerisation ergibt nun das blumenkohlartige, plateauförmige Polymer, das sich von den literaturbekannten Polymermorphologien in seiner Form aber doch unterscheidet.

Die Ursache für diesen Unterschied in der Morphologie drückt die andersartige Katalysatorbeschaffenheit von KS 5 aus. KS 5 ist nicht wie ein „üblicher“ heterogener Zieglerkatalysator homogen über einen fragmentierenden Träger verteilt. Das Katalysatorsystem liegt in der Form vor, dass ein Gemisch aus festem MAO und Metallocen auf einem nicht fragmentierenden Polyethylenkern aufgebracht ist. Die Kräfte, die das MAO auf der Polyethylenoberfläche halten, sind nicht sehr stark, und auch wenn die Oberfläche eine geringe Zahl von Hydroxylgruppen besitzt, wird ihre weitgehende Unpolarität dem lewissauren Aluminiumalkyl nicht viel Halt geben. Dieser geringe Halt und der poröse Charakter des MAO begünstigen ein schnelles Ablösen von der Polyethylenoberfläche bei der Polymerisation und ein sehr leichtes Fragmentieren mit der Folge einer sehr ausufernden Morphologie, da das Polymer nicht nur auf der Trägeroberfläche, sondern auch an bei der Polymerisation abgesplitterten MAO-Teilchen in relativer Entfernung zur Trägeroberfläche entsteht. Die spinnwebartigen Strukturen entstehen einerseits bei der Ablösung einzelner Katalysatorfragmente vom Kern, andererseits aber auch durch ein regelrechtes „Aufplatzen“ bereits entstandenen Polyethylens. Vorstellbar ist, dass eine bereits entstandene Polyethylenhülle nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in ihrem Inneren weiterpolymerisiert. Das im Inneren entstehende Polymer übt dabei einen derart starken Druck auf die äußere Polymerschicht aus, dass diese aufreißt. Man kann sich das leicht an einer Kugel vergegenwärtigen, deren Oberfläche sich etwa verfünffach, wenn sich ihr Radius verdoppelt ($4\pi r^2$). In den äußeren Bereichen einer Polymerpartikel müsste somit in der gleichen Zeit sehr viel mehr Polymer gebildet werden als im Partikelinneren, um ein Aufreißen der Hülle zu verhindern.

Demgegenüber fragmentiert der UHMW-PE-Trägerkern überhaupt nicht. In ihm gibt es keine aktiven Katalysatorzentren, die durch das entstehende Polymer die Kräfte für eine Fragmentierung freisetzen würden. Der Kern behält so seine Größe, während die Schale immer größer wird. Da der Kern nicht mitwächst, treten Spannungen auf, die zu der Bildung

der ungewöhnlichen Morphologie beitragen. Das Schema in Abbildung 4.71 veranschaulicht die Vorgänge während der Ethylenpolymerisation.

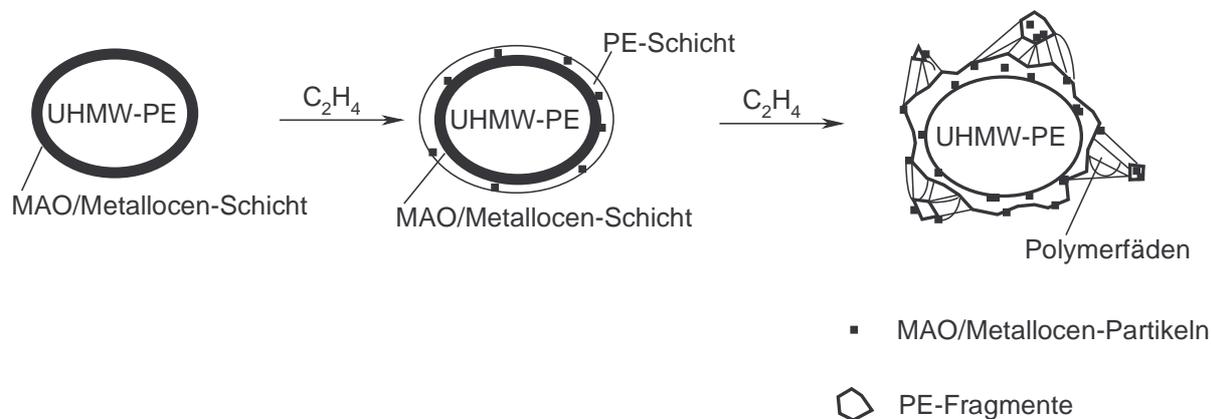


Abbildung 4-71: Modell zur Polymerbildung bei der Ethylenpolymerisation mit KS 5

Das Auftreten der spinnwebartigen Polymerfäden ist aber auch stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Vergleicht man die REM-Aufnahmen der Polymere aus der Suspensionspolymerisation (Abbildung 4.66) mit denen der Polymere aus der Gasphasenpolymerisation (Abbildung 4.72), so ist bei letzteren eine viel geringere Anzahl von spinnwebartigen Polymerfäden zu sehen. Erklären lässt sich dieser Unterschied über die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Gasphasenpolymerisation. Das langsamer wachsende Polymer hat sehr viel seltener das Aufreißen einer Polymerschicht zur Folge, da viel geringere Kräfte wirken und der äußeren Polymerschicht mehr Zeit bleibt, auf den Druck des innen wachsenden Polymers zu reagieren. Auch Lösungsmittelleffekte, die eine unregelmäßige Morphologie fördern könnten, spielen bei der Gasphasenpolymerisation keine Rolle.

Auch die blumenkohlartigen Strukturen sind bei der Gasphasenpolymerisation weniger stark ausgeprägt. Die Polymeroberfläche erinnert ein wenig an die des Trägermaterials, ist aber voluminöser. Hier ist leicht vorstellbar, dass das neu entstandene Polymer in seiner Morphologie durch das Trägermaterial beeinflusst wurde. Die REM-Aufnahmen des Katalysators hatten gezeigt, dass der Katalysator hauptsächlich in den Zwischenräumen des Trägermaterials sitzt. Wenn das Polymer bei der Gasphasenpolymerisation aus diesen Zwischenräumen herauswächst, wird es bevorzugt auf der Trägeroberfläche weiterwachsen, so dass diese von einer Polymerschicht überzogen wird, die dann etwas voluminöser wirkt als das reine Trägermaterial. Auswüchse wie bei der Polymerisation in Suspension werden hingegen kaum beobachtet, da das Polymer mit der Gasphase nicht in der Form wechselwirken kann wie mit dem Lösungsmittel, wo das Polymer aufquellen oder sich

teilweise lösen kann und auch der Katalysator sich, sei es durch das Lösungsmittel oder die Rührung, teilweise vom Träger lösen kann.

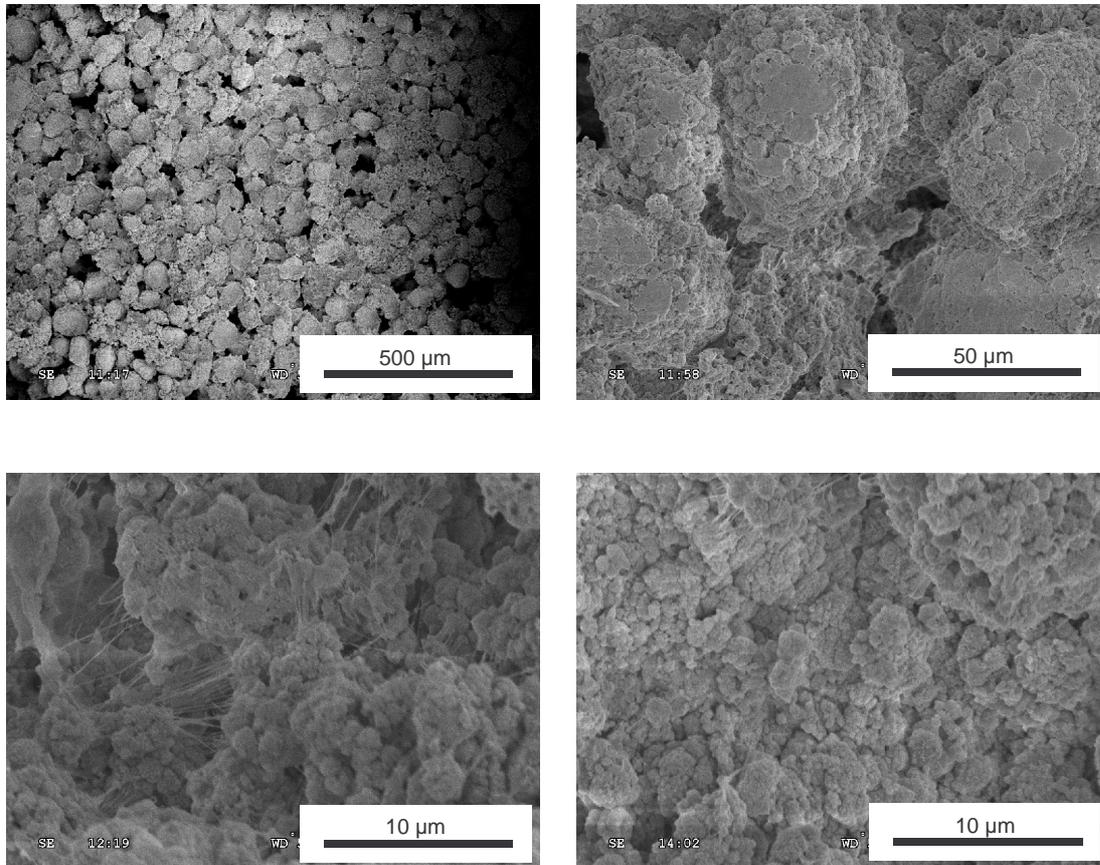


Abbildung 4-72: REM-Aufnahmen des Kern-Schale-Polymers aus der Gasphasenpolymerisation, hergestellt mit KS 5; die Anzahl an Polymerfäden ist wesentlich geringer.

Die Mikrotomschnitte des Polyethylens aus der Gasphasenpolymerisation (Abbildung 4.73) offenbaren ebenfalls den Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Polymermorphologie. Die fehlenden voluminösen, blumenkohlartigen Auswüchse sind auch in den Mikrotomschnitten nicht zu sehen; im Gegensatz zu den Mikrotomschnitten der Polymere aus der Suspensionspolymerisation (Abbildung 4.69) sind nur klar begrenzte Partikeln zu erkennen ohne die weit von den Polymerkernen entfernten, voluminösen Polymerauswüchse. Die Aufnahmen in Abbildung 4.73 lassen nicht ganz klar erkennen, welcher Teil des Polymers vom Kern und welcher von der Schale kommt. Allerdings sind einige Polymerteile von Rissen durchzogen, während im Kern eine kompakte Struktur erkennbar ist, die der des reinen Trägermaterials sehr ähnlich ist..

Gut vorstellbar ist daher, dass der Teil des Polymers, der von Rissen durchsetzt ist, der Schale zugehörig ist, da sie die inhomogenere Struktur aufweist. Das würde für die in

Abbildung 4.73 zu sehenden Polymere bedeuten, dass bei den meisten Partikeln der Großteil der Querschnittsfläche durch das Schalenpolymer entsteht.

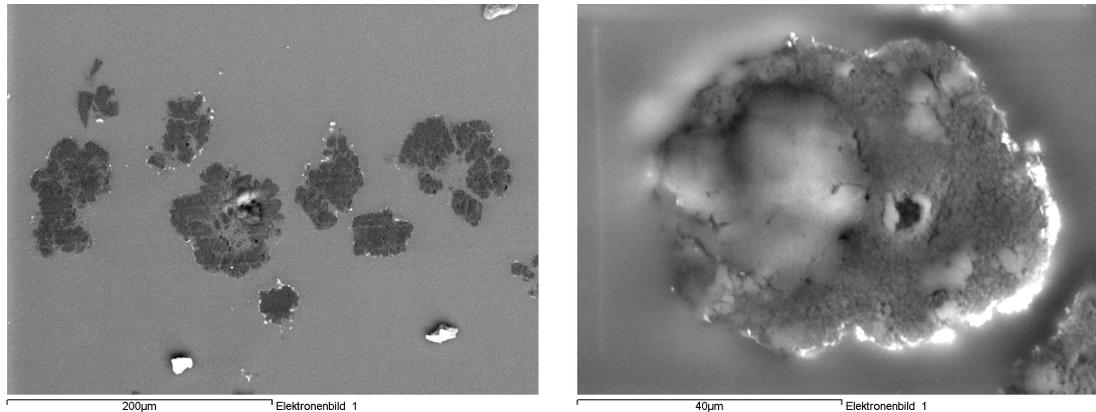


Abbildung 4-73: REM-Aufnahmen von Mikrotomanschnitten des Kern-Schale-Polymers aus der Gasphasenpolymerisation, hergestellt mit KS 5

Das EDX-Mapping in Abbildung 4.74 gibt etwas mehr Aufschluss über die Struktur des Polymers. Vielfach sind noch Aluminiumablagerungen am Partikelrand zu sehen, die von MAO-Ablagerungen des geträgerten Katalysators her rühren. Diese Ablagerungen sind aber wesentlich inhomogener als die des geträgerten Katalysators (Abbildung 4.55). Daraus kann auf ein gewisses Polymerwachstum geschlossen werden, denn an den Stellen, wo kein Aluminium mehr nachzuweisen ist, muss durch wachsendes Polymer die Aluminiumkonzentration so weit verringert worden sein, dass sie nun unter der Nachweisgrenze der EDX-Analyse liegt.

Einige Partikeln wie die kleine auf der linken Bildseite der Abbildung 4.74 haben noch eine Aluminiumhülle, die vollkommen intakt ist. Die geringe Größe, die kompakte Aluminiumhülle und auch die kompakte Struktur der Partikel weisen darauf hin, dass hier kein Polymerwachstum stattfand. Diese Partikel war also polymerisationsinaktiv, entweder als Folge der Polymerisationsvorbereitung in der Glovebox oder weil von vornherein kein polymerisationsaktives Metallocen auf der Partikel anwesend war.

Andere Partikeln, die offensichtlich Polyethylen gebildet haben, sind größer und haben eine unregelmäßige, von Rissen durchsetzte Struktur. Höhere Aluminiumkonzentrationen sind schon auf dem Übersichtsbild als weiße Bereiche sichtbar.

Es fällt auf, dass diese weißen Punkte häufig in Nischen sitzen. Diese Nischen entstehen dadurch, dass an diesen Stellen keine Polymerisation stattfindet. Rund um diese Stellen wächst das Polymer immer weiter, während die inaktiven Stellen ein immer tieferes Loch bilden und die Aluminiumablagerung an dieser Stelle erhalten bleibt. Andere

Aluminiumablagerungen hingegen finden sich am äußeren Teil des neu entstandenen Polymers. Sie sind bei der Polymerisation von der Oberfläche des Trägermaterials abgerissen worden und mit dem wachsenden Polymer nach außen gewandert.

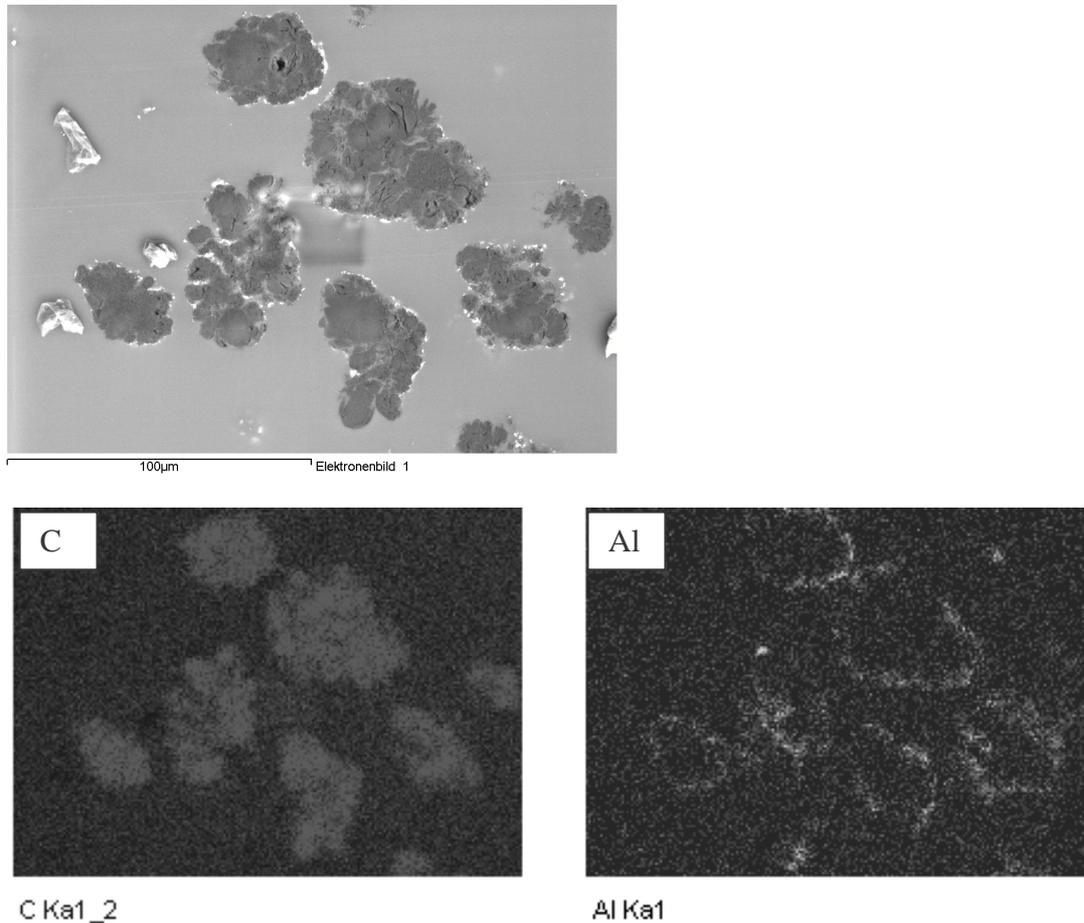


Abbildung 4-74: EDX-Mapping eines Mikrotomschnitts von Polyethylen, das mit KS 5 in der Gasphase hergestellt wurde

4.5.6 Zusammenfassung

Die Trägerung von MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ auf UHMW-PE durch Entfernen des Lösungsmittels führt erst dann zum Erfolg, wenn oberflächenmodifiziertes UHMW-PE zum besseren Halt des Katalysators auf dem Träger eingesetzt wird und das Katalysatorsystem noch einmal mit Exxsol nachbehandelt wird. Dadurch wird ein Großteil des ausgefallten MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ wieder gelöst, so dass nur ein kleiner Anteil auf der Trägeroberfläche zurückbleibt und auch Partikeln aus festem MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ ohne Polyethylenkern wieder in Lösung gehen.

Die Untersuchungen von Trägermaterial und geträgertem Katalysator haben gezeigt, dass bereits bei der Trägerung des Katalysators die Kern-Schale-Struktur vorgegeben wird. Wie gut diese Struktur an das Polymer weitergegeben wird, hängt stark von den Polymerisationsbedingungen ab. In Suspension hat das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Polymorphologie, das Schalenpolymer wird mit zunehmender Polymerisationszeit sehr voluminös und uneinheitlich. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass einerseits das Zirkonocen nur einen schwachen Halt auf der Polyethylenoberfläche des Trägermaterials findet, auch wenn dieses funktionalisiert ist, und so vom Lösungsmittel teilweise bei der Polymerisation abgewaschen werden kann. Andererseits kann auch das entstehende Schalenpolymer vom Lösungsmittel gelöst werden und unregelmäßige Strukturen bilden. Beide Effekte treten nicht in der Gasphase auf mit der Folge einer regelmäßigeren Polymerstruktur.

Somit ist es mit diesem Katalysatorsystem im Labormaßstab möglich, Kern-Schale-Polymere herzustellen. Die starke Änderung der Polymorphologie mit den Polymerisationsbedingungen erfordert aber, dass diese, insbesondere bei der Polymerisation im größeren Maßstab, genauestens festgelegt werden. Nur so wird eine Nutzung dieses Katalysatorsystems auch im Produktionsmaßstab möglich sein.

5 Zusammenfassung

5.1 Feinkorn

Im ersten Teil der Arbeit sollte ein Katalysatorsystem gefunden werden, mit dem in einer bestehenden Polymerisationsanlage UHMW-PE mit einer extrem feinkörnigen Morphologie bei Korngrößen von maximal 50 µm hergestellt werden kann.

Erster Anhaltspunkt waren die in [24] erfolgreich eingesetzten silicabasierten Katalysatorsysteme $\text{SiO}_2/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4$. Durch den Einsatz immer feinkörnigerer Silicagele sollte auch das resultierende Polymer immer feinkörniger werden. Sämtliche untersuchten Silicagele zeigen insoweit gute Eigenschaften, als die mit ihnen hergestellten Katalysatorsysteme im kleinen Labormaßstab Polyethylen mit ausreichend hoher Molmasse herstellen und es keine Probleme wie Anwachsungen im Reaktor („reactor fouling“) gibt.

Für den Einsatz silicage-trägerter Katalysatorsysteme zur Herstellung von feinkörnigem UHMW-PE kristallisieren sich einige entscheidende Punkte heraus:

Erstens ist die Morphologie des Polymers extrem von der des Trägermaterials abhängig. Insbesondere die feinkörnigeren Silicagele weisen eine breitere Korngrößenverteilung auf, die sich dann im Polymer wiederfindet.

Zweitens wird die Handhabung des Katalysators mit abnehmender Korngröße um so schwieriger. Die große Oberfläche, die dem Monomergas bei sehr kleinen Katalysatorpartikeln von Beginn an zugänglich ist, hat eine hohe Anfangsaktivität zur Folge, die bei mangelnder Wärmeabfuhr in ein Aufschmelzen und Zusammenschmelzen der entstehenden Polymerpartikeln und somit den Verlust der Morphologiekontrolle resultiert.

Drittens besitzt ein feinkörniger Katalysator eine stärkere Abhängigkeit vom eingesetzten Reaktor. Während alle silicage-trägerten Katalysatorsysteme im kleinen Labormaßstab einwandfrei funktionieren, verschlechtern sich Handhabung des Katalysators und Eigenschaften der resultierenden Polymere beim Einsatz im großen Labormaßstab um so stärker, je feinkörniger die Katalysatorpartikeln sind.

Da auch mit dem feinkörnigsten erhältlichen Silicagel Polymere mit einem mittleren Partikeldurchmesser jenseits der 50 µm erhalten wurden, sollte der Einsatz anderer Trägermaterialien den Vorstoß zu kleineren Polymerkorngrößen ermöglichen. Das zu diesem Zweck untersuchte Aluminiumoxid Pural SCF 55 weist jedoch einen gravierenden Nachteil auf: Es fragmentiert während der Polymerisation nicht. Dadurch besitzt es eine sehr geringe

Aktivität und im resultierenden Polymer finden sich große, nicht fragmentierte Trägerpartikeln wieder, die eine industrielle Nutzung des Polymers unmöglich machen.

Das dritte untersuchte Trägermaterial ist selbst ein Polymer. Das über radikalische Fällungspolymerisation hergestellte Glycidylmethacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer besitzt eine ausreichende Zahl funktioneller Gruppen, um einen Katalysator zu tragen und fällt in Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 1-2 μm an. Diese Primärpartikeln agglomerieren jedoch sehr stark. Ein mit diesem Trägermaterial hergestelltes Katalysatorsystem ermöglicht die Herstellung von UHMW-PE mit sehr hohen Molmassen. Allerdings findet sich im Polymer die Morphologie des agglomerierten Trägermaterials wieder. Damit galten weitere Anstrengungen der Zerkleinerung der Agglomerate des Trägermaterials. Durch eine Vorpolymerisation unter Ultraturaxrührung konnte zwar eine Verbesserung der Morphologie in Form gleichmäßiger geformter Polymerpartikeln mit einer hohen Schüttdichte erreicht werden, deren Korngröße lag aber immer noch bei 168 μm .

Es war somit möglich, drei unterschiedliche Gruppen von Trägermaterialien zu charakterisieren und auf ihre Eignung für Feinkornkatalysatoren zu untersuchen. Insbesondere bei Silica konnte gezeigt werden, dass es für eine gezielte Herstellung feinkörnigen Polyethylens entscheidend ist, ein Trägermaterial mit Einzelpartikeln zu haben, die sich in Form und Größe äußerst ähnlich sind. Durch Erkenntnisse in der Morphologieübertragung polymerer Trägermaterialien auf das Polymer können nun gezielt Trägermaterialien zur Herstellung feinkörnigen Polyethylens gesucht werden.

5.2 Kern-Schale-Polymere

Für die Herstellung von Polymeren, die im Kern aus UHMW-PE und in der Schale aus HD-PE bestehen, wurden verschiedene Lösungsansätze gesucht. Przybyla zeigte, dass bei der Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation mit heterogenen Metallocenkatalysatoren die behinderte Diffusion des 1-Hexens in das Partikelinnere zu einem Kern-Schale-Polymer mit einer Copolymerschale und einem Homopolymerkern führt [39]. Die Übertragung auf einen klassischen heterogenen Zieglerkatalysator sollte zu einem Kern-Schale-Polymer mit UHMW-PE-Kern und Ethylen-1-Hexen-Copolymerschale führen. Die sehr geringe Einbaurrate für 1-Hexen bei einem klassischen Zieglerkatalysator sowie die für die Polymerschale ungenügenden Eigenschaften des Ethylen-1-Hexen-Copolymers in Form einer breiten Molmassenverteilung und einer immer noch hohen Viskositätszahl zeigten jedoch die Grenzen dieses Lösungsansatzes auf.

Ein weiterer Lösungsansatz ist die gezielte Strukturvorgabe bei der Katalysatorträgerung auf Silica. Indem $\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4$ für die Bildung des UHMW-PE-Kerns homogen über die Trägerpartikeln geträgert werden sollte und $\text{MAO}/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ für die Bildung der HD-PE-Schale lediglich in den Randbereichen, sollte diese vorgegebene Morphologie bei der Polymerisation auf das Polymer übertragen werden. Dibutylmagnesium begünstigt jedoch eine im Volumen der Silicapartikeln homogene Trägerung von $\text{MAO}/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ und verhindert so die Vorgabe der Kern-Schale-Struktur auf dem Träger. Allerdings ist dieser positive Einfluss des Dibutylmagnesium auf die homogene Trägerung von MAO eine wichtige Beobachtung für eine optimierte Herstellung heterogener Metallocenkatalysatoren.

Die Übertragung der Trägerungsmethode von Rytter [40, 41] auf Polyethylen, der $\text{MAO}/\text{Metallocen}$ aus einer flüssigen Monomerlösung bei tiefen Temperaturen nach der „incipient-wetness“-Methode auf Silica trugerte und dabei das flüssige Monomer direkt polymerisierte, war im Labormaßstab durchaus erfolgreich, ist aber nicht im großtechnischen Maßstab umsetzbar, da die mangelnde Porenstruktur von Polyethylen die Umsetzung der „incipient-wetness“-Methode erschwert und zu erheblichen Reaktoranschwüngen führt.

Erfolgversprechender ist die Trägerung von $\text{MAO}/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ auf oberflächenmodifiziertem UHMW-PE durch Ausfällen aus toluolischer Lösung und Entfernung der exsollöslichen Bestandteile. Mit diesem Katalysatorsystem ist es möglich, sowohl in Gasphase als auch in Suspension Kern-Schale-Polymere herzustellen. Der geringe Halt von $\text{MAO}/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ auf der Oberfläche des Trägermaterials führt jedoch zu einem teilweisen Verlust der Morphologiekontrolle bei der Suspensionspolymerisation, Morphologie der Polymere aus der Gasphasenpolymerisation und aus der Suspensionspolymerisation unterscheiden sich sehr stark.

Bei der videomikroskopischen Untersuchung zeigt dieses Katalysatorsystems ein den silicageträgerten Katalysatoren ähnliches Verhalten, allerdings findet nach einer Stunde Polymerisationszeit nahezu keine Partikelexpansion mehr statt. Diese Polymerisationszeit reicht jedoch für die Herstellung eines Kern-Schale-Polymers vollkommen aus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden somit bei der Doppelträgerung von $\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4$ und $\text{MAO}/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ auf Silica wertvolle Erkenntnisse für die Optimierung der Herstellungsverfahren heterogener Metallocenkatalysatoren gewonnen. Es ist außerdem gelungen, ein neuartiges Katalysatorsystem für die Herstellung von Kern-Schale-Polymeren zu finden. Mit Hilfe der video- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen war es

möglich, ein Modell für das Polymerisationsverhalten dieses Katalysatorsystems aufzustellen.
Die Untersuchung im größeren Maßstab steht noch aus.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Die extreme Empfindlichkeit der verwendeten Katalysatoren und Cokatalysatoren gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und anderen Substanzen erfordert die Handhabung unter Schutzgasatmosphäre. Sämtliche Arbeiten wurden daher unter Anwendung der Schlenktechnik unter Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor dem jeweiligen Gebrauch im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftföhn ausgeheizt und mehrfach mit Argon sekuriert. Die Umfüllung von Chemikalien erfolgte dann im Argongegenstrom.

6.2 Chemikalien

6.2.1 Lösungsmittel

6.2.1.1 Exxsol

Exxsol wurde über Molekularsieb vom Typ UCC 13x10 Å getrocknet und eine Stunde lang mit Argon gespült.

6.2.1.2 Toluol

Zur Vortrocknung wurde Toluol in der Versuchsanlage des Instituts drei Tage lang über $\text{NaAl}(\text{Et})_4$ unter Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert. Die Nachrocknung erfolgte in einer Umlaufapparatur wiederum durch Kochen unter Rückfluss über Natrium.

6.2.1.3 *Methanol*

Die Trocknung von Methanol erfolgte über Molekularsieb, das Methanol wurde anschließend über eine Fritte abfiltriert.

6.2.2 *Silica*

Sämtliche verwendeten Silicagele wurden von der Firma Grace oder Crosfield bezogen. Ihre Vorbehandlung vor der Katalysatorträgerung ist in einem der nachfolgenden Kapitel beschrieben.

6.2.3 *Aluminiumoxid*

Die untersuchten Aluminiumoxide wurden von der Firma Condea zur Verfügung gestellt. Die Vorbehandlung der Trägermaterialien ist in einem der nachfolgenden Kapitel beschrieben.

6.2.4 *Aluminiumalkyle*

Die eingesetzten Aluminiumalkyle wurden von der Firma CK Witco GmbH bezogen, Triisobutylaluminium und Tetraethylaluminium als Reinsubstanzen, Methylaluminoxan als 10%ige Lösung in Toluol.

6.2.5 *Dibutylmagnesium*

Dibutylmagnesium wurde als 1 M Lösung in Heptan von der Firma Fluka gekauft und ohne Vorbehandlung eingesetzt.

6.2.6 *Titantetrachlorid*

Titantetrachlorid stammte ebenfalls von der Firma Fluka und wurde vor der Verwendung so lange umkondensiert, bis man eine farblose Flüssigkeit erhält.

6.2.7 *Et[Ind]₂ZrCl₂*

Das Metallocen stammte aus Institutsbeständen und wurde ohne Vorreinigung eingesetzt.

6.2.8 *α-Olefine*

Verwendete α-Olefine wie 1-Penten, 1,7-Octadien, 3-Methyl-1-penten oder 1-Hexen stammten aus Institutsbeständen und wurden vor ihrem Einsatz über NaAl(Et)₄ getrocknet und umkondensiert.

6.2.9 *Methylmethacrylat (MMA)*

MMA stammte aus Institutsbeständen und wurde vor Verwendung über Molekularsieb getrocknet und abfiltriert.

6.2.10 *Glycidylmethacrylat (GMA)*

GMA stammte aus Institutsbeständen und wurde ohne Vorreinigung eingesetzt.

6.2.11 *Azobisisobutyronitril (AIBN)*

Das eingesetzte AIBN stammte aus Institutsbeständen und wurde ohne Vorreinigung verwendet.

6.2.12 *Ethylen, Propylen*

Die Monomergase Ethylen und Propylen wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen und vor der Polymerisation in Trockentürmen mit Molekularsieb (3 Å) nachgetrocknet.

6.3 **Trägerung von Katalysatoren**

6.3.1 *Standardträgerung von Titan-tetrachlorid auf Silica*

6.3.1.1 *Vorbehandlung des Silicas*

Das Silica wird vor der Trägerung 24 h im Diffusionspumpenvakuum ($\approx 10^{-5}$ bar) bei 600 °C mit einem Röhrenofen (Modell FRHT-70/500/1100 der Firma Linn, Temperaturregelung mit iTRON 16) in einem Quarzglasrohr ausgeheizt und anschließend unter Argon gehandhabt.

6.3.1.2 *Trägerung von Dibutylmagnesium*

Die Trägerung von Dibutylmagnesium wird in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Steilbrustflaschenaufsatz durchgeführt. Das Silica wird im Kolben vorgelegt, Dibutylmagnesium als Lösung zugetropft und anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz: 1,5 g Silica

50 ml Dibutylmagnesium (1M Lösung in Heptan)

Das Produkt wird abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und zwei Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.3.1.3 *Trägerung von Titan-tetrachlorid*

Die Trägerung des Titan-tetrachlorids erfolgt ebenfalls in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Steilbrustflaschenaufsatz. Das bereits mit Dibutylmagnesium behandelte Silica wird in Exxsol suspendiert vorgelegt und das Titan-tetrachlorid zugetropft.

Ansatz: 500 mg Bu₂Mg-behandeltes Silica
 20 ml Exxsol
 3 ml Titan-tetrachlorid

Anschließend wird zwei Stunden bei Raumtemperatur und eine Stunde bei 80 °C gerührt, ehe das Produkt abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

6.3.2 *Trägerung von MAO/Metallo-phen auf Silica*

Das Silica wird zunächst wie unter a) und b) beschrieben ausgeheizt und mit Dibutylmagnesium behandelt. Anschließend wird das Trägermaterial in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Steilbrustflaschenaufsatz in Toluol vorgelegt und eine 10%ige MAO-Lösung in Toluol unter Rühren zugetropft. Nach 15 Minuten Rührzeit wird das Produkt abfiltriert, mehrfach mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Metallo-phen wird nun in einer toluolischen MAO-Lösung gelöst und wiederum in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Steilbrustflaschenaufsatz zu dem Trägermaterial zugetropft und 30 Minuten gerührt, anschließend abfiltriert, mehrfach mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.3.3 *Trägerung von Titan-tetrachlorid und Metallo-phen auf Silica*

Die Trägerungsschritte werden wie oben beschrieben in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- Trägerung von Dibutylmagnesium
- Trägerung von Titan-tetrachlorid
- Trägerung von MAO
- Trägerung des Metallo-phen

6.3.4 *Trägerung auf Aluminiumoxid*

6.3.4.1 *Ausheizen des Aluminiumoxids*

Aluminiumoxid wird im Röhrenofen in einem Quarzglasrohr im Diffusionspumpenvakuum ($\approx 10^{-5}$ bar) ausgeheizt. Die Ausheizdauer beträgt 24 h, die Ausheiztemperatur wird im Bereich von 200-600 °C variiert. Das ausgeheizte Aluminiumoxid wird anschließend unter Argon gelagert und gehandhabt.

6.3.4.2 *Trägerung von Dibutylmagnesium*

Die Trägerung des Dibutylmagnesiums erfolgt analog der Trägerung auf Silica. Das Trägermaterial wird vorgelegt und unter Rühren die Dibutylmagnesiumlösung zugetropft. Nach zwei weiteren Stunden Rührzeit wird das Produkt abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 1,5 g Aluminiumoxid
 50 ml Dibutylmagnesium (1M Lösung in Heptan)

6.3.4.3 *Trägerung von Titanetrachlorid*

Die Trägerung des Titanetrachlorids erfolgt wiederum analog der Trägerung auf Silica. Das dibutylmagnesiumbehandelte Aluminiumoxid wird in Exxsol vorgelegt, Titanetrachlorid unter Rühren zugetropft und noch zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur und eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Das Produkt wird dann heiß abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 500 mg Bu₂Mg-behandeltes Aluminiumoxid
 20 ml Exxsol
 3 ml Titanetrachlorid

6.3.5 Trägerung von MAO/ $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ auf UHMW-PE

In einem 50 ml-Kolben werden 220 mg UHMW-PE vorgelegt und unter Rühren mit 8 ml Toluol und 2 ml einer 10%igen MAO-Lösung versetzt. Nach unterschiedlich langen Rührzeiten (0-16 h) wird eine Lösung von 20 mg des Metallocens ($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) in 5 ml 10%igem MAO zugegeben und wiederum unterschiedlich lang gerührt. Der Feststoff wird dann abfiltriert, mehrfach mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch	Rührzeit mit MAO	Rührzeit mit Metallocen/MAO
1	-	3 h
2	-	3 h
3	1 h	3 h
4	2 h	2 h
5	7 h	17 h
6	16 h	5 h

Sämtliche Versuche ergeben nicht polymerisationsaktive Katalysatoren mit sehr geringem Zirkonocengehalt.

6.3.6 *Trägerung auf GMA/MMA-Copolymer*

6.3.6.1 *Trägerung von TiBA*

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Steilbrustflaschenaufsatz und Magnetrührer werden 500 mg des GMA/MMA-Copolymers vorgelegt und in 15 ml Exxsol suspendiert. 5 ml einer TiBA-Lösung (20%ig in Exxsol) werden über den Tropftrichter unter Rühren zugetropft und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.3.6.2 *Trägerung von Titanetrachlorid*

500 mg des mit TiBA behandelten Trägermaterials werden in einem 50 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Steilbrustflaschenaufsatz und Magnetrührer vorgelegt und in 15 ml Exxsol suspendiert. 5 ml Titanetrachlorid werden zugetropft, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Exxsol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.3.7 *Trägerung von MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ auf UHMW-PE nach der modifizierten Kiokamethode (Katalysatorsystem KS 4)*

24 mg Et[Ind]₂ZrCl₂ werden in 7 ml einer 5%igen MAO-Lösung in Toluol gelöst. 1 g des UHMW-PE wird in einem Schlenkgefäß vorgelegt, die Lösung hinzugegeben und das Toluol vorsichtig unter Rühren im Vakuum so abgezogen, dass die Lösung nicht aufschäumt.

6.3.8 *Trägerung von MAO/Et[Ind]₂ZrCl₂ auf oberflächenmodifiziertem UHMW-PE (Katalysatorsystem KS 5)*

24 mg Et[Ind]₂ZrCl₂ werden in 7 ml einer 5%igen MAO-Lösung in Toluol gelöst. 1 g des UHMW-PE wird in einem Schlenkgefäß vorgelegt, die Lösung hinzugegeben und das Toluol vorsichtig unter Rühren im Vakuum so abgezogen, dass die Lösung nicht aufschäumt.

Der Rückstand wird in 30 ml Exxsol aufgenommen und zwei Stunden gerührt. Nach erneutem Abfiltrieren wird der Katalysator im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.4 Polymerisation

6.4.1 *Polymerisation nach der Ryttermethode [40, 41]*

Zunächst wird eine Lösung von MMAO in dem zu polymerisierenden Monomer hergestellt. Dazu wird von 5 ml einer toluolischen MMAO-Lösung (7,32 Gew.-% Al) das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vorsichtig unter Rühren so abgezogen, dass die Lösung nicht aufschäumt. Der feste Rückstand wird in 5 ml Monomer über Nacht gelöst, unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 8 mg $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ werden darin gelöst. In einem weiteren Schlenkgefäß wird 1 g UHMW-PE vorgelegt. Von der kalten Monomer-Katalysator-Lösung wird nun so viel hinzugegeben, dass das vorgelegte UHMW-PE gerade mit Flüssigkeit benetzt ist, dass dem UHMW-PE also keine Flüssigkeit übersteht. Dieses Gemisch wird nun über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das dabei entstandene Polymer wird in salzsaurem Methanol aufgearbeitet und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Verwendete Monomere: 1-Hexen
 1,7-Octadien
 3-Methyl-1-penten

6.4.2 *Radikalische Fällungscopolymerisation von Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat*

Zunächst werden zwei Lösungen angesetzt. Die erste Lösung besteht aus 15 ml Methanol, 25 mg AIBN und 1 g Polyvinylpyrrolidon, die zweite Lösung aus 10 ml Methanol, 2,5 g MMA (2,65 ml) und 1,875 g GMA (1,75 ml). Die zweite Lösung wird in einem 100 ml-Schlenkgefäß mit Temperiermantel unter Argon vorgelegt und mittels Thermostat auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Anschließend wird die erste Lösung zugegeben, das Schlenkgefäß auf einen

Rütteltisch mit einer Rüttelgeschwindigkeit von 150 upm gespannt und unter Luftausschluss 24 h polymerisiert. Die Aufarbeitung des Polymers erfolgt durch Rühren in Methanol und Trocknen bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum.

6.4.3 *Ethylenpolymerisation im 250 ml-Glasautoklaven (kleiner Labormaßstab)*

6.4.3.1 *Apparatur*

Der Aufbau der Polymerisationsapparatur ist schematisch in Abbildung ??? dargestellt. Der verwendete temperierbare Laborglasautoklav vom Typ BEP der Firma Büchi besteht aus einem Glasgefäß aus Borosilicatglas mit einem Volumen von 250 ml, das von einem Thermostatisierungsmantel umgeben ist. Mit Hilfe eines Kryostaten vom Typen RC6 der Firma mgw lauda wird der Glasautoklav thermostatisiert. Die Rührung des Autoklaveninhalts erfolgt mit einem stopfbuchslosen Rührwerk der Firma Büchi. An die Rührwelle wird noch ein Glasflügelrührer montiert.

Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt über ein Widerstandsthermometer vom Typ PT 100.

Die zweite Messgröße, der Monomergasverbrauch, wird mit Hilfe von Massendurchflussmessern der Firma Brooks Instrument B.V. Veendall, Holland, Typ 5850 TR angezeigt. Dabei können drei verschiedene Messbereiche, 0 – 100 ml/min, 0 – 1000 ml/min und 0 – 5000 ml/min eingestellt werden. Der Innendruck des Reaktors wird über ein Manometer kontrolliert.

Temperaturfühler und Durchflussmesser sind mit einem 2-Kanalschreiber der Firma Kipp & Zonen verbunden, der die Temperatur- bzw. Durchflusskurve aufzeichnet.

Die gesamte Polymerisationsanlage ist über eine Vakuumschiene mit einer Drehschieberpumpe der Firma Leybold-Heraeus sowie der Argonversorgung verbunden, so dass sie evakuiert und mit Argon geflutet werden kann.

Der Start der Polymerisation erfolgt durch die Injektion des Katalysators über ein von K. Hauschild entwickeltes Einspritzsystem, dargestellt in Abbildung 6.1. Es besteht aus zwei getrennten Kammern, die im Argongegenstrom befüllt werden können. Während die untere Kammer mit der Katalysatorsuspension befüllt wird, wird die obere Kammer mit einigen ml Lösungsmittel befüllt, um Katalysatorreste der unteren Kammer herauszuspülen. Die optimale

Spülung der unteren Kammer ist durch einen Brausekopf gegeben, der am unteren Ende des Verbindungsstücks zwischen oberer und unterer Kammer sitzt. Mit Hilfe eines Argonüberdrucks kann der Inhalt der Kammern dann in den Reaktor injiziert werden.

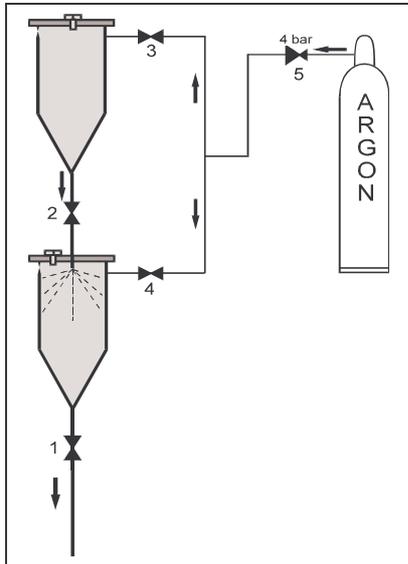


Abbildung 6-1: Katalysator-Einspritzsystem

- 1,2 Zweiwegehähne der Kammern
- 3,4 Einlassventile mit Kupplungsstücken für die Argonzuleitung
- 5 Reduzierventil

Reaktor mit Durchflußmessung

- a Mechan. Manometer
- b Füllöffnung
- c Thermoelement
- d Glasflügelrührer
- e Temperiermantel
- 1 Flaschendruckminderer
- 2 Leitungsdrukkminderer
- 3-10 Absperrventile
- R1 Molsiebsäule
- R2 NaAlEt₄-Säule
- R3 BTS-Katalysator-Säule
- R4 Molsiebsäule
- P Drehschiebervakuumpumpe
- V Vakuummeßgerät mit Analoganzeige
- Ü Hg-Überdruckventil mit Manometer
- F1 Durchflußmesser (0-100 ml/min)
- F2 Durchflußmesser (0-1000 ml/min)
- F3 Durchflußmesser (0-5000 ml/min)
- M Meßumformer
- U Umschalter für F1/2/3
- S Zweikanalschreiber
- T Temperaturmeßgerät
- A Druckanzeiger
- D Drehzahlregler- und -anzeiger
- E Einspritzsystem
- K Thermostat
- M1 Rührerantriebsmotor

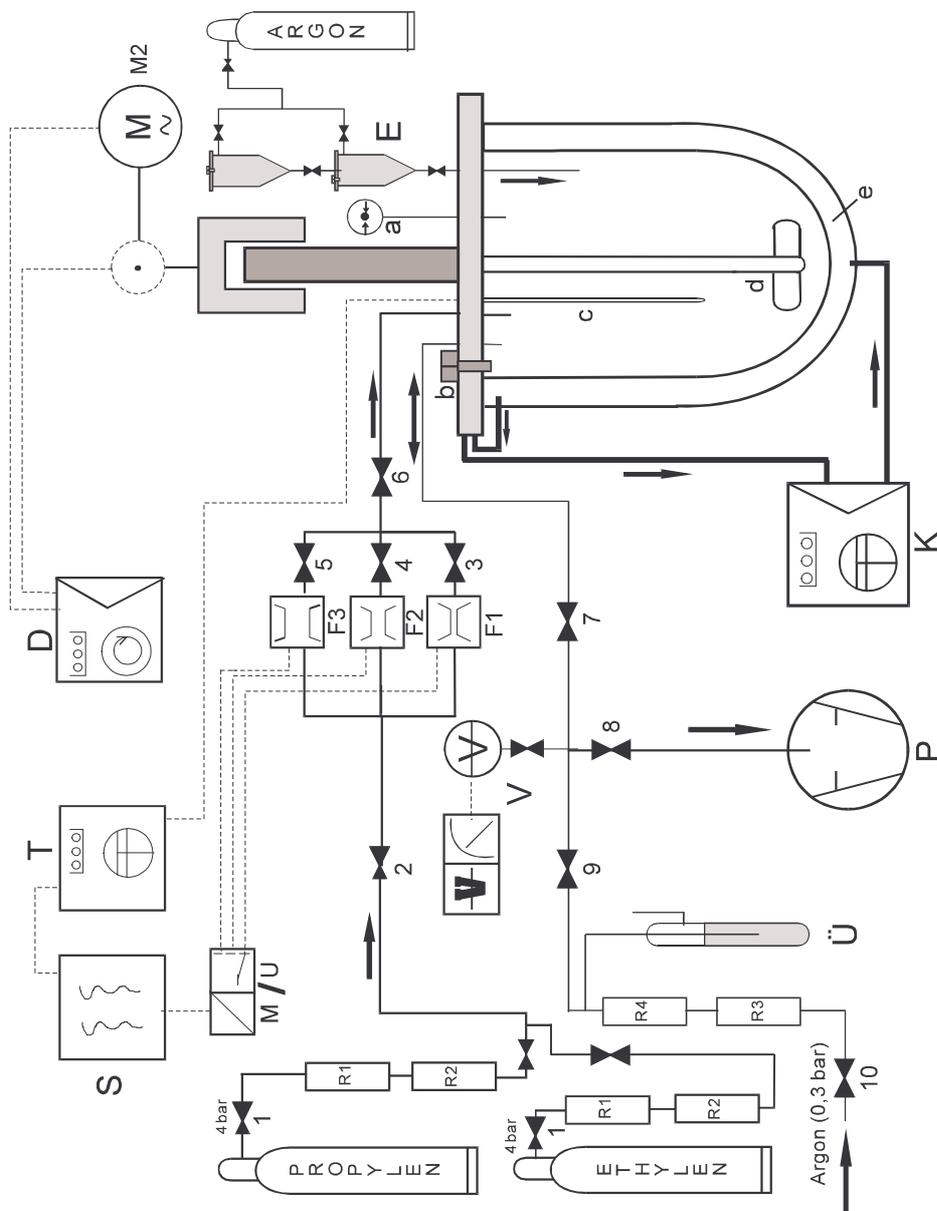


Abbildung 6-2: Fließschema der Polymerisationsanlage für die Polymerisation im kleinen Labormaßstab

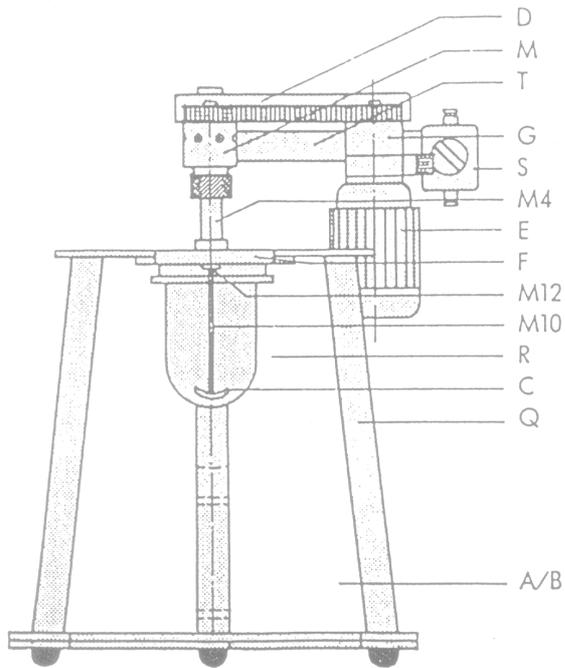


Abbildung 6-3: Laborrührautoklav der Firma Büchi

1. Antriebseinheit

- E Motor 220/380 VAC
- G Differentialgetriebe stufenlos regelbar
- S Drehschalter
- T Antriebsträger

2. Rühreinheit

- M Magnetkupplung MA220
- D Schutzverkleidung
- M4 Schaft MA220
- C Diverse Rührer
- M12 unteres Führungslager
- M10 einschraubbare Rührwelle

3. Deckelplatte

- F Deckelplatte mit 4 Gewindeöffnungen und Kühlkanal
- R diverse Rührgefäße

4. Gestell

- Q Oberteil für Tischaufstellung
- A/B Schutzscheibe aus Polycarbonat

6.4.3.2 Durchführung der Ethylenpolymerisation

Polymerisationsreaktor und Glasflügelrührer werden zunächst mindestens eine Stunde im Trockenschrank bei 80 °C vortemperiert. Anschließend wird der Glasflügelrührer an die Rührwelle geschraubt, das Einspritzsystem wird zusammengesetzt und an der Deckelplatte an der vorgesehenen Öffnung angeschraubt und der Glasreaktor selbst an die Deckelplatte angeflanscht. Die fertige Apparatur wird nun mindestens 30 min über die Drehschieberpumpe evakuiert und das Einspritzsystem mit einem Heißluftföhn ausgeheizt. Nach mehrfachem Sekurieren mit Argon wird der Reaktor im Argongegenstrom mit 100 ml Lösungsmittel und der benötigten Menge Aluminiumalkyl befüllt und unter Rühren (1200 upm) auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Hat die Temperatur im Reaktor den gewünschten Wert erreicht, wird die Lösung mit Ethylen gesättigt. Währenddessen wird das Einspritzsystem befüllt. In die obere Kammer kommen 5 ml Lösungsmittel, in die untere Kammer kommt die Katalysatorsuspension. Der Start der Polymerisation erfolgt durch Einschienen des Katalysators und Nachspülen mit dem Lösungsmittel der oberen Kammer mit Hilfe von Argonüberdruck (4 bar bei 2 bar Ethylendruck im Reaktor).

Durch Stoppen der Monomergaszufuhr, Ablassen des Monomergasüberdrucks und anschließende Zugabe von Methanol zum Reaktionsgemisch wird die Reaktion beendet. Der Reaktorinhalt wird in 1000 ml salzsaures Methanol gegeben, um das Polymer auszufällen und von Aluminiumsalzen zu trennen. Nach Rühren über Nacht wird das Polymer abfiltriert und noch einmal einige Stunden in reinem Methanol gerührt, ehe es nach erneutem Abfiltrieren im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet wird.

Üblicher Ansatz bei der Ethylenpolymerisation:

Polymerisation mit silicageträgerten Zieglerkatalysatoren:

100 ml Exxsol

20 mg Katalysator

Aluminiumalkyl: TiBA mit dem Verhältnis Al:Ti = 40:1

$p_{\text{Ethylen}} = 2 \text{ bar}$

Polymerisation mit auf GMA/MMA-Copolymer geträgerten Zieglerkatalysatoren:

100 ml Exxsol

20 mg Katalysator

Aluminiumalkyl: TiBA mit dem Verhältnis Al:Ti = 40:1

$p_{\text{Ethylen}} = 2 \text{ bar}$

Polymerisation mit auf UHMW-PE-geträgerten Metallocenen

100 ml Exxsol

100 mg Katalysator

1 ml 20%ige TiBA-Lösung als Scavenger

$p_{\text{Ethylen}} = 1 \text{ bar}$

6.4.3.3 *Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation im 250 ml-Glasautoklaven*

Bei der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen wird prinzipiell genauso vorgegangen wie bei der Ethylenhomopolymerisation. Das Comonomer 1-Hexen wird dabei entweder mit dem Lösungsmittel im Reaktor vorgelegt, oder es wird zu einem späteren Zeitpunkt nach dem Start der Polymerisation über das Einspritzsystem nachdosiert. Grundsätzlich werden die Polymerisationszeiten bei der Copolymerisation recht kurz gehalten (einige Minuten) um eine Verarmung der Reaktionslösung an Comonomer zu vermeiden und stets gleiche Konzentrationsverhältnisse im Reaktionsgemisch vorliegen zu haben.

6.4.4 *Ethylenpolymerisation im 4 l-Stahlreaktor (großer Labormaßstab)*

6.4.4.1 *Apparatur*

Die Polymerisationsversuche im 4 l-Stahlreaktor wurden bei der Ticona GmbH in Oberhausen durchgeführt. Der Aufbau des Reaktors ähnelt dem des Glasreaktors, allerdings verfügt die Anlage nicht über ein Einspritzsystem. Der verwendete Autoklav ist ein 4 l-Stahlautoklav mit Temperiermantel (SFS-Reaktor, Ingenieurbau SFS Zürich, zylindrisches Rundbodengefäß mit aufgeschweißtem Mantel aus Cr-Ni-Mo-Stahl mit ¾“ Bodenablass). Die Rührung erfolgt über einen Rührer mit Magnetantrieb (Arter Variator Getriebe mit stopfbuchslosem Rührwerk und zweistufigem Schlagblatrührer Typ VMSRD 30 F). Die Innentemperatur wird mit einem Widerstandsthermometer (PT 100) gemessen, die Messung des Reaktorinnendrucks erfolgt über ein Manometer. Der Ethylenverbrauch wird über Gasmengendurchflussmesser ermittelt. Sämtliche Messdaten (Ethylenverbrauch, Temperatur, Druck) werden über einen Computer aufgenommen und ausgewertet.

Mit Hilfe einer Warmwasserumlaufheizung der Firma Julabo (5/8 bzw. 5/6) mit Magnetventilsteuerung wird die Temperatur im Autoklaven geregelt.

Über den Anschluss an eine Ethylenringleitung wird der Autoklav mit dem Monomergas versorgt, das ohne weitere Nachreinigung der Ringleitung entnommen wird. Ein weiterer Anschluss an eine Stickstoffversorgung ermöglicht das Arbeiten unter Inertgas.

6.4.4.2 *Durchführung der Ethylenpolymerisation*

Der Reaktor wird zunächst zusammengebaut und über Nacht mit Stickstoff gespült. Anschließend wird er mit 2 l Exxsol befüllt und die benötigte Menge Aluminiumalkyl zugegeben (Verhältnis Al : Ti = 20 bis 40). Die Lösung wird unter Rühren (750 upm) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Da der Autoklav kein Einspritzsystem besitzt, wird die Katalysatorsuspension mit Hilfe einer Pipette im Stickstoffgegenstrom zudosiert.

Die Polymerisation wird durch das Öffnen des Ethylenventils gestartet, so dass zunächst Sättigung und Monomerverbrauch durch Polymerisation überlagert sind.

Die Beendigung der Polymerisation erfolgt durch Abdrehen der Ethylenzufuhr, Ablassen des Ethylenüberdrucks und kurzes Spülen mit Stickstoff. Das Polymer-

Lösungsmittel-Gemisch wird dann über den Bodenablass abgelassen, Polymerreste werden mit Exxsol aus dem Reaktor herausgespült, das Polymer wird abfiltriert und mit Isopropanol gewaschen. Das so gereinigte Polymer wird dann im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Übliche Polymerisationsparameter:

$$T_P = 80 \text{ °C}$$

$$p_{\text{Ethylen}} = 4 \text{ bar}$$

Rührung: 750 upm

6.4.5 *Ethylenpolymerisation in der Pilotanlage*

6.4.5.1 *Apparatur*

Die Polymerisationsversuche in der Pilotanlage wurden bei der Ticona GmbH in Oberhausen durchgeführt. Die Pilotanlage besteht aus einem temperierbaren 47-l-Stahlreaktor mit Rührwerk, Monomergas- und Inertgaszufuhr. Die Anlage kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Beim kontinuierlichen Betrieb wird die Katalysatorsuspension aus einem Vorlagenbehälter über eine Dosierpumpe permanent zugespeist, beim diskontinuierlichen Betrieb kann die Katalysatorsuspension direkt über einen Einfüllstutzen in den Reaktor gegeben werden. Über weitere Messgeräte können während der Polymerisation noch Reaktorfüllstand, Polymerfüllstand im Reaktor sowie die Konzentration des Aluminiumalkyls bestimmt werden. Für die Aufarbeitung des Polymers sind dem Reaktor ein Zwischenbehälter, eine Filterschnecke, ein Zersetzer und ein Wirbelschichtofen nachgeschaltet.

6.4.5.2 *Durchführung der Ethylenpolymerisation*

Zur Entfernung von Verunreinigungen im Reaktor wird dieser zunächst mit einer aluminiumalkylhaltigen Lösung und anschließend mehrere Stunden mit Stickstoff gespült. Nach dieser Vorbehandlung wird der Reaktor mit Lösungsmittel und Aluminiumalkyl befüllt und unter Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nach Zugabe der Katalysatorsuspension wird nun so langsam Ethylen bis zum gewünschten Druck zugegeben,

dass die freiwerdende Reaktionswärme kontrolliert werden kann. Beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors wird die im Vorlagenbehälter befindliche Katalysatorsuspension über die Dosiervorlage permanent zugespeist, in der Regel 40 ml Katalysatorsuspension pro Stunde. Die Aufarbeitung des Polymers erfolgt durch Ausschleusung in den Zwischenbehälter, wo das Polymer-Lösungsmittelgemisch zunächst abgekühlt wird, ehe mit Hilfe der Filterschnecke 40-60 % des Lösungsmittels abgetrennt werden, die als Mutterlauge wieder dem Reaktor zugeführt werden können. Im Zersetzer wird das restliche Lösungsmittel über Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die vollständige Trocknung des Polymers erfolgt im Wirbelschichtofen.

Typischer Ansatz einer Ethylenpolymerisation in der Pilotanlage:

T: 75 °C

$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$: 3 bar

[Al]: 0,4 mmol/l (TiBA)

Kat.: 2,72 mmol Ti

6.5 Videomikroskopie

6.5.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 6-4 zeigt den experimentellen Aufbau zur Durchführung videomikroskopisch überwachter Polymerisationsexperimente.

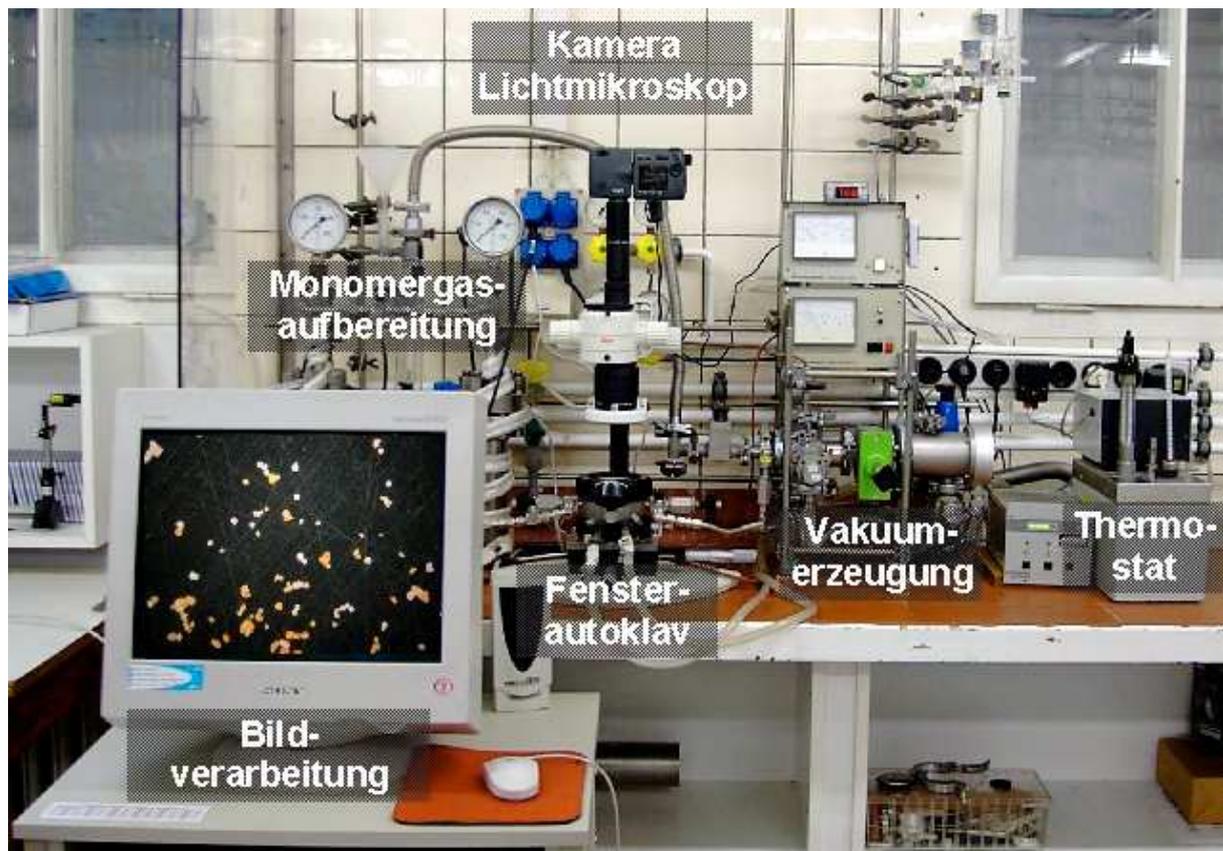


Abbildung 6-4: Versuchsaufbau für die videomikroskopischen Untersuchungen

Wichtigste Komponente der Anlage ist ein Fensterautoklav, der in Abbildung 6-5 separat in geöffnetem Zustand wiedergegeben ist. Das Gesamtvolumen der Reaktionskammer beträgt etwa 50 ml. Am Boden der Reaktionskammer ist ein Edelstahltablett von etwa 4 cm Durchmesser mittig in eine Vertiefung einsteckbar. Ein Edelstahlzylinder, der passgenau in die Kammer eingesetzt werden kann, fixiert eine polierte Edstahlscheibe wenige Millimeter unter dem als Deckel dienenden Fenster. In der Seitenwand des Reaktors befinden sich zwei Bohrungen, die zu einem Kugelventil bzw. zu einem Manometer führen. Vom zweiten seitlich angebrachten Kugelventil führt eine Bohrung zum Reaktorboden und mündet unterhalb des

einsteckbaren Tellers. Eine Bohrung im Autoklavenmantel, die keinen Zugang zum Autoklaveninneren bietet, dient der Aufnahme eines Thermoelements. Verschlossen wird der Reaktor mit einer Borosilicatglasscheibe. Die Glasscheibe wird durch einen aufgeschraubten Deckel fixiert und mit einem Viton O-Ring gedichtet. Der Durchmesser des effektiv sichtbaren Fensters beträgt 9 cm. Konstruktionsgemäß ist der Autoklav für Arbeiten bei Drücken bis zu 160 bar ausgelegt, aus Sicherheitsgründen ist parallel zum Manometer eine Berstscheibe installiert, über die der Autoklav beim Überschreiten von 160 bar Arbeitsdruck entspannt. Eine Dichtigkeitsprüfung mit 150 bar Wasserstoff wurde vor Inbetriebnahme unter der Einhaltung gebotener Sicherheitsstandards erfolgreich durchgeführt. Die Temperierung des Autoklaven erfolgt über eine separate, drucklose Thermofluidkammer unterhalb der Reaktionskammer und einem daran über Schläuche angeschlossenen externen Thermostaten der Firma Lauda. Mit Wasser als Thermofluid ergibt sich so ein reproduzierbar einzustellender Temperaturbereich zwischen 20 °C und 80 °C, der bei Bedarf leicht durch die Wahl eines anderen Thermofluids erweitert werden könnte.

Das Inertisieren des Autoklaven erfolgt durch Anlegen eines ölfreien Hochvakuums, erzeugt von einer Turbomolekularpumpe mit Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums. Der im Autoklaven erreichbare Enddruck liegt unter 10^{-6} mbar bei einer Leckrate $< 10^{-8}$ mbar $l\ s^{-1}$, bestimmt durch He-Lecksuche mit dem Gerät UL 100 der Firma Leybold-Heraeus. Eine gute Inertisierbarkeit wird durch glatte Edelstahloberflächen im Autoklaveninnenraum erreicht, gleichzeitig sind diese Oberflächen beständig gegen Aluminiumalkyle, welche häufig als Cokatalysator oder Scavenger eingesetzt werden.

Als Monomergase stehen beim derzeitigen Aufbau Ethylen (Messer, Garde 3.5) und Propylen (Messer, Garde 3.5) zur Verfügung. Der Ethylendruck wird über ein Reduzierventil auf 0-10 bar reduziert, Propylen wird unter dem Flaschendruck von ca. 10 bar bei 20 °C verwendet. Zur Reinigung und Trocknung werden die Monomergase jeweils durch einen mit $NaAl(Et)_4$ gefüllten 500 ml Autoklaven geleitet.

Die aufbereiteten Monomergase werden über eine dünne Kapillare zum Fensterautoklaven geleitet. Alle Leitungswege sind möglichst kurz gehalten und mittels Swagelok-Verschraubungen und Teflon gedichteten Kugelhähnen sowohl druckfest wie auch vakuumdicht ausgeführt.

Zur Partikelbeobachtung dient ein speziell adaptiertes Stereomikroskop MS5 der Firma Leica. Die Optik besteht aus einem Planapo-Frontobjektiv, einem 5-Stufen-Wechsler (0,63-4,0 x) sowie einer C-Mount Kamerahalterung und einem Spezialadapter zur Montage der Consumer-CCD-Kamera Nikon Coolpix 990 auf den C-Mount Port des Mikroskops. Durch

eine Verschiebeeinheit kann das Frontobjektiv mittig unter den Kamera-Strahlengang geschwenkt werden. Die gewählte Mikroskopoptik bietet einen hinreichend großen Arbeitsabstand bei Verwendung aller 5 Vergrößerungsstufen, um Objekte auf der Edelstahlscheibe im Autoklaven durch das druckfeste Fenster zu fokussieren. Bei der Motorzoom-Einstellung 23,4 mm der CCD-Kamera, entsprechend maximaler Bildvergrößerung, ergeben sich folgende Größen für ein 2048x1536 Pixel umfassendes Digitalbild:

Zoomeinstellung am Mikroskop	Pixelgröße [μm]	Bildbreite [mm]	Bildhöhe [mm]
0,63x	7,56	15,5	11,6
1,0x	4,83	9,9	7,4
1,6x	2,93	6	4,5
2,5x	1,78	3,6	2,7
4,0x	1,12	2,3	1,7

Tabelle 6-1: Zuordnung der Bildgröße bei verschiedenen Zoomeinstellungen

Als Lichtquelle dient ein diffuses Ringlicht mit hochfrequenzgetakteter flimmerfreier Leuchtstoffröhre (10 W, Farbtemperatur ca. 5600 K).

Auf dem Stativ des Mikroskops ist ein Kreuztisch mit Mikrometerschrauben montiert. Auf diesem Kreuztisch wird der Fensterautoklav mit einer Klemmschraube fixiert und kann so präzise unter dem Mikroskop bewegt werden um eine geeignetes Beobachtungsfeld aufzusuchen.



Abbildung 6-5: Fensterautoklav im geöffneten Zustand

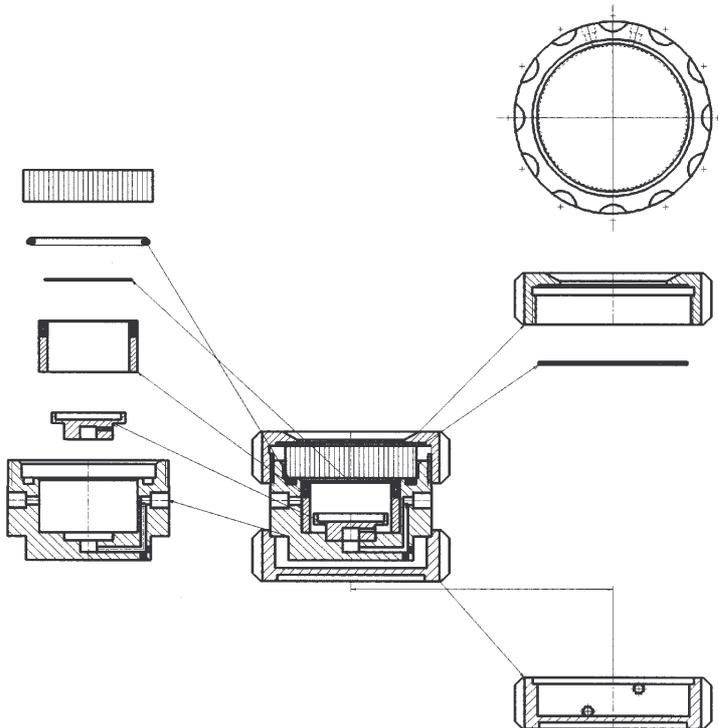


Abbildung 6-6: Zeichnung des Fensterautoklaven

6.5.2 Durchführung der Gasphasenpolymerisationen

Die Apparatur wird zum Inertisieren evakuiert, bis ein Enddruck $< 10^{-6}$ mbar erreicht wird, wobei der Fensterautoklav auf 80 °C temperiert wird. Zur Beladung des Autoklaven wird dieser mit unter geringem Überdruck stehendem Argon befüllt und von der Gasversorgung und der Thermofluidschleife getrennt. Die mit Wasser als Thermofluid gefüllte Kammer wird entleert und um Wasserreste zu entfernen im warmen Zustand mehrfach mit Aceton gespült und evakuiert, bevor der Autoklav in die Glovebox eingeschleust werden kann. Hier erfolgt die Reaktorbeladung vorzugsweise unter hochreinen Bedingungen ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm), um eine Katalysatordeaktivierung zu verhindern. Auf den Teller in der unteren Kammer kann ein trägerfixiertes oder flüssiges Aluminiumalkyl als Scavenger, oder eine entsprechende Menge Katalysator, ebenfalls als Scavenger, jedoch mit dem Zusatzeffekt einer Erhöhung des Monomergasstromes, gegeben werden. Auf die polierte Edelstahlplatte werden Katalysatorkörner so aufgestreut, dass sie möglichst vereinzelt positioniert sind. Hierzu genügt bei gut rieselfähigen Katalysatorsystemen ein vorsichtiges Streuen von der Spatelspitze, sofern es erforderlich war wurde ferner ein einem Salzstreuer ähnlicher Vorsatz auf den Normschliff des Katalysatorgefäßes aufgesetzt. Nach Schließen des Deckels kann der beladene Autoklav ausgeschleust und an den Gasport angeschlossen werden.

Zum Einstellen der Reaktionstemperatur wird der Autoklav an den vortemperierten Thermostatenkreislauf angeschlossen. Die bei der Trennung des Gasanschlusses luftexponierten Leitungen werden evakuiert und ausgeheizt. Parallel wird eine zur videomikroskopischen Beobachtung besonders geeignete Stelle der Katalysatorprobe mittels Kreuztisch angefahren und nach Auswahl der gewünschten Vergrößerungsstufe (Tabelle 6-1) fokussiert. Nach Start der Bildaufnahme in vordefinierten Intervallen kann die Polymerisation durch Aufpressen des gewünschten Monomergasdruckes auf den Autoklaven gestartet werden. Dabei ist es möglich, die Argonatmosphäre beizubehalten oder den Autoklaven zuvor zu evakuieren. Um die Reaktion abubrechen wird der Autoklav entspannt und die Bildaufnahme beendet.

6.6 Polymeranalytik

6.6.1 Bestimmung der mittleren Molmasse aus der Viskositätsmessung über die Viskositätszahl

Die Viskositätsmessungen wurden am automatischen Viskositätsmeßsystem AVS 440 der Firma Schott durchgeführt. Als Thermostat diente das CT 1150, ebenfalls von der Firma Schott. Als Durchflussviskosimeter wurden Ubbelohde-Viskosimeter der Firma Schott der Größe I mit einem Kapillardurchmesser von 0,63 mm verwendet.

Als Lösungsmittel für das Polymer diente Dekalin, versetzt mit 1 g/l β -Ionol als Stabilisator. Es wurde eine Polymerlösung der Konzentration 0,2 g/dl hergestellt. Dazu wurde das Polymer eingewogen, mit Dekalin versetzt und anschließend bei 150 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 130 upm 1 h unter einer Argonatmosphäre gerührt. Als Rührer wurde ein KPG-Rührer verwendet. Langsame Rührgeschwindigkeit und Argonatmosphäre sollten einen Abbau der Polymerketten verhindern, der eine Verfälschung des Messergebnisses mit sich gebracht hätte. Die Messung der Durchflusszeiten erfolgte bei 135 °C. Zunächst wurde die Durchflusszeit des reinen Dekalins bestimmt, anschließend die der Polymerlösung.

Die Ermittlung der reinen Durchlaufzeiten erfolgt über die Hagenbach-Korrektur. Mit Hilfe der korrigierten Durchflusszeiten kann nun über folgende Gleichung die Viskositätszahl VN berechnet werden:

$$VN = \frac{1}{2} \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \cdot 10000$$

t/t_0 : relative Viskosität

VN: Viskositätszahl [ml/g]

t : korrigierte Durchlaufzeit für reines Dekalin [s]

t_0 : korrigierte Durchlaufzeit für die Polymerlösung [s]

Über die Margolies- und die Martin-Gleichung kann nun aus der Viskositätszahl die Molmasse berechnet werden.

$$M_{\eta} = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,49}$$

Margolies-Gleichung

$$\log \eta = \log[\eta] + K \cdot [\eta] \cdot c$$

Martin-Gleichung

M_{η} : mittlere Molmasse [g/mol] (Viskositätsmittel)

$[\eta]$: intrinsische Viskosität [dl/g]

η : VN [dl/g]

K: Konstante, $K = 0,139\text{g}$

c: Konzentration, $c = 0,02\text{ g/dl}$

Die Martin-Gleichung lässt sich nur über ein numerisches Näherungsverfahren lösen. Daher wurde in einem Tabellenkalkulationsprogramm die Gleichung so oft durchlaufen, bis der errechnete Wert der Schleife x nur noch eine geringe Abweichung vom Wert der Schleife x-1 aufweist. Der so erhaltene Wert wurde dann in die Margolies-Gleichung eingesetzt, um die Molmasse zu berechnen.

6.6.2 Bestimmung der Schüttdichte eines Polymeren

Die Schüttdichte wurde mit Hilfe eines zylindrischen Gefäßes bekannten Volumens bestimmt. Das Gefäß wurde zunächst leer gewogen. Anschließend wurde das Polymer so in das Gefäß geschüttet, dass dieses dabei nicht erschüttert wurde, um dadurch auftretende Verfälschungen der Messergebnisse zu vermeiden. Über die Gefäßöffnung herausragendes Polymer wurde abgestrichen und das so gefüllte Gefäß gewogen. Der Quotient aus der Polymermasse und dem Gefäßvolumen ergab dann die Schüttdichte in g/l.

6.6.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen wurden mit einem DSC 820 der Firma Mettler Toledo angefertigt. Dazu wurden 5-10 mg einer Polymerprobe in einen 40 µl-Aluminiumtiegel eingewogen und das Schmelzverhalten über ein bestimmtes Temperaturprogramm beobachtet. Standardtemperaturprogramme waren:

für PE: Aufheiz-/Abkühlrate 10 °C/min, Temperaturbereich 25-160 °C, Aufzeichnen der ersten Aufheizkurve, des Abkühlthermogramms sowie des Reheats.

für PP: Aufheiz-/Abkühlrate 10 °C/min, Temperaturbereich 25-180 °C, Aufzeichnen der ersten Aufheizkurve, des Abkühlthermogramms sowie des Reheats.

Angegebene Schmelzpunkte beziehen sich immer auf das Minimum des Schmelzpeaks.

6.7 Elektronenmikroskopie

Präparation der Proben und Aufnahme derselben wurden in der Abteilung für Elektronenmikroskopie des Institutes durchgeführt.

Katalysatoren werden zunächst an Luft desaktiviert, sämtliche Proben werden vor der morphologischen Untersuchung mit Gold bedampft.

Die Mikrotomschnitte werden mit einem Diamantmesser (Mikrotom Ultracut der Fa. Reichert) angefertigt. Vor dem Schneiden der Probe wird diese in ein Epoxydharz eingebettet.

Das für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen verwendete Gerät ist ein S-3500N von der Firma Hitachi.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Verband kunststofferzeugender Industrie e.V., Wirtschaftsdaten 2002 (<http://www.vke.de>)
- [2] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H. *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955)
- [3] ICI, Brit. Pat. 471590 (1937, CA: 32 (1938), 1362)
- [4] Natta, G. *J. Polym. Sci.* **16**, 143 (1955)
- [5] Diedrich, B. *Appl. Polym. Symp.* **26**, 1 (1975)
- [6] Kashiwa N. *Polym. J.* **12**, 603 (1980)
- [7] Böhm, L. *Macromol. Symp.* **173**, 53-63 (2001)
- [8] Chien, J. W., Hsieh, J. T. T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **14** (8), 1915-1932 (1976)
- [9] Hlatky, G. *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1347-1376
- [10] Fink, G., Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C., Tesche, B. *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1377-1390
- [11] a) Breslow, D. S. US Pat. Appl. 1955, 537039
b) Breslow, D. S., Newburg, N. R. *JACS* 1957, **79**, 5072
- [12] Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G., Giannini, V. *JACS* 1957, **79**, 2975
- [13] Brintzinger, H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R. *Angew. Chem* 1995, **107**, 1255-1283
- [14] Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.J., Woldt R., *Angew. Chem.* **92** (1980), 396
- [15] Aulbach, M., Küber, F. *Chemie in unserer Zeit* 1994, **4**, 197
- [17] Informationsbroschüren der Ticona GmbH
- [18] Musikabhumma, K., Spaniol, T., Okuda, J. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 115-121
- [19] Piers, W., Chivers, T., *Chem. Soc. Rev.* 1997, **26**, 345
- [20] Diplomarbeit Dirk Bocionek, 2000, Düsseldorf
- [21] Lee, C. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2), 312-321, 2003
- [22] Saito, R., Tanaka, S., Ishizu, K. *Polymer* **38** (7), 1725-1729, 1997
- [23] Dissertation Sabine Hahn, 1999, Düsseldorf
- [24] Diplomarbeit Dirk Bocionek, 2000, Düsseldorf
- [25] B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, *Acta Polym.*, **48**, 392-399, 1997
- [26] Hutchinson, R., Ray, W., *J. Appl. Sci.* **34**, 657, 1987

-
- [27] Böhm, L., Bilda, D., Breuers, W., Enderle, H., Lecht, R., The Microreactor Model-Guideline for PE-HD Process and Product Development, in Fink/Mülhaupt/Brintzinger: Ziegler Catalysts, Springer Verlag 1995
- [28] Wagner, A., Schmidt, F., Bauer, D., Kerner, D. (Degussa), EP-A 0341 383, 1989
- [29] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1980, VCh Weinheim
- [30] Bonini, F., Fraaije, V., Fink, G., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1995, **33**, 2393
- [31] Przybyla, C., Zechlin, J., Weimann, B., Fink, G., Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization; Kaminsky, W., Ed.: Springer-Verlag, Berlin 1999
- [32] Elias, H.G., Makromoleküle, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1990
- [33] Chen, C., Lee, W., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999, **37**, 1457
- [34] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage 1965, Bd. VI/3, G. Thieme Verlag, Stuttgart
- [35] Norton, F. H., Hass, H. B., JACS **58**, 2147 (1936)
- [36] Patat F., Kirchner, K., Praktikum der technischen Chemie, W. de Gruyter-Verlag, Berlin 1986
- [37] Cunningham M. F., Mahabadi H. K., Wright H. M., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000, **38**, 345-351
- [38] Lee C.-F., J. Appl. Polym. Sci. **88** (2), 312-321, 2003
- [39] Dissertation Christian Przybyla, 1998, Düsseldorf
- [40] Kamfjord T., Wester T.S., Rytter E., Macromol. Rapid Commun. **19**, 505-509 (1998)
- [41] Rytter E., Ott M., Macromol. Rapid Commun. 2001, **22**, 1427-1431
- [42] Montagna A., Floyd J.C., Hydrocarbon Processing, 57-62, March 1994
- [43] Hsieh E. T., Randall J. C., Macromolecules 1982, **15**, 1402-1406
- [44] Dissertation Tuija Annikki Ojala, 1987, Düsseldorf
- [45] Mayo F. R., Lewis F. R., JACS **66**, 1594 (1944)
- [46] Fineman M., Ross S.D., Polym. Sci. **5**, 269 (1950)
- [47] Vollmert B., Grundriss der makromolekularen Chemie, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1980
- [48] Florin B., Spitz R., Douillard A., Guyot A., Boyer R. F., Richards L., Kumler P. L., Eur. Polym. J. **16** (1980) 1079
- [49] Unger K. K., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1975, **79**, 149
- [50] Ahn T. O., Hong S. C., Huh W. S., Lee Y.-C., Lee D.-H., Polym. Eng. Sci. 1999, **39**, 1257

-
- [51] López-Linares F., Barrios A. D., Ortega H., Matos J. O., Joskowicz P., Agrifoglio G., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **159**, 2000, 269
- [52] Chien J. C. W., He D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1603
- [53] Collins S., Kelly W. M., Holden D. A., *Macromolecules* 1992, **25**, 1780
- [54] Kaminsky W., Külper K., Brintzinger H. H., Wild F., *Angew. Chem.* **97** (1985) Nr. 6
- [55] Kaminsky W., Renner F., *Macromol. Rapid Commun.* 1993, **14**, 239
- [56] Mason M. R., Smith J. M., Bott S. G., Barron A. R., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4971
- [57] Zurek E., Woo T. K., Firman T. K., Ziegler T., *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 361.
- [58] Zurek E., Ziegler T., *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 3279-3292
- [59] Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R., *Angew. Chem.* 1980, **92**, 39
- [60] Galimberti M., Destro M., Fusco O., Piemontesi F., Camurati I., *Macromolecules* 1999, **32**, 258-263
- [61] Kamfjord T., Wester T.S., Rytter E., *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 505-509 (1998)
- [62] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons Inc., Fourth Edition 1999
- [63] Kioka M., Kashiwa N., U.S. Patent 4,921,825, 1990
- [64] Dissertation Stefan Knoke, Düsseldorf, in Bearbeitung
- [65] Kaminsky W., Renner F., *Macromol. Rapid Commun.* 1993, **14**, 239
- [66] Soga K., Kaminaka M., *Macromol. Rapid Commun.* 1992, **13**, 221
- [67] Chanzy H. D., Marchessault R. H., *Polymer* **8**, 567 (1967)
- [68] Chanzy H. D., Marchessault R. H., *Macromolecules* **2**, 108 (1969)
- [69] Chanzy H. D., Marchessault R. H., *J. Polym. Sci. C*, **30**, 311 (1970)
- [70] Marchessault R. H., Lamandé, *Org. Coat. Plast. Chem.* **30**, 183 (1970)
- [71] Munoz-Escalona A., *Polymer* **20**, 1979, 474
- [72] Munoz-Escalona A., *Polymer* **20**, 1979, 859
- [73] Munoz-Escalona A., *J. Cryst. Growth* **48** (1980), 250
- [74] Kim I., Woo S. I., *Polymer J.* **21**, No. 9, 1989
- [75] Fink G., Knoke S., *Angew. Chem.* 2003, in Vorbereitung