
Reaktionskalorimetrische Untersuchungen
der stereospezifischen Propylen-Polymerisation in
Suspension und Masse mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemiker

FRANK KORBER

aus Düsseldorf

Düsseldorf

2002

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

Referent: Prof. Dr. G. Fink
Korreferent: Prof. Dr. H. Ritter

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2002



Meinen Eltern gewidmet

*Wir lassen nie vom Suchen ab,
und doch, am Ende allen unseren Suchens
sind wir am Ausgangspunkt zurück
und werden diesen Ort zum ersten Mal
erfassen.*

T. S. Eliot, Little Gidding

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Fink.

Mein ganz herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Fink, für die reizvolle Themenstellung, für die fortwährende Diskussionsbereitschaft sowie insgesamt für seine wohlmeinende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. H. Ritter danke ich für Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. M. T. Reetz danke ich für die Aufnahme an das Institut.

Der Basell Polypropylen GmbH danke ich für die finanzielle Unterstützung. Insbesondere den Herren Dr. Fischer, Dr. Schopf und Dr. Fraaije danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung dieser Kooperation.

Der elektronenmikroskopischen Abteilung des Hauses, namentlich Herrn Dipl.-Chem. S. Knoke und Herrn Dr. B. Tesche, danke ich für die fruchtbare und intensive Zusammenarbeit bei der Organisation und Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Den Herren K. Hauschild und U. Blumenthal danke ich für ihre sehr engagierte Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung technischer Probleme.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten und analytischen Abteilungen danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. P. Montag (PSS GmbH) danke ich für die Einführung und Anleitung zur Bedienung und Wartung der HT-GPC-Anlage.

Herrn Dr. M. Winter danke ich für die anfängliche Zusammenarbeit bei der Reaktionskalorimetrie. Frau G. Geibel, Frau N. Zinke und Herrn D. Laurich danke ich für ihre Mithilfe bei der Versuchsdurchführung.

Allen Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe gilt ein ganz herzliches Dankeschön für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Problemstellung	6
2.	Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung von Polyreaktionen	8
2.1.	Grundlegendes zur Reaktionskalorimetrie	8
2.1.1.	Klassifizierung von Reaktionskalorimetern	8
2.1.2.	Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie	10
2.2.	Meßprinzipien des RC1 _{classic} -Wärmeflußkalorimeters	14
3.	Reaktionskalorimetrische Untersuchungen der stereospezifischen Propylenpolymerisation mit einem trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysator in Suspension	21
3.1.	Einleitung	21
3.2.	Versuchsablauf	22
3.3.	Aufbau der Versuchsanlage	24
3.4.	Charakterisierung des Katalysatorsystems IK 1	26
3.5.	Experimentelle Befunde aus kombinierten reaktionskalorimetrischen und Monomerverbrauchsmessungen	31
3.5.1.	Variation der Polymerisationstemperatur	31
3.5.2.	Variation des Monomergasdruckes	34
3.5.3.	Diskussion der Polymerisationsprofile	36
3.5.4.	Untersuchungen zur Präpolymerisationsphase	39
3.5.5.	Bewertung der mit der Wärmeflußkalorimetrie erhaltenen Versuchsergebnisse	44
3.5.6.	Polymerisationsenthalpien	45
3.5.7.	Diskussion der Reaktionskinetik	47
3.5.7.1.	Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergien	47
3.5.7.2.	Abhängigkeit von der Monomerkonzentration und Reaktionsordnungen	53
3.5.8.	Polymeranalytik	58

3.5.9.	Beeinflussung der Diffusionslimitierungen während der Induktionsperiode	59
3.5.9.1.	Polymerisation mit präpolymerisiertem Katalysator	59
3.5.9.2.	Einfluß von 1-Alkenen	61
3.5.9.3.	Einfluß von Wasserstoff	63
3.6.	Schlußfolgerungen und Zwischenbetrachtung	66
4.	Reaktionskalorimetrische Untersuchungen der stereospezifischen Propylenpolymerisation mit einem trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysator in Masse	68
4.1.	Einleitung	68
4.2.	Prozeßparameter	69
4.2.1.	Einfluß der Rührgeschwindigkeit	71
4.2.2.	Implementierung der oszillierenden Kalorimetrie	73
4.2.3.	Einfluß der Regelparameter	75
4.2.4.	Reproduzierbarkeit	78
4.3.	Problemfelder	80
4.3.1	Einfluß der oszillierenden Kalorimetrie	80
4.3.2	Wärmekapazität der Reaktionsmasse	84
4.3.3.	Energieeintrag durch den Rührer	86
4.4.	Experimentelle Befunde	89
4.4.1.	Variation der Katalysatorkonzentration	89
4.4.2.	Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration	96
4.4.3.	Variation der Polymerisationstemperatur	97
4.4.4.	Diskussion der Aktivierungsenergie	100
4.4.5.	Polymeranalytik	101
4.5.	Untersuchung der ersten Polymerisationsstadien	102
4.5.1.	Gravimetrische und reaktionskalorimetrische Untersuchungen	102
4.5.2.	Lichtmikroskopische Betrachtungen	107
4.5.3.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	109
4.5.4.	Korrelation von Katalysatoraktivität mit der MAO-Beladung	114
4.5.5.	Fragmentationsgrad des Trägermaterials	119

4.6.	Beeinflussung der Diffusionslimitierungen im Masseprozeß	121
4.6.1.	Polymerisation mit präpolymerisiertem Katalysator	121
4.6.2.	Einfluß von Ethen	123
4.6.3.	Einfluß von Wasserstoff	126
4.7.	Schlußfolgerungen und Zwischenbetrachtung	128
5.	Untersuchung weiterer industrieller Metallocen/MAO/SiO₂- Katalysatorsysteme	130
5.1.	Charakterisierung der Katalysatorsysteme IK 2 bis 4	130
5.2.	Heterogenisierung der Metallocen/MAO-Katalysatoren	138
5.3.	Temperaturabhängigkeit im Masseprozeß	144
5.3.1.	Diskussion der Aktivierungsenergie	148
5.3.2.	Polymeranalytik	149
5.4.	Polymerisationen in Suspension	151
5.4.1.	Polymeranalytik	156
5.5.	Partikelexpansion	158
6.	Einfluß der Zirkonium-Beladung auf die Polymerisations- charakteristik von Metallocen/MAO-Systemen	161
6.1.	Einleitung	161
6.2.	Charakterisierung der Katalysatorsysteme IK 5 bis 7	161
6.3.	Temperaturabhängigkeit im Masseprozeß	164
6.4.	Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration im Masseprozeß	169
6.5.	Polymeranalytik	173
6.6.	Polymerisationen in Suspension	174
6.6.1.	Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergien	174
6.6.2.	Monomerabhängigkeit und Reaktionsordnungen	178
6.6.3.	Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration	183
6.7.	Diskussion der Ergebnisse	186
7.	Zusammenfassung	188

8.	Ausblick	191
9.	Experimenteller Teil	193
9.1.	Allgemeines	193
9.2.	Chemikalien	193
9.2.1.	Lösungsmittel	193
9.2.2.	Katalysatoren	193
9.2.3.	Cokatalysator	194
9.2.4.	Monomere	194
9.3.	Polymerisationen	195
9.3.1.	Polymerisationen in organischen Lösemittel	195
9.3.2.	Durchführung der Polymerisationen	200
9.3.3.	Polymerisationsabbruch und Aufarbeitung des Polymeren	200
9.3.4.	Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit	201
9.3.5.	Berechnung der Monomerkonzentration	202
9.4.	Polymeranalytik	204
9.4.1.	Differential Scanning Calorimetry	204
9.4.2.	Gelpermeationschromatographie	205
9.4.3.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	207
9.4.4.	BET-Messungen	208
9.5.	Rasterelektronenmikroskopie	209
9.6.	Polymerisationen mit dem RC1 _{classic}	210
9.6.1.	Allgemeines	210
9.6.2.	Suspensionsmessungen mit dem RC1 _{classic}	211
9.6.2.1.	Durchführung	211
9.6.3.	Polymerisationen in Masse mit dem RC1 _{classic}	212
9.6.3.1.	Durchführung	212
10.	Literaturverzeichnis	214

Abkürzungsverzeichnis

Cp	Cyclopentadienyl
BET	Abk. für Brunauer, Emmett, Teller, die 1938 die Theorie der mehrschichtigen Adsorption an Festkörpern entwickelten
E _A	Aktivierungsenergie
EPS	Expandierbares Polystyrol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
k	Geschwindigkeitskonstante
LDPE	Low density polyethylene
LLDPE	Linear low density polyethylene
MAO	Methylaluminoxan
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PUR	Polyurethan
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TIBA	Triisobutylaluminium
T _P	Polymerisationstemperatur

1. Einleitung

Die Bedeutung der Kunststoffe und damit der Polymerchemie für die moderne menschliche Gesellschaft lässt sich an den weltweit steigenden Produktions-, Absatz- und Verbrauchszahlen von Kunststoffen ermessen [98]. So wurden bereits im Jahre 2001 rund 181 Millionen Tonnen Kunststoff produziert. Wie Abbildung 1 zeigt, entfiel dabei mit über 50 % ein überproportionaler Anteil auf die Polyolefine Polypropylen und Polyethylen. Dies ist im wesentlichen auf deren exzellentes Preis-Leistungsverhältnis zurückzuführen. Ein weiteres dynamisches Wachstum der gesamten Kunststoff-Industrie wird allgemein prognostiziert und ist auch angesichts des zu erwartenden Weltbevölkerungszuwachses auf 8 Mrd. Menschen bis zum Jahr 2025 unabdingbar. Elementarste menschliche Bedürfnisse wie die Befriedigung des Nahrungsbedarfes, hier dienen Kunststoffe z. B. als Lebensmittelverpackungen oder zum Transport von Trinkwasser, wären ohne Verwendung von Kunststoffen gar nicht mehr zu saturieren.

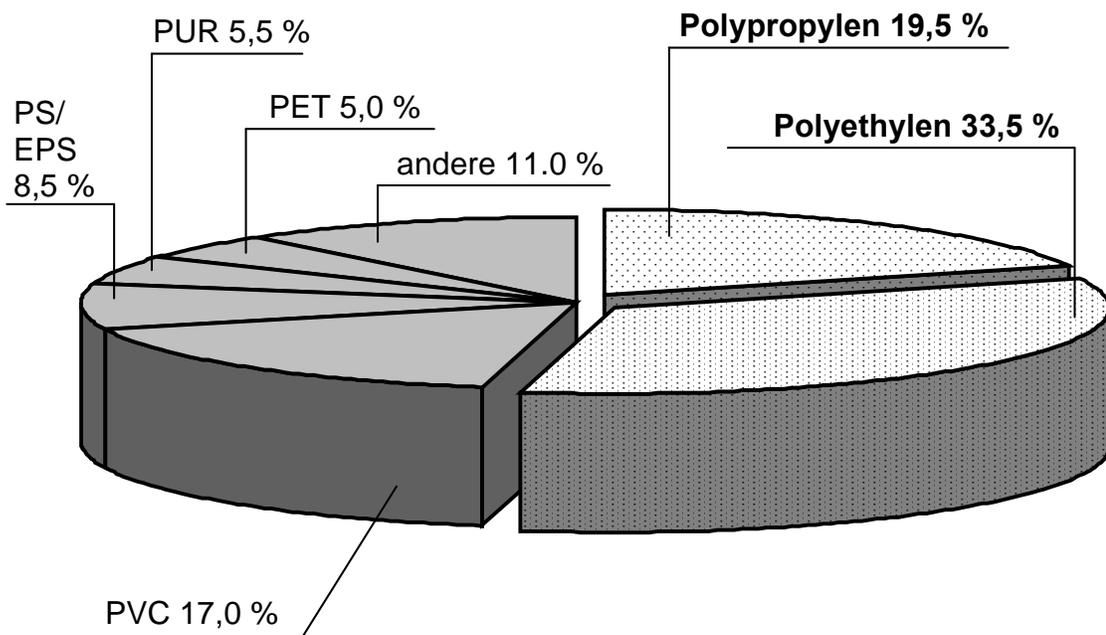


Abb. 1: Weltproduktion von Kunststoffen (Tonnage in Prozent)

Quelle: [98]

Somit sind Kunststoffe aus dem heutigen Alltag überhaupt nicht mehr wegzudenken, und sie werden zur Bewältigung der anstehenden Herausforderungen in allen Bereichen unseres Lebens sogar noch an Bedeutung zunehmen. Nicht ohne Grund gilt der Pro-Kopf-Verbrauch von Kunststoff-Werkstoffen jetzt schon als sicherer Wohlstandsindikator.

Einen besonders wertvollen Beitrag zur Fortentwicklung der durch Arbeiten Staudingers begründeten, inzwischen so bedeutsamen Polymerchemie konnte das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr leisten. Hier wurde 1953 von Ziegler und Mitarbeitern eine Entdeckung gemacht, bei der zwar der Zufall Pate stand, die aber die Polyolefin-Chemie revolutionieren sollte [1].

Ein fehlgeschlagener Routineversuch zur Bildung höherer Aluminiumtrialkyle aus Ethylen im Sinne der „Aufbaureaktion“ war der Ausgangspunkt von Zieglers epochalen Arbeiten. Spuren von Nickelsalzen, mit welchen der Versuchsautoklav verunreinigt war, führten zur unerwarteten Bildung von 1-Buten (sogenannter „Nickeleffekt“). Die nachfolgenden systematischen Ergründungen und Untersuchungen dieses Phänomens führten schließlich zur Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren, also von Kombinationen aus Aluminiumalkylen und bestimmten Übergangsmetall-Salzen.

Von nun an konnte Polyethylen erstmals bei Normaldruck und Raumtemperatur hergestellt werden. Zuvor war lediglich stark verzweigtes Polyethylen in einem energieintensiven, radikalisch verlaufendem Prozeß der britischen ICI zugänglich, der hohe Drücke und Temperaturen erforderte. Zieglers Entdeckung kam also einem Quantensprung der Polymerchemie gleich.

Bald darauf erkannte Natta die Fähigkeit der neuartigen Ziegler-Katalysatoren, auch Propylen und höhere α -Olefine zu polymerisieren. Er konnte zeigen, dass die Katalysatoren stereospezifisch arbeiten und isotaktische Polymere bilden können [2]. Nach diesen Anfängen entwickelte sich Zieglers Entdeckung rasch zu einem industriell höchst relevantem Zweig der Chemie. Die klassische Ziegler-Katalyse wurde dabei mittels meist empirischer Entwicklungsmethoden

bis zum heutigen Tage immer weiter vervollkommnet. Mit aktuellen, auf MgCl_2 geträgerten Ziegler-Katalysatoren der sogenannten 4. Generation sind neben enormen Aktivitäten sehr gute Produktmorphologien sowie Isotaktizitäten von nahezu 100% erreichbar.

Trotz solcher bemerkenswerter Fortschritte ist den ursprünglichen Ziegler-Systemen um 1980 ernsthafte Konkurrenz erwachsen. Schon Ende der 50er Jahre hatte man begonnen, lösliche Modellsysteme in Form von alkylaluminium-aktivierten, nicht-verbrückten Metallocenen wie beispielsweise Cp_2TiCl_2 oder Cp_2TiRCl zu untersuchen, um die diffizile Funktionsweise der heterogenen Ziegler-Katalysatoren besser verstehen zu lernen [3, 4]. Allerdings gelangten die Metallocene dabei zuerst nicht über einen bloßen Modellcharakter hinaus, da sie ausschließlich Ethylen und dies nur mit mäßiger Aktivität polymerisierten. Dann aber entdeckten Sinn und Kaminsky [5, 6, 7], dass mit Metallocenen nach Aktivierung mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) [96, 97] in der Ethylenpolymerisation extrem hohe Aktivitäten erreichbar sind und dass sogar die Polymerisation von Propen und höheren Olefinen möglich wird. Dieses war ein weiterer wichtiger Meilenstein für die Olefinpolymerisation. Als Brintzinger [8] daraufhin 1982 die Synthese der ersten verbrückten und damit stereorigiden ansa-Metallocene gelang, konnte bald darauf sowohl von Brintzinger/Kaminsky als auch von Ewen mit homogenen Systemen isotaktisches Polypropylen erhalten werden. Diese stereospezifische Wirksamkeit lenkte endgültig die Aufmerksamkeit der Industrie auf die Metallocenkatalysatoren und die sich bietenden neuen Möglichkeiten.

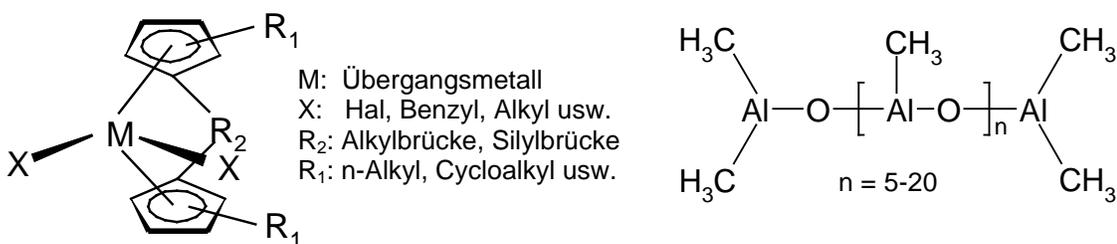


Abb. 2: Struktur der Metallocenkatalysatoren und vereinfachte Strukturformel des Cokatalysators Methylaluminoxan nach [22]

Den nächsten wichtigen Schritt machten dann Ewen und Razavi mit der Entwicklung von Metallocenkatalysatoren, die erstmals die hochsyndiospezifische Polymerisation von α -Olefinen ermöglichten [9, 10].

Inzwischen sind Metallocen-Katalysatoren ein integraler Bestandteil auch der industriellen Polymerchemie und konnten diese in beeindruckender Weise bereichern. Sie ermöglichen u. a. auch Zutritt zu gänzlich neuen Homo- und Copolymeren [11]. Aber selbst bei der industriell sehr bedeutsamen PP-Produktion finden Metallocen-Katalysatoren zunehmend Eingang. Hierfür gibt es vor allem zwei Gründe:

Zum einen läßt sich bei der PP-Produktion mit Metallocen-Katalysatoren bereits bei der Polymerisation ein verarbeitungs- und anwendungstechnisch gewünschtes Eigenschaftsprofil besser als mit konventionellen Katalysatoren einstellen (tailor-made-polymers) [12, 13].

Zum anderen lassen sich Metallocen-Katalysatoren nach Heterogenisierung auf geeigneten Materialien leicht in bestehende Produktionsanlagen und -abläufe integrieren („drop-in-technology“), ohne dass substantiell neue Produktionsverfahren konzipiert werden müßten [14, 15].

Das überlegene Eigenschaftsprofil der Metallocene [16] hat jedoch aus betriebswirtschaftlichen Überlegungen noch nicht zu einer bereits prophezeiten Ablösung der Ziegler-Systeme geführt [17], da diese momentan noch kostengünstiger sind. Dennoch konnte sich Metallocen-PP bereits in allen wichtigen Marktsegmenten (Spritzguß, Textilbereich, Folien) erfolgreich etablieren, so dass man zukünftig von einer sich ergänzenden Koexistenz dieser beiden Katalysatorklassen ausgehen kann.

Wie Abbildung 3 auf der folgenden Seite verdeutlicht, bietet gerade der Polyolefinmarkt und hier besonders der Bereich Polypropylen weiterhin ausgezeichnete Wachstumschancen.

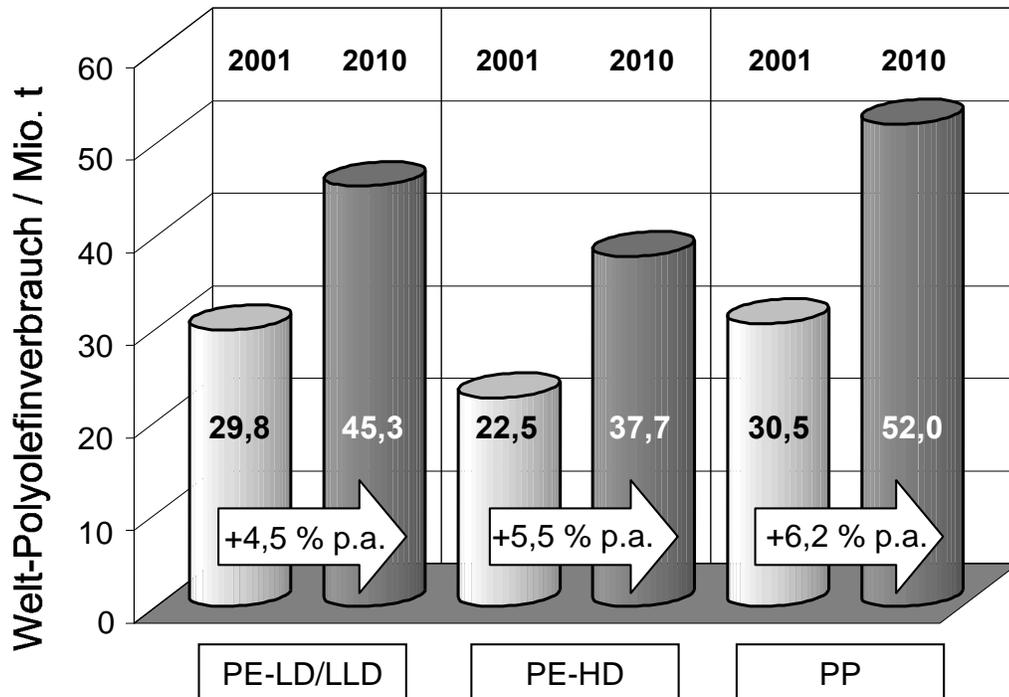


Abbildung 3: Prognose des weltweiten Polyolefinverbrauches für den Zeitraum 2001 bis 2010 und jährliche Wachstumsraten *Quelle: [98]*

Diese auf Jahre gesicherte Nachfragesituation sowie der sich zunehmend verschärfende Wettbewerb der Produzenten sind der Motor für weitere Innovationsbemühungen. Diese Innovationsbemühungen zielen im Bereich PP vor allem auf zwei Punkte:

Erstens ist man bestrebt, die Produktqualität des Polymeren z. B. hinsichtlich der Morphologie immer weiter zu verbessern. Zweitens ist man bemüht, Kosten zu reduzieren. Dies ist gerade in Anbetracht der geringen Margen zwischen Endprodukt und Rohstoff sehr wichtig (PP: 680 \square / t; Propylen 365 \square / t; Stand 1/2002). Eine Kostenreduktion läßt sich u. a. über eine Effizienzsteigerung des Katalysators erreichen.

In jedem Fall ist der Innovationsprozeß in diesem Sektor das unmittelbare Resultat von Fortschritten in der Katalysator-Technologie [18]. Und dies ist der entscheidende Berührungspunkt mit der Grundlagenforschung. Nur durch ein vertieftes Verständnis des eigentlichen Polymerisationsprozesses können die rein empirischen Entwicklungsmethoden überwunden werden. Erst wenn die

Mechanismen einer Reaktion verstanden sind, kann sie auf Basis rationaler Konzepte methodisch optimiert und fortentwickelt werden. Um dieses Verständnis, wie hier im konkreten Fall der Katalysator-Technologie im Zusammenspiel mit dem Polymerisationsprozeß, bemüht sich die Grundlagenforschung ohne dabei unmittelbar auf praktische Ziele hin orientiert zu sein. Gleichwohl sind die Grenzen zur angewandten Wissenschaft fließend.

1.1 Problemstellung

Im Bereich der Propylenpolymerisation in Suspension mit industriellen, auf Silica heterogenisierten Metallocen/MAO-Katalysatoren konnten in jüngster Zeit bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden. Durch elektronenmikroskopische und kinetische Methoden gelang es, die Reaktionskinetik bei niedrigen Reaktionstemperaturen aufzuklären, ein fundiertes Polymerwachstumsmodell aufzustellen sowie die zugehörigen Polymerisationskurven mathematisch zu modellieren [14, 19, 99, 100].

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, dieses Wissensniveau auf den bisher kaum untersuchten, aber technisch äußerst relevanten Polymerisationsprozeß in Masse auszuweiten [20, 21]. Um dieses Ziel zu erreichen, war es zuerst notwendig, eine adäquate Untersuchungsmethode für die kinetische Analyse dieses Prozesses zu etablieren und eine entsprechende Versuchsanordnung aufzubauen. Da klassische Methoden wie die Monomerverbrauchsmessungen via Flowmeter- oder Druckkrampen-Technik auf dem Gebiet der Propenpolymerisation in Masse nicht möglich sind, wurde ein reaktionskalorimetrischer Ansatz zur Bestimmung der Reaktionskinetik gewählt. Dabei sollten an einem industriellen Katalysatorsystem mit Modellcharakter in einem ersten Schritt die Möglichkeiten und Wirksamkeit der reaktionskalorimetrischen Methode im Suspensionsprozeß überprüft sowie die Genauigkeit der Meßergebnisse validiert werden.

Anschließend sollte in einem zweiten Schritt aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen eine umfassende reaktionskalorimetrische Analyse des

Masseprozeßes mit demselben industriellen Modell-Katalysatorsystem durchgeführt werden. Hierbei galt es zwei Zielsetzungen zu erreichen.

Zum einen mußte die Anwendbarkeit der gewählten reaktionskalorimetrischen Untersuchungsmethode auf den Masseprozeß durch eine sichere Verifikation der resultierenden kinetischen Polymerisationsprofile nachgewiesen werden.

Zum anderen sollte herausgearbeitet werden, in wie weit die Erkenntnisse bezüglich des gründlich untersuchten Suspensionsprozesses auf den unter sehr viel drastischeren Reaktionsbedingungen in flüssigem Propylen verlaufenden Masseprozeß übertragbar sind.

In Kombination mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen sollte in diesem Zusammenhang ein umfassender Einblick in das zugrunde liegende Fragmentationsverhalten sowie in die Polymerwachstums- und Partikelexpansionsprozesse gewonnen werden, um auf diese Weise zu einer ähnlich modellhaften Vorstellung zu kommen, wie sie für den Suspensionsprozeß bereits vorliegt [14, 19, 99, 100]. Dabei sollten durch die Untersuchung einer Anzahl weiterer industrieller Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme Vergleichsmöglichkeiten geschaffen werden, um allgemeine Charakteristika und wiederauftretende Grundmuster aber auch Abweichungen zu dokumentieren.

Weiterhin sollte geprüft werden, welchen Einfluß die absolute Zirkoniumbeladung eines Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysators auf dessen Polymerisationscharakteristik hat.

2. Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation

2.1. Grundlegendes zur Reaktionskalorimetrie und ihrer Anwendung bei Polyreaktionen

Chemische Reaktionen gehen im Regelfall mit mehr oder weniger großen Wärmeumsätzen einher. Diese Wärmeumsätze lassen sich mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie zeitaufgelöst erfassen [23, 24, 25]. Anhand des für jede Reaktion charakteristischen Wärmeumsatzes wird es damit möglich, unmittelbare Einsicht in den Verlauf einer betrachteten Reaktion zu nehmen und ihre Kinetik unter relevanten Reaktionsbedingungen zu untersuchen. So wird selbst eine online-in situ Reaktionsverfolgung realisierbar [26]. Da Polyreaktionen im Regelfall stark exotherme Vorgänge sind, sind sie für reaktionskalorimetrische Untersuchungen prädestiniert. Folgerichtig hat es in den letzten Jahren auch verstärkt einsetzende Bemühungen gegeben, die Kinetik von Polymerisationsprozessen reaktionskalorimetrisch zu eruieren [27-31].

2.1.1. Klassifizierung von Reaktionskalorimetern

Reaktionskalorimeter lassen sich nach diversen Kriterien unterteilen [32-34]. Am sinnvollsten erscheint eine grundlegende Klassifizierung hinsichtlich der Art ihrer Arbeitsweise. Hierbei unterscheidet man zwischen isoperibol, adiabatisch sowie isotherm arbeitenden Geräten (vgl. hierzu Abb. 4).

Isoperibole Kalorimeter [35-37] sind dadurch gekennzeichnet, dass die Umgebungstemperatur des Reaktionsgefäßes (also die Manteltemperatur) konstant gehalten wird. Solche Kalorimetertypen sind z. B. zur Simulation von dampfbeheizten Reaktoren sehr nützlich. Sie zeichnen sich auch dadurch aus, dass die jeweiligen kalorimetrischen Untersuchungen mit geringem apparativen Aufwand und bei einfacher Handhabung durchgeführt werden können. So kann beispielsweise selbst auf die Temperaturmessung im Reaktor verzichtet werden.

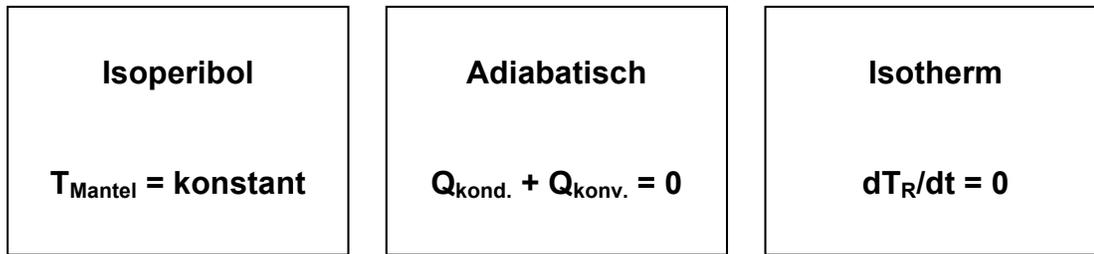


Abb. 4: Klassifizierung von Reaktionskalorimetern nach ihrer Arbeitsweise
T_{Mantel}: Temperatur des Reaktormantels [°C]; *Q_{kond.}*: konduktiver Wärmestrom [W]; *Q_{konv.}*: konvektiver Wärmestrom [W]; *dT_R/dt*: Änderung der Temperatur der Reaktionsmasse mit der Zeit [°C/s]

Bei adiabatischen Kalorimetern wird die Umgebungstemperatur der Kalorimeterzelle exakt auf der Temperatur der Reaktionsmasse gehalten. Auf diese Weise wird jeglicher Wärmeübergang unterbunden, so dass die Temperatur linear mit dem Umsatz zunimmt. Damit eignen sich solche Kalorimeter besonders zur Simulation des Verhaltens von Systemen bei Ausfall der Kühlung.

Die beiden genannten Kalorimetertypen haben hinsichtlich kinetischer Untersuchungen jedoch einen substantiellen Nachteil. In beiden Fällen wird die sich während des Experimentes in der Reaktionsmasse vollziehende Temperaturänderung entweder in keiner Weise (adiabatisches Kalorimeter) oder nur unzureichend (isoperiboles Kalorimeter) kompensiert. Durch die dabei resultierende nicht-isotherme Fahrweise der Reaktion, wird die Reaktionskinetik selbst nachhaltig beeinflusst. Da es sich bei Polyreaktionen in der Regel aber um hochkomplexe, temperatursensible Reaktionsabläufe handelt, wird die nachfolgende reaktionskinetische Interpretation der resultierenden nicht-isothermen kalorimetrischen Daten drastisch erschwert. Zumindest ist sie aber nicht mehr ohne weiteres durchführbar.

Bei isotherm arbeitenden Reaktionskalorimetern stellt sich dieses Problem nicht, da hier die Änderung der Temperatur der Reaktionsmasse mit der Zeit definitionsgemäß gegen null geht. Außerdem sind für die kinetischen Berechnungen mit der Arrhenius-Gleichung konstante Temperaturen für die zugrunde liegenden Zeit-Umsatz-Kurven erforderlich. Für derartige

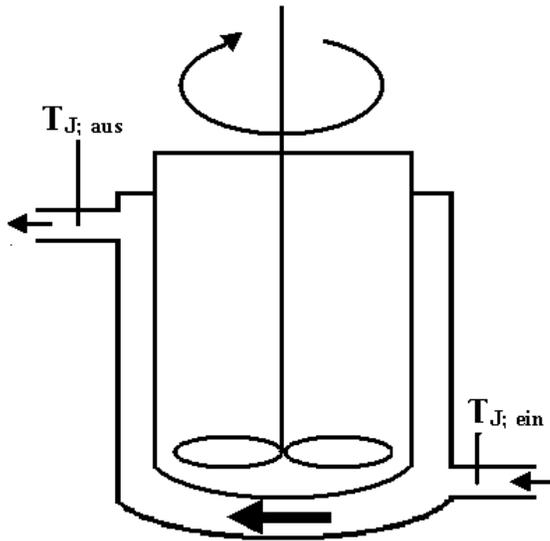
Untersuchungen ist somit der isotherme Betrieb unumgänglich. Aus diesen Gründen sind isotherm arbeitende Kalorimeter für eine sinnvolle kinetische Untersuchung von Polyreaktionen am vorteilhaftesten.

Nach Maßgabe der Art und Weise, wie die Temperatur der Reaktionsmasse während eines Experimentes konstant gehalten wird, klassifiziert man die isothermen Kalorimeter. Dabei unterscheidet man prinzipiell solche Kalorimeter mit einer elektrischen Kompensationsheizung [38] von solchen mit einem kontrollierbaren Wärmefluß zur Umgebung. Zu letztgenannter Art gehören dabei jene Kalorimeter, bei denen die Temperatur der Reaktionsmasse über eine geeignete Steuerung der Manteltemperatur des Reaktors konstant gehalten wird. In der Literatur geht man übereinstimmend davon aus, dass eben diese Kalorimetertypen für eine sinnvolle Untersuchung von Polyreaktionen am geeignetsten sind [30]. Allerdings muß auch hier noch einmal zwischen zwei grundlegend unterschiedlichen Typen differenziert werden.

Hinsichtlich der jeweiligen Wärmebilanzierung unterscheidet man nun abschließend zwischen Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie.

2.1.2. Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie

Die Wärmebilanzkalorimetrie basiert auf dem konvektiven Wärmefluß durch den Thermostatisierungsmantel $Q_{\text{konv}} = \rho c_p F (T_{J; \text{ein}} - T_{J; \text{aus}})$. Dabei bezeichnet ρ die Dichte des Wärmetauscher-Fluids [g/ml], c_p bezeichnet die spezifische Wärme des Wärmetauscher-Fluids [kJ/kg K] und F dessen Volumenstrom in [ml/s]. $T_{J; \text{ein}}$ bzw. $T_{J; \text{aus}}$ bezeichnen Manteleintritts- bzw. Mantelaustrittstemperatur [°C]. Die Wärmeleistung wird also aus der Differenz zwischen Manteleintritts- und Mantelaustrittstemperatur des Wärmetauscher-Fluids berechnet. Das Funktionsprinzip der Wärmebilanzkalorimetrie wird in Abbildung 5 veranschaulicht.

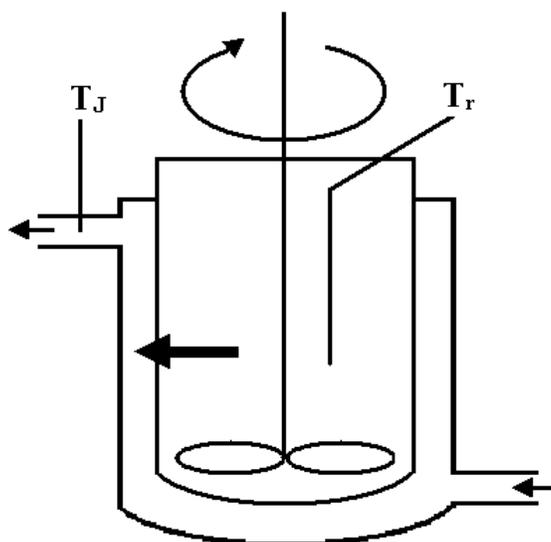
Wärmebilanzkalorimetrie

Konvektiver Wärmefluß durch den
Thermostatisierungsmantel

$$Q_{\text{konvektiv}} \sim (T_{\text{J; ein}} - T_{\text{J; aus}})$$

Abb. 5: Prinzipielles Arbeitsprinzip eines Wärmebilanzkalorimeters

Die Wärmeflußkalorimetrie fußt hingegen auf dem konduktiven Wärmefluß durch die Reaktorwand, so dass zur Bestimmung der Reaktionsleistung die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Mantel herangezogen wird. Das Funktionsprinzip der Wärmeflußkalorimetrie ist im folgenden kurz skizziert:

Wärmeflußkalorimetrie

Konduktiver Wärmefluß durch die
Reaktorwand

$$Q_{\text{konduktiv}} \sim (T_r - T_J)$$

wobei

T_r : Temperatur der
Reaktionsmasse

T_J : Manteltemperatur

Abb. 6: Prinzipielles Arbeitsprinzip eines Wärmeflußkalorimeters

Wärmebilanz- und Wärmeflußkalorimetrie haben als Folge ihrer jeweiligen Bilanzierungsart unterschiedliche Vor- und Nachteile. Die Wärmebilanzkalorimetrie hat als Folge ihrer Wärmebilanzierung über den Mantelkreislauf den bedeutenden Vorzug, dass die resultierenden kalorimetrischen Daten unabhängig von den sich gegebenenfalls verändernden Wärmeübertragungseigenschaften sind. Dies ist bei der Wärmeflußkalorimetrie nicht der Fall. Da aber Polymerisationen mit zum Teil beträchtlichen Viskositätsänderungen sowie u. U. auch mit Belagsbildungen an der Reaktorwand einhergehen können und sich dementsprechend signifikante Veränderungen der Wärmeübertragungseigenschaften einstellen können, wird in der Literatur stark bezweifelt, ob die Wärmeflußkalorimetrie überhaupt als ein adäquates Instrument zur sinnvollen Untersuchung von Polyreaktionen eingesetzt werden kann. Vielmehr wird ein eher aleatorischer Charakter der Meßergebnisse erwartet [28, 39, 40], da der Verlauf der sich ändernden Wärmeübertragungseigenschaften bei der reinen Wärmeflußkalorimetrie nur extrapoliert werden kann.

Andererseits werden bei der Wärmeflußkalorimetrie infolge des günstigen Verhältnisses von zu detektierendem Wärmestrom zu der vergleichsweise hohen Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse- und -mantel besonders rauscharme konduktive Wärmeströme erhalten. Auf diese Weise können die zu untersuchenden Wärmetönungen empfindlicher erfasst werden. Hier stößt wiederum die Wärmebilanzkalorimetrie auf deutliche Grenzen. Aus regeltechnischen Gründen kann der Volumenstrom des Wärmeträgerfluids nicht beliebig reduziert werden. Dadurch resultiert nun zwangsläufig eine geringe Signalstärke, die eine rauscharme Messung erforderlich macht. Eine Auflösung der Temperaturdifferenz zwischen Mantelein- und -ausgang von ca. 1 mK ist notwendig, um eine Auflösung der Wärmetönung von ca. 0.5 W zu erreichen. Für die notwendige exakte Bestimmung der äußerst geringen Temperaturdifferenz des Wärmeträgerfluids zwischen Mantelein- und -ausgang ist in jedem Falle eine aufwendige, höchsten Anforderungen gerecht werdende Temperaturmessung unverzichtbar. Bereits geringste Ungenauigkeiten bei der Temperaturerfassung verfälschen den resultierenden Wärmestrom ganz

nachhaltig. Hinzu kommt noch, dass selbst Schwankungen der Raumtemperatur die Messresultate der isothermen Wärmebilanzkalorimetrie verfälschen. Um die Stabilität der Mantelausstemperatur zu gewährleisten, muß daher das gesamte Kalorimeter in thermostatisierter Umgebung gehalten bzw. in einen temperaturkontrollierten Schrank eingebaut werden. Außerdem muß der Volumenstrom des Wärmeträgerfluids sehr konstant sein. Dies macht den Einsatz hochoptimierter Thermostaten erforderlich. Bei Reaktionen mit niedriger Wärmetönung treten die geschilderten Problembereiche ganz besonders in den Vordergrund. Gleichzeitig resultieren noch nachteiligere Signal / Rauschverhältnisse. Um überhaupt aussagekräftige und qualitativ hochwertige Messergebnisse mit der isothermen Wärmebilanzkalorimetrie erzielen zu können, muß also zuvor ein enormer apparativer und technischer Aufwand betrieben werden.

Ein weiterer limitierender Faktor, der bei der Reaktionskalorimetrie immer berücksichtigt werden muß, ist die eingeschränkte kommerzielle Verfügbarkeit und damit auch Kostspieligkeit entsprechender Geräte. Denn obwohl die Reaktionskalorimetrie im industriell sehr relevanten Bereich der Prozeßoptimierung chemischer Reaktionen hinsichtlich Wirtschaftlichkeit, thermischer Sicherheit der Prozesse, Produktqualität etc. sehr wertvolle Beiträge liefern kann, gibt es nur einen sehr kleinen Zirkel gewerblicher Anbieter solcher Geräte. Diese Anbieter sind die Mettler Toledo International Inc. (Schweiz), mit dem RC1-Heat-Flow-Kalorimeter, die HEL-Group (Hazard Evaluation Laboratory Lim. / England) mit dem HEL-Similar-Heat-Flow-Kalorimeter, die Chemisens AB (Schweden) mit dem RM200-Heat-Balance- und dem CP A200-Heat-Flow-Kalorimeter sowie schließlich die System Technik AG (Schweiz) mit der Calo2000-Serie, einer Kombination aus Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie. Hiervon ist das RC1 mit Sicherheit das etablierteste Gerät, mit dem sogar schon reaktionskalorimetrische bzw. –kinetische Untersuchungen durchgeführt worden sind [41-43]. Polymerisationen sind aber in diesem Zusammenhang nur in wenigen Ausnahmefällen das Sujet der Untersuchung gewesen.

2.2. Messprinzipien des in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten RC1_{classic}

Für die reaktionskalorimetrischen Untersuchungen der Propylen-Polymerisation mit trägerfixierten Metallocenen sowohl in Masse als auch in Suspension wurde im Rahmen dieser Arbeit das RC1_{classic} Reaktionskalorimeter der Firma Mettler Toledo verwendet. Hierbei handelt es sich um ein klassisches Wärmeflußkalorimeter. Die Entwicklung des RC1 basiert auf Arbeiten von Regenass. Die Funktionsprinzipien des Gerätes sind in der Literatur ausführlich dokumentiert [41, 42].

Ursprünglich ist das RC1 als Apparatur zur Überwachung chemischer und physikalischer Prozesse und damit zur Durchführung reiner Sicherheitsstudien konzipiert worden. In der Folge gelangte es dann aber auch bei reaktionskinetischen Analysen und im Bereich der Prozeßentwicklung zur Anwendung. Selbst im oben kurz skizzierten, problematischen Bereich der Polyreaktionen gibt es seit kurzem erste ermutigende Untersuchungen mit dem RC1. In diesem Zusammenhang wurden speziell die Emulsionspolymerisation [26, 44, 45] sowie die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam untersucht [46].

Grundlage für die Berechnung der Reaktionsleistung Q_r [W] ist die Wärmeflußbilanz um den Reaktor, wie sie sich aus Abbildung 7 ergibt. Diese lautet:

$$Q_r + Q_s + Q_c = Q_a + Q_i + Q_f + Q_l \quad (1).$$

Dabei ist Q_s der Wärmeeintrag durch den Rührer, Q_c ist der Wärmeeintrag durch die Kalibrierheizung, Q_a ist die Wärmespeicherung durch die Reaktionsmasse, Q_i ist die Wärmespeicherung durch die Einbauten, Q_f ist der Wärmefluß durch die Reaktorwand und Q_l steht für Wärmeflüsse durch den Reaktordeckel in Form von Abstrahlung oder Ableitung.

In der nachfolgenden Abbildung ist eine schematische Darstellung der betreffenden Wärmeflüsse in und aus dem Reaktor gegeben:

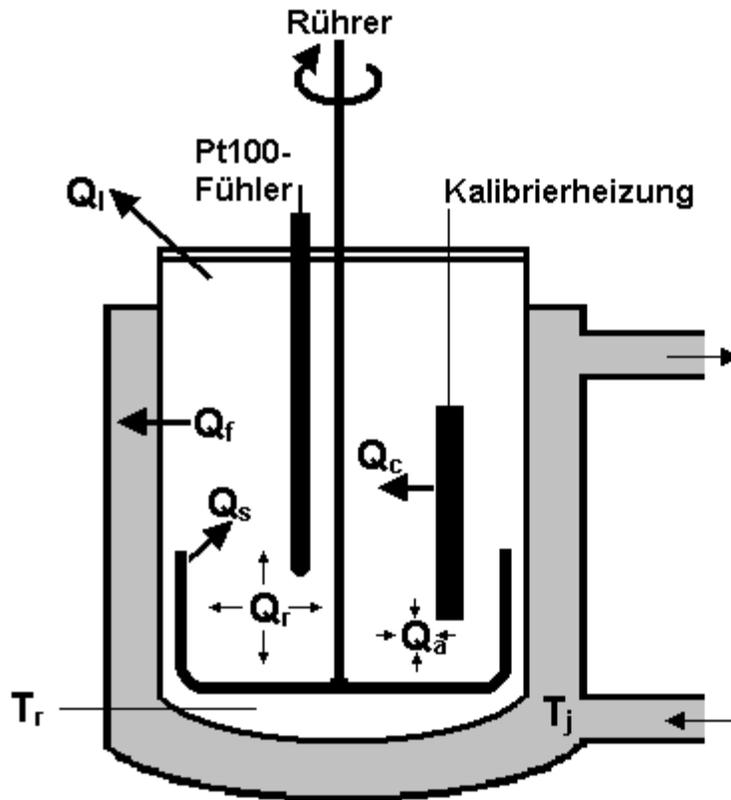


Abb. 7: Thermisches Modell des Reaktors

Bei der Auswertung eines Experimentes geht es nun darum, die während der chemischen Reaktion entwickelte Wärmetönung Q_r anhand der messbaren Wärmeeffekte zu quantifizieren.

Hierzu stellt man die Gleichung der Wärmeflußbilanz um. Dabei kann man solche Wärmebeiträge wie Q_I oder gegebenenfalls Q_s vernachlässigen, wenn diese in Relation zur Reaktionswärme klein sind. Zudem erscheinen solche sekundären Wärmeeffekte wie Q_I , die während einer betrachteten Reaktion annähernd konstant bleiben, in der Basislinie Q_b , und leisten folglich keinen Beitrag bei der Integration der Reaktionsenthalpie. Dies trifft bei moderaten Umsätzen bei Polyreaktionen auch auf Q_s zu.

Gleichwohl ist es möglich, den durch den Rührer dissipierten Wärmestrom, Q_{st} [W], genau zu quantifizieren. Für eine exakte Berechnung ist aber eine Erfassung des Drehmomentes erforderlich. Dabei gilt für den Energie-Eintrag:

$$Q_{st} = 2\pi \cdot N \cdot M_d, \quad (2)$$

wobei N die Drehzahl des Rührers [s^{-1}] und M_d das Drehmoment [N m] bezeichnet.

Um die Wärmeverluste Q_l zu minimieren und um eine störende Kondensation von Monomeren am Reaktordeckel zu vermeiden (Kondensationswärme, Zurücktropfen des Monomeren etc), wird dessen Temperatur, T_{Deckel} , um 2°C über der Reaktionstemperatur, $T_{Reaktor}$, gehalten. Dadurch findet ein kontinuierlicher Wärmeeintrag vom Deckel, Q_{Deckel} , in den Reaktor gemäß folgendem Zusammenhang statt:

$$Q_{Deckel} = (T_{Deckel} - T_{Reaktor}) U_{Deckel \rightarrow Reaktor} \cdot A_{Deckel}. \quad (3)$$

Dabei ist $U_{Deckel \rightarrow Reaktor}$ der Wärmedurchgangskoeffizient des Deckels zum Reaktor [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] und A_{Deckel} bezeichnet die zugehörige Wärmeaustauschfläche [m^2]. Da dieser Wärmeeintrag aber über das gesamte Experiment konstant ist, wird er automatisch in der Basislinie erfasst und wirkt nicht störend. Die Basislinie beschreibt genau den Signalverlauf, der sich ergäbe, wenn keine Reaktion abliefe. Zur Auswertung sämtlicher Experimente wurde jeweils ein integraler Basislinienverlauf zu Grunde gelegt, der sich proportional zum thermischen Umsatz der jeweiligen Reaktion verhält. Auf diese Weise werden nicht lineare Änderungen aller nicht direkt messbaren Einwirkungen auf die Reaktionsleistung Q als Folge des Reaktionsablaufes approximiert. Diese integrale Basislinie wird iterativ berechnet. Sobald sich die resultierende Fläche zwischen Basislinie und Signal um weniger als 0,5 % ändert, wird die Iteration gestoppt. Nun müssen noch die verbleibenden Terme bestimmt werden.

Q_f erhält man über folgenden Zusammenhang:

$$Q_f = U \cdot A \cdot (T_r - T_j), \quad (4)$$

wobei U der totale Wärmedurchgangskoeffizient der Reaktorwand ist [$\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$]; A bezeichnet die Wärmeaustauschfläche [m^2], T_j ist die Manteltemperatur und T_r ist die Temperatur der Reaktionsmasse. Der Wärmefluß Q_f ist also der Temperaturdifferenz ($T_r - T_j$) direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor $U \cdot A$ ist über Kalibrierungen zugänglich. Hierzu wird in einem bestimmten Zeitraum vermöge einer elektrischen Kalibrierheizung eine wohldefinierte Wärmeleistung Q_c in den Reaktor eingetragen. Da keine weitere Reaktion stattfindet, wird die eingebrachte Kalibrierleistung vollständig über die Wand abgeführt und $U \cdot A$ kann berechnet werden. Es gilt dabei die folgende Gleichung:

$$U \cdot A = \frac{\int Q_c dt}{\int (T_r - T_j) dt}. \quad (5)$$

Damit können die über das Produkt $U \cdot A$ charakterisierten Wärmeübertragungsverhältnisse jeweils vor und nach der eigentlich zu untersuchenden Reaktion exakt bestimmt werden. Der Verlauf der Wärmeübertragungsverhältnisse während der Reaktion kann allerdings nur über eine Interpolation zwischen diesen beiden Kalibrierungen abgeschätzt werden. Somit hat man nur eine relativ unsichere Aussage über die durch das Produkt $U \cdot A$ charakterisierten Wärmeübertragungsverhältnisse während einer Reaktion. Da der Proportionalitätsfaktor $U \cdot A$ aber zur Berechnung der Reaktionswärme Q_r von entscheidender Bedeutung ist, ist die Anwendung der Wärmeflußkalorimetrie zur kinetischen Untersuchung von Polyreaktionen nicht unproblematisch, da gerade bei Polyreaktionen mit sich ändernden Wärmeübertragungseigenschaften gerechnet werden kann, wie bereits in Kapitel 2.1.2. erläutert wurde.

Für Q_i gilt wiederum:

$$Q_i = C_{pi} \frac{dT_r}{dt}, \quad (6)$$

dabei bezeichnet C_{pi} die bekannte Wärmekapazität aller Einbauten [kJ/(kg K)] und dT_r/dt bezeichnet die Temperaturänderung der Reaktionsmasse mit der Zeit [K/s].

Für Q_a gilt:

$$Q_a = (m_r \cdot c_{pr}) \cdot \frac{dT_r}{dt}, \quad (7)$$

wobei m_r die Reaktionsmasse bezeichnet [kg] und c_{pr} für die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse steht [kJ/(kg K)].

Um die Wärmekapazität der Reaktionsmasse c_{pr} zu bestimmen, wird eine Temperaturrampe von 5°C innerhalb von 15 Minuten gefahren. Die Wärme, die während dieser Temperaturrampe in den Reaktor geht, entspricht dabei der Änderung der Wärmekapazität von Reaktionsmasse c_{pr} und Einbauten c_i während dieser Zeit.

Damit ergibt sich:

$$\int (T_r - T_j) \cdot U \cdot A \cdot dt = c_p (T_{r2} - T_{r1}). \quad (8)$$

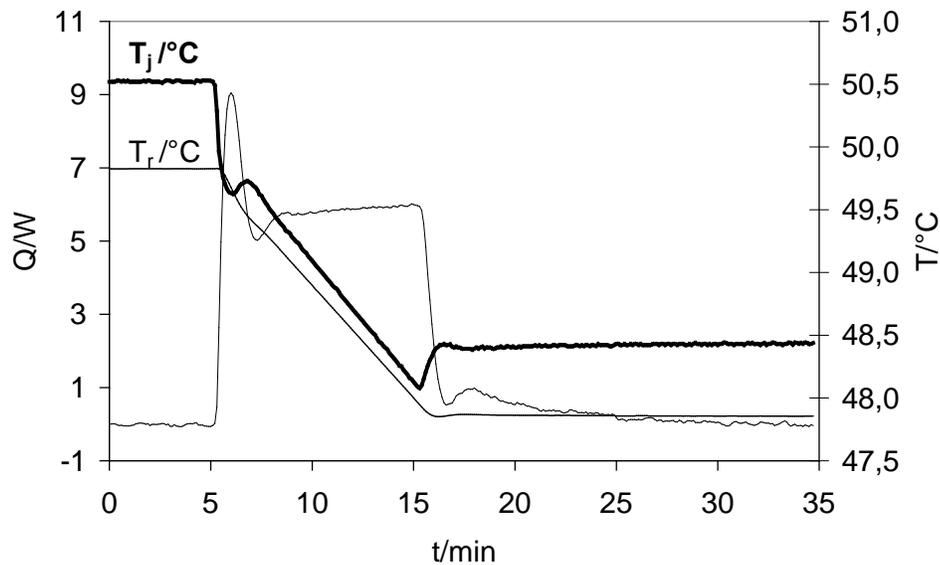


Abb. 8: c_p -Wertbestimmung über Temperaturrampe

Die Kalibrationen bzw. Temperaturrampen werden jeweils vor und nach dem eigentlichen Experiment durchgeführt. Auf diese Weise quantifiziert man absolute Stützpunkte zwischen denen dann über den Verlauf des Experimentes extrapoliert wird. Somit kann Q_r mit Hilfe obiger Gleichung für jeden Zeitpunkt der Reaktion bestimmt werden.

Über Q_r ist man nun leicht in der Lage die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p zu bestimmen. Diese ist der Reaktionsleistung direkt proportional.

Zur Berechnung von v_p gilt dabei der folgende Zusammenhang:

$$v_p = \frac{Q_r}{V_{RM} \cdot (-\Delta H_p)}, \quad (9)$$

wobei V_{RM} das Volumen der Reaktionsmasse bezeichnet [l] und ΔH_p die Polymerisationsenthalpie [kJ/mol].

Die Polymerisationsenthalpie kann man hierzu direkt der Literatur entnehmen. Sie ist aber auch über das eigentliche Experiment zugänglich. Zu diesem Zweck wird einfach die Reaktionsenthalpie ΔH_r in Relation zur angefallenen

Polymermenge gesetzt. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Fläche zwischen Q_r -Kurve und der Basislinie Q_b .

Somit gilt zur Berechnung von ΔH_r :

$$\Delta H_r = \int (Q_r - Q_b) dt. \quad (10)$$

Damit gilt für die Polymerisationsenthalpie der folgende Zusammenhang:

$$\Delta H_p = \Delta H_r \cdot \frac{M_{\text{Propylen}}}{m_{\text{Polymer}}}, \quad (11)$$

wobei M_{Propylen} für das Molekulargewicht von Propylen steht.

3. Reaktionskalorimetrische Untersuchungen der stereospezifischen Propylenpolymerisation mit einem trägerfixiertem Metallocen/MAO-Katalysator in Toluol

3.1 Einleitung

Wie in den grundlegenden Ausführungen zur Kalorimetrie bereits kurz dargelegt wurde, ist die Untersuchung von Polyreaktionen mit Wärmeflußkalorimetern z. T. problembehaftet. Im Verlaufe einer Reaktion kann es aufgrund möglicher Änderungen der Wärmeübertragungseigenschaften im Reaktor zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen. Die Wärmeübertragungseigenschaften vor und nach der Reaktion sind zwar jeweils exakt bestimmbar, nicht jedoch die mögliche Veränderung während eines Experimentes. Dasselbe gilt für die Wärmekapazität der Reaktionsmasse.

Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit ein besonderes Gewicht auf eine sorgfältige, sukzessive Validierung der Methode gelegt. Es galt zu prüfen, ob die Wärmeflußkalorimetrie überhaupt ein adäquates Instrument zur Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation und verwandter Polymerisationsprozesse in Suspension und Masse sein kann. Dieses wurde in der Literatur zuvor stark in Frage gestellt bzw. sogar eindeutig verneint.

Somit hat diese Arbeit durchaus einen stark exploratorischen Charakter, da durch eine erfolgreiche Etablierung der Methode nicht zuletzt auch die Grundlage für weiterführende und vertiefende Untersuchungen gelegt werden sollte.

In einer ersten Untersuchungssequenz wurde hierfür die reaktionskalorimetrische Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation mit trägerfixiertem Metallocen in Suspension herangezogen. Diese Vorgehensweise erweist sich aus zwei Gründen als vorteilhaft.

Zum einen wurden in jüngster Zeit gerade in diesem Bereich der Polymerisation in Suspension erhebliche Fortschritte erzielt. Durch intensive und breit angelegte, kombinierte kinetische und elektronenmikroskopische Untersuchungen ist es gelungen, ein vertieftes Verständnis der bei der Polymerisation ablaufenden, hochkomplexen Teilprozesse zu gewinnen. Dieses weitreichende Verständnis kulminierte in der Entwicklung des „polymer growth and particle expansion“-Modells von Fink et al., welches in differenzierter Weise den stattfindenden Polymerisationsprozess umfassend beschreibt. Dieses experimentelle und theoretische Hintergrundwissen stellt eine ausgezeichnete Basis dar, von der aus die reaktionskalorimetrischen Ergebnisse qualitativ validiert und bezüglich ihre Aussagekraft beurteilt werden können.

Zum anderen ist es bei der Suspensionspolymerisation möglich, die kalorimetrischen Ergebnisse auch direkt über eine sekundäre Methode quantitativ zu verifizieren. Konkret wurde hierzu in den Experimenten die Reaktionskinetik simultan zur kalorimetrischen Erfassung mit Hilfe von thermischen Massendurchflußgeräten bestimmt. Der so bestimmbare Monomergasverbrauch ist der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional. Durch diese Vorgehensweise war es auf elegante Weise möglich, in jeweils ein und demselben Experiment die Ergebnisse des Wärmeflußkalorimeters mit einer zweiten, bereits lange etablierten Methode zu vergleichen.

3.2. Versuchsablauf

Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit wird die prinzipielle Vorgehensweise durch ein Schaubild in Abbildung 9 grob schematisiert und im folgenden kurz erläutert. Eine ausführliche, detaillierte Beschreibung hierzu findet sich im experimentellen Teil.

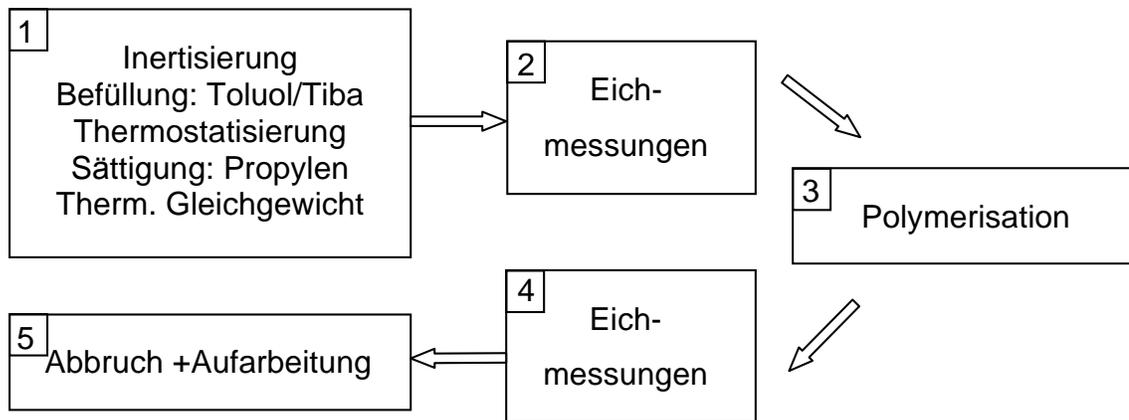


Abb. 9: Verlaufsschema eines Polymerisationsexperimentes mit dem RC1-Kalorimeter unter Erfassung der Reaktionswärme

Zuerst wird das System sorgfältig inertisiert, danach wird eine definierte Menge Alkylaluminium enthaltendes Toluol in den Glasreaktor gegeben und auf die entsprechende Temperatur thermostatisiert. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Monomergas definiert gesättigt. Sobald die Sättigung abgeschlossen ist und sich das thermische Gleichgewicht im Reaktorsystem eingestellt hat, werden die entsprechenden Eichmessungen durchgeführt. Die eigentliche Polymerisation wird hiernach durch eine in-situ Zugabe des Katalysators mittels eines Doppelkammer-Einspritzsystems gestartet. Das Einspritzsystem wird dabei durch ein elektrisches Heizband auf die Temperatur der Reaktionsmasse gebracht. Auf diese Weise wird eine thermische Störung beim Einspritzvorgang durch eine mögliche Temperaturdifferenz zwischen Katalysatorsuspension und Reaktorinhalt minimiert. Durch Zugabe von Methanol über das Einspritzsystem wird die Reaktion beendet. Hieran schließen sich wiederum die Eichmessungen an.

3.3 Aufbau einer geeigneten Versuchsanlage

Zur Durchführung der reaktionskalorimetrischen Untersuchungen mit kombinierter Monomerverbrauchsmessung mußte zuerst eine entsprechende Apparatur aufgebaut und die Methode hinsichtlich des Reaktionstypus etabliert werden.

Aus diesem Grund wird der schematische Aufbau der Apparatur samt des verwendeten Reaktionskalorimeters RC1_{classic} im folgenden in aller Kürze skizziert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 10 wiedergegeben, eine detailliertere Beschreibung der Apparatur befindet sich im experimentellen Teil der Arbeit.

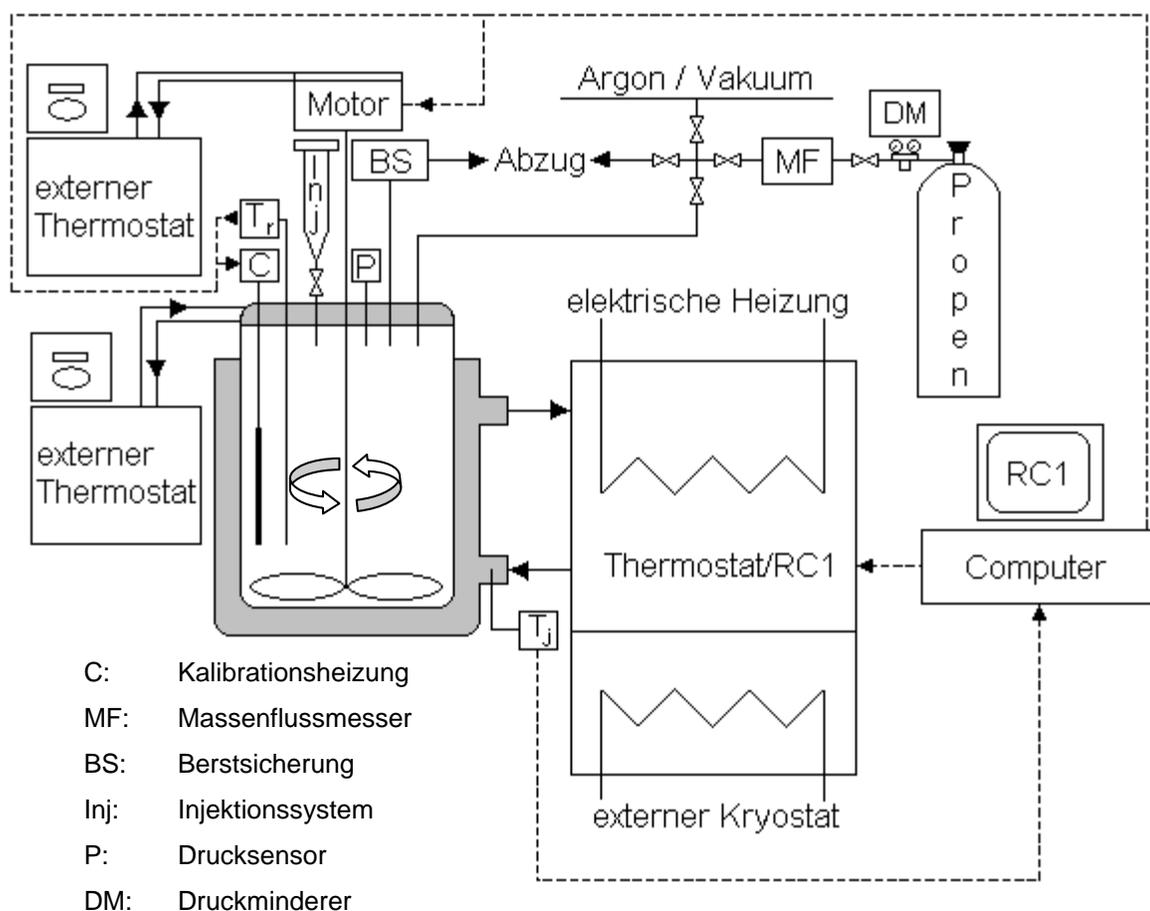


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage:
Reaktionskalorimetrie kombiniert mit Massenflussmessung

Die Gesamtanlage des kompletten RC1-Systems setzt sich aus einem chemischen Glasreaktor (MP10), einem Personal Computer sowie dem eigentlichen Reaktionskalorimeter mit Thermostat, Rührer und elektronischer Steuer- und Reglereinheit zusammen. Der Mikroprozessor des RC1 erhält vom Personal Computer alle notwendigen Sollwerte und Parameter, so dass er auf Grundlage einer jeweils manuell zu erstellenden, individuellen Arbeitsvorschrift kontinuierlich die einzelnen Messgrößen erfasst sowie die Reaktortemperatur und die Rührerdrehzahl nach Vorgabe regelt. Die Messwerte werden wiederum an den PC übermittelt, dort erfasst und gespeichert. Der Thermostat des Kalorimeters besitzt einen separaten Kühlkreislauf, der über einen externen Kryostaten gekühlt werden muss. Die Metaldeckelplatte des Glasreaktors wird über einen zweiten externen Thermostaten temperiert. Der Rührmotor des Rührers wird wiederum über einen anderen Thermostaten gekühlt.

Die Monomergaszuführung erfolgte über einen Druckminderer. An diesem wurde der jeweilige Reaktordruck eingestellt. Zusätzlich wurde in das System ein Massenflussmesser integriert, um den Monomergasverbrauch zu quantifizieren. Um unter Inertgasbedingungen arbeiten zu können, wurde der Reaktor mit einem Anschluss für die Argon/Vakuum-Linie versehen. Aus Sicherheitsgründen wurde eine Berstsicherung installiert. Auf diese Weise wird verhindert, dass es bei einem Durchgehen der Reaktion zu einer Beschädigung des Reaktors kommt. Zur Drucküberwachung wurde zudem ein mechanischer Drucksensor in die Deckelplatte implementiert.

Des Weiteren wurde in den Reaktordeckel ein beheizbares Einspritzsystem zur in-situ Katalysatoreinbringung eingebaut (nähere Beschreibung und weitere Details im experimentellen Teil).

Somit entspricht die Apparatur allen notwendigen Anforderungen der zu untersuchenden Suspensionspolymerisationen speziell hinsichtlich Wärmeflussmessung, Massenflussmessung, Druckerfassung und –konstanz, Thermostatisierung sowie Arbeiten unter Inertgasbedingungen.

3.4. Charakterisierung des Katalysatorsystems IK 1

Die im folgenden beschriebenen Polymerisationsversuche wurden mit einem industriellen Katalysatorsystem durchgeführt, um dadurch möglichst praxisnahe Prozessbedingungen zu gewährleisten. Vor allem im Hinblick auf die ab Kapitel 4 folgenden Untersuchungen der stereospezifischen Propylenpolymerisation in flüssigem Propylen erschien eine solche Katalysatorwahl sinnvoll, da hier zusätzlich die gesamte Reaktionsführung vollkommen auf technisch relevante Polymerisationsbedingungen ausgerichtet war. Somit wurde es möglich, elementare Grundlagenforschung mit einem maximalen Praxisbezug zu verknüpfen.

Bei dem eingesetzten Katalysatorsystem IK 1 handelt es sich um einen dimethylsilylverbrückten ansa-Metallocen-Katalysator, der zusammen mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) auf einem porösen Silica-Trägermaterial immobilisiert wurde. In der Abb. 11 ist die Struktur des verwendeten Zirconocens dargestellt. Entsprechend sind in der Tabelle die zugehörigen analytischen Kenndaten des Katalysators bezüglich Aluminium- und Zirconium-Gehalt sowie des [MAO] zu [Zr]-Verhältnisses zusammengefasst.

Al-Gehalt [Gew.%]	Zr-Gehalt [Gew.%]	Verhältnis [Zr]:[Al _{MAO}]
11.47	0.32	1:120

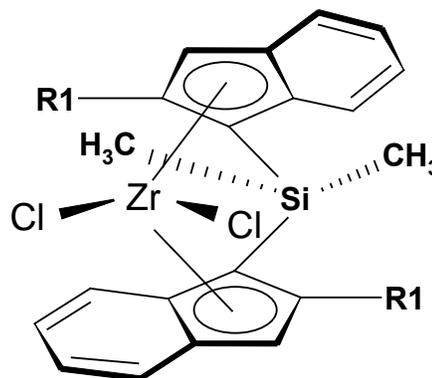
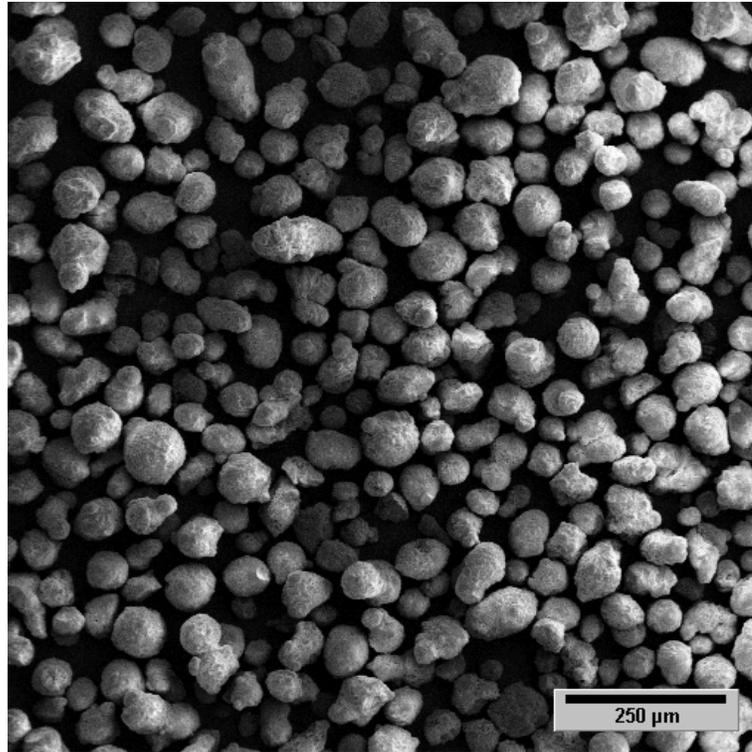


Abb. 11: Struktur des Zirconocens und Zusammensetzung des Katalysatorsystems IK 1

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Katalysatorsystems IK 1 in Abbildung 12 wird die sphärische Morphologie der im Mittel rund 75 µm großen Katalysatorpartikel gut ersichtlich.

a)



b)

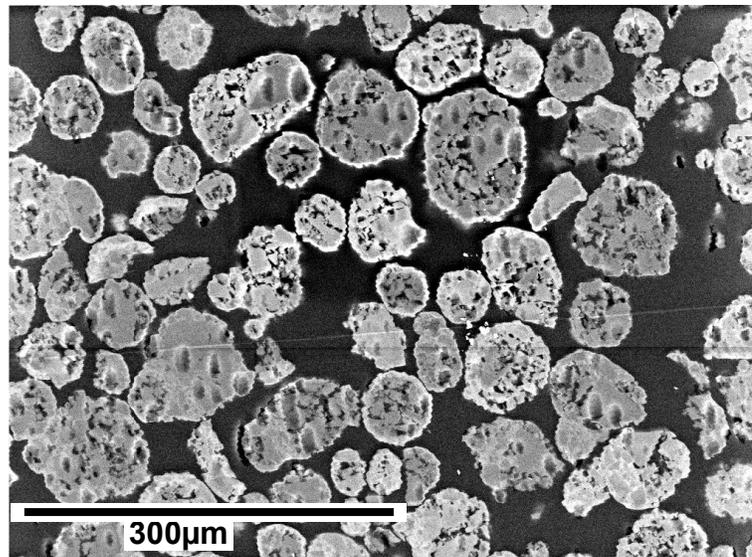


Abb. 12: SEM- Übersichtsaufnahmen
a) des Katalysatorsystems IK 1
b) eines Blockanschnittes des Systems IK 1

Die Block-Anschnitt-Aufnahmen des Katalysatorsystems IK 1 in derselben Abbildung lassen eine charakteristische Hohlraumstruktur des Silica-Trägermaterials erkennen. Beim hier eingesetzten Siliziumdioxid-Träger handelt es sich um ein typisches, sprühgetrocknetes Kieselsäuregel, dessen Morphologie und Volumenstruktur eine Folge des zugrundeliegenden Herstellungsverfahrens sind. Da Morphologie und Volumenstruktur des Katalysatormaterials für das Verständnis der Propylenpolymerisation mit trägerfixierten Metallocenen eine sehr wichtige Rolle spielen, wird der Herstellungsprozeß hier in kurzer Form umrissen:

Die Herstellung der Kieselsäuregele erfolgt bei vereinfachter Betrachtungsweise in zwei Abschnitten [47]. Im ersten Abschnitt erhält man durch Umsetzung von wäßriger Natronwasserglaslösung mit einer Mineralsäure ein dreidimensional vernetztes Hydrogel, aus dem nach einem Trocknungsprozeß ein Kieselsäuregel-Produkt in Form eines unregelmäßig geformten Granulates erhalten wird. Diese Granulatfragmente werden anschließend vermahlen, so daß eine definierte Korngröße eingestellt werden kann. In einem zweiten Abschnitt werden die vorliegenden Granulatfragmente wiederum in Mineralsäure redispergiert, um hiernach in einem Sprühtrocknungsprozeß pelletiert zu werden [48]. Als Endprodukt liegen dann sphärische Partikel vor, die sich aus einer Vielzahl von Granulatfragmenten als Subpartikel zusammensetzen. Diese Subpartikel sind durch Wasserglas miteinander verklebt bzw. verknüpft, so daß sich die in Abb. 12 beobachtete charakteristische Hohlraumstruktur mit zahlreichen Kavernen ergibt. Die Kavernen steuern einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtvolumen einer Partikel, nicht aber zu deren spezifischer Oberfläche bei. Über den Herstellungsprozeß des Silica-Trägermaterials läßt sich nicht nur die Partikelgröße der Pellets durch eine geeignete Auswahl der Granulat-Subpartikel in einem Bereich von 10 bis 100 µm einstellen [49, 50]. Durch eine geschickte Rezepturauswahl gelingt es darüber hinaus, die Fragilität des SiO₂-Trägermaterials, die eine erhebliche Bedeutung in Bezug auf das Fragmentationsverhalten der Partikel im Polymerisationsprozeß hat, sehr genau auf die individuellen Bedürfnisse der gewählten Reaktionstechnik abzustimmen.

Dies ist insoweit von großer Wichtigkeit, da zum einen eine hinreichende mechanische Stabilität des Trägermaterials im Reaktoreinsatz z. B. in Anbetracht einer effizienten Rührung unbedingt gegeben sein muß. Andererseits muß aber auch gewährleistet sein, daß das Trägermaterial des Katalysators durch die hydraulischen Kräfte des wachsenden Polymeres fragmentierbar ist. Somit kommt der Auswahl und Herstellung geeigneter SiO₂-Trägermaterialien im Hinblick auf die Qualität des herzustellenden Polymers eine Schlüsselrolle zu.

Weiter Aufschlüsse über die Struktur des für das Katalysatorsystem IK 1 eingesetzte Silica erhält man bei einer Betrachtung der BET-Daten des Katalysatorsystems. In Tabelle 1 sind die aus BET-Messungen erhaltenen Porengrößenverteilungen und die spezifische Oberfläche des Katalysatormaterials angegeben.

Spezif. Oberfläche	246 [m ² /g]
Porenanteil 0-4 nm	3.5 %
Porenanteil 4-10 nm	27.4 %
Porenanteil 10-20 nm	57.7 %
Porenanteil 20-50 nm	9.4 %
Porenanteil > 50 nm	1.9 %

Tab. 1: Spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung von IK 1

Wie man der Tabelle entnehmen kann, liegen die Porendurchmesser zu beinahe 90% in einem Bereich von 0-20 nm. Zur Klassifizierung der Poren dienen die IUPAC-Definitionen [103], nach denen Mikroporen einen Durchmesser bis zu 2.0 nm aufweisen, Mesoporen im Bereich von 2.0 bis 50 nm liegen und Makroporen Durchmesser größer als 50 nm aufweisen. Demzufolge weist der untersuchte Katalysator fast ausschließlich Mesoporen geringen Durchmessers auf. Dieser vorherrschende Porendurchmesser < 20 nm und eine entsprechend enge Porendurchmesser-Verteilung sind für sprühgetrocknete Kieselsäuregele charakteristisch [51]. Bei Fällungskieselsäuren findet man demgegenüber die dominierenden

Porendurchmesseranteile im Bereich > 30 nm sowie eine sehr breite Verteilung der Porendurchmesser.

Ebenfalls charakteristisch für ein sprühgetrocknetes Kieselsäuregel ist die große spezifische Oberfläche (BET) von rund $250 \text{ m}^2/\text{g}$, wie sie für das System IK 1 gefunden wurde.

Auch dieser Oberflächenwert ist mit der Struktur des IK 1-Silicas zu korrelieren. Die große Oberfläche ergibt sich dabei wie angemerkt nicht aus der kavernenartigen Struktur im Innern der Pellets, sondern ist auf die Substruktur der granulären Partikelanteile zurückzuführen. Wie u. a. von Steinmetz gezeigt werden konnte, setzen sich die Granulatfragmente aus sogenannten Primärpartikeln in Form kondensierter Polykieselsäure zusammen [47]. Diese rund 10 nm großen Primärpartikel repräsentieren damit die kleinste Untereinheit eines sprühgetrockneten Kieselsäuregel-Pellets. Als Folge einer Agglomeration der Primärpartikel, die z. T. 50 bis 80 nm große Cluster bilden, kommt es zur Ausbildung eines Porensystems aus Mikro- und Mesoporen [14, 48]. Wie die BET-Untersuchungen zu IK 1 nahelegen, tragen dabei fast ausschließlich die Mesoporen geringen Durchmessers zu der großen spezifischen Oberfläche einer einzelnen Katalysatorpartikel bei. Die einzelnen Primärpartikel als kleinste Basiseinheit des Silica-Trägermaterials sind unter den üblichen Polymerisationsbedingungen nicht weiter fragmentierbar. Demzufolge sind die Primärpartikel auch im Endpolymerisat nachweisbar. Dort liegen sie fein dispergiert in der resultierenden Polymermatrix vor. Aufgrund eines entsprechend günstigen Mengenverhältnisses von Polymer zu den SiO_2 -Primärpartikeln und vor allem infolge ihrer geringen Größe von rund 10 nm wirken sie sich aber nicht negativ auf die Produkteigenschaften oder auf die Weiterverarbeitung des Polymerisats aus. Aus diesem Grund ist jedoch die umfassende Fragmentierbarkeit des Trägermaterials bis auf ihre 10 nm großen Untereinheiten während des Polymerisationsprozesses von überragender Bedeutung für die Produktqualität, da Restfragmente des $\text{SiO}_2 >> 10$ nm z. B. hinsichtlich einer Verwendung im Folienbereich (optische Qualität) den Wert des Produktes erheblich mindern können.

3.5. Experimentelle Befunde aus kombinierten reaktionskalorimetrischen und Monomerverbrauchsmessungen

3.5.1. Variation der Polymerisationstemperatur

In den Abbildungen 14a und 14b sind die Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Diagramme für mehrere Suspensionspolymerisationen von Propylen mit dem Katalysatorsystem IK 1 in Toluol dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden. Die Temperaturen wurden hierbei zwischen 40°C und 60°C variiert. Der Monomergasdruck wurde auf 2 bar Propylen konstant gehalten, verbrauchtes Propylen wurde also kontinuierlich nachgeführt. Die kinetischen Kurven in Abbildung 13a wurden mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie mit dem RC1_{classic} gewonnen. Sie sind somit das Resultat der integralen Wärme, die jeweils bei der Reaktion frei wird. Die kinetischen Kurven in Abbildung 13b resultieren dagegen aus der Messung des integralen Monomerverbrauches mit Hilfe von Massendurchflußmessern. Die Kurven aus den Abbildungen 13a und b beziehen sich dabei jeweils auf ein und dasselbe Experiment. Sie wurden simultan aufgenommen, sind also direkt vergleichbar.

Aus Abbildung 13a wird der charakteristische Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit ersichtlich. Innerhalb der ersten Minute ist ein ausgeprägtes Aktivitätsmaximum erkennbar. Daran schließt sich unmittelbar ein drastischer Aktivitätsabfall an. Nach ungefähr drei bis sechs Minuten durchläuft die Polymerisationsgeschwindigkeit dann ein lokales Minimum, um anschließend wieder anzusteigen bis schließlich ein zweites lokales Maximum erreicht wird. Die Dauer der Periode geringer Aktivität sowie die zum Erreichen des zweiten Maximums benötigte Zeit hängen jeweils von der Temperatur ab. So ist bei einer Polymerisationstemperatur von $T=60^{\circ}\text{C}$ das Aktivitätsmaximum bereits nach rund 20 Minuten erreicht, während bei einer Temperatur von $T=50^{\circ}\text{C}$ schon beinahe 50 Minuten erforderlich sind, um das Maximum zu erreichen.

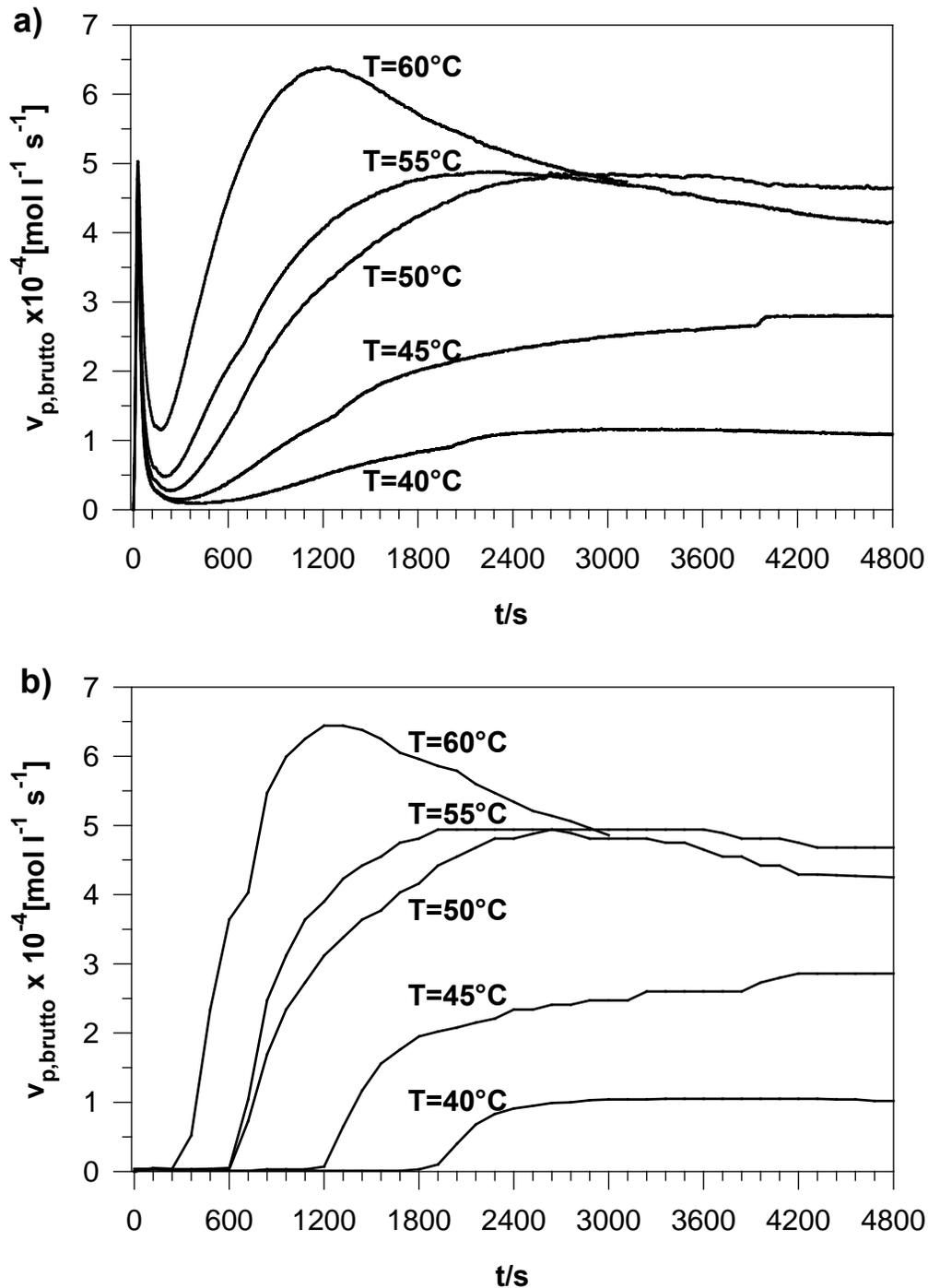


Abb. 13: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Suspension in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

a) resultierend aus kalorimetrischen Daten.

b) resultierend aus Monomerverbrauchsmessungen

Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$

$[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$

Die hierbei erreichten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten ergeben sich in sinnvoller Abstufung nach Maßgabe der jeweiligen Polymerisationstemperatur. Im untersuchten Temperaturintervall von 40 bis 60°C geht mit der Steigerung der Reaktionstemperatur auch die Steigerung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit einher.

Nach Erreichen des zweiten Aktivitätsmaximums nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit im Falle höherer Temperaturen vermutlich als unmittelbare Folge einer beginnenden thermischen Deaktivierung wieder leicht ab. Im Falle milderer Reaktionsbedingungen, also bei niedrigeren Temperaturen, verbleibt die Aktivität weitestgehend konstant.

Wenn man nun die Abbildungen 13a und 13b direkt miteinander vergleicht, so ist bereits auf den ersten Blick eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Polymerisationsprofile erkennbar. Lediglich im Anfangsbereich der Polymerisationen treten in den einzelnen Kurven Diskrepanzen auf. Diese sind allerdings nicht unerheblich und bedürfen deshalb auch einer weiteren Erörterung, um sicherzustellen, dass es an diesem Punkt bei der reaktionskalorimetrischen Analyse nicht zu einer Artefaktmessung gekommen ist.

So sind in Abbildung 13b die ersten scharfen Aktivitätsmaxima wie sie in 13a gefunden werden, gar nicht vorhanden. In den aus dem Monomerverbrauch resultierenden Polymerisationsprofilen ist zu Beginn jeder Reaktion beinahe keine Polymerisationsaktivität erkennbar. Diese setzt dann aber nach einigen Minuten unvermittelt ein. Die Aktivität nimmt dabei stark zu, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder leicht oder bleibt annähernd konstant. Dieses zuletzt beschriebene Verhalten entspricht also wieder voll dem in 13a vermitteltem Bild.

Man kann also an dieser Stelle festhalten, dass die zu vergleichenden Kurven zwar zu Beginn eine starke Diskrepanz zeigen, später aber eine sehr präzise Übereinstimmung aufweisen. Die Kurven sind dann beinahe deckungsgleich.

3.5.2. Variation des Monomergasdruckes

In den Abbildungen 14a und 14b sind die Ergebnisse vergleichbarer Experimente dargestellt. In beiden Abbildungen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit gegen die Polymerisationsdauer aufgetragen. 14a resultiert wiederum aus den kalorimetrischen Daten der integralen Reaktionswärme, 14b resultiert aus dem integralen Monomerverbrauch.

Anders als in den Abbildungen 13a und 13b wurde diesmal nicht die Reaktionstemperatur, sondern der Monomergas-Druck von 1 bis 4 bar variiert, um auf diese Weise einen möglichst großen Bereich verschiedener Polymerisationsbedingungen in Suspension abzudecken. Die Reaktionstemperatur beträgt jeweils konstant 50°C. Auch hier ergibt sich bei der Betrachtung der reaktionskalorimetrisch eruierten Geschwindigkeits/Zeit-Profile in 14a dieselbe grundsätzliche Kurvencharakteristik wie sie auch bei der Temperaturreihe ersichtlich war.

Die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten stehen dabei in sinnvoller Relation zum Monomerangebot, d. h. mit wachsenden Propylendrucken werden höhere Aktivitätsmaxima erreicht. Ebenso verkürzt sich auch die Phase verminderter Aktivität. Ein Vergleich dieser Resultate mit den Polymerisationskurven aus den Monomerverbrauchsmessungen (Abb. 14b) führt zu einer exakten Bestätigung des für die Temperaturreihe skizzierten Bildes. Man findet auch hier eine hervorragende, so gut wie deckungsgleiche Übereinstimmung der Kurven, Lediglich im Anfangsbereich werden Unterschiede ersichtlich, da die Monomerverbrauchsmessungen hier wiederum keine Polymerisationsaktivität anzeigen.

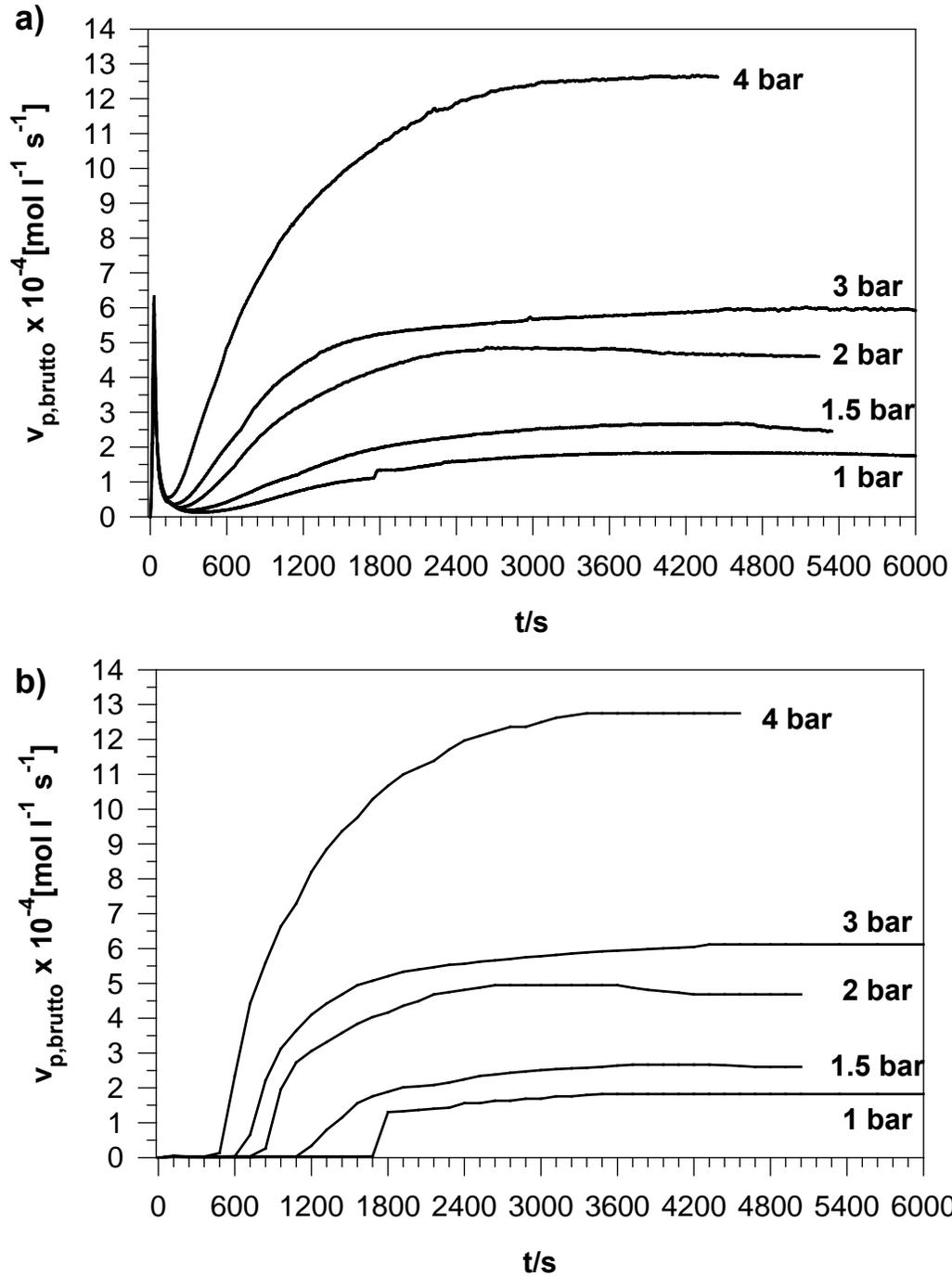


Abb. 14: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Suspension in Abhängigkeit des Propylen-druckes bzw. der Propylenkonzentration

a) resultierend aus kalorimetrischen Daten.

b) resultierend aus Monomerverbrauchsmessungen

Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$

$[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_P = 50 \text{ C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$

3.5.3 Diskussion der Polymerisationsprofile

Wenn man nun die angesprochenen Diskrepanzen der beiden unterschiedlichen Meßmethoden genauer betrachtet, ist es angebracht, sie vor dem Hintergrund des aktuellen Wissensstandes bezüglich dieses Polymerisationstypus zu diskutieren. Dabei wird klar, dass die zusätzlichen Informationen, die für die ersten Polymerisationsstadien aus Abbildung 13a ersichtlich sind, qualitativ vollständig mit dem gegenwärtigen, sehr detaillierten Erkenntnis- und Wissensstand hinsichtlich dieser speziellen Art von Polymerisation im Einklang stehen.

So ist aus umfangreichen, kombinierten kinetischen und elektronenmikroskopischen Studien, die in der Arbeitsgruppe Fink bereits erfolgreich durchgeführt worden sind, bekannt, dass das Polymerisationsgeschehen im Falle der Propylenhomopolymerisation mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren in Suspension grundsätzlich in mehrere verschiedene Abschnitte unterteilt werden kann:

In der Abbildung 15 werden die zentralen Aussagen des „polymer growth and particle expansion models“ in übersichtlicher Form prägnant zusammengefasst. Diese Abbildung basiert auf Arbeiten von Fink, Tesche, Przybyla, Zechlin und Steinmetz [14, 16, 106, 107]

Nach diesem Modell stellt sich der Polymerisationsprozess in kurzgefaßter Form wie folgt dar:

Auf eine anfängliche Präpolymerisationsphase unmittelbar zu Beginn der Reaktion, bei der um die jeweiligen Partikel herum eine dünne Polymerhülle gebildet wird, folgt eine Phase verminderter Aktivität. Die vorübergehend sinkende Aktivität wird durch die diffusionslimitierende Wirkung der Polymerhülle hervorgerufen. In diesem Stadium wird der äußere polymergefüllte Partikelrand noch nicht fragmentiert, da die hierzu notwendigen hydraulischen Kräfte, die sich aus dem Polymerwachstum ergeben, noch zu schwach sind. Schließlich kommt es aber zu einem erneuten Aktivitätsanstieg, der auf beginnende Fragmentation des Silica-Trägers von außen nach innen einhergehend mit weiterem Polymerwachstum zurückzuführen ist.

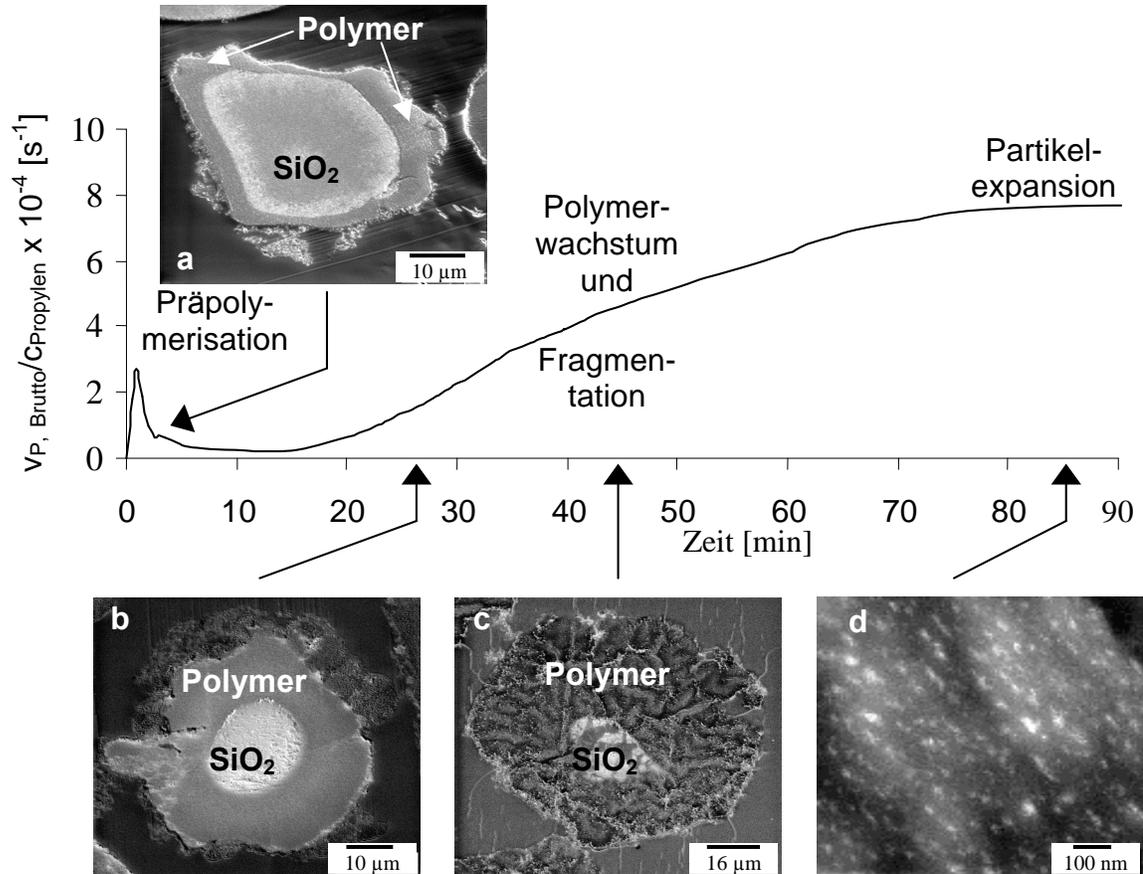


Abb. 15: Typisches Polymerisationsprofil einer Suspensionspolymerisation mit Metallocen/MAO/ SiO_2 -Katalysatoren; a-c zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen von Mikrotomschnitten repräsentativer Katalysatorpartikel; d zeigt ein TEM-Bild in negativem Kontrast: SiO_2 -Fragmente (hell) in der Polymermatrix (dunkel); *nach*: [108]

Durch die fortschreitende Fragmentierung werden dabei immer neue polymerisationsaktive Zentren freigesetzt, so dass die Gesamtaktivität kontinuierlich zunimmt. Mit dem Erreichen des zweiten Aktivitätsmaximums kann der Fragmentationsprozeß als abgeschlossen betrachtet werden. Nun sind alle aktiven Zentren für das Monomer zugänglich und die Phase der Partikelexpansion setzt ein. Das SiO_2 -Trägermaterial, das ursprünglich aus rund 50-75 μm großen Partikeln bestand, liegt nun in Form seiner Primärpartikel feinst verteilt in der Polymermatrix vor. Dieser letzte Abschnitt kann mit der

abschließenden Phase nahezu konstanter Aktivität des Polymerisationsprofil korreliert werden. Diese Beobachtungen sind in der Literatur ausführlich dokumentiert und kommentiert [14, 19, 99, 100, 108].

Alle diese beschriebenen Merkmale des *polymer growth and particle expansion*-Modells, einschließlich des besonders charakteristischen Präpolymerisationspeaks und der Phase verminderter Aktivität, stehen qualitativ zweifelsfrei in völligem Einklang mit den Aussagen der kinetischen Kurven, die aus der Evaluierung der kalorimetrischen Daten resultieren.

Daher kann man davon ausgehen, dass die Ursache der Diskrepanzen in den frühen Stadien der Polymerisation nicht auf eine fehlerhafte reaktionskalorimetrische Analyse zurückzuführen ist. Sogar das Gegenteil ist der Fall. Es liegt offensichtlich der realistische Schluß nahe, dass der Monomerverbrauch in den ersten Polymerisationsstadien zu gering ist, als dass er unter den eingesetzten, speziellen Reaktionsbedingungen und –aufbauten durch die eingesetzte Flowmeter-Technik detektierbar wäre.

Es scheint deutlich genug, dass die gewählte Versuchsanordnung (1l Reaktor; 400 ml Toluol; 600 ml überstehendes Gasvolumen im Reaktor; eine lange Monomergaszuleitung) dazu führt, dass die sehr geringen Monomermengen, die für die Präpolymerisation und die unmittelbar darauffolgenden Stadien niedriger Aktivität nötig sind, unmittelbar aus dem überstehenden Gasvolumen und der langen Monomergaszuleitung entnommen werden. Offensichtlich wirken diese Gasvolumina dabei in der Art und Weise eines Pufferreservoirs.

Hinzu kommt, dass im Zusammenhang mit den für die Durchführung der Wärmeflußkalorimetrie notwendigen rund 70 minütigen Eichmessungen unmittelbar vor der eigentlichen Polymerisation Wärme in das System eingetragen wird. Durch entsprechende Kalibrationen und vor allem durch die Temperaturrampe wird das propylengesättigte Toluol erwärmt, so dass ein bestimmte Menge Propylen wieder aus der Lösung in die Gasphase des Reaktors bzw. des Leitungssystems übergeht. Dieser Rückstau ist auch an vorübergehend negativen Durchflußwerten des Massendurchflußmeßgerätes erkennbar. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, dass die Empfindlichkeit des

hier eingesetzten Massendurchflußmeßgerätes mit einem Meßbereich von 0-1000 ml/min nicht für die Erfassung der geringen Propylenverbräuche in den frühen Polymerisationsstadien prädestiniert ist.

Bei Berücksichtigung all dieser Faktoren wird verständlich, warum die Flowmeter in den ersten Polymerisationsstadien keinen Monomerverbrauch anzeigen, obwohl dennoch geringe Mengen Propylen zu Polypropylen umgewandelt werden.

3.5.4. Untersuchungen zur Präpolymerisationsphase

Um trotz dieser Hinweise die Zuverlässigkeit der reaktionskalorimetrischen Befunde für den Präpolymerisationsbereich experimentell abzusichern, wurden weitere Versuche durchgeführt, zuvor aber die Präpolymerisationsphase noch einmal genauer betrachtet.

Die Abbildungen 16a und 16b zeigen die anfängliche Abhängigkeit der freiwerdenden Reaktionswärme der beschriebenen Polymerisationsexperimente als Funktion der Zeit. In 16a wurde die Polymerisationstemperatur und in 16b der Monomergas-Druck variiert. Ein Anstieg der maximal freiwerdenden Wärme sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Monomergasdruck kann erwartet werden und ist hier auch in sinnvoller Abstufung ersichtlich. Nach ungefähr 30 Sekunden wird in allen Fällen das jeweilige Aktivitätsmaximum erreicht. Weder eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur noch eine Vergrößerung des Monomerangebotes führen im Rahmen der durchgeführten Versuche zu einer Verkürzung dieser Zeitspanne. Anschließend kommt es zu einem deutlichen Aktivitätsabfall, so dass nach insgesamt rund 2 Minuten die Phase deutlich verminderter Aktivität erreicht ist.

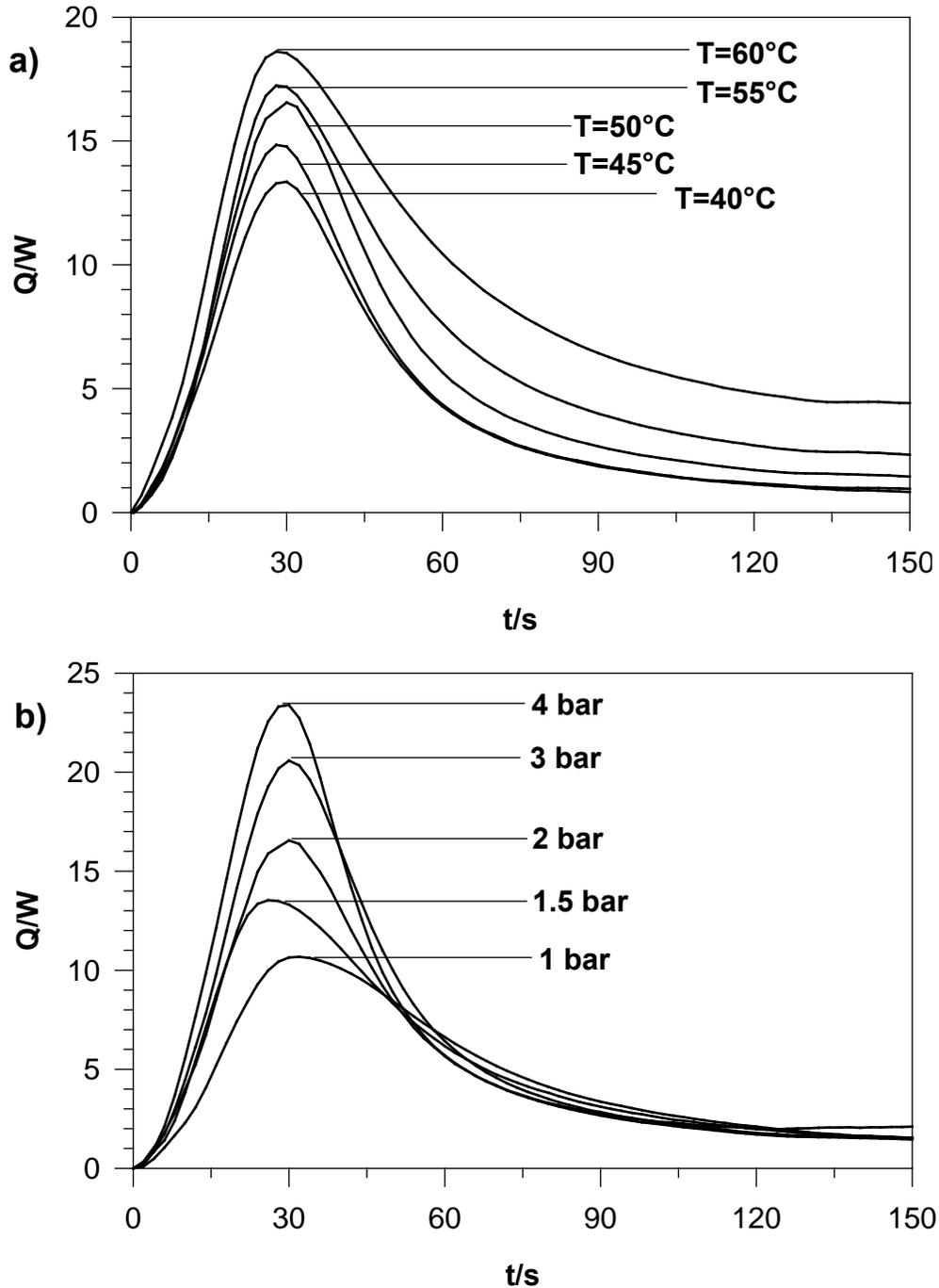


Abb. 16: Reaktionswärme/Zeit-Auftragungen für die Präpolymerisationsphase der Propylenpolymerisation in Suspension resultierend aus kalorimetrischen Messungen

a) in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

b) in Abhängigkeit des Propylendruckes

Polymerisationsbedingungen:

$[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-Bu})_3] = 1 : 200$;

$V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$ **a)** $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; **b)** $T_p = 50^{\circ}\text{C}$

Durch eine Reihe vergleichender Injektionsversuche sollte nun gezeigt werden, ob der hier beobachtete erste Wärmepik wirklich einem Polymerisationsvorgang zugeordnet werden kann oder ob sekundäre Wärmeeffekte wie z. B. Adsorptionswärme eine Rolle spielen. Wenn solche sekundären Wärmeeffekte eine Rolle spielen, ist es wichtig, abzuschätzen, wie sich die Relation von Polymerisationswärme zu den sekundären Wärmeeffekten darstellt.

Um diese Punkte zu klären, wurden in weiteren voneinander unabhängigen Experimenten verschiedene Injektionsversuche durchgeführt. Die dabei auftretenden, spezifischen Wärmeumsätze sind sehr aufschlußreich.

Wenn anstelle des geträgerten Katalysators eine identische Menge des reinen, unbehandelten Silicas (es handelt sich hierbei um das originäre Trägermaterial des untersuchten Katalysators) unter sonst gleichen Bedingungen in das System eingespritzt wurde, so resultierten Peaks in der Größenordnung von eins bis drei Watt. Wenn dieselbe Menge ausgeheizten, vakuumgetrockneten Silicas injiziert wird, so resultieren Peaks in der Größenordnung von bis zu zwölf Watt. Wird wiederum solches Silica eingesetzt, auf das zuvor lediglich MAO geträgert wurde, so erhält man Wärmepiks in der Größenordnung jener Peaks, die bei unbehandeltem Silica resultieren bzw. sogar noch geringer sind. Wie man der Abbildung entnehmen kann, liegen diese Werte für Silica/MAO dicht gestreut im Bereich um 1 Watt (vgl. Abb. 17), unabhängig davon, ob z. B. die Monomerkonzentration erhöht wird. In der gleichen Abbildung ist auch der Wärmeeffekt eines zuvor im Vakuum ausgeheizten MAO-beladenen Silicas dargestellt. Wie erkennbar ist, wird bei der Injektion dieses Materials eine größere Wärmemenge frei. Dies ist eine Folge der Oberflächenvergrößerung des MAO/SiO₂-Materials, die sich als Folge des Ausheizens im Vakuum einstellt.

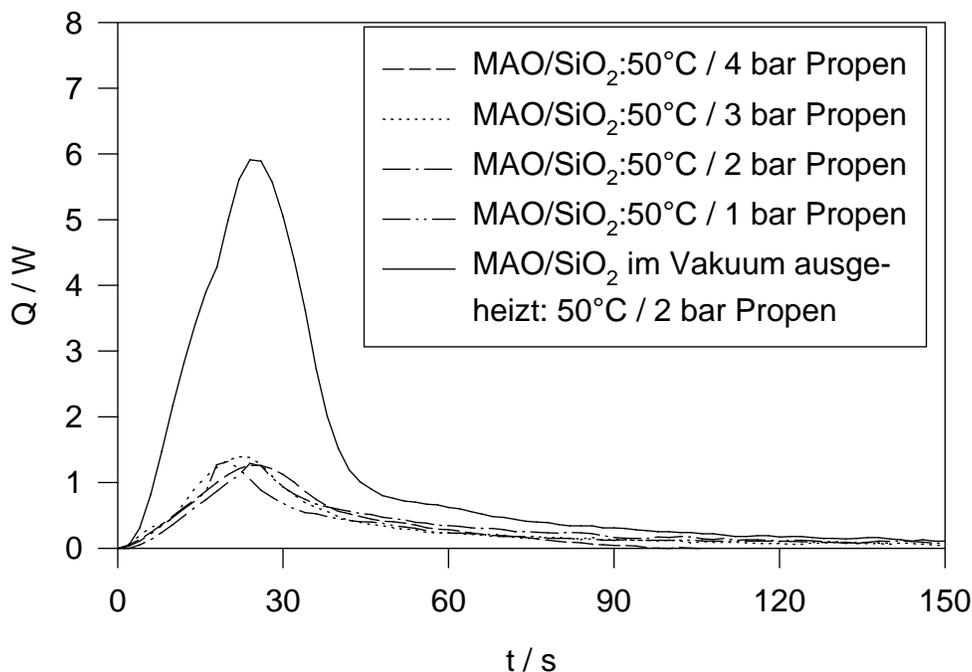


Abb. 17: Wärmeeffekte als Resultat der Injektion von MAO/SiO₂ unter verschiedenen Bedingungen

In weiteren Versuchen wurden zehn ml thermostatisiertes Toluol vollständig ohne jedes Silica oder Katalysator injiziert. In diesen Fällen war gar kein Peak erkennbar. In Abbildung 18 sind in einer vergleichenden Auftragung die Intensitäten der einzelnen charakteristischen Wärmepicks, die bei der Injektion des betreffenden Materials in die Reaktionsmischung resultieren, dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die freiwerdende Wärme bei der Injektion des normalen Katalysators deutlich am größten ist. Die Wärmeintensitäten für das ausgeheizte Silica, für unbehandeltes Silica und für Silica/MAO liegen jeweils signifikant darunter. Die sinnvollste Relation zur Abschätzung der Intensitäten von Präpolymerisationswärme zu Adsorptionswärme, die bei der Injektion frei werden, ergibt sich aus einem Vergleich der Wärmeeffekte des normalen Katalysators mit dem des MAO/Silica-Materials. Hierbei kommt man zu einer Abschätzung, nach welcher der Adsorptionswärmeanteil maximal 5 % des primären Wärmepicks beim betrachteten Polymerisationsprozess ausmacht. Nur im Falle von im Vakuum ausgeheizten Materialien werden infolge der resultierenden Oberflächenvergrößerung signifikante Wärmepicks erhalten.

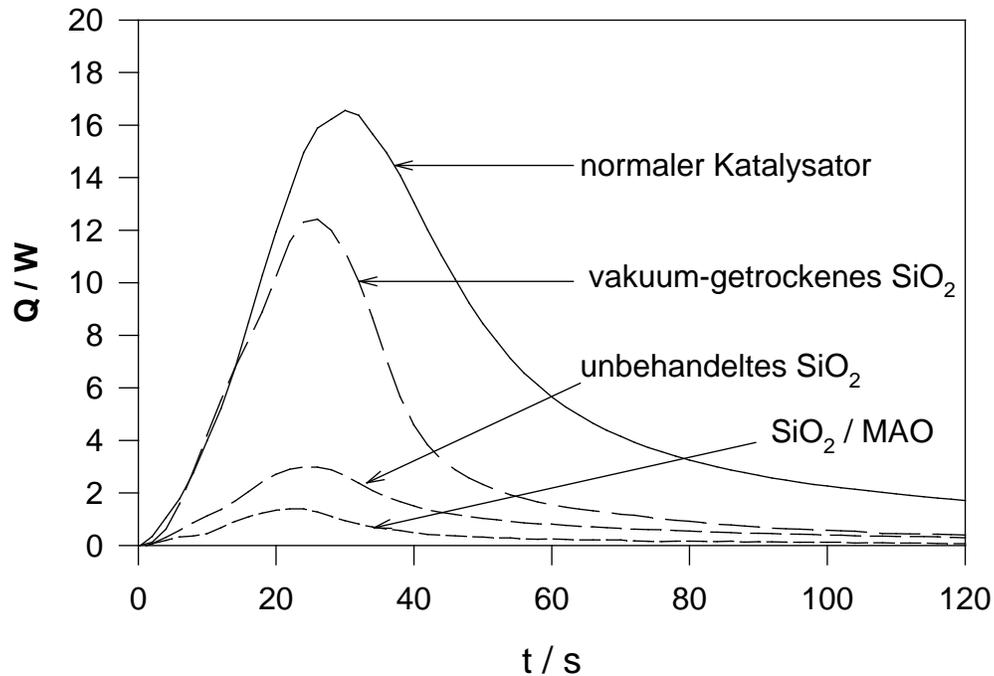


Abb. 18: Wärmeeffekte als Resultat der Injektion verschieden präparierter SiO_2 -Materialien

Diese Beobachtungen legen folgende Schlüsse nahe:

- Die anfänglich hervorgerufene Wärme ist zusammengesetzt aus der eigentlichen Polymerisationswärme sowie aus Anteilen von Adsorptionswärme, welche aus der Adsorption des Toluols und darin gelösten Propylens an den heterogenen Katalysatorpartikeln resultiert.
- Die Adsorptionswärme ist im Vergleich zur eigentlichen Polymerisationswärme sehr klein.
- Die Nachsättigung des zur Injektion nötigen Toluols mit Propylen und die bloße Injektion von thermostatisiertem Toluol selbst führen nicht zu einer detektierbaren Störung.

Durch diese Injektionsexperimente konnte folglich eindeutig gezeigt werden, dass der erste Peak in den reaktionskalorimetrischen Experimenten in erster Linie auf einen Polymerisationsvorgang und nur zu einem untergeordneten Teil auf sekundäre Wärmeeffekte zurückgeführt werden kann.

Somit ist die Frage der Diskrepanzen zwischen den Meßmethoden Kalorimetrie/Monomerverbrauch in den frühen Polymerisationsstadien abschließend beantwortet.

3.5.5. Bewertung der mit der Wärmeflußkalorimetrie erhaltenen Versuchsergebnisse

Somit können an dieser Stelle drei wichtige Aussagen festgehalten werden.

- 1.) Als unmittelbare Konsequenz obiger Aussagen und in Anbetracht der hervorragenden Korrelation der Kurven aus 13a und 13b bzw. 14a und 14b nach den Anfangsstadien der Polymerisation, dürfen die reaktionskalorimetrisch eruierten kinetischen Daten als verifiziert betrachtet werden. Sie vermitteln entgegen den eindeutigen Aussagen in der Literatur sowohl quantitativ als auch qualitativ richtige Ergebnisse.
- 2.) Die hier angewandte Wärmeflußkalorimetrie ermöglicht einen unmittelbaren Einblick in den Verlauf des Polymerisationsprozesses und macht die Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit zugänglich.
- 3.) Die Wärmeflußkalorimetrie ist eine überaus empfindliche Methode, mit deren Hilfe es gelingt, sehr präzise Informationen über die Polymerisationskinetiken vor allem auch im Bereich sehr geringer Aktivitäten zu erhalten. Diese waren unter den gegebenen besonderen Reaktionsbedingungen und –aufbauten mit der klassischen Flowmeter-Methode gar nicht mehr zugänglich.

Damit steht fest, dass die Wärmeflußkalorimetrie ein hervorragendes und innovatives Instrument zur Untersuchung des gerade beschriebenen Polymerisationstypus ist. Im Umkehrschluss sind nochmals die auf Monomerverbrauchsmessungen basierten Erkenntnisse, die im *polymer growth and particle expansion* -Modell zusammengefasst sind, mit der Reaktionskalorimetrie als einer zweiten, unabhängigen Alternativmethode voll bestätigt worden.

3.5.6. Polymerisationsenthalpien

Darüber hinaus erhält man über die Wärmeflußkalorimetrie auch eine Aussage zur Polymerisationsenthalpie. Die Polymerisationsenthalpie ist über die etablierten, klassischen Methoden wie Flowmeter-Technik oder Druckkrampentechnik nicht zugänglich. Die betreffenden aus den einzelnen Experimenten resultierenden Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

T [°C]	$p(\text{Propylen})$ [bar]	ΔH_P [kJ/mol]
40	2	-87,1
45	2	-88,8
50	1	-87,6
50	1,5	-88,8
50	2	-90,8
50	3	-92,5
50	4	-94,5
55	2	-91,7
60	2	-92,4

Tab. 2: Polymerisationsenthalpie, ΔH_P , für die Suspensionspolymerisation von Propylen in Toluol, resultierend bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ($[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; $[\text{Zr}] : [\text{Al}(\text{i-bu})_3] = 1 : 200$; $V(\text{Toluol}) = 400\text{ml}$)

Literaturwerte für die Polymerisationsenthalpie von Propylen standen bisher nur für den Gasphasen- und den Masseprozess zur Verfügung. Diese werden wie folgt angegeben [52]:

$$-\Delta H_P \text{ (liquid state to crystalline state)} = 84 \text{ kJ/mol} \quad \text{(Masseprozeß)}$$

$$-\Delta H_P \text{ (gaseous state to crystalline state)} = 104 \text{ kJ/mol} \quad \text{(Gasphasenprozeß)}$$

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten reaktionskalorimetrischen Untersuchungen sind nun zum ersten Male auch entsprechende $-\Delta H_P$ -Werte für den Suspensionsprozess zugänglich geworden.

Wie die tabellierten Daten zeigen, liegen die in dieser Arbeit für den Suspensionsprozess gefundenen, experimentellen Werte in der erwarteten Größenordnung und sind mit den Literaturwerten konsistent. Sie liegen genau im Korridor der Absolutwerte aus Gasphasen und Masseprozess. Auch dies ist ein zusätzlicher Indikator für die Stichhaltigkeit der Messungen, da die $-\Delta H_P$ -Werte belegen, dass in allen durchgeführten Experimenten die jeweils resultierende Reaktionsenthalpie in sinnvoller Relation zur angefallenen Polymermenge stand.

3.5.7. Diskussion der Reaktionskinetik

Die bisher präsentierten Ergebnisse waren in erster Linie auf die Reaktionskalorimetrie als Methode sowie auf ihre Anwendbarkeit zur Untersuchung der Propylenpolymerisation in Suspension fokussiert. Im folgenden werden die reaktionskalorimetrisch eruierten Meßergebnisse hinsichtlich der eigentlichen Polymerisationskinetik eingehender betrachtet.

3.5.7.1 Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergien

Der Zusammenhang zwischen der Polymerisationstemperatur und der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde bereits unter Kap. 3.5.1. kurz angesprochen. In den Abb. 19 und 20 sind die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Abb.19 zeigt den Zusammenhang für die Hauptpolymerisation. Die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden in Abb. 13a in den Plateaus der Hauptpolymerisationsphase abgelesen.

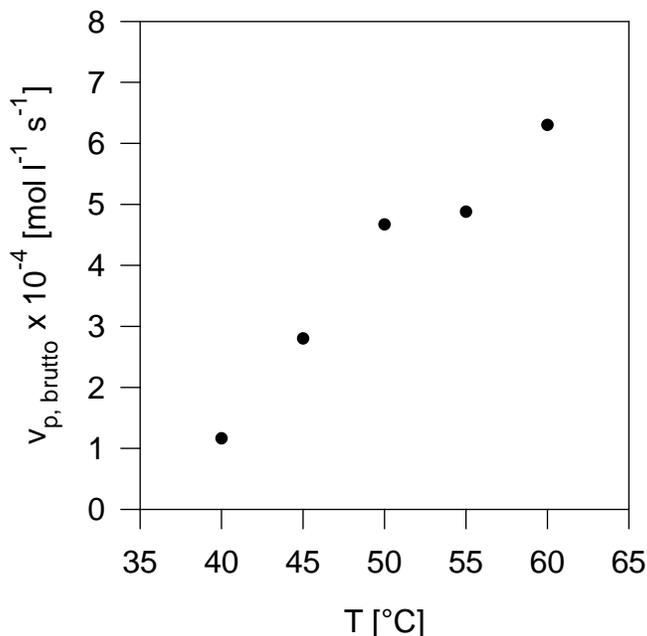


Abb. 19: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Polymerisationstemperatur in der Hauptpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

Die Abb. 20 beschreibt die Temperaturabhängigkeit während der Vorpolymerisation. Die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden in Abb. 16a am jeweiligen Peakmaximum der Präpolymerisationspeaks abgelesen.

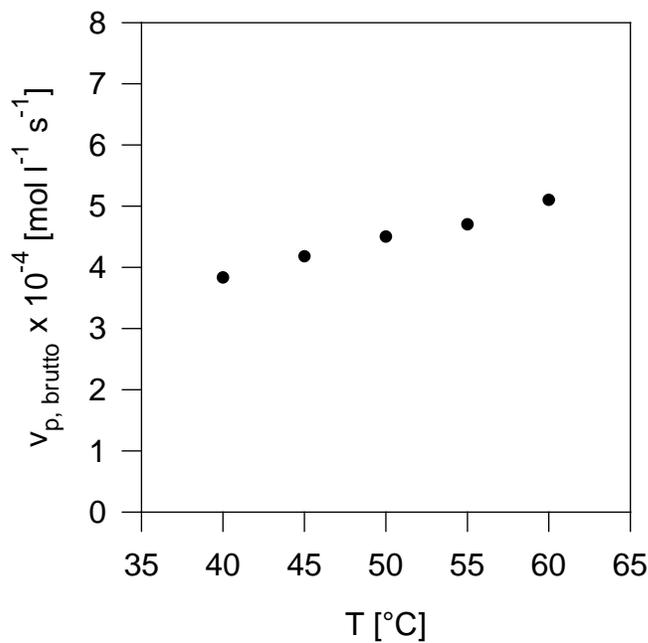


Abb. 20: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur in der Vorpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

In beiden Fällen steigt die maximale Polymerisationsaktivität mit zunehmender Temperatur. Der Einfluß der Temperatur auf die maximale Polymerisationsaktivität ist während der Hauptpolymerisationsphase jedoch erkennbar größer.

Nach Arrhenius läßt sich aus diesen maximalen Aktivitäten formal die Aktivierungsenergie E_A der Vor- und Hauptpolymerisation bestimmen. Für die Aktivierungsenergie E_A einer Reaktion gilt allgemein die folgende Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (12)$$

Durch Logarithmieren dieser Gleichung ergibt sich dann

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}. \quad (13)$$

Nach dem allgemeinen Ansatz für die Polymerisationsgeschwindigkeit

$$v_p = k \cdot [C^*] \cdot [\text{Pr open}] \quad (14)$$

entspricht die auf die Monomerkonzentration normierte Polymerisationsgeschwindigkeit $v_p / [\text{Propylen}]$ dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten k und der Konzentration der aktiven Zentren $[C^*]$:

$$\frac{v_p}{[\text{Pr open}]} = k \cdot [C^*]. \quad (15)$$

Da die Temperaturabhängigkeit von $[C^*]$ nicht bekannt ist, kann der Term $k[C^*]$ nicht weiter aufgespalten werden und $[C^*]$ wird in die Konstante A' hineingenommen.

Wenn man nun Gleichung 14 in die Gleichung 13 einsetzt, erhält man nach Logarithmierung den folgenden Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{v_p}{[\text{Pr open}]}\right) = \ln A' - \frac{E_A}{R \cdot T}. \quad (16)$$

Durch Auftragung von $\ln(v_p / [\text{Propylen}])$ gegen die reziproke Temperatur erhält man eine Gerade. Aus deren Steigung kann dann die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

In den Abbildungen 21 und 22 sind die entsprechenden Arrhenius-Auftragungen für die Vor- und die Hauptpolymerisation wiedergegeben.

Im betrachteten Temperaturbereich von 40 bis 60 °C erhält man für die Hauptpolymerisation der Propylenpolymerisation eine Aktivierungsenergie von rund 83 kJ/mol. Dies ist ein plausibler Wert und liegt in einer Größenordnung, welcher auch für vergleichbare trägerfixierte Metallocen-Systeme gefunden wurde [53].

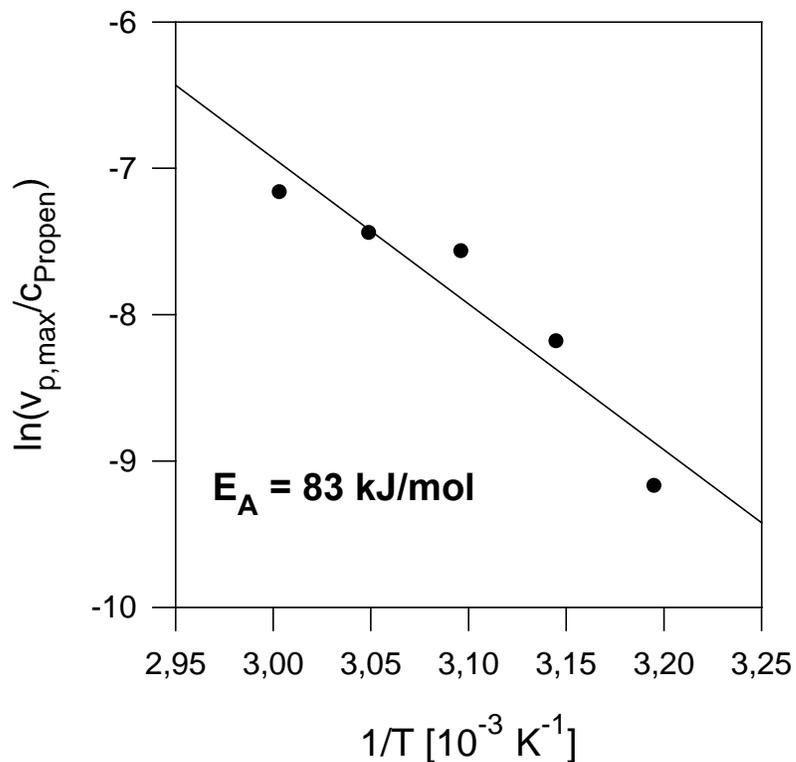


Abb. 21: Arrhenius-Auftragung bezüglich der Hauptpolymerisationsphase

Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$

$[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$

Im Vergleich dazu erscheint die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für die Vorpolymerisation recht gering. Hier findet man im selben Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von rund 28 kJ/mol.

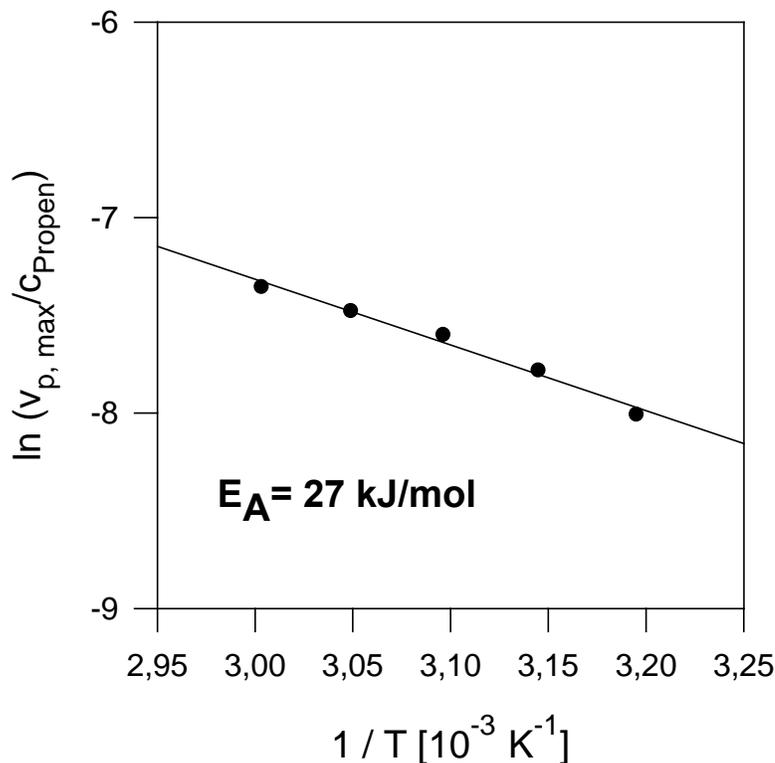


Abb. 22: Arrhenius-Auftragung bezüglich der Vorpolymerisationsphase

Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

$[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$

Bei der Diskussion dieses Zahlenwertes müssen jedoch die oben im Zusammenhang mit dem *polymer growth and particle expansion* - Modells genannten Diffusionslimitierungen berücksichtigt werden.

Da am Vorpolymerisationsmaximum die Transportbegrenzungen bezüglich des eindiffundierenden Monomeren einsetzen, muß in diesem Fall sowohl die Aktivierungsenergie der Polyreaktion als auch der Diffusion einkalkuliert werden. Bei der Polymerisation wird also eine effektive Aktivierungsenergie $E_{A, \text{eff}}$ resultieren und auch gemessen, die sich formal aus diesen beiden Anteilen, also aus Diffusion und Polymerisation, additiv zusammensetzt. Die eigentliche Aktivierungsenergie der Polyreaktion liegt somit höher als die nach Arrhenius formal bestimmte.

Für E_A gilt in diesem Zusammenhang nach [54]:

$$E_{A, \text{eff}} = (E_A + E_{A, \text{diff}}) / 2. \quad (17)$$

Wenn man nun den Diffusionsanteil, also $E_{A, \text{diff}}$ neglegt, weil dieser mit einer Größe von rund 5 kJ/mol im Vergleich zur Aktivierungsenergie der Polyreaktion klein ist, so ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$E_A \approx 2 \times E_{A, \text{eff}} \approx 2 \times 27 \text{ kJ/mol} \approx 54 \text{ kJ/mol}. \quad (18)$$

Aus dieser Überlegung erhält man also eine Aktivierungsenergie der eigentlichen Polyreaktion von ungefähr 54 kJ/mol. Dieser Wert liegt zumindest wieder annähernd in der Größenordnung jener Werte, die aus den entsprechenden Suspensionsprozessen resultieren.

Darüber hinaus wurde von Zechlin in vergleichbaren Experimenten ein ähnlicher Wert für die Aktivierungsenergie der Vorpolymerisation mit trägerfixierten Metallocenen gefunden. Bei seinen Versuchen wurde der geträgerte Katalysator drucklos durch Einrieseln in den Reaktor eingebracht und die Polymerisationsaktivität wurde über den Monomerverbrauch bestimmt. Hierbei resultierte eine Aktivierungsenergie von rund 49 kJ/mol [53].

In jedem Falle aber liegt die Aktivierungsenergie der Vorpolymerisation markant unter den Werten, die man für die Hauptpolymerisation findet. Diese signifikante Diskrepanz ist ein weiterer stichhaltiger Indikator für die Verschiedenartigkeit von Vor- und Hauptpolymerisation, wie sie auch im Finkschen Schalenmodell beschrieben wird. Sie belegt den fundamentalen Einfluß der Diffusionsvorgänge im Bereich der Vorpolymerisation auf das kinetische Profil der Reaktion.

3.5.7.2. Abhängigkeit vom Monomerkonzentration und Reaktionsordnungen

Mit zunehmendem Propylendruck, also mit zunehmender Monomerkonzentration, steigen sowohl die Aktivitätsmaxima der Vorpolymerisationsphase sowie der Hauptpolymerisation. Im Vergleich steigen in Analogie zu den Beobachtungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit die Aktivitätsmaxima bei der Hauptpolymerisation stärker. Dies ist in den Abbildungen 23 und 24 veranschaulicht. Aufgetragen ist jeweils die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit $v_{p, \max}$ gegen die Propylenkonzentration im Reaktionsmedium.

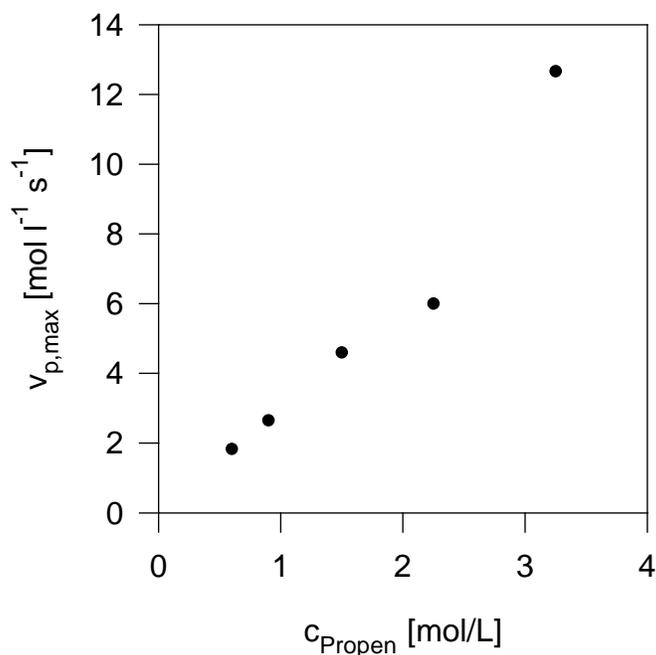


Abb. 23: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomergaskonzentration für die Hauptpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200; T_P = 50^\circ\text{C}; V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

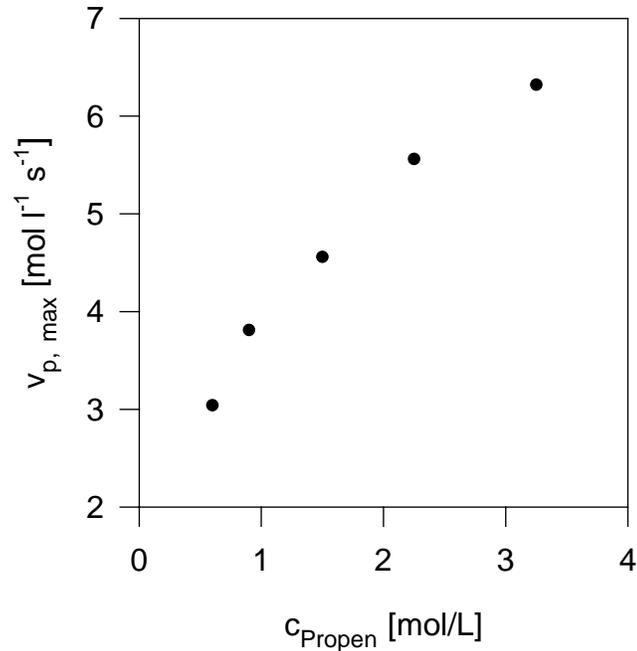


Abb. 24: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomergaskonzentration für die Vorpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ\text{C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

Die Bestimmung der Partialordnung der Polymerisationsreaktion bezüglich Propylen erfolgt über den allgemeinen Ansatz für die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p :

$$v_p = k \cdot [\text{Zr}]^a \cdot [\text{Al}]^b \cdot [\text{Propen}]^c \quad (19)$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion

Dieser wurde logarithmiert und der Term $k \cdot [\text{Zr}]^a \cdot [\text{Al}]^b$ zu einer Konstanten k' zusammengefaßt, da innerhalb der betrachteten Versuchsreihe die Zirconium- und die Aluminoxan-Konzentration konstant gehalten wurden. So ergibt sich der Ausdruck:

$$\log(v_{p, \text{max}}) = \log k' + x \cdot \log(c_{\text{Propylen}}) \quad (20)$$

Aus der Steigung der Auftragung der logarithmierten Polymerisationsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Propylenkonzentration erhält man dann die Partialordnung der Polymerisationsreaktion. Die entsprechenden Auftragungen sind für die Vor- und für die Hauptpolymerisation in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.

Für die Druckabhängigkeit der Hauptpolymerisation findet man eine Reaktionsordnung bezüglich Propylen von eins. Dieser Wert entspricht den Erwartungen, und stimmt mit den in der Literatur dokumentierten Werten ähnlicher Untersuchungen überein [53]. Die direkte Proportionalität bedeutet, dass in der Hauptpolymerisationsphase nicht mehr die Diffusionsprozesse entscheidend sind, sondern die Monomerkonzentration.

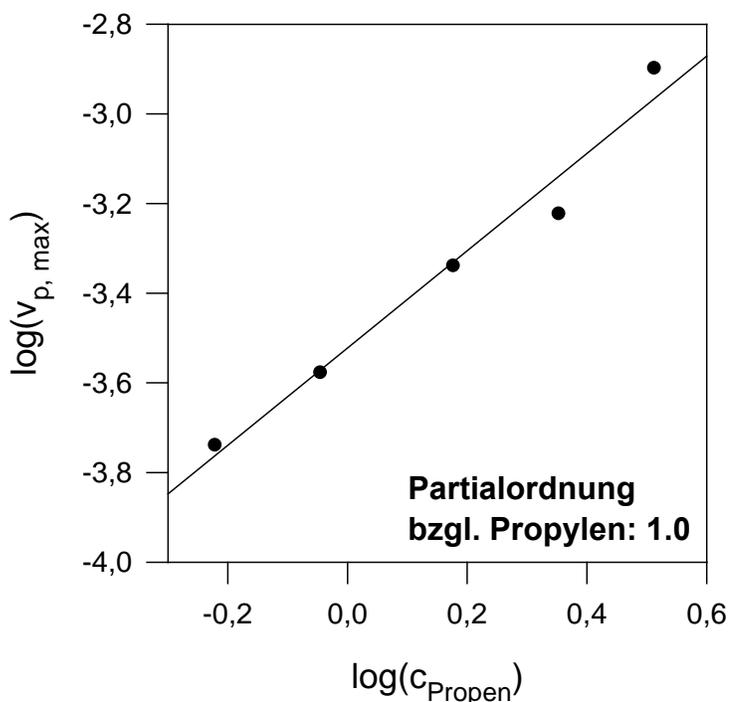


Abb. 25: Dekadischer Logarithmus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit vs. dekadischer Logarithmus der Monomergaskonzentration für die Hauptpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$
 $[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ\text{C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

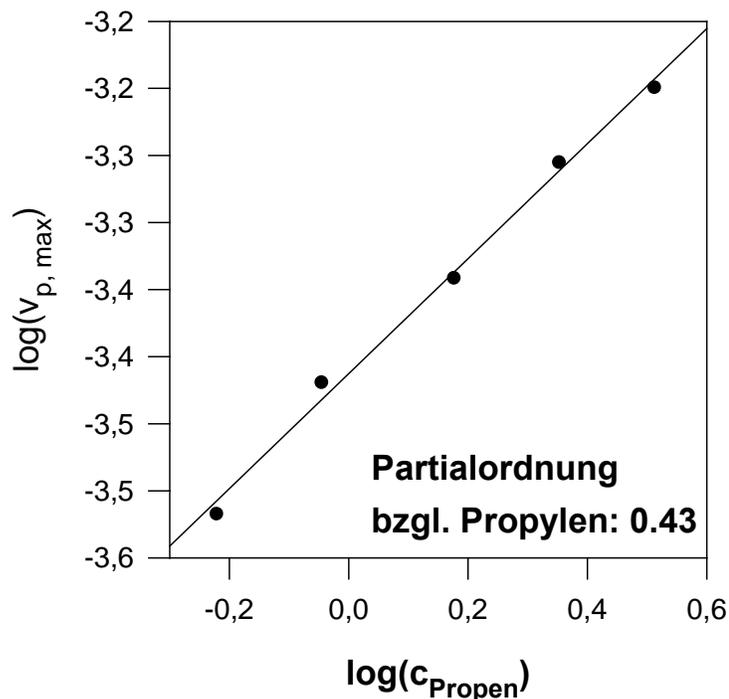


Abb. 26: Dekadischer Logarithmus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit vs. dekadischer Logarithmus der Monomergaskonzentration für die Vorpolymerisationsphase

*Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$
 $[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ\text{C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

Für die Vorpolymerisation resultiert eine gebrochene Reaktionsordnung von rund 0,4. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in der Vorpolymerisationsphase ist also der Monomerkonzentration nicht mehr direkt proportional, wie es bei der Hauptpolymerisation der Fall ist. Die Druckabhängigkeiten der beiden Polymerisationsphasen unterscheiden sich damit deutlich. Zechlin hat für ähnliche Systeme in Suspension für die Druckabhängigkeit der Vorpolymerisation eine nullte Ordnung gefunden [53]. Nach seinen Beobachtungen ändert sich die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in der Vorpolymerisationsphase nur dann, wenn mit Propylendruck von deutlich unter 1 bar gearbeitet wird. Im Druckbereich von 1-2 bar tritt ein Sättigungseffekt ein, so dass bei

Drucken 1-2 bar die Reaktion in eine nullte Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration einläuft.

Allerdings muß man bedenken, dass die Bestimmung der Polymerisationsaktivitäten bei Zechlin, wie bereits kurz angesprochen, über den Monomergasverbrauch erfolgte. Dabei wurde der Katalysator zum Reaktionsstart eingerieselt, um Nachsättigungseffekte, die bei einer Injektion mit Toluol entstehen würden, zu umgehen. Dieser Einrieselvorgang führt dazu, dass kein völlig einheitlicher Reaktionsstart gewährleistet ist, sondern dass eine Art Startintervall von bis zu zehn Sekunden vorliegt. Diese Zeit ist notwendig, um den Katalysator quantitativ in das Reaktionsmedium einzurieseln. Bis aber das erste Aktivitätsmaximum erreicht ist, sind ungefähr 30 Sekunden erforderlich. Wenn man nun diese beiden Zeitwerte in Relation setzt, wird ersichtlich, dass der Einrieselvorgang zu einer Peakverbreiterung führt. Somit wird der Absolutwert des eigentlichen Aktivitätsmaximums zwangsläufig in gewissem Ausmaß nivelliert.

Dennoch kann man konstatieren, dass der in dieser Arbeit ermittelte Wert von 0,43 für die Reaktionsordnung der Vorpolymerisation bezüglich Propylen mit den Erkenntnissen Zechlins rein qualitativ weitgehend im Einklang steht bzw. den gefundenen Trend untermauert. Es ist offensichtlich, dass eine Steigerung der Monomer-Konzentration bei dem betrachteten Reaktionstypus nur einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit im Vorpolymerisationsstadium haben kann und wie die Meßergebnisse belegen, auch hat. Dieses Phänomen ist abermals auf die diffusionslimitierende Wirkung der Vorpolymerisationshülle zurückzuführen. Nach den experimentell abgesicherten Modellvorstellungen wird bei Erreichen des ersten Aktivitätsmaximums die Vorpolymerisationshülle bereits ausgebildet und es resultiert eine diffusionsbedingte Unterversorgung der aktiven Zentren mit Monomer, die die Reaktionskinetik prägt. Ein größeres Monomerangebot kann aufgrund dieser Diffusionshemmung folglich nur bedingt zu einer erhöhten Polymerisationsaktivität führen, bleibt aber, wie gezeigt, auch nicht ohne jeden Einfluß.

Es bleibt also festzuhalten, dass gerade die Diffusionseffekte einen ganz maßgeblichen und entscheidenden Einfluß auf den kinetischen Verlauf der betrachteten Polyreaktionen nehmen. Die Verschiedenartigkeit von Vor- und Hauptpolymerisation ist von diesen Diffusionseffekten nicht zu trennen, sondern im wesentlichen auf die Unterschiedlichkeit dieser Effekte zurückzuführen.

3.5.8. Polymeranalytik

Tabelle 3 zeigt die vergleichende Übersicht der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 1 erhaltenen Polymere:

IK 1	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
40°C / 2 bar	281000	3,3	146,6	92,6
45°C / 2 bar	222000	2,6	148,8	91,8
50°C / 2 bar	222000	2,8	148,0	91,8
55°C / 2 bar	194000	2,6	146,6	90,8
60°C / 2 bar	180000	1,8	145,2	90,3
4 bar / 50°C	289000	1,8	149,7	94,0
3 bar / 50°C	225000	1,7	148,9	91,9
2 bar / 50°C	222000	2,8	148,0	91,8
1.5 bar/ 50°C	216000	1,7	146,0	91,0
1 bar/ 50°C	176000	2,6	145,8	91,0

Tab. 3: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 1 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere Im Vergleich

*Polymerisationsbedingungen: ($[Zr] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; $V(\text{Toluol}) = 400$ ml);
 $[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; p , $T_p = \text{variabel}$*

3.5.9. Beeinflussung der Diffusionslimitierungen in der Induktionsperiode

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, prägt die Ausbildung einer zusammenhängenden, hochisotaktischen, kristallinen PP-Schicht um die einzelnen Katalysatorpartikel die Polymerisationskinetik in den frühen Polymerisationsstadien maßgeblich. Aus diesem Grund werden im folgenden noch einige reaktionskalorimetrische Versuchsergebnisse exemplarisch angeführt und diskutiert, die die Diffusionslimitierung und deren Beeinflussung beschreiben sollen und erhellen können.

3.5.9.1. Polymerisationen mit präpolymerisiertem Katalysator

Die Ausbildung der kristallinen Präpolymerhülle im Anfangsstadium der Propylenpolymerisation kann umgangen werden, wenn man den Katalysator zuvor einer kurzen Polymerisation in reinem 1-Octen unter Zugabe von TIBA unterwirft und anschließend das überschüssige Monomer vollständig im Vakuum entfernt. Nach einer solchen Vorbehandlung resultieren Katalysatorpartikel mit einer amorphen Präpolymerhülle aus Poly(1-octen) [53]. Solcherart manipulierte Katalysatorpartikel können dann wiederum für eine Propylenpolymerisation eingesetzt werden. Die wesentlich besseren Diffusionseigenschaften dieser amorphen Schicht bezüglich Propylen sollten sich im Polymerisationsprofil niederschlagen [55].

Abbildung 27 zeigt den direkten Vergleich der Polymerisationscharakteristik eines solcherart mit 1-Octen vorbehandelten Katalysators mit einem unbehandelten Katalysator.

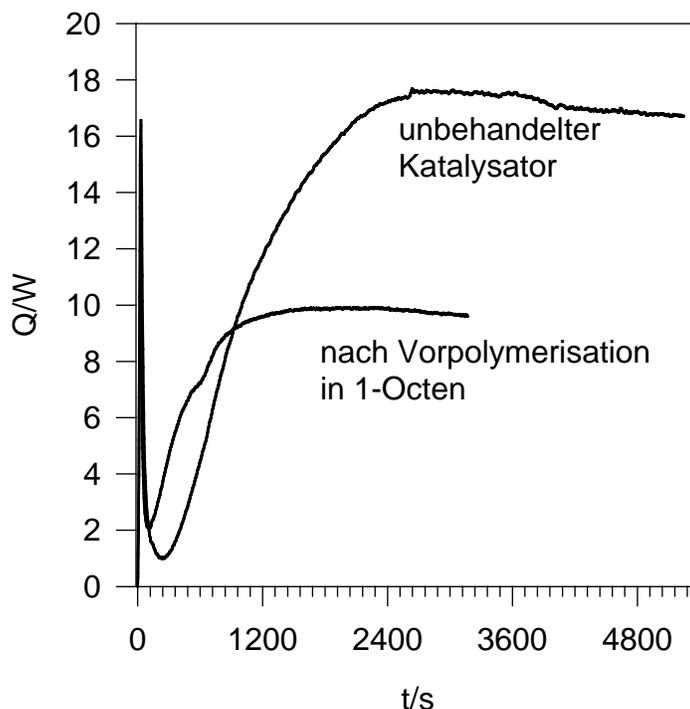


Abb. 27: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylenhomopolymerisation mit in 1-Octen präpolymerisiertem IK 1

Polymerisationsbedingungen: 1-Octen-Präpolymerisation: IK 1 wird mit 3 ml 1-Octen/0.1 ml TIBA 15 min. bei 20°C gerührt; $[Zr] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; 1-Octen-Überschuß wird im Vakuum entfernt.

$[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ C$; $V(Toluol) = 400$ ml

Polymerisationsbedingungen: $[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ C$; $V(Toluol) = 400$ ml; $[Zr] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l

Erwartungsgemäß beobachtet man bei dem präpolymerisierten Katalysator eine wesentliche Verkürzung der zum Erreichen des Polymerisationsmaximums erforderlichen Zeit. Bei Einsatz des vorpolymerisierten Katalysators reduziert sich dieser Zeitaufwand von rund 45 Minuten auf gut 21 Minuten. Ebenso ist das erste Aktivitätsminimum bereits nach 1 Minute durchschritten, während beim konventionellen Katalysator hierzu die doppelte Zeit benötigt wird. Es ist allerdings nicht so, dass die Vorpolymerisation als solche wegfällt.

Wie bei der gewöhnlichen Polymerisation findet man auch mit dem vorpolymerisierten Katalysator einen deutlichen Vorpolymerisationspeak sowie eine Phase verminderter Aktivität. Dies kann damit zusammenhängen, dass

das Poly(1-octen) der Präpolymerhülle vom Suspendierungsmittel Toluol zum Teil wieder gelöst wird, so dass wiederum eine PP-Hülle um die Partikel ausgebildet wird. Aber selbst wenn die Präpolymerhülle unversehrt bliebe, müßte man von Diffusionshemmungen ausgehen, da die durch die amorphe Schicht diffundierenden Propylenmonomere ebenfalls auf der Partikel eine Propylenhaut erzeugen. Diese Schicht wird in jeden Fall einen Aktivitätsabfall induzieren, so dass man nur von einer Teilkompensation der Diffusionshemmung durch die Präpolymerisation ausgehen kann. Dies wird so auch im Experiment beobachtet.

Dass die maximale Aktivität des unbehandelten Katalysators vom präpolymerisierten Katalysator nicht erreicht wird, liegt an der vorausgegangenen Katalysatormanipulation. Der Katalysator wird in einem Schlenkgefäß in 1-Octen vorpolymerisiert. Wenn man das überschüssige 1-Octen im Vakuum entfernt, dann verklebt der Katalysator teilweise und haftet an der Glaswand. So ist es nicht möglich, den vorpolymerisierten Katalysator quantitativ in den Polymerisationsreaktor zu überführen, da Rückstände im Schlenkgefäß beim Befüllen der Injektionskammer des Einspritzsystems nicht zu vermeiden sind.

3.5.9.2. Einfluß von 1-Alkenen

Auch über die direkte Beimengung von geringen Mengen an 1-Alkenen wie z.B. 1-Hexen oder 1-Octen in das Reaktionsmedium läßt sich die Polymerisationscharakteristik besonders auch im Hinblick auf die Diffusionsproblematik steuern [55, 56].

In der Abbildung 28 ist sowohl der Einfluß von 1-Hexen als auch von 1-Octen auf den Verlauf der Polymerisation von Propylen in Suspension vergleichend dargestellt. Als Referenz ist zudem der Verlauf einer gewöhnlichen Polymerisation unter ansonsten gleichen Bedingungen abgebildet.

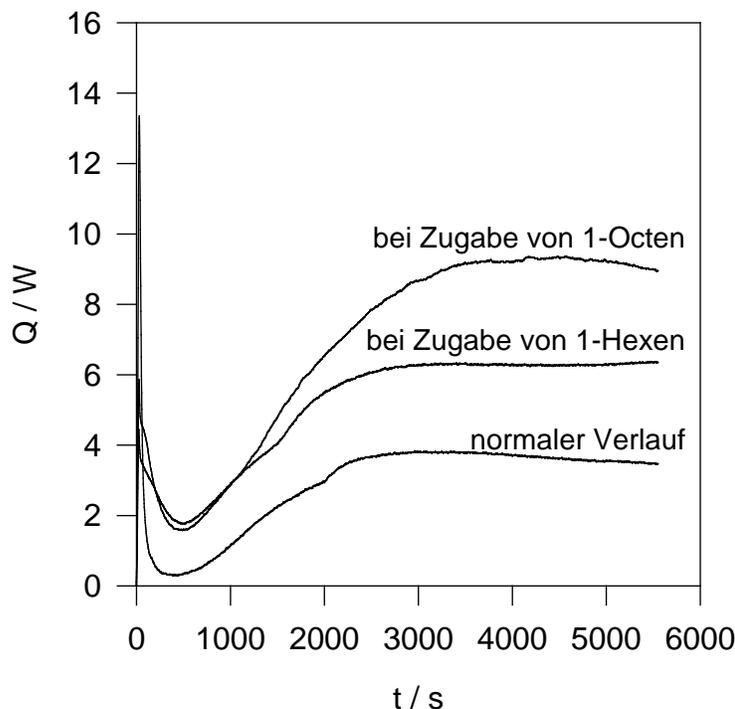


Abb. 28: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylenhomopolymerisation und die Copolymerisationen mit 1-Octen bzw. 1-Hexen mit $\text{IK}^{\circ}1$ in Toluol

*Polymerisationsbedingungen: $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_P = 40^\circ\text{C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$; Comonomer
jeweils in Toluol vorgelegt; 12 ml 1-Octen bzw. 1-Hexen*

Wie ersichtlich ist, resultiert bei Zusatz des Comonomers in beiden Fällen eine erhöhte Polymerisationsaktivität. Dies kann sicherlich auf die Reaktivierung von schlafenden Zentren durch das Comonomer zurückgeführt werden (sog. Comonomer-Effekt) [57].

In beiden Fällen der Comonomerzugabe wird ebenfalls deutlich, dass der Präpolymerisationspeak in seiner Intensität deutlich reduziert wird bzw. abgedämpft ist. Der nachfolgende Aktivitätsabfall ist zudem weniger ausgeprägt als bei der konventionellen Polymerisation. Die Aktivitätsmaxima werden hingegen zu gleichen Zeiten erreicht. Man kann also davon ausgehen, dass die Comonomerzugabe in den ersten Stadien der Polymerisation durch die Bildung von amorphem Copolymer die Monomerdiffusion begünstigt.

Diese Begünstigung ist aber nicht so nachhaltig, dass die Vorpolymerisationsphase als solche ganz wegfällt. Auch der Fragmentationsprozess wird unter den gewählten Bedingungen nicht beschleunigt.

3.5.9.3 Einfluß von Wasserstoff

In technischen Polymerisationsprozessen von Propylen wird für gewöhnlich über eine definierte Wasserstoffzugabe das Molekulargewicht des Polymers eingestellt, da der Wasserstoff infolge von Kettenabbrüchen durch Hydrierung die Molmassen deutlich herabsetzen kann. Gleichzeitig werden schlafende Zentren reaktiviert, was zu einer erhöhten Polymerisationsaktivität führen kann [58-60].

In der Abbildung 29 ist der Einfluß von Wasserstoff auf die betrachtete Reaktion exemplarisch dargestellt. Einmal wurde die Polymerisation direkt in Gegenwart von ca. 2 Vol.% Wasserstoff durchgeführt (Abb. a), im anderen Falle wurde unmittelbar bei Erreichen des Aktivitätsminimums dieselbe Menge Wasserstoff zudosiert (Abb. b). Wie aus Abbildung 29a ersichtlich wird, findet die Propylenpolymerisation in Gegenwart von Wasserstoff ohne die charakteristische Phase verminderter Aktivität statt. Nach dem Aktivitätspeak zu Beginn der Reaktion erreicht die Polymerisation nahezu unmittelbar ihre maximale und konstante Endaktivität. Das kann bedeuten, dass die Fragmentation des Silica-Trägers unverzüglich stattfindet und somit beinahe von Anfang alle aktiven Zentren für das Monomere zugänglich wären. Dieses Verhalten wäre mit dem Multi-Grain-Modell korrelierbar. In diesem, ursprünglich für die Kinetik von Ziegler-Katalysatoren auf $MgCl_2$ konzipierten Modell geht man davon aus, dass unmittelbar zu Reaktionsbeginn alle Mikropartikel (Mikroreaktoren) bereits vorliegen [61-63]. Somit startet die Polymerisation direkt mit einem Maximum aktiver Zentren. Das Finksche *polymer growth and particle expansion*-Modell mit seiner sukzessiven, schalenweise verlaufenden Partikelfragmentation von außen nach innen ist demgegenüber eine verfeinerte Fortentwicklung des Multi-Grain-Modells.

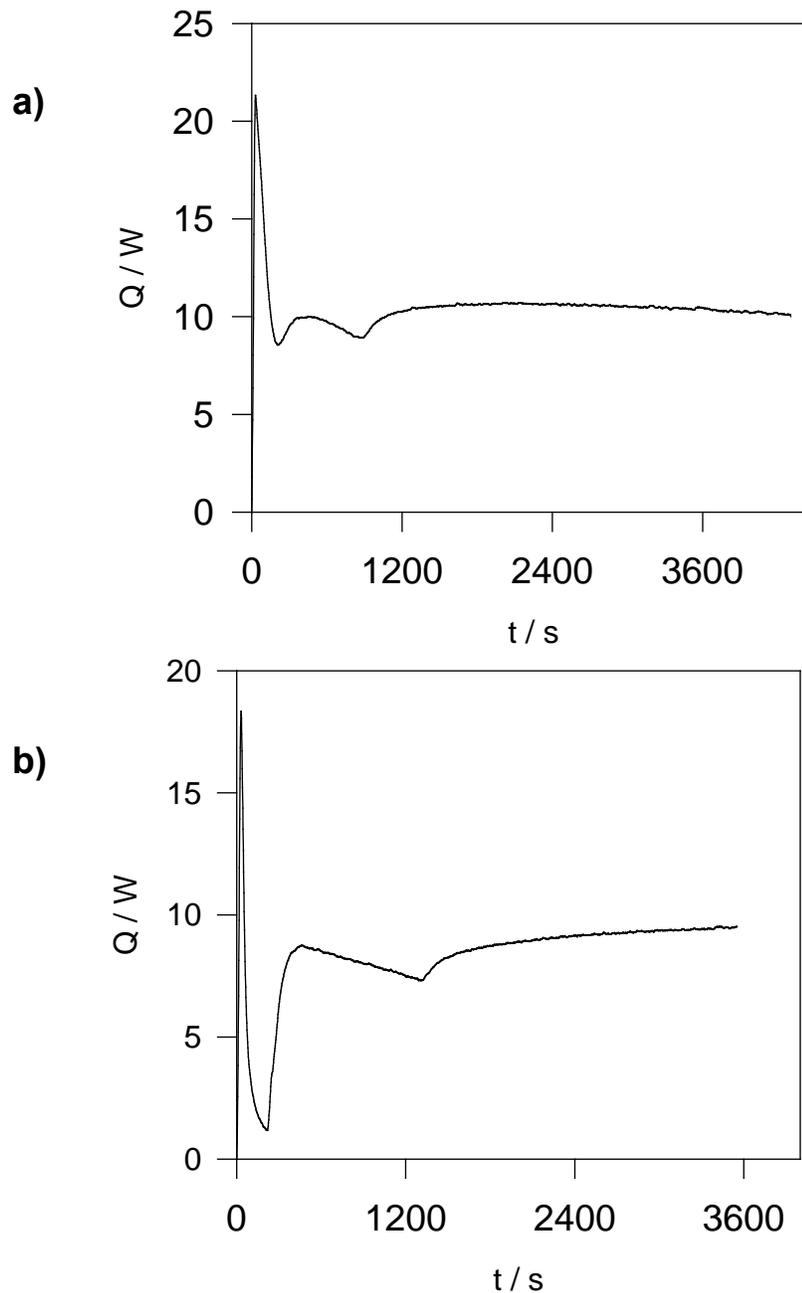


Abb. 29: Propylen-Polymerisationscharakteristik in Gegenwart von H_2

*Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $[Zr] : [Al(i-bu)_3] = 1 : 200$; $T_P = 50^\circ\text{C}$; $V(\text{Toluol}) = 400 \text{ ml}$*

a) *ca. 2 Vol.% Wasserstoff-Zugabe vor Reaktionsbeginn*

b) *ca. 2 Vol.% Wasserstoff-Zugabe im Aktivitätsminimum*

Eine dem Multi-Grain-Modell konforme Polymerisationscharakteristik findet man auch bei der zweiten wasserstoffmodifizierten Propylen-Polymerisation. Hier erfolgte die Wasserstoffzugabe am Punkt maximaler Diffusionshemmung, d. h. die zusammenhängende hochisotaktische Polypropylenhülle war bereits um die Partikel ausgebildet. Dennoch erfolgt auch in diesem Fall sofort nach der Wasserstoffzugabe ein unmittelbares Erreichen der maximalen Polymerisationsaktivität. Folglich erscheint auch hier eine deutlich reduzierte Fragmentationsphase denkbar, wodurch alle aktiven Zentren sehr schnell für das Monomere zugänglich wären. Es hat den Anschein, dass bei wasserstoffmodifizierten Propylen-Polymerisationen mit trägerfixierten Metallocenen die verfeinerten Modellvorstellungen des Schalenmodells nicht notwendig sind. Vielmehr kann hier die Polymerisation anhand der simpleren Vorstellungen des klassischen Multi-Grain-Modells interpretiert werden. Allerdings ist bei weitem noch nicht eindeutig geklärt, wie die konkrete Wirkungsweise des Wasserstoffs auf den beschriebenen Reaktionstypus aussieht. Um diese zu verstehen, sind eine Vielzahl weiterer Versuche notwendig.

3.6. Schlußfolgerungen und Zwischenbetrachtung

Die dargelegten experimentellen Befunde beweisen klar, dass die Wärmeflußkalorimetrie entgegen einer eher skeptischen Grundeinschätzung in der Literatur sehr wohl zur sinnvollen Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation in Suspension mit trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatoren herangezogen werden kann. Dazu wurden zahlreiche Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken durchgeführt, um eine möglichst große Bandbreite von Versuchsbedingungen abzudecken. Neben ihrer prinzipiellen Anwendbarkeit auf den beschriebenen Polymerisationstypus konnte schlüssig gezeigt werden, dass die Wärmeflußkalorimetrie zudem eine sehr sensitive Methode ist, mit der auch geringe Wärmeumsätze empfindlich erfaßt werden können. Unter den gewählten, spezifischen experimentellen Bedingungen war die reaktionskalorimetrische Methode der klassischen Flowmeter-Technik sogar überlegen, was die Erfassung geringer Polymerisationsaktivitäten betrifft. Darüber hinaus sei angemerkt, dass die Vorstellungen des *polymer growth and particle expansion* - Models von Fink et al. durch die Wärmeflußkalorimetrie als unabhängige und alternative Methode voll bestätigt werden. Die aus den kalorimetrischen Daten eruierten Polymerisationsprofile und die hieraus resultierenden kinetischen Kenngrößen wie Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung belegen nachhaltig die Verschiedenartigkeit von Vor- und Hauptpolymerisation, wie sie durch das Modell postuliert wird.

Auch die Auswirkungen von geeigneten Prozessmodifizierungen auf die Polymerisationscharakteristik wie z. B. beim Einsatz eines präpolymerisiertem Katalysators, bei der Zugabe von Comonomeren oder bei der Zudosierung von Wasserstoff konnten mit der Methode der Wärmeflußkalorimetrie sehr gut herausgearbeitet und visualisiert werden. Alle beobachteten Effekte stehen im Einklang mit den aktuellen Modellvorstellungen und stützen diese.

Die Schlüssigkeit der reaktionskalorimetrischen Ergebnisse wird zudem durch die experimentell bestimmten Reaktionsenthalpiewerte untermauert. Wie aus den resultierenden Polymerisationsenthalpien ersichtlich wird, stehen diese in

einer vernünftigen Relation zur jeweils angefallenen Polymermenge. Die betreffenden Polymerisationsenthalpiewerte für den Suspensionsprozeß der Propylenpolymerisation waren bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt, liegen aber mit einem Durchschnittswert von rund -90 kJ/mol im erwarteten Größenordnungsbereich der Werte aus Masse- und Gasphasenprozeß.

Durch die präsentierten und diskutierten Ergebnisse konnte die Wirksamkeit der Methode deutlich genug dargelegt werden. Die Untersuchung weiterer, verwandter Polymerisationsprozesse wie z. B. der Ethylenpolymerisation in Suspension bietet sich an. Vor allem im Bereich der umfassenden Untersuchung von Copolymerisationen in Suspension erscheint ein Einsatz der Reaktionskalorimetrie angezeigt, da hier der sinnvolle Einsatz der Flowmeter-Technik z. T. nur begrenzt möglich ist (z. B. Propylen/Ethylen-Copolymerisation).

4. Reaktionskalorimetrische Untersuchung der stereospezifischen Propylen-Polymerisation mit trägerfixiertem Metallocen in Masse

4.1. Einleitung

Die geschilderten reaktionskalorimetrischen Untersuchungen der stereospezifischen Propylen-Polymerisation in Suspension lieferten einen ersten wichtigen Schritt hinsichtlich einer weiterführenden Beschreibung der Reaktionskinetik in flüssigem Propylen. Die erfolgreiche Überprüfung der Methode auf vertrautem Terrain legt somit den Einsatz der Reaktionskalorimetrie auch für den Masseprozeß nahe.

Wie bereits zuvor dargelegt wurde, ist man auf dem Feld der Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln mit heterogenisierten Metallocen-Systemen bereits zu umfassenden und aufschlußreichen Erkenntnissen gelangt. Nicht zuletzt das Vorhandensein von etablierten, klassischen Methoden wie der Flowmeter-Technik oder Druckrampentechnik ermöglichten hier ein rasches, weil apparativ wenig aufwendiges Vordringen in die Materie. Auch der Umstand, dass beim Suspensionsprozeß vergleichsweise milde und moderate Reaktionsbedingungen vorliegen, war den erzielten Erfolgen in der Aufklärung der Reaktionskinetiken zuträglich.

Untersuchungen zur Propylenpolymerisation in der Gasphase und vor allem aber in Masse findet man in der öffentlich zugänglichen Literatur kaum. Das überrascht zumindest insoweit, da sowohl der Masse- als auch der Gasphasenprozeß für die Propylenpolymerisation zumindest aus industrieller Sicht von ganz übergeordneter Relevanz sind.

Andererseits verwundert die mangelnde Forschungstätigkeit auf diesen Gebieten auch wieder nicht, wenn man sich den vergleichsweise großen technischen Aufwand vor Augen hält, der hierbei für eine sinnvolle Eruiierung der Kinetiken betrieben werden muß. Dies gilt in erster Linie für die Untersuchung des Masseprozesses.

In jüngerer Zeit, wurde u. a. in Arbeiten von Piduhn und Meier die Gasphasenpolymerisation von Propylen gründlich untersucht [64, 65].

Bei der Untersuchung des Masseprozesses betritt man in gewisser Hinsicht jedoch Neuland. Studien zur Propylenpolymerisation in flüssigem Monomer sowohl mit heterogenisierten Metallocenen oder anderen Systemen liegen nur in einem bescheidenen Umfang vor [21, 66]. Daher ist der Erkenntnisstand hier noch sehr gering, obwohl es in allerjüngster Zeit neue Ansätze gab [67,68].

Ein reaktionskalorimetrischer Ansatz zur Untersuchung der Reaktionskinetik erscheint vor allem in Ermangelung anderer adäquater Methoden sehr vielversprechend und auch notwendig. Gravimetrische Studien sind äußerst aufwendig und vor allem in den frühen Polymerisationsstadien, in denen sich schnelle Änderungen ergeben, sind sie mitunter schwer zu realisieren. Um zu einem einzigen vollständigem und aussagekräftigem Polymerisationsprofil zu gelangen, müssen mindestens ca. 10-20 Polymerisationen durchgeführt werden. Die Reaktionskalorimetrie hat demgegenüber den entscheidenden Vorteil, dass bereits mit der Durchführung eines einzigen Experimentes die Reaktionskinetik der betreffenden Polymerisation herausgearbeitet werden kann. Bei gravimetrischer Vorgehensweise wäre hingegen eine Vielzahl von Versuchen nötig, um den wahren Reaktionsverlauf auch nur annähernd richtig zu rekonstruieren.

4.2. Prozeßparameter bei der Homopolymerisation von Propylen in Masse

Die Vorgehensweise bei der reaktionskalorimetrischen Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation in Masse entspricht prinzipiell den unter Kap. 3.2. gemachten Ausführungen.

Das Problem der exakten, d. h. grammgenauen Befüllung des Reaktors mit Propylen wurde dadurch gelöst, dass man aus einer Propylenbombe, die auf einer eigens dafür vorgesehenen Waage stand, per kontinuierlicher Differenzwägung die gewünschte Menge einkondensierte. Dazu wurde der zuvor sorgfältig sekurierte Reaktor auf circa -10°C abgekühlt. Die so

geschaffene Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Bombe ermöglichte ein rasches Einkondensieren des Monomers.

Weiterhin wurde ein hochdruckgeeigneter Edelstahlautoklav mit Bodenauslaßventil eingesetzt. Dieses Bodenauslaßventil erwies sich jedoch für die quantitative Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse als äußerst abträglich, wie weiter unten gezeigt wird. Es wurde daher mit einer Edelstahlplatte abgedeckt. Einen Eindruck über den Zeitbedarf eines typischen Experimentes vermittelt Abbildung 30. Auf die Temperaturrampe vor der Polymerisation kann i. a. verzichtet werden, da verlässliche Literaturwerte für die c_p -Werte von Propylen vorliegen bzw. deren einmalige Bestimmung für eine definierte Temperatur ausreicht. Zusätzlich müssen aber insgesamt noch rund 90 Minuten für das Sekurieren des Systems sowie das Einkondensieren von Propylen einkalkuliert werden.

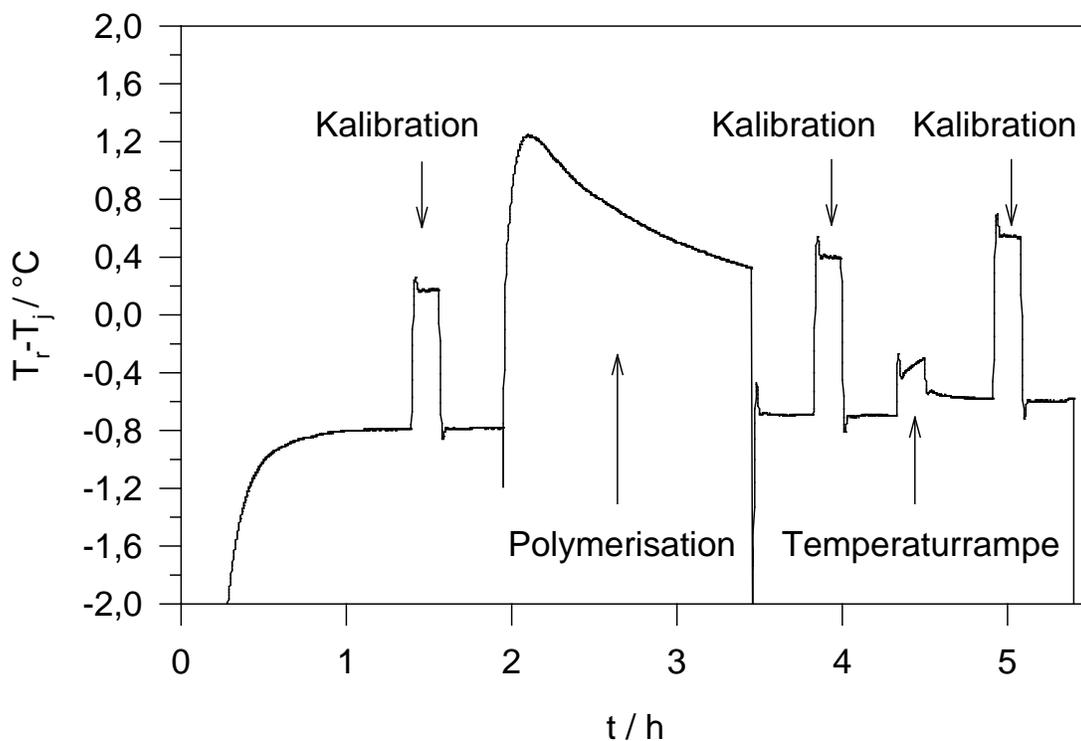


Abb. 30: Temperaturdifferenz $T_r - T_j$ versus Experimentdauer im Verlaufe eines typischen Polymerisation-Experimentes in Masse

4.2.1. Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Sofern nicht anders angemerkt, wurden alle Messungen mit einem Arbeitsvolumen von 1 Liter flüssigem Propylen ausgeführt. Dieses Reaktorvolumen ist für eine sinnvolle Versuchsdurchführung erforderlich, weil die Kalibrierheizung mindestens 5 cm in die Reaktionsmasse eintauchen sollte. Da sich bei der Rührung der Reaktionsmasse eine Trombe (Vortex) bildet, vergrößert sich zwar die Wärmeaustauschfläche, die Füllstandshöhe entlang der zentralen, vertikalen Reaktorachse sinkt aber entsprechend. Sowohl Kalibrierheizung als auch Temperaturfühler befinden sich jedoch in unmittelbarer Nähe dieser zentralen Achse, so dass das eingesetzte Arbeitsvolumen entsprechend groß gewählt werden muß.

Die Rührerdrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute (UPM) erwies sich beim gewählten Volumen von 1 Liter hinsichtlich Füllstandshöhe und Kalibrationsmessungen als optimal. Bei höheren Drehzahlen besteht mit Hinblick auf eine korrekte Wärmebilanzierung die Gefahr, dass auch der Reaktordeckel mitbenetzt wird. Dies würde zu einer Verfälschung der Meßwerte führen, zumal der öldurchströmte Reaktormantel nicht einmal ganz bis zum Reaktordeckel reicht. Bei wesentlich geringeren Drehzahlen leidet wiederum die Effizienz der Durchmischung der Reaktionsmasse, so dass 100 UPM als eine untere Grenze für sinnvolle Messungen bezüglich des beschriebenen Reaktionstypus betrachtet werden können.

In Abbildung 31 wird der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf das Geschwindigkeits/Zeit-Profil einer typischen Propylen-Polymerisation in Masse mit einem Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysator exemplarisch dargestellt. Dazu wurden zwei Polymerisationen unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt, lediglich die Drehzahl des Rührers wurde variiert.

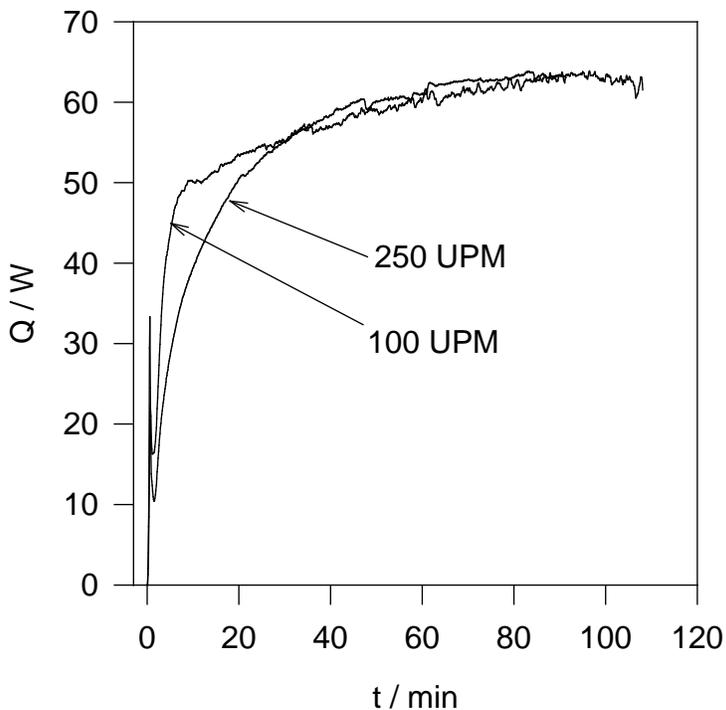


Abb. 31: Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Charakteristik des Polymerisationsprofils in Masse bei einer typischen Reaktion

Wie die Abbildung zeigt, führt eine Verringerung der Drehzal von 250 auf 100 UPM nicht zu signifikanten Veränderungen der Kinetik. Im Anfangsbereich steigt die Aktivität schneller an. Dies ist auch so zu erwarten, da der Wärmeabtransport langsamer verläuft als bei 250 UPM. Das Maximum der Aktivität wird durch die Rührzahländerung nicht beeinflusst.

Die aufgezeigte Übereinstimmung der maximalen Reaktionswärmern bei den beiden Rührgeschwindigkeiten zeigt zudem, dass für die betrachteten Umsatzverhältnisse ein sich gegebenenfalls verändernder Energieeintrag durch die Rührung vernachlässigt werden kann. Wäre nämlich der sich ändernde Energieeintrag durch den Rührer signifikant, so müßte bei höheren Drehzahlen auch eine höhere maximale Reaktionswärme erreicht werden. Im konkreten Beispiel müßte dann also bei einer Drehzahl von 250 UPM eine höhere Endaktivität erreicht werden als bei 100 UPM. Dies ist aber eindeutig nicht der Fall.

4.2.2. Implementierung der oszillierenden Kalorimetrie

In dieser Arbeit wurde bereits in den Kapiteln 2.1.2., 2.2. und 3.1. auf die besondere Problematik veränderlicher Wärmeübertragungsverhältnisse im Laufe einer Reaktion hingewiesen, die einer adäquaten Auswertung hinderlich sein können und damit den Nutzwert der gesamten Methode in Frage stellen können.

Zur Durchführung der Untersuchungen in Masse wurde deshalb in das Reaktionskalorimeter ein zusätzliches Element implementiert. Es handelt sich hierbei um die Temperaturschwingungsanalyse. Diese gestattet eine kontinuierliche Bestimmung des rein qualitativen Verlaufes des UA-Faktors, also des sich im Verlaufe der Reaktion verändernden Proportionalitätsfaktors zwischen Reaktionswärme Q_r und der Temperaturdifferenz ($T_j - T_r$).

Diese innovative Methode, die auch unter dem Begriff der oszillierenden bzw. oszillativen Kalorimetrie bekannt ist, wurde von Reichert und Mitarbeitern eingeführt und fortentwickelt [69, 70]. Vor kurzem wurde diese Technologie von der Mettler Toledo AG kommerzialisiert.

Der Temperaturschwingungsanalyse liegt ein einfaches Prinzip zugrunde [71, 72]. Es wird ein wohldefiniertes Erregersignal in das System eingebracht. Das hieraus resultierende, vom Systemverhalten modifizierte Antwortsignal ist systemspezifisch. Es charakterisiert den qualitativen Verlauf der Wärmeübertragungsverhältnisse im Reaktor.

Im konkreten Versuchsgeschehen wird bei Anwendung der Temperaturschwingungsanalyse der Temperatur des Reaktormantels T_j eine sinusförmige Temperaturschwingung (Periode = 2 min; Amplitude = 1 °C) überlagert. Dieser Vorgang wird bereits vor der ersten Kalibration gestartet und nach Ausführung der letzten Kalibration nach der eigentlichen Reaktion beendet. Als Antwortsignal fungiert nun die Temperatur der Reaktionsmasse T_r . In Abbildung 32 ist dieser Zusammenhang für den Verlauf von T_r sowie T_j exemplarisch dargestellt.

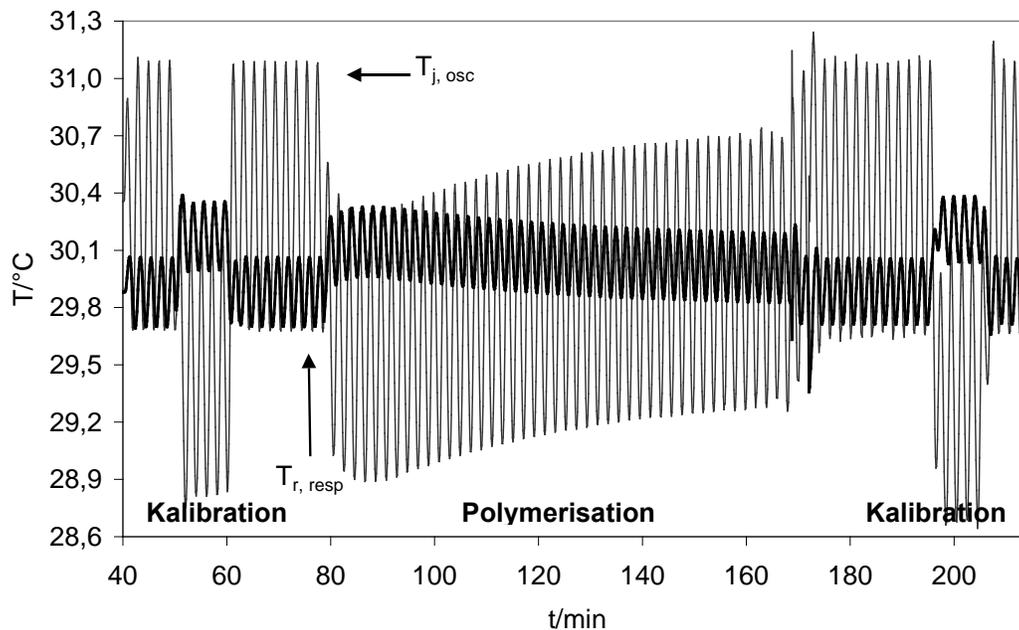


Abb. 32: Temperaturprofil bei der oszillierenden Kalorimetrie

Die Phasenverschiebung und die T_r -Amplitude verhalten sich der Reaktionsmasse entsprechend. So ist z. B. bei einem größeren UA-Faktor (d. h. bei gutem Wärmedurchgang) auch die T_r -Amplitude größer. Bei sich verschlechterndem Wärmedurchgang, wie er sich z. B. bei einer Zunahme der Viskosität ergibt, wird die Amplitude der Temperaturschwingungen der Reaktionsmasse entsprechend kleiner.

Diese Beziehung zwischen Erreger- und Antwortsignal wird zur Berechnung des dimensionslosen Kennwertes U_i verwendet. Dieser Kennwert ist aber ausschließlich ein qualitatives Maß der sich während einer Reaktion ändernden Wärmeübertragungsverhältnisse. Die Ausführung von Kalibrationen vor und nach einer Reaktion bleiben also notwendig, um die benötigten Absolutwerte zu erhalten.

Insgesamt wird aber eine verbesserte Auswertung der kalorimetrischen Daten möglich, da der UA-Faktor nun indirekt über das gesamte Experiment verfügbar ist. Dazu wird zwischen den absoluten Kalibrationsstützpunkten proportional zu U_i extrapoliert. In jedem Fall kann man abschätzen, inwieweit eine lineare Interpolation zulässig ist.

4.2.3 Einfluß der Regelparameter

Bei der eigentlichen Polymerisation soll die Temperatur des Reaktorinhaltes T_r durch eine geeignete Kompensation der bei der Polymerisation freiwerdenden Reaktionswärme durch die Manteltemperatur T_j bekanntlich konstant bleiben. Die Temperatur des Reaktormantelss wird hierzu kontinuierlich geregelt. Bei den Suspensionsversuchen wurde im äußeren Regelkreis ausschließlich ein P-Regler eingesetzt. Als Ausgangssignal erzeugt der P-Regler die Stellgröße, die proportional zur Regelabweichung (Differenz aus Sollwert und Istwert) ist

$$y = P \cdot e, \quad (21)$$

wobei y die Stellgröße bezeichnet, e steht für die Regelabweichung und P ist der Proportionalitätsfaktor (Verstärkung).

Der optimale P-Wert ist für jedes System verschieden und hängt von zahlreichen Faktoren wie z. B. Viskosität und Wärmekapazität der Reaktionsmasse, Temperatur, Volumen, Rührgeschwindigkeit ab.

Notwendigerweise weist der P-Regler immer eine bleibende Regelabweichung auf.

Für die Versuche in flüssigem Propylen stand im Zusammenhang mit einer Software-Umstellung eine PI-Regelung zur Verfügung. Diese ermöglicht es, das Einschwingverhalten mit dem Integralregler auf den Sollwert zu optimieren.

Die Stellgeschwindigkeit (Dy/dt) ist beim Integralregler proportional zur Regelabweichung. Erst wenn also keine bleibende Regelabweichung mehr auftritt, kommt der Regler zur Ruhe. Dies wird beim PI-Regler mit dem Verhalten des P-Reglers überlagert:

$$y = P \left(\frac{e + 1}{I \cdot edt} \right) \quad I = \text{Nachstellzeit} \quad (22)$$

Die Nachstellzeit ist wiederum für das entsprechende Experiment zu optimieren. Die optimalen Parameter P und I erhält man über Vorversuche durch Ausführen verschiedener Kalibrationen und Temperaturrampen mit den unterschiedlichen P - und I -Werten. Optimale Einstellungen sind dann erreicht, wenn weder ein zu starkes Überschwingen noch ein zu langsames Einschwingen des Signals $T_r - T_j$ auf einen konstanten Wert resultiert.

Nachdem die optimalen Parameter auf diese Weise bestimmt worden sind, wurde überprüft ob die Regelcharakteristik irgendeinen Einfluß auf das auszuwertende Polymerisationsexperiment zeigt. Hierzu wurden zwei Polymerisationen unter bis auf die Regelparameter gleichen Bedingungen durchgeführt. In dem ersten Fall wurde nur der P -Regler eingestellt und der I -Anteil auf null gesetzt. In dem zweiten Fall wurde zusätzlich der I -Anteil berücksichtigt. In den Abbildungen 33a und 33b sind die daraus resultierenden Temperaturprofile der betreffenden Polymerisationsprozesse dargestellt. Zu beachten ist hier, dass für die kalorimetrische Auswertung nicht die Meßgröße T_r , sondern allein die Temperaturdifferenz $T_r - T_j$ relevant ist.

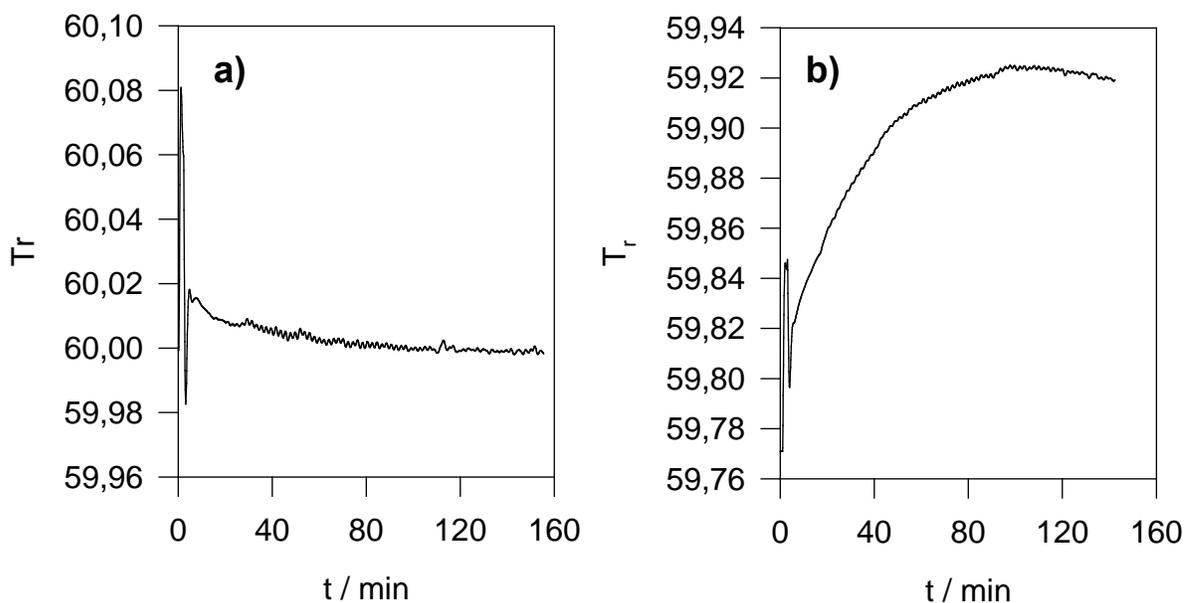


Abb. 33: Verlauf der Temperatur der Reaktionsmasse T_r in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer und der Regelung in einem typischen Experiment; a) PI-Regler; b) P-Regler

Wie erwartet findet man im einen Fall (P-Regelung) eine zwar sehr geringfügige, aber dennoch bleibende Regelabweichung der Temperatur des Reaktorinhaltes T_r vom Sollwert. Im anderen Fall (PI-Regelung) wird diese Abweichung weitestgehend kompensiert. Das Regelverhalten zeigt aber in keiner Weise einen Einfluß auf die beiden Polymerisationsprofile. Wie aus Abbildung 34 ersichtlich wird, entsprechen die resultierenden Kurven einander sowohl qualitativ als auch quantitativ vollständig.

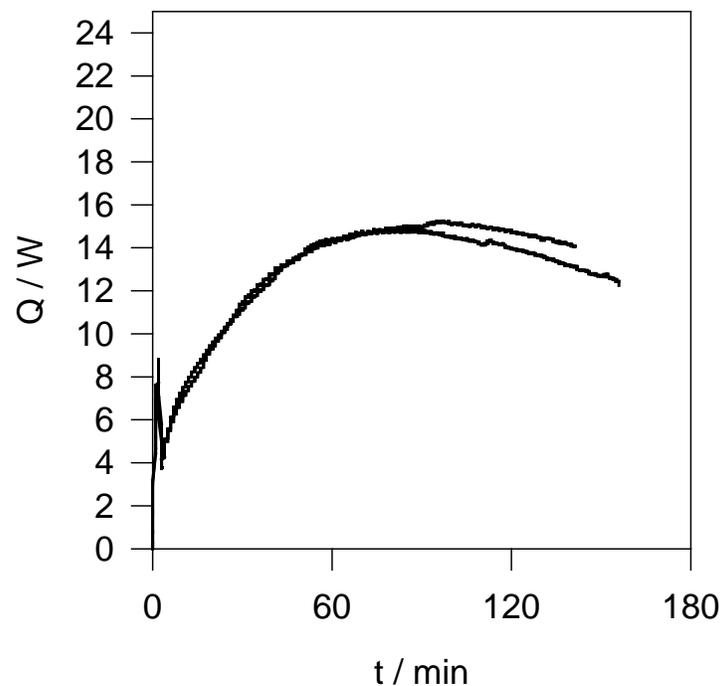


Abb. 34: Einfluß der Temperaturregelung auf das Polymerisationsprofil einer typischen Reaktion

Da die bleibende Regelabweichung die zu bestimmenden Reaktionsparameter nicht beeinflusst, wurde bei den nachfolgend beschriebenen Polymerisation in Analogie zu den Suspensionsexperimenten jeweils nur der P-Regler eingestellt.

4.2.4. Reproduzierbarkeit

Die hinreichende Reproduzierbarkeit experimenteller Ergebnisse ist im allgemeinen die Grundvoraussetzung einer sinnvollen Einschätzung und Interpretation der experimentellen Befunde. Wenn es um die Etablierung einer Untersuchungsmethode hinsichtlich eines neuen Reaktionstypus geht, dann ist die Reproduzierbarkeit von besonderem Gewicht. Wie unter Kap. 4.2. bereits angemerkt, stellte die Reproduzierbarkeit der reaktionskalorimetrischen Meßergebnisse zu Beginn der kinetischen Studien der Propylen-Polymerisation in Masse ein nicht unerhebliches Problem dar. Einerseits konnten zwar sinnvolle Polymerisationskurven ermittelt werden, d. h. die Menge an gebildetem Polymer stand jeweils in vernünftiger Relation zur erfaßten Reaktionswärme und die Polymerisationsenthalpie war konsistent mit dem Literaturwert. Der rein qualitative Verlauf der Polymerisation war in Grenzen reproduzierbar. Bei einer quantitativen Betrachtungsweise traten jedoch beachtliche Diskrepanzen auf, so dass ein quantitativer Vergleich der einzelnen Kurven untereinander nicht sinnvoll war. Abbildung 35 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

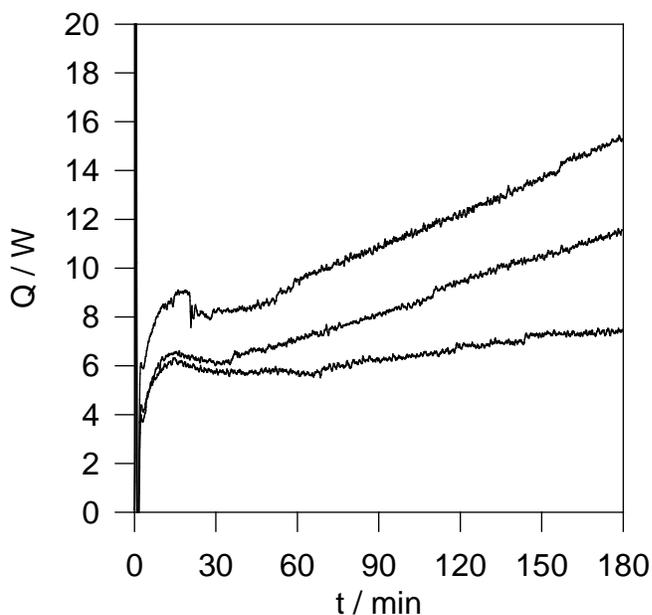


Abb. 35: Ungenügende „Reproduzierbarkeit“ vor Reaktoroptimierung

Es stellte sich heraus, dass das Bodenauslaßventil des Reaktors die Ursache dieser schlechten Reproduzierbarkeit war. Durch das Bodenauslaßventil entsteht im Reaktor ein „toter“ Bereich, der bei der Rührung nicht erfaßt wird. Zu Beginn der Polyreaktion können unterschiedliche Mengen des heterogenisierten Katalysators in diesen „toten“ Bereich gelangen und dann gleichsam in einer Art Konkurrenzreaktion arbeiten. Die Mengen an Katalysator, die in diesen Bereich gelangen, sind zufallsbestimmt. Dadurch wird die gesamte Messung quantitativ nicht reproduzierbar und erhält einen aleatorischen Charakter. Das Problem konnte durch das Versiegeln der Öffnung mit Hilfe einer Edelstahlplatte behoben werden. Hiernach war eine gute, teilweise sogar ausgezeichnete Reproduzierbarkeit gegeben, wie es exemplarisch in Abb. 36 dargestellt ist.

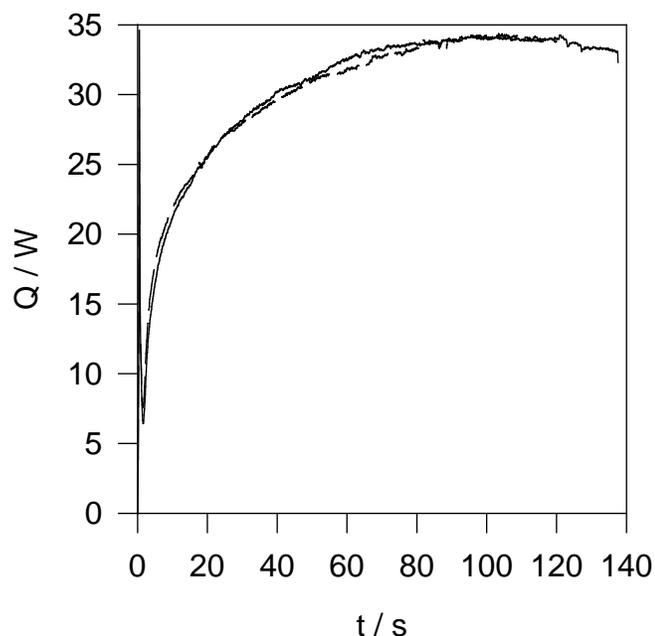


Abb. 36: Beispiel für die Reproduzierbarkeit einer typischen Reaktion nach erfolgreicher Reaktoroptimierung

4.3. Problemfelder

Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation besteht in Bezug auf die Untersuchung der Massepolymerisation mit der Methode der Wärmeflußkalorimetrie die Problematik, dass hier eine unmittelbare Möglichkeit zur Validierung der Meßergebnisse nicht gegeben ist. Prinzipiell könnte zwar die Gravimetrie hierzu herangezogen werden, was aber den eigentlichen Sinn der reaktionskalorimetrischen Untersuchungen konterkarieren würde. Schließlich soll die reaktionskalorimetrische Analyse der Massepolymerisation dazu dienen, die offensichtlichen Mängel der Gravimetrie zu überwinden, um somit zum ersten Mal zusammenhängende und aussagekräftige Polymerisationsprofile zu erhalten.

Deshalb war es angebracht, bereits im Vorfeld der Untersuchungen die in Frage kommenden Problemfelder beim Masseprozeß zu durchdenken. Auf diese Weise war es möglich, abzuschätzen, in welcher Größenordnung ein möglicher Fehler der Ergebnisse liegen könnte. Der möglichen Hauptfehlerquelle, nämlich sich stark ändernden Wärmeübertragungseigenschaften im Reaktor während der Polyreaktion, wurde bereits durch die Implementierung der oszillierenden Kalorimetrie Rechnung getragen. Im folgenden werden noch einige Aspekte im Zusammenhang mit der oszillierenden Kalorimetrie, mit der Wärmekapazität der Reaktionsmasse sowie mit einem möglichen Energieeintrag durch den Rührer diskutiert.

4.3.1. Einfluß der oszillierenden Kalorimetrie

Wie unter 4.2.2. bereits angemerkt worden ist, wurde der überwiegende Teil der reaktionskalorimetrischen Messungen in flüssigem Propylen unter Einbeziehung der oszillierenden Kalorimetrie durchgeführt. In Abbildung 37 ist das dabei resultierende Temperaturprofil einer typischen Reaktion gezeigt. Das sinusförmige Schwingungsmuster ist erkennbar.

Diese dem eigentlichen Temperaturprofil überlagerten Schwingungen werden zur Auswertung herausgemittelt. Es resultiert also auch hier eine gleichmäßige Umsatz/Zeit-Kurve.

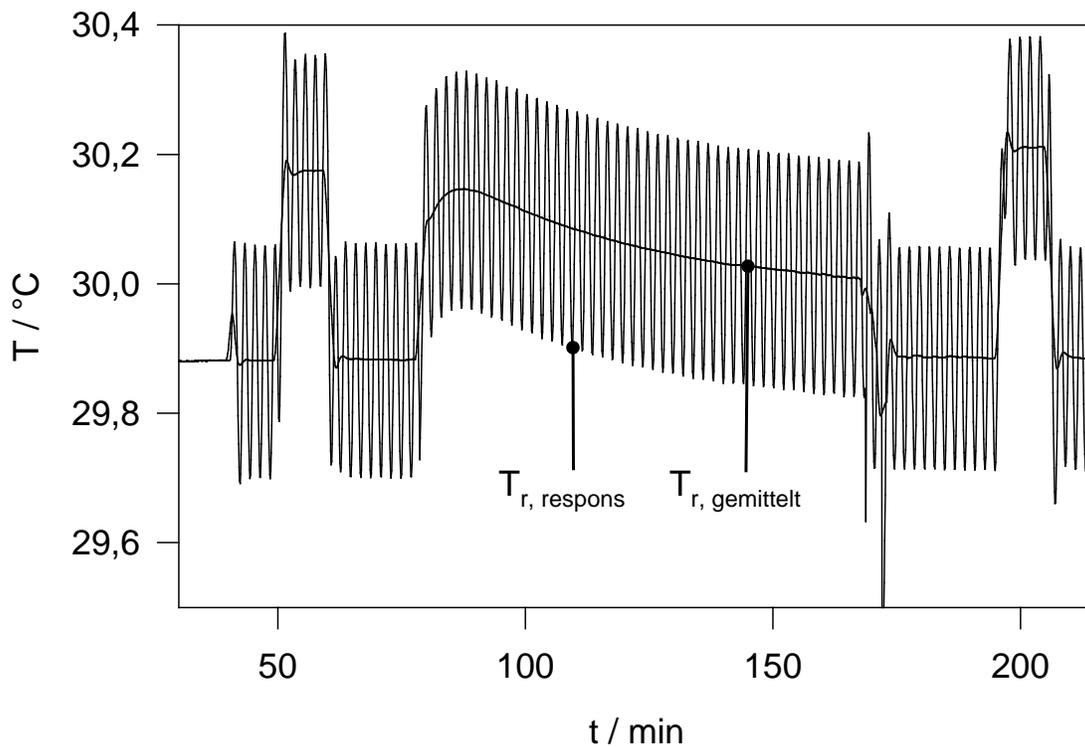


Abb. 37: Temperaturprofil T_r gemittelt und oszillierend

Um zu überprüfen, ob der sinusoidale Verlauf der Reaktionstemperatur T_r die zu bestimmenden Reaktionsparameter des Polymerisationsprozesses in irgendeiner Form beeinflusst oder verfälscht, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt.

Dazu wurden zwei Versuche unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, wobei in dem einen Versuch die Temperaturschwingungsanalyse implementiert war. Die resultierenden Polymerisationsprofile wurden verglichen.

Abbildung 38 zeigt den Verlauf beider Kurven. Es ist offensichtlich, dass die periodischen Temperaturschwingungen nicht zu einer qualitativen Veränderung des Polymerisationsprofils führen. Die beide Kurven sind nahezu kongruent. Lediglich im Anfangsbereich der Polymerisation wird durch die bei der Temperaturschwingungsanalyse notwendigen Temperaturmittelung das erste Aktivitätsmaximum deutlich gestaucht, wie in dem vergrößerten Bildausschnitt zu erkennen ist.

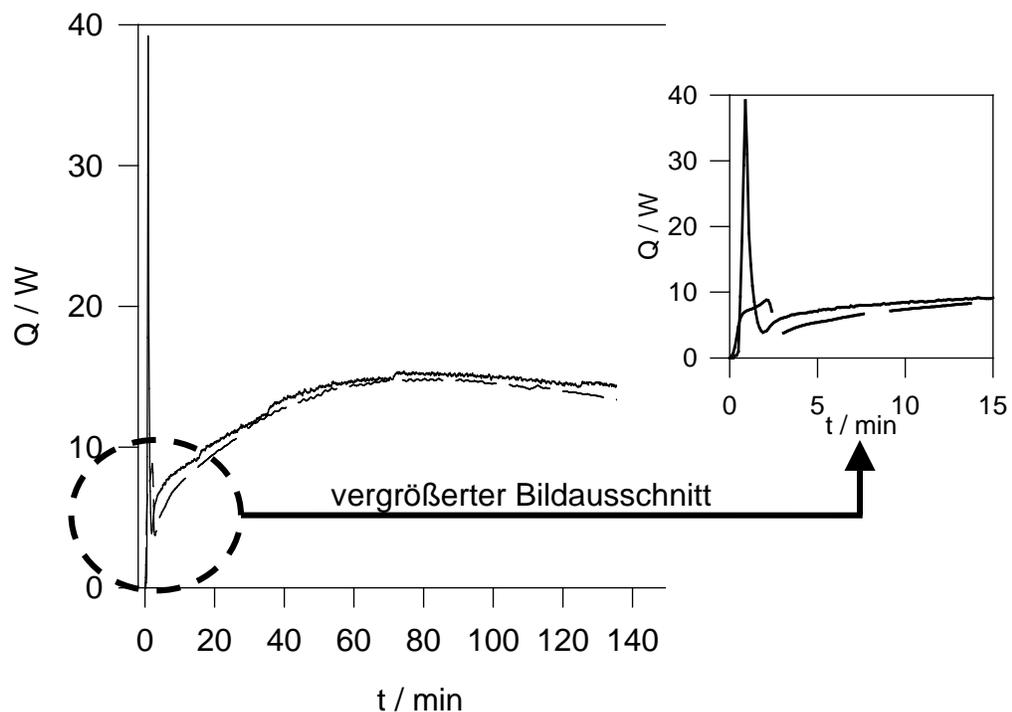


Abb. 38: Einfluß der sinusoidalen Temperaturschwingungen auf die Polymerisationscharakteristik in einem typischen Experiment

Der Vorteil der Schwingungskalorimetrie liegt nun aber darin, dass man den qualitativen Verlauf der Wärmeübertragungsverhältnisse über den resultierenden Kennwert U_i [73] nachvollziehen kann. In Abbildung 39 ist zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes dieser Kennwert U_i exemplarisch gegen die Polymerisationsdauer t aufgetragen.

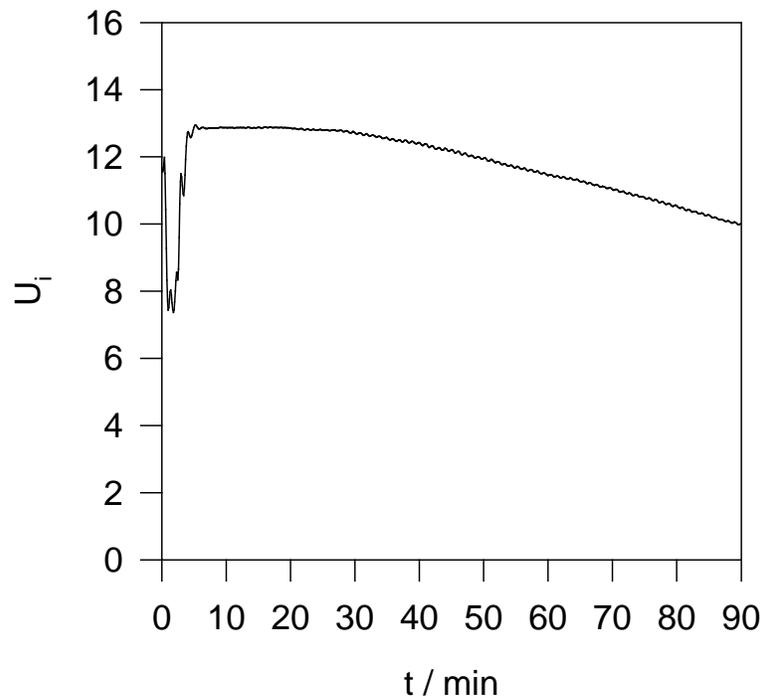


Abb. 39: Verlauf der U_i -Kennlinie gegen die Polymerisationsdauer t für ein typisches Experiment

Man kann jetzt konkret überprüfen, ob eine lineare Interpolation zwischen den durch die Eichmessungen ermittelten Stützpunkten opportun ist oder ob es beispielsweise zu Unstetigkeiten im qualitativen Verlauf der Wärmeübertragungscharakteristik kommt. In einem solchen Falle wird die Interpolation zwischen den absoluten Stützpunkten entsprechend angepaßt. In Abbildung 40 ist der Einfluß einer solchen UA-Interpolation auf den Verlauf von Q_r exemplarisch wiedergegeben. Für den dabei betrachteten Umsatzbereich ergeben sich hier in diesem Fall aber nur marginale Diskrepanzen.

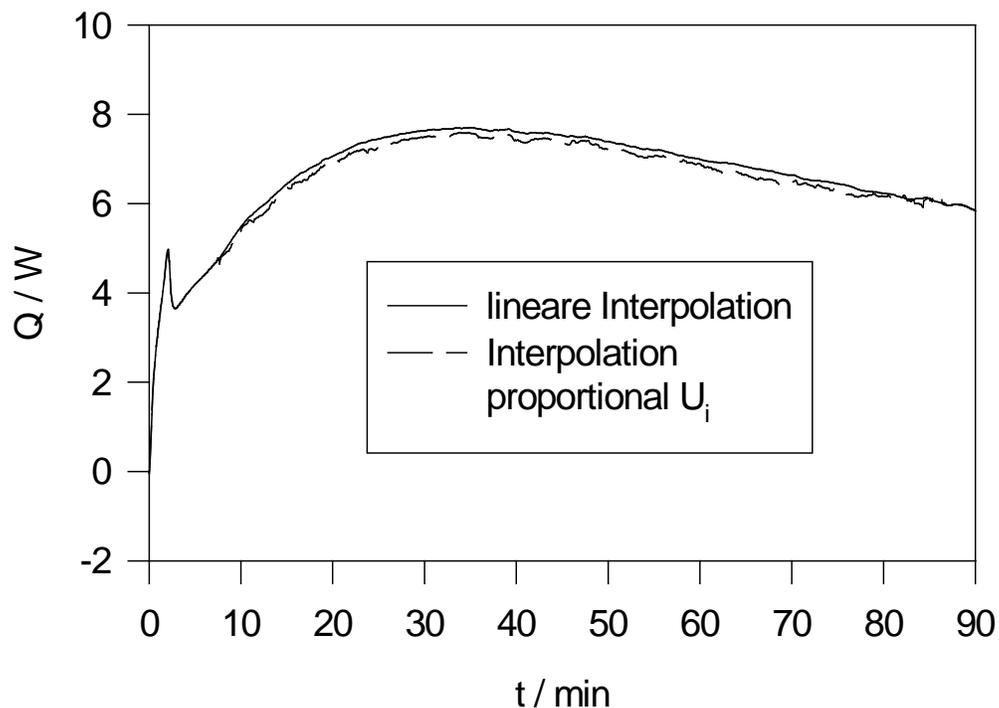


Abb. 40: Einfluß der UA-Interpolation auf das Polymerisationsprofil einer typischen Reaktion

4.3.2 Wärmekapazität der Reaktionsmasse

Als ein weiterer Problembereich bei der Wärmeflußkalorimetrie wird mitunter auch die sich verändernde Wärmekapazität c_p der Reaktionsmasse betrachtet. Auch hier kann man nur absolute Stützpunkte vor und nach der eigentlichen Reaktion bestimmen und muß über den Verlauf der eigentlichen Polymerisation extrapolieren.

In den konkreten Experimenten ist diese Problematik aber beinahe bedeutungslos. Schließlich sind bei isothermer Reaktionsführung, wie sie in allen durchgeführten Experimenten vollzogen wurde, der Akkumulationsanteil und somit c_p sehr unerheblich.

Wie aus Abbildung 41 deutlich wird, geht der Term dT_r/dt infolge der aktiven Anpassung der Manteltemperatur in einem typischen Experiment gegen null.

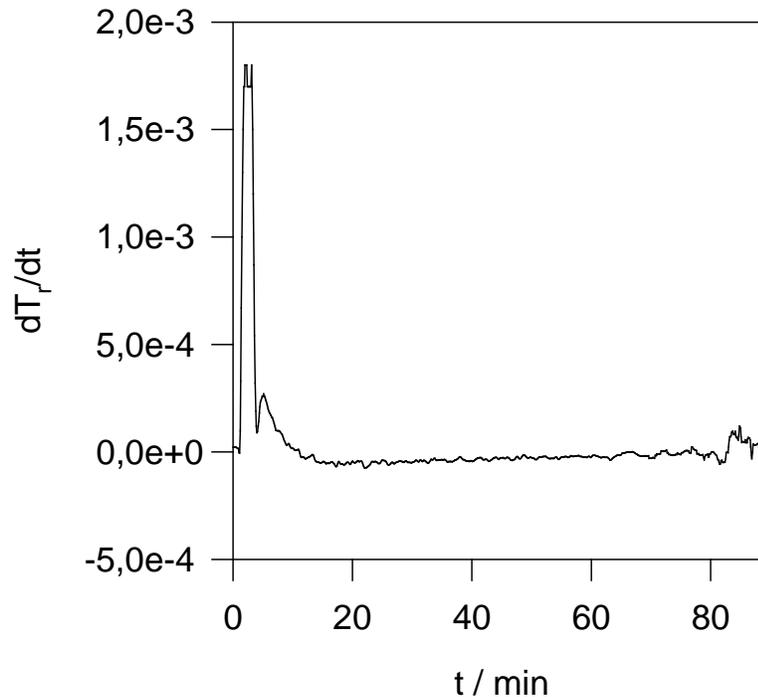


Abb. 41: Auftragung der zeitlichen Temperaturänderung dT_r/dt gegen die Zeit für eine typische Reaktion

Da nun aber nach Gleichung (7) Q_{acc} proportional zur Temperaturänderung der Reaktionsmasse mit der Zeit ist, geht auch Q_{acc} gegen null. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, ist in Abbildung 42 Q_{acc} in Relation zu Q_r gegen die Polymerisationsdauer t exemplarisch aufgetragen. Wie ersichtlich ist, spielt Q_{acc} eine vollkommen untergeordnete Rolle. Lediglich im Startbereich der Reaktion stellt Q_{acc} einen nennenswerten Anteil an Q_r , aber selbst in diesem Bereich ist Q_r groß gegenüber Q_{acc} . Zudem ist der c_p -Wert der Reaktionsmasse in diesem Anfangsbereich wohldefiniert.

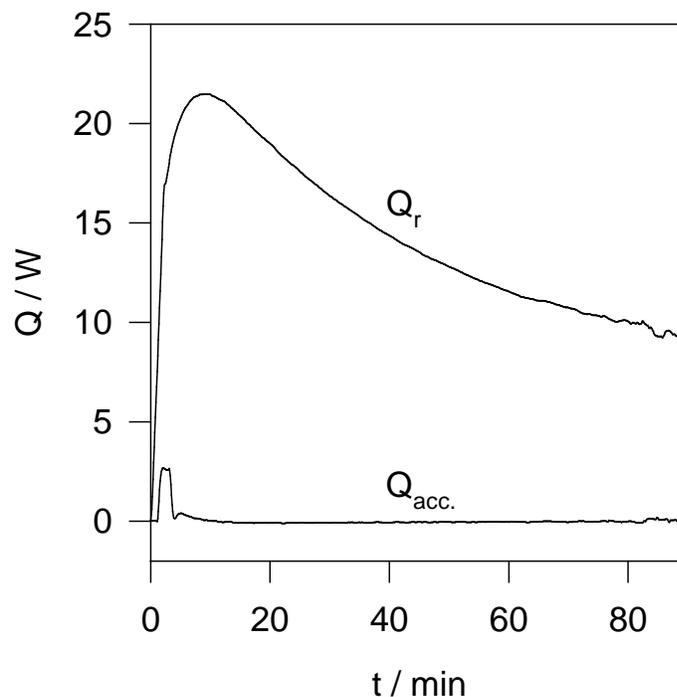


Abb. 42: Relation von akkumulierter Wärme zur Reaktionswärme bei einer typischen Reaktion

4.3.3. Energieeintrag durch den Rührer

Der letzte problematische Bereich liegt in einer möglichen Viskositätsänderung der Reaktionsmasse während der Polymerisation, da das flüssige Propylen gleichzeitig sowohl Reaktionsmedium als auch Monomer darstellt. Der Polymerisationsprozeß führt somit immer auch zu einer umsatzabhängigen Reduktion des Volumens des Reaktionsmedium. Bei gleichzeitiger, kontinuierlicher Produktion von Polymer wird es damit zwangsläufig zu einer Viskositätssteigerung der Reaktionsmasse kommen.

Eine mögliche Viskositätserhöhung würde unter Umständen zu einer Änderung des Energieeintrages durch den Rührer führen. Als Konsequenz würde man dann in einem Polymerisationsexperiment nicht mehr die bloße Reaktionswärme, sondern zusätzlich den überlagerten Energieeintrag, der sich

aus der Rührung ergibt, miterfassen. Bei der Auswertung der kalorischen Daten würde dann eine bezogen auf die Polyreaktion betragsmäßig zu große Reaktionsenthalpie bestimmt werden. Folglich erhielte man deutlich erhöhte Werte für die Polymerisationsenthalpie und darüber hinaus wäre die berechnete Polymerisationsgeschwindigkeit ebenfalls größer als die tatsächliche.

Wie im Zusammenhang mit dem Einfluß der Rührerdrehzahl bereits gezeigt worden ist, kann man aber im betrachteten Umsatzbereich die Veränderung des Energieeintrages durch den Rührer infolge einer möglichen Viskositätszunahme vernachlässigen. In Abbildung 43 ist deshalb der Verlauf von R_t gegen die Polymerisationsdauer aufgetragen. R_t ist eine dem Drehmoment proportionale, dimensionslose Größe [73] des Kalorimeterherstellers Mettler Toledo.

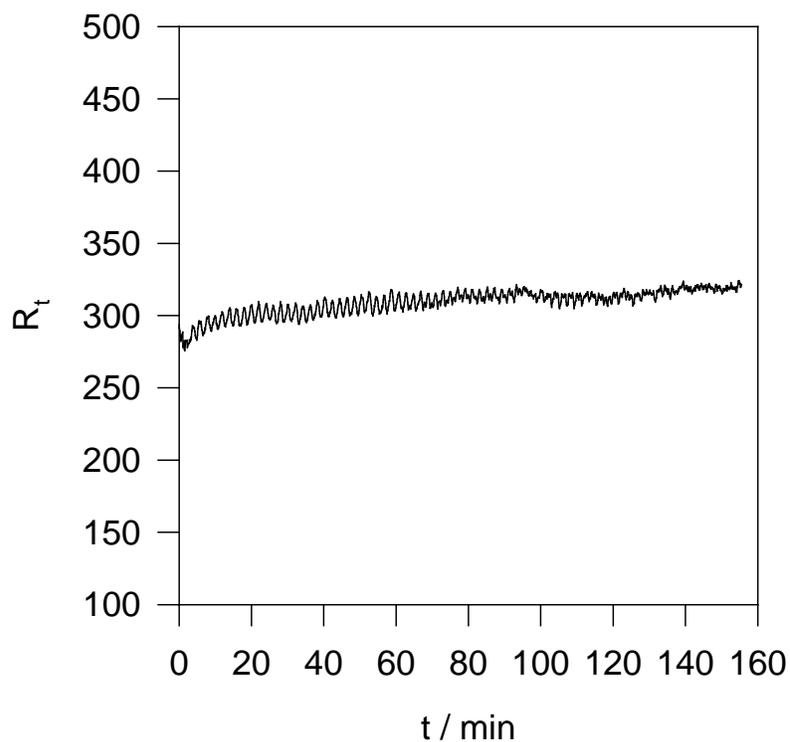


Abb. 43: Abschätzung der Viskositätsentwicklung im Verlaufe einer typischen Reaktion

Wie ersichtlich wird, ist im betrachteten Umsatzbereich die Viskositätssteigerung zwar wie erwartet vorhanden, in ihrer Ausprägung ist sie aber unerheblich. Somit braucht eine mögliche Änderung des Energieeintrages durch den Rührer nicht berücksichtigt werden, sondern darf in erster Näherung als konstant betrachtet werden. Damit kann der Energieeintrag des Rührers über eine integrale Basislinienkorrektur adäquat erfaßt werden, so dass keine überhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten errechnet werden können.

Im übrigen wäre die Problematik eines denkbaren, stark wachsenden Energieeintrages durch die Rührung auch im Falle der Wärmebilanzkalorimetrie gegeben. Für weiterführende Experimente in höheren Umsatzbereichen (Umsatz $\gg 30\%$) müßte also generell und methodenunabhängig das Drehmoment erfaßt und bei der Berechnung von v_p mitberücksichtigt werden.

4.4 Experimentelle Befunde für das System IK 1

4.4.1. Variation der Katalysatorkonzentration

In Abbildung 44 sind eine Reihe von Geschwindigkeits/Zeit-Profilen der Propylen-Polymerisation in flüssigem Monomer mit dem unter Kap. 3.4. charakterisierten trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatorsystem IK 1 dargestellt, wobei jeweils die Katalysatorkonzentration variiert worden ist.

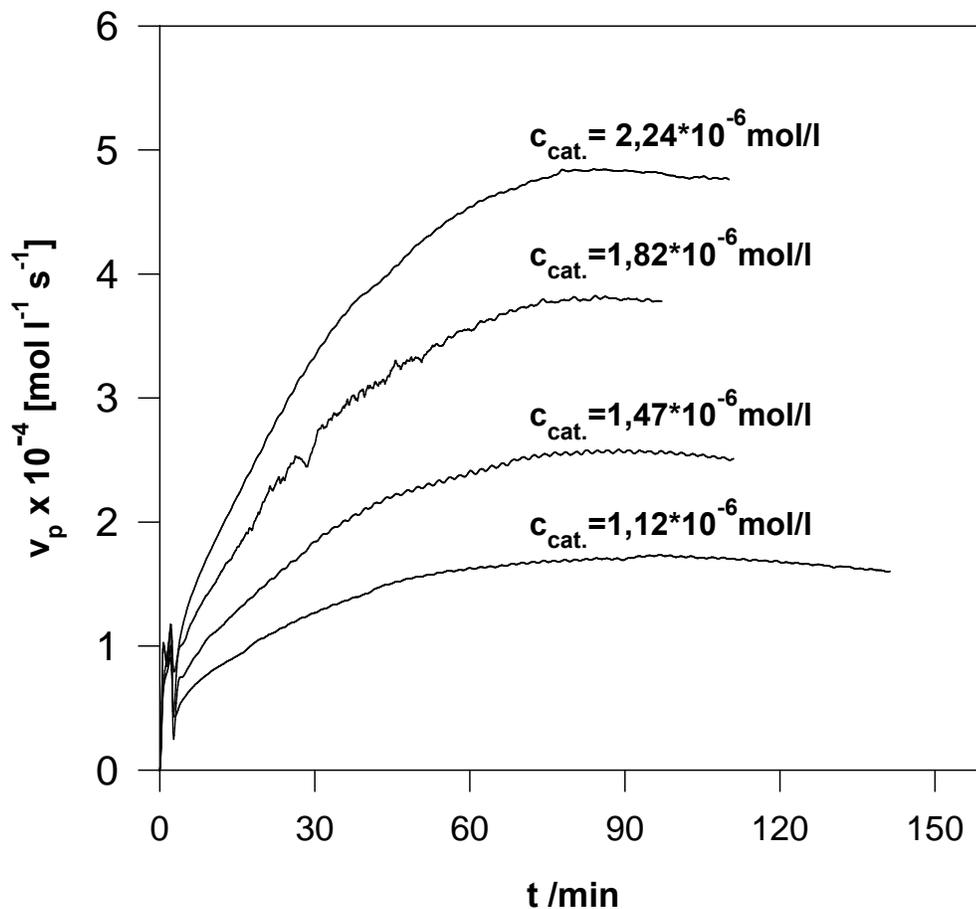


Abb. 44: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration berechnet aus kalorimetrischen Daten

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(*i*-bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C

Die in der Abbildung betrachteten Polymerisationen sind bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C in einem Volumen von einem Liter flüssigen Propylen durchgeführt worden.

Die Polymerisationsprofile zeigen durchweg einen einheitlichen, charakteristischen Verlauf. Die Reaktionen starten jeweils mit einem unmittelbaren Anstieg der Reaktionswärme. An diesen Anstieg schließt sich dann nach Erreichen eines lokalen Maximums ein sehr kurzzeitiger Aktivitätsabfall an.

(Anmerkung: Der Hintergrund bzw. die Interpretation dieses ersten Peaks wird weiter unten in einem eigenen Abschnitt ausführlich diskutiert. Dort kann gezeigt werden, dass dieser erste Peak in erster Linie auf den Injektionsvorgang und nicht auf eine Polymerisationsaktivität zurückzuführen ist).

Beinahe unmittelbar hierauf steigt die Aktivität dann nach Maßgabe der jeweiligen Katalysatorkonzentration in unterschiedlicher Ausprägung an. Nach rund achtzig Minuten ist schließlich das jeweilige Aktivitätsmaximum erreicht. Danach bleibt die Polymerisationsgeschwindigkeit annähernd konstant.

Der aufgezeigte charakteristische Polymerisationsverlauf läßt also auf den ersten Blick deutliche Parallelen zum Suspensionsprozeß erkennen. Wie bereits zuvor ausgeführt worden ist, kann der Suspensionsprozeß gemäß den konzeptionellen Vorstellungen des „polymer growth and particle expansion“-Modells (Schalenmodell) in bestimmte Sektionen unterteilt werden, in denen charakteristische Prozesse ablaufen. Die hierbei entwickelten grundsätzlichen Vorstellungen scheinen nun in gewisser Hinsicht auch auf den Masseprozeß übertragbar zu sein. Es bestehen, wie aus einem Vergleich der entsprechenden Abbildungen ersichtlich wird, zumindest keine grundsätzlichen qualitativen Unterschiede zwischen den Polymerisationsprofilen aus Suspensions- oder Masseprozeß. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass bei der Massepolymerisation für die betrachteten Reaktionen und den betrachteten Katalysator bei gleicher Temperatur deutlich mehr Zeit erforderlich ist, um das Aktivitätsmaximum zu erreichen. Beim Suspensionsprozeß wurde das Aktivitätsmaximum bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ und

einem Propylendruck von 2 bar bereits nach 20 Minuten erreicht. Beim Masseprozeß waren bei ebenfalls $T = 60^{\circ}\text{C}$ und einem korrespondierendem Gasdruck von ca. 25 bar zum Erreichen des Maximums dagegen 80 Minuten erforderlich.

Diese Beobachtung erscheint auf den ersten Blick paradox. Der naiven Vorstellung folgend, würde man intuitiv das genaue Gegenteil erwarten. Schließlich liegen beim Masseprozeß nicht zuletzt wegen des mehrfach höheren Druckes wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen vor als beim Suspensionsprozeß. Zusätzlich liegt beim Masseprozeß eine maximale Monomerkonzentration vor. Diese Effekte führen folgerichtig zu einer signifikant höheren Katalysatoraktivität für den gesamten Prozeß, nicht aber zu einer durchaus denkbaren Beschleunigung der Reaktion im Hinblick auf das Erreichen eines Aktivitätsmaximums.

Der deutlich erhöhte Zeitbedarf zum Erreichen des Aktivitätsmaximums deutet stark darauf hin, dass die Modellvorstellungen des Schalenmodells nicht ohne weiteres pauschal auf den Masseprozeß übertragen werden dürfen. Wäre dies der Fall, so wäre das Massepolymerisationsprofil nichts anderes als ein komprimiertes Abbild des Suspensionsprofils. Dies ist aber nicht ganz so. Es erscheint notwendig, für den Masseprozess eine leicht modifizierte Modellvorstellung zu entwickeln. Dies wird in Zusammenhang mit Kap. 4.4.4. getan.

Zuvor werden hier allerdings einige andere, grundsätzliche experimentellen Ergebnisse erklärt, die einige wichtige Schlußfolgerungen ermöglichen.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war u. a., die grundsätzliche Befähigung der Wärmeflußkalorimetrie zur reaktionskinetischen Erfassung der stereospezifischen Propylen-Polymerisation in Masse mit trägerfixierten Katalysatorsystemen zu überprüfen.

Einen sehr sicheren Hinweis auf diese Eignung liefert in diesem Zusammenhang die bereits angesprochene Konzentrationsreihe aus Abbildung 44. Für alle untersuchten Katalysatorkonzentrationen wird das

Aktivitätsmaximum nach einer einheitlichen Zeit, nämlich nach ca. 80 Minuten erreicht. Diese Einheitlichkeit ist ein sehr wichtiges Indiz für die Richtigkeit der reaktionskalorimetrisch eruierten kinetischen Kurven. Wäre es nämlich bei einer Änderung der Katalysatorkonzentration auch zu einer Änderung des zum Erreichen des Aktivitätsmaximums erforderlichen Zeit gekommen, so hätte man von verfremdeten Ergebnissen ausgehen müssen.

Dies ist aber nicht der Fall. Nur wenn man die lokale Katalysatorkonzentration auf den einzelnen Katalysatorpartikeln erhöhen würde, könnte man einen funktionalen Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und der zum Erreichen des Aktivitätsmaximums benötigten Zeit erwarten. Eine bloße Erhöhung der absoluten Katalysatorkonzentration wie im experimentell untersuchten Fall kann aber nicht dazu führen, weil damit in Verbindung zu bringenden Abläufe, wie z. B. der Fragmentationsprozeß, von der absoluten Katalysatorkonzentration nicht beeinflusst werden.

Neben dieser sehr maßgeblichen und grundlegenden Beobachtung, die für sich alleine schon sehr aussagekräftig ist, gibt es noch einen weiteren wichtigen Anhaltspunkt, der zur Beurteilung der kalorimetrischen Meßergebnisse herangezogen werden kann.

Es handelt sich hierbei um die aus den experimentellen Ergebnissen resultierenden Polymerisationsenthalpien. Wie bereits ausgeführt worden ist, kennzeichnet die Polymerisationsenthalpie die Relation von der während einer Polymerisation freigewordenen Gesamtwärme zu der dabei angefallenen Polymermenge.

In Tabelle 4 sind die aus den kalorimetrischen Untersuchungen folgenden Polymerisationsenthalpien bezüglich Abbildung 44 aufgelistet.

Der Literaturwert für den Masseprozeß liegt bei -84 kJ/mol [52].

Ein Vergleich der experimentell gewonnenen Werte mit dem Literaturwert zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit Abweichungen kleiner 5%.

c_{Zr} [10^{-6} mol/l]	ΔH_P [kJ/mol]
1,12	-87,9
1,47	-86,1
1,82	-84,8
2,24	-86,6

Tab. 4: Polymerisationsenthalpien, ΔH_P , für die Propylenpolymerisation in flüssigem Monomer bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen
Polymerisationsbedingungen: 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C

Die experimentellen Werte sind auch erwartungsgemäß in keiner Weise von der Katalysatorkonzentration abhängig. Das Faktum, dass die experimentell eruierten Polymerisationsenthalpien den Literaturwert nahezu exakt treffen, bedeutet, dass die der kinetischen Auswertung zugrunde liegende Wärmekurve völlig konsistent mit der resultierenden Polymermenge sein muß. Damit steht fest, dass die Reaktionswärme über den Reaktionsverlauf richtig bestimmt worden ist.

Dies ist also ein zweites, sehr überzeugendes Argument, welches die Stichhaltigkeit der reaktionskalorimetrischen Meßergebnisse nachhaltig untermauert.

Ein weiterer aufschlußreicher Punkt ist die Korrelation der Katalysatorkonzentration mit der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit.

Dementsprechend ist in Abbildung 45 die jeweilige maximale Polymerisationsaktivität gegen die korrespondierende Katalysatorkonzentration aufgetragen.

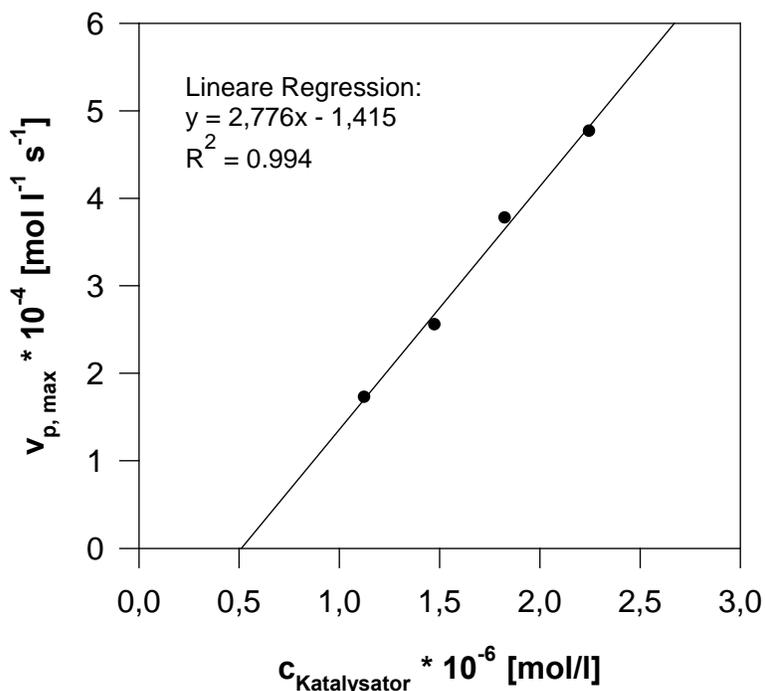


Abb. 45: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit vs. Katalysatorkonzentration

Polymerisationsbedingungen: 430 g Propylen; 1ml 100% Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 60 °C

Wie ersichtlich wird, ist die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit direkt proportional zur eingesetzten Katalysatorkonzentration. Der eindeutig lineare Zusammenhang wird durch den Korrelationskoeffizienten belegt und kann als weiterer Beweis für die Genauigkeit der Methode betrachtet werden. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Abszisse ergibt einen Wert von ungefähr $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Das bedeutet, dass eine ebensolche Zirconiumkonzentration erforderlich ist, um systemimmanente Verunreinigungen zu titrieren. Bei diesen Verunreinigungen kann es sich z. B. um letzte, im Reaktor verbliebene Wasserspuren oder andere Substanzen handeln, die in irgendeiner Form die Polymerisation inhibieren. Erst wenn das

Katalysatorsystem diese Substanzen „wegtitriert“ hat, kann es überhaupt zu einer Polymerisation kommen.

In Abschnitt 4.2.3 wurde bereits die sehr gute Reproduzierbarkeit typischer Experimente exemplarisch dargestellt. Wenn man zusätzlich die sehr geringen Katalysatorkonzentrationen berücksichtigt, die ein reproduzierbares Arbeiten erschweren, dann kann man die Qualität der Meßergebnisse richtig einordnen. Diese können damit als sehr akkurat eingestuft werden.

Die sehr geringen und daher besonders kontaminationsanfälligen Katalysatormengen lassen sich nicht vermeiden, da bei höheren Katalysatorkonzentrationen in zu kurzer Zeit ein zu großer Umsatz entstehen würde.

Jedes einzelne der vorgenannten Kriterien, also Unabhängigkeit des qualitativen Polymerisationsverlaufes von der Zeit, absolute Größe der Polymerisationsenthalpie, linearer Zusammenhang zwischen Aktivitätsmaximum und Katalysatorkonzentration sowie die gute Reproduzierbarkeit, dokumentiert schon für sich betrachtet die Qualität der Methode. In ihrer Summe belegt diese Kette der aufgeführten Beobachtungen jedoch ganz nachhaltig, dass die hier verwendete Methode der Wärmeflußkalorimetrie unter den gegebenen Bedingungen für den betrachteten Reaktionstypus durchaus ein adäquates und vor allem auch sensibles Untersuchungsinstrument darstellt. Gleichzeitig ist zu betonen, dass auf diese Weise erstmals ein qualitativ hochwertiger Einblick in die Kinetik der Massepolymerisation von Propylen mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren gelungen ist. Somit sind auch erstmals neue Erkenntnisse für ein erweitertes Verständnis dieses Reaktionstypus zugänglich, wie sie sich z. B. aus der Bestimmung einer Reaktionsordnung ergeben.

4.4.2 Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration

Die in Abbildung 45 dargestellten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer wurden zur Berechnung der Reaktionsordnung herangezogen. Hierzu wurde in Abbildung 46 der dekadische Logarithmus der maximalen Polymerisationsaktivität gegen den dekadischen Logarithmus der Katalysatorkonzentration aufgetragen.

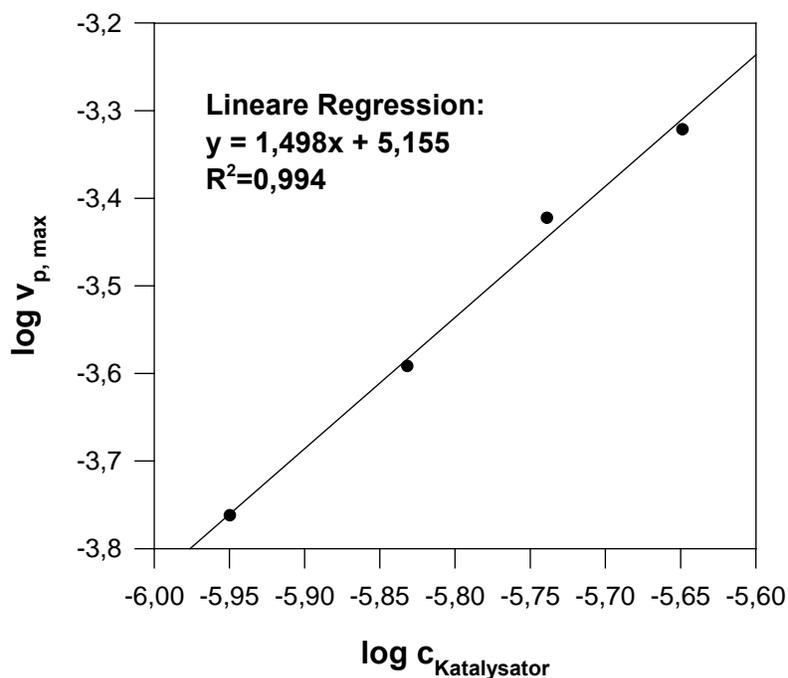


Abb. 46: Korrelation des dekadischen Logarithmus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem dekadischen Logarithmus der Katalysatorkonzentration

Polymerisationsbedingungen: 430 g Propylen; 1 ml 100 %Al(i-Bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C

Die Steigung der resultierenden Regressionsgeraden liegt bei ungefähr 1,5. Die gebrochene Reaktionsordnung von 1,5 zeigt, dass eine zusammengesetzte Reaktion vorliegt und nicht alleine die einfache Elementarreaktion erfaßt wird. Da es sich bei einer Reaktionsordnung generell um eine globale Beschreibung

handelt, muß bei der Interpretation auch dem besonders komplexen Reaktionsablauf Rechnung getragen werden. Beim vorliegenden Reaktionstyp kommt es offensichtlich zu einer Überlagerung von Reaktion und Transportvorgängen. Man kann davon ausgehen, dass gerade die Transportbeschränkungen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle spielen. Es ist anzunehmen, dass sowohl Stofftransport- als auch Wärmetransport Beschränkungen unterliegen, wobei die Fragestellung des Wärmetransportes im Polymeren noch völlig ungeklärt ist. Bei der Bewertung der gebrochenen Reaktionsordnung ist ferner zu beachten, dass der Polymerisationsprozess sehr komplex ist. Neben der eigentlichen Polymerisation laufen simultan Fragmentationsprozesse ab, findet Partikelexpansion statt, verändert sich der Diffusionskoeffizient. Bei Berücksichtigung dieser Faktoren kann die gebrochene Reaktionsordnung besser eingeordnet und verstanden werden. In diesem Zusammenhang ist es eine weitere, noch zu lösenden Aufgabe der kinetischen Analyse, die Überlagerung von Reaktion und Transportvorgängen zu separieren.

4.4.3. Variation der Polymerisationstemperatur

Im folgenden wurde die Temperaturabhängigkeit der Propylenpolymerisation in Masse untersucht. In Abbildung 47 sind dementsprechend einige Polymerisationsprofile dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Polymerisationsgeschwindigkeit gegen die Polymerisationsdauer in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Diese wurde in den Versuchen zwischen $T = 45^{\circ}\text{C}$ und $T = 65^{\circ}\text{C}$ variiert. Der Reaktordruck stellt sich nach Maßgabe der Temperatur über den Dampfdruck unmittelbar ein. Er steigt entsprechend mit zunehmender Temperatur. Wie erwartet kann eine signifikante Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufes von der Temperatur beobachtet werden. Nach dem ersten, noch zu diskutierenden Maximum nimmt die Polymerisationsaktivität kurz ab, um unmittelbar danach wieder zu steigen. Nach einer Periode kontinuierlicher Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird schließlich ein weiteres Aktivitätsmaximum erreicht.

Hieran anschließend bleibt die Aktivität nahezu konstant oder nimmt wieder leicht ab.

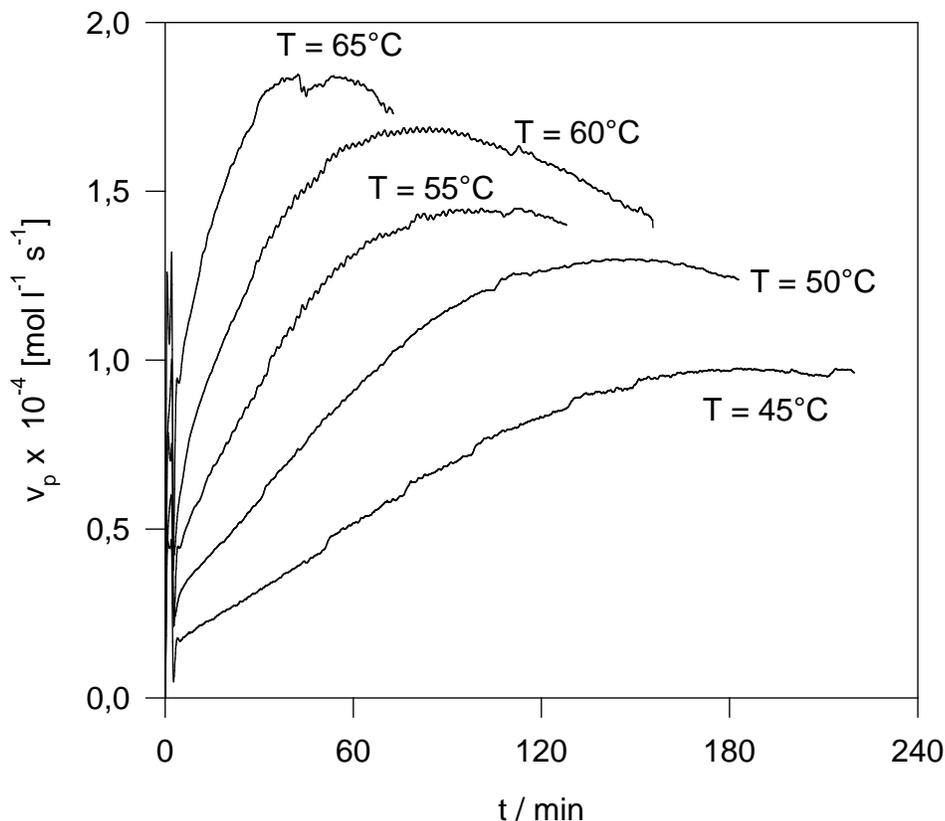


Abb. 47: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration berechnet aus kalorimetrischen Daten

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen;
1 ml 100 % Al(i-Bu)₃; rpm = 250; $c_{Zr} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

Dieser rein qualitative Verlauf ist allen, aus den unterschiedlichen Temperaturen resultierenden Polymerisationsprofilen gemein und als einheitlich zu betrachten. Die Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsprozesses kommt in zwei Faktoren zum Ausdruck. Zum einen nimmt der Maximalwert der Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Zum anderen ist die Zeitspanne, die zum Erreichen dieser maximalen Temperatur erforderlich ist, eine Funktion der Temperatur. Je höher die

Polymerisationstemperatur ist, desto weniger Zeit verstreicht bis zum Aktivitätsmaximum. Die Ausprägung dieses Zusammenhanges ist sehr markant. So genügt bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 65^\circ\text{C}$ bereits eine Zeitspanne von um die 40 Minuten, um den maximalen Wert der Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen. Bei den vergleichsweise milden Bedingungen einer Polymerisationstemperatur von nur $T = 45^\circ\text{C}$ bedarf es hierzu bereits um die 3 Stunden. Dies entspricht einem um das vier- bis fünffache erhöhtem Zeitaufwand. Die größere Beschleunigung ist auf die schnellere Fragmentation bei höheren Temperaturen zurückzuführen. In einem sich selbst aufschaukelndem Prozeß ermöglichen die höheren Temperaturen eine zügigere Polymerbildung, so dass der Fragmentationsvorgang eher einsetzen kann. Dadurch werden wiederum schneller neue aktive Zentren freigesetzt, die die Polymerisationsgeschwindigkeit weiter erhöhen.

In Tabelle 5 sind die aus den einzelnen Polymerisationen resultierenden experimentellen Polymerisationsenthalpien angegeben. Es ist keine signifikante Beziehung zwischen der Polymerisationsenthalpie und der Polymerisationstemperatur ersichtlich. Alle Werte liegen um die -87 kJ/mol und damit im vom Literaturwert vorgegebenen Bereich.

T_P [$^\circ\text{C}$]	ΔH_P [kJ/mol]
45	-86,5
50	-86,5
55	-87,5
60	-87,9
65	-85,9

Tab. 5: Polymerisationsenthalpien, ΔH_P , für die Propylenpolymerisation in flüssigem Monomer bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen

Polymerisationsbedingungen: : 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$; rpm = 250; $c_{Zr} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

4.4.4. Diskussion der Aktivierungsenergie

In Abbildung 48 ist der natürliche Logarithmus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit aus Abbildung 47 gegen den Kehrwert der Polymerisationstemperatur aufgetragen. Aus der Steigung der resultierenden Regressionsgeraden läßt sich nach Arrhenius eine Aktivierungsenergie E_A von rund 28 kJ / mol berechnen. Dieser Wert erscheint in Relation zu den Werten, die im Suspensionsprozeß für die Hauptpolymerisationsphase resultieren, recht gering. Dort sind Werte um die 70 kJ/mol üblich. Es handelt sich also beim hier experimentell gefundenen Wert um ein überraschendes Ergebnis, das daher weiter diskutiert werden muß.

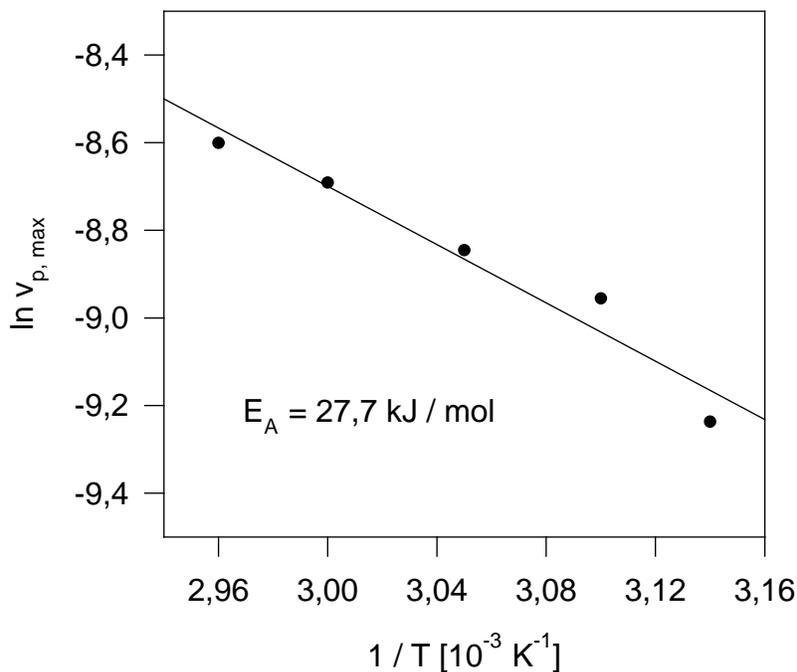


Abb. 48: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 1

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-Bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C

Auch dieser experimentelle Befund legt nahe, dass beim hier untersuchten Masseprozeß vor allem Diffusionsprozesse eine ganz maßgebliche Rolle spielen. Abermals wird als Konsequenz der offensichtlichen

Diffusionslimitierungen eine effektive Aktivierungsenergie, $E_{A,eff}$, gemessen, die sich aus den einzelnen Beiträgen der Aktivierungsenergien sowohl der Polyreaktion als auch der überlagerten Diffusion zusammensetzt [54]. Somit ist auch die eigentliche Hauptpolymerisation beim hier betrachteten Masseprozeß von Diffusionsprozessen überlagert. Dies kann mit dem Aggregatzustand des hochmolekularen Polypropylen, das die Katalysatorpartikeln umschließt, zusammenhängen. Das Polypropylen löst sich vermutlich in dem flüssigen Propylen, so dass die Ausbildung einer hochviskosen Schicht um die polymerisierenden Partikeln möglich erscheint. Denkbar ist, dass diese hochviskose Schicht die vorliegenden Diffusionslimitierungen verursacht.

4.4.5. Polymeranalytik

Tabelle 6 zeigt die vergleichende Übersicht der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 1 im Masseprozess erhaltenen Polymere. Bemerkenswert ist hier, dass auch noch bei 65°C eine sehr hohe Isotaktizität erreicht wird.

IK 1	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
65°C	237000	2,2	150,7	94,2
60°C	248000	2,2	152,5	93,2
55°C	263000	2,1	153,0	96,0
50°C	280000	2,3	153,8	94,4
45°C	284000	1,3	154,8	95,8

Tab. 6: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 1 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere Im Vergleich

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-Bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

4.5. Untersuchung der ersten Polymerisationsstadien

Wie bereits bei der Besprechung der einzelnen Polymerisationsprofile in den Abschnitten 4.4.1. und 4.4.3. angemerkt worden ist, war es notwendig, die Anfangsstadien des Polymerisationsgeschehens noch einmal genauer zu betrachten. Es galt hierbei, zwei entscheidende Fragestellungen zu klären:

- 1.) In welchem Ausmaß ist der erste Peak in den Polymerisationsprofilen der Massepolymerisation auf ein der Suspensionspolymerisation vergleichbares Vorpolymerisationsphänomen zurückführbar?
- 2.) Was passiert in den ersten Polymerisationsstadien genau, welche Prozesse laufen auf der Ebene der einzelnen Katalysatorpartikel ab? Existieren die einzelnen Phasen des *polymer growth and particle expansion* - Modells auch beim Masseprozess?

Um diese Fragen zu beantworten, wurde der Polymerisationsprozeß einer kombinierten gravimetrischen und elektronenmikroskopischen Untersuchung unterzogen.

4.5.1. Gravimetrische und reaktionskalorimetrische Untersuchung

Hierzu wurden mehrere Polymerisationen unter genau den gleichen Bedingungen durchgeführt und innerhalb der ersten drei Minuten zu fünf definierten Zeitpunkten (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 180 s) durch Methanol-Injektion gezielt abgebrochen. Anschließend wurde das angefallene Polymer mit Methanol und Salzsäure gewaschen, um das aus den Aluminiumalkylen entstandene Aluminiumoxid zu entfernen, so dass die Ausbeutewerte nicht verfälscht werden. In Abbildung 49 ist die resultierende Korrelation von Polymerausbeute mit der Zeit dargestellt.

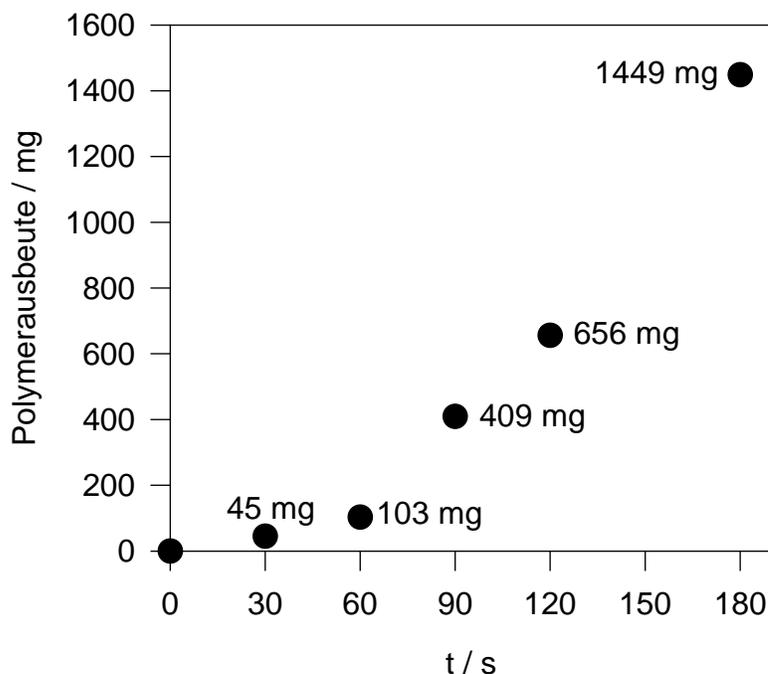


Abb. 49: Polymerausbeute nach definierten Polymerisationszeiten

Polymerisationsbedingungen: 350 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C; c_{Zr} = 7.95 × 10⁻⁶ mol / l

Wie ersichtlich wird, steigt die Polymerausbeute mit fortlaufender Polymerisationsdauer kontinuierlich an. Unter den gewählten Polymerisationsbedingungen wurde nach einer Minute rund 100 mg Polymer erhalten, nach zwei Minuten hat sich diese Menge bereits mehr als versechsfacht und nach drei Minuten liegen schließlich 1400 mg Polymer vor. Die resultierenden Polymerisate wurden im weiteren Verlauf elektronenmikroskopisch untersucht. Die experimentell gefundene Korrelation des Polymerzuwachses mit der Zeit deutet stark darauf hin, dass der erste Peak in den Polymerisationsprofilen der Massepolymerisation nicht auf eine bloße Polymerbildung zurückgeführt werden kann. Vielmehr müssen sekundäre Wärmeeffekte bei der Interpretation des ersten Peaks berücksichtigt werden. Um diesen Punkt genauer zu klären, wurden an dieser Stelle unter polymerisationsanalogen Bedingungen weitere Injektionsversuche durchgeführt, um mögliche andere Wärmeeffekte zu quantifizieren. In einer ersten Untersuchungssequenz wurde die selbe Menge an Toluol, die

ansonsten zur Injektion des Katalysators eingesetzt wird, in das System injiziert. In einer zweiten Untersuchungssequenz wurde SiO_2/MAO und Toluol in völliger Analogie zur normalen Polymerisation injiziert. An dritter Stelle wurde lediglich Argon (80 bar), mit dem die beiden Kammern des Einspritzsystems normalerweise vor dem Polymerisationsstart beaufschlagt werden, in den Polymerisationsreaktor injiziert. Um einen direkten Vergleich dieser Wärmephänomene mit einem typischen Polymerisationsprofil zu ermöglichen, wurde in Abbildung 50 der Verlauf einer gewöhnlichen Polymerisation wiedergegeben und die ersten sechs Minuten dieser Polymerisation in einem separaten Bildausschnitt vergrößert und dort mit den Wärmephänomenen aus den Injektionsversuchen verglichen. Es herrschten jeweils völlig analoge Reaktionsbedingungen.

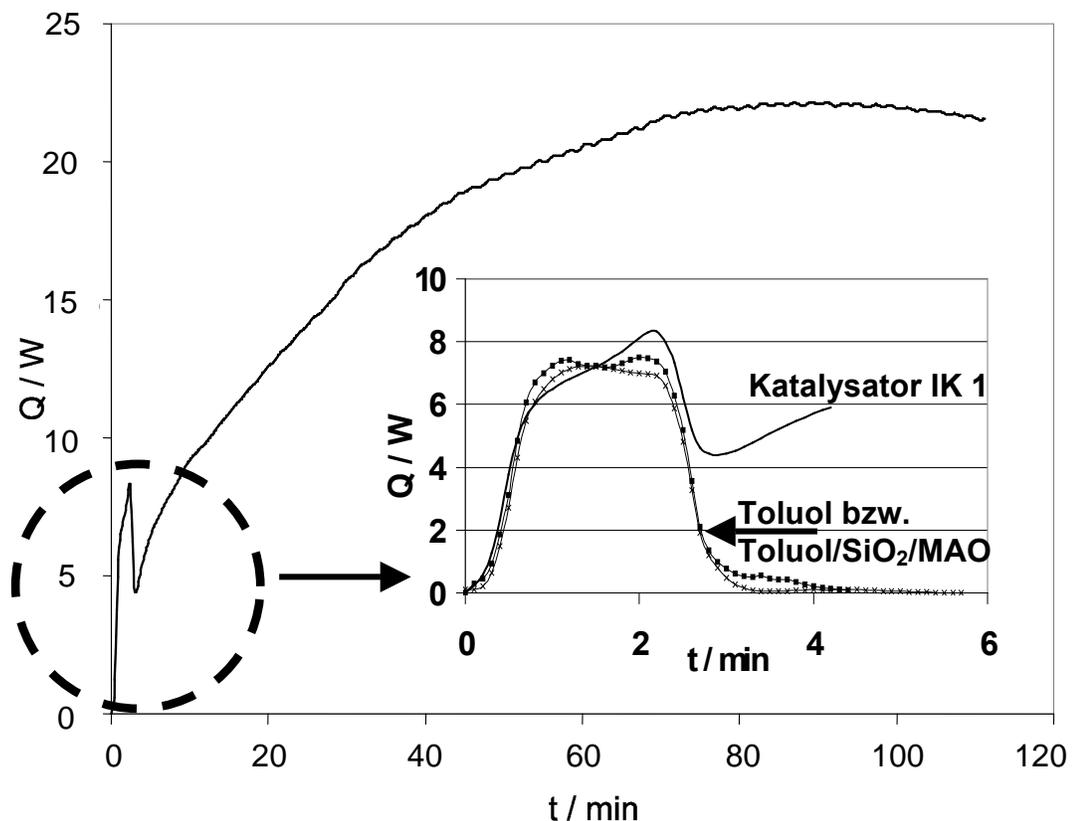


Abb. 50: Betrachtung des Injektionspeaks bei einer normalen Polymerisation mit IK 1 und Vergleich mit den resultierenden Peaks bei analoger Injektion von Toluol bzw. Toluol/SiO₂/MAO.

Wie man der Darstellung in Abb. 50 entnehmen kann, sind die einzelnen Wärmepeaks der jeweiligen Injektionsexperimente innerhalb der ersten 150 Sekunden sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht sehr ähnlich. Anschließend nehmen die Kurven einen unterschiedlichen Verlauf. So sinkt im Falle der Injektion von bloßem Toluol sowie von Toluol zuzüglich SiO_2/MAO die Wärmeentwicklung bereits nach drei Minuten wieder auf den Wert der Basislinie ab. Im Falle der gewöhnlichen Polymerisation hingegen sackt die Wärme lediglich kurz auf vier bis fünf Watt ab, um danach wieder kontinuierlich anzusteigen. Die Injektion von bloßem Argon führt hingegen lediglich zu einem endothermen Signal und ist aus diesem Grunde nicht in der Abbildung aufgeführt.

Der hier vorgenommene Vergleich der jeweiligen Peaks bestätigt die aus den gravimetrischen Untersuchungen resultierende Vermutung, dass der erste Wärmepeak in den reaktionskalorimetrisch eruierten Polymerisationsprofilen des Masseprozesses nur zu einem untergeordneten Anteil auf eine Polymerisationsaktivität zurückgeführt werden kann. Man kann davon ausgehen, dass dieser erste Peak wenigstens zwei andere Ursachen hat. Ein Grund ist sicherlich die Sättigung des injizierten Toluols mit Propylen unmittelbar nach dem Einschuß des Katalysators. Hierbei kommt es zur Freisetzung von Lösungs- und Mischungswärme. Zusätzlich ist ein weiterer Einfluss-Faktor zu berücksichtigen. Zwischen der zu injizierenden Katalysatorsuspension und der Reaktionsmasse besteht eine kleine Temperaturdifferenz. Diese ergibt sich daraus, dass das Einspritzsystem an den separaten Thermostatkreislauf des Reaktordeckels gekoppelt ist. Dieser ist um $+2^\circ\text{C}$ höher temperiert als der Reaktorinhalt, um auf diese Weise Kondensationserscheinungen des Propylens am Reaktordeckel zu verhindern. Auch dies wird einen leicht exothermen Effekt unmittelbar nach der Injektion hervorrufen. (Anmerkung: Bei den kalorimetrischen Experimenten zur Suspensionspolymerisation war diese Temperaturdifferenz noch nicht gegeben, da in diesen Versuchen die Temperierung des Einspritzsystems mit einem Heizband durchgeführt worden ist. Aus sicherheitstechnischen Gründen konnte

diese Art der Temperierung bei den Versuchen in Masse allerdings nicht mehr beibehalten werden.)

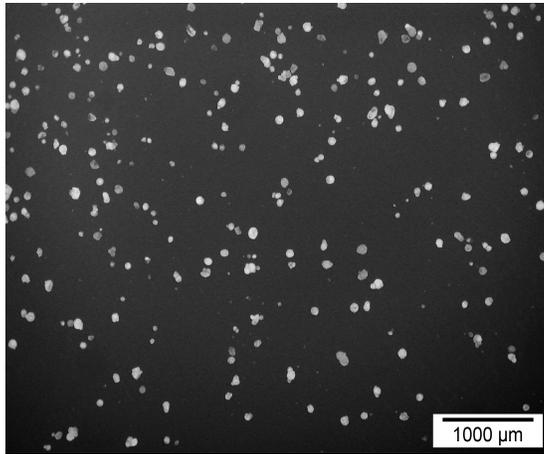
Andererseits kann auch festgestellt werden, dass mögliche Adsorptionserscheinungen von Propylen am Silica-Trägermaterial in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden können, wie der Vergleich der Kurven bezüglich Toluol bzw. Toluol/SiO₂/MAO zeigt. Dies war in diesem Zusammenhang auch so zu erwarten, da die verwendete Menge der Feststoffpartikel, die nur wenige mg ausmacht, äußerst gering ist. (Anmerkung: Beim Vergleich mit der Suspensionspolymerisation muß berücksichtigt werden, dass bei dieser mehr als zehnfach größere Partikelmengen eingesetzt worden sind und damit erheblich mehr Feststoffoberfläche zur Verfügung stand.)

Aus der Summe der gravimetrischen und reaktionskalorimetrischen Untersuchungen ergibt sich daher eindeutig, dass der erste Peak in den Polymerisationsprofilen des Masseprozesses lediglich eine entsprechende Polymerisationsaktivität suggeriert. In diesem Kontext kann der Peak also in erster Linie als eine Art Injektionsartefakt begriffen werden. Es ist wichtig, sich diese Tatsache bei der Betrachtung der Polymerisationsprofile des Masseprozess zu vergegenwärtigen. Man kann also davon ausgehen, dass bei der Polymerisation in flüssigem Monomer kein der Suspensionspolymerisation vergleichbares, zumindest aber nicht so ausgeprägtes Vorpolymerisationsphänomen vorliegt. Dies ist auch konsistent mit den Erwartungen, die infolge der wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen (maximale Monomerkonzentration, hoher Arbeitsdruck) ein viel rascheres Durchlaufen der einzelnen Polymerisationsstadien erwarten lassen.

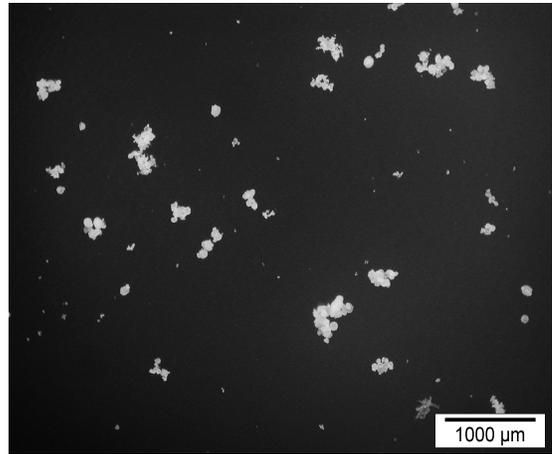
4.5.2. Lichtmikroskopische Betrachtung

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ist es schließlich gelungen, die Vorgänge während der ersten Polymerisationsstadien weiter zu erhellen. Dazu wurden die jeweiligen Polymerisate der eben beschriebenen Abbruchreihe entsprechend untersucht.

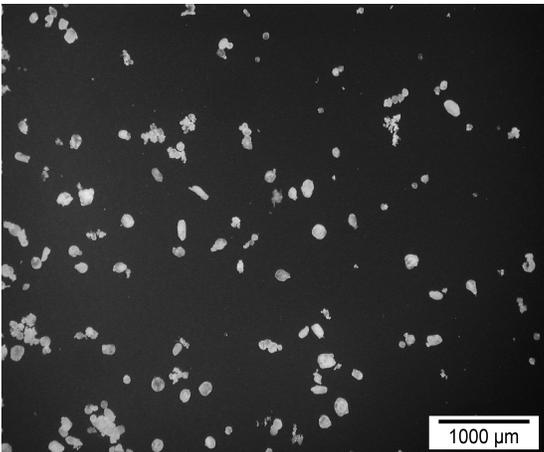
Um einen ersten Eindruck über die Dynamik des Polymerisationsvorganges zu gewinnen, wurden vor der eigentlichen elektronenmikroskopischen Analyse lichtmikroskopische Aufnahmen sowohl des eingesetzten Katalysators wie des nach der jeweiligen Polymerisationszeit resultierenden Polymeren angefertigt. Diese sind in Abb. 51 aufgeführt. Die Bilder vermitteln einen guten Überblick über Partikelform und Partikelgröße. Aus der Sequenz der Bilder wird das kontinuierliche Wachstum der Partikel über die Polymerisationsdauer klar ersichtlich. Der nahezu sphärische Charakter der ursprünglichen Katalysatorpartikel wird dabei von den wachsenden Polymerpartikeln gut repliziert [74], teilweise sind einige Polymerpartikel aggregiert. Bemerkenswerter und aufschlußreich ist aber an dieser Stelle das Partikelwachstum, das selbst in diesen frühen Polymerisationsstadien (erste drei Minuten der Polymerisation) schon signifikant ist. Hier liegt folglich ein prägnanter Unterschied zum Suspensionprozess vor, bei dem erst zu einem viel späteren Zeitpunkt eine signifikante Partikelexpansion beobachtet werden kann.



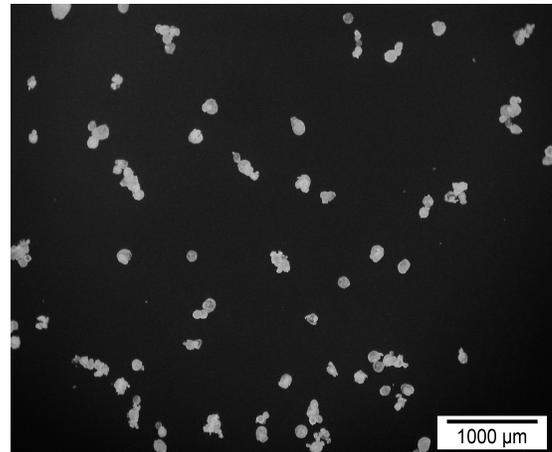
a: Katalysator



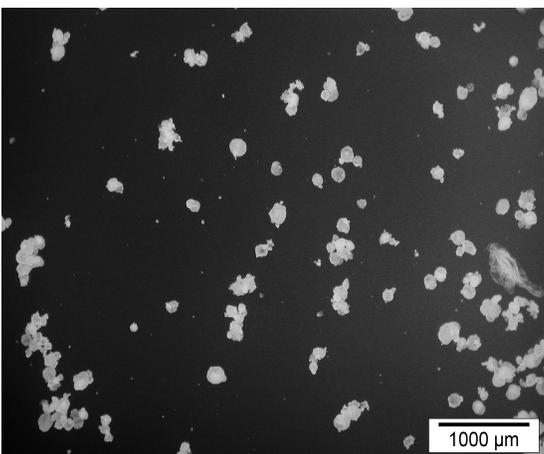
b: 30 Sekunden Polymerisation



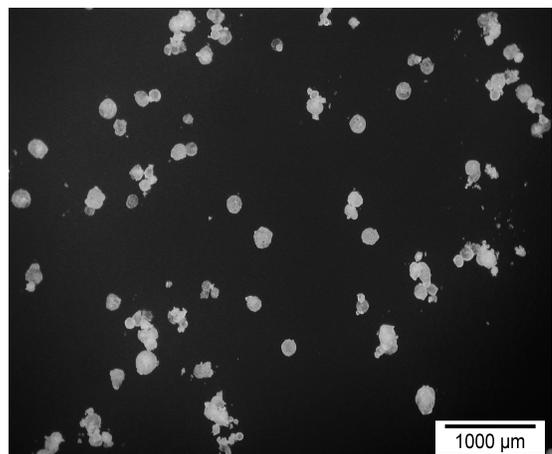
c: 60 Sekunden Polymerisation



d: 90 Sekunden Polymerisation



e: 120 Sekunden Polymerisation



f: 180 Sekunden Polymerisation

Abb. 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Partikelexpansion nach definierter Polymerisationsdauer in flüssigem Propylen bei 60°C

4.5.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist im Vergleich zu den lichtmikroskopischen noch viel aussagekräftiger. In Abbildung 52 ist der erste Teil einer entsprechenden SEM-Aufnahmesequenz geeigneter Schnitte des Katalysators bzw. der polymerisierten Partikel dargestellt. Abbildung a) zeigt den ursprünglichen Katalysator. In Abbildung b) sind charakteristische Aufnahmen von Partikeln nach halbminütiger Polymerisation in flüssigem Monomer dargestellt.

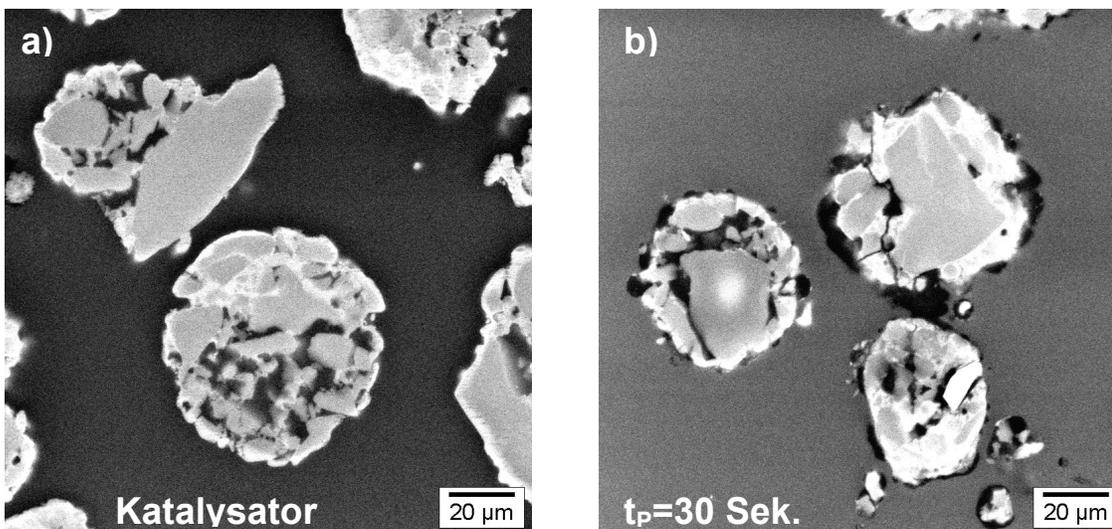
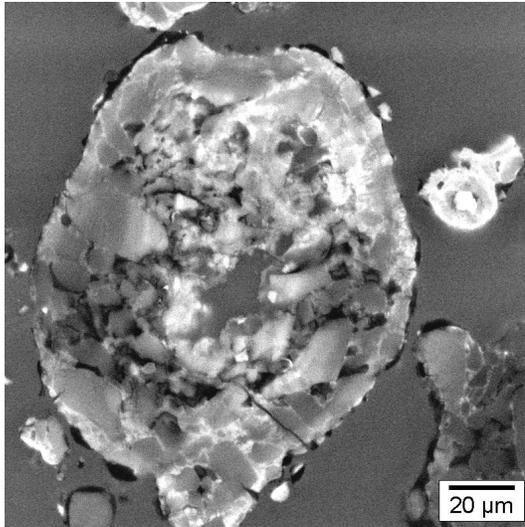


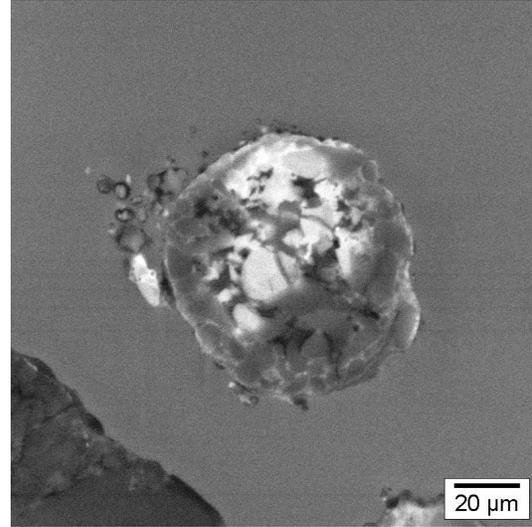
Abb. 52: Elektronenmikroskopische Aufnahmen a) des Systems IK 1 und b) von bei 60°C für 30 Sekunden polymerisierte Partikeln

Polymerisationsbedingungen: : 350 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C; c_{Zr} = 7.95 x 10⁻⁶ mol / l

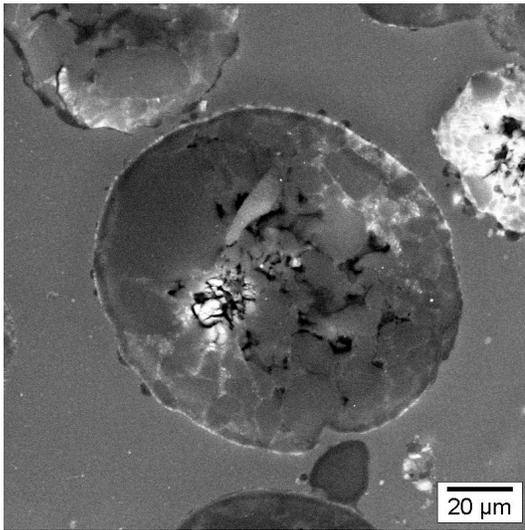
Die helleren Katalysatorpartikel sind vor dem Hintergrund des dunkleren Einbettungsharzes sehr gut zu erkennen. In Abbildung b) ist bereits Polypropylen sichtbar. Unter den gewählten Aufnahmebedingungen erscheint das Polypropylen in noch dunklerem Kontrast als das die Partikel umschließende Einbettungsharz. Es ist ersichtlich, dass die meisten Kavitäten bereits gefüllt sind. Ebenso ist an der Partikelaußenseite eine nahezu zusammenhängende Polymerbelegung ähnlich einer Schale erkennbar.



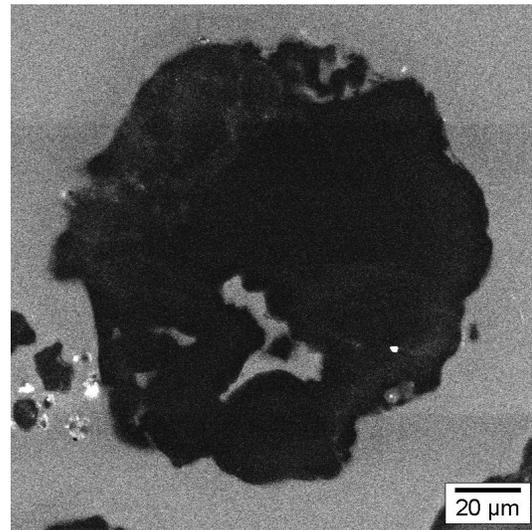
a) 60 Sekunden Polymerisation



b) 90 Sekunden Polymerisation



c) 120 Sekunden Polymerisation



d) 180 Sekunden Polymerisation

Abb. 53: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von bei 60°C für a) 60 bis d) 180 Sekunden polymerisierten Partikeln des Systems IK 1
Polymerisationsbedingungen: : 350 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-Bu)₃;
rpm = 250; T_P = 60°C; c_{Zr} = 7.95 x 10⁻⁶ mol / l

Die Aufnahmen in Abb. 53 zeigen den zweiten Teil der Aufnahmezeit der Abbruchreihe innerhalb der ersten drei Minuten. Aus Abbildung 53a wird deutlich, dass bereits nach einer Minute z. T. voll durchfragmentierte Silica-Partikel vorliegen. Die Fragmente, die noch relativ groß sind und unter den

gewählten Aufnahmebedingungen gut erkannt werden können, werden ihrerseits von der Polymermatrix zusammengehalten. Aus den Abbildungen 53b und 53c ist der Fortlauf der Polymerisation nach 90 bzw. 120 Sekunden ablesbar. Durch diese Abbildungen wird angedeutet, dass selbst im Masseprozess eine Fragmentation von außen nach innen mit schalenartiger Abfolge möglich ist, da alle größeren verbliebenen Silica-Fragmente vornehmlich um das unmittelbare Zentrum der Partikel angesiedelt sind. Nach dreiminütiger Polymerisationsdauer, Abb. 53d, sind in der dargestellten Partikel unter den gewählten Aufnahmebedingungen überhaupt keine Silica-Fragmente mehr erkennbar. Der Fragmentationsvorgang befindet sich also schon in einem fortgesetzten Stadium.

Zusammengefaßt läßt sich aus den bisherigen Erkenntnissen und den eben diskutierten elektronenmikroskopischen Aufnahmen also folgende Schlußfolgerung ableiten:

Das für den Suspensionsprozeß validierte und experimentell abgesicherte *polymer growth and particle expansion*-Modell ist in seinen elementaren Grundzügen zwar nicht vollständig, zumindest aber in modifizierter Form auf den Masseprozess der Propylenpolymerisation mit Metallocen/Mao/SiO₂-Katalysatoren übertragbar. Die einzelnen, bei der Suspensionspolymerisation wohlseparierten Polymerisationsstadien (Ausbildung einer Polymerhülle, Polymerwachstum und Fragmentation von außen nach innen, Partikelexpansion) laufen im Masseprozess ebenso, allerdings hier in geraffter Form ab, so dass die einzelnen Prozeßphasen ineinander übergehen und verwischen. Der gravierendste Unterschied zur Suspensionspolymerisation liegt aber, abgesehen vom Ausmaß des Polymerwachstums und damit der Partikelexpansion, in der Präpolymerisationsphase. Bei der Suspensionspolymerisation kann man der Präpolymerisationsphase eine kardinale Bedeutung zuschreiben. Infolge der Ausbildung einer zusammenhängenden Polymerhülle kommt es zu massiven Diffusionslimitierungen. Der somit erschwerte Monomertransport zu den aktiven

Zentren verlangsamt den Polymerisationsprozeß vorübergehend sehr stark (Induktionsperiode bzw. Phase verminderter Aktivität) und prägt im folgenden das gesamte Polymerisationsprofil nachhaltig. Beim Masseprozess wird zwar auch auf der Oberfläche eine Haut gebildet, jedoch wirkt diese bei weitem nicht so diffusionslimitierend, da dieser Effekt durch die drastischen Prozeßbedingungen überkompensiert wird und daher sehr früh ein deutliches Polymerwachstum einsetzt.

Bei der Beurteilung der eben präsentierten Schlußfolgerungen bezüglich eines Polymerwachstumsmodells für den Masseprozess muß allerdings ein zusätzlicher Faktor berücksichtigt werden. Das gerade skizzierte Modell darf nur als Richtschnur, nicht aber als eine allgemeingültige Norm verstanden werden. Nicht alle Polymerisationspartikel zeigen die eben aufgezeigten Charakteristika in der gleichen Weise und Ausprägung. Das der Modellvorstellung zugrunde liegende Grundmuster kann jedoch als verbindlich angesehen werden und die Abweichungen vom idealisierten Modell liegen dabei jeweils in den Grenzen dieses Grundmusters. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen und um einen besseren Überblick über das Verhalten einer größeren Anzahl von Partikeln zu geben, so dass der subjektive Faktor der Partikelauswahl in den Hintergrund tritt, wurden in Abbildung 54 sechs Übersichtsaufnahmen der entsprechenden Partikel aus den Abb 52-53 wiedergegeben. In diesen Aufnahmen sind die zuvor besprochenen Partikel durch Quadrate kenntlich gemacht, so dass sie leichter wiedererkannt werden können. Auf den ersten Blick wird wiederum deutlich, dass mit fortschreitender Polymerisationsdauer kontinuierlich mehr Polymer gebildet wird. Dies kann man an der Größenzunahme der Partikel erkennen, aber auch daran, dass die Partikel entsprechend dunkler werden. Dies ist sowohl mit der gravimetrischen Analyse wie mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen konsistent.

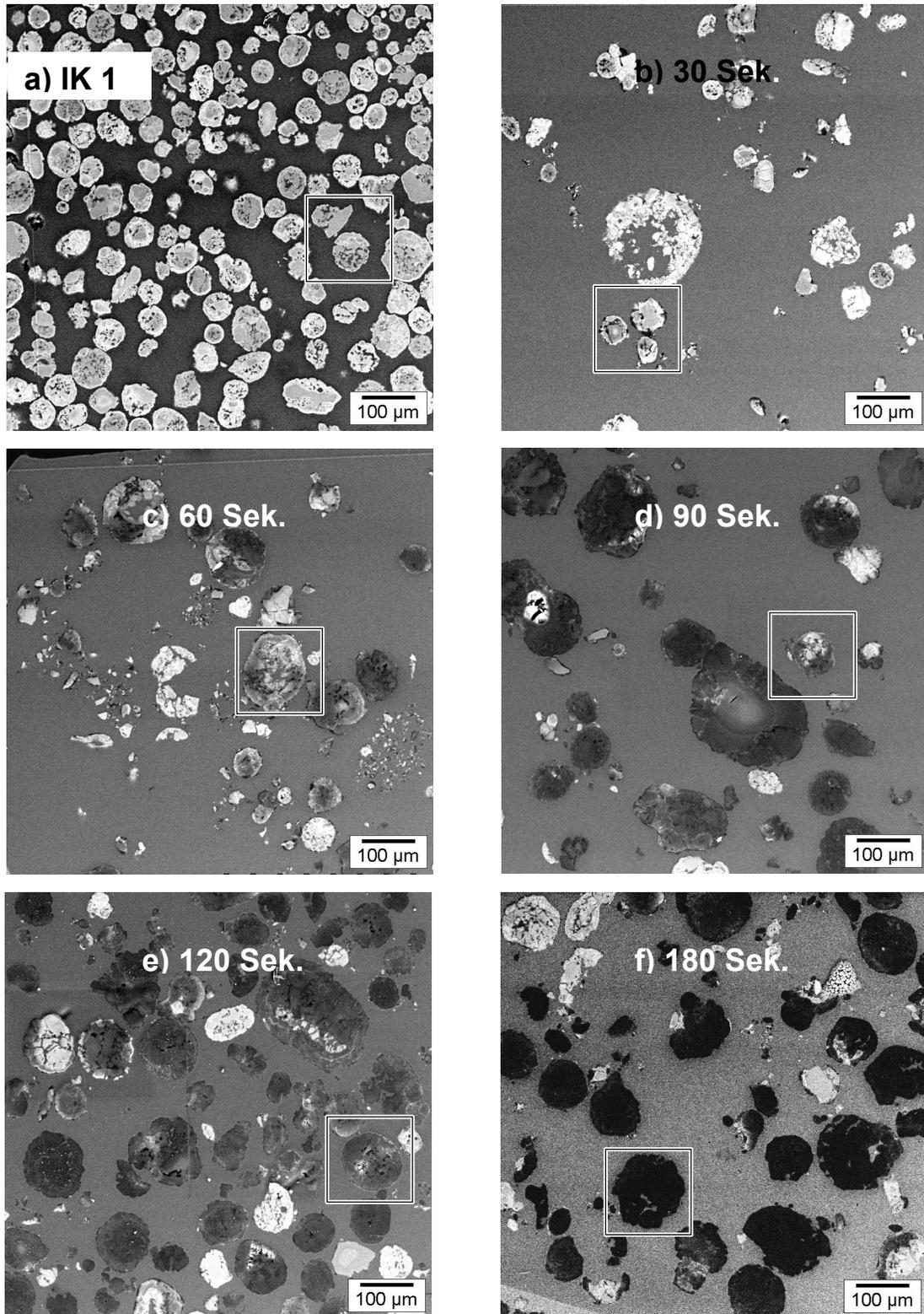


Abb. 54: SEM-Übersichtsaufnahmen a) des Systems IK 1 und polymerisierter Partikel nach b) 30 bis f) 180 Sekunden Polymerisationszeit
Polymerisationsbedingungen: siehe Abb. 52!

Wichtig ist an dieser Stelle auch, der Unterschiedlichkeit im Polymerisationsverhalten einzelner Partikel gewahr zu werden. So liegen z. B. nach drei Minuten Polymerisation noch teilweise unfragmentierte Partikel vor, während andererseits bereits nach einer Minute schon vereinzelt Partikel in fortgeschrittenem Fragmentationsstadium zu sehen sind. Es gibt also durchaus Partikel, die sich allenfalls am Rande des allgemeingültigen Trends bewegen. Der Trend jedoch bleibt dennoch unzweifelhaft erkennbar.

4.5.4. Korrelation von Katalysatoraktivität mit der MAO-Beladung in frühen Polymerisationsstadien

Das individuelle Polymerisationsverhalten der einzelnen Katalysatorpartikel fällt bei einer globalen Betrachtung der Polymerisationscharakteristik, z. B. in Form der reaktionskalorimetrisch eruierten, integralen Polymerisationsprofile, nicht ins Gewicht. Im Zusammenhang mit der Entwicklung einer mit der Realität weitgehend konsistenten Modellvorstellung ist aber gerade das Verständnis der Vorgänge auf Partikelebene von großer Bedeutung. Für die Unterschiedlichkeit des Anspringverhaltens bzw. für die Ausprägung differierender Individualkinetiken erscheinen vor allem zwei Faktoren ausschlaggebend, die beide auf die Katalysatorpräparation zurückzuführen sind.

Zum einen ist es z. B. unumgänglich, schon im Verlauf der Herstellung des trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatorsystems z. T. bereits deaktivierte, also „tote“ Katalysatorpartikel zu generieren. Nicht zuletzt bei der abschließenden Trocknung des Katalysatorpräparates, die üblicherweise mit durchströmenden N_2 in einer entsprechenden Schlenkfritte durchgeführt wird, sind solche Verluste nicht zu vermeiden. Der verhältnismäßig große Anteil von rund 50 % schlechter bzw. langsamer startender bzw. polymerisierender Partikel in der vorliegenden Untersuchung läßt sich damit allerdings nicht erklären. Die Ursache hierfür sollte daher in erster Linie mit der Verteilung der katalytisch aktiven Komponente auf den einzelnen Partikeln in Zusammenhang stehen.

Um die genaue Ursache des abweichenden Wachstums- und Anspringverhaltens einzelner Partikel abzuklären, war es deshalb notwendig, weitere SEM/EDX-Untersuchungen durchzuführen. Die entsprechenden Aufnahmen bezüglich des Katalysatormaterials sind in Abbildung 55 zusammengestellt.

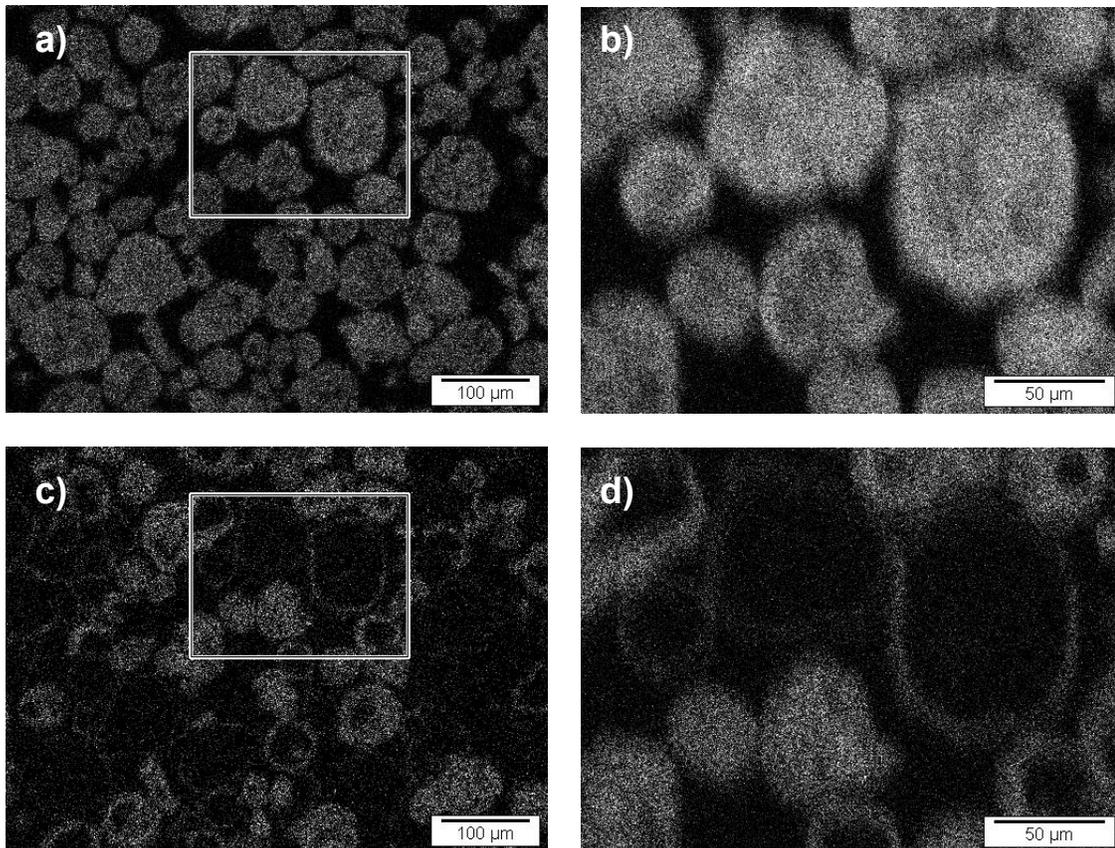


Abb. 55: EDX-Mapping-Aufnahmen eines Blockanschnittes des Systems IK 1
a) und b) bezüglich Silizium; c) und d) bezüglich Aluminium

In den Abbildung wird durch EDX-Aufnahmen sowohl die Elementverteilung von Silizium als auch die von Aluminium ersichtlich. Die Silizium-Darstellung ist in diesem Zusammenhang nur wichtig, um eine konkrete Vorstellung der jeweiligen Partikelgestalt zu gewinnen, so dass die korrespondierenden Al-Aufnahmen richtig verstanden werden können.

Die EDX-Mapping Aufnahmen bezüglich Al sind sehr aufschlußreich, da sie direkt die Verteilung des wichtigen Cokatalysators MAO widerspiegeln. Man erkennt, dass auf den präsentierten Bildausschnitten annähernd rund 50 % aller Partikel eine durchgehend homogene Verteilung des Elementes Aluminium über die gesamte Partikel zeigen. Der Rest der Partikel zeigt eine eher ungleichmäßige Verteilung der Aluminiumkomponente mit einer Tendenz zu einer Schalenbildung. Schalenbildung bedeutet in diesem Zusammenhang eine Anreicherung von Aluminium in den äußeren Bereichen der Partikel verbunden mit einer sehr weitgehenden Verarmung im Inneren. Somit können die Schalenbildung als auch die durchgehend homogene Verteilung als die beiden Extremfälle der Partikelbeladung bei dieser Katalysatorcharge betrachtet werden, zwischen denen die Belegungsqualität über die Gesamtheit der Partikel variiert. In den beiden EDX-Linescans in Abb. 56 werden diese beiden Extremfälle der Al-Belegung gut dokumentiert.

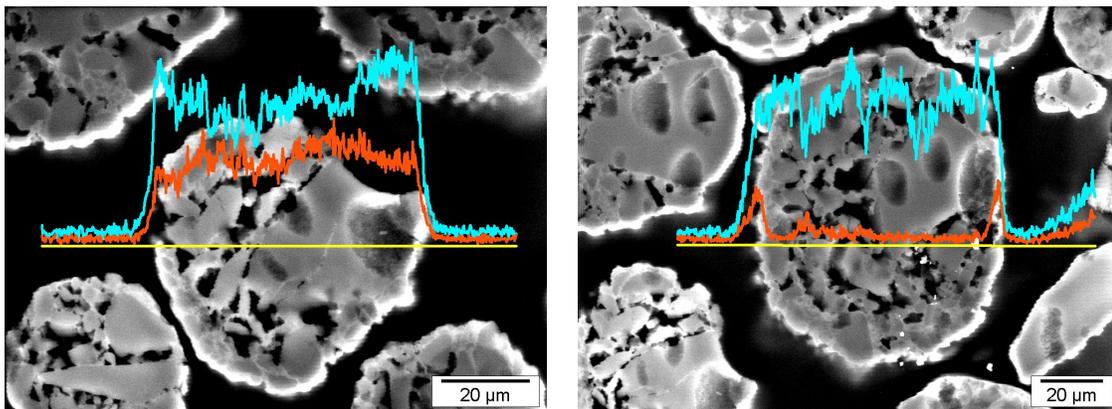


Abb. 56: EDX-Linescan-Analysen bezüglich Silizium (helle Linie) sowie Aluminium (dunkle Linie) für exemplarische Partikel mit a) homogener Al-Verteilung und b) Schalenbildung

Diese Variation in der Aluminium- und damit MAO-Verteilung spielt eine Schlüsselrolle bei der Beurteilung des Anspringverhaltens der vorliegenden Katalysatorcharge, wie es in der Abbildung 54 dokumentiert ist.

Mit weiteren EDX-Untersuchungen konnte der Zusammenhang zwischen der Aluminiumbelegung und dem Anspringverhalten sehr genau herausgearbeitet

werden. Dazu wurden Aluminium- und Silizium-Bestimmungen einzelner Polymerisate mittels EDX-Spot-Analyse durchgeführt. Das betreffende Polymer wurde allerdings vor dieser Untersuchungssequenz nicht mit Salzsäure gewaschen, um den Al-Gehalt auf dem Trägermaterial nicht zu verfälschen. In diesem Zusammenhang sind die exemplarischen Abbildungen 57a und 57b zu sehen. Abbildung 57a dokumentiert das Si/Al-Verhältnis für zwei charakteristische Partikel des ursprünglichen Katalysators (vgl. auch mit Abb. 55 – selber Bildausschnitt).

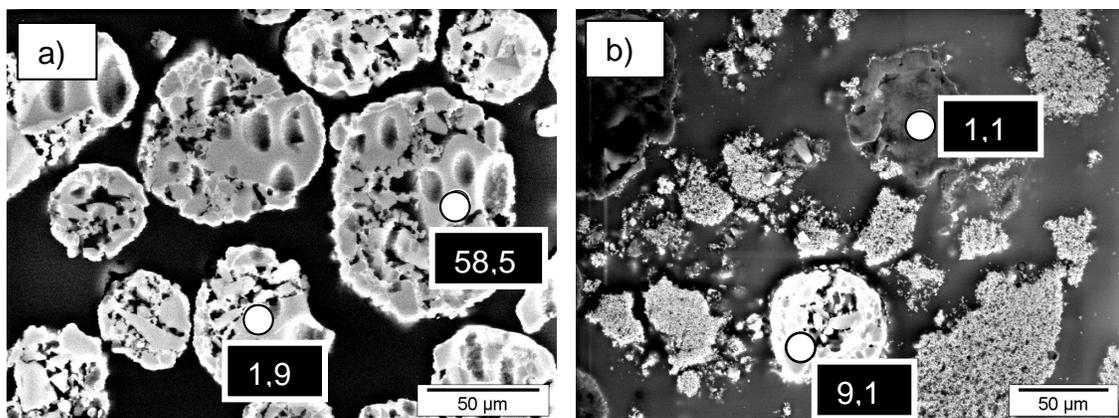


Abb. 57: EDX-Spot-Analysen des Si/Al-Verhältnisses für a) das originäre Katalysatorsystem IK 1 und b) für das 90 Sekunden polymerisierte System

Aus der vorliegenden Abbildung wird ersichtlich, dass die Partikel mit Al-Schalenbildung und Verarmung im Innern (vergleiche hierzu auch Abb. 55c und d) ein deutlich höheres Si-zu-Al-Verhältnis hat als die Partikel mit der durchgehend homogenen Verteilung. Dies ist auch so zu erwarten.

Aufschlußreich ist nun die Betrachtung von Abbildung 57b. Diese Abbildung betrifft einen Ausschnitt aus einer Polymerprobe, die 90 Sekunden polymerisiert und anschließend lediglich mit Methanol gewaschen wurde. Wie man erkennen kann, findet man für die deutlich polymerisierte, d. h. die dunklere Partikel ein wesentlich niedrigeres Si/Al-Verhältnis als bei der nahezu unveränderten, d. h. weißen Partikel. Zwar ist der Unterschied hier nicht in derselben Art ausgeprägt

wie im Beispiel des originären Katalysators, dennoch ist der Unterschied signifikant und auch qualitativ reproduzierbar. Dieser Befund ist ein sehr sicherer und wichtiger Hinweis zur Erklärung des unterschiedlichen Anspringverhaltens und sogar des individuellen Charakters des gesamten Polymerisationsverhaltens einzelner Partikel. Je homogener und gleichmäßiger der Cokatalysator MAO über die Katalysatorpartikel verteilt ist, desto schneller wird auch der Polymerisationsprozeß starten bzw. ablaufen. Umgekehrt führt eine Al-Schalenbildung einhergehend mit einer Verarmung im Innern zu einer deutlichen reduzierten Dynamik des Anspringverhaltens.

Dieser interessante Befund unterstreicht einmal mehr die besondere Wichtigkeit des Cokatalysators MAO für die Olefinpolymerisation mit trägerfixierten Metallocenen. Nur eine adäquate und optimierte Trägerung der MAO-Komponente, die zu einer homogenen MAO-Verteilung über die Partikel führt und gleichzeitig eine vollständige Aktivierung der Zirconium-Komponente gewährleistet, ermöglicht ein zufriedenstellendes Leistungsverhalten der entsprechenden Katalysatorcharge.

Die MAO-Schalenbildung bei gleichzeitiger Verarmung des Partikelinneren an MAO ist im übrigen auch für die Verarbeitung des entsprechend resultierenden Polypropylens sehr nachteilig. Aufgrund mangelhafter Partikeldurchdringung mit der Al-Aktivkomponente können im anfallenden Polymerisat vermehrt unzureichend fragmentierte Feststoffanteile bzw. Silicabruchstücke auftreten. Dies würde sich z. B. im Bereich Folien, einem wichtigen Produktbereich der PP-Schiene, abträglich auf die Folienqualität auswirken. Hier könnte es zu einer unerwünschten und vermehrten Mikrostippenbildung als Folge unzureichend fragmentierter Feststoffanteile kommen. Das gleiche gilt für die Weiterverarbeitung im Faserbereich. Hier resultieren z. T. ungünstigere Standzeiten der Filter für flüssiges Polypropylen vor den Spinndüsen bis hin zu einer Verstopfung der Filter.

4.5.5. Fragmentationsgrades des Trägermaterials

Die in Abschnitt 4.4.4.3.1. diskutierten elektronenmikroskopischen Untersuchungen legen nahe, den Fragmentationsgrad des Trägermaterials im fortgeschrittenen Polymerisationsstadium genauer zu betrachten. Daher wurde abschließend eine TEM-Untersuchung des nach fortgeschrittenem Polymerisationsstadium resultierenden Polymerisats durchgeführt. Entsprechend zeigt Abbildung 58 eine TEM-Aufnahme eines ultradünnen Schnittes einer Polymerpartikel nach 90 minütiger Polymerisation bei 60°C.

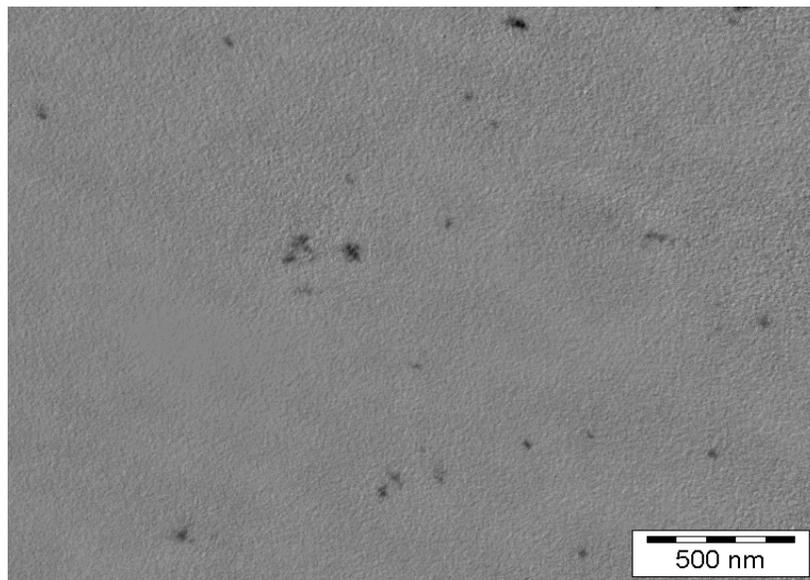


Abb. 58: TEM-Aufnahme einer Polymerpartikel nach 90 min. Polymerisation in flüssigem Propylen bei 60°C

Polymerisationsbedingungen: 430 g Propylen; 1 ml 100 % Al(i-Bu)₃; rpm = 250; T_P = 60°C; c_{Zr} = 1.12 x 10⁻⁶ mol / l

Wie man der Abbildung entnehmen kann, liegen nach einer 90 minütigen Propylenpolymerisation in Masse unter industriellen Bedingungen nur noch sehr kleine Silica-Fragmente in einem Größenordnungsbereich von rund 10 bis 20 nm fein dispergiert in der Polymermatrix vor. Dabei entsprechen in der TEM-

Aufnahme die dunklen Punkte den Silica-Fragmenten und der graue Bildhintergrund der Polymermatrix. Der Expansionsgrad der Partikel ist also so groß, dass die SiO_2 -Fragmente des Trägermaterials im Polymeren ausreichend verdünnt werden. Bei den in Abbildung 58 sichtbaren SiO_2 -Fragmenten handelt es sich um die Primärpartikeln, die, wie in Kapitel 3.4. bereits erklärt wurde, als kleinste Untereinheiten des Trägermaterials betrachtet werden können. Die Partikelfragmentation bis auf Primärpartikelgröße kann als Idealfall betrachtet werden, der in der industriellen Praxis angestrebt wird und dort auch zum größten Teil erreicht wird. Zu beachten ist hier, dass eine unvollständige Fragmentation in erster Linie durch Anreicherungsprozesse bei der Weiterverarbeitung zu Problemen führt, beispielsweise in Form der in Kapitel 4.5.4. angesprochenen Filterverstopfungen.

Damit entspricht die Massepolymerisation was die Fragmentation des Trägermaterials betrifft, völlig den Beobachtungen bei der Suspensionspolymerisation. Auch dort findet man eine Fragmentation des Trägermaterials bis auf die Primärpartikel, aber nicht darüber hinaus.

Somit kann man also an dieser Stelle noch einmal festhalten, dass die wesentlichen Grundzüge und Merkmale des Finkschen *polymer growth and particle expansion*-Modells, das für den Suspensionsprozeß konzipiert wurde, in modifizierter auch auf den industriell relevanten Masseprozess übertragbar sind.

4.6. Beeinflussung der Diffusionslimitierungen beim Masseprozeß

Die Auswertung der reaktionskalorimetrischen bzw. kinetischen Kurven hat nahegelegt, dass bei der Massepolymerisation von Propylen mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren Diffusionslimitierungen einen entscheidenden Einfluß auf die Polymerisationscharakteristik haben. Bei der Suspensionspolymerisation war es generell noch so, dass hauptsächlich die Vorpolymerisationsphase durch Diffusionseffekte geprägt wurde. Bei der betrachteten Massepolymerisation mit dem System IK 1 erstreckt sich die Diffusionsproblematik dagegen auf einen längeren Zeitraum. Dies wird zumindest durch die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie, durch die Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration als auch durch den erhöhten Zeitaufwand zur Erreichung der jeweiligen Aktivitätsmaxima angedeutet. Um mehr Informationen über diese Diffusionsproblematik zu erhalten, wurden weitere, modifizierte Polymerisationsreaktionen in flüssigem Propylen untersucht

4.6.1 Polymerisation mit präpolymerisiertem Katalysator

In Analogie zu Kap. 3.5.7.1. wurde der Katalysator vor der eigentlichen Propylenpolymerisation wiederum einer Vorpolymerisation in reinem 1-Octen unterworfen. Auf diese Weise sollte geprüft werden, in welcher Weise eine amorphe Polymerhülle aus Poly(1-octen) die Reaktionskinetik beeinflusst.

Abbildung 59 zeigt den direkten Vergleich des Polymerisationsprofils des unbehandelten Katalysators IK 1 mit demselben Katalysatorsystem, das zuvor in 1-Octen präpolymerisiert wurde.

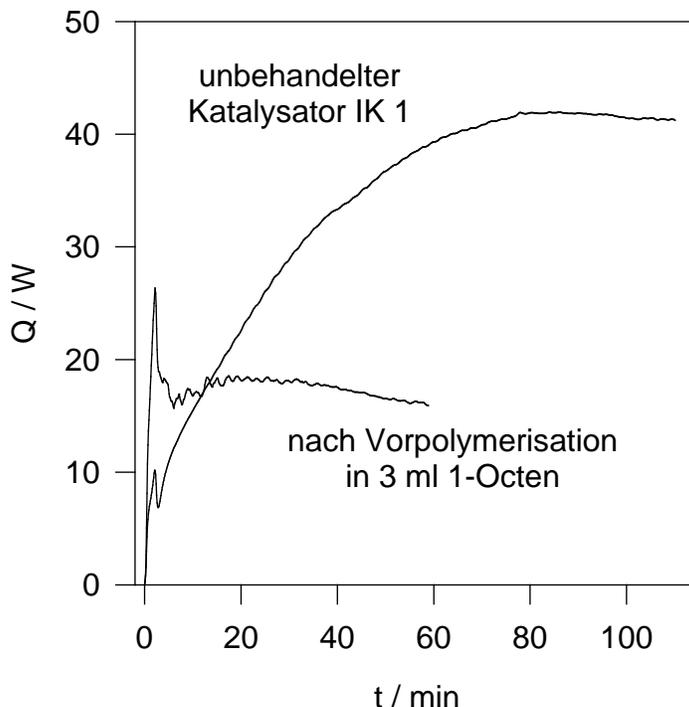


Abb. 59: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylenhomopolymerisation mit in 1-Octen präpolymerisiertem IK 1

Polymerisationsbedingungen 1-Octen-Präpolymerisation: IK1 wird mit 3 ml 1-Octen/0.1 ml TIBA 15 min. bei 20°C gerührt ;[Zr]= 2.24×10^{-6} mol / l; 1-Octen-Überschuß wird im Vakuum entfernt.

Polymerisationsbedingungen 430 g Propylen; $T_P = 60^\circ\text{C}$; 1 ml 100 % $\text{Al}(i\text{-bu})_3$; rpm = 250; [Zr]= 2.24×10^{-6} mol / l

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, hat eine Vorpolymerisation des trägerfixierten Katalysators hinsichtlich dessen späteren Einsatz in der Massepolymerisation von Propylen einen ganz gravierenden Einfluß auf das Polymerisationsprofil. Die Ausbildung der amorphen Präpolymerhülle aus Poly(1-octen) führt dazu, dass der erste Peak bei der Massepolymerisation mit dem vorpolymerisierten Katalysator signifikant größer ist als im Falle des unbehandelten Katalysators. Anders als bei der Polymerisation mit dem unbehandelten Katalysator, bei der der erste Peak zum überwiegenden Teil als physikalisches Phänomen betrachtet werden kann (siehe Kap. 4.5.1.), muß der hier im Falle des vorpolymerisierten Katalysators auftretende Peak mit einer Polymerisationsaktivität korreliert und kann somit als Präpolymerpeak gedeutet

werden. Im Anschluß an diesen ersten Peak fällt die Polymerisationsgeschwindigkeit kurz ab, bleibt dann aber weitestgehend konstant. Dementsprechend fällt die Phase des langsamen Aktivitätsanstieges des unbehandelten Katalysators, die in diesem Fall an die achtzig Minuten dauert, jetzt vollkommen weg. Zudem beobachtet man einen beträchtlichen Aktivitätsunterschied zwischen unbehandeltem und vorpolymerisiertem Katalysator. Das unbehandelte System erreicht eine mehr als doppelt so große Endaktivität. Diese Diskrepanz kann auf die Katalysatorpräparation zurückgeführt werden. Die Vorpolymerisation in 1-Octen unter Zugabe von TIBA führt analog zu Kap. 3.5.7.1. erneut zu Verklebungen im Schlenkgefäß, so dass es nicht gelingt den Katalysator quantitativ in den Polymerisationsreaktor einzubringen. Da die bei der Massepolymerisation eingesetzte Katalysatormenge aber ungleich kleiner ist als beim Suspensionsprozeß, fallen die Rückstände im Schlenkgefäß in diesem Fall wesentlich stärker ins Gewicht.

Wie die durch die Vorpolymerisation des Katalysators veränderte Polymerisationskurve z. B. in Bezug auf das Fragmentationsverhalten oder auf eine Veränderung der Diffusionslimitierungen interpretiert werden kann, läßt sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht sagen. Hierzu wären weitere Polymerisationen und eine elektronenmikroskopische Analyse der Polymerisate notwendig.

4.6.2. Einfluß von Ethylen

Um eine weitere Vergleichsmöglichkeit bezüglich des Anspringverhaltens des Katalysators zu gewinnen, wurde dieser vor der eigentlichen Polymerisation in einem Schlenkgefäß einer drucklosen Vorpolymerisation mit Ethylen unterworfen. Dazu wurde der Katalysator in Toluol unter Zugabe von TIBA suspendiert und bei Raumtemperatur wurde unter Rühren für 10 Minuten Ethylen durchgeleitet. Danach wurde der auf diese Weise vorbehandelte Katalysator für eine normale Massepolymerisation in Propylen eingesetzt. Abbildung 60 zeigt den direkten Vergleich eines solcherart mit Ethylen vorpolymerisierten Katalysators mit dem unbehandeltem IK 1-System.

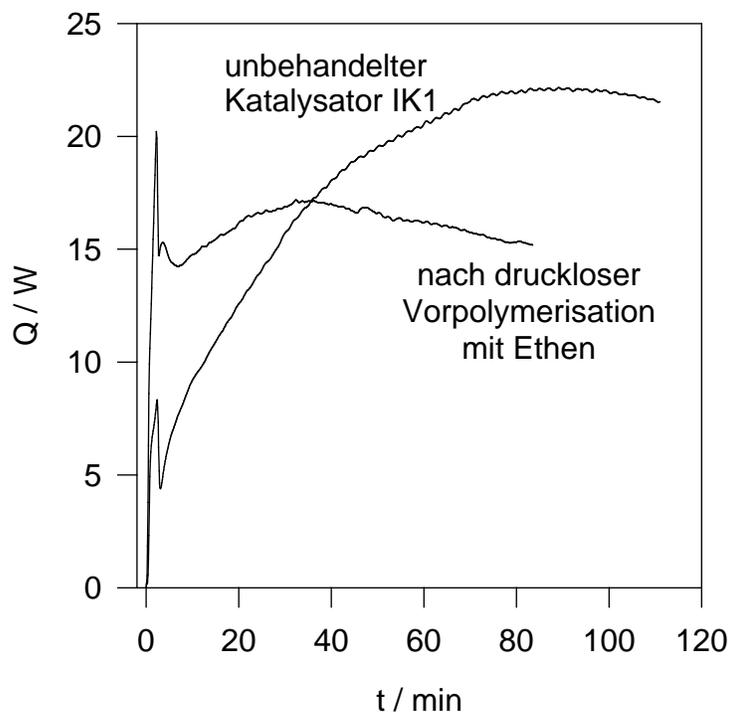


Abb. 60: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylenhomopolymerisation mit in Ethylen präpolymerisiertem IK 1

Polymerisationsbedingungen: Ethylen-Präpolymerisation: IK 1 wird in 3 ml Toluol/0.1 ml TIBA 10 min. drucklos bei 20°C gerührt; $[Zr] = 1,47 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; 1-Octen-Überschuß wird im Vakuum entfernt. Polymerisationsbedingungen 430 g Propylen; $T_P = 60^\circ\text{C}$; 1 ml 100 % $Al(i-bu)_3$; rpm = 250; $[Zr] = 1,47 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, resultiert ein ähnliches Bild wie im Falle des in 1-Octen vorpolymerisierten Katalysators. Der erste Peak ist deutlich größer als beim unbehandelten Katalysator und muß daher auf eine erhöhte Polymerisationsaktivität zurückgeführt werden. Wiederum scheint die Bildung einer Präpolymerhülle denkbar. Danach fällt die Aktivität kurz ab, steigt anschließend in einem Zeitraum von rund 30 Minuten gelinde an, erreicht ein lokales Maximum und fällt anschließend wieder leicht ab. Die zum Erreichen des Aktivitätsmaximums notwendige Zeitspanne ist drastisch verkürzt. Wenn man die Katalysatorpartikel in Ethylen vorpolymerisiert, wäre jedoch auch eine konträre Reaktionskinetik denkbar. Die Ausbildung einer kristallinen Polyethylenschicht um die Katalysatorpartikel sollte dazu führen, dass die Diffusionsbarriere für das Propylen in der Massepolymerisation noch größer

wird. Als Folge sollte das Aktivitätsmaximum später erreicht werden. Auf Basis der hier vorliegenden Polymerisationskurve lassen sich aber hierzu keine gesicherten Interpretationen ableiten. Um hier zu einem wirklichen Verständnis zu kommen, sind ebenfalls eine Reihe zusätzlicher Untersuchungen notwendig.

In einem anderen Experiment wurde vor der Polymerisation zusätzlich zum Propylen noch 0.02 mol Ethylen in den Reaktor gegeben. Auf eine zusätzliche Vorpolymerisation wurde hierbei verzichtet. In der Abbildung 61 ist diesbezüglich der Einfluß des Ethylens auf die betrachtete Reaktion dargestellt. Daneben ist als Vergleich der Kurvenverlauf für den unbehandelten Katalysator wiedergegeben.

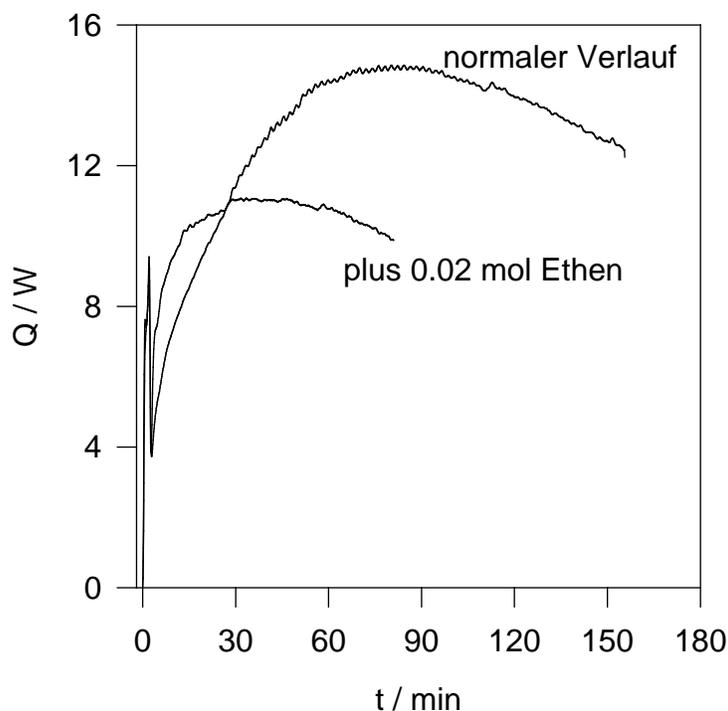


Abb. 61: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylen polymerisation in Anwesenheit geringer Mengen Ethylen

Polymerisationsbedingungen: $T_P = 60^\circ\text{C}$; 430 g Propylen; 0.02 mol Ethylen; $[\text{Zr}] = 1,12 \times 10^{-6} \text{ mol / l}$; 1 ml 100 % $\text{Al}(\text{i-bu})_3$; rpm = 250

In diesem Fall unterscheidet sich die Intensität des ersten Aktivitätspeaks in beiden Fällen nicht sehr gravierend. Als Folge der Ethylenzugabe wird aber das folgende lokale Aktivitätsmaximum bereits nach 30 Minuten erreicht. Im Fall des unbehandelten Katalysators sind dagegen rund 90 Minuten erforderlich. Diese Reaktionsbeschleunigung scheint in Analogie zum in Abbildung 60 beobachteten Effekt zu stehen. Zum Verständnis des Effektes bietet sich auch hier eine Serie weiterführender Versuche an.

4.6.3. Einfluß von Wasserstoff

Wie bereits in den Ausführungen zu den Suspensionsversuchen dargelegt wurde, können mit Hilfe von Wasserstoff schlafende Zentren reaktiviert und Molmassen eingestellt werden. Auch im Bereich der Massepolymerisation von Propylen wird Wasserstoff in diesem Zusammenhang breit eingesetzt. Abb. 62 veranschaulicht exemplarisch die Auswirkung von Wasserstoff auf das Polymerisationsprofil. Dazu wurden vor der Reaktion 0.014 mol Wasserstoff in den Reaktor dosiert.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, wird die Polymerisationscharakteristik durch die Wasserstoffzugabe deutlich verändert. Der erste Peak ist wesentlich höher als bei einer gewöhnlichen Polymerisation ohne Wasserstoff. Danach fällt die Aktivität ganz kurz ab und geht beinahe unmittelbar darauf unter einem erneuten Aktivitätsanstieg in ein Maximum über. Dieses ist bereits nach 10 Minuten erreicht. Danach nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder stetig ab.

Auch in diesem Fall ist zu betonen, dass die Wirkungsweise des Wasserstoffs auf die Polymerisation noch nicht geklärt ist. Wichtig ist an dieser Stelle lediglich, den starken Einfluß einer Wasserstoffzugabe auf das Polymerisationsprofil zu erkennen. Mögliche Interpretationsansätze sind vorwiegend hypothetischer Natur und bedürfen ebenso wie die anderen in

Kapitel 4.6. vorgestellten Phänomene weiterer experimenteller Befunde zu ihrer Klärung.

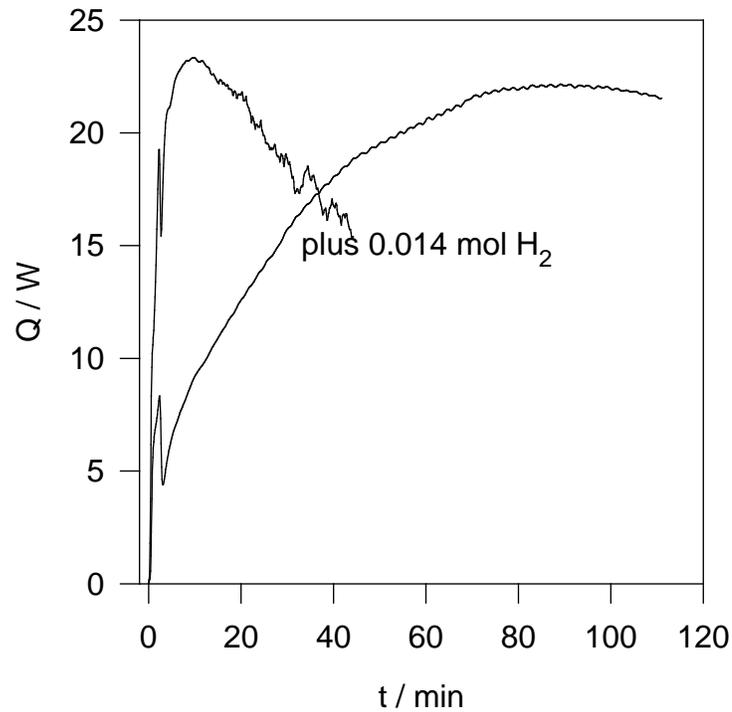


Abb. 62: Propylen-Polymerisationscharakteristik für die Propylen polymerisation in Anwesenheit von H₂

Polymerisationsbedingungen: $T_p = 60^\circ\text{C}$; 430 g Propylen; 0.014 mol H₂; $[\text{Zr}] = 1,47 \times 10^{-6}$ mol/l; 1 ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250

4.6.4. Schlußfolgerungen und Zwischenbetrachtung

Aus den ab Kapiteln 4.4.1 präsentierten und diskutierten Untersuchungsergebnissen geht klar hervor, dass mit der Wärmeflußkalorimetrie auch auf dem technischen sehr bedeutsamen Feld der Massepolymerisation von Propen mit trägerfixierten Metallocen / MAO-Katalysatoren verlässliche und vor allem auch aussagekräftige kinetische Untersuchungen durchgeführt werden können. Alle in Frage kommenden Kriterien, wie z. B. die Reproduzierbarkeit, die Werte für die Polymerisationsenthalpien, die qualitative Einheitlichkeit der Polymerisationsprofile bei wachsender Katalysatormenge sowie die Korrelationskoeffizienten der entsprechenden Regressionsgeraden, unterstreichen die Stichhaltigkeit der kalorimetrischen Resultate und beweisen in summa ihre Richtigkeit. Somit gelang es, entgegen pessimistischer Einschätzung in der Literatur, wichtige neue Erkenntnisse und Inhalte im Zusammenhang mit dem beschriebenen Polymerisationsprozeß zu erarbeiten.

Darüber hinaus ist es im Zusammenspiel mit der klassischen Gravimetrie sowie der Elektronenmikroskopie gelungen, die ersten Polymerisationsstadien detailliert zu untersuchen und die dabei ablaufenden Vorgänge zu verstehen. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die grundlegenden Vorstellungen des für den Suspensionsprozeß von Fink et al. etablierten *polymer growth and particle Expansion* – Modells zumindest in modifizierter Form auch auf den industriell relevanten Masseprozeß übertragbar sind. Beim Masseprozeß laufen die unter den milden Bedingungen der Suspensionspolymerisation mehr oder minder wohlseparierten Polymerisationsstadien in stark geraffter Form ab und verwischen dabei. Die für den Suspensionsprozeß infolge Diffusionslimitierungen durch eine Präpolymerhülle typische, ausgeprägte Phase extrem niedriger Aktivität (sog. Induktionsperiode) tritt in dieser Form beim Masseprozeß nicht mehr auf. Ebenso entfällt die Vorpolymerisationsphase und der damit einhergehende Präpolymerisationspeak. Dagegen kann der zentrale Punkt der schalenartigen

Partikelfragmentation von außen nach innen einhergehend mit Polymerwachstum und Partikelexpansion auch beim Masseprozeß beobachtet werden. Als positiver Nebeneffekt der elektronenmikroskopischen Analyse der ersten Polymerisationsstadien konnte zudem eine wichtige Ursache für das z. T. sehr stark differierende Ansprungsverhalten einzelner Katalysatorpartikel gefunden werden. Dieses hängt in starkem Maße von einer hinreichenden Homogenität der MAO-Verteilung über die einzelne Katalysatorpartikel ab.

5. Untersuchung weiterer Metallocen/MAO/SiO₂-Systeme

Die bisher präsentierten Untersuchungsergebnisse zur stereospezifischen Propylenpolymerisation in Masse mit trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatoren lieferten zweifellos ganz neue und wichtige Einblicke, basieren aber bisher ausschließlich auf dem bereits beschriebenen Katalysatorsystem IK 1.

Um die Aussagekraft der Untersuchungsergebnisse auf eine breitere Basis zu stellen und zu erhöhen, war es notwendig, weitere industrielle Katalysatorsysteme zu untersuchen. Durch die dabei entstehenden Vergleichsmöglichkeiten, ist es sehr leicht möglich, eventuelle Gemeinsamkeiten oder Unterschiede für den betrachteten Reaktionstypus herauszuarbeiten.

Die vergleichenden Untersuchungen wurden mit den industriellen Systemen IK 2, IK 3 und IK 4 durchgeführt.

5.1. Charakterisierung der Katalysatorsysteme IK 2, IK 3 und IK 4:

In Analogie zum Katalysatorsystem IK 1 handelt es sich auch bei den in diesem Abschnitt untersuchten Systemen um trägerfixierte Metallocen/MAO-Katalysatoren.

IK 2: Wie im Falle von IK 1 handelt es sich hierbei um ein für den Masseprozeß (Spheripol) konzipiertes und optimiertes industrielles Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatorsystem mit einer mittleren Trägerkorngröße um die 35-50 µm. Beim Spheripol-Prozeß wird die Propylen-Homopolymerisation in zwei hintereinander geschalteten Loop-Reaktoren bei 70°C in flüssigem Propylen durchgeführt [75-77]. Das System IK 2 basiert auf demselben Zirconocen wie IK 1.

IK 3: Hierbei handelt es sich um ein System, das ursprünglich für den Gasphasenprozeß (Novolen) entwickelt wurde. Bei der Novolen-Technologie wird in zwei hintereinander geschalteten, gerührten vertikalen Gasphasen-Reaktoren bei einer Polymerisationstemperatur von 80°C und einem Propylendruck von 20 – 35 bar gearbeitet [78, 79]. Die mittlere Trägerkorngröße des System IK C beträgt um die 50-75 µm.

IK 4: Dies ist ebenfalls ein für den Gasphaseneinsatz konzipiertes System, das auf demselben Metallocen wie IK 3 basiert. Die mittlere Trägerkorngröße liegt hier bei circa 35-50 µm.

In allen Fällen wurde auf sprühgetrocknetes Kieselsäuregel geträgert. Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der drei Katalysatorsysteme in den Abbildungen 63 und 64 sind die sphärische Morphologie der Partikel und die jeweilige Partikelgrößenverteilung gut erkennbar.

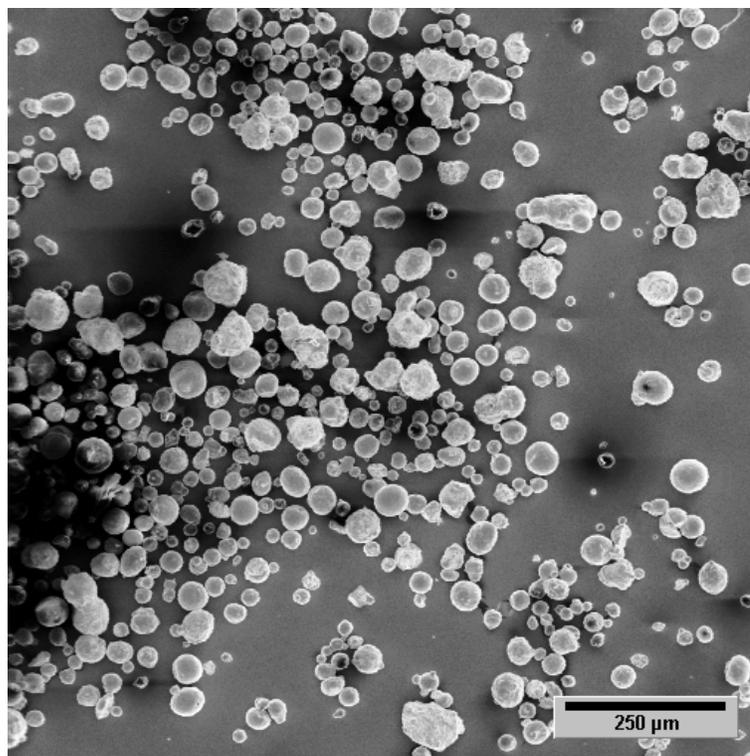
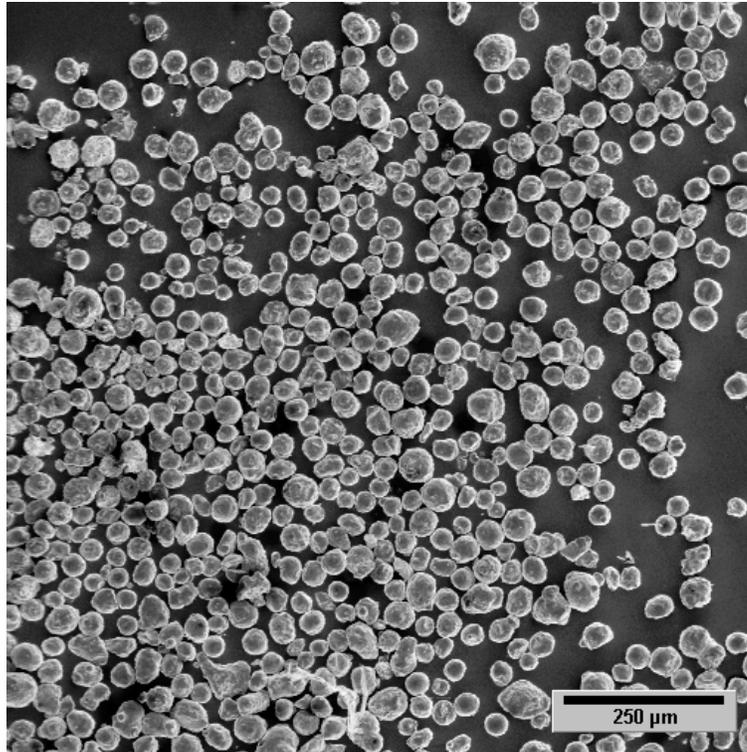


Abb .63: SEM-Übersichtsaufnahme des Katalysatorsystems IK 2

a)



b)

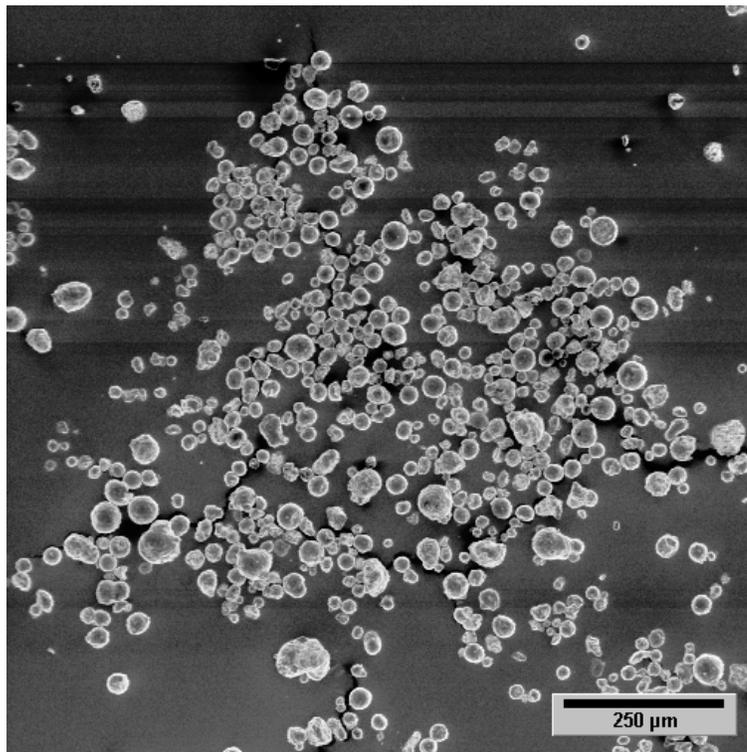


Abb .64: SEM-Übersichtsaufnahmen der Katalysatorsysteme a) IK 3 und b) IK 4

Wie aus den Aufnahmen sehr gut deutlich wird, liegt bei System IK 3 eine sehr einheitliche Partikelgröße bzw. eine enge Partikelgrößenverteilung vor. Bei den Systemen IK 2 und IK 4 findet man dagegen auch einen deutlichen Feinkornanteil und demzufolge eine eher breite Partikelgrößenverteilung. Auf den SEM-Aufnahmen der entsprechenden Block-Anschnitte in den Abbildungen 65 und 66 ist die für sprühgetrocknete Kieselsäuregele charakteristische Partikelvolumenstruktur (vgl. 3.4) jeweils gut sichtbar.

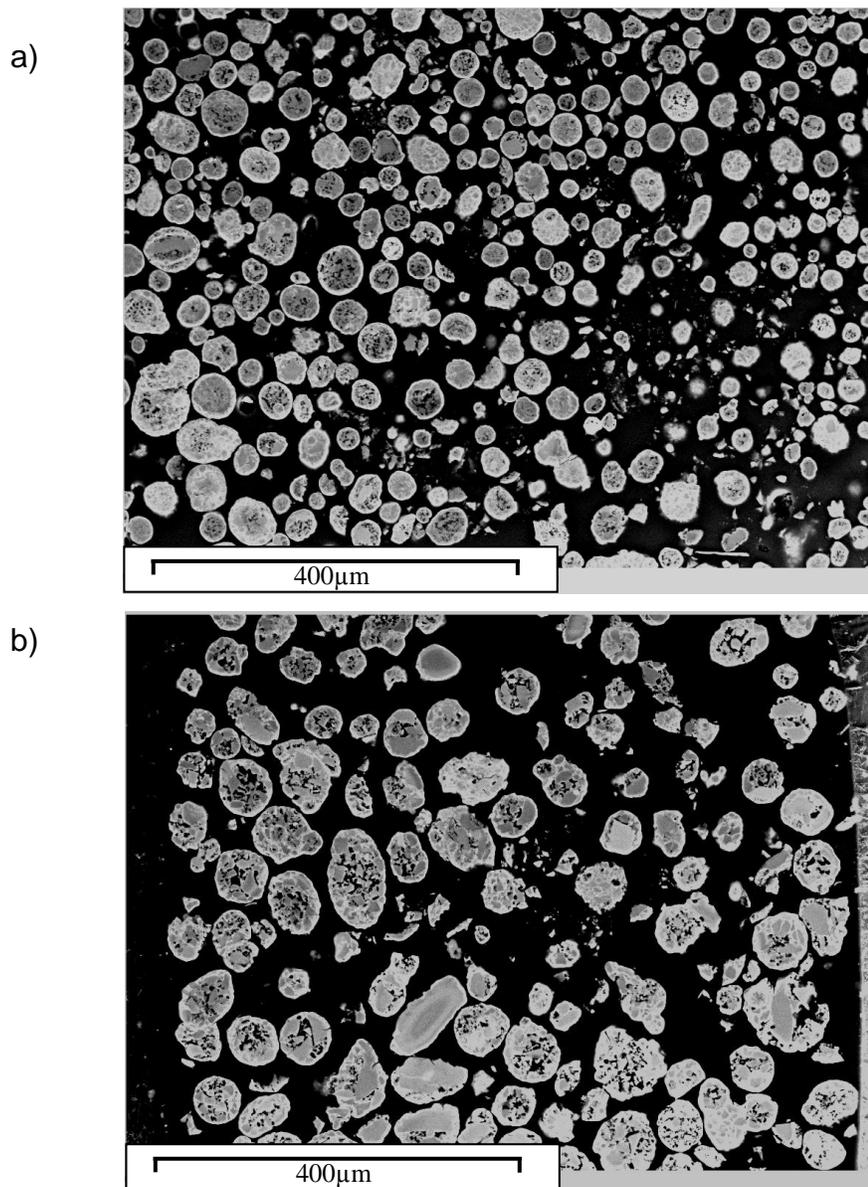


Abb. 65 SEM-Übersichtsaufnahmen von Block-Anschnitten der Katalysatorsysteme a) IK 2 und b) IK 3

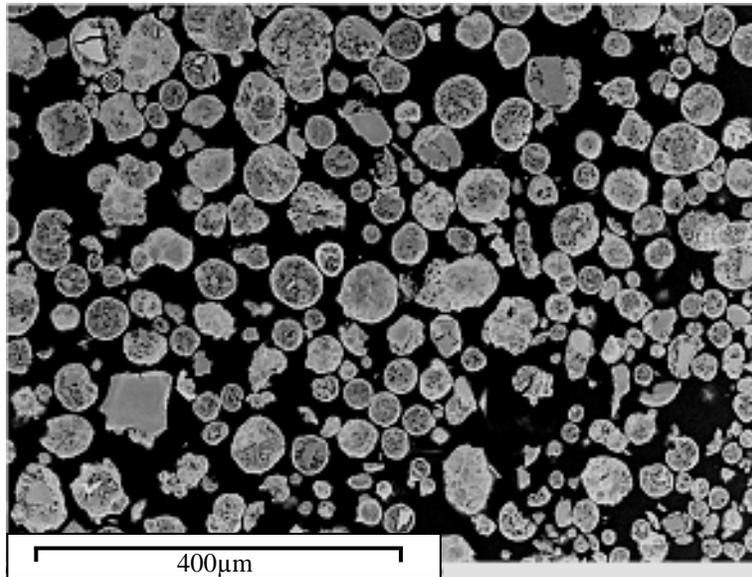


Abb. 66 SEM-Übersichtsaufnahme eines Block-Anschnittes des Katalysatorsystemes IK 4

Teilweise sind in den einzelnen Übersichtsaufnahmen der Blockanschnitte auch noch vollständig granuläre bzw. kompakte Partikel erkennbar.

Interessant ist auch eine Betrachtung der zugehörigen EDX-Mapping-Aufnahmen bezüglich des Elementes Aluminium. Dadurch kann in Analogie zu Kap. 4.5. die qualitative räumliche Verteilung des Cokatalysators über die Partikel visualisiert werden (siehe hierzu Abb. 67).

Die Systeme IK 3 und IK 4 zeigen diesbezüglich eine homogene Al-Verteilung über die gesamte Partikel. Bei System IK 2 findet man hingegen eine ähnliche Verteilungscharakteristik wie bei System IK 1, also eine Al-Schalenbildung mit einer z. T. ausgeprägten Verarmung im Partikelinneren. Zudem kann man in den korrespondierenden Übersichtsaufnahmen der Blockanschnitte in Abb 67 erkennen, dass die granulären SiO₂-Anteile der Katalysatorpartikel der Systeme IK 2 und IK 4 etwas feiner sind als die von System IK 3.

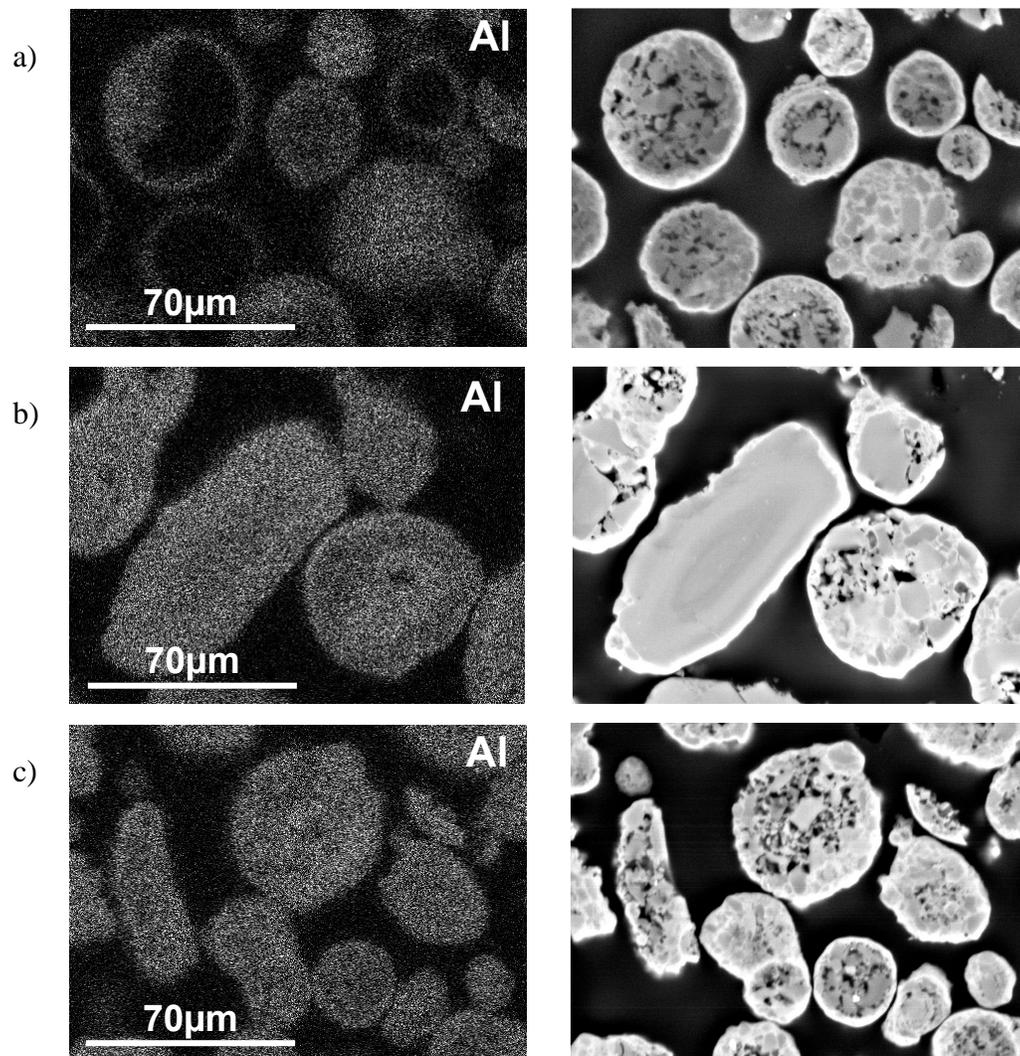
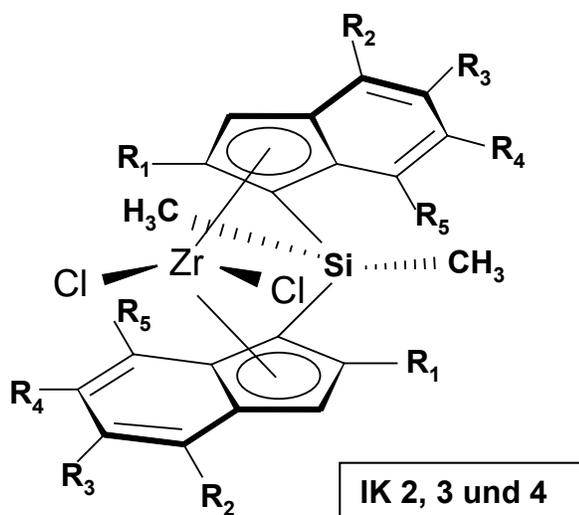


Abb. 67 EDX-Mapping-Aufnahmen bezüglich des Elementes Al sowie korrespondierende Übersichtsaufnahmen von Block-Anschnitten für die Systeme a) IK 2, b) IK 3 sowie c) IK 4

In der Abbildung 68 ist die Struktur der verwendeten Metallocene dargestellt. IK2, 3 und 4 unterscheiden sich in den Substituenten R₂ – R₅. Entsprechend sind in der aufgeführten Tabelle die zugehörigen analytischen Kenndaten der Katalysatoren bezüglich Aluminium- und Zirkonium-Gehalt sowie des [MAO] zu [Zr]-Verhältnisses zusammengefasst.

Wie man den Daten entnehmen kann, ist die Zirkoniumbeladung der Katalysatoren jeweils auf einem vergleichbaren Niveau, während die MAO-Beladung des Systems IK 2 im Vergleich zu den beiden anderen Systemen etwas verringert ist.



	Al-Gehalt [Gew.%]	Zr-Gehalt [Gew.%]	Verhältnis [Zr]:[Al _{MAO}]
IK 2	10.0	0.19	1:180
IK 3	18.6	0.24	1:260
IK 4	17.7	0.29	1:210

Abb. 68: Struktur der Zirkonocene und Zusammensetzungen der Katalysatorsysteme IK 2, IK 3, IK 4

Die BET-Daten der einzelnen Katalysatoren sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, findet man auch hier die für sprühgetrocknete Kieselsäuregele charakteristischen großen Oberflächen, wobei für die Systeme IK 3 und IK 4 im Vergleich zu IK 2 (und auch IK 1) um rund 30 % verminderte Oberflächen gefunden werden. Die Porengrößenverteilungen der betrachteten Systeme sind ebenfalls ähnlich. Es liegen überwiegend Mesoporen, bevorzugt im Bereich 2-20 nm vor.

	IK 2	IK 4
Spezif. Oberfläche	240 [m ² /g]	171 [m ² /g]
Porenanteil 0-4 nm	2.4 %	11.8 %
Porenanteil 4-10 nm	23.8 %	21.2 %
Porenanteil 10-20 nm	50.3 %	33.5 %
Porenanteil 20-50 nm	18.6 %	22.3 %
Porenanteil > 50 nm	4.9 %	11.0 %

	IK 3
Spezif. Oberfläche	169 [m ² /g]
Porenanteil 0-2 nm	0.2 %
Porenanteil 2-10 nm	44.3 %
Porenanteil 10-30 nm	33.7 %
Porenanteil 30-50 nm	7.5 %
Porenanteil > 50 nm	14.4 %

Tab. 7: Spezifische Oberflächen und Porengrößenverteilungen der Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatorsysteme IK 2, IK 3 und IK 4

Bevor nun ein Vergleich der einzelnen Polymerisationscharakteristika vorgenommen wird, folgt erst eine kurze, aber notwendige Zusammenfassung über die zugrunde liegenden Heterogenisierungsabläufe. Diese Zusammenfassung ist im Hinblick auf das Gesamtverständnis unverzichtbar, da sie die Fülle der bei einer Trägerfixierung eines Katalysators zu bedienenden Stellglieder dokumentiert. Dadurch soll gezeigt werden, inwieweit ein Vergleich der eben bezeichneten Katalysatorsysteme statthaft ist bzw. welche Parameter bei einem solchen Vergleich und der Interpretation der resultierenden Polymerisationscharakteristika zusätzlich berücksichtigt werden müssen.

5.2. Heterogenisierung der Metallocen/MAO-Katalysatoren

Wie bereits in Kapitel 3.4. kurz angesprochen, hat sich eine geeignete Fixierung von Metallocenkatalysatoren auf zweckmäßigen Trägermaterialien für deren sinnvollen, industriellen Einsatz aus mehreren Gründen als unverzichtbare Grundvoraussetzung erwiesen [80, 102]:

- a) Bei Einsatz löslicher, homogener Katalysatorsysteme kommt es zur Bildung starker Beläge an Rührer und Reaktorwänden, die den Wärmeaustausch mit dem Kühlmedium erheblich stören. Diese Beläge müssen deshalb in regelmäßigen Abständen entfernt werden.
- b) Um in bestehenden industriellen Anlagen eingesetzt (drop-in-Technologie) und damit etablierte Produktionsanlagen weiter nutzen zu können, muß der Katalysator vor der Applikation geträgert werden.
- c) Durch die Heterogenisierung kann der kostspielige MAO-Bedarf drastisch reduziert werden, so dass nur noch ein Fünftel oder weniger der ursprünglichen MAO-Menge erforderlich ist [81-83].

- d) Über das Trägermaterial ist die Produktmorphologie gleichmäßig einstellbar. Die resultierenden Polymerpartikel sind im wesentlichen vergrößerte Replika der originären Katalysatorpartikel, die gleichsam als Template fungieren. Bei Einsatz homogener Systeme resultieren hingegen nur minderwertige Morphologien oder bestenfalls fein verteilte Pulver.

Bei der Heterogenisierung des Katalysatorsystemes strebt man durch eine sinnvolle Auswahl der maßgeblichen Beladungsparameter in erster Linie eine hinreichend starke Fixierung des Metallocens sowie des Methylalumoxans auf und im Trägermaterial an, so dass ein Herunterlösen dieser Komponenten während des Polymerisationsvorganges weitestgehend nicht stattfinden kann. Ferner erfolgt die Heterogenisierung mit der Zielsetzung, ausnahmslos alle Trägerpartikel mit den Aktivkomponenten Metallocen/MAO zu beladen, ohne dass es zu Konzentrationsunterschieden zwischen den einzelnen Partikeln kommt, d. h. eine hohe Gleichmäßigkeit der integralen Beladung wird angestrebt. Drittens ist eine möglichst homogene Verteilung der Aktivkomponenten über die jeweilige Partikel erwünscht, so dass eine mögliche Tendenz zur Schalenbildung minimiert wird, d. h. eine hohe räumliche Gleichmäßigkeit der individuellen Beladung wird angestrebt.

Durch die Heterogenisierung erhöht man jedoch, wie gleich ersichtlich wird, unwillkürlich die Komplexität der betreffenden Katalysatorsysteme in weitreichendem Maße. In der Literatur und zahlreichen Patentschriften findet man eine Vielzahl von Methoden, um trägerfixierte Metallocen-Katalysatoren darzustellen [84]. An dieser Stelle ist es nur notwendig auf die SiO₂-Trägerung einzugehen [85]. Zahlreiche andere Trägerungsmaterialien werden in der Literatur beschrieben [86-90]. Im Wesentlichen lassen sich die Methoden im Falle der SiO₂-Trägerung auf die folgenden vier grundsätzlichen Konzepte reduzieren:

- I) $\text{SiO}_2 + \text{Metallocen} \rightarrow \textit{Katalysator}$
(MAO wird erst in der Reaktionslösung zugegeben)
- II) a) $\text{SiO}_2 + \text{MAO} \rightarrow \text{SiO}_2/\text{MAO}$
b) $\text{SiO}_2/\text{MAO} + \text{Metallocen} \rightarrow \textit{Katalysator}$
- III) a) $\text{Metallocen} + \text{MAO} \rightarrow \{\text{Metallocen/MAO}\}$
b) $\{\text{Metallocen/MAO}\} + \text{SiO}_2 \rightarrow \textit{Katalysator}$
- IV) a) $\text{Metallocen} + \text{MAO} \rightarrow \{\text{Metallocen/MAO}\}$
b) $\text{SiO}_2 + \text{MAO} \rightarrow \text{SiO}_2/\text{MAO}$
c) $\{\text{Metallocen/MAO}\} + \text{SiO}_2/\text{MAO} \rightarrow \textit{Katalysator}$

Wie das Studium der neueren Patentliteratur nahelegt, lassen sich vor allem nach Methode IV) die hinsichtlich Wirtschaftlichkeit, Katalysatorproduktivität, Prozeßführbarkeit sowie Polymorphologie vorteilhaftesten Resultate erzielen. Aus diesem Grund ist der Ablauf von Methode IV) in der folgenden Abbildung genauer skizziert und schematisch dargestellt [91, 92].

Wie man der Abbildung entnehmen kann, wird das Silica zuerst partiell dehydratisiert, um einen definierten Silanolgruppen-Gehalt einzustellen. Danach wird es mit MAO beladen, gewaschen und getrocknet. Unabhängig davon wird das Metallocen vor der eigentlichen Trägerung mit MAO umgesetzt. Die Trägerung selbst erfolgt dann anschließend am besten über ein Tränkverfahren. Hierbei wird die SiO₂/MAO-Vorstufe in eine Art Schlenkfritte (ähnlich einer Chromatographiesäule) gegeben und anschließend mit der vorbereiteten Mischung aus Metallocen / MAO überschichtet. Diese Mischung lässt man durch die Schlenkfritte laufen, wobei man die Ablaufvorrichtung während des Vorganges zeitweise schließen kann, um die gesamte Mischung aufzurühren. Hiernach wird der Katalysator mit Pentan gewaschen und dann im N₂-Gegenstrom getrocknet.

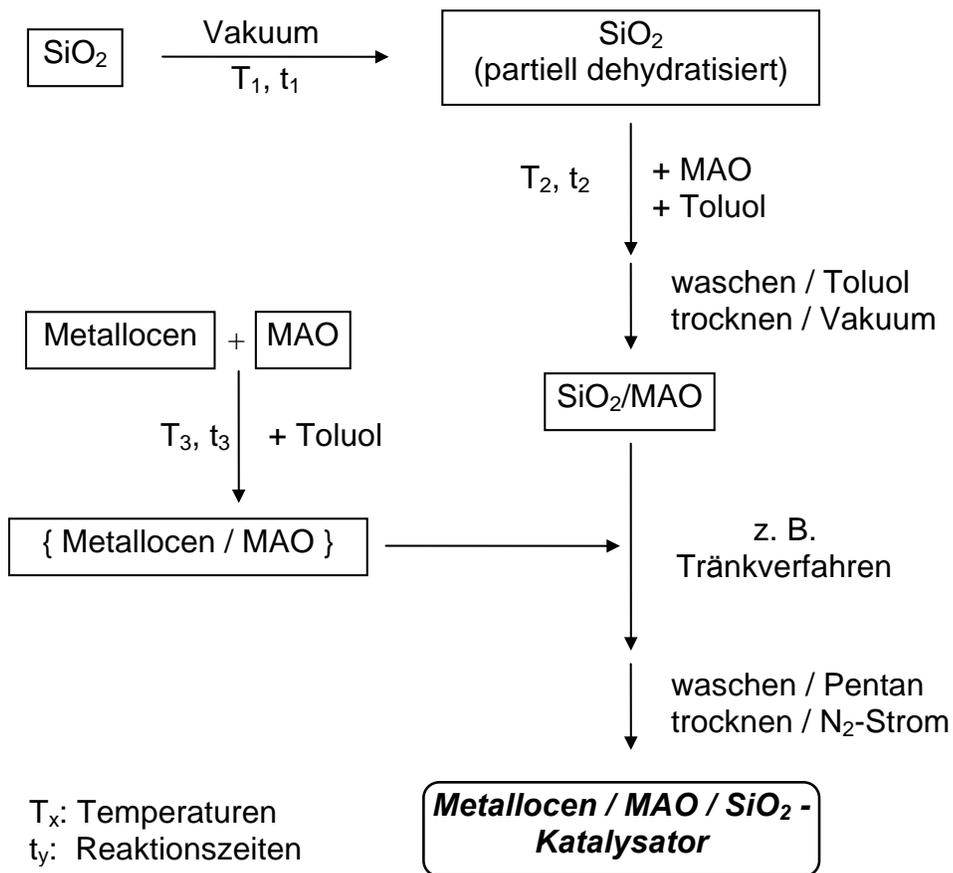


Abb. 69: Prinzipieller Ablauf zur Herstellung eines Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysators

Wenn man nun das Polymerisationsverhalten von SiO₂-geträgerten Metallocen/MAO-Katalysatoren betrachtet und miteinander vergleichen möchte, dann muß man neben den eben erwähnten z. T. beträchtlich divergierenden Grundrezepten noch eine Vielzahl weiterer Faktoren beachten, die sich auf das Polymerisationsverhalten von heterogenen Katalysatorsystemen auswirken.

Die wichtigsten dieser Faktoren sind im folgenden kurz aufgelistet:

- a) Beschaffenheit des Kieselgels: Partikelgröße, Feinheit der granulären Anteile, Primärpartikelgröße, Porenvolumen, Porengrößenverteilung, BET-Oberfläche etc. [93,94]
- b) Thermische und gegebenenfalls chemische Vorbehandlung des Kieselgels: Dauer und Qualität des Vakuums, Temperatur usw.
- c) Dauer und Temperatur der jeweiligen Umsetzung von SiO₂ mit MAO, sowie von Metallocen und MAO (diese teilweise unter Lichtausschluß).
- d) Einstellung der Relation von Lösungsvolumen ({Metallocen / MAO} in Toluol) zum Porenvolumen des MAO-beladenen SiO₂.
- e) Relation der Konzentrationen [MAO], [Zr] in Bezug aufeinander und in Bezug zum SiO₂ [95].
- f) Eventuelle Vorbehandlung des MAO, z. B. Filtration zur Abtrennung enthaltener Gel-Anteile oder Einstellung des Trimethylaluminiumgehaltes
- g) Einstellen eines bestimmten Restlösemittelgehaltes im fertigen Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatorsystem

Die gemachten Ausführungen verdeutlichen, dass beim Heterogenisierungsvorgang eine Vielzahl sich teilweise beeinflussender und wechselwirkender Beladungsparameter bzw. Stellglieder vorliegen, über die die Trägerfixierung geeignet manipuliert werden kann.

Die im folgenden besprochenen Katalysatorsysteme sind nicht nach einer einheitlichen Rezeptur erstellt worden, sondern wurden nach Maßgabe ihrer

Verfügbarkeit, ihrer industriellen Relevanz sowie ihrer Aktualität ausgewählt. Den Vergleich der zu diskutierenden Polymerisationscharakteristika also z. B. auf die Trägerkorngröße oder das Metallocen [101] auszurichten, erscheint in diesem Zusammenhang nicht zweckmäßig.

Die jeweiligen Rezepturen und Beladungsparameter für die untersuchten industriellen Katalysatorsysteme können wegen deren Aktualität und wirtschaftlicher Relevanz an dieser Stelle noch nicht offengelegt werden.

5.3. Temperaturabhängigkeit beim Masseprozeß

In den Abbildungen 70 und 71 sind die Polymerisationsprofile der eben genannten Katalysatoren dargestellt. Es wurde jeweils die aus reaktionskalorimetrischen Daten errechnete Polymerisationsgeschwindigkeit gegen die Polymerisationsdauer in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur aufgetragen. Die Temperatur wurde dabei zwischen $T = 50^\circ\text{C}$ und $T = 65^\circ\text{C}$ variiert.

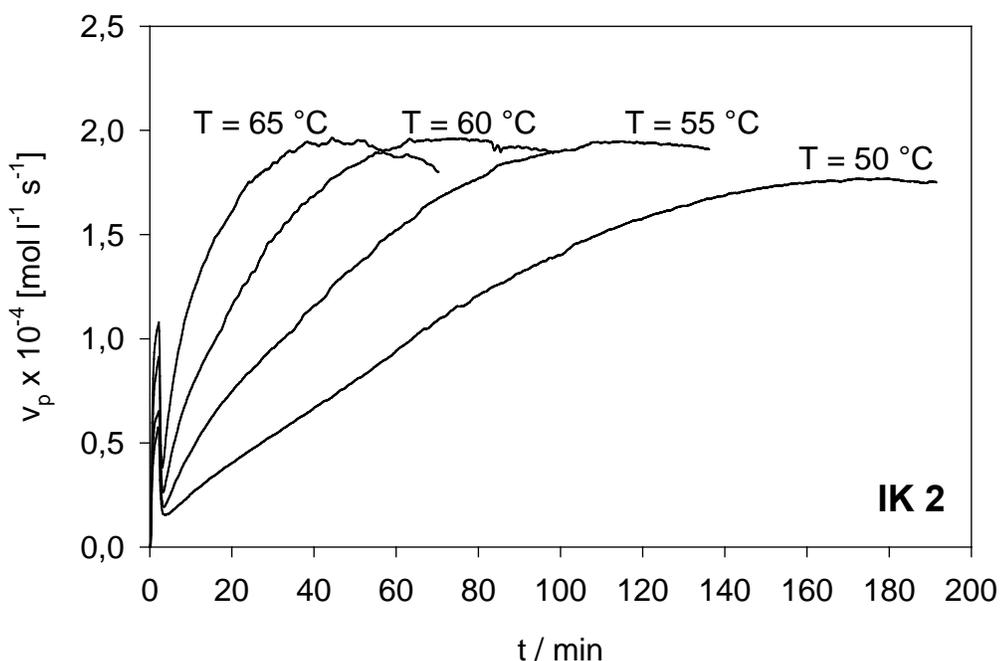


Abb. 70: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse in Abhängigkeit von der Temperatur für das System IK 2

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel; $c_{Zr} = 1.26 \times 10^{-6} \text{ mol / l}$

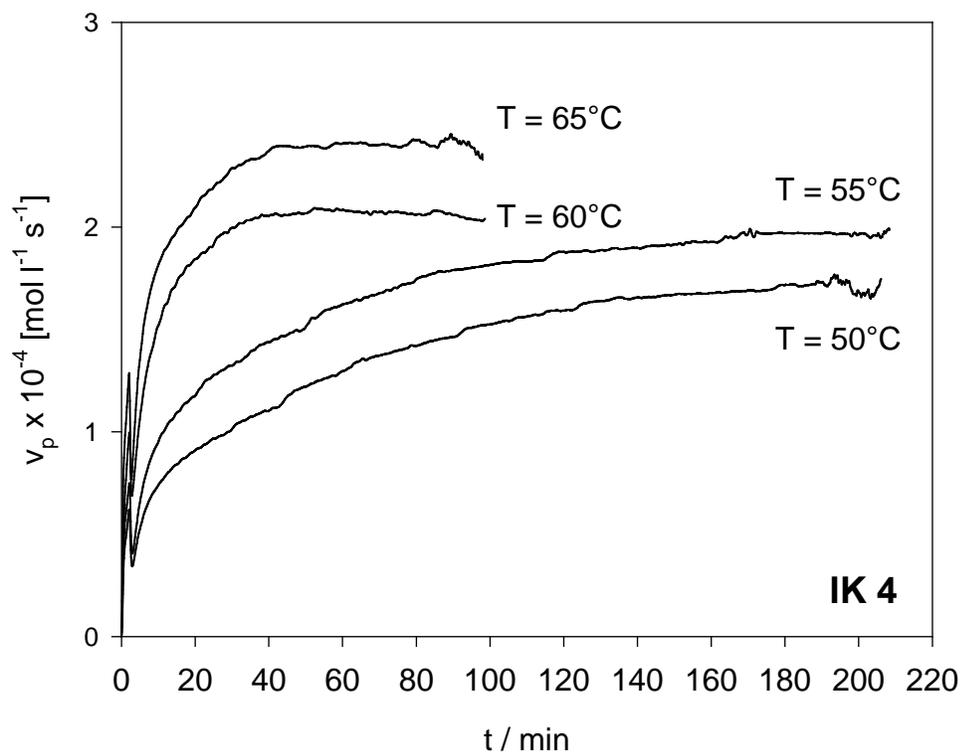
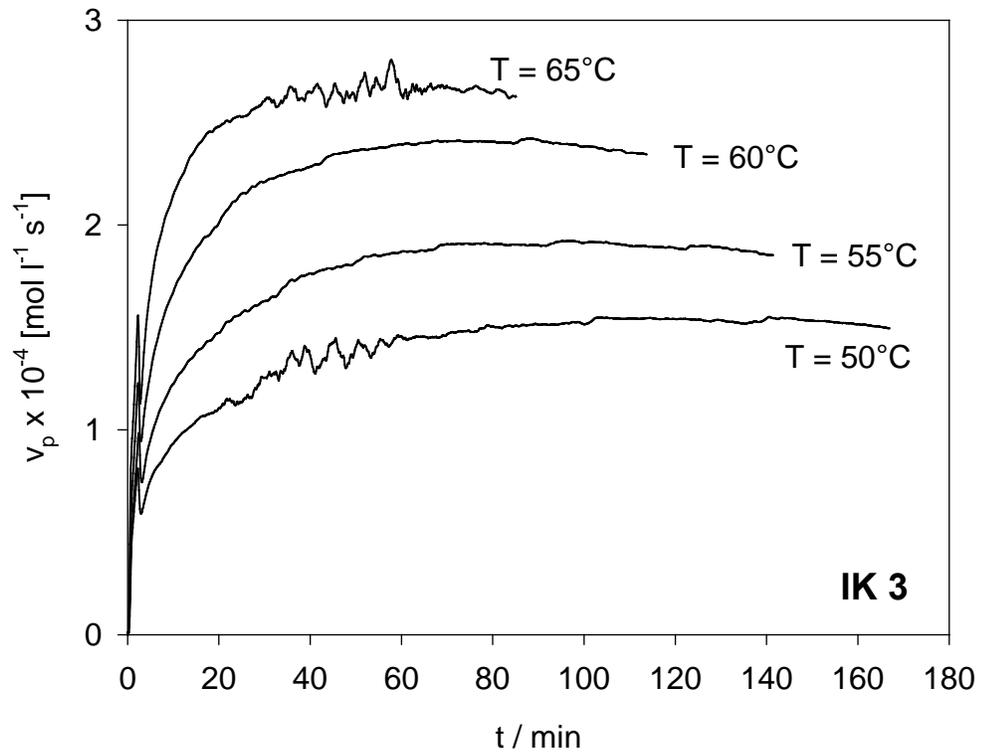


Abb. 71: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse in Abhängigkeit von T_p für IK 3 u. 4
Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel; $c_{Zr} = 1.26 \times 10^{-6} \text{ mol / l}$

Wenn man die hier präsentierten Polymerisationsprofile mit denjenigen des bereits besprochenen System IK 1 vergleicht, so erkennt man bei einer rein qualitativen Betrachtung aller Kurven ein einheitliches, allen Katalysatoren gemeinsames Grundmuster, das mit den grundlegenden Erkenntnissen aus Kapitel 4 konform geht.

In allen vier Vergleichsfällen resultiert zu Beginn der Polymerisation ein kurzer Peak, der in Analogie zu den Erkenntnissen aus Kap. 4.5. nur zu einem untergeordneten Teil auf eine Polymerisationsaktivität zurückgeführt werden kann. Unmittelbar nach diesem ersten Peak fällt die Aktivität etwas ab und erreicht ein lokales Minimum. Dieses Minimum wird schnell durchschritten und es folgt eine Phase kontinuierlichen Aktivitätswachstums bis schließlich ein zweites Aktivitätsmaximum erreicht ist. Der zum Erreichen dieses Maximums notwendige Zeitbedarf hängt stark von der jeweiligen Polymerisationstemperatur ab. Anschließend verbleibt die Aktivität entweder auf einem nahezu konstantem Niveau oder nimmt wieder leicht ab.

Wenn man über diesen allgemeinen Vergleich der Polymerisationsprofile hinausgeht und die charakteristischen Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen der einzelnen Katalysatoren detaillierter betrachtet, so erkennt man innerhalb der Grenzen des eben erläuterten einheitlichen Musters aber auch deutliche Unterschiede.

Der Katalysator IK 2, der auf demselben Zirconocen basiert wie das System IK 1 und eine vergleichbare Cokatalysatorverteilung über die Partikel aufweist, läßt auch bezüglich seiner Polymerisationscharakteristik die größte Nähe zum System IK 1 erkennen. Eine Senkung der Polymerisationstemperatur führt in beiden Fällen zu einer sehr signifikanten Verlangsamung des Aktivitätsanstieges. Bei einer Temperatur von $T = 50^{\circ}\text{C}$ werden in beiden Fällen rund drei Stunden zum Erreichen des zweiten Aktivitätsmaximums benötigt. Bei $T = 65^{\circ}\text{C}$ sind hingegen nur 40 Minuten erforderlich. Im Unterschied zu IK 1 findet man für IK 2 unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei einer Temperaturerhöhung im gewählten Bereich jedoch keine Steigerung des maximalen Aktivitätswertes. Bei IK 2 liegen die Aktivitätsmaxima alle auf einem ähnlichen Niveau. Lediglich bei 50°C resultiert ein etwas geringerer Wert.

Dies ist bei den Systemen IK 3 und IK 4 nicht der Fall. Hier findet man in beiden Fällen mit steigender Polymerisationstemperatur in sinnvoller Abstufung auch höhere Aktivitätsmaxima.

Eine Besonderheit des Systems IK 3 liegt darin, dass die Aktivitätsmaxima bei allen Temperaturen zu annähernd gleichen Zeiten erreicht werden. Die Maxima werden hier im gewählten Temperaturintervall in einem Zeitraum von rund 60 bis 100 Minuten erreicht. Bei IK⁴ findet man diesbezüglich einen deutlichen Sprung zwischen $T = 60^{\circ}\text{C}$ und $T = 55^{\circ}\text{C}$.

Wie also an diesen Beispielen aufgezeigt werden konnte, ist das bei IK 1 gefundene, grundlegende Muster des Polymerisationsprofils nicht auf dieses eine System limitiert, sondern lässt sich rein qualitativ auch auf andere, ähnliche Systeme übertragen. Dies entspricht auch den Erwartungen und den Erfahrungen aus der Suspensionspolymerisation.

Die Varianz der individuellen Polymerisationsprofile ist vor dem Hintergrund der genannten Variationen im Verlaufe des gesamten Trägerungsprozesses zu sehen und auf diese zurückzuführen. Wichtig ist es aber, an dieser Stelle festzuhalten, dass die beobachteten Abweichungen sich innerhalb der Grenzen eines durchweg erkennbaren, charakteristischen Grundmusters bewegen.

Auch für die Relation von Polymermenge zu Reaktionsenthalpie findet man für alle Katalysatoren ein einheitliches Bild. Wie man den in der Tabelle 8 aufgeführten Werten entnehmen kann, liegen sämtliche experimentell bestimmten Polymerisationsenthalpien sehr nahe am Literaturwert von -84 kJ/mol .

Polymerisations- temperatur	IK 2 $-\Delta H_p / \text{kJ mol}^{-1}$	IK 3 $-\Delta H_p / \text{kJ mol}^{-1}$	IK 4 $-\Delta H_p / \text{kJ mol}^{-1}$
50°C	81,6	85,6	84,8
55°C	82,7	86,1	88,0
60°C	84,5	85,0	90,5
65°C	84,1	86,4	88,1

Tab. 8: Polymerisationsenthalpie-Werte für die Propylenpolymerisation in flüssigem Propylen mit verschiedenen Metallocen/MAO-Systemen

5.3.1. Diskussion der Aktivierungsenergie

In Abbildung 72 sind für die System IK 3 und IK 4 jeweils die Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergien dargestellt.

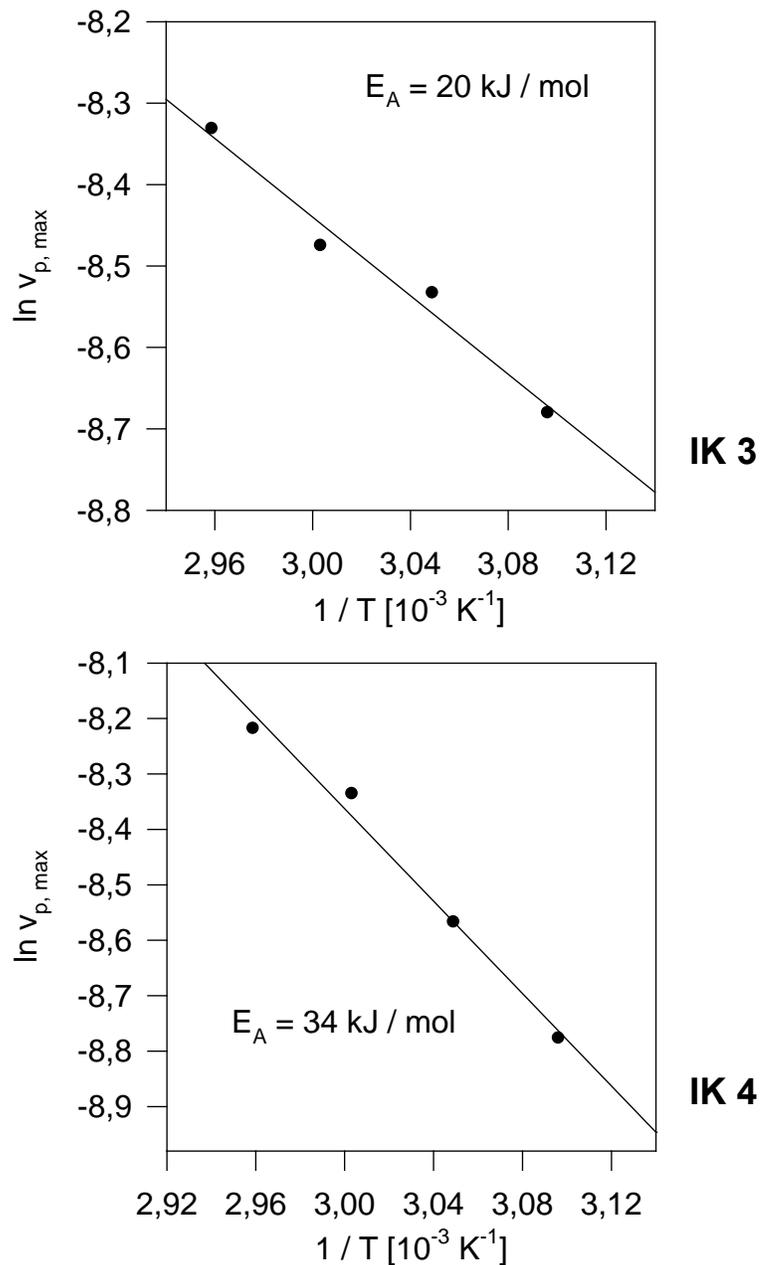


Abb. 72: Arrhenius-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 3 und IK 4
Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃;
rpm = 250; T_p = variabel, c_{Zr} = 1.26x10⁻⁶ mol / l

Für das System IK 2 erscheint eine Arrhenius-Auftragung nicht sinnvoll, da die Temperaturabhängigkeit der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit sehr gering ist. Für die beiden anderen Systeme resultieren Werte von $E_A = 20$ kJ/mol im Falle von IK 3 bzw. $E_A = 34$ kJ/mol für IK 4. Diese Werte liegen im selben Größenbereich wie der für IK 1 gefundene Wert von $E_A = 28$ kJ/mol. Für das System IK 2 kann ein entsprechend kleinerer Wert angenommen werden. Diese experimentellen Befunde stützen die in Kap. 4 gemachten Ausführungen, dass bei der Massepolymerisation von Propylen mit den betrachteten Katalysatorsystemen Transportphänomene bzw. Diffusionslimitierungen eine entscheidende Rolle spielen. Den berechneten Werten liegt also eine effektive Aktivierungsenergie, die sich aus den Anteilen für Polymerisation und Diffusion zusammensetzt, zugrunde. Die eigentliche Aktivierungsenergie für die Polymerisation liegt damit entsprechend höher.

5.3.2. Polymeranalytik

Die folgenden Tabellen zeigen vergleichende Übersichten der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 2-4 im Masseprozess erhaltenen Polymere:

IK 2	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	264000	2,4	153,0	95,1
55°C	272000	2,4	151,8	n. b.
60°C	244000	2,2	153,0	n. b.
65°C	232000	2,2	150,7	n. b.

Tab. 9: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 2 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere
Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

IK 3	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	833000	2,3	147,7	92,7
55°C	760000	2,5	147,8	n. b.
60°C	693000	2,6	147,5	n. b.
65°C	528000	2,8	147,0	n. b.

Tab. 10: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 3 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere
Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

IK 4	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	834000	2,7	147,7	93,6
55°C	720000	2,6	147,5	n. b.
60°C	750000	2,2	147,0	n. b.
65°C	667000	2,3	147,5	n. b.

Tab. 11: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 3 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere
Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

Wie man erkennen kann, geht mit steigenden Polymerisationstemperaturen eine Molmassenverringerng aufgrund von Kettenübertragung auf das Monomer oder das Aluminiumalkyl einher.

5.4. Polymerisation in Suspension

Um einen Vergleich der hier diskutierten Polymerisationsprofile mit entsprechenden Kinetiken in Suspension zu ermöglichen, wurden weitere Messungen durchgeführt. Dementsprechend zeigen die Abbildungen 73-75 exemplarisch jeweils zwei der bei unterschiedlichen Temperaturen resultierenden Geschwindigkeits/Zeit-Kurven der Propylen-Polymerisation in Toluol.

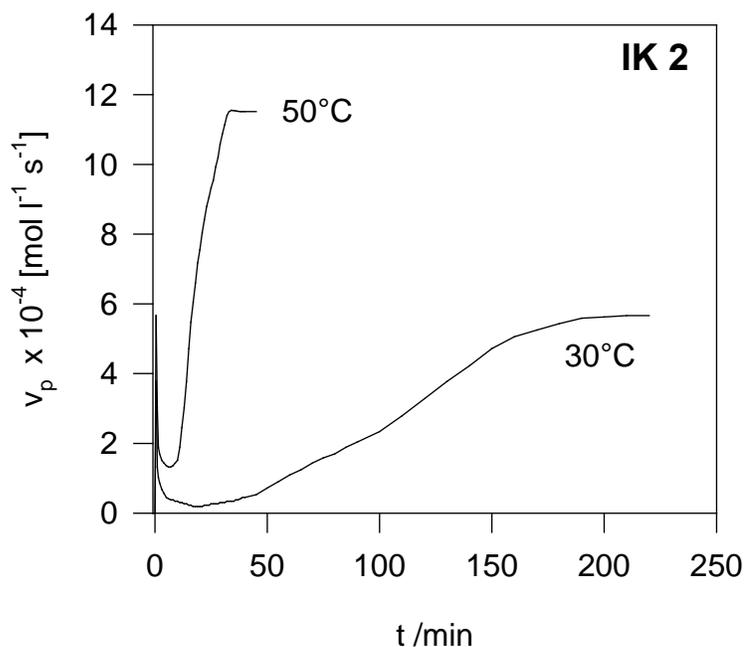


Abb. 73: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur für IK 2

*Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3] = 1:200$
 $T_P = \text{variabel}$; $V(\text{Toluol}) = 130 \text{ ml}$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$*

Auch hier findet man für alle drei untersuchten Katalysatorsysteme ein einheitliches Grundmuster, das auch in diesen Fällen den Vorstellungen des *polymer growth and particle expansion* - Modell entspricht. Erwartungsgemäß führt eine Steigerung der Temperatur jeweils zu einer drastischen Verkleinerung der auf den Präpolymerisationspeak folgenden Induktionsperiode sowie zu einer signifikanten Beschleunigung des Fragmentationsprozesses und des Polymerwachstums.

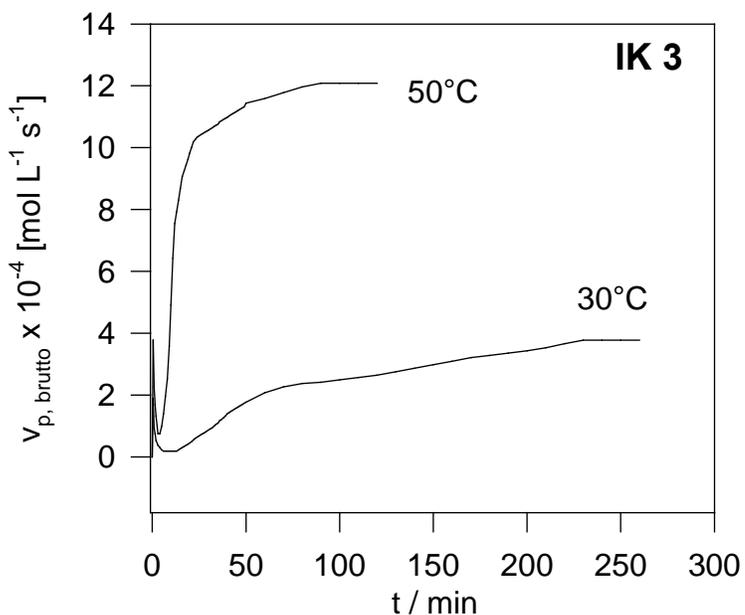


Abb. 74: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur für IK 3
 Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 7,7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3] = 1:200$; $T_P = \text{variabel}$; $V(\text{Toluol}) = 130 \text{ ml}$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$

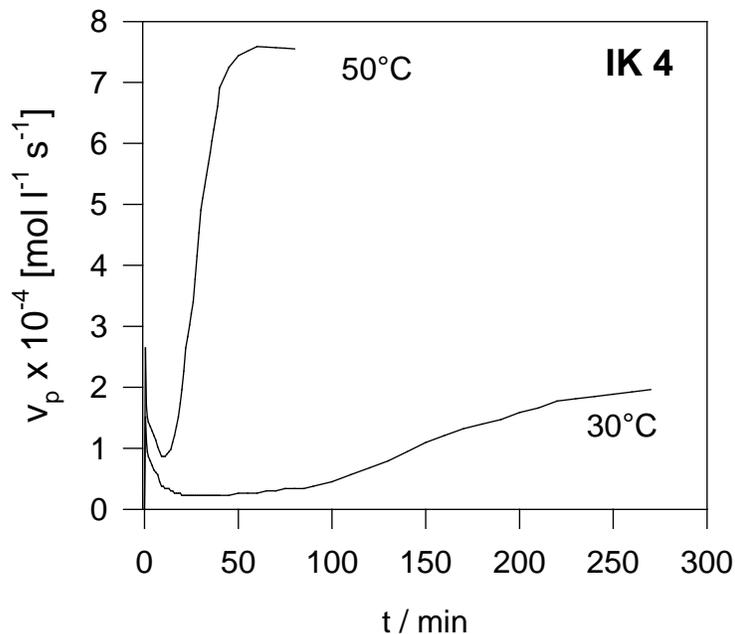


Abb. 75: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur für IK 4
 Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3] = 1:200$; $T_P = \text{variabel}$; $V(\text{Toluol}) = 130 \text{ ml}$; $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$

Ansonsten wird der aus der Massepolymerisation gefundene Trend weitgehend bestätigt. Das System IK 3 zeigt in Suspension in Analogie zum Masseprozeß auch bei mildereren Bedingungen (hier $T=30^{\circ}\text{C}$) ein zügigeres Anspringverhalten als IK 2 und IK 4. System IK 2 zeigt wie im Masseprozeß das phlegmatischste Anspringverhalten bei niedrigerer Temperatur; gleichzeitig findet man wieder eine deutliche Abstufung der Aktivitätsmaxima als Funktion der Temperatur. IK 4 liegt analog zu den Ergebnissen des Masseprozesses im Anspringverhalten zwischen IK 2 und IK 3. Bemerkenswert ist wiederum der direkte Vergleich der Polymerisationsprofile in Masse und Suspension. So sind in Suspension bei einer Polymerisationstemperatur von $T=50^{\circ}\text{C}$ für die Systeme IK 2 und IK 4 jeweils rund 50 Minuten zum Erreichen des jeweiligen Aktivitätsmaximums notwendig. Unter den weit drastischeren Bedingungen der Massepolymerisation sind bei derselben Temperatur dagegen drei Stunden notwendig. Für das System IK 3 sind hierfür sowohl in Masse wie auch in Suspension jeweils rund 100 Minuten erforderlich. Der zum Erreichen des Aktivitätsmaximums bzw. zur Freisetzung aller aktiven Zentren notwendige Zeitbedarf erscheint beim Masseprozeß jeweils relativ hoch und ist ein Indikator dafür, dass in der zeitlich ausgeprägten Phase des Aktivitätsanstieges Diffusionsprobleme eine wichtige Rolle spielen müssen. Dies wird durch die zuvor genannten, niedrigen Werte für die Aktivierungsenergien auch voll bestätigt. Um auch diesen Punkt mit den Ergebnissen in Suspension vergleichen zu können, wurden auch hier aus den Temperaturabhängigkeiten der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten die jeweiligen Aktivierungsenergien nach Arrhenius bestimmt. In den Abbildungen 76-78 sind die zugehörigen Arrhenius-Auftragungen dargestellt.

Die Aktivierungsenergien liegen jeweils im zu erwartenden Größenbereich, d. h. sie sind erwartungsgemäß größer als die korrespondierenden Werte aus den Massepolymerisationen. Dies indiziert die relative Bedeutungslosigkeit der Diffusionsproblematik für die Hauptpolymerisationsphase in Suspension.

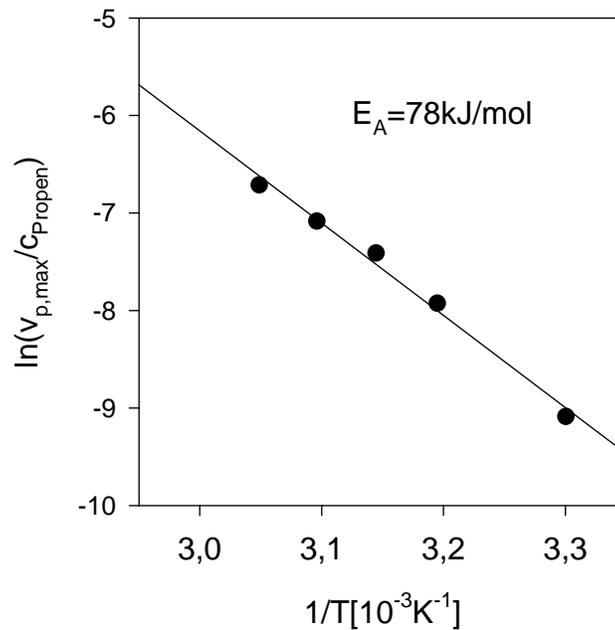


Abb. 76: Arrhenius-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 2

Polymerisationsbedingungen: $[Zr]=1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3]=1:200$
 $p(\text{Propylen})=2 \text{ bar}$; $V(\text{Toluol})=130 \text{ ml}$

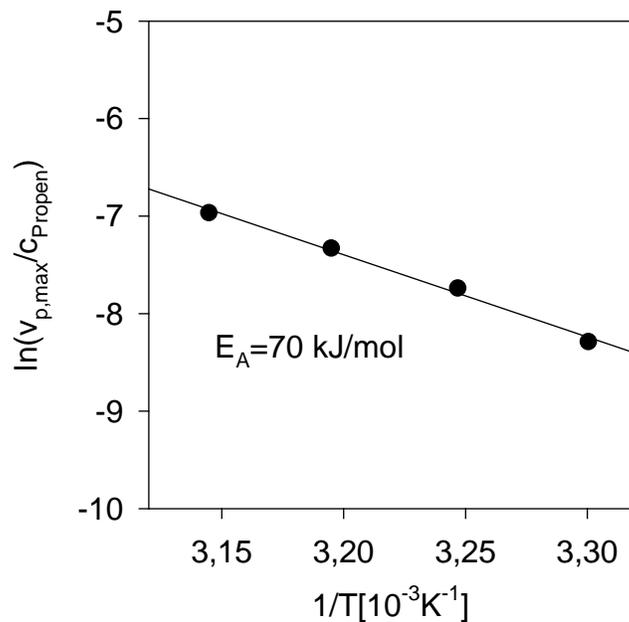


Abb. 77: Arrhenius-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 3

Polymerisationsbedingungen: $[Zr] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3]=1:200$
 $T_P = \text{variabel}$; $V(\text{Toluol})=130 \text{ ml}$; $p(\text{Propylen})=2 \text{ bar}$

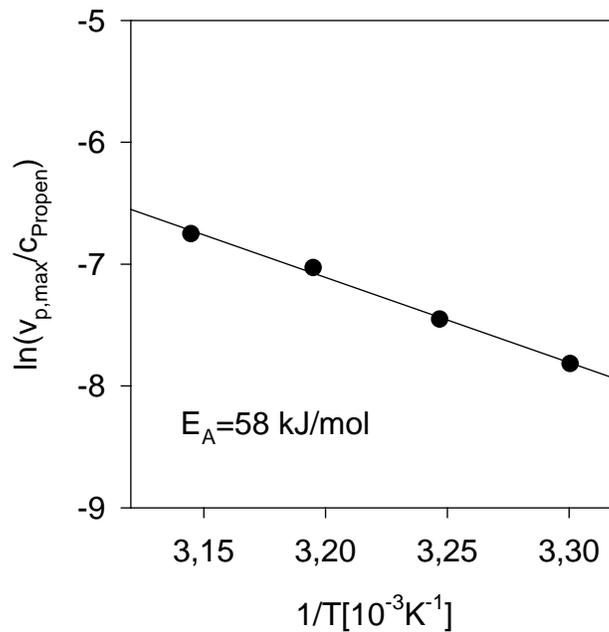


Abb. 78: Arrhenius-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 4

*Polymerisationsbedingungen: $[Zr]=7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[Zr]:[Al(i-bu)_3]= 1:200$
 $p(\text{Propylen})=2\text{bar}$; $V(\text{Toluol})=130 \text{ ml}$*

Für IK 2 resultiert ein Wert von $E_A = 78 \text{ kJ/mol}$. Für IK 3 erhält man $E_A = 70 \text{ kJ/mol}$ und für IK 4 erhält man 58 kJ/mol . Damit zeigt System IK 3 korrespondierend mit den Ergebnissen aus Masse auch in Suspension eine höhere E_A als IK 4.

5.4.1. Polymeranalytik

Die folgenden Tabellen 12-14 zeigen vergleichende Übersichten der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 2-4 im Suspensionsprozess erhaltenen Polymere:

IK 2	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
30°C	306000	2,1	147,8	n. b.
40°C	335000	2,8	148,0	n. b.
45°C	372000	2,1	149,2	n. b.
50°C	273000	2,9	146,3	92,2

Tab. 12: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 2 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

IK 3	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
35°C	269000	2,3	146,2	n. b.
40°C	242000	2,4	147,0	n. b.
45°C	235000	2,3	147,0	n. b.
50°C	214000	2,4	147,3	94,1

Tab. 13: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 3 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

IK 4	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
30°C	327000	2,7	144,7	n. b.
35°C	319000	2,5	145,5	n. b.
40°C	284000	2,2	145,3	n. b.
45°C	284000	2,1	147,0	93,1

Tab. 14: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 3 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere
Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = variabel

Die Molmassen in Suspension liegen insbesondere was die Systeme IK 3 und IK 4 betrifft niedriger als in Masse. Die geringeren Molmassen sind dabei auf die wesentlich niedrigeren Monomerkonzentrationen beim Suspensionsprozeß zurückzuführen.

5.5. Partikelexpansion

Die Entwicklung einer allgemeinen Modellvorstellung für den Polymerisationsprozeß von Propylen in Masse mit trägerfixierten Metallocen/MAO – Katalysatoren wurde z. T. schon in Kapitel 4 in Form eines Vergleiches mit dem Suspensionsprozeß durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde auch mit dem Katalysatorsystem IK 3 eine entsprechende Abbruchreihe durchgeführt. Allerdings lag das Augenmerk diesmal nicht auf den frühen Polymerisationsstadien, sondern auf den fortgeschrittenen Polymerisationsabschnitten. Es galt zu prüfen, welche Ausprägung die Partikelexpansion im Hinblick auf längere Polymerisationszeiten annimmt. Dazu wurde die Polymerisation, die jeweils unter ansonsten völlig analogen Bedingungen durchgeführt worden ist, nach 1 h, 3 h, 5 h, 7 h und 9 h abgebrochen, um die entsprechende Partikelexpansion dokumentieren zu können. In Abbildung 79 ist die Partikelexpansion veranschaulicht. Dort sind ausgewählte Partikel in chronologischer Folge der Polymerisationsdauer dargestellt. Die beobachtbare Partikelexpansion ist immens. Die 50 µm-Ausgangspartikel weist bereits nach einer Stunde einen Durchmesser von ca. 0,5 mm auf, was immerhin bereits einer Verzehnfachung entspricht. Die Expansion steigt über die Polymerisationsdauer kontinuierlich an, bis nach neun Stunden Polymerisationsdauer schließlich Partikel mit einem Durchmesser um die 4 mm resultieren, so dass eine Verachtzigfachung des Partikeldurchmessers resultiert. Gemäß dem Zusammenhang für das Kugelvolumen, $V_K = (4/3) \cdot \pi \cdot r^3$, hat eine durchschnittliche Polymerpartikel damit nach 9 Stunden Polymerisationsdauer rund das 500000-fache ihres ursprünglichen Volumens erreicht.

Dieser Zahlenwert verdeutlicht im Zusammenspiel mit den Aufnahmen aus Abbildung 79 das Ausmaß der Partikelexpansion für den Fall der Massepolymerisation.

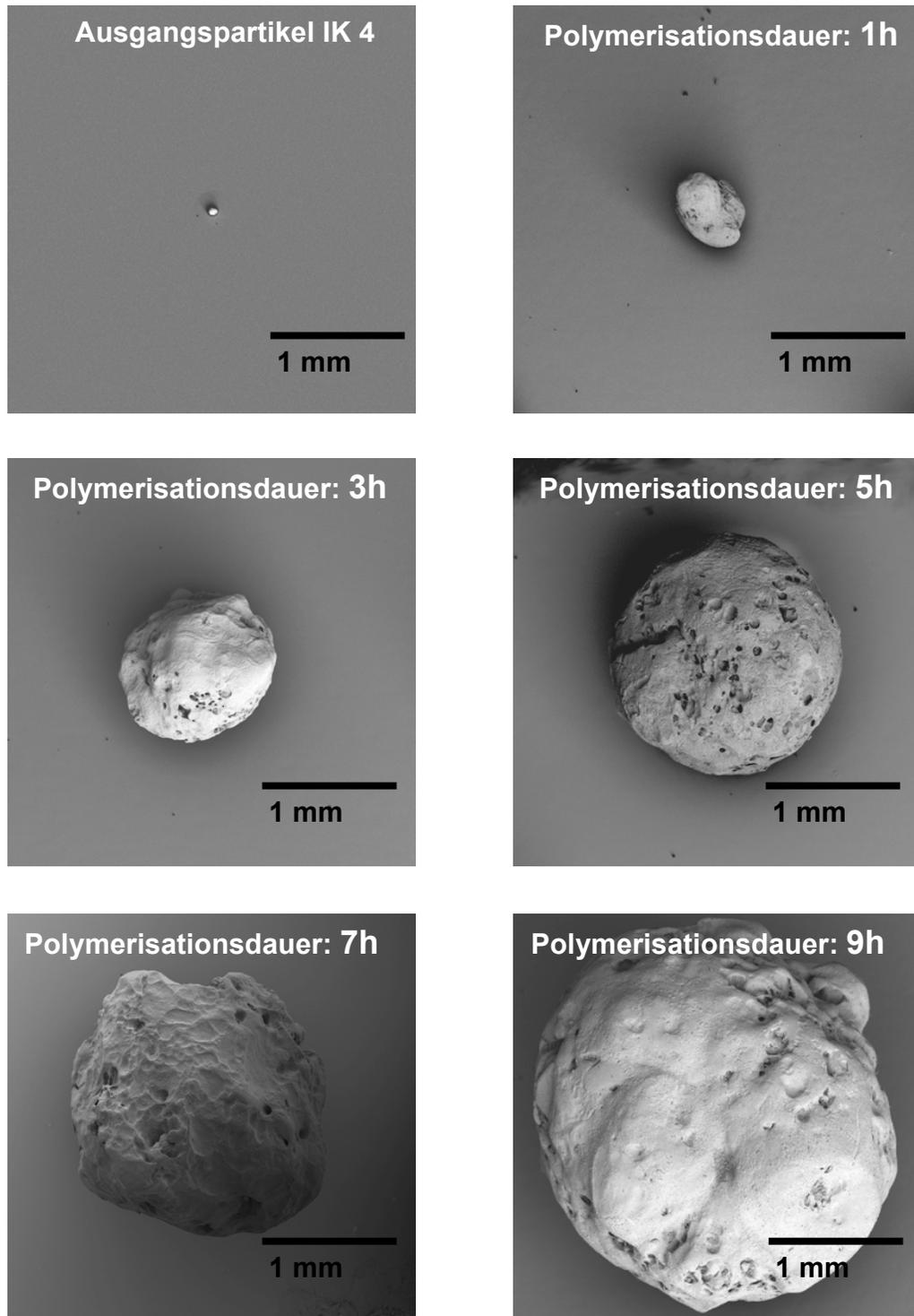


Abb. 79: Partikelexpansion über mehrere Stunden

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 50°C; c_{Zr} = 1.26x10⁻⁶ mol / l; System IK 3

Die folgende Tabelle zeigt eine vergleichende Übersicht der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 3 im Masseprozess erhaltenen Polymere in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer. Zu beachten sind hier die recht hohen Molmassen im Bereich von rund die einer Million g/mol.

IK 3	Molmasse M _w [g/mol]	Molmassenvert. M _w /M _n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
1 h	901000	2,1	146,5	96,2
3 h	912000	2,9	147,5	96,0
5 h	1113000	2,1	147,8	95,9
7 h	1068000	2,1	148,0	95,9
9 h	1030000	2,1	149,2	95,3

Tab. 15. Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 2 nach verschiedenen Polymerisationszeiten erhaltenen Polymere

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 50°C

6. Einfluss der Zirkonium-Beladung auf die Polymerisationscharakteristik von Metallocen/MAO/SiO₂-Systemen

6.1. Einleitung

Nachdem es in Kapitel 5 mit der vergleichenden Untersuchung mehrerer Systeme gelungen ist, die in Kapitel 4 erarbeiteten, grundlegenden Erkenntnisse über die stereospezifische Polymerisation von Propen in Masse mit Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren auf eine breitere Basis zu stellen, wird im folgenden Kapitel der Einfluss der Zirkonium-Beladung auf das Polymerisationsverhalten betrachtet. Dazu wurden drei weitere Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatoren sowohl in Suspension via Monomerverbrauchsmessungen als auch in Masse via Wärmeflußkalorimetrie untersucht. Die Katalysatoren wurden in diesem Falle alle nach einer identischen Rezeptur, unter Verwendung identischen Trägermaterials und bei identischem MAO-Angebot, bezogen auf das Silica, hergestellt. Variiert wurde lediglich die Zirkonium-Belegung und damit auch das Verhältnis [Al_{MAO}]:[Zr].

6.2. Charakterisierung

Die Trägerung der Metallocen/MAO-Komponente erfolgte wie bei allen bisher diskutierten Systemen auf einem sprühgetrocknetem Kieselsäuregel. Die Struktur des eingesetzten Metallocens und die analytischen Daten für die einzelnen Katalysatorsysteme sind in Abbildung 80 angegeben. Wie man an den tabellierten Werten für die Zirkonium-Belegung erkennen kann, war die Variation des Zr-Gehaltes nur in engen Grenzen durchführbar.

Bei der verwendeten Rezeptur, die wiederum für die Massepolymerisation (Spheripol) konzipiert wurde, ist bei einer Zirkonium-Belegung von 0,4 Gew.-% Zr bereits das obere Beladungslimit erreicht. Bei einer höheren Belegung können nicht mehr alle Zentren aktiviert und vollständig fixiert werden. Die Chargen IK 5 und IK 7 wurden im Labormaßstab hergestellt, die Charge IK 6 stammt aus einer Pilotanlage.

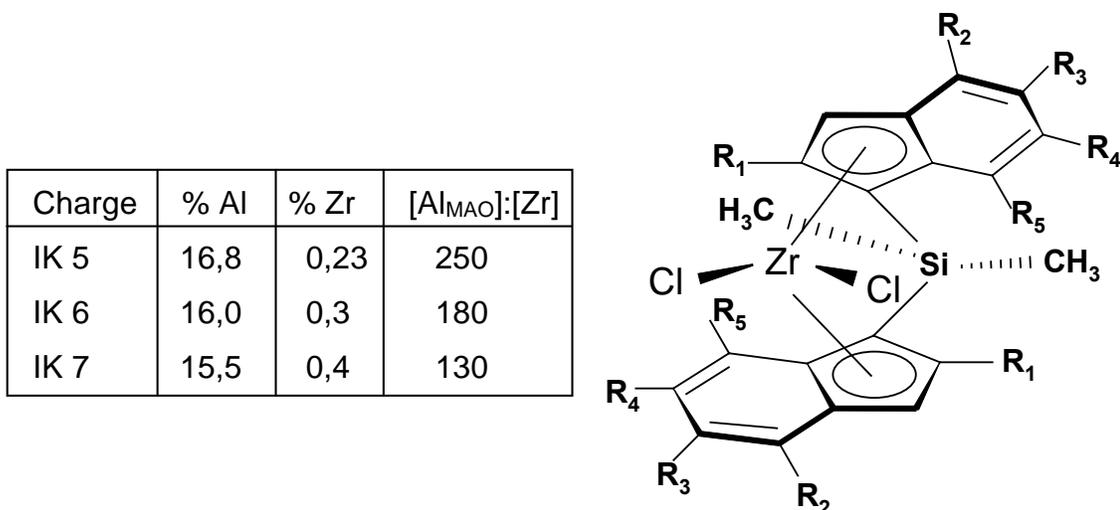


Abb. 80: Struktur und Daten für die Systeme IK 5, IK 6 und IK 7

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der in diesem Abschnitt untersuchten Katalysatorsysteme sind die globuläre Partikelform und die sphärische Morphologie der Systeme gut erkennbar. Die entsprechenden Blockanschnitts-Übersichtsaufnahmen lassen die für sprühgetrocknete Kieselgele charakteristische kavernenartige Struktur erkennen. Da die drei hier betrachteten Katalysatorsysteme sich sehr ähnlich sind, wird in den folgenden Abbildungen nur das System IK 7 exemplarisch dargestellt.

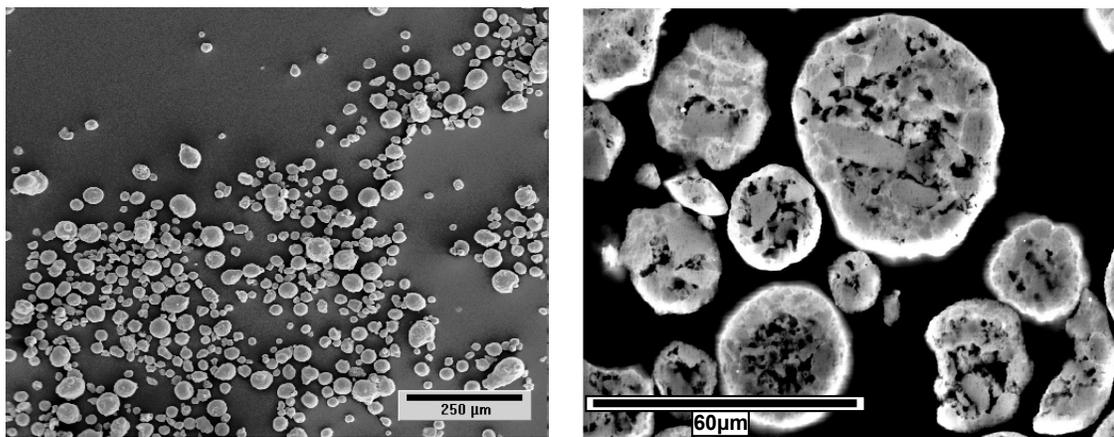


Abb. 81: SEM-Übersichtsaufnahme des repräsentativen Katalysatorsystems IK 7 und eines entsprechenden Block-Anschnittes

Wie die EDX-Mapping-Aufnahmen in Abbildung 82 dokumentieren, findet man bei System IK 7 eine sehr homogene Al-Verteilung über die einzelnen Katalysatorpartikel. Dasselbe gilt auch für die hier nicht abgebildeten Systeme IK 5 und IK 6. Eine Schalenbildung ist nicht zu erkennen. Man kann also bei den drei hier untersuchten Katalysatorsystemen von einer sehr gleichmäßigen MAO-Verteilung über die einzelnen Partikel ausgehen.

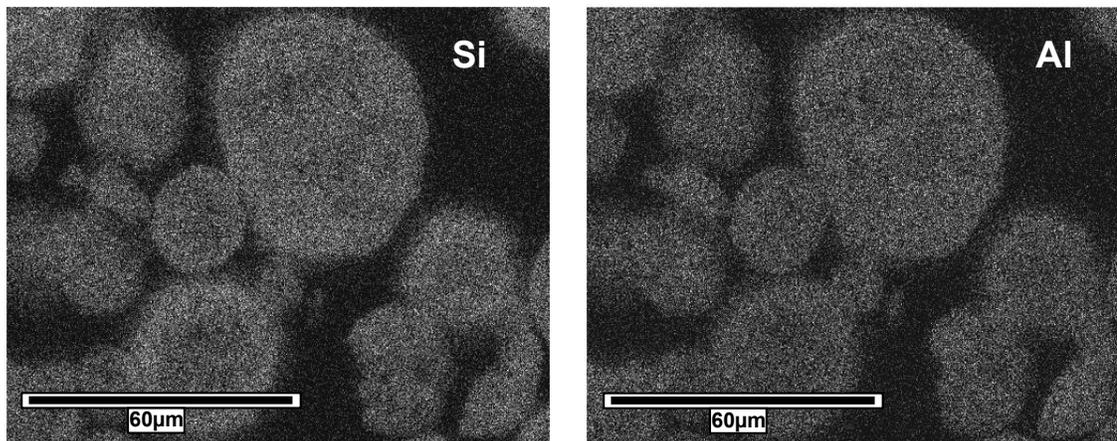


Abb. 82: EDX-Mapping-Aufnahmen bezüglich der Elemente Si und Al für das repräsentative System IK 7

Eine Betrachtung der BET-Daten der jeweiligen Katalysatorsysteme in Tabelle 16 belegt, dass die drei Systeme bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche als auch in Bezug auf ihre Porengrößenverteilung sehr gut vergleichbar sind und selbst in den absoluten Zahlenwerten fast genau übereinstimmen. In Analogie zu den bisher in dieser Arbeit diskutierten Katalysatorsystemen weisen auch die Systeme IK 5, IK 6 und IK 7 beinahe ausschließlich Mesoporen auf, wobei diese Mesoporen zu 95 % kleiner als 20 nm sind. Die spezifischen Oberflächen der Katalysatorpartikel sind im Vergleich zu den bisher untersuchten sehr hoch. Sie liegen mit $374 \text{ m}^2/\text{g}$ für die Systeme IK 5 und IK 6 bzw. $322 \text{ m}^2/\text{g}$ für das System IK 7 um 50 bzw. 30% über der des ausführlich diskutierten System IK 1.

	IK 5	IK 6	IK 7
Spezif. Oberfläche	374 [m ² /g]	374 [m ² /g]	322 [m ² /g]
Porenanteil 0 - 6 nm	1.6 %	2.5 %	2.7 %
Porenanteil 6 - 10 nm	17.2 %	17.0 %	17.6 %
Porenanteil 10 - 20 nm	71.2 %	66.2 %	69.3 %
Porenanteil 20-100 nm	4.3 %	4.0 %	4.3 %

Tab. 16: Spezifische Oberflächen und Porengrößenverteilungen der Metallocen/MAO/SiO₂-Katalysatorsysteme IK 5, IK 6 und IK 7

6.3. Temperaturabhängigkeit beim Masseprozeß mit den Katalysatorsystemen IK 5-7

In den Abbildungen 83-85 sind Polymerisationsprofile der einzelnen Chargen für die Propenpolymerisation in Masse dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p gegen die Polymerisationsdauer t in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur. Wie aus den Abbildungen ersichtlich wird, handelt es sich bei allen drei Katalysatoren um hochaktive Systeme. Sie erreichen bereits in ganz frühen Stadien sehr große Polymerisationsaktivitäten. Deshalb mußte eine extrem niedrige Katalysatorkonzentration eingestellt werden. Wegen des rapiden Anspringverhaltens wurden diese Messungen mit der klassischen Wärmeflußkalorimetrie, d.h. ohne Implementierung der oszillierenden Kalorimetrie durchgeführt. Dadurch ist die Reaktionskinetik in den ersten Minuten besser verfolgbare. Da bei der oszillierenden Kalorimetrie die überlagerten sinusoidalen Temperaturschwingungen herausgemittelt werden, resultiert bei sehr schnellen Vorgängen als Folge dieser Mittelung z. T. ein ungenaues Bild, da Aktivitätsspitzen nivelliert werden können.

Wenn man nun die einzelnen Polymerisationsprofile betrachtet, erkennt man, daß sich alle drei Katalysatoren im wesentlichen sehr ähnlich verhalten. Hinsichtlich des Anspringverhaltens sind aber dennoch Abstufungen ersichtlich.

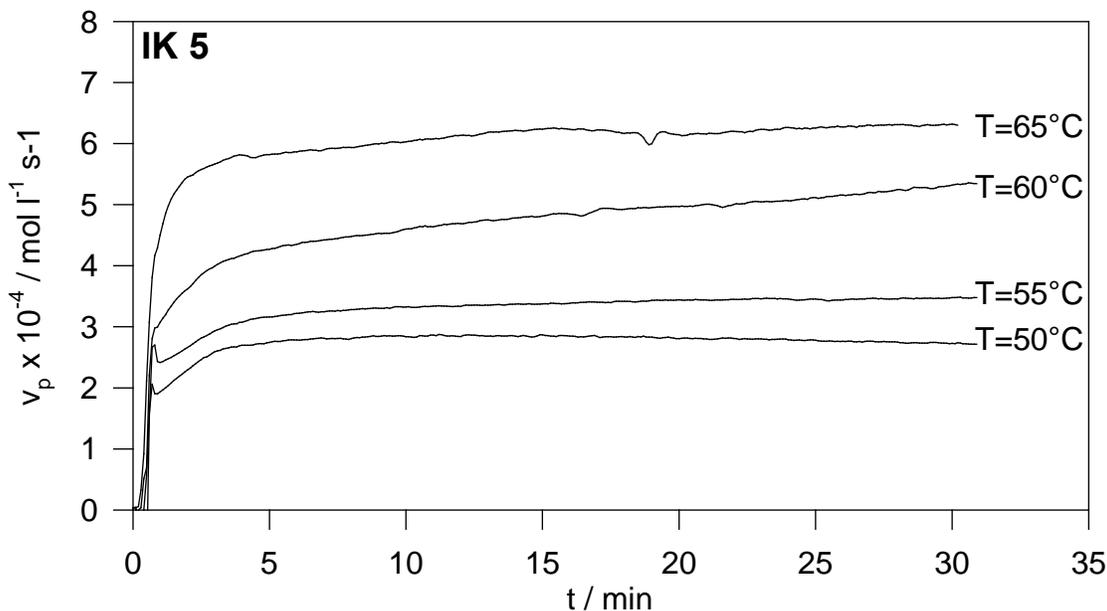


Abb. 83: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 5 in Abhängigkeit von T_p
 Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % $\text{Al}(i\text{-bu})_3$;
 $\text{rpm} = 250$; $T_p = \text{variabel}$; $c_{Zr} = 9.37 \times 10^{-7} \text{ mol / l}$

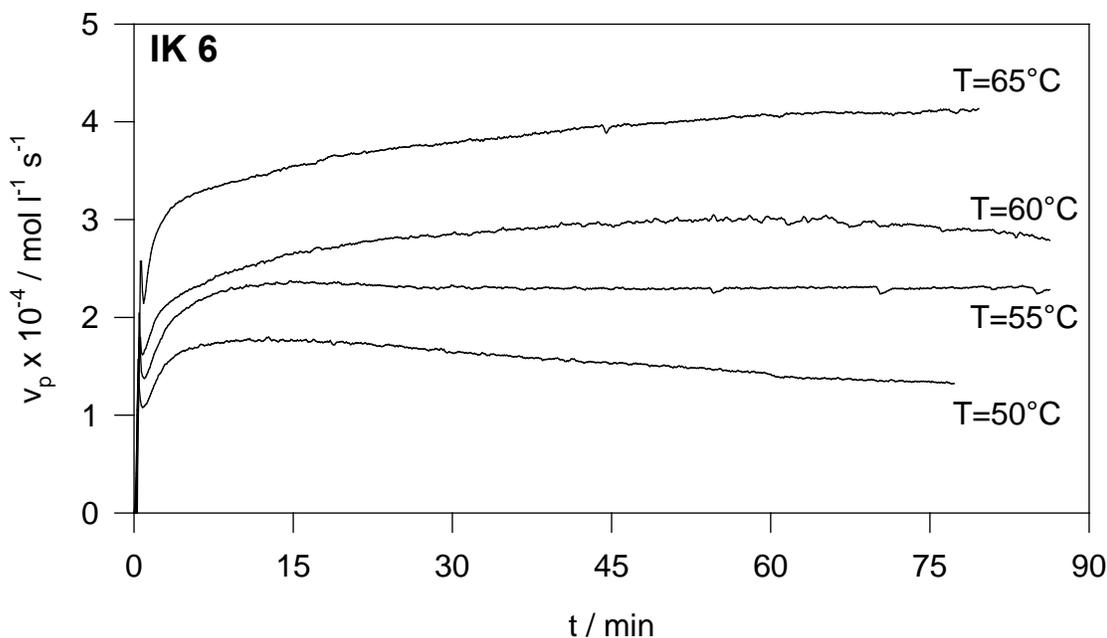


Abb. 84: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 6 in Abhängigkeit von T_p
 Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % $\text{Al}(i\text{-bu})_3$;
 $\text{rpm} = 250$; $T_p = \text{variabel}$; $c_{Zr} = 9.37 \times 10^{-7} \text{ mol / l}$

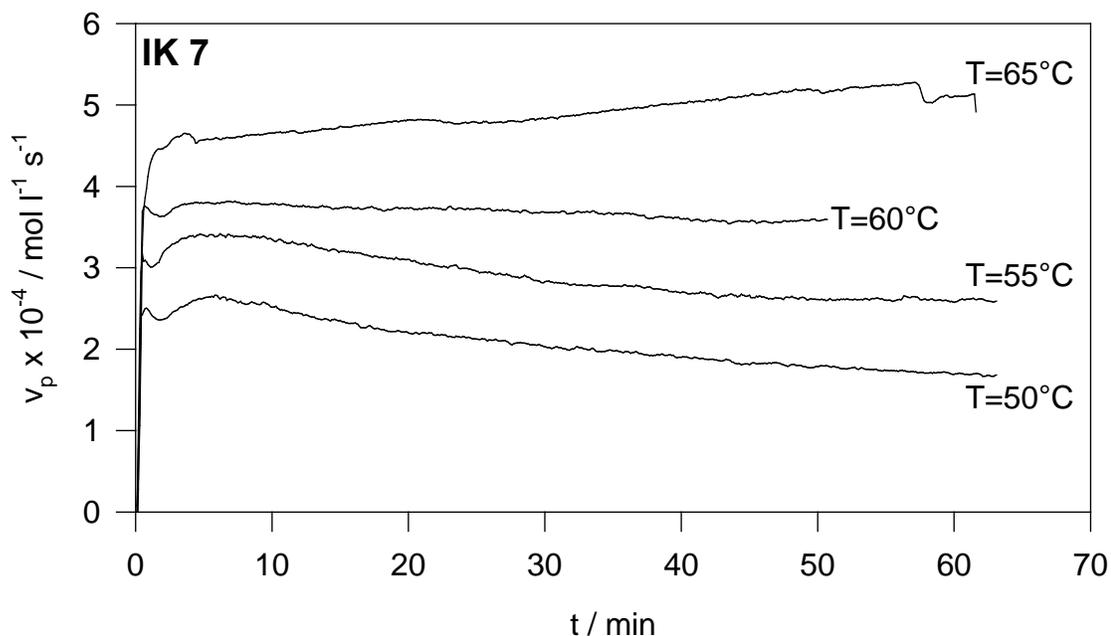


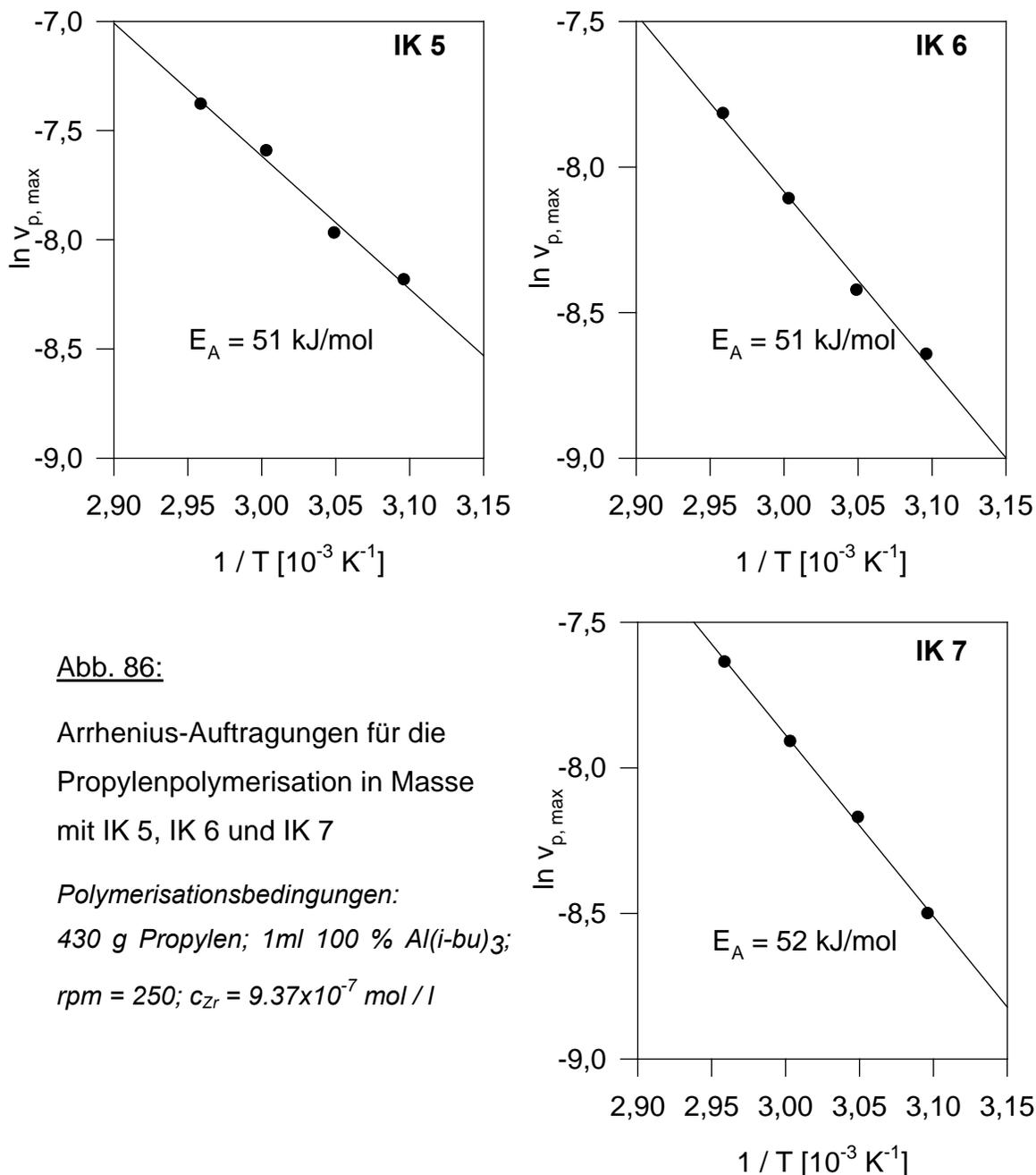
Abb. 85: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 7 in Abhängigkeit von T_p
 Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1 ml 100 % $\text{Al}(i\text{-bu})_3$;
 $\text{rpm} = 250$; $T_p = \text{variabel}$; $c_{\text{Zr}} = 9.37 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$

Bei IK 6 finden wir das von den bereits untersuchten Katalysatoren gewohnte Bild. Es resultiert zunächst ein schneller erster Peak, der in Analogie mit den bisherigen Betrachtungen nur in untergeordnetem Maße auf eine Polymerisationsaktivität zurückzuführen ist. Anschließend beginnt die Polymerisationsgeschwindigkeit dann anzusteigen und dem Maximum entgegenzustreben. Bei System IK 7 verwischen die Abschnitte zwischen dem ersten Peak und dem darauffolgenden Aktivitätsanstieg. Der Übergang des durch die Injektion verursachten Peaks in das sich anschließende Aktivitätswachstum ist bei den niedrigeren Temperaturen $T = 50\text{-}55^\circ\text{C}$ noch angedeutet, dann aber fließend. Bei System IK 5 ist diese Tendenz noch eindeutiger. Die Aktivität wächst mehr oder minder direkt aus dem Maximum des ersten Peaks weiter an. Zwar sind diese Abstufungen im Ansprungsverhalten nicht sonderlich ausgeprägt, dennoch ist der gerade aufgezeigte Trend von IK 6 über IK 7 nach IK 5 erkennbar. Dieser Trend ist aber nicht unbedingt schlüssig.

Der naiven Vorstellung folgend würde man erwarten, daß der Katalysator mit der höchsten, relativen Belegung (IK 7) den raschesten Polymerisationsstart zeigt. Derjenige Katalysator mit der schwächsten relativen Belegung (IK 5) sollte das phlegmatischste Ansprungsverhalten zeigen. Diese Erwartung wird aber nicht bestätigt. Dieses Abweichen kann u. a. auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

- 1) Die Zirconium-Belegung konnte aus den dargelegten Gründen nur in sehr engen Grenzen variiert werden, d. h. der zu erwartende Effekt kann gar nicht sehr groß sein. Erst bei signifikanten Steigerungen der Zirconium-Gehalte z. B. in der Größenordnung von 0,2 % über 1,0 % auf vielleicht 2,0 % lägen Beladungsänderungen vor, die ein deutlich voneinander unterscheidbares Verhalten erwarten ließen. Dies ist aber bei der Katalysatorpräparation nicht zu leisten. Zwar ließe sich die Zirconium-Beladung durch Verwendung anderer Trägerungsrezepturen noch steigern. Eine vollständige Aktivierung der Zirconiumkomponente mit dem Cokatalysator MAO läßt sich dann aber bei der Trägerung nicht mehr realisieren, so dass dieses Vorgehen nicht sinnvoll ist.
- 2) Die Katalysatoren IK 5 sowie IK 7 sind im Labormaßstab produziert worden, die Charge IK 6 stammt aus einer Pilotanlage. Die damit einhergehenden apparativen Abweichungen, wie z. B. Kesselform, Durchmischung etc. genügen bereits, um die Polymerisationsverläufe der Katalysatoren zu beeinflussen. Hinzu kommt, daß bei der Heterogenisierung von Metallocen/MAO-Katalysatoren auf SiO_2 immer Unikate entstehen. Es ist z. B. nicht möglich, eine Katalysatorcharge so genau zu reproduzieren, daß aus beiden Chargen identische Polymerisationsprofile resultieren.

Aus den Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Polymerisationsprofile lassen sich wiederum nach Arrhenius die zugehörigen Aktivierungsenergien für die Hauptpolymerisation berechnen.

Abb. 86:

Arrhenius-Auftragungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 5, IK 6 und IK 7

Polymerisationsbedingungen:

430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃;

rpm = 250; $c_{Zr} = 9.37 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$

Wie man den Auftragungen entnehmen kann, erhält man für die drei untersuchten Systeme IK 5, IK 6 und IK 7 jeweils eine Aktivierungsenergie im Bereich von rund 50 kJ/mol. Es resultiert also ein einheitlicher Wert für die Aktivierungsenergien und somit ist auch hier keinerlei Trend erkennbar, der in Zusammenhang mit der Zirconium-Beladung gebracht werden könnte. Die Absolutwerte liegen für die drei Systeme leicht oberhalb von denen der vergleichbaren Systeme zuvor. Dieses Abweichen der Aktivierungsenergien

nach oben in Relation zu den bisher untersuchten Katalysatorsystemen steht im Einklang mit den unterschiedlichen Polymerisationsprofilen. Die Polymerisationsverläufe der bisher diskutierten Systeme zeigten im Vergleich zu den hier untersuchten allesamt ein mehr oder minder gemäßigtes Anspringverhalten und einen eher verhaltenen Polymerisationsstart. Die maximale Aktivität wurde dort nicht schon fast unmittelbar zu Beginn, sondern erst nach vielen Minuten kontinuierlicher Aktivitätszunahme erreicht. Dies konnte mit entsprechenden Diffusionslimitierungen korreliert werden konnten. Wie bereits dargelegt, erreichen die in diesem Kapitel untersuchten Systeme bereits in sehr frühen Stadien sehr hohe Aktivitäten. Man kann also davon ausgehen, und die Werte für die Aktivierungsenergien belegen dies, dass Diffusionslimitierungen bei den in diesem Abschnitt besprochenen Katalysatoren nicht so stark zur Geltung kommen, wie bei den zuvor untersuchten Systemen.

6.4. Massepolymerisationen mit den Katalysatorsystemen IK 5-7 in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration

Bei einer Erhöhung der eingesetzten Katalysatormengen resultieren erwartungsgemäß Kurven, die das eben skizzierte Verhalten untermauern. In den Abbildungen 87-89 sind die entsprechenden Polymerisationsprofile abgebildet. In allen Darstellungen ist jeweils die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p gegen die Polymerisationszeit t in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration aufgetragen.

Bei allen Systemen geht bei höheren Konzentrationen der erste Peak nahezu nahtlos in das ausgeprägte Aktivitätswachstum der Hauptpolymerisation über. Das bedeutet, dass der durch die Injektion verursachte Peak (siehe Kapitel 4.5.) durch den sehr rasch einsetzenden, hochaktiven Polymerisationsprozeß z. T. überkompensiert wird.

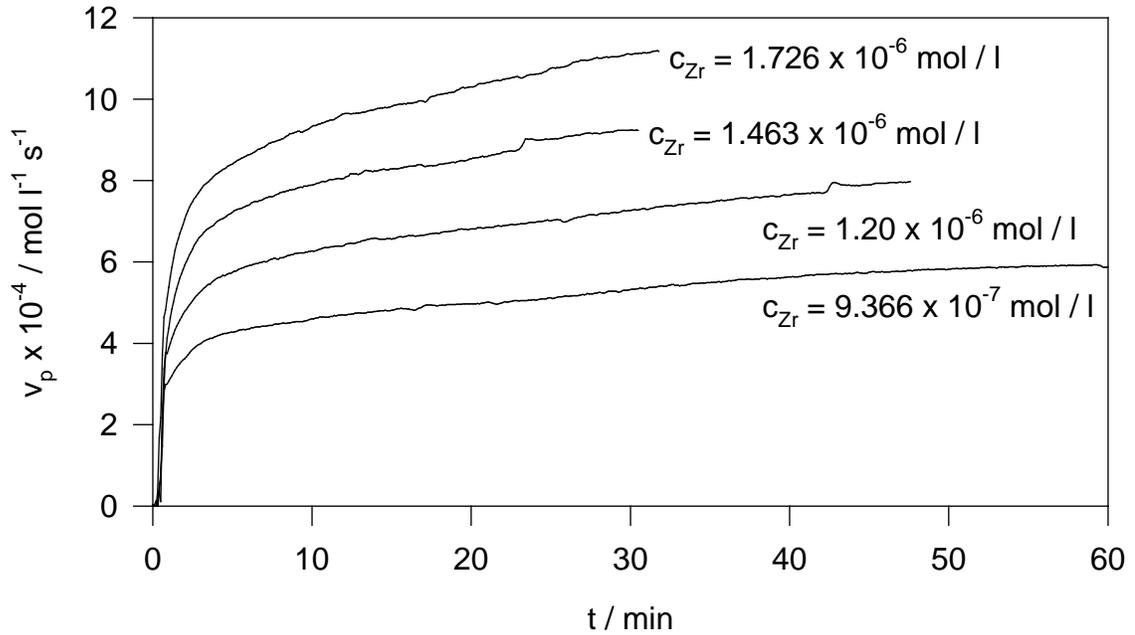


Abb. 87: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 5 in Abhängigkeit von [Zr]

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 60°C; c_{Zr} = variabel

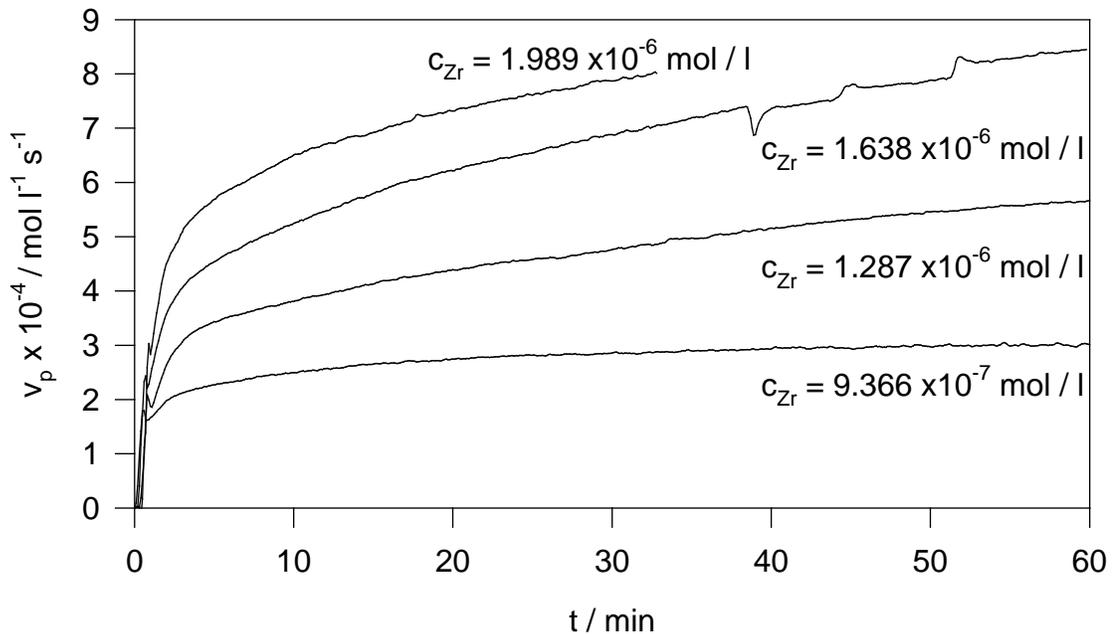


Abb. 88: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 6 in Abhängigkeit von [Zr]

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 60°C; c_{Zr} = variabel

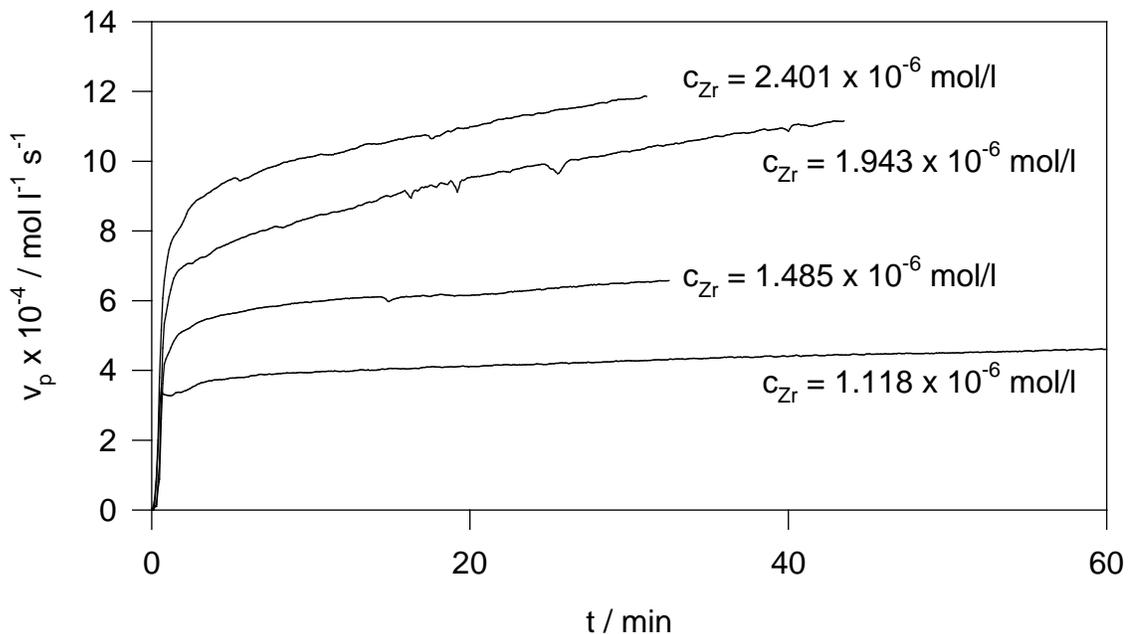


Abb. 89: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 7 in Abhängigkeit von [Zr]

Polymerisationsbedingungen: : 430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃; rpm = 250; T_p = 60°C; c_{Zr} = variabel

Die Aktivitätsmaxima aus den Konzentrationsreihen wurden anschließend zur Berechnung der Reaktionsordnung bezüglich der Zirconium-Konzentration verwendet.

Hierzu wurde wiederum in den Darstellungen der Abbildung 90 jeweils der dekadische Logarithmus der maximalen Polymerisationsaktivität gegen den dekadischen Logarithmus der jeweiligen Katalysatorkonzentration aufgetragen.

Die Steigungen der resultierenden Regressionsgeraden liegen für System IK 5 bei 1.2 sowie bei den Systemen IK 6 und IK 7 jeweils bei 1.4.

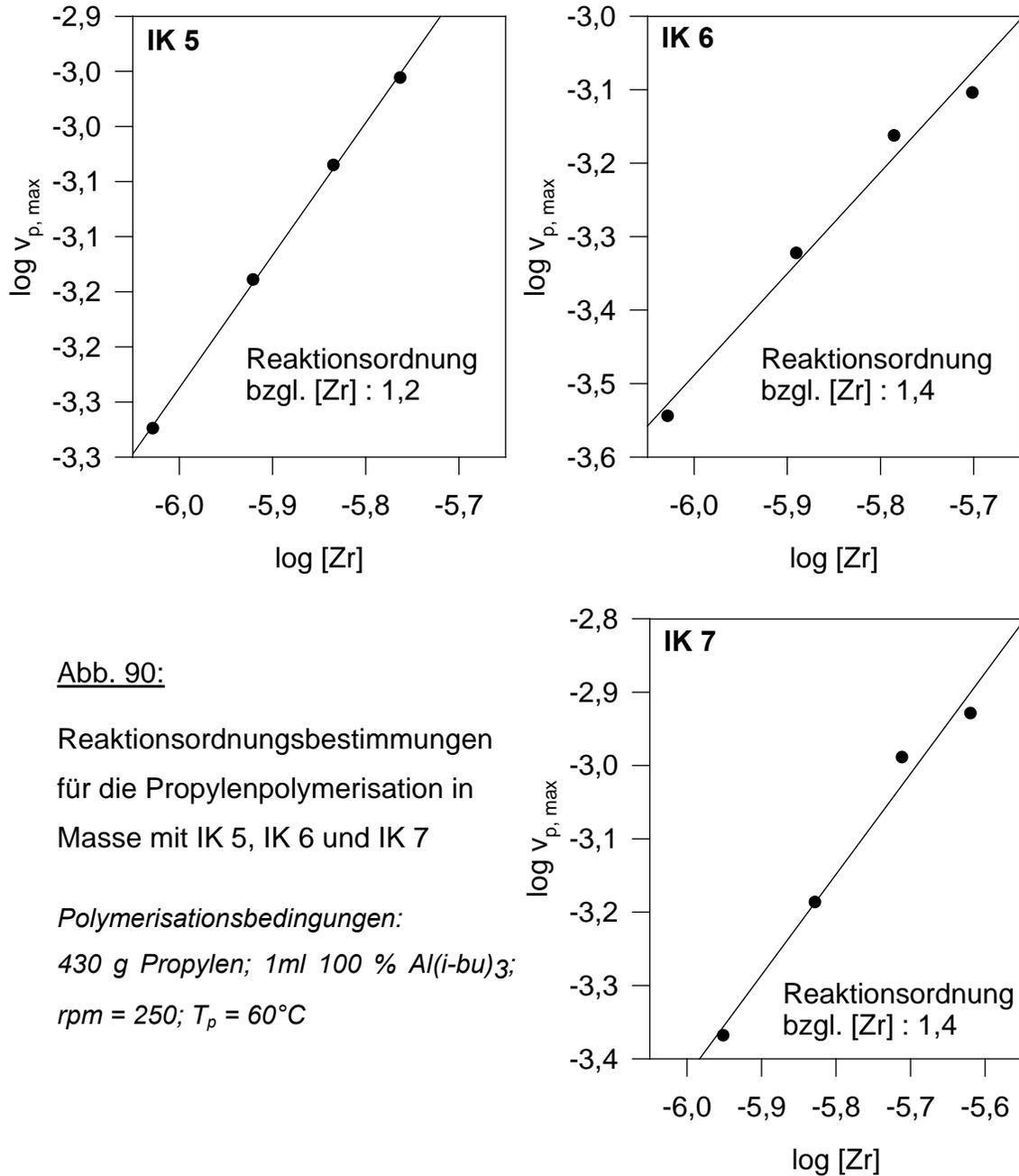


Abb. 90:

Reaktionsordnungsbestimmungen für die Propylenpolymerisation in Masse mit IK 5, IK 6 und IK 7

Polymerisationsbedingungen:

430 g Propylen; 1ml 100 % Al(i-bu)₃;

rpm = 250; $T_p = 60^\circ\text{C}$

Daraus lassen sich zwei Schlußfolgerungen ableiten:

- (a) Die gebrochene Reaktionsordnung, die sich bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit für das System IK 1 in Masse ergab, wird durch alle drei in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren bestätigt. Als Ursachen für die gebrochenen Ordnungen sind wiederum dieselben Gründe

anzunehmen, die bereits in Kapitel 4 diskutiert wurden, also Stofftransport- und Wärmetransportprobleme.

- (b) Die experimentell bestimmten Reaktionsordnungen der drei hier untersuchten Katalysatorsysteme liegen alle auf demselben Niveau, d. h. für das betrachtete Zirconiumbeladungsintervall (0.23 – 0.4 Gew.-% Zr) besteht kein direkter funktionaler Zusammenhang zwischen Reaktionsordnung und Zirconiumbeladung.

6.5. Polymeranalytik

Die folgenden Tabellen zeigen vergleichende Übersichten der Molmassen, Molmassenverteilungen, Schmelzpunkte und Isotaktizitäten der mit dem Katalysatorsystem IK 5-7 im Masseprozess erhaltenen Polymere:

IK 5	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	724000	2,5	147,0	94,4
55°C	707000	2,8	146,8	n. b.
60°C	706000	2,5	147,3	94,0
65°C	713000	3,4	147,0	n. b.

IK 6	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	740000	2,4	147,0	94,5
55°C	722000	2,5	147,2	n. b.
60°C	687000	2,7	147,5	93,7
65°C	644000	3,3	148,0	n. b.

Tab. 17: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 5 und 6 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere

Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % $Al(i-bu)_3$; rpm = 250; T_p = variabel

IK 7	Molmasse M_w [g/mol]	Molmassenvert. M_w/M_n	Polymerschmelz- punkt [°C]	Isotaktizität [%]
50°C	789000	2,6	147,5	94,9
55°C	832000	2,3	147,2	n. b.
60°C	665000	2,5	147,8	94,9
65°C	592000	2,8	147,0	n. b.

Tab. 18: Analytische Daten der mit dem Katalysatorsystem IK 7 unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen erhaltenen Polymere
Polymerisationsbedingungen: 1 l flüssiges Propylen; 1ml 100 % $Al(i-bu)_3$; rpm = 250; T_p = variabel

6.6. Polymerisationen in Suspension

Um die für den Masseprozess erarbeiteten Erkenntnisse mit den entsprechenden Suspensionskinetiken vergleichen zu können, wurden auch in Suspension in weiteren Reihenversuchen die Temperaturabhängigkeit, die Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration sowie darüberhinaus die Abhängigkeit von der Monomerkonzentration untersucht.

6.6.1. Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergien

Dementsprechend sind in den Abbildungen 91 bis 93 die zugehörigen Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Diagramme für die Propenpolymerisation in Suspension in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Polymerisationsprofile in den Abbildungen wurden mit Massflowmetern bestimmt, wobei der Katalysator zum Reaktionsstart in das Reaktionsgemisch eingerieselt wurde, um den Präpolymerisationspeak nicht zu verfälschen. Wie man den Darstellungen entnehmen kann, laufen auch diese Polymerisationen entsprechend den Vorstellungen des *polymer growth and particle expansion*-Modells ab.

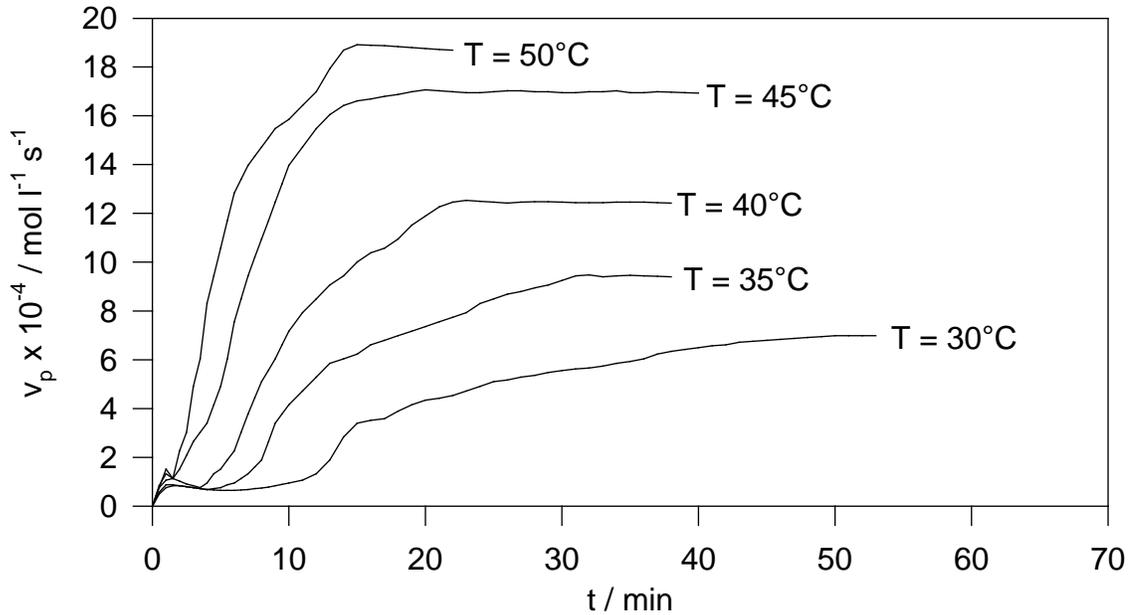


Abb. 91: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 5 in Abhängigkeit von T_p

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{Zr} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(\text{i-bu})_3] = 1 : 200$

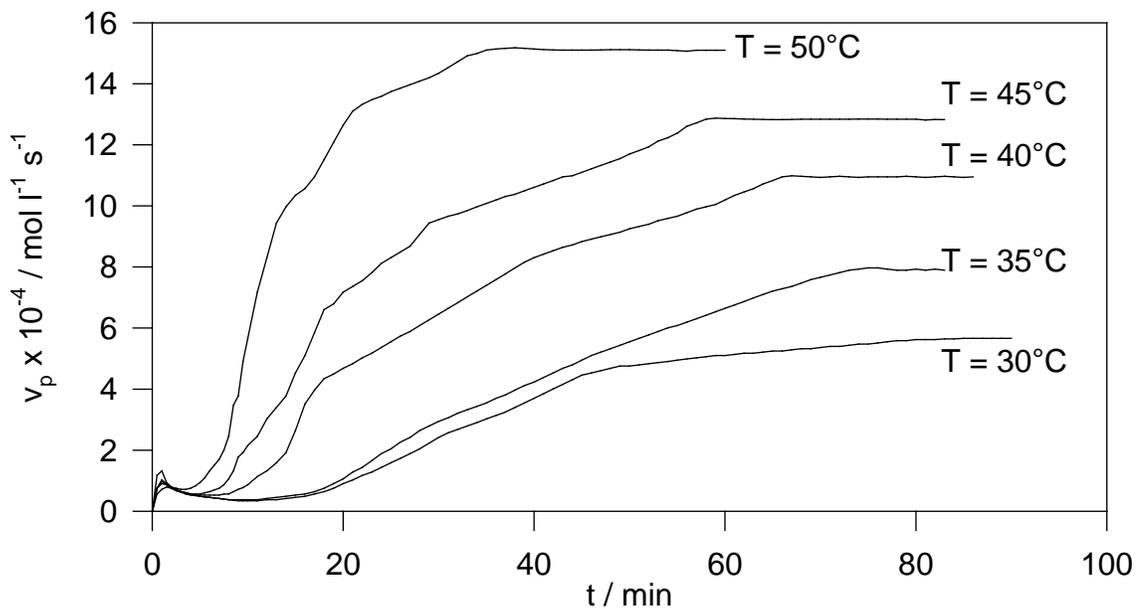


Abb. 92: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 6 in Abhängigkeit von T_p

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{Zr} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(\text{i-bu})_3] = 1 : 200$

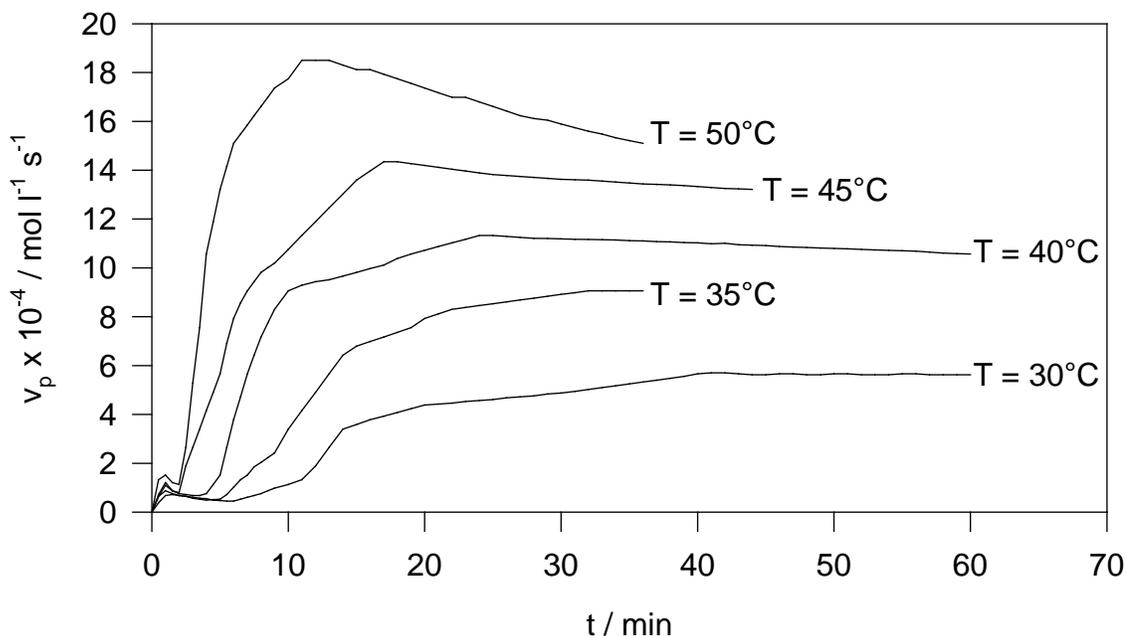


Abb. 93: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 7 in Abhängigkeit von T_p

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{Zr} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$; $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$

In allen Fällen tritt nach dem Präpolymerisationspeak eine Phase verminderter Aktivität auf, deren Dauer von der Polymerisationstemperatur abhängt. Anschließend steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder an, um schließlich einem Maximum entgegenzustreben. Diese fundamentale Charakteristik ist auch den drei hier untersuchten Katalysatoren gemein.

Aus den maximalen Aktivitäten der Polymerisationsprofile in den Abbildungen 91 bis 93 konnten nach Arrhenius die zugehörigen Aktivierungsenergien errechnet werden. Diese ergeben sich für die Vorpolymerisationsphase sowie die Hauptpolymerisationsphase entsprechend den Steigungen der Ausgleichsgeraden in den einzelnen Auftragungen der Abbildung 94 .

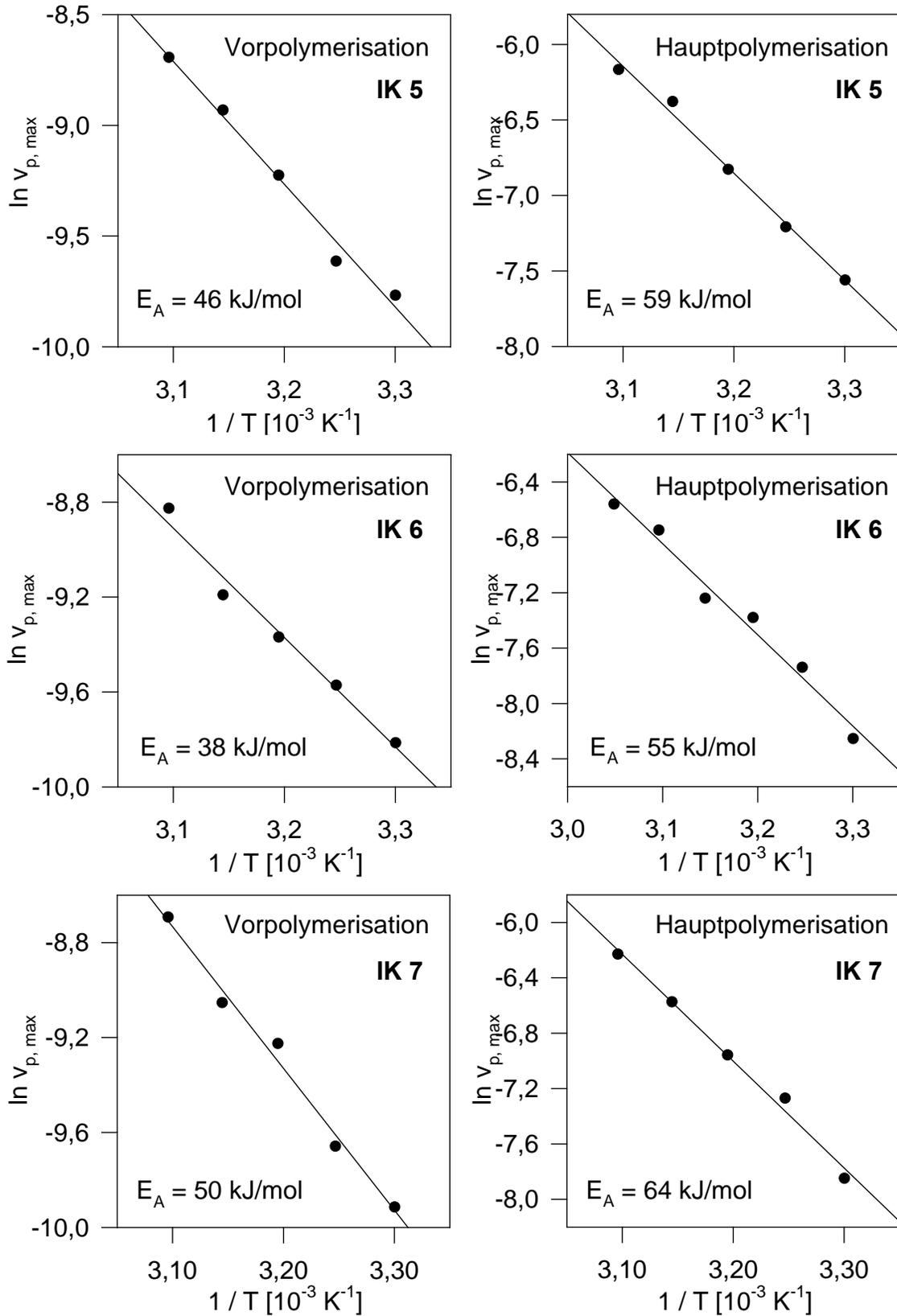


Abb. 94: Arrhenius-Auftragungen für die Polymerisationen aus Abb. 91 -93

Für die Vorpolymerisation erhält man für System IK 5 eine Aktivierungsenergie von 46 kJ/mol, für IK 6 einen Wert von 38 kJ/mol sowie für IK 7 50 kJ/mol. Bei der Hauptpolymerisation ergibt sich für IK 5 ein Wert von 59 KJ/mol, für IK 6 resultiert 55 KJ/mol und für IK 7 erhält man eine Aktivierungsenergie von 64 kJ/mol.

Diese Zahlenwerte dokumentieren, dass offensichtlich auch in Suspension weder für die Vor- noch für die Hauptpolymerisation ein direkter funktionaler Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Zirkonium-Beladung zu sehen ist. Wie aber aus den Zahlenwerten eindeutig hervorgeht, liegen die Aktivierungsenergien für die Vorpolymerisation jeweils signifikant um circa 30 % (Systeme IK 5 und IK 7) bzw. um rund 40 % (System IK 6) unter den entsprechenden Werten für die Hauptpolymerisation. Dies ist mit der Theorie des *polymer growth and particle expansion*-Modells sowie den bestehenden experimentellen Erkenntnissen konsistent und lässt sich auf die im Gegensatz zur Hauptpolymerisation stärkeren Diffusionsbeschränkungen im Präpolymerisationsstadium infolge Ausbildung einer Polymerhülle zurückführen. (vgl. hier Kap. 3.5.7.1.; effektive Aktivierungsenergie).

6.6.2. Monomerabhängigkeit und Reaktionsordnungen

Die Abbildungen 95 bis 97 zeigen die Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Diagramme der Suspensionspolymerisation für die Systeme IK 5-7 in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Auch hier resultieren die gewohnten Polymerisationsprofile. Mit zunehmender Monomerkonzentration bzw. mit zunehmendem Propendruck resultiert erwartungsgemäß eine zunehmende Polymerisationsaktivität sowie eine signifikante Verkürzung der Periode niedriger Aktivität (Induktionsperiode).

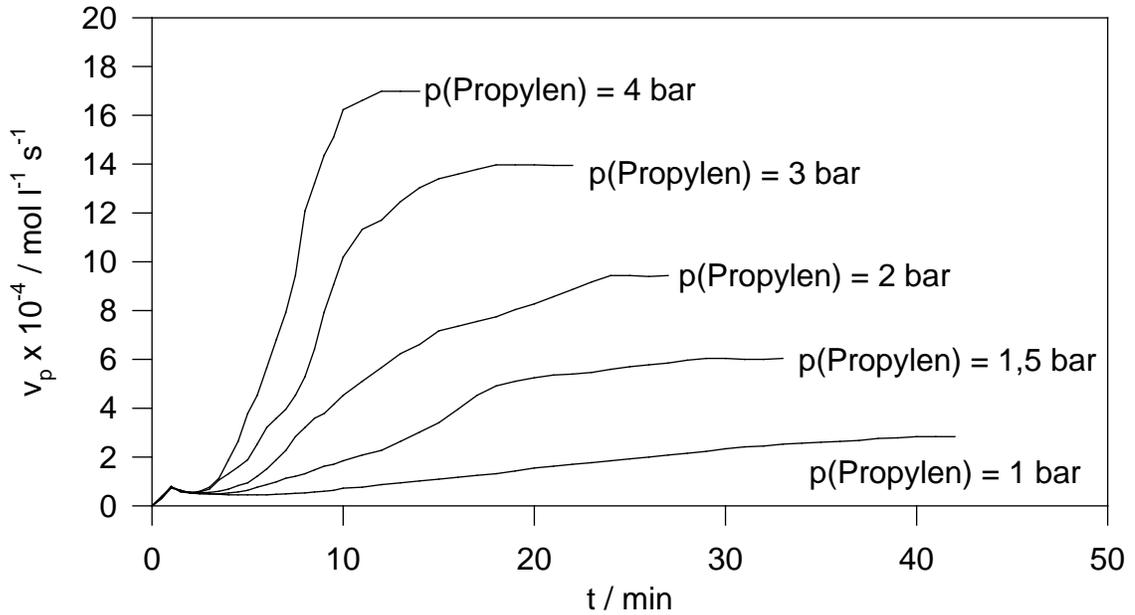


Abb. 95: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 5 in Abhängigkeit von [Propylen]

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{\text{Zr}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 50^\circ\text{C}$

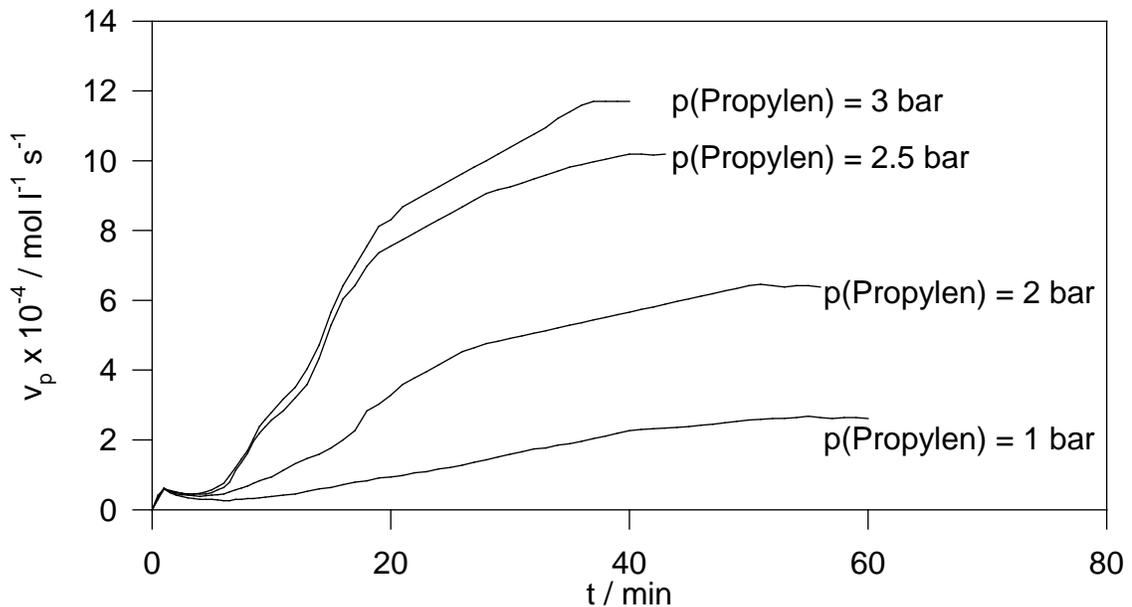


Abb. 96: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 6 in Abhängigkeit von [Propylen]

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{\text{Zr}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 50^\circ\text{C}$

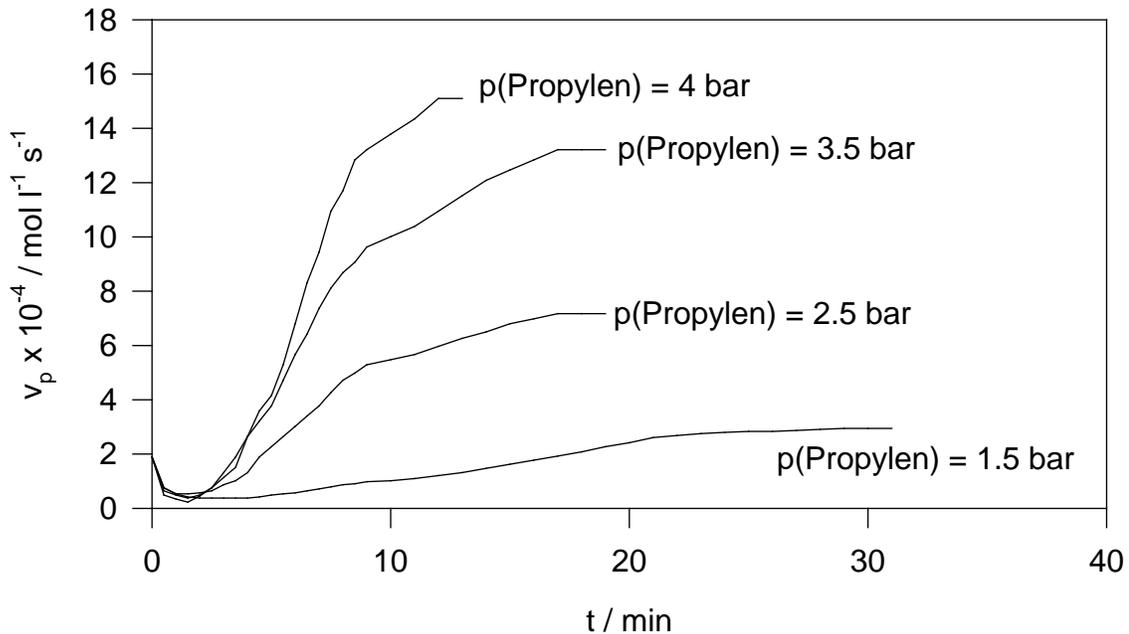
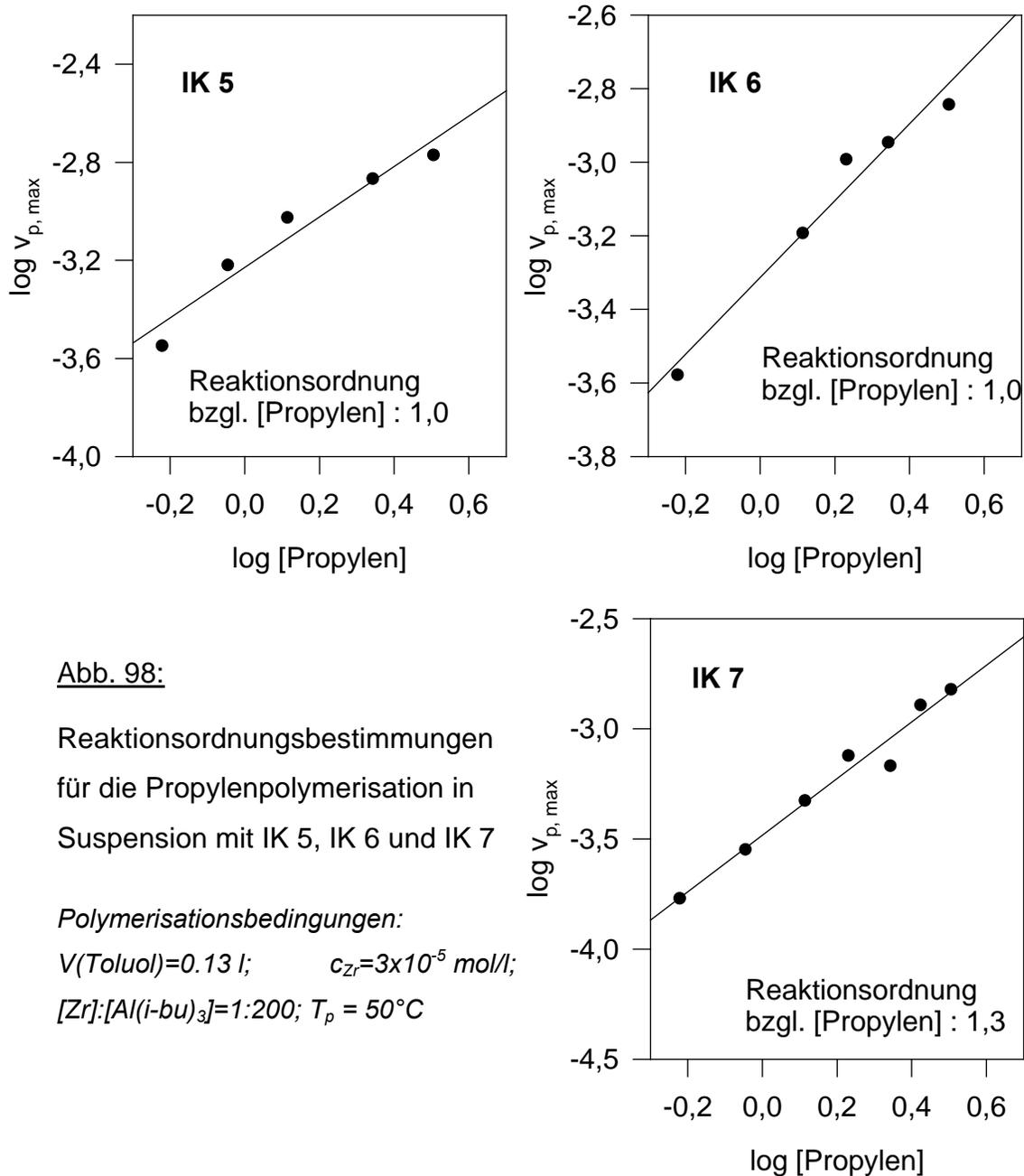


Abb. 97: Geschwindigkeits/Zeit-Auftragung für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 7 in Abhängigkeit von T_p

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{Zr} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 50^\circ\text{C}$

Die Bestimmung der Partialordnung der Polymerisationsreaktion bezüglich Propen für die Hauptpolymerisation ergibt sich jeweils aus der Auftragung der logarithmierten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten gegen den Logarithmus der Propenkonzentration durch Berechnung der resultierenden Steigunggeraden (vgl. hierzu Abb. 98). Für die Druckabhängigkeit der Hauptpolymerisation findet man bei den Systemen IK 5 und IK 6 eine Reaktionsordnung bezüglich Propen von eins. Auch diese Werte entsprechen den Erwartungen, da sie mit anderen flowmeter-basierten Ergebnissen aus vergleichbaren Untersuchungen [53] und auch mit den reaktionskalorimetrischen Untersuchungen des Systems IK 1 übereinstimmen. Für das System IK 7 ergab sich hingegen eine gebrochene Reaktionsordnung von 1.3 bezüglich Propylen.

Abb. 98:

Reaktionsordnungsbestimmungen für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 5, IK 6 und IK 7

Polymerisationsbedingungen:

$V(\text{Toluol})=0.13 \text{ l}; \quad c_{\text{Zr}}=3 \times 10^{-5} \text{ mol/l};$

$[\text{Zr}]:[\text{Al}(i\text{-bu})_3]=1:200; \quad T_p = 50^\circ\text{C}$

Es ist an dieser Stelle nicht offensichtlich, worauf das Auftreten einer gebrochenen Ordnung bei System IK 7 zurückzuführen ist, zumal das System damit in diesem Punkt von den sonst sehr ähnlichen Vergleichssystemen abweicht. Hinsichtlich der hier untersuchten Systeme IK 5-7 lässt sich daher festhalten, dass auch in Bezug auf die Partialordnung der Polymerisationsreaktion bezüglich Propen kein Trend in Abhängigkeit der Zirkoniumbeladung festzustellen ist.

Für die Vorpolymerisation ergibt sich ein ähnliches Bild. In den Darstellungen der Abbildung 99 sind entsprechend vergrößerte Ausschnitte der ersten 10 Minuten aus den Polymerisationsprofilen der Systeme IK 5 und IK 6 abgebildet. Wie man diesen Auftragungen entnehmen kann, liegen die entsprechenden Vorpolymerisationsmaxima im variierten Druckbereich jeweils auf einem einheitlichen Niveau. Das bedeutet, dass die Partialordnung der Polymerisationsreaktion bezüglich Propen für die Vorpolymerisation bei diesen beiden Systemen gegen null geht. Auch dieses ist mit den bisherigen Erkenntnissen konsistent. Wie bereits in Kap. X ausführlicher erläutert worden ist, wurde in ähnlichem Zusammenhang bei vergleichbaren Untersuchungen ab einem bar Propen ebenfalls eine Partialordnung von null gefunden. Die reaktionskalorimetrische Analyse des Systems IK A ergab für die Partialordnung bezüglich Propen im Falle der Vorpolymerisation einen Wert um die 0,4, was qualitativ mit den auf Monomerverbrauchsmessungen basierenden Ergebnissen übereinstimmt (vgl. hierzu auch Erläuterungen in Kap. 3).

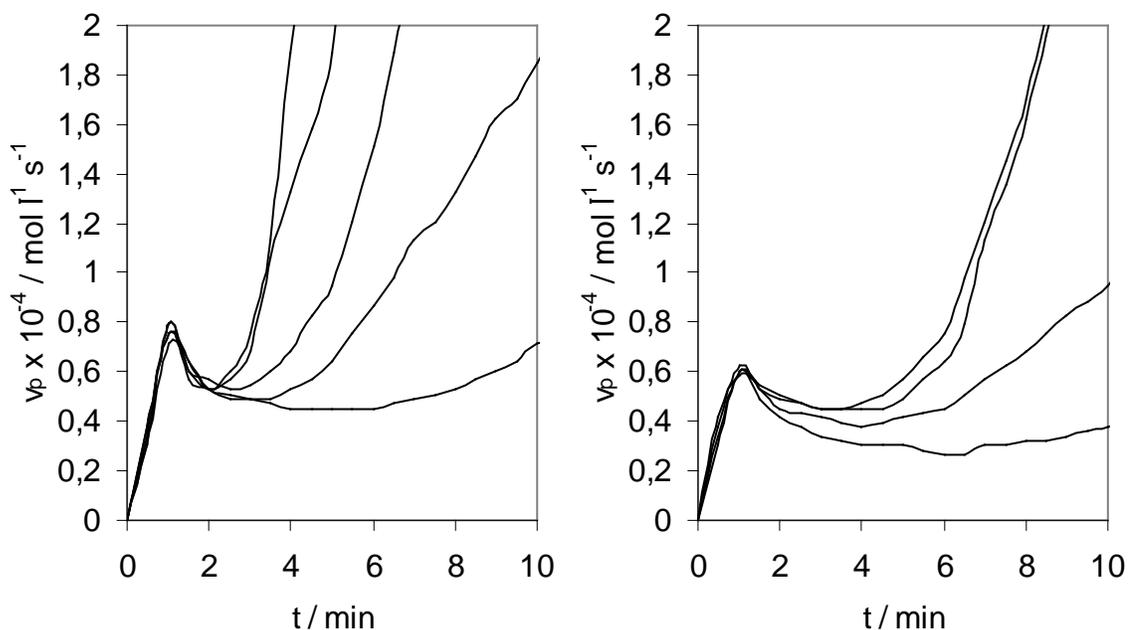


Abb. 99: Vergrößerte Ausschnitte der Vorpolymerisationsphase:
Suspensionspolymerisation mit IK 5 und 6 in Abhängigkeit von T_p

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $c_{Zr} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$;
 $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 50^\circ\text{C}$

Diese Beobachtungen dokumentieren, wie oben ausführlich gezeigt werden konnte, den diffusionslimitierenden Charakter der Präpolymerhülle.

Für das System IK 7 ließ sich dagegen keine exakte Partialordnung bezüglich Propen für die Vorpolymerisation ermitteln, da hier infolge der hohen Aktivität des Katalysators und dem damit verbundenen frühzeitigen Einsetzen des Polymerisationsprozesses die Absolutwerte der Vorpolymerisationsmaxima nicht genau bestimmt werden konnten. Es ist aber nach den bisherigen Erkenntnissen davon auszugehen, dass auch für dieses System eine ähnliche Partialordnung resultiert.

6.6.3. Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration

Um eine Vergleichsmöglichkeit für die gebrochenen Reaktionsordnungen bezüglich der Zirkonium-Konzentration im Masseprozess zu erhalten, wurden entsprechende Reihenuntersuchungen auch für den Suspensionsprozeß durchgeführt. Auf eine Darstellung der einzelnen Polymerisationsprofile konnte an dieser Stelle verzichtet werden, da hierdurch keine neuen Informationen erhalten werden. Statt dessen sind in der zusammenfassenden Abbildung 100 direkt die jeweiligen maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten der Vor- und Hauptpolymerisationsphasen gegen die zugehörigen Katalysatoreinwaagen (d. h. in Abhängigkeit von der Stoffmenge Zirkonium n_{Zr}) aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass die Ablesegenauigkeit der Maxima der Vorpolymerisationspeaks nur suboptimal ist. Dies ist auf die Art der Katalysatoreinbringung (Einrieseln) sowie auf den jeweils sehr raschen Polymerisationsstart zurückzuführen.

Unmittelbar daraus resultierend ergeben sich aus den einzelnen Auftragungen in Abbildung 101 die betreffenden Reaktionsordnungen bezüglich der Katalysatorkonzentration $[Zr]$ für die drei Systeme IK 5-7.

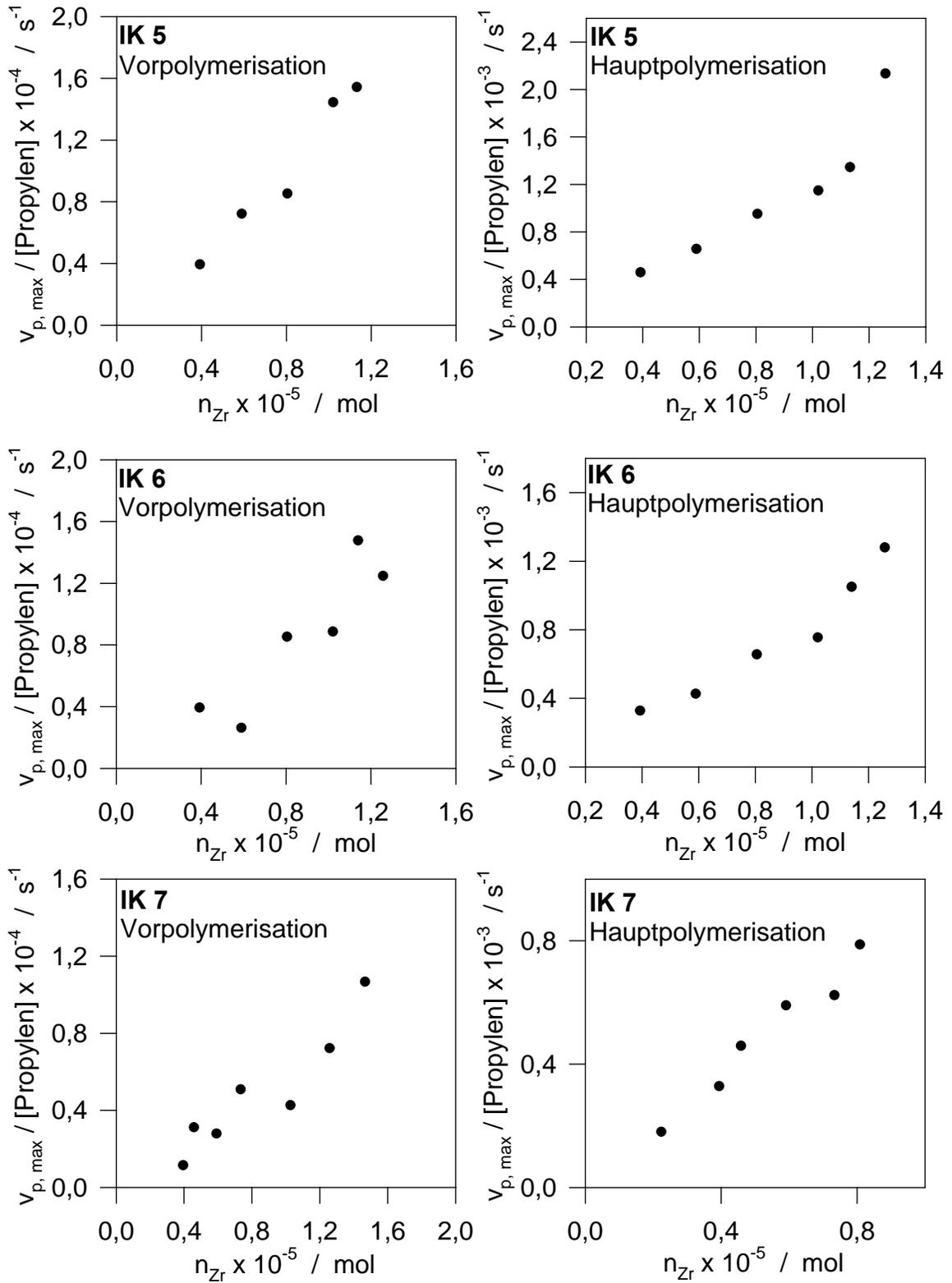


Abb. 100: Abhängigkeit der Polymerisationsmaxima von der Stoffmenge n_{Zr}

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $n_{\text{Zr}} = \text{variabel}$;
 $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $[\text{Zr}] : [\text{Al}(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 40^\circ\text{C}$

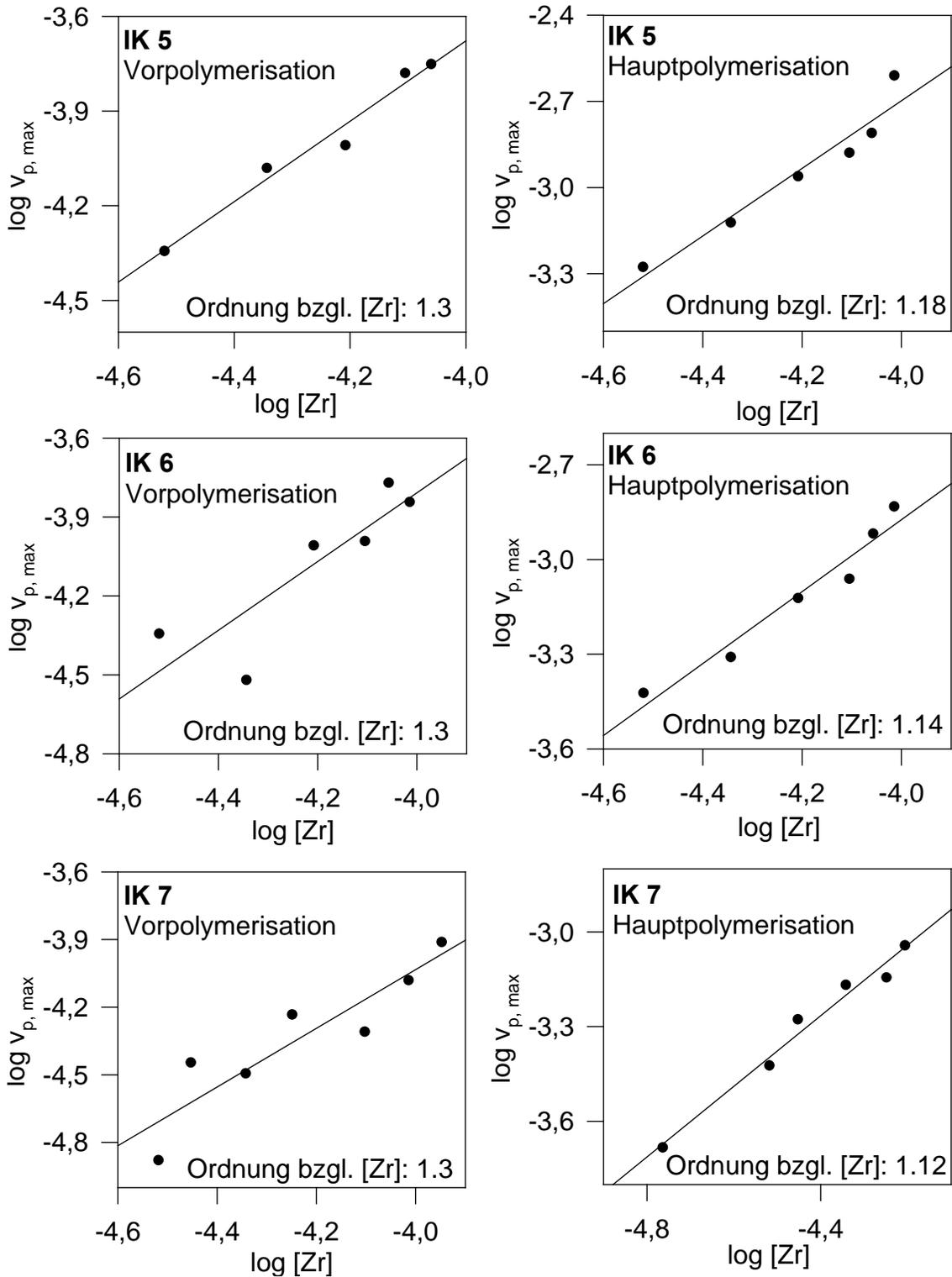


Abb. 101: Reaktionsordnungsbestimmungen bezüglich $[Zr]$ für die Propylenpolymerisation in Suspension mit IK 5-7

Polymerisationsbedingungen: $V(\text{Toluol}) = 0.13 \text{ l}$; $n_{Zr} = \text{variabel}$;
 $p(\text{Propylen}) = 2 \text{ bar}$; $[Zr] : [Al(i\text{-bu})_3] = 1 : 200$; $T_p = 40^\circ\text{C}$

Wie man an den Zahlenwerten in Abbildung 101 erkennen kann, resultieren dabei sowohl für die Vor- als auch für die Hauptpolymerisationsphase jeweils gebrochene Reaktionsordnungen. Allerdings tendieren die Reaktionsordnungen hinsichtlich der Hauptpolymerisation mit Werten um die 1.1 eher gegen eine Reaktion erster Ordnung. Die korrespondierenden Werte für die Vorpolymerisation liegen hingegen einheitlich bei rund 1.3 und tendieren damit eindeutig von einer Reaktion erster Ordnung weg. Diese aufgezeigten Tendenzen sind konsistent mit den bisherigen experimentellen Erkenntnissen, nach denen Stofftransportprobleme vor allem in der Präpolymerisationsphase auftreten und hier zu gebrochenen Reaktionsordnungen führen.

6.7. Diskussion der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel erarbeiteten Ergebnisse zeigen, dass die Zirkoniumbeladung des Katalysators im gewählten Bereich von 0.23 Gew.% bis 0.4 Gew.% Zr keinen signifikanten Einfluss auf die qualitative Form der Polymerisationsprofile hat. Sowohl die für den Masse- als auch für den Suspensionsprozeß resultierenden Polymerisationskurven sowie die daraus kinetischen Kenndaten wie Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen zeichnen sich durch eine weitgehende Einheitlichkeit aus. Dies mag auch daran liegen, dass die Variation der Katalysatorbeladung aus o. g. Gründen nur in sehr engen Grenzen durchführbar war. Diese Untersuchungen zeigen auch, dass es nicht sinnvoll ist, eine besonders hohe Zirkoniumbeladung anzustreben, da hierbei einerseits eine vollständige Fixierung und Aktivierung nicht gewährleistet werden kann und andererseits die relative Effizienz des Katalysators nicht verbessert wird. Durch Variationen in der Trägerkorngröße oder durch geeignete Auswahl des Silica-Trägermaterials hinsichtlich dessen Volumenstruktur lassen sich viel weitreichendere Auswirkungen auf das Polymerisationsverhalten erzielen. Eine Zusammenstellung der in diesem Kapitel erarbeiteten kinetischen Daten ist in Tabelle 19 gegeben.

	IK 5 0.23 Gew.% Zr	IK 6 0.3 Gew.% Zr	IK 7 0.4 Gew.% Zr
<u>Massepolymerisation:</u>			
E_A (Hauptpolymerisation)	51 kJ /mol	51 kJ /mol	52 kJ /mol
Reaktionsordnung bezüglich [Zr] (Hauptpolymerisation)	1.2	1.4	1.4
<u>Suspensionspolymerisation:</u>			
E_A (Vorpolymerisation)	46 kJ /mol	38 kJ /mol	50 kJ /mol
E_A (Hauptpolymerisation)	59 kJ /mol	55 kJ /mol	64 kJ /mol
<u>Reaktionsordnung bezüglich [Zr]</u>			
• Vorpolymerisation	1.3	1.3	1.3
• Hauptpolymerisation	1.18	1.14	1.12
<u>Reaktionsordnung bezüglich [C₃H₆]</u>			
• Hauptpolymerisation	1.0	1.0	1.3
• Vorpolymerisation	—————→ 0	—————→ 0	—————→ 0

Tabelle 19: Zusammenstellung der kinetischen Daten für IK 5-7

7. Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war die umfassende kinetische Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation in Masse mit trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatoren unter technisch relevanten Bedingungen. Da die klassischen Untersuchungsmethoden wie z. B. eine Erfassung des Monomerverbrauches via thermischer Massenflußmesser oder durch Druckrampentechnik im Masseprozeß nicht wirksam sind und eine gravimetrische Untersuchung in Relation zu ihrer Aussagekraft viel zu aufwendig ist, mußte eine alternative Untersuchungsmethode angewendet werden. Zu diesem Zweck wurde die Wärmeflußkalorimetrie als Methode ausgewählt und eine entsprechende Apparatur aufgebaut. Da die Anwendbarkeit der Wärmeflußkalorimetrie auf die Untersuchung von Polyreaktionen in der Literatur umstritten ist und die Genauigkeit der damit erzielbaren Ergebnisse angezweifelt wird, wurde ein besonderes Gewicht auf eine sorgfältige Validierung der experimentellen Ergebnisse gelegt. Anhand der stereospezifischen Propylenpolymerisation mit einem trägerfixierten industriellen Metallocen/MAO-Katalysatorsystem in Suspension wurden die reaktionskalorimetrisch eruierten kinetischen Daten zunächst kritisch überprüft. Hierzu wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit in einer Vielzahl von Experimenten und unter einer großen Bandbreite von Versuchsbedingungen in jeweils ein und demselben Experiment gleichzeitig sowohl über den Monomerverbrauch bestimmt als auch kalorimetrisch erfaßt. Dabei konnte sowohl die qualitative als auch quantitative Richtigkeit der reaktionskalorimetrischen Untersuchungsergebnisse sehr genau nachgewiesen werden. Die Sensitivität der reaktionskalorimetrischen Methode übertraf unter den gewählten experimentellen Parametern dabei sogar die Möglichkeiten der thermischen Massenflußmessung. Neben der erfolgreichen Verifizierung der Ergebnisse konnten gleichzeitig die grundlegenden Vorstellungen des *polymer growth and particle expansion*-Modells, einem von Fink et al. konzipierten allgemeinen Wachstumsmodell für die stereospezifische Propylenpolymerisation mit SiO₂-trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatoren, mit der

Wärme­fluß­kalo­ri­me­trie als alter­na­tiver Un­ter­suchungs­me­tho­de noch ein­mal in allen De­tails be­stätigt wer­den. Auf die­sen Er­kennt­nis­sen und Er­fah­run­gen auf­bau­end, wurde die Poly­me­ri­sa­tion in flüs­sigem Propylen re­ak­tions­kalo­ri­me­trisch un­ter­sucht. Hier­bei ist es un­ter Im­ple­men­tie­rung der os­zillie­ren­den Kalo­ri­me­trie ge­lun­gen, die Wär­me­fluß­kalo­ri­me­trie als e­le­gan­te Me­tho­de zur adä­qua­ten Un­ter­suchung des in­dus­tri­ell be­deut­sa­men Mas­se­pro­zeßes zu etab­lie­ren. Die Stich­haltig­keit der re­ak­tions­kalo­ri­me­trisch be­stimm­ten Poly­me­ri­sa­tions­pro­fi­le konnte u. a. über die her­vor­ragende Kor­re­la­tion der Poly­me­ri­sa­tions­en­thal­pie­wer­te mit den Li­te­ra­tu­rda­ten sowie über die qua­li­ta­tive Ein­heit­lich­keit der Ge­schwin­dig­keits/Zeit-Kur­ven bei va­ria­bler Kataly­sa­to­ren­kon­zen­tra­tion si­cher nach­ge­wie­sen wer­den. Da­mit wurde es zum er­sten Mal mög­lich, de­tail­lierte Ein­sicht in den Re­ak­tions­ver­lauf der Propylen­poly­me­ri­sa­tion mit trä­ger­fixier­ten Me­tal­lo­cen/MAO-Kataly­sa­to­ren beim Mas­se­pro­zeß zu neh­men. Im Zu­sam­men­spiel mit der Elek­to­nen­mi­kro­sko­pie konn­ten da­bei we­sen­tl­iche Er­kennt­nis­se ge­won­nen wer­den. An­ders als bei der Sus­pen­sions­poly­me­ri­sa­tion kommt es un­ter den sehr viel dra­stis­che­ren Be­din­gun­gen des Mas­se­pro­zeßes nicht zu einer aus­ge­präg­ten Prä­poly­me­ri­sa­tions­pha­se, so dass auch kein iso­lier­ter Prä­poly­me­ri­sa­tions­peak beobach­tet wer­den kann. Auch die Pha­se ver­min­de­rter Ak­ti­vi­tät, die für den Sus­pen­sions­pro­zeß cha­rak­te­ris­tisch ist und die auf die dif­fu­sions­li­mie­ren­de Wir­kung einer zu­sam­men­hän­gen­den Poly­me­ri­hu­lle um die Kataly­sa­to­ren­par­ti­kel zu­rück­zu­föh­ren ist, tritt im Ver­laufe des Mas­se­pro­zeßes nicht auf. Viel­mehr kann man bei der Poly­me­ri­sa­tion in flüs­sigem Propylen ein kon­ti­nu­ier­liches Ak­ti­vi­täts­wachstum ohne de­gres­si­ve Zwi­schen­ab­snit­te beobach­ten. Das Ak­ti­vi­täts­wachstum durch­läuft schließ­lich ein Ma­xi­mum. An­schlie­ßend sta­gniert die Ak­ti­vi­tät je nach Ver­suchs­be­din­gung oder nimmt leicht ab. Der zum Er­rei­chen des Ak­ti­vi­täts­ma­xi­mums not­wen­dige Zeit­be­darf hängt so­wohl von der Poly­me­ri­sa­tion­tem­pe­ra­tur als auch vom Kataly­sa­to­ren­ma­te­ri­al ab. Bei einer Tem­pe­ra­tur von $T = 65^{\circ}\text{C}$ ist das Ma­xi­mum z. T. be­reits nach we­ni­gen Mi­nu­ten er­rei­cht, bei ge­rin­ge­ren Tem­pe­ra­turen er­höht sich der Zeit­be­darf teil­wei­se er­heb­lich. Mit elek­to­nen­mi­kro­sko­pi­sche Auf­nah­men von Poly­me­ri­sa­ten aus frü­hen Poly­me­ri­sa­tions­sta­dien konnte ge­zeigt wer­den, dass ab­ge­sehen vom

Präpolymerisationspeak und der Induktionsphase die zentralen Kernaussagen des Finkschen *polymer growth and particle expansion*-Modells auf den Masseprozeß, wenn auch in modifizierter Form, übertragbar sind. Unter den extremen Bedingungen des Masseprozeßes laufen die bei der Suspensionspolymerisation beobachtbaren einzelnen Polymerisationsstadien gleichsam im Zeitraffer ab. Polymerwachstum, Katalysatorfragmentation und Partikelexpansion treten dabei nicht mehr nacheinander auf, sondern laufen z. Z. gleichzeitig ab, so dass z. B. schon in sehr frühen Polymerisationsstadien eine teilweise Partikelexpansion registriert werden kann. Die Partikelexpansion ist im Masseprozeß generell exorbitant. Hier wird ohne weiteres eine Verzigtausendfachung des originären Katalysatorvolumens erreicht. Ein weiterer Unterscheidungspunkt zwischen Masse- und Suspensionspolymerisation liegt in der Unterschiedlichkeit der resultierenden Molmassen. Die größeren Molmassen beim Masseprozeß sind dabei auf die wesentlich höheren Monomerkonzentrationen in flüssigem Propylen zurückzuführen. Darüber hinaus findet man für den Masseprozeß generell niedrigere Aktivierungsenergien als in Suspension und zudem gebrochene Reaktionsordnungen bezüglich der Katalysatorkonzentration. Beides ist ein wichtiger Indikator für die Auswirkungen von Diffusionsvorgängen während der Massepolymerisation. Die geringeren Aktivierungsenergien zeigen, dass eine effektive Aktivierungsenergie gemessen wurde, die sich additiv aus Diffusions- und Polymerisationsanteil zusammensetzen, so dass die „wahre“ Aktivierungsenergie der eigentlichen Polymerisation höher liegt, als der primär errechnete Wert suggeriert. Die gebrochenen Reaktionsordnungen bezüglich der Katalysatorkonzentration sind im Zusammenhang mit Transportphänomenen (Stofftransport, Wärmetransport) zu sehen, die ebenfalls die Diffusionsproblematik belegen. Dennoch konnte der elementarste Punkt des *polymer growth and particle expansion*-Modells auch beim Masseprozeß beobachtet werden: Die Partikelfragmentation verläuft schalenartig von außen nach innen. Das grundlegende Muster der Polymerisationsprofile wurde durch die Untersuchung weiterer industrieller Metallocen/MAO-Katalysatoren, die nach verschiedenen Rezepturen hergestellt wurden, auf eine breitere Basis

gestellt und im Kern bestätigt. In einer abschließenden Untersuchungssequenz wurde der Einfluß der Zirkoniumbeladung auf die Polymerisationscharakteristik von Metallocen/MAO-Katalysatoren sowohl in Suspension als auch in Masse studiert. Dabei zeigte sich, dass sich eine Veränderung der Zirkoniumbeladung, die allerdings bloß in engen Grenzen vorgenommen werden kann, da ansonsten nicht mehr alle Zentren aktiviert und auch nicht vollständig fixiert werden können, nur in geringem Maße auf die Polymerisationscharakteristik auswirkt.

8. Ausblick

Die erfolgreiche Etablierung der Wärmeflußkalorimetrie zur Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation in Masse war ein sehr wichtiger Schritt hin zu einem größeren Verständnis dieses Polymerisationstypus, der trotz seiner enormen wirtschaftlichen Bedeutung bisher nur wenig untersucht worden ist. Damit eröffnet diese Arbeit gleichzeitig neue Perspektiven in zweierlei Richtungen. Zum einen steht nun ein probates und elegantes Instrument bereit, das eine systematischere und rationalere Erforschung von Katalysatormaterialien im Hinblick auf den untersuchten Reaktionstypus gestattet. Es ist nun möglich, unmittelbar und detailliert zu studieren, welche Konsequenzen eine vorgenommene Stellgliedänderung bei der Katalysatorpräparation auf das jeweilige Polymerisationsprofil hat. Dadurch können Fortschritte in der Katalysatortechnologie wesentlich schneller und rationeller erreicht werden. Zum anderen sind auch die Einflüsse von Prozeßmodifizierungen, wie z. B. die Zudosierung von Wasserstoff oder von Comonomeren, aber auch von veränderten Prozeßparametern wie Reaktionstemperaturen oder Rührerdrehzahlen, direkt visualisierbar. Somit kann also auch auf Ebene der Prozeßführung ein effizienteres Arbeiten und schnelleres Begreifen der Auswirkungen von Stellgliedänderungen ermöglicht werden. Daneben bietet sich ein weites Feld anderer Untersuchungsmöglichkeiten an. Besonders naheliegend ist natürlich die Erforschung der Copolymerisation, für

die in Ermangelung sinnvoller Meßalternativen die reaktionskalorimetrischen Methoden sowohl in Masse als auch in Suspension prädestiniert erscheinen.

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeines

Die als Katalysatoren eingesetzten trägerfixierten Metallocene sind sehr empfindlich gegen Luft, Wasser und andere Substanzen. Aus diesem Grunde wurden sämtliche Arbeiten unter einer Argon-Schutzatmosphäre ausgeführt, sofern es nicht ausdrücklich anders beschrieben ist. Hierbei wurde auf die übliche Schlenktechnik zurückgegriffen. Alle verwendeten Glasgeräte wurden bei 100°C im Trockenschrank vorgetrocknet und vor dem jeweiligen Gebrauch sorgfältig im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftföhn ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon belüftet. Entnahmen oder Zugaben von Substanzen wurden grundsätzlich nur im Argon-Gegenstrom durchgeführt, um ein Eindringen von Luft zu verhindern.

9.2. Chemikalien

9.2.1. Lösungsmittel

Das Toluol wurde zur Vortrocknung in der Versuchsanlage des Institutes unter Rückfluss 3 Tage lang über Natriumaluminiumtetraethylat ($\text{NaAl}(\text{Et})_4$) gekocht und unter Argon destilliert. Die Nachreinigung erfolgt durch Rückflusskochen in einer Umlaufapparatur über metallischem Natrium.

9.2.2. Katalysatoren

Die in dieser Arbeit untersuchten trägerfixierten Metallocensysteme wurden von der chemischen Industrie zur Verfügung gestellt. Die Katalysatorsysteme wurden unter Lichtausschluss bei 0°C aufbewahrt.

9.2.3. Cokatalysator

Das Triisobutylaluminium (TIBA) sowie das Triethylaluminium (TEA) wurden von der Firma CK Witco GmbH in Aluminiumcontainern als Reinsubstanz bezogen.

9.2.4. Monomere

Als Standard-Monomer wurde für alle Polymerisationsversuche, die nicht mit dem Reaktionskalorimeter durchgeführt worden sind, das Propylen 2.5 der Firma Messer-Griesheim verwendet. Die Nachrocknung erfolgt über zwei dem Reaktor vorgeschaltete, mit Molekularsieb 3 Å bzw. mit $\text{NaAl}(\text{Et})_4$ befüllte Trockentürme.

1-Hexen und 1-Octen wurden unter Argon mit $\text{NaAl}(\text{Et})_4$ getrocknet und vakuumdestilliert. Wasserstoff wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt.

Für alle Suspensionspolymerisationen und einen Teil der Massepolymerisationen, die mittels des Reaktionskalorimeters ausgeführt worden sind, wurde ebenfalls Propen 2.5 (Messer-Griesheim) allerdings ohne Nachreinigung verwendet, um eine industrienaher Arbeitsweise zu simulieren. Ethen (Messer-Griesheim, 99,7 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

9.3. Polymerisationen

9.3.1. Polymerisationen in organischem Lösemittel

Ein Teil der Polymerisationen wurde in einem temperierbaren Laborrührautoklaven der Firma Büchi AG (CH-Uster, Typ BEP) durchgeführt. Die mit dem Reaktionskalorimeter RC1_{classic} durchgeführten Suspensionspolymerisationen werden gesondert beschrieben. Abbildung 103 zeigt den Aufbau der gesamten Polymerisationsanlage mit Messeinrichtungen und Zuleitungen.

Die Rührung erfolgt über ein stopfenbüchsenloses Rührwerk mit Magnetkupplung und einer Edelstahlrührwelle, an welche ein Glasflügelrührer angeschraubt ist. Der Antrieb erfolgt über ein stufenlos regulierbares Differentialgetriebe eines Elektromotors. Generell wurde bei allen Polymerisationen, die in dieser Anlage ausgeführt worden sind, eine Drehzahl von 1200 Umdrehungen/min eingestellt. Beim eigentlichen Reaktorgefäß handelt es sich um ein zylindrisches, doppelwandiges Rundbodengefäß, welches ein Nennvolumen von 250 ml hat. Dieses auswechselbare Glasrührgefäß aus Borosilicatglas ist werkseitig auf einen maximalen Druck von 12 bar geprüft, im Laborbetrieb wird es jedoch maximal bis zu 4 bar belastet. Aus Sicherheitsgründen sind zusätzlich Schutzscheiben aus Polycarbonat angebracht.

Eine Thermostatisierung des Reaktors sowie der aus Edelstahl gefertigten Reaktordeckelplatte erfolgt über einen Kryostaten der Firma Lauda (Typ RC6 CS), welcher mit einem Ethylenglycol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 30 : 70 gefüllt ist. Die Temperatur im Reaktorinnenraum wird mit einem glasummantelten Pt100-Widerstandsthermometer der Firma MGW (Lauda) gemessen. Der Druck des Reaktorinnenraumes kann durch ein am Reaktordeckel angebrachtes mechanisches Manometer kontrolliert werden. Die Monomergas-Zufuhr während Sättigung und Polymerisation erfolgt über thermische Massendurchflußmessgeräte der Firma Brooks (Typ 5850 TRC, 126 ZBD 41, Brooks Instrument B. V., Veenendaal, Holland). Diese sind für drei Messbereiche (0-100, 0-1000, 0-5000 ml/min) konzipiert. Ein Messumformer

(Modell-Nr. 5875, Brooks) gibt dabei den aktuellen Durchfluss in % des Maximalwertes an. Die aufgenommene Gesamt-Monomergasmenge kann mit einer Integratorkarte angezeigt werden.

Reaktionstemperatur und Monomerzufuhr werden jeweils über einen an Temperaturfühler und Massendurchflussmesser angeschlossenen Zweikanalschreiber (Typ BD 40, Kipp & Zonen, Holland) registriert.

Der Autoklav kann über ein Verteilerstück mit Ventilen wahlweise mit Argon oder Monomergas beschickt werden. Mittels Drehschiebervakuumpumpe (Leybold-Heraeus) lässt sich die gesamte Apparatur bis auf ca. 1×10^{-2} mbar evakuieren und mit Argon über eine Vakuumschiene wieder belüften.

Die in-situ Zugabe des Katalysators erfolgt mittels einer von P. Montag und K. Hauschild (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) für diesen Zweck konzipierten Katalysatoreinspritzvorrichtung. Dieses besteht aus zwei voneinander getrennten Edelstahlkammern. Diese sind jeweils mit abschraubbarem Verschlussdeckel mit O-Ringdichtung sowie verschließbarer Füllöffnung versehen. Beide Kammern, deren unterer Auslauf jeweils mit einem Ventil verschlossen ist, sind durch ein Edelstahlrohr miteinander verbunden. Das in die untere Kammer hineinragende Edelstahlrohr besitzt an seinem Ende einen Brausekopf, um ein vollständiges Abspülen möglicher Katalysatorrückstände an der Gefäßwandung der unteren Kammer zu gewährleisten. Jede Kammer hat ein Nennvolumen von 10 ml. Beide Kammern können über seitlich angebrachte Schnellkupplungen unter Argon-Druck gesetzt werden (max. 8 bar). Das Einspritzsystem ist wiederum über ein Edelstahlrohr mit dem Reaktorinnenraum verbunden; das Rohr endet dicht über der Oberfläche des gerührten Reaktorinhaltes ohne in diesen einzutauchen.

Durch Öffnen des Ventils der unteren Kammer kann der trägerfixierte Katalysator sowohl als Pulver als auch als Suspension mithilfe von aufgedrehtem Argon in den Reaktionsraum eingebracht werden. Mit Öffnen des Ventils der toluolbefüllten oberen Kammer wird eine Nachspülung vollzogen. Auf diese Weise kann der eingewogene Katalysator zum Reaktionsstart quantitativ und einheitlich in den bereits unter Druck stehenden Reaktorraum eingebracht werden.

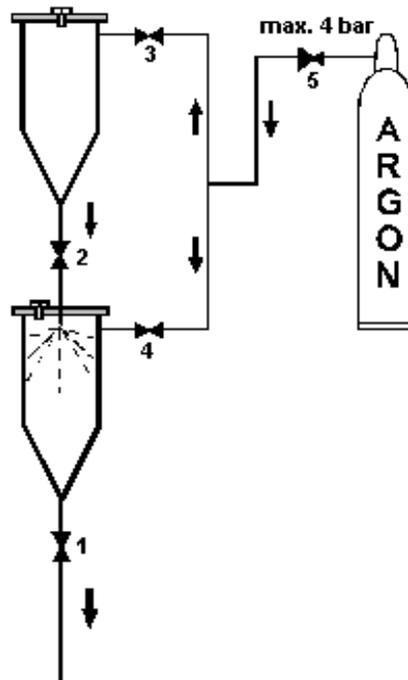


Abb. 102: Katalysator-Einspritzsystem.
1,2 Zweiwegehähne der Kammern
3,4 Einlassventile mit Kupplungsstücken für die Argonzuleitung
5 Reduzierventil

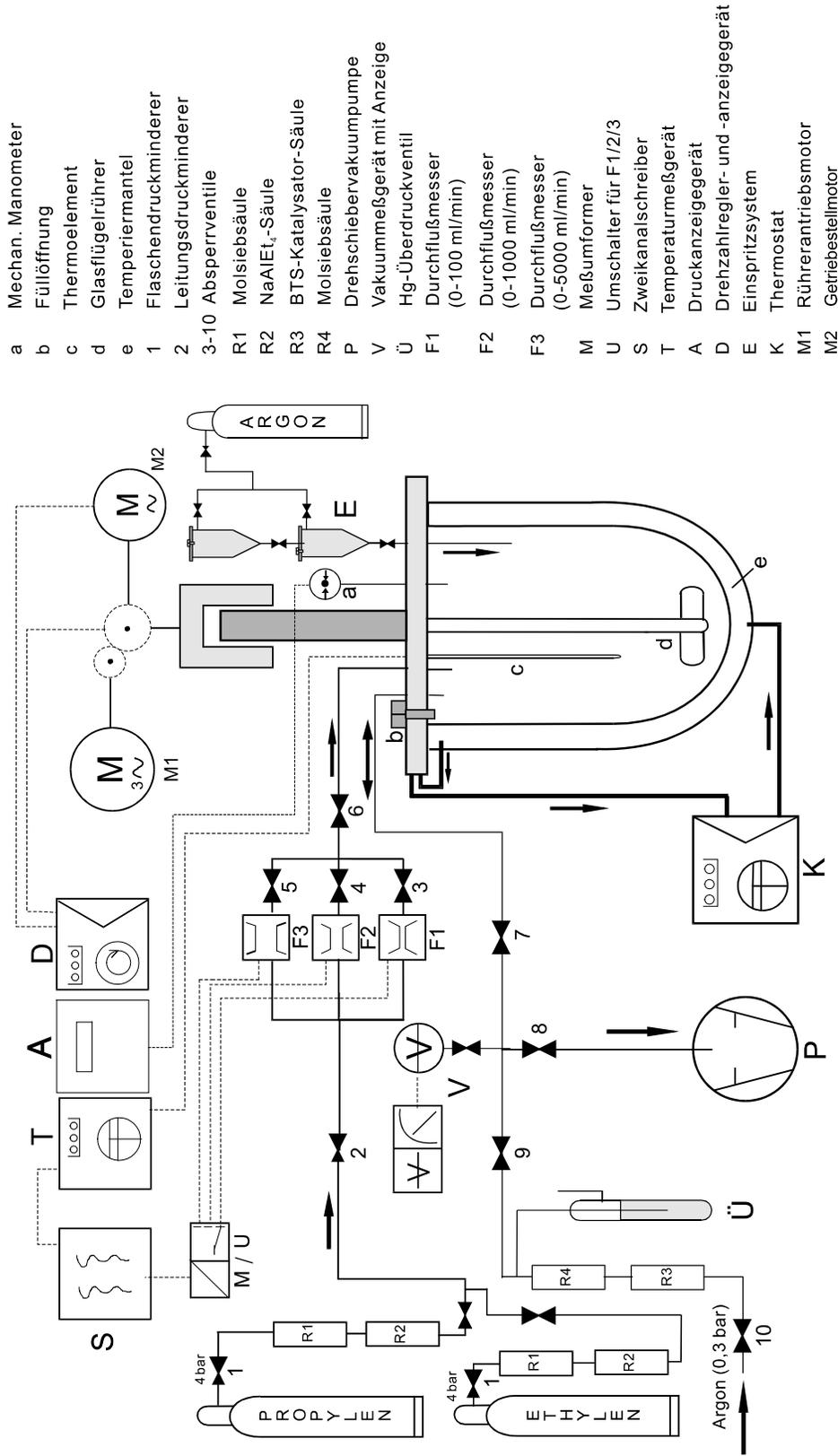


Abb. 103: Fließschema der Polymerisationsanlage

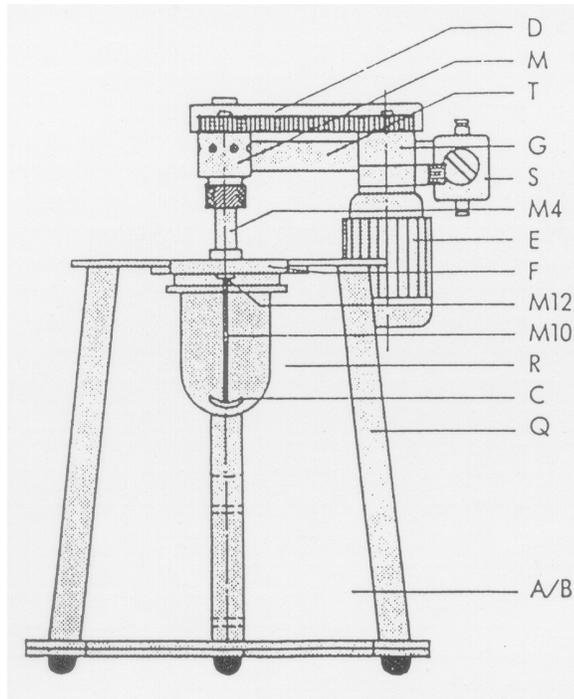


Abb. 104: Laborrührautoklav der Firma Büchi

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

9.3.2. Durchführung der Polymerisation

Der im Trockenschrank bei rund 90°C ausgeheizte Reaktor wird in heißem Zustand druckfest an die Deckelplatte angeflanscht und zur Sekurierung mehrfach sorgfältig evakuiert und argoniert. Simultan erfolgt die Sekurierung des Einspritzsystems mittels Heißluftfön, um letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Um ein mögliches Platzen des Glasrührgefäßes auszuschließen, erfolgt dessen Thermostatisierung erst nachdem die Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Thermostat 20°C unterschreitet. Anschließend wird das Toluol zusammen mit dem jeweiligen Cokatalysator im Argongegenstrom in den Reaktor eingebracht und die Rührung auf 1200 Upm eingestellt. Sobald die gewünschte Polymerisationstemperatur erreicht ist, wird der Argon- bzw. Toluoldampf-Überdruck abgelassen. Danach wird das Monomergas mit dem jeweiligen Arbeitsdruck aufgespresst.

Die obere Kammer der Einspritzvorrichtung wird im Argongegenstrom über die verschließbare Einfüllöffnung mit 5ml Toluol befüllt., die untere Kammer wird mit der Suspension des Katalysators oder dem bloßen Katalysator befüllt.

Zum Einspritzen gibt man auf beide Kammern einen Argondruck, der um 2 bar über dem eigentlichen Arbeitsdruck liegt.

Zum Reaktionsstart werden unmittelbar hintereinander erst das Ventil der unteren Kammer, danach das Ventil der oberen Kammer geöffnet.

9.3.3. Polymerisationsabbruch, Aufarbeitung des Polymeren

Zum Beendigung einer Polymerisation wird erst jeweils der Monomergasüberdruck vorsichtig abgelassen. Unmittelbar danach werden einige ml Methanol in den Reaktorraum gegeben. Zur Beendigung von Polymerisationen im Minutenbereich wird das Methanol ohne vorige Entspannung des Autoklaven über das Einspritzsystem zugegeben, um ein bezogen auf die Reaktionsdauer einheitlichen Reaktionsabbruch zu gewährleisten.

Nach Polymerisationsabbruch wird der Reaktorinhalt komplett in eine Lösung von 20 ml konzentrierter Salzsäure in 500 ml Methanol eingetragen. Hierbei fällt das Polymere aus. Gleichzeitig wird das durch Hydrolyse des Cokatalysators entstandene Al_2O_3 gelöst.

Nach Rühren über Nacht wird das Polymer abgenutscht, dann erneut eine Nacht in 500 ml Methanol gerührt. Anschließend filtriert man ab und trocknet bei 60°C in einem mit einer Membranpumpe versehenen Trockenschrank.

9.3.4 Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit $v_{P, \text{brutto}}$ errechnet sich nach folgender Gleichung aus dem mit den Durchflussmessern erhaltenen Monomerverbrauch:

$$v_P = \frac{DF_{\text{max.}} \cdot k}{V_L \cdot V_{\text{mol}} \cdot 60000} \quad (21)$$

mit

v_P : Polymerisationsgeschwindigkeit in $\text{mol} / \text{L} \cdot \text{s}$

$DF_{\text{max.}}$: gemessener Monomerverbrauch in mL / min

V_{mol} : Molvolumen des Monomergases bei Normalbedingungen

$$\text{Propen} = 24,11 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\text{Ethen} = 24,23 \text{ L mol}^{-1}$$

V_L : Lösungsmittel im Reaktor in L

k : Korrekturfaktor, mit $k = 0,753$ für Propen

$$k = 1 \text{ für Ethen}$$

Da die Durchflussmesser auf Ethen bei 20°C und 2 bar geeicht sind, wird für mit Propylen ausgeführte Polymerisationen der angegebene Korrekturfaktor notwendig.

9.3.5. Berechnung der Monomerkonzentration

Die Löslichkeit gasförmiger Monomere in einem gegebenen Lösungsmittelvolumen ist abhängig vom Monomergasdruck und von der Temperatur. Um die Sättigungskonzentration genau zu bestimmen, legt man ein definiertes Volumen an Lösungsmittel im Reaktor vor und sättigt dieses anschließend bei definierter Temperatur und definiertem Druck. Gleichzeitig wird der Monomerverbrauch via Integratorkarte quantifiziert. Unter Berücksichtigung des gesamten Reaktorvolumens einschließlich Zuleitung, welches mittels einer Gasbürette bestimmt wird, kann nun die Sättigungskonzentration berechnet werden.

Sie ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$c_s = \frac{n - \frac{V_G}{V_{\text{mol}}} \cdot \frac{p_{\text{Monomer}}}{p_{\text{Monomer}} + p_{\text{Argon}}}}{V_L} \quad (22)$$

mit

- c_s = Sättigungskonzentration in mol / L
- n = zur Sättigung benötigte Monomergasmenge in mol
- V_G = Volumen der Gasphase über der Flüssigkeit = $V_R - V_L$ in L
- V_{mol} = Molvolumen des Monomergases bei der gewählten Sättigungstemperatur und -druck in L / mol
- p = Partialdrücke des Monomers bzw. des Argons (1 bar) im Reaktor
- V_L : Lösungsmittel im Reaktor in L
- V_R = Reaktorvolumen einschließlich Zuleitungen in L

Für das Molvolumen V_{mol} gilt wiederum:

$$V_m = \frac{\left[R \cdot T + p \cdot \left\{ \frac{b-a}{(R \cdot T)} \right\} \right]}{p} \quad (23)$$

mit

V_m = Molvolumen des Monomergases in L / mol

R = Allgemeine Gaskonstante = $0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T = Polymerisationstemperatur in K

p = Eingestellter Gesamtdruck in atm

a = $8,379 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,08272 \text{ L mol}^{-1}$
(Van-der-Waals-Koeffizienten für Propen)

a = $4,471 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,05714 \text{ L mol}^{-1}$
(Van-der-Waals-Koeffizienten für Ethen)

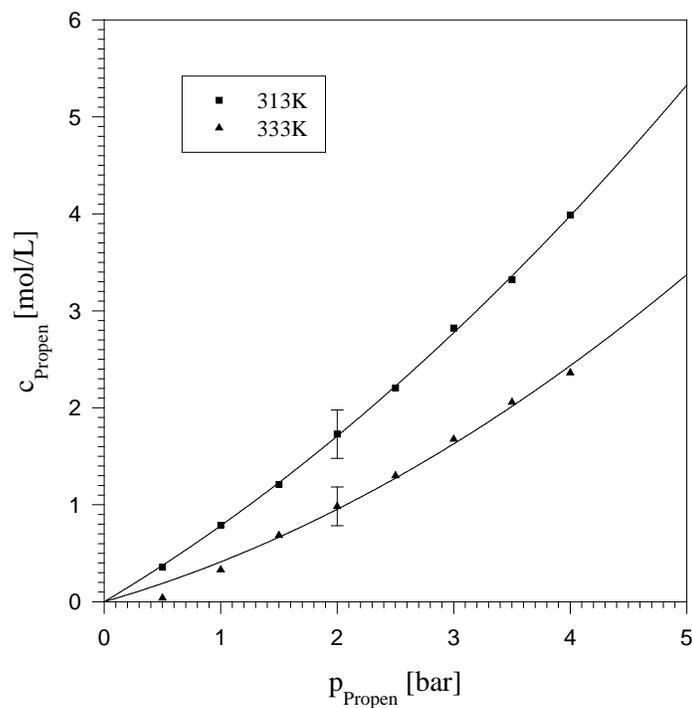


Abb. 105: Sättigungskonzentration von Propen in Toluol in Abhängigkeit vom Propendruck

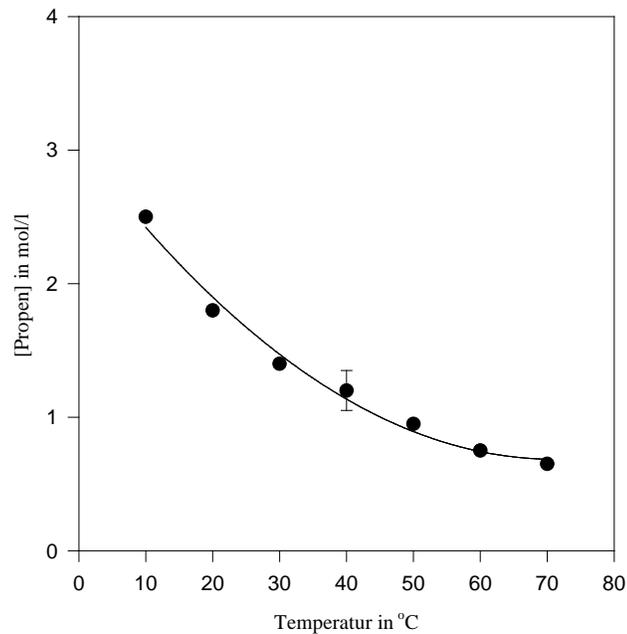


Abb.106: Sättigungskonzentration von Propen in Toluol bei 2 bar in Abhängigkeit von der Temperatur

9.4. Polymeranalytik:

9.4.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zur Ermittlung der Polymerschmelzpunkte wurde die Methode der Differential Scanning Calorimetry eingesetzt. Sämtliche Proben wurden mit einem DSC-Gerät der Firma Mettler-Toledo (Typ DSC 820) unter einer Stickstoffatmosphäre vermessen. Zur Messung wurden rund 5-10 mg des zu untersuchenden Polymeren in entsprechende Aluminiumtiegel eingewogen und mit einer konstanten Aufheizrate von 10°C/min über den gesamten Temperaturbereich ohne thermische Vorbehandlung vermessen. Zur Auswertung der Thermogramme wurde jeweils das Maximum der Schmelzpeaks herangezogen.

9.4.2 Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molekulargewichte der dargestellten Polymere erfolgt mittels einer Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographieanlage der Firma Waters (Typ 150-C) mit angeschlossenen Viskositätsdetektor der Firma Viscotek Corporation (Typ H502B). Alle Messungen wurden bei 155 °C vorgenommen. Als Eluent fungierte 1,2,4-Trichlorbenzol, dem 0,25 g/L Jonol (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) zugesetzt wurde. Jonol wirkt als Stabilisator, ist aber auch Zeitmarker. Im Betriebszustand betrug die Flussrate 1,1 ml/min. Die Polymerproben wurden bei 155°C in 4 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, wobei sich die Einwaage der Polymerproben nach der Löslichkeit und der Molmasse des zu untersuchenden Polymeren richtet. Anschließend wurde über ein Heißfiltersystem bei der selben Temperatur filtriert, um Reste des SiO₂-Trägermaterials vollständig zu entfernen. Die Probenaufgabe erfolgte über einen Autosampler. Dabei wurden 1150 µl der Polymerlösungen injiziert und über einen Säulensatz der Firma PSS Standards Service (Typ SDV) geschickt. Der Säulensatz setzt sich aus drei hintereinander geschalteten Trennsäulen unterschiedlicher Porengröße zusammen (10⁶, 10⁵ und 10³ Å). Geeicht wurde die GPC-Anlage mit Polyethen- und Polystyrolstandards, welches eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Abbildung 107 zeigt ein schematisches Fließschema der Probenaufgabe für die in dieser Arbeit verwendete Waters-GPC-Anlage. Jedoch wurde hierbei das Eluent nicht über eine interne ,sondern über eine externe Pumpe der Firma Gynkotek (Modell 300 C) durch die GPC-Anlage gefördert.

Für die Detektion gelangte einerseits ein in der Waters-Anlage installierter, konzentrationsempfindlicher RI-Detektor zum Einsatz. Dieser ermittelt den Unterschied der Brechungsindizes von reinem Lösungsmittel und Polymerlösung als Maß für die Polymerkonzentration. Der RI-Detektor ist schematisch in Abbildung 108 dargestellt.

Die resultierenden Elugramme liefern die Elutionsvolumina der untersuchten Polymere. Allerdings dürfen die ermittelten Molmassen nur als relative Werte hinsichtlich der verwendeten Standards betrachtet werden, da die Eichkurven

im Fall chemisch unterschiedlicher Polymerstrukturen infolge divergierender hydrodynamischer Volumina verschoben sind. Sie sind nur für jene Polymere exakt gültig, die zur Eichung verwendet worden sind.

Andererseits wurden simultan Elugramme über einen molmassenempfindlichen Viskositätsdetektor ermittelt, der in die Anlage implementiert wurde. Nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brückenschaltung erfolgte die Messung der intrinsischen Viskosität der Polymerlösung relativ zum Lösungsmittel. Mit dieser Methode ist es möglich, auch für Polymere mit unbekanntem Mark-Houwink-Parametern die intrinsische Viskosität zu bestimmen. Nach einem Verfahren Benoits können dann universelle Eichkurven aufgestellt werden, die von der chemischen Zusammensetzung der Polymere unabhängig sind.

Die abschließende Auswertung der GPC-Messdaten erfolgte mit einer Software der Firma PSS Standards Service (WinGPC scientific V4.01).

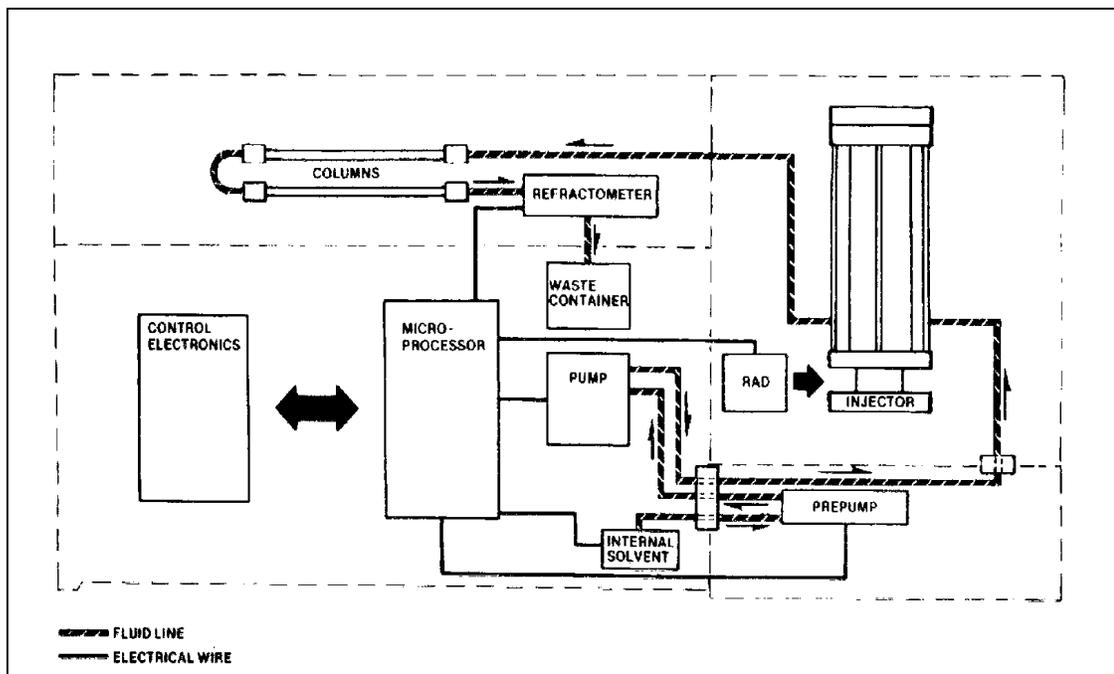


Abb. 107: Fließschema der Probenaufgabe der Waters-GPC-Anlage (Typ 150-C).

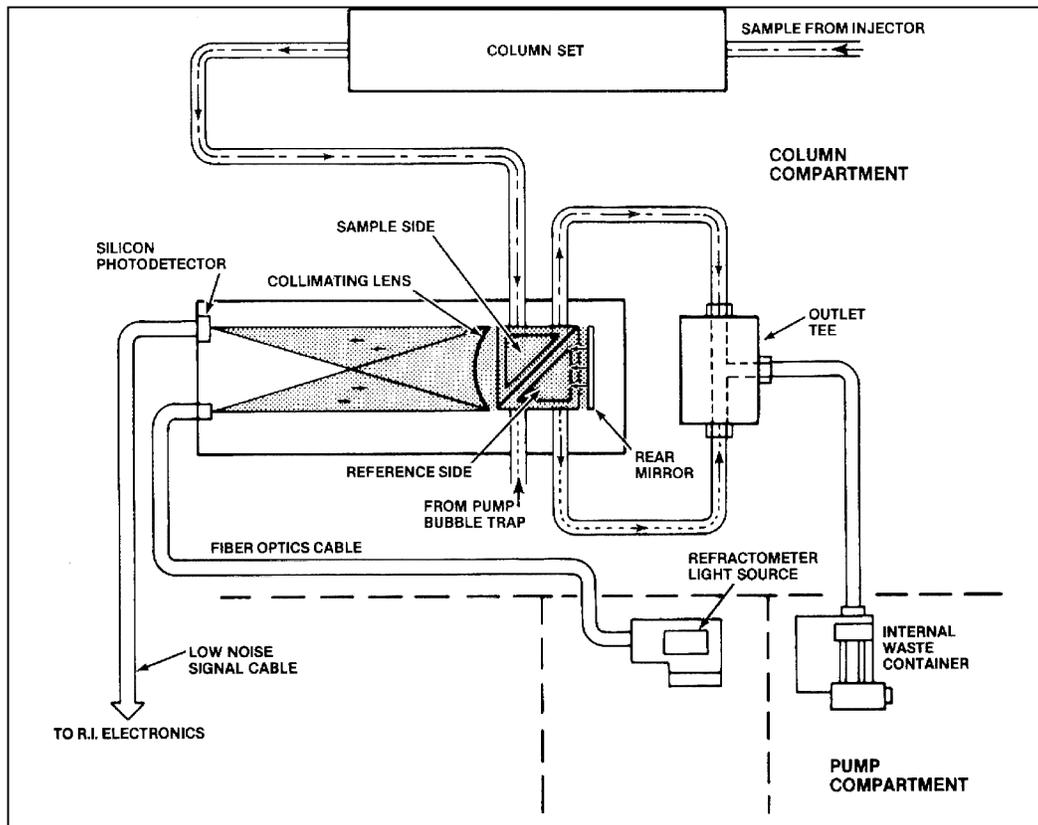


Abb. 108: Schematische Darstellung des RI-Detektors der Waters-GPC-Anlage.

9.4.3. Untersuchung der Polymer-Mikrostruktur: ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Ermittlung der Polymer-Mikrostruktur erfolgte via ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Gemessen wurde an einem Fourier-Transform-Gerät AMX 300 der Firma Broker unter Protonenbreitbandentkopplung.

Die wichtigsten Messparameter sind im folgenden aufgelistet:

Probenmenge:	ca. 0,2 g (nach Löslichkeit bei 120°C)
Lösungsmittel:	1,2,4-Trichlorbenzol
Lockmittel:	1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂
Konzentration des Lockmittels:	25 Vol%
Volumen Lösungsmittel/Lockmittel:	3 ml

Messtemperatur:	120°C
Messfrequenz:	75 MHz
Durchmesser der Probenröhrchen:	10 mm
Zahl der Scans:	5400 scans
Pulsweite:	2,8 µs
Pulswinkel:	25°
Aufnahmezeit pro Puls:	1 s
Relaxationszeit T_1 :	10 s

Zur Auswertung der Messungen wurde das Programm X-WIN.NMR der Firma Broker eingesetzt. Sämtliche Spektren wurden auf den Peak des Lockmittels 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 bei 74,2 ppm normiert.

9.4.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung

Die spezifische Oberfläche der geträgerten Katalysatoren wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [104] mit dem Gerät Sorptomatic1900 der Firma Coulter Corporation nach der ICT-1000 Standard Methode mit Stickstoff als adsorbierendem Gas durchgeführt.

Die Porengrößenverteilung wurde aus den Desorptionsdaten nach der Methode von Barrett, Joyner und Hallender (BJH) [105] sowie nach Dollimore & Heal ermittelt.

Unter Argon erfolgte die Einwaage von 250 mg der zu untersuchenden Substanz in eine Glasbürette. Der Katalysator wurde wegen seiner Hitzeempfindlichkeit bei Raumtemperatur evakuiert. Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Dipl.-Ing. Helmut Bretinger für die Durchführung der Messungen bedanken.

9.5. Rasterelektronenmikroskopie

Alle rasterelektronischen Aufnahmen der Katalysatorpartikeln und der polymerisierten Proben wurden in der institutsinternen Abteilung für Elektronenmikroskopie durchgeführt. Besonderer Dank gilt hierbei Herrn Knoke und Herrn Dr. Tesche für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Die Katalysatorproben wurden vor der Untersuchung schonend deaktiviert. Polymerproben konnten direkt untersucht werden. Schnittpräparaten wurde eine 10 nm dicke Goldschicht aufgesputtered.

Die Mikrotomschnitte wurden an in Polymer eingebetteten Partikeln durchgeführt; zur Einbettung diente hierbei ein chlorhaltiges Epoxid-Harz. Über den Chlorgehalt des einbettenden Harzes konnte dabei zwischen Polypropen und Harz in den EDX-Aufnahmen differenziert werden.

Das verwendete Elektronenmikroskop ist ein HITACHI S-3500N SEM ausgerüstet mit einem Oxford Instruments EDX-System Typ INCA Surveyor Imaging system L402. Zum Schneiden wurde ein Mikrotom UltraCut der Firma Reichert eingesetzt; die Schnittdicke unter Verwendung eines Diamantmessers betrug 50–100 nm. Die in dieser Arbeit vorgestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen stellen aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nur ein Auswahl von Bildern einer größeren Aufnahmensammlung dar. Die untersuchten industriellen Katalysatorsysteme weisen notwendigerweise hinsichtlich Korngröße, Struktur und Polymerisationseigenschaften einzelner Partikel einen heterogenen Charakter auf. Eine große Zahl von REM-Bildern ist folglich nötig, um eine ausreichende statistische Relevanz für ein gewonnenes Ergebnis zu liefern. Die hier gezeigten Aufnahmen sollten also als repräsentative und charakteristische Beispiele für den größten Teil der insgesamt gemachten Aufnahmen betrachtet werden.

9.6. Polymerisationen mit RC1_{classic}

9.6.1. Allgemeines

Die Art und Weise der Durchführung spezieller Operationen wie z. B. Kalibrationen mit dem RC1 sind in den entsprechenden Handbüchern vom Mettler-Toledo umfassend dokumentiert und brauchen deshalb an dieser Stelle nicht abgehandelt zu werden.

Das Reaktionskalorimeter RC1 (Mettler Toledo International Inc.) besteht funktionell aus einer elektronischen Steuer- und Reglereinheit, einem Thermostat und einer Umwälzpumpe für das zirkulierende Öl sowie dem eigentlichen Messsystem (RC1-Mikroprozessor). Hinzu kommt ein entsprechendes Reaktorgefäß sowie ein Personal Computer, der als Kommunikationselement zwischen Bediener und den RC1-Geräten fungiert. Das Multitasking-Betriebssystem QNX (Quantum Software Systems) wird als Basis für die RC1-Programme benutzt. Der Ölkreislauf des Thermostaten ist zweigeteilt. Der geheizte Kreislauf wird intern über eine elektrische Heizung bedient. Der gekühlte Kreislauf über eine Kühlturbine als Wärmetauscher durch einen externen Kryostat versorgt. Hierfür wurde eine Huber-Kätmaschine HS 90 W eingesetzt. Zur Thermostatisierung des Reaktordeckels wurde ein Thermostat der Firma Lauda (Typ RC6) eingesetzt. Die Kühlung des Rührmotors erfolgte über einen Badthermostaten der Firma Haake (Typ K15). Sämtliche Temperatursteuerungen, Kalibrationen oder sonstige Aktionen wie z. B. Rührerdrehzahländerung werden vom Bediener über den PC vorgenommen und anschließend nach Vorschrift vom RC1 ausgeführt.

9.6.2. Suspensionmessungen mit dem RC1_{classic}

Zur Untersuchung der Suspensionsversuche wurde ein Mettler Glasdruckreaktor MP10 verwendet. Dieser erlaubt einen Druckbetrieb bis zu 6 bar Überdruck bei einem Arbeitsvolumen von 0,4 bis 1 Liter. Als Rührer fungierte ein Ankerrührer aus Edelstahl.

Die Monomergaszuführung erfolgte wiederum über thermische Massendurchflussgeräte der Firma Brooks (Typ s. o.). Die gesamte Apparatur lässt sich mittels Drehschiebervakuumpumpe bis auf 1×10^{-2} mbar evakuieren. Über ein Verteilerstück ist der Autoklav wahlweise mit Argon oder Monomergas beschickbar. Die in-situ Katalysatorinjektion erfolgt mittels o. g. Vorrichtung. Über ein elektrisches Heizband ist die Einspritzvorrichtung genau thermostatisierbar.

9.6.2.1. Durchführung

Zu Beginn wird der Reaktor mittels des Thermostaten bei 100°C für 60 Minuten sorgfältig sekuriert. In der Zwischenzeit wird das Einspritzsystem per Heißluftfön ebenfalls sekuriert. Anschließend bringt man den argonierten Reaktor auf eine entsprechend niedrigere Temperatur (wahlweise zwischen 20 und 40°C). Sodann gibt man das Suspendierungsmittel (Toluol) zusammen mit dem betreffenden Cokatalysator im Argongegenstrom zu und stellt die Rührung ein (400 Upm).

Nun wird nach Maßgabe der vorgesehenen Polymerisationstemperatur die Reaktortemperatur eingestellt. Außerdem wird die Reaktordeckeltemperatur ($T_{\text{Deckel}} = T_{\text{Reaktor}} + 2 \text{ °C}$) eingestellt sowie das Einspritzsystem entsprechend thermostatisiert. Bei Erreichen des Zielwertes wird der Argon- bzw. Toluoldampf-Überdruck abgelassen. Anschließend wird mit dem jeweils per Druckminderer einzustellenden Arbeitsdruck das Monomergas aufgespresst. Hiernach wird abgewartet bis sich das System wieder im thermischen Gleichgewicht befindet (horizontale Basislinie).

Ist das thermische Gleichgewicht erreicht, so wird eine Eichsequenz aus Kalibration, Temperaturrampe und Kalibration gefahren, um das System zu eichen. Im folgenden wird die Polymerisation analog zu den Ausführungen unter 9.3.2. gestartet. Zum Polymerisationsabbruch werden über das Einspritzsystem 2 x 5 ml Methanol injiziert. Man wartet wieder das thermische Gleichgewicht ab und fährt danach noch mal eine Eichsequenz bestehend aus Kalibration, Temperaturrampe und wieder Kalibration.

9.6.3. Polymerisation in Masse mit dem RC1_{classic}

Die Versuche in Masse wurden in einem Mettler HP 60 Metallreaktor durchgeführt. Dieser ist für einen zulässigen Betriebsüberdruck von 60 bar ausgelegt. Bei einem Rauminhalt von 1,8 Litern liegt das Arbeitsvolumen im Bereich von 0,5 bis 1.5 Liter.

Das Monomer wurde direkt in den Reaktor einkondensiert. Die Menge einkondensierten Monomers wurde über Differenzwägung bestimmt. Zu diesem Zweck stand die Propen-Bombe auf einer Mettler SR64001 Waage (Höchstlast: 64100 g; Ablesbarkeit: 0.1 g). Diese Waage ist wiederum über eine Mettler RD10 Reglereinheit in das RC1-System eingebunden, so dass die Wägemesswerte automatisch miterfasst werden.

Zur Drucküberwachung wurde ein thermostatisierbarer Druckaufnehmer der Firma Keller (Typ PA-13) in den Reaktordeckel implementiert. Im Rahmen einer Software-Erweiterung (SmartCal®), mit der die Methode der oszillierenden Kalorimetrie ermöglicht wurde, erfolgte eine Umstellung des Betriebssystems von QNX auf Windows NT.

9.6.3.1. Durchführung

Die Vorgehensweise entspricht prinzipiell den Ausführungen von 9.6.2.1. Nach sorgfältigem Sekurieren bei 100°C über einen Zeitraum von einer Stunde, wird der argonierte Reaktor auf -10°C abgekühlt. Dann wird zuerst Triisobutylaluminium sowie gegebenenfalls das betreffende Comonomer im

Argongegenstrom in den Reaktor gegeben. Anschließend wird die gewünschte Monomermenge unter Rühren (250 UPM) in den Reaktor einkondensiert. Hiernach wird die der Polymerisationstemperatur entsprechende Reaktortemperatur eingestellt. Nachdem sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, werden die notwendigen Eichmessungen (siehe 2.2.) durchgeführt. Der Katalysator wird mit 80 bar Argondruck in den Reaktor eingebracht. Dazu wird er vorher in 5 ml Toluol oder Heptan suspendiert, mit 3ml Suspendierungsmittel wird nachgespült. Die Einspritzvorrichtung wurde von K. Hauschild konzipiert. Zur Beendigung der Polymerisation werden 2 x 5 ml Methanol über die Einspritzvorrichtung mit 80 bar Argondruck zugegeben. Dann wartet man ab, bis sich das thermische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Hiernach folgen die erforderlichen Eichmessungen.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955)
- [2] Natta, G. J. *Polym. Sci.* **16**, 143 (1955)
- [3] Breslow, D. S., Newburg, N. R., *JACS* **81**, 81 (1959)
- [4] Long, W. P., *JACS* **81**, 5312 (1959)
- [5] Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 99 (1980)
- [6] Andresen, A., Cordes, H. G., Herwig, J., Kaminsky, W., Merck, A., Mottweiler, R., Pein, J., Sinn, H., Vollmer, H. J., *Angew. Chem.* **88**, 689 (1976)
- [7] Kaminsky, W., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **29**, 373 (1981)
- [8] Dorer, B., Diebold, J., Weynand, W., Brintzinger, H. H., *J. Organomet* **427**, 245(1992)
- [9] Ewen, J. A., Jones, R. L., Razavi, A., Ferrara, J. D., *JACS* **110**, 6255 (1988)
- [10] Ewen, J. A., Elder, M. J., Eur. Pat. Appl. EP-A 0537130 (1993)
- [11] Coates, G. W., *Chem. Rev.* **100**, 1223 (2000)
- [12] Brintzinger, H. H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R. *Angew. Chem.* **107**, 1255 (1995)
- [13] Kaminsky, W., *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3907 (1996)
- [14] Fink, G., Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C., Tesche, B., *Chem. Rev.* **100**, 1377 (2000)
- [15] Karol, F. J., *Macromol. Symp.* **89**, 563 (1995)
- [16] Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C., Tesche, B., Fink, G., *Nachr. Chem.* **48**, 12 (2000)
- [17] Aulbach, M., Kuber, F., *Chem. unserer Zeit* **28**, 197 (1994)
- [18] Galli, P., Vecellio, G., *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1287, (2001)
- [19] Zechlin, J., Steinmetz, B., Tesche, B., Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 515 (2000)

- [20] Gaslonde, M., Reichert, K. H., Brusson, J. M. *Recent Prog. Genie Procedes* **9**, 1 (1995)
- [21] Zechlin, J., Hauschild, K., Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 3323 (2001)
- [22] Harlan, C. J., Bott, S. G., Barron, A. R. *JACS* **117**, 6465 (1995)
- [23] Regenass, W., *Thermochim. Acta* **95**, 351 (1985)
- [24] Wu, R. S. H, *Chem. Eng. Prog.* **81**, 57 (1985)
- [25] Schuler, H., Schmidt, C. U., *Chem. Eng. Sci.* **47**, 899 (1992)
- [26] Buruaga, I. S., Echevarria, A., Armitage, P. D., Cal. J.C., Leiza, J. R., Asua, J. M., *AIChE Journal* **43**, 1069 (1997)
- [27] Moritz, H. U., Reichert, K. H., *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 783 (1985)
- [28] Schmidt, C. U., Reichert, K. H., *Chem. Ing. Tech.*, **59**, 739 (1987)
- [29] Poersch-Panke, H. G., Avela, A., Reichert, K. H.; *Chem. Ing. Tech.*, **61**, 808 (1989)
- [30] Lahti, M., *Acta Polytech. Scand.* **236**, 1 (1996)
- [31] Schmidt, C. U., Reichert, K. H., *Chem. Ing. Tech.* **60**, 630 (1988)
- [32] Moritz, H. U., *Polymer Reaction Engineering*, eds.: Reichert, K. H., Geiseler, W., VCH Weinheim, 248 (1989)
- [33] Rouquerol, J., Zielenkiewitz, W., *Thermochim. Acta*, **109**, 121 (1986)
- [34] Karlsen, L. G., Villadsen, J., *Chem. Eng. Sci.* **42**, 1153 (1987)
- [35] Küssner, A., *Thermochim. Acta* **119**, 59 (1987)
- [36] Gronlund, F., *Thermochim. Acta* **175**, 63 (1991)
- [37] Stockhausen, D., Prüß, J., Moritz, H. U. , *DECHEMA Monograph.* **127**, 341 (1992)
- [38] Horak, J., Silhanek, J., *Thermochim. Acta* **92**, 269 (1985)
- [39] Lahti, M., Avela, A., Seppälä, J. *Thermochim. Acta* **33**, 262 (1995)
- [40] Moritz, H. U: et al., *Mettler-Toledo-9th RC-User-Forum Europe*, Bern (1999)

- [41] Riesen, R., *Thermochim Acta* **119**, 219 (1987)
- [42] Gross, B., Riesen, R., Vogel, K., *Thermochim Acta* **114**, 83, 1987
- [43] Karlsen, L. G., Soeberg, H., Villadsen, J., *Thermochim. Acta*, **72**, 83 (1984)
- [44] Rosa, L., Sudol, E. D., El-Asser, M., Klein, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34**, 461 (1996)
- [45] Özdeger, E., Sudol, E. D., El-Asser, M., Klein, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **35**, 3813 (1997)
- [46] Rafler, G., Bonatz, E., *Angew. Makromol. Chem.* **229**, 199 (1995)
- [47] Steinmetz, Dissertation, Universität Düsseldorf (1999)
- [48] Wagner, A., Schmidt, F., Bauer, D., Kerner, D. (Degussa), EP-A 0341383 (1989)
- [49] Kirkland, J. J., U. S. Patent 3782075 (1974)
- [50] McQueston, H. J., Iler, R. K., U. S. Patent 3855172 (1974)
- [51] Flemmert, G. L., *Proc. Fert. Soc.* 163 (1977)
- [52] Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook* 3rd edition, Wiley (New York, 1989)
- [53] Zechlin, J., Dissertation, Universität Düsseldorf (1999)
- [54] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., *Chemische Reaktionstechnik*, Vol. 1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 73 (1987)
- [55] Soga, K., Yanagihara, H., Lee, D., *Macromol. Chem.* **190**, 995 (1989)
- [56] Hutchinson, R. A., Chen, C. M., Ray, W. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1389 (1992)
- [57] Chien, J. C. W., Nozaki, T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **31**, 227 (1993)
- [58] Carvill, A., Tritto, I., Locatelli, P., Sacchi, M. C., *Macromol.* **30**, 7056 (1997)
- [59] Butakov, G. D., Goncharov, V. S., Zakharov, V. A., *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1751 (1995)

- [60] Chadwick, J. C., van Kessel, G. M. M., Sudjmeier, O., *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1431 (1995)
- [61] Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W., Ray, W. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 2231 (1986)
- [62] Hutchinson, R. A., Chen, C. M., Ray, W. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1389 (1992)
- [63] Yermakov, Y. I., Zakharov, V., *Adv. Cat.* **24**, 173 (1975)
- [64] Meier, G. B., Universität Twente, Dissertation (2000)
- [65] Piduhn, M., TU Berlin, Dissertation (1999)
- [66] Kaminsky, W., Arrowsmith, D., Laban, A., Lemstra, P. J., Loos, J., Weingarten, U., *Chem. Ing. Tech.* **73**, 857, (2001)
- [67] Pater, J., Universität Twente, Dissertation (2001)
- [68] Shimizu, F, Universität Twente, Disseration (2002)
- [69] Carloff, R., Proß, A., Reichert, K. H., *Chem. Eng. Technol.* **17**, 406 (1994)
- [70] Maschio, G., Ferrara, I., Lister, D. G., *DECHEMA Monograph.* **137**, 543, (2001)
- [71] Tietze, A., *DECHEMA Monograph.*, **131**, 673, (1995)
- [72] Karlsen, L. G., *Chem. Eng. Sci.* **42**, 1153 (1987)
- [73] User manual RC1_{classic}, Mettler-Toledo
- [74] Mülhaupt, R., Rieger, B., *Chimia* **50**, 10 (1996)
- [75] Simonazzi. T., Cecchin, G., Mazzullo, S., *Prog. Polym. Sci.* **16**, 303 (1991)
- [76] Ferrero, M. A., Chiovetta, M. G., *Polym. Plast. Technol. Eng.* **29**, 263 (1990)
- [77] Debling, J. A., Zacca, J. J., Ray, W. H., *Chem. Eng. Sci.* **52**, 1969 (1997)
- [78] Elvers, B., Hawkins, S.Schulz, G., *Ullmanns Encycl. of Industr. Chem.* 5th ed., 518, VCH Weinheim 1992
- [79] Foxley, D., *Chemistry & Industry*, 305 (1998)

- [80] Abbenhuis, H. C. L., *Angew. Chem.* **111**, 1125 (1999)
- [81] Chien, J. C. W., Wang, B. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **26**, 3089 (1988)
- [82] Chien, J. C. W., Wang, B. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **28**, 15 (1990)
- [83] Soga, K., Kamminak, M., *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **13**, 221 (1992)
- [84] Hlatky, G. G., *Chem. Rev.* **100**, 1347 (2000)
- [85] Ferreira, M. L., Damiani, D. E., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 694 (2001)
- [86] Soga, K., Arai, T., Uozumi, T., *Polymer* **38**, 4993 (1997)
- [87] Michelotti, M., Altomare, A., Ciardelli, F., Roland, E., *J. Mol. Catal. A* **129**, 241 (1998)
- [88] Suzuki, T., Suga, Y., *Polym. Prepr.* **38**, 207 (1997)
- [89] Liu, S., Meng, F., Yu, G., Huang, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2253 (1999)
- [90] Lee, D., Yoon, K., *Macromol. Symp.* **97**, 185 (1995)
- [91] Dt. Offenlegungsschrift, DE 198 33 170 A1 (Targor GmbH) (2000)
- [92] Dt. Offenlegungsschrift, DE 197 13 549 A1 (Targor GmbH) (1998)
- [93] Ellestad, O. H., *J. Mol. Catal.* **33**, 289 (1985)
- [94] Weist, E. L., Ali, A.H., Conner, W. C., *Macromol.* **20**, 689 (1987)
- [95] Fraaije, V., Universität Düsseldorf, Dissertation (1995)
- [96] Chen, Y.X., Rausch, M. D., Chien, J. C. W., *J. Polymer Sci.: Part A Polym. Chem.* **33**, 2093 (1995)
- [97] Chien, J. C. W., He, D., *J. Polymer Sci.: Part A Polym. Chem.* **194**, 3499 (1995)
- [98] Verband Kunststoffherstellende Industrie e. V., *Wirtschaftsdatenblatt April 2002*, <http://www.vke.de>

- [99] Bonini, F., Fraaije, V., Fink, G., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 2393 (1995)
- [100] Przybyla, C., Weimann, B., Fink, G., in Kaminsky, W. (Ed.): *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer Verlag Berlin, S. 321 (1999)
- [101] Alt, H. G., Köppl, A., *Chem. Rev.* **100**, 1205 (2000)
- [102] Herrmann, H. F., Böhm, L. L., *Polym. Commun.* **32**, 58 (1991)
- [103] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone, J.D.F., Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure and Appl. Chem.* **66**, 1739-1758 (1994).
- [104] Brunauer, S., Emmett, P. M., Teller, E., *JACS* **60**, 309 (1938)
- [105] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., *JACS* **73**, 373 (1951)
- [106] Przybyla, C., Zechlin, J., Steinmetz, B., Tesche, B., Fink, G. in: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, Kaminsky, W. (Ed.), Springer (Berlin), 321 (1999)
- [107] Przybyla, C., Zechlin, J., Steinmetz, B., Tesche, B., Fink, G. in: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, Kaminsky, W. (Ed.), Springer (Berlin), 333 (1999)
- [108] Fink, G., Tesche, B., Korber, F., Knoke, S., *Macromol. Symp.* **173**, 77 (2001)