Daniela Ferrari

Videomikroskopische Einzelkornanalyse der Olefinhomo- und Copolymerisation mit heterogenen Katalysatoren

Videomikroskopische Einzelkornanalyse der Olefinhomo- und Copolymerisation mit heterogenen Katalysatoren

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

Vorgelegt von Diplom-Chemikerin DANIELA FERRARI aus Reggio Emilia

Juli 2005

Referent: Prof. Dr. G. Fink

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2002 bis Juli 2005 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Fink.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. G. Fink für herausfordernde Themenstellung, für die Bereitschaft zur Diskussion und seine Geduld bei der Korrektur.

Herrn Dr. B. Tesche danke ich für die Zulassung zur Verwendung der Videomikroskopie-Anlage.

Herrn Prof. Braun danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. M. T. Reetz danke ich für die Aufnahme am Institut.

Herrn U. Blumenthal danke ich ganz herzlich für technische und synthetische Hilfestellung sowie für die Unterstützung.

Herrn K. Hauschild danke ich für die technische und organisatorische Hilfestellung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. T. H. Schneider für die wertvolle Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

Den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und Werkstätten danke ich für die freundliche Unterstützung.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. G. Fink für die ständige Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Ziegler-Katalysatoren	1
1.2 Metallocen-Katalysatoren	2
1.3 Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator	3
1.4 Fällungskieselgel als Trägermaterial	4
1.5 Trägerung des MAO/Metallocen-Systems	5
1.6 Untersuchung der Polymerisationskinetik in Suspension im Rührreaktor	7
1.7 Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung der Polymerisationskinetik	8
1.8 Elektronenmikroskopie zur Untersuchung der Polymerisationskinetik	9
1.9 Videomikroskopie als direkte Beobachtung der Partikelkinetik	9
1.10 "Polymer Growth and Particle Expansion Model"	9
1.11 Problemstellung	11
2 Parallele Untersuchungen von M1, M2, M3 und M4 in Suspension	und in der
Gasphase	
2.1 Einleitung	13
2.2 Polymerisation in Suspension	13
2.3 Polymerisation in der Gasphase	15
2.4 Diskussion	22
3 Kinetische Untersuchungen mit Hilfe der Videomikroskopie	23
3.1 Einleitung	23
3.2 Temperaturabhängigkeit	23
3.3 Druckabhängigkeit	30
3.4 Diskussion	35
4 Dichteproblematik	37
4.1 Einleitung	
4.2 Untersuchung der Dichteänderung während der Polymerisation	37
4.3 Diskussion	40

5 Untersuchung des Latex-geträgerten Katalysatorsystems L1	41
5.1 Einleitung	41
5.2 Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1	41
5.3 Vergleich von unterschiedlichen Trägermaterialen mit Hilfe der Videomikroskopie	50
5.4 Diskussion	52

6 Untersuchung der Copolymerisation mit Hilfe der Videomikroskopie	53
6.1 Einleitung	53
6.2 Theoretische Behandlung der Copolymerisation	53
6.3 Markov-Modell erster Ordnung	55
6.4 Markov-Modell zweiter Ordnung	57
6.5 Auswertung der ¹³ C-NMR-Spektren von Copolymeren	59
6.6 Ermittlung der Copolymerisationsparameter	62
6.7 Markov-Modell erster Ordnung	62
6.8 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus der Sequenzverteilung	63
6.9 Markov-Modell zweiter Ordnung	64

7 Untersuchung der Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 mit Hilfe	der
Videomikroskopie	66
7.1 Einleitung	66
7.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit Katalysator Z1	66
7.3 Ethen-1-Buten-Copolymerisation mit Katalysator Z1	78
7.4 Propen-1-Buten-Copolymerisation mit Katalysator Z1	89

8 Anwendung der Videomikroskopie zur Untersuchung des Comonomer-Effektes	99
8.1 Einleitung	99
8.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6	100
8.3 Ethen-1-Buten-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6	113
8.4 EDX-Analyse vom Katalysatorsystem M6 und von Propen-Ethen-Copolymeren	123
8.5 EDX-Analyse von den 1-Buten-Ethen-Copolymeren	128
8.6 Diskussion	129

9 Untersuchung der Katalysatoren M7 und M8 bei der Ethen-Propen-	Copolymerisation
	131
9.1 Einleitung	131
9.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7	131
9.3 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8	
9.4 Diskussion	151
10 Videomikroskopie: Probleme und Lösungen	153
10.1 Einleitung	
10.2 Beschränkungen der Anlage	
10.2.1 Vergrößerung	
10.2.2 Kontrast	155
10.2.3 Verunreinigung	
10.2.4 Temperaturmessung und Wärmeabfuhr	158
10.2.5 Reaktionsbedingungen	
10.3 Beschränkungen der Methode	
10.3.1 Form der Partikel	
10.3.2 Dichteänderung	
10.4 Nicht anwendbare Katalysatorsysteme	
11 Ausblick	
12 Zusammenfassung	169
13 Experimenteller Teil	171
13.1 Allgemeines	171
13.2 Chemikalien	171
13.2.1 Lösungsmittel	171
13.2.2 Katalysatoren	171
13.2.3 Metallocene	171
13.2.4 Trägermaterialien	172
13.2.5 Cokatalysatoren	
13.2.6 Monomere	172
13.3 Synthese	

13.3.1 Synthese von (2-Propenyl)Cyclopentadienyllithium(AllylCpLi)172
13.3.2 Synthese von (2-Propenyl)Inden173
13.3.3 Synthese von bis $[\eta^5-(2-Propenyl)Cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid173$
13.3.4 Synthese von bis $[\eta^5-(2-Propenyl)]$ Indenyl]zirkoniumdichlorid174
13.3.5 Synthese von [But-2-en-1,4diylbis(η^5 -Cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid174
13.3.6 Synthese von [But-2-en-1,4diylbis(η^5 -Indenyl)]zirkoniumdichlorid174
13.3.7 Trägerung der Katalysatoren175
13.3.8 Voraktivierung des Katalysatorsystems Z1175
13.4 Suspensionspolymerisation
13.4.1 Durchführung der Suspensionspolymerisation178
13.4.2 Bestimmung der Sättigungskonzentration179
13.4.2 Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit179
13.5 Gasphasenpolymerisation
13.5.1 Durchführung der Gasphasenpolymerisation
13.5.2 Quantitative Auswertung mittels automatisierter Bildbearbeitung
13.5.3 Berechnung der katalytischen Aktivität aus dem ESV185
13.5.4 Berechnung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit aus dem ESV185
13.6 Analytik
13.6.1 Messung der Polymerdichte
13.6.2 GPC-Gelpermeatinschromatographie
13.6.3 DSC-Differentialkalorimetrie
13.6.4 ¹ H-NMR-Spektroskopie
13.6.5 ¹³ C-NMR-Spektroskopie
13.6.6 Rasterelektronenmikroskopie SEM

14 Literaturverzeichnis189

Abkürzungsverzeichnis

A (t)	Aktivität bei der Polymerisationszeit t
(-)	

Abb.	Abbildung	
E _A	Aktivierungsenergie	
ECD	Equivalent Circle Diameter	
EDX	Energiedispersive Röntgensoektroskopie	
ESV	Equivalent Sphere Volume	
Gew%	Gewichtsprozent	
MAO	Methylaluminoxan	
n. b.	nicht bestimmt	
NaAl(Et) ₄ Natriumaluminiumtetraethyl		
PE	Polyethylen	
PP	Polypropen	
ROI	Regoin Of Interest	
SEM	Rasterelektronenmikroskop	
TEA	Triethylaluminium	
TIBA	Tri(iso)butylaluminium	

 v_p Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

1 Einleitung

Kunststoffe sind die Grundlage des Alltags. Manche Anwendungen sind für das Leben unbedingt nötig, während andere unsere Existenz leichter und bequemer machen.

Der größte Teil der Weltproduktion von Kunststoffen entspricht Polyethylen und Polypropylen mit insgesamt 55%.

Die erste industrielle Polyolefinanlage für die Herstellung von hoch verzweigtem Polyethylen (LDPE) wurde von der Firma ICI entwickelt.^{1, 2} Bei diesem Verfahren wird Ethen bei 1000 bis 3000 bar radikalisch polymerisiert. Ein anderer Prozess für die Produktion von Polyethylen verwendet ein auf Silica-geträgertes Chromtrioxid-System, das erst mit Wasserstoff reduziert wird.³

Ein wesentlicher Fortschritt wurde von Ziegler^{4, 5} erzielt. Im Jahre 1953 entdeckte er am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim, dass Titantetrachlorid mit Hilfe von Aluminiumdiethylchlorid aktiviert werden kann, um wenig verzweigtes Polyethylen (HDPE) bei Normaldruck und Raumtemperatur herzustellen.⁶ Mit seiner Gruppe am Politecnico in Mailand erweiterte Natta die Anwendung mit einem ähnlichen System auf die Herstellung von kristallinem Polypropylen.⁷ Für diese Entdeckungen erhielten Ziegler und Natta den Nobelpreis für Chemie (1963).

Die Optimierung sowohl der Katalysatoren als auch der Prozessparameter für die Olefinpolymerisation ist ein gemeinsames Anliegen der Industrie und der Akademie. Primäres Ziel der akademischen Grundlagenforschung ist das detaillierte Verständnis der komplexen Mechanismen, die eine Polyreaktion regeln. Auf dieser Basis werden rationale Konzepte optimiert und fortentwickelt, um die industrielle Anwendung zu ermöglichen. Somit ist die fruchtbare Kooperation zwischen Industrie und Akademie gegenseitig erwünscht.

1.1 Ziegler-Katalysatoren

Ziegler-Natta Katalysatoren sind im Laufe der letzten fünfzig Jahre ständig verbessert worden, um immer höhere Aktivitäten des Katalysatorsystems und die gewünschten Eigenschaften des Polymers zu erhalten.^{8, 9} Die erste Generation war auf TiCl₃·AlCl₃ und Al(C₂H₅)₂Cl basiert und erlaubte die Herstellung von Polypropen mit 90% isotaktischen Anteilen. Die Einführung einer Lewis-Base in das System führte zu der aktiveren und stereospezifischeren zweiten Generation. Die dritte Generation ergab sich aus drastischen Änderungen des Systems. Der Katalysator besteht nun aus auf MgCl₂-geträgerten TiCl₄, Trialkylaluminium als Cokatalysator und einer oder zwei als Lewis-Basen Elektronendonoren. Mit Hilfe dieser Systeme können hohe Produktivitäten bzw. Stereospezifitäten erreicht werden. Außerdem repliziert das Polymerkorn die Morphologie und die Form der Katalysatorpartikel (Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica); damit können die Größenverteilung des Polymers und dessen Eigenschaften gesteuert werden. Soga et al.⁸ untersuchten verschiedene Trägermaterialien und fanden, dass MgCl₂ die höchste Aktivität liefert. Da eine hohe Stereospezifität besonders wichtig bei der Herstellung des Polypropens ist, werden dafür unterschiedliche Zusatzstoffe verwendet, die sich in zwei Klassen einteilen lassen: die internen Donoren befinden sich im Trägermaterial, die externen Donoren werden dem Polymerisationssystem zugegeben. Der Wirkungsmechanismus dieser Donoren ist nicht vollständig geklärt, aber sie spielen eben eine wichtige Rolle im Polymerisationsverlauf; unter diesen Verbindungen findet man aromatische Monoester wie Ethylbenzoat, Dialkylphthalate und Alkoxysilane.

Die internen Donoren verhindern die Katalysatorsinterung und die Bildung von nicht stereospezifischen Zentren durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche des Katalysatorkorns. Außerdem können diese von externen Donoren ersetzt werden, um hoch isospezifische Zentren herzustellen.

Die externen Donoren vergiften die nicht stereospezifischen Zentren selektiv und bilden neuen stereospezifische Zentren. Schließlich erhöhen sie auch die Aktivität des Katalysatorsystems.

1.2 Metallocen-Katalysatoren

Zur Untersuchung des komplexen Mechanismus der Ziegler-Katalysatoren wurden in den 50er Jahren lösliche Modellsysteme in Form von Metallocenen wie Cp₂TiCl₂ oder Cp₂TiRCl hergestellt.¹⁰⁻¹² Ende der 70er Jahre entdeckten Sinn und Kaminsky,^{13, 14} dass Metallocene nach Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO)^{15, 16} Ethen mit sehr hoher Aktivität polymerisieren können. Die Entwicklung solcher Systeme erlaubte die Synthese einer großen Auswahl von stereoregulären Polymeren. In 1982 führte Brintzinger^{17, 18} die Synthese der ersten verbrückten, stereorigiden *ansa*-Metallocene ein, deren als homogene Katalysatoren Anwendung zu isotaktischem Polypropen führte. Die erste Generation dieser Metallocene in Form von *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ gab trotzdem weniger isotaktisches Polypropen im Vergleich zu den Ziegler-Katalysatorsystemen. Syndiotaktisches Polypropen kann durch die Anwendung

von anderen Liganden¹⁹ hergestellt werden, die in einer rigiden Struktur gebunden sind. Ewen und Razavi^{20, 21} synthetisierten zum ersten mal i-Pr(Flu)(Cp)ZrCl₂, das die Grundlage neuer Entwicklungen dieser Art von Katalysatoren wurde. Wegen der Vielseitigkeit der auf Metallocen basierenden Katalysatoren, hat das Interesse der Industrie an solchen Systemen ständig zugenommen.²² Verschiedene Kombinationen von unterschiedlichen Liganden und Brücken wurden untersucht und optimiert zur Herstellung der erwünschten Polymeren.¹⁹

Im Gegensatz zu heterogenen Ziegler-Katalysatoren, die viele verschiedenartige aktive Zentren besitzen, weisen Metallocen-Katalysatoren allgemein ein einziges polymerisationsaktives Zentrum auf.²³ Diese besondere Eigenschaft der Metallocene führt zu Polymeren mit engeren Molmassenverteilungen im Vergleich zu mit Ziegler-Katalysatoren erhaltenen. Das rationale Katalysatordesign, z. B. durch die Erstellung von Struktur-Wirkungs-Beziehung und den Einsatz von Molekular-Modeling-Berechnungen,²⁴ macht aus diesen Systemen ein wertvolles Werkzeug zur industriellen Herstellung von Polymeren.

Zur industriellen Verwendung der Metallocen-Katalysatoren ist es notwendig, dass diese auch in den bestehenden Produktionsanlagen (sogenannte "drop-in-technology") eingesetzt werden können.²⁵ Für diesen Zweck wurden die Metallocen-Katalysatoren mit MAO zumeist auf Silica geträgert. Über die Auswirkungen der Trägerung wird weiter unten (Abschnitt 1.5) berichtet.

Mit diesen Systemen können Polymere hergestellt werden, die ein nach Wunsch der Kunden verarbeitungs- und anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil zeigen, die sogenannte "taylormade-polymers".^{26, 27} Die Vielseitigkeit der auf Metallocen basierenden Katalysatoren erlaubt auch die Herstellung von neuen Homo- und Copolymeren.²⁸

1.3 Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator

Bei der Polymerisation mit Metallocenen und Aluminiumalkylen als Cokatalysatoren wurde eine starke Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Wasserspuren im Reaktionsgemisch gefunden. Sinn und Kaminsky²⁹ beschäftigten sich mit der Untersuchung dieses Phänomens und entdeckten, dass Produkte der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) die erhöhte Aktivität verursachten.

Die Struktur des MAOs und dessen Dynamik sind noch nicht vollständig geklärt worden. Wegen des Mangels an gesicherten Kenntnissen bleibt der Mechanismus der Ionenpaar-Bildung des Metallocen/MAO Systems unbekannt, obwohl sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der strukturellen Charakterisierung der Hydrolyseprodukte beschäftigt haben.^{30, 31}

1.4 Fällungskieselgel als Trägermaterial

Zur Herstellung des Trägermaterials werden verschiedene Verfahren verwendet; man unterscheidet allgemein zwischen pyrogen erzeugten Kiselgelen und Fällungskieselgelen. Die Herstellung des Fällungskieselgels erfolgt durch die Reaktion einer wässrigen Natriumwasserglaslösung mit Schwefelsäure zu einem saueren oder basischen Hydrosol. Daraus bildet sich ein dreidimensional vernetztes Hydrogel, von welchem durch mehrere Wasch- und Filtrierungsschritte die ungewünschten anorganischen Salze entfernt werden. Das so erhaltene Hydrogel wird schließlich zum Produkt Fällungskieselgel getrocknet, welches in Form eines SiO₂-Aggregates anfällt, das eine bestimmte Morphologie (z. B. Porosität, Porengröße und Oberfläche), Dichte und Oberflächenchemie besitzt.³² Das Porenvolumen ist umso größer, je schneller der Trocknungsschritt stattfindet. Das getrocknete Fällungskieselgel wird durch Vermahlen zerkleinert und größenfraktioniert. Dies führt aber zu kantigen Materialien, während eine sphärische Morphologie erwünscht ist. Die Herstellung der sphärischen Silicapartikel erfolgt durch weiteres Vermahlen des Gels, Redispergierung in Mineralsäure, erneut Versetzen mit Wasserglas und schließlich durch Sprühtrocknung. Die Partikelgröße lässt sich durch Tropfengröße gewünschte Steuerung der im Sprühtrocknungsprozess einstellen. Die sphärischen Silica-Partikel entstehen aus einer Vielzahl von miteinander verklebten Granulatfragmenten als Subpartikel (Primärpartikel).

Während der Polymerisation fragmentiert das Fällungskieselgel durch die hydraulischen Kräfte des wachsenden Polymers. Die dabei erzeugten Primärpartikel können nicht weiter fragmentiert werden und blieben als kleinste Einheiten des Silica-Trägermaterials in der Polymermatrix eingebettet zurück. Aufgrund der geringen Größe der Primärpartikel (ca. 10 nm) stören diese die weitere Verarbeitung des Polymers und dessen Eigenschaften nicht und können daher im Polymer verbleiben.

Die chemischen Eigenschaften des Fällungskieselgels werden durch die Silanolgruppen bestimmt, die an der Oberfläche sitzen, und können durch thermische oder weitere chemischen Behandlung der Silica gesteuert werden. Auf diese Weise können die Eigenschaften des Trägers so verändert werden, dass die Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden.

Die Charakterisierung der Silanolgruppen auf der inneren und äußeren Oberfläche der Silica erfolgt durch unterschiedliche Techniken wie paramagnetischen Proben,^{33, 34} Infrarotspektroskopie und Titrationen.^{33, 35} Abbildung 1.1 zeigt die Veränderung einer

4

Kieselgeloberfläche zu einer Siloxanoberfläche durch thermische Behandlung der Silica. Das Fällungskieselgel besitzt Silanolgruppen an der Oberfläche, die meist als isolierte oder geminale Silanolgruppen vorkommen. Die Feuchtigkeit aus der Luft wird von dieser hydrophilen Oberfläche adsorbiert und kann bei 100-200°C desorbiert werden. Dabei findet eine Dehydroxylierung statt, wodurch die Anzahl der HO-Gruppen an der Oberfläche reduziert wird. Wenn die Temperatur auf 600-800°C noch erhöht wird, nimmt die Dehydroxylierungsreaktion zu, um ein fast komplett dehydroxyliertes Fällungskiesel vorzulegen.



Abb.1.1 Darstellung der Dehydroxylierung der Kieselgel-Oberfläche durch thermische Behandlung

1.5 Trägerung des MAO/Metallocen-Systems

Zur Anwendung der Metallocen-Katalysatoren für die Suspension-, Masse- und Gas-Phase-Polymerisation ist es notwendig das Metallocen auf einem festen Träger zu fixieren. Als Trägermaterial wird meist sphärisches Silica-Gel verwendet. Industrielle Prozesse werden kontinuierlich durchgeführt und der Katalysator wird als Pulver zugegeben. Dabei muss das Trägermaterial die Catalysatorkorn-Polymerkorn-Replica erfüllen, um die gewünschte Partikelgrößeverteilung des Polymers zu erhalten. Einerseits muss der Träger robust für die Anwendung in der Polymerisationsanlage sein und keinen Feinanteilen herstellen. Andererseits ist es notwendig, dass das Trägermaterial weich genug ist, um die Fragmentierung der Partikel zu erlauben. Die schrittweise Expansion der Partikel besonders am Anfang der Polymerisation ist erwünscht, um die Überhitzung innerhalb des Korns zu vermeiden.³⁶ Die Vorbehandlung des Trägermaterials hat einen entscheidenden Einfluss auf das Trägerungsergebnis.³⁷ Die Trocknung spielt neben den Herstellungsparametern eine wichtige Rolle, weil diese den Restwassergehalt der Silica bestimmt. Die Prozessgrößen müssen so genau optimiert werden, dass die gewünschte und reproduzierbare Oberflächebeschaffenheit erreicht wird.



Abb.1.2 Reaktionssequenzen zur Herstellung von Metallocen/MAO/Silica-Katalysatorsystemen.

Zahlreich sind die Verfahren zur Trägerung der Aktivkomponenten Metallocen und MAO auf das Trägermaterial. Die meisten erfolgen in Suspension, wobei Metallocen und MAO im Lösungsmittel löslich sind und die Silica als Feststoff zugesetzt wird.^{38, 39} In Abbildung 1.2 sind die gebräuchlichsten Methoden dargestellt. Nach Verfahren I wird erst das Metallocen auf das Trägermaterial aufgebracht und in einem zweiten Schritt oder direkt im

Polymerisationsprozess wird MAO als Cokatalysator zugegeben. In diesem Fall ist das Metallocen auf dem Träger nicht nur physisorbiert, sondern auch durch die Silanolgroppen bzw. Wassermoleküle, die an der Oberfläche sitzen, chemisch gebunden. Diese chemische Wechselwirkungen können zu unerwünschten Nebenreaktionen wie die Spaltung der Metall-Halogen-Bindung führen.

Eine zweite Methode besteht darin, dass das Trägermaterial zunächst mit MAO beladen wird und dann das Metallocen in einem zweiten Trägerungsschritt mit dem trägerfixierten MAO zu Reaktion gebracht wird. Dabei werden meist nur niedrige Polymerisationsaktivitäten erhalten und das Metallocen/MAO-Verhältnis spielt eine entscheidende Rolle durch Methylierung und Bildung eines Ionenpaares mit einem gewissen Bruchteil der Metallocenzentren.

Nach Methode III reagieren das Metallocen und MAO zunächst in Lösung eine gewisse Zeit vor; dann wird mit MAO vorbehandeltes Silica hinzugefügt. Diese Methode führt zu einer höheren Beladung des Trägers mit Katalysator und Cokatalysator; eine sehr hohe Aktivität wird auf diese Weise erreicht.

1.6 Untersuchung der Polymerisationskinetik in Suspension im Rührreaktor

Der kinetische Verlauf einer Polymerisation kann primär durch den Monomerverbrauch verfolgt werden. Bei isothermen und isobaren Bedingungen wird der Monomerverbrauch mit Hilfe eines Durchflussmessgeräts gemessen. Aus dem Monomerverbrauch kann die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Anzahl der Katalysatorkörner berechnet werden. Polymerisationen sind instationäre Prozesse, das heißt, dass sich die integrale Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion ändert. Allgemein kann der Verlauf der Geschwindigkeit einer Polymerisation mit einem Silica-trägerfixierten Katalysator in grundsätzliche Phasen aufgeteilt werden. Jede Reaktionsphase ist durch einen bestimmten Monomerverbrauch charakterisiert,^{46, 47} der eine direkte Einsicht in den Verlauf der Reaktion und ihre Kinetik erlaubt. Dies erlaubt die Entwicklung von kinetischen Modellen, eines davon wird im Abschnitt 1.10 beschrieben. Mit dieser integralen Messmethode lassen sich außerdem Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen bestimmten.

1.7 Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung der Polymerisationskinetik

Üblicherweise entwickeln Polymerisationsreaktionen mehr oder weniger groß Wärmeumsätzen, die sich mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie erfassen lassen.40, 41 Jede Reaktion ist durch einen bestimmten Wärmeumsatz charakterisiert, der eine direkte Einsicht in den Verlauf der Reaktion und ihre Kinetik erlaubt. Dies wird mit Hilfe einer online-in situ Reaktionskalorimetrie verfolgt.⁴² Hinsichtlich der Arbeitsweise werden Reaktionskalorimeter in drei Arten unterteilt (Abbildung 1.3): isoperibol, adiabatisch sowie isotherm arbeitenden Anlagen. Isoperibole Kalorimeter⁴³ sind so konzipiert, dass die Umgebungstemperatur des Reaktionsgefäßes (Manteltemperatur) konstant gehalten wird. Bei adiabatischen Kalorimetern wird die Umgebungstemperatur der Kalorimeterzelle exakt auf der Temperatur der Reaktionsmasse gehalten. So wird jeglicher Wärmeübergang unterbunden, damit die Temperatur linear mit dem Umsatz zunimmt. Bei den bereits beschriebenen Kalorimetertypen ergibt sich eine Schwankung der Reaktionstemperatur, durch die wird dann die Reaktionskinetik stark beeinflusst.

Isoperibol	Adiabatisch	Isotherm
$T_{Mantel} = konstant$	$Q_{kond.} + Q_{konv.} = konstant$	$dT_{\rm R}/dt = 0$

Abb.1.3 Klassifizierung von Reaktionskalorimetern nach der Arbeitsweise

 T_{Mantel} : Temperatur des Reaktormantels (°C); Q_{kond} : konduktiever Wärmestrom (W); Q_{konv} : konvektiever Wärmestrom (W); dT_R/dt : Temperaturänderung der Reaktionsmasse mit der Zeit (°C/s)

Bei isothermischen Kalorimetern wird die Temperatur der Reaktionsmasse konstant gehalten. Diese werden noch in zwei Klassen unterteilt: Kalorimeter mit einer elektrischen Kompensationsheizung und Kalorimeter mit einem kontrollierbaren Wärmefluss. Diese Kalimeter sind am geeignetsten für eine sinnvolle Untersuchung der Polymerisationskinetik.^{44, 45}

1.8 Elektronenmikroskopie zur Untersuchung der Polymerisationskinetik

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie können Polymermorphologie und Fragmentierung des Trägermaterials untersucht werden und so der chronologische Verlauf der Polymerisation sichtbar gemacht werden. Als Ergänzung der zwei anderen Methoden zur Untersuchung der Polymerisationskinetik (Abschnitte 1.6 und 1.7) wirft die Elektronenmikroskopie Licht auf die unterschiedlichen chronologische Phasen der Polyreaktion. Experimentell wird die Polymerisation nach verschiedenen Zeiten abgebrochen und die Polymerpartikel werden elektronenmikroskopisch analysiert. Daraus konnten kinetische Modelle erstellt und mathematisch modelliert werden.^{25, 47-52}

1.9 Videomikroskopie als direkte Beobachtung der Partikelkinetik

Die bereits in Abschnitte 1.6 und 1.7 beschriebene kinetische Untersuchungsmethode erfassen ausschließlich das integrale Polymerisationsverhalten der gesamten Anzahl von Partikel. Im Gegensatz ist die Videomikroskopie eine neue Methode zur Untersuchung des kinetischen Verhaltens der Einzelpartikel. Jüngst optimierte Knoke^{53, 54} einer Pilotanlage zur *in situ* Analyse von Gasphasenpolymerisationen unter variablem Monomergasdruck. Auf diese Weise wurde die parallele Detektion des individuellen Polymerwachstums einer großen Anzahl von Katalysatoreinzelpartikel ermöglicht. Die Katalysatorkörner wurden als diskrete, von einander unabhängig Mikroreaktoren betrachtet, deren Polymerisationskinetik on-line verfolgt wurde. Dabei wurde festgestellt, dass das kinetische Verhalten der Einzelkörner sehr individuell ist.

1.10 "Polymer Growth and Particle Expansion Model"

Durch Anwendung der vier in Abschnitte 1.6-1.9 beschriebenen Untersuchungsmethode wurden Informationen über die Kinetik der Polymerisation mit trägerfixierten Metallocene gewonnen. Diese Erkenntnisse führten unsere Arbeitsgruppe zur Entwicklung des "polymer growth and particle expansion models",⁵⁵ das sich anhand von Abbildung 1.4 beschrieben lässt. Am Anfang der Reaktion findet eine Präpolymerisationsphase statt, bei der um die jeweiligen Partikel eine dünne Polymerhülle sich bildet. Aufgrund der diffusionslimitierenden Wirkung der Polymerhülle wird die Aktivität verringert, dieses wird als "Diffusionsphase"

bezeichnet. Nach dieser Phase werden auch die aktiven Zentren innerhalb der Partikel mit Monomer versorgt, das Polymerwachstum nimmt ständig zu. Durch die hydraulischen Kräfte wird dabei das Trägermaterial "zerbrochen", die Fragmentierungsphase findet statt.



Abb.1.4 a) Polymerisationsgeschwindigkeit in Suspension in Abhängigkeit von der Zeit mit den verschiedenen Ablaufphasen. b-d) SEM-Mikrographien von Ultradünnschnitten einer Partikel b) in der Präpolymerisationsphase, c) und d) in der Trägerfragmentierungsphase, e) SEM-Mikrographien eines Ultradünnschnittes einer Partikel in der Partikelexpansionsphase

Durch Fragmentierung des SiO₂-Trägers von außen nach innen werden neue aktive Zentren freigesetzt und die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt zu. Mit dem Erreichen des Geschwindigkeitsmaximums ist der Fragmentierungsprozess abgeschlossen.⁵⁶ Das Trägermaterial, das anfänglich aus 30-60 µm großen Partikel bestand, ist jetzt in 10-20 nm große Primärpartikel unterteilt, die in der Polymermatrix liegen. Nach dieser Phase nimmt die

Reaktionsgeschwindigkeit ab, weil die Diffusionswege wegen des wachsenden Polymerkorns immer länger werden. Der gesamte Polymerisationsverlauf wurde vollständig mathematisch modelliert.⁵⁷⁻⁵⁹

1.11 Problemstellung

In seiner Dissertation hat Knoke⁵³ das Potential der Videomikroskopie verdeutlicht. Er optimierte die parallele Untersuchung des individuellen Polymerwachstums einer großen Anzahl (ca. 40) an Einzelpartikeln von Metallocen/MAO/Silica-Katalysatoren sowie von Silica-geträgerten Ziegler-Katalysatoren. Knoke führte Ethen- bzw. Propenpolymerisationen in der Videomikroskopie-Anlage bei verschiedenen Temperaturen und Monomerdrücken durch.

In dieser Arbeit wird ein detaillierter Einblick in die weiteren Möglichkeiten gegeben, die diese Methode zusammen mit den von uns konzipierten neuen Entwicklungen anbietet.

Zuerst wird die videomikroskopische Methode mit der kinetischen Untersuchung in Suspension verglichen. Für diesen Zweck werden ein industrieller MAO/Silica geträgerter Metallocenkatalysator (M1, siehe Tabelle 1.1) und dessen Konzentrationsvariationen (M2, M3 und M4) in Suspension sowie in der Gasphase getestet. Die berechneten katalytischen Aktivitäten werden dann verglichen.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Gasphasenpolymerisation wird Katalysatorsystem M5 mit Hilfe der Videomikroskopie untersucht. Darüber hinaus wird die Partikeldichteänderung mit der Polymerisationszeit, welche ein Problem für die Bestimmung der Aktivität des Katalysators darstellt, behandelt.

Die videomikroskopische Untersuchung wird auch auf andere Trägermaterialien ausgedehnt, um deren individuelles kinetisches Verhalten zu studieren. Dafür wird die Ethenpolymerisation mit einem Latex-geträgerten System (L1) in der Gasphase untersucht, bzw. werden in dieser Arbeit drei verschiedene Trägermaterialien verglichen: Silica, Magnesiumdichlorid und Latex.

Außerdem wird erstmalig die Videomikroskopie für die Beobachtung des Katalysatorverhaltens und Polymerwachstums während der Copolymerisation eingesetzt. Für diesen Zweck werden ein Ziegler-System (Z1), ein industrieller MAO/SiO₂/unverbrückter-Metallocen-Katalysator (M6) und zwei im Labor synthetisierte SiO₂-geträgerte Metallocene (M7 und M8) untersucht.

11

Insbesondere interessiert natürlich, den Comonomer-Effekt mit Hilfe der Videomikroskopie zu untersuchen; zusammen mit anderen analytischen Methoden (z. B. ¹³C-NMR, GPC, EDX usw.) werden einige Aspekte der Copolymerisation bei verschiedenen Monomerverhältnissen geklärt werden.

Schließlich werden einige Einschränkungen der videomikroskopischen Methode dargestellt und einige Beispiele gezeigt, in denen der Katalysator für die mikroskopische Untersuchung nicht geeignet ist.

Ein Überblick der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatorsysteme ist in Tabelle 1.1 dargestellt:

System	Katalysator	Trägermaterial	Cokatalysator
M1 (I)	Et-bis(H ₄ -Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
M2 (L)	Et-bis(H ₄ -Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
M3 (L)	Et-bis(H ₄ -Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
M4 (L)	Et-bis(H ₄ -Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
M5 (L)	Et-bis(H ₄ -Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
Z1 (I)*	TiCl ₄	MgCl ₂	TEA
M6 (I)	$((\mathbf{R})\mathbf{C}\mathbf{p})_{2}\mathbf{Z}\mathbf{r}\mathbf{C}\mathbf{l}_{2}$	SiO ₂	MAO
M7 (L)	Buten-bis(Cp) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
M8 (L)	Buten-bis(Ind) ₂ ZrCl ₂	SiO ₂	MAO
L1 (L**)	$Me_2Si(2-MeBenzInd)_2ZrCl_2$	Latex	MAO

Tabelle 1.1 Eigenschaften der verwendeten Katalysatorsysteme.

(I): von der Industrie zur Verfügung gestellt

(L): im Labor hergestellt

*: Anwendung des externen Donors Diisobutyldimethoxysilan (DIBDMS)

**: hergestellt im MPI für Polymerforschung in Mainz

2 Parallele Untersuchungen der Katalysatoren M1, M2, M3 und M4 in Suspension und in der Gasphase

2.1 Einleitung

Wie bereits beschrieben, kann die Aktivität eines Katalysators mittels verschiedener Methoden bestimmt werden. In Suspension wird die Polymerisationsgeschwindigkeit der Gesamtzahl der Katalysatorpartikel mit Hilfe eines Durchflussmessgeräts integral als Monomerverbrauch ermittelt. Im Gegensatz dazu wird in der Videomikroskopie die Geschwindigkeit der Volumenzunahme der einzelnen wachsenden Katalysatorpartikel in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden besteht also darin, dass es sich im ersten Fall um eine integrale Messung handelt, während im zweiten Fall die einzelnen Körner als isolierte Mikroreaktoren betrachtet werden.

2.2 Polymerisation in Suspension

Es wurden vier Katalysatoren (M1, M2, M3 und M4) in Suspension und in der Gasphase vergleichend untersucht. M1 ist ein von der Industrie zur Verfügung gestellter Katalysator; es handelt sich um auf MAO/SiO₂ geträgertes 1,2-Ethylen-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid. Zur Darstellung von M2, M3 und M4 wurde dasselbe Metallocen in unterschiedlichen Konzentrationen auf dem industriell erhältlichen MAO/SiO₂ geträgert. Tabelle 2.1 zeigt die Analysendaten dieser Systeme. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Zirkoniumkonzentration bei gleichbleibenden Bedingungen (z. B. Aluminium-Konzentration auf dem Träger) auf das kinetische Verhalten untersucht werden. Zur Trägerung des Katalysators wurde die Methode II (siehe Einleitung) ausgewählt.

Katalysator	Zr-Gew.%	Al-Gew.%
M1	0,37	13,7
M2	0,21	13,7
M3	0,11	13,7
M4	0,07	13,7

Tabelle 2.1 Zirkonium- und Aluminiumgewichtsprozente der Katalysatorsysteme

Um die Polymerisation in Suspension mit der in der Gasphase zu vergleichen zu können wurden aus den erhaltenen Messdaten Aktivitäten berechnet. Im Falle der Polymerisation in Suspension wird der Durchfluss des Monomers über die Polymerisationszeit integriert. Das liefert die gesamte Menge an Polyethylen, die bei der Reaktionszeit t produziert wird.

Mit Hilfe der Van der Waals Gleichung 13.1 (Experimenteller Teil) lässt sich aus dem Durchflussintegral die Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit berechnen:

$$A(t) = \frac{\int DF dt \cdot MG_{Ethen}}{V_{M} \cdot 1000 \cdot t \cdot n_{Zr}}$$
(2.1)

A(t): Aktivität [g/mol_{Zr}min]

DF: gemessener Monomerverbrauch [ml/min]

MG_{Ethen}: Molekulargewicht Ethen [g/mol]

V_M: Molvolumen Ethen bei Normalbedingungen (24,23 l/mol)

t: Polymerisationszeit [min]

n_{Zr}: Molanzahl in der Katalysatoreinwaage [mol]

Die Katalysatoren M1, M2, M3 und M4 wurden in Suspension bei 80°C und 4 bar Ethen getestet und aus den Durchflusskurven die Aktivitäten berechnet. Abbildung 2.1 zeigt deren Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Auf den ersten Blick ist auch hier die charakteristische Form der Polymerisationskurven zu beobachten, wie sie von uns schon beschrieben und modelliert wurde.^{57, 58} In den ersten Sekunden nach der Katalysatorinjektion bildet sich eine Polymerhülle von kristallinem Polyethylen, die die weitere Monomerdiffusion zu den aktiven Zirkoniumzentren stark erschwert. Dies führt zu der sogenannten Diffusionsphase. Nach einigen Minuten entsteht Polymer in den Poren des Katalysatorkorns, dadurch werden hydraulische Kräfte entwickelt, die zum Zerbrechen der Partikel führen. Während dieser sogenannten Fragmentierung werden immer neue aktive katalytische Zentren freigesetzt, die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit steigt. Die Aktivität der vier Katalysatoren nimmt mit abnehmender Zirkoniumkonzentration zu (A(M4) > A(M3) > A(M2) > A(M1)). Dies ist vermutlich auf das Aluminium/Zirkonium-Verhältnis zurückzuführen. Zur Herstellung der Katalysatoren wurde die Trägerungsmethode II (siehe Einleitung) von industrieller Seite vorgegeben. Da dasselbe MAO/SiO₂-Trägermaterial verwendet wurde, ist das Al/Zr Verhältnis höher bei niedriger Zirkoniumkonzentration und dies führt zu einer höheren Aktivität. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist aber zu beachten, dass diese Methode nicht quantitativ ist, denn das Metallocen wurde nicht mit MAO voraktiviert.



Abb.2.1 Suspensionspolymerisation mit den Katalysatoren M1, M2, M3 und M4 bei 80°C und 4 bar Ethendruck, Aktivität in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

Bei Anwendung der Methode III wird das Metallocen mit MAO vor der Zugabe zu der MAO/SiO₂-Suspension quantitativ aktiviert und ein umgekehrter Verlauf der Aktivität mit steigender Zirkoniumkonzentration wäre möglicherweise zu erwarten.

2.3 Polymerisation in der Gasphase

Die vier Katalysatoren wurden auch in der Gasphase bei 30°C und 4 bar Ethen getestet. Mit Hilfe der Videomikroskopieanlage (siehe Experimenteller Teil) wurde das Wachstum der einzelnen Partikel mit der Polymerisationszeit betrachtet. Im Gegensatz zu der Polymerisation in Suspension wird nun die Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit als Zunahme des Partikelvolumens ermittelt. Von Beginn der Polymerisation an wird alle 25 Sekunden ein Bild mit einer Digitalkamera durch ein Mikroskop aufgenommen und gespeichert. Aus dieser Bildserie wird die Partikelexpansion quantitativ bestimmt. Hierzu wird eine Bildverarbeitung $\operatorname{Pro}^{\mathbb{R}}$ AnalySIS ausgeführt, mit Programm welches dem quantitativ die Partikelprojektionsfläche ermittelt. Die wichtigsten Bildbearbeitungsschritte sind am Beispiel der Ethenpolymerisation mit dem Katalysator M4 in Abbildung 2.2 dargestellt.

Zunächst wird das Bild durch Vergrößerungsfaktoren kalibriert, um die Pixelgröße in Millimeter zu übertragen (Abbildung 2.2-a).







Abb.2.2 Aufnahme der polymerisierenden Partikel von M4 nach 130 Minuten bei 30°C und 4 bar Ethen und weitere Bildverarbeitungen.

Vom kalibrierten Ausgangsbild wird ein Farbauszug des roten RGB-Kanals hergestellt (Abbildung 2.2-b). Das gewonnene Graustufenbild wird kontrastoptimiert (Abbildung 2.2-c) und mittels eines manuell einzustellenden Schwellenwertes binarisiert (Abbildung 2.2-d).

Für die digitale Auswertung werden nur isolierte möglichst runde Partikel ausgewählt. Diese werden in einem einmalig zu definierenden Overlay-Bild (Region Of Interest, ROI) manuell markiert (Abbildung 2.2-e). Detektiert werden dann nur solche Partikel, die in den Auswahlbereichen liegen; Abbildung 2.2-f zeigt die nach einer Größenklasse gefärbten Partikel während der Projektionsflächendetektion.

Die erhaltenen Projektionsflächen der Bildserie werden gegen die Polymerisationszeit in einem Diagramm aufgetragen. In Abbildung 2.3 sind sieben repräsentative Partikel gezeigt. Alle Partikel wachsen kontinuierlich bis zum Ende der Polymerisation und zeigen eine Induktionsperiode an. Diese lässt sich damit erklären, dass sich zunächst die Poren am Rand der Partikel mit Polymer füllen, was mit der Kamera nicht zu messen ist, und dass die so gebildete Polymerhülle zunächst als Diffusionshindernis für das ankommende Monomer wirkt.



Abb.2.3 Projektionsfläche in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation von Ethen mit dem Katalysatorsystem M4 (30°C, 4 bar).

Unter der Annahme, dass alle Partikel sphärisch sind und gleichmäßig dreidimensional wachsen, ist es möglich, aus der Projektionsfläche den Durchmesser eines flächengleichen

Kreises (Equivalent Circle Diameter, ECD) zu berechnen. Auf diese Weise fällt es leichter, Partikelgrößen zu erfassen. Abbildung 2.4 zeigt die Auftragung des ECD in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.



Abb.2.4 Equivalent Circle Diameter (ECD) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation von Ethen mit dem Katalysatorsystem M4 (30°C, 4 bar).

Aus dem ECD lässt sich das Volumen einer Kugel gleicher Projektionsfläche (Equivalent Sphere Volume, ESV) berechnen und gegen die Polymerisationszeit auftragen (Abbildung 2.5). In Abbildung 2.5 sieht man nun deutlich, dass die Partikel unterschiedlich wachsen; zum Beispiel zeigen Partikel 1,4,7 und 10 einen linearen Verlauf der ESV Kurven, während die Steigung der Kurven von Partikel 2, 6 und 9 sich ändert. Wie schon Knoke in seiner Dissertation⁵³ zeigte, kann das unterschiedliche Wachstumsveralten darauf zurückgeführt werden, dass die aktive Komponente des MAO mit Metallocen nicht gleichmäßig über und durch die ganze Partikel verteilt ist.

Zum Vergleich des Katalysatorverhaltens in der Gasphase mit dem in Suspension wird die Aktivität in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit berechnet. Dazu wird die Zunahme der Projektionsfläche der Partikel in das ESV umgewandelt und mittels der Polyethylendichte wird die Menge an Polyethylen berechnet, die von jeder Partikel produziert wird.



Abb.2.5 Equivalent Sphere Volume (ESV) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Gasphasenpolymerisation von Ethen mit dem Katalysatorsystem M4 (30°C, 4 bar).

Die Aktivität (g_{PE}/mol_{Zr}min) wird aus dem ESV nach folgender Gleichung berechnet:

$$A(t) = \frac{(ESV_{(t)} - ESV_{(o)}) \cdot d_{PE} \cdot MG_{Zr}}{ESV_{(0)} \cdot d_{SiO2} \cdot \eta \cdot x_{Zr} \cdot t}$$
(2.2)

ESV_(t): Equivalent Sphere Volume zur Zeit t $[\mu m^3]$ ESV₍₀₎: Equivalent Sphere Volume für t = 0 $[\mu m^3]$ d_{PE}: typischer Wert für die Polyethylendichte $[g/cm^3]$ d_{SiO2}: typischer Wert für die Silicageldichte $[g/cm^3]$ x_{Zr}: Zirkoniumanteil auf dem Trägermaterial MG_{Zr}: Zirkoniummolekulargewicht [g/mol]t: Polymerisationszeit [min] η : Typische Porosität eines SiO₂-Trägermaterials

Um einen Vergleich mit der in Suspension erhaltenen integralen Aktivität zu ermöglichen, wird aus den in der Gasphase erhaltenen Einzelaktivitätskurven der Durchschnittswert berechnet. Abbildung 2.6 zeigt die Auftragung der einzelnen Aktivitäten gegen die Polymerisationszeit für den Katalysator M1. Die schwarze Kurve gibt den durchschnittlichen Aktivitätsverlauf wider. Die Durchschnittskurven, berechnet aus einer großen Zahl von Partikeln, sollten dann den in Suspension erhaltenen integralen Kurven ähneln. Wie in den Suspensionspolymerisationen steigt die Aktivität sehr schnell in den ersten Minuten an und nimmt dann innerhalb zwei Stunden langsam ab. In der Gasphase ist die durchschnittliche Aktivität zwei Größenordnungen geringer als in der Suspensionspolymerisation; es ist aber ein Unterschied von 50°C der Reaktionstemperatur zu berücksichtigen.

Die Abbildungen 2.7-2.9 zeigen die Auftragungen der Einzelaktivitäten und Durchschnittswerte für die Katalysatorsysteme M2, M3 bzw. M4. Aus dem Vergleich der Abbildungen 2.6-2.9 ist zu sehen, dass die Katalysatoren unterschiedlich aktiv sind. Wie in der Suspensionspolymerisation scheinen M1 und M2 etwas weniger aktiv als M3 und M4. Das Ergebnis der digitalen Auswertung hängt allerdings in entscheidendem Maß von der Anzahl und der Auswahl der ausgewerteten Partikeln ab. Tatsächlich sollte die Zahl der Partikel, die für die videomikroskopische Auswertung betrachtet werden, möglichst hoch sein, um den Vergleich mit der integralen auf dem Durchfluss basierenden Methode zu erlauben.



Abb.2.6 Aktivität einzelner Partikel und Durchschnittswert in Abhängigkeit von der Zeit für Katalysatorsystem M1. Reaktionsbedingungen: 30°C und 4 bar Ethen.



Abb.2.7 Aktivität einzelner Partikel und Durchschnittswert in Abhängigkeit von der Zeit für Katalysatorsystem M2. Reaktionsbedingungen: 30°C und 4 bar Ethen.



Abb.2.8 Aktivität einzelner Partikel und Durchschnittswert in Abhängigkeit von der Zeit für Katalysatorsystem M3. Reaktionsbedingungen: 30°C und 4 bar Ethen.



Abb.2.9 Aktivität einzelner Partikel und Durchschnittswert in Abhängigkeit von der Zeit für Katalysatorsystem M4. Reaktionsbedingungen: 30°C und 4 bar Ethen.

2.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die videomikroskopische Untersuchung, durch mathematische Auswertung, mit den integralen Methoden, die den Monomerverbrauch bzw. den Durchfluss bestimmen, verglichen werden kann. Hierzu wurden vier Katalysatoren in Suspension und in der Gasphase untersucht, die unterschiedliche Metallocen-Konzentrationen sowie Al/Zr Verhältnisse enthalten. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde die Aktivität der Katalysatorsysteme berechnet und dann verglichen. Bei niedrigem Zirkoniumgehalt ergibt sich eine höhere Aktivität. Dies kann an der Trägerungsmethode liegen, die keine Voraktivierung des Metallocens mit MAO vorsieht. Da dasselbe MAO/SiO₂-Trägermaterial verwendet wurde, ist das Al/Zr Verhältnis höher bei geringerer Zirkoniumkonzentration, was zu einer höheren Aktivität führt. Dieses Resultat wurde sowohl in der Gasphase als auch in der Suspensionspolymerisation erhalten.
3 Kinetische Untersuchungen mit Hilfe der Videomikroskopie

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die videomikroskopische Methode verwendet, um die Aktivierungsenergie und eventuell die Monomerordnung des Katalysatorsystems M5 bei der Ethylenpolymerisation in der Gasphase zu berechnen. Für diesen Zweck werden die Temperatur und der Reaktionsdruck variiert, um deren Einfluss auf das kinetische Verhalten des Katalysators zu ermitteln. Aus der maximalen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen wird die Bruttoaktivierungsenergie mit Hilfe der allgemeinen Arrhenius Gleichung berechnet. Die Monomerordnung kann aus den experimentell erhaltenen Druckdaten ermittelt werden.

Bezug nehmend auf Abbildung 1.4 (Seite 10) sind die vier verschiedenen Reaktionsphasen bei den von uns gewählten milden Reaktionsbedingungen zu erkennen: Präpolymerisations-, Diffusions-, Trägerfragmentierungs- und Partikelexpansionsphase. Dieser Verlauf, welcher nicht von allen Katalysator-Systemen gezeigt wird, wird von chemischen und physikalischen Phänomenen verursacht. Nachfolgend wird gezeigt, wie Temperatur und Druck die verschiedenen Reaktionsphasen, nämlich das kinetische Profil des Katalysators M5, beeinflussen.

3.2 Temperaturabhängigkeit

Das Katalysatorsystem M5 wurde im Labor hergestellt. 1,2-Ethylen-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid wurde als Metallocen verwendet und zusammen mit MAO auf Silica geträgert. Die Zirkonium- und Aluminiumbeladung betrugen 0,21 Gew-% beziehungsweise 15,4 Gew-%. Mit dem Katalysator M5 wurde Ethylen bei zwei bar und verschiedenen Temperaturen polymerisiert. Abbildung 3.1 zeigt die erhaltenen ECD-Kurven in Abhängigkeit von der Zeit bei 13°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C und 60°C.

Der Überblick zeigt sofort den Einfluss der Temperatur. Die vier in Abbildung 1.4 dargestellten Reaktionsphasen sind hier zu erkennen, sie werden jedoch mit steigender Temperatur kürzer. Bei 13°C, 20°C und 30°C (Abbildung 3.1) zeigen die ECD-Kurven eine lange Induktionsperiode und eine relativ kleine Partikelendgröße. Bei 40°C, 50°C und 60°C (Abbildung 3.1) sind die Induktionsperioden viel kürzer und von einer stärkeren

Fragmentierungsphase gefolgt. Die Partikelendgröße bzw. die katalytische Aktivität nehmen mit steigender Temperatur zu.



Abb.3.1 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 2 bar und verschiedenen Temperaturen.

Zur Berechnung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wurden die ECD-Kurven in die ESV-Kurven umgewandelt und dann nach dt abgeleitet. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus den dESV/dt-Maxima folgendermaßen berechnet:

$$v_{p} = \frac{dESV / dt_{MAX} \cdot d_{pE}}{V_{p} \cdot MG_{p} \cdot 60}$$
(3.1)

v_p: Polymerisationsgeschwindigkeit [mol_E/l s]

dESV/dt_{max}: Maximalwert abgeleiteter ESV-Kurven [cm³/min] d_{PE}: typischer Wert für die Polyethylendichte [g/cm³] MG_E: Ethenmolekulargewicht [g/mol] V_R: Reaktorvolumen [1]

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach der Arrhenius Gleichung (3.2) wurde die durchschnittliche Bruttogeschwindigkeit berücksichtigt. Die Berechnung wurde auch für zwei gleich große Partikel für jede Temperatur durchgeführt.

Da nur eine beschränkte Zahl an Partikeln erfasst werden kann, muss die Zirkoniummenge berücksichtigt werden, das heißt, die ermittelte Geschwindigkeit muss auf die Zirkoniummenge normiert werden. Nach der Arrhenius Gleichung (3.2) lässt sich nun die Aktivierungsenergie berechnen:

$$\ln(k) = \ln C - E_A / RT \tag{3.2}$$

k: Geschwindigkeitskonstante
C: Logarithmuskonstante
E_A: Aktivierungsenergie [kJ/mol]
R: allg. Gaskonstante [3,814 J/K·mol]
T: Temperatur [K]

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante erhält man für diesen Zusammenhang aus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit v_p (3.3), welche aus den Maxima der durchschnittlichen dESV/dt-Kurven ermittelt wurde (Gleichung 3.1):

$$v_{p} = k \text{ [Ethen]}[Zr]$$
(3.3)

 v_p : maximale Polymerisationsgeschwindigkeit aus den Aktivitätskurven berechnet [mol_E/ls] [Ethen]: Ethenkonzentration im Reaktor, durch van der Waals Gleichung (13.1) berechnet [mol/l]

[Zr]: durchschnittliche Zirkoniumkonzentration der ausgewerteten Partikel im Reaktor [mol/l]

Schließlich wird $\ln(v_p/[Ethen][Zr])$ gegen 1/T aufgetragen, um die Aktivierungsenergie zu berechnen (Abbildung 3.2). Aus der Steigung der angepassten Geraden wird die Aktivierungsenergie nach Gleichung 3.2 berechnet; diese beträgt 35 kJ/mol.



Abb.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 2 bar Ethen.

Zwei gleich große Partikel (44-48 µm) wurden aus jedem ECD-Diagramm in Abbildung 3.1 ausgewählt und zur Berechnung der Bruttoaktivierungsenergie verwendet. In Abbildung 3.3 sind die dESV/dt-Kurven der ausgewählten Partikel dargestellt. Die Ableitung erfolgte mit Hilfe des Programms OrignPro 7[®]. Hier ist der Einfluss der Temperatur auf den kinetischen Verlauf noch leichter zu erkennen: mit steigender Temperatur erscheinen die dESV/dt-Maxima nach immer kürzeren Zeiten und die Volumenzunahme der Partikel ist auch größer. Auch hier wurden die Maxima der dESV/dt-Kurven (Abbildung 3.3) für die Berechnung der Aktivierungsenergie verwendet. Abbildung 3.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Aus dem Vergleich von Abbildung 3.2 und 3.4 ist zu entnehmen, dass sich die durchschnittliche Aktivierungsenergie (35 kJ/mol) und die für zwei Partikel jeder Temperatur berechnete (37 kJ/mol) ähneln. Dies zeigt, dass die Partikel ein nahezu identisches Verhalten aufweisen.



Abb.3.3 Geglättete Ableitungen der ESV-Zeit-Kurven. Zwei gleich große Partikel (44-48 µm) wurden aus jedem Diagramm in Abbildung 3.1 ausgewählt.



Abb.3.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 2 bar Ethen. Zwei Partikel (44-48 µm) jeder Temperatur sind hier berücksichtigt.

Weiterhin interessierte auch der Verlauf der Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 2 bar und verschiedenen Temperaturen. Aus den ESV-Kurven wurden die Aktivität (g_{PE}/mol_{Zr}min) der einzelnen Partikel sowie der Durchschnittswert nach der Gleichung 2.2 berechnet. Abbildungen 3.5-3-7 zeigen die Aktivität-Zeit-Kurven bei 13°C, 30°C sowie 50°C. Es ist zu beachten, dass die so berechnete Aktivität am Anfang der Polymerisation kleiner als die reale Aktivität ist. Dies liegt daran, dass die Bildung des Polymers in den ersten Minuten der Reaktion innerhalb der Poren am Rand der Partikel nicht berücksichtigt wird. Mit der Kamera kann nur die Änderung der Projektionsfläche bzw. des Volumens der Partikel während des Wachstums detektiert werden.



Abb.3.5 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 2 bar und 13°C.

Bei niedrigem Druck spielt die Temperatur eine wichtige Rolle und beeinflusst nachhaltig den Reaktionsverlauf. Die einzelnen Reaktionsphasen der Aktivitätskurven der einzelnen Partikel können bei 13°C (Abbildung 3.1) nach dem "polymer growth and particle expansion model" beschrieben werden, da die milden Reaktionsbedingungen die einzelnen Phasen erkennen lassen. In den ersten Minuten der Polymerisation steigt die Aktivität an und es bildet sich eine Polymerhülle um die Partikel herum. Diese führt zu einer behinderten Monomerdiffusion, die so genannte Induktionsperiode. Durch die hydraulischen Kräfte des wachsenden Polymers kommt es zur Fragmentierung des Trägermaterials. Immer neue aktive Zentren werden dabei freigesetzt und die Aktivität nimmt schnell wieder zu.



Abb.3.6 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 2 bar und 30°C.



Abb.3.7 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 2 bar und 50°C.

Danach findet die Partikelexpansion statt, bei der keine neuen aktiven Zentren freigesetzt werden und die Diffusionswege immer länger werden wegen des wachsenden Polymers.

Bei 30°C ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen (Abbildung 3.6), wobei die Induktionsperiode kürzer ist. Die Aktivität ist allgemein höher, nimmt aber nach 70 Minuten ab.

Der Aktivitätsverlauf ändert sich drastisch bei 50°C (Abbildung 3.7). Der anfängliche Aktivitätspeak sowie die Induktionsperiode sind hier nicht mehr zu sehen. Die Aktivität ist deutlich höher als bei 30°C, aber sie nimmt nach dem Maximum relativ schnell wieder ab. Mit steigender Temperatur wird das Maximum schneller erreicht und der Abfall fängt nach immer kürzer Zeit an. Mit anderen Worten, die einzelnen Reaktionsphasen werden jetzt - bei drastischeren Bedingungen – immer schneller durchlaufen.

3.3 Druckabhängigkeit

Katalysator M5 wurde bei 30°C und verschiedenen Ethendrücken (2, 4, 6 bar sowie 5 bar bei 13°C) untersucht. Abbildung 3.8 zeigt die ECD-Kurven in Abhängigkeit von der Zeit der durchgeführten Ethenpolymerisationen. Offensichtlich übt der Druck einen größeren Einfluss auf das kinetische Verhalten des Katalysatorsystems aus als die Temperatur.

Die Induktionsperiode ist schon bei 4 bar (Abbildung 3.8) Ethen nicht mehr zu sehen und die Partikelenddurchmesser sind größer als die bei 2 bar erhaltenen. Bei 6 bar (Abbildung 3.8) ist die Polymerisation noch schneller, aber eine kleinere Partikelendgröße wurde hier erhalten. Bei 5 bar Ethen und 13°C (Abbildung 3.8) ist der Reaktionsverlauf ähnlich wie bei 2 bar und 30°C, die Induktionsperiode und die Partikelendgröße sind vergleichbar.

Zwei 38-39 µm große Partikel wurden aus jedem Diagramm in Abbildung 3.8 ausgewählt und deren ECD-Kurven in Abhängigkeit von der Zeit wurden in Abbildung 3.9 aufgetragen, um den Einfluss des Monomerdruckes auf das kinetische Verhalten leichter zu erfassen.

Man sieht sofort, dass die Polymerisation bei 30°C in den ersten 20 Minuten mit steigendem Monomerdruck schneller verläuft, tatsächlich ist die Induktionsperiode nur bei 2 bar zu erkennen. Es ist aber zu beachten, dass das Partikelwachstum bei 6 bar nach ca. 25 Minuten abnimmt, während bei 4 bar die Partikel bis zum Ende der Polymerisation wachsen. Dies kann daran liegen, dass sich eine Überhitzung bei 6 bar ergibt wodurch der Katalysator deaktiviert wird. Die Polymerisation bei 2 bar und 30°C und die bei 5 bar und 13°C zeigen einen ähnlichen Reaktionsverlauf. Dies wiest darauf hin, dass die Temperatur eine wichtige Rolle spielt, der Katalysator ist nämlich bei zu tiefer Temperatur nur wenig aktiv.



Abb.3.8 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 30°C und verschiedenen Monomerdrucken.



Abb.3.9 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 30°C und verschiedenen Monomerdrucken. Partikelgröße 38-39 μm.

Wie bei der Temperaturreihe wurden auch hier die entsprechenden ESV-Kurven nach dt abgeleitet, um die Wachstumsmaxima zu ermitteln. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.10 die dESV/dt-Kurven für die in Abbildung 3.9 dargestellten ECD-Kurven.



Abb.3.10 Geglättete Ableitung der ESV-Zeit-Kurven, die aus den in Abbildung 3.9 dargestellten ECD-Kurven erhalten wurden.

Bei 6 bar und 30°C hat das Wachstum am schnellsten ein Maximum erreicht, es nimmt auch schnell wieder ab. Die Maxima bei 4 und 2 bar sind um 3 bzw. 17 Minuten verzögert. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach der Gleichung 3.1 aus den dESV/dt-Maxima für die verschiedenen Drücke berechnet, um die Monomerordnung zu bestimmen. Es wurde eine gebrochene Ordnung erhalten, die auf eine diffusionslimitierte Polymerisation hinweist.

Wie bei der Temperaturreihe wurden nun auch hier die Aktivität ($g_{PE}/mol_{Zr}min$) der einzelnen Partikel sowie der Durchschnittswert nach Gleichung 2.2 berechnet. Abbildungen 3.11-3.13 zeigen die Aktivität-Zeit-Kurven bei 2 bar, 4 bar sowie 6 bar und 30°C. Hier zeigt sich nun, dass beim Parameter Druck, also Monomerkonzentration, schon bei etwas härteren Bedingungen die einzelnen Phasen des "polymer growth and particle expansion model" wesentlich schneller durchlaufen werden.



Abb.3.11 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 2 bar und 30°C.



Abb.3.12 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 4 bar und 30°C.



Abb.3.13 Aktivität des Katalysatorsystems M5 in Abhängigkeit von der Zeit während der Ethylenpolymerisation bei 6 bar und 30°C.

Weiterhin interessiert die Frage, ob die Ausgangsgröße der Partikel einen Einfluss auf das Partikelwachstum hat. Für diesen Zweck wurde das relative Volumenwachstum $(ESV_{(t)}/ESV_0)$ gegen die Zeit aufgetragen.



Abb.3.14 Relatives Volumen-Wachstum von Katalysator M5 getestet bei 2 bar und 30°C. Auf der rechten Seite sind die Ausgangsgrößen bezeichnet.

Exemplarisch für die Ethylenpolymerisation mit Katalysatorsystem M5 bei 30°C und 2 bar zeigt Abbildung 3.14 das relative Volumenwachstum von unterschiedlich großen Katalysatorkörnern. Bei diesem System scheint die Partikelausgangsgröße keine entscheidende Rolle im Partikelwachstum zu spielen, da alle Körner ein relatives Volumen-Wachstum von 8-12 zeigen.

3.4 Diskussion

Bei Anwendung der Videomikroskopie als kinetische Untersuchungsmethode stellt sich die Frage, ob es sinnvoll ist, die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung einer beschränkten Zahl an Partikeln zu berechnen.

In Suspension werden Temperatur- und Druckeinfluss einer großen Zahl an Katalysatorkörnern bestimmt und daraus werden durchschnittliche Werte erhalten, die die Eigenschaften des Systems statistisch beschreiben.

Bei der Beobachtung einzelner Körner wie in der Videomikroskopie wird aber ein individuelles Verhalten ermittelt. Dieses wird von Elementverteilung und Struktur der Einzelpartikel charakterisiert und daher können sich die kinetischen Ergebnisse in Abhängigkeit der ausgewählten Partikel stark von einander unterscheiden. Prinzipiell sollte man eine möglichst hohe Zahl an Partikeln untersuchen, so dass statistische Ergebnisse wie in Suspension erhalten werden können.

Hier stellt sich die Frage, ob es erlaubt ist, die Aktivierungsenergie einzelner Partikel statt einer großen Anzahl an Partikel zu berechnen. Um eine Antwort zu finden, wurden zwei Berechnungswege beschritten. Bei dem einen wurden die Durchschnittswerte der maximalen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit vieler Partikel Berechnung zur der Aktivierungsenergie verwendet; bei dem anderen wurden jeweils nur zwei gleich große Partikel berücksichtigt. Die auf beiden Wegen pro Temperatur erhaltenen Aktivierungsenergiewerte ähneln sich sehr. Dieses Ergebnis beweist hier, dass das untersuchte System aus Partikel weitgehend homogener Zusammensetzung besteht, d. h., dass über diesen Weg auch mit der Videomikroskopie die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Umgekehrt natürlich je inhomogener die Partikelzusammensetzung ist, umso weniger ist es sinnvoll diese Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie anzuwenden.

Schließlich wurde das relative Volumen-Wachstum von Körnern mit verschiedenen Ausgangsdurchmessern berechnet, um den Einfluss der Ausgangsgröße auf das kinetische Verhalten zu betrachten. Bei dem eben beschriebenen System scheint zusätzlich die

35

Partikelgröße keine Rolle zu spielen. Das ist ein Beweis dafür, dass die Elementverteilung in den Körnern gleichmäßig ist und dass keine Deaktivierung der aktiven Zentren an der Oberfläche wegen Verunreinigung stattgefunden hat. Daher wachsen alle Partikel unterschiedlicher Größe gleichmäßig und unabhängig von dem Ausgangsdurchmesser.

4 Dichteproblematik

4.1 Einleitung

Die Videomikroskopie ist eine optische Methode, mit der sich einzelne Partikel während der Polymerisation beobachten lassen. Qualitative Informationen über Farbänderungen, Größenänderungen, Systemvergleiche, Aktivität, usw. können sehr einfach von dieser Methode erhalten werden.

Mit Hilfe eines Programms wird die Projektionsfläche der Partikel quantitativ bestimmt, daraus werden der "Equivalent Circle Diameter" (ECD) und das "Equivalent Sphere Volume" (ESV) berechnet (siehe Abschnitt 2.3). Für die genaue Umwandlung des ESV in die Aktivität als $g_{PE}/mol_{Zr}h$, was wichtig für die industrielle Anwendung ist, wird die Partikeldichte benötigt. Diese ändert sich aber die ganze Polymerisation hindurch.

Die Dichteproblematik stellt noch eine offene Frage dar, die für die kinetische Modellierung besonders wichtig ist.

In diesem Kapitel wird die Dichteproblematik vorgestellt und eine mögliche Lösung für dieses Problem beschrieben.

4.2 Untersuchung der Dichteänderung während der Polymerisation

Besonders wichtig ist die Partikeldichte für die Berechnung der Aktivität aus dem ESV. In den ersten Minuten der Polymerisation ändert sich dramatisch die Partikeldichte. Um diese Änderung zu messen, wurde die Dichte vom Trägermaterial beziehungsweise vom Polymer bei drei verschiedenen Reaktionszeiten gemessen. Katalysatorsystem M5 wurde für diesen Zweck ausgewählt und für 30, 60 bzw. 120 Minuten bei 50°C und 2 bar Ethylen polymerisiert. Tabelle 4.1 zeigt die gemessenen Dichtewerte:

Zeit (min)	Dichte (g/cm ³)
0	2,208
30	1,042
60	1,0027
120	0,968

Tabelle 4.1 Partikeldichte bei 50°C, 2 bar Ethylen und verschiedenen Reaktionszeiten

Mit dem Programm OriginPro7[®] wurde eine "Fit-Function" erzeugt, die den Verlauf der Dichte gegen die Zeit beschreibt (Abbildung 4.1).



Abb.4.1 Auftragung der "Fit-Function" der Dichteänderung gegen die Polymerisationszeit.

Es ist zu beachten, dass die Dichte einem exponentiellen Verlauf folgt. Das bedeutet, dass die Partikeleigenschaften in den ersten Minuten der Polymerisation einer starken Veränderung ausgesetzt sind.



Abb.4.2 Partikelaktivität in Abhängigkeit von der Zeit berechnet durch die Dichtefunktion.



Abb.4.3 Partikelaktivität in Abhängigkeit von der Zeit berechnet mit $ESV_{(t)}$ und unter der Annahme, dass die Partikeldichte über die ganze Polymerisation konstant bleibt.

Durch die Dichtefunktion wird die Aktivität der einzelnen Partikel aus dem ESV als $g_{PE}/mol_{Zr}h$ berechnet (Abbildung 4.2). Wenn also die Dichteänderung berücksichtig wird, sieht der Verlauf der Kurve (Abbildung 4.2) genauso aus wie der Aktivitätsverlauf in Suspension (Abbildung 2.1), der aus dem Monomerverbrauch berechnet wurde: dem anfänglichen Peak, welcher die Präpolymerisation widerspiegelt, folgt eine Induktionsperiode und ein weiterer Anstieg der Aktivität.

In der wenigen Literatur über die Videomikroskopie wurde bisher über die Dichteänderung nicht berichtet, damit ist dieses Problem nicht erkannt. In einem Gedankenexperiment wird nun angenommen, dass nur die Polymerdichte (Polyethylen 0,94 g/cm³) maßgebend ist. Ergibt sich für die Partikelaktivität der in Abbildung 4.3 dargestellte Verlauf. Beim Vergleich von Abbildung 4.2 und 4.3 ist ein offensichtlicher Unterschied zwischen den beiden Diagrammen zu sehen. In den ersten 15 Minuten der Polymerisation unterscheiden sich die Verläufe stark voneinander. Im Gegensatz zu Abbildung 4.2 steigt die mit konstanter Dichte berechnete Aktivität (Abbildung 4.3) kontinuierlich an, ohne den anfänglichen Peak zu zeigen. Wie bereits im Abschnitt 3.2 erwähnt, ist zu beachten, dass Gleichung (3.1) zur Berechnung der Partikelaktivität besonders in den ersten Minuten der Polymerisation zu geringe Werte liefert. Dies liegt daran, dass der Teil des Polymers, das die Poren füllt und der am Rand der Partikel wächst, nicht optisch detektiert werden kann und deswegen bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird. Nach 20 Minuten (Abbildungen 4.2 und 4.3) sind die

Aktivitätswerte von der gleichen Größenordnung und die Verläufe ähneln sich. Das bedeutet, dass die Partikeldichte nach 20 Minuten bei diesen Reaktionsbedingungen (50°C, 2 bar Ethylen) annähernd konstant ist.

Diskussion

Die Videomikroskopie ist eine Untersuchungstechnik, die auf optisch messbaren Größen basiert. Die Projektionsfläche der wachsenden Partikeln ist die messbare Größe, mit der sich das Partikel Volumen (ESV) berechnen lässt. Mit Hilfe der Partikeldichte kann aus diesem die Aktivität bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass sich die Dichte besonders dramatisch während der ersten Minuten der Polymerisation ändert.

Weiterhin ändert sich die Dichte der Partikeln in Abhängigkeit den von Reaktionsbedingungen und von dem katalytischen System. In diesem Kapitel wurde eine Lösung für die Dichteproblematik gezeigt, nämlich sollte die Dichte für jedes System und für jede Bedingung bei verschiedenen Reaktionszeiten gemessen werden, um daraus eine "Fit-Function" für die Dichteänderung gegen die Zeit zu erstellen. Dies ist zwar mühevoll, bedeutet aber eine genaure Einsicht in den Verlauf der Anfangsphase der Polymerisation. Durch milde Bedingungen wird diese Anfangsphase gestreckt und somit spielt die Dichteänderung besonders am Anfang der Polymerisation eine wichtige Rolle. Schließlich ist es zu beachten, dass es sich bei der gemessenen Dichte um eine durchschnittliche Messgröße handelt.

5 Untersuchung des Latex-geträgerten Katalysatorsystems L1

5.1 Einleitung

Bisher wurden nur anorganische Trägermaterialien behandelt. Metallocene können aber auch auf Kunststoffen geträgert werden. Eine Möglichkeit ist das Metallocen auf Latex-Partikel zu trägern.⁶⁰⁻⁶² Diese - Trägerpartikel, 100µm (Abbildung 5.1) - bestehen wiederum aus kleinen Latex-Körnern (Primäre Partikel, 200nm), die auf unterschiedliche Weise zusammen gehalten werden. Die Verwendung von Latex als Trägermaterial besitzt zwei Vorteile. Zum einen lässt sich die Partikelgröße und damit die Polymermorphologie kontrollieren und zum anderen findet eine komplette Fragmentierung des Trägers während der Polymerisation statt. Durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wird der Katalysator an die Trägerpartikeloberfläche gebunden und das "leaching" des Metallocens wird damit vermieden. Ein Nachteil dieses Trägermaterials könnte darin bestehen, dass sich lokale "hot-spots", bedingt durch die im Polymeren ungenügende Wärmeableitung entwickeln, welche den Verlauf der Reaktion beeinflussen.



Abb.5.1 Herstellung einer Latex-Partikel.

5.2 Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1

Das Katalysatorsystem L1 wurde innerhalb einer Kooperation mit dem MPI für Polymerforschung in Mainz untersucht. Es besteht aus dem Metallocen Me2Si(2mit Methylaluminoxan (MAO) MeBenzInd)₂ZrCl₂, welches aktiviert wird. Das Trägermaterial besteht aus Styrol und 4-Vinylpyridin als Monomere und Divinylbenzol als Oberfläche der Latexpartikel wird durch Polyethylenoxydketten Vernetzter. Die funktionalisiert. welche als Wechselwirkungszentren mit MAO wirken. Das Katalysatorsystem L1 wurde für die Ethenpolymerisation bei verschiedenen Temperaturen und Drücken in der Videomikroskopie-Anlage untersucht.

Abbildung 5.2 zeigt eine Folge von Bildern, die während der Ethenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 50°C und 3 bar aufgenommen wurden.







Abb.5.2 Mikrographien von dem Katalysatorsystem L1 während der Ethenpolymerisation bei 50°C und 3 bar.

Vor der Polymerisation (Abbildung 5.2, 0 sec) sind die Partikel unterschiedlich groß und wegen des Metallocens gelb gefärbt. Neben kleinen Partikeln liegen auch große Agglomerate vor. Hierauf wird zu einem späteren Zeitpunkt noch näher eingegangen. Da die kleinen Partikel eine runde Form besitzen, wurden ausschließlich sie für die Auswertung herangezogen. Nach 25 Sekunden Polymerisation haben sich die Größe und die Form vieler Partikel verändert.

Die Fragmentierung hat also schon begonnen, das heißt, die Latex-Partikel werden vom wachsenden Polymer auseinander gebrochen.

Nach einer Minute sind die Partikel viel größer geworden und besonders die so genannten Agglomerate besitzen eine ganz andere Form. Nach 15 Minuten sind die Körner so groß, dass sogar die Kleinsten einfach zu sehen sind. Am Ende der Polymerisation (nach 250 Minuten) sind alle Partikel gewachsen, obwohl viele davon die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica nicht erfüllt haben (z. B. Partikel 15). Das kann daran liegen, dass der Latex-Träger eine so lockere Beschaffenheit besitzt, dass die primären Partikel keine feste Sekundärstruktur eingehen können. Zu beachten ist, dass das Wachstum in den ersten 15 Minuten viel ausgeprägter ist als in der weiteren Polymerisationszeit.



Abb.5.3 Ausschnitt einer Mikrographie von dem Katalysatorsystem L1 nach 60 Minuten Ethenpolymerisation bei 50°C und 3 bar.

Die Ausgangsmorphologie der Körner wirft folgende Frage auf: was ist eine Partikel hier in diesem Fall? Um eine Antwort zu finden, muss die Vergrößerung einer "Partikel" in Abbildung 5.3 betrachtet werden.

Erst nach 60 Minuten werden die wachsenden einzelnen Latex-"Teilchen" bei der stärksten Vergrößerung der Videomikroskopie-Anlage erkennbar. In Abbildung 5.4 a und b sind exemplarisch zwei "Partikel", entnommen aus Abbildung 5.3, dargestellt. Man sieht sofort, dass beide Partikel aus verschiedenen kleineren Subpartikel bestehen. Partikel a besitzt eine lockerere Beschaffenheit als Partikel b und zeigt verschiedene Kavitäten innerhalb der Partikel.





Abb.5.4Vergrößerungder Partikel im Quadrat inAbbildung 5.3.

Es handelt sich also um ein lockeres Agglomerat, welches durch das Wachstum des Polymers einfach auseinander gerissen wird. Im Gegensatz zu den SiO₂-geträgerten Systemen ist hier keine hydraulische Kraft nötig, um das Trägermaterial zu zerbrechen. Partikel b ist kompakter, aber dennoch sind die kleinen Latex-Teilchen noch zu erkennen.

Damit die Partikel als sphärisch betrachtet werden können, wurden ausschließlich diejenigen für die digitale Auswertung ausgewählt, welche klein, kompakt und ohne Kavitäten sind. Nur bei dieser Sorte von Partikel wird sich die Form der Körner nicht viel verändern und deswegen wird die weitere Auswertung der Projektionsfläche sinnvoll sein. Abbildung 5.5 zeigt die Auftragung der Projektionsfläche in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit der in Abbildung 5.2 nummerierten Partikel. Alle Partikel (Abbildung 5.5) fangen sofort nach dem Start der Reaktion an zu wachsen. Im Gegensatz zu dem, was im Abschnitt 2.3 für die auf SiO₂-geträgerten Systeme berichtet wurde, ist keine Induktionsperiode bei Katalysator L1 zu sehen. Dies liegt wahrscheinlich an der Konsistenz des Latex, die lockerer als SiO₂ ist. Ferner ist im Vergleich zu dem MgCl₂-geträgerten Ziegler-System (Kapitel 7) die Steigung am Anfang der Polymerisation viel größer, als wäre keine Kraft für die Fragmentierung erforderlich. So stellt sich hier die Frage, ob man von Fragmentierung sprechen darf oder besser einfach von Expansion sprechen sollte. Der Wachstumsverlauf ist für alle Körner ähnlich. Die Steigung der Projektionsflächenkurve ist größer in den ersten 25 Minuten; dann folgt eine Verlangsamung der Aktivität. Auch in diesem Fall scheinen die Partikel, die einen größeren Durchmesser haben, schneller zu wachsen und eine höhere Aktivität zu besitzen; dies ist erklärbar, da sie mehr aktive Zentren haben als die kleineren Körner.



Abb.5.5 Auftragung der Projektionsfläche gegen die Zeit bei der Ethenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1, Reaktionsbedingungen 50°C und 3 bar.

Mit dem Katalysatorsystem L1 wurde nun versucht, das Temperatur-Verhalten der verschiedenen Partikel zu charakterisieren. In der Form des "Equivalent Circle Diameter" (ECD) (siehe Definition im Abschnitt 3.2) lässt sich das Wachstum der Partikel bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen besser vergleichen. In den Abbildungen 5.6-5.9 sind die ECD-Kurven der Ethen-Polymerisationen bei 30°C, 40°C, 50°C und 60°C mit dem Katalysator L1 dargestellt.

Auf den ersten Blick scheinen die ECD-Kurven bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen ähnlich zu verlaufen. In allen Fällen steigt die Partikelgröße rasch an, wobei in den ersten 25 Minuten die Aktivität des Katalysatorsystems am höchsten ist; danach wird sie relativ schnell



wieder geringer. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Trägerpartikel wird nur leicht von der Temperatur beeinflusst.

Abb.5.6 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 30°C und 3 bar.



Abb.5.7 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 40°C und 3 bar.



Abb.5.8 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 50°C und 3 bar.



Abb.5.9 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 60°C und 3 bar.

Das liegt wahrscheinlich daran, dass das Trägermaterial a priori so locker ist, dass die aktiven Zentren leichter zugänglich sind und sofort vom Monomer versorgt werden; dadurch findet auch die Expansion der Latex-Teilchen sofort statt. Die Aktivität wird von der Temperatur nur leicht beeinflusst, bei 60°C scheinen die Körner am Ende der Polymerisation nur etwas größer zu sein als bei niedrigerer Temperatur.

Wie bereits im Abschnitt 3.3 wird auch hier die Ableitung der ECD-Kurven nach der Polymerisationszeit als Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Damit ist zu sehen, wie schnell das Maximum der ECD-Kurven erreicht wird. Die dECD nach dt-Kurven sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Zwei Kurven von ähnlich großen Partikeln wurden aus jedem ECD-Diagramm (Abbildungen 5.5-5.8) ausgewählt und abgeleitet. In Abbildung 5.10 sieht man, dass die Maxima leicht verzögert sind. Bei 30°C erscheint das Maximum der dECD/dt-Kurven bei 7 Minuten; mit steigender Polymerisationstemperatur erscheinen die Maxima bei immer kürzeren Zeiten (z. B. bei 4 Minuten für die Polymerisation bei 60°C). Das zeigt, dass die Reaktionstemperatur hier nur einen leichten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Partikelexpansion ausübt.



Abb.5.10 dECD/dt-Kurven für die Ethenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 3 bar. Ähnlich große Partikel für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

Weiterhin interessierte wiederum der Einfluss des Drucks auf das Polymerisationsverhalten. Dafür wurde Katalysatorsystem L1 bei 50°C und 2 bar sowie bei 70°C und 1 bar untersucht. Abbildung 5.11 zeigt die ECD-Kurven in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für die Ethylenpolymerisation bei 50°C und 2 bar. Diese Abbildung muss im Vergleich zu Abbildung 5.8 betrachtet werden (dort waren 50°C und 3 bar die Reaktionsbedingungen): es ist sofort zu sehen, dass die Steigung in Abbildung 5.11 viel geringer ist als die in Abbildungen 5.8.



Abb.5.11 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 50°C und 2 bar.

Hier zeigt sich die höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der höheren Monomerkonzentration.

Anderseits ist die Steigung der ECD-Kurven nach 200 Minuten in Abbildung 5.11 größer als in Abbildung 5.8. Das heißt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht von der Diffusion des Monomers durch das wachsende Polymer bestimmt wird, da die Polymerisation bei diesen Bedingungen langsamer ist als bei 3 bar. Wiederum scheint die Beschaffenheit des Trägermaterials beim Vergleich von Temperatur- und Druckeinfluss keine Rolle zu spielen. Das Katalysatorverhalten wird hier nur von den Reaktionsbedingungen beeinflusst.

Um dieses Resultat zu bekräftigen, wurde die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 70°C und 1 bar durchgeführt (Abbildung 5.12). Im Vergleich zu Abbildung 5.11 scheint die Aktivität des Katalysators anfangs ähnlich. Die Steigung in den

ersten 25 Minuten ähnelt der bei 50°C und 2 bar. Nach 200 Minuten scheinen die ECD-Kurven in Abbildung 5.12 (70°C und 1 bar) nicht mehr anzusteigen, während die Partikel bei 50°C und 2 bar immer noch wachsen. Das bedeutet, dass die Polymerisation bei 70°C und 1 bar viel langsamer ist als die bei 50°C und 2 bar. Dies weist darauf hin, dass der Druck einen größeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt als die Temperatur.



Abb.5.12 ECD-Kurven für die Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem L1 bei 70°C und 1 bar.

5.3 Vergleich von unterschiedlichen Trägermaterialien mit Hilfe der Videomikroskopie

In dieser Arbeit wurde oft von der Beschaffenheit des Trägermaterials gesprochen. In Abhängigkeit von der Konsistenz des Trägers ändert sich das Profil der ECD-Polymerisationskurven. Mit Hilfe der videomikroskopischen Untersuchung ist es möglich, den unterschiedlichen Verlauf eines Katalysatorsystems zu verfolgen. In Abbildung 5.13 sind die Profile von MgCl₂-, SiO₂- und Latex-geträgerten Katalysatorsystemen der Ethen Polymerisation bei 50°C und 2 bar zusammengefasst.



Abb.5.13 Vergleich von unterschiedlichen Trägermaterialien in der Ethenpolymerisationen bei 2 bar und 50°C.

Man sieht sofort, dass die Verläufe vollkommen unterschiedlich sind: bei dem auf SiO₂geträgerten Metallocen (Abbildung 5.13, grün) ist dessen typisches Profil zu sehen: am Anfang der Reaktion steht eine kurze Induktionsperiode, die auf die Diffusionsbehinderung, bedingt durch die kristalline Polymerhülle und durch das Auffüllen der Partikelkavitäten, ECD-Kurven, zurückzuführen ist. Es folgt ein Anstieg der welcher dem Fragmentierungsprozess entspricht und schließlich verlangsamt sich das Partikelwachstum während der Expansion.

Das auf MgCl₂-trägerfixierte Ziegler-System (Abbildung 5.13, violett) zeigt dem anderen ECD-Verlauf: das Wachstum fängt sofort an und keine Induktionsperiode ist zu sehen. Das liegt daran, dass dieser Träger eine lockerere Beschaffenheit besitzt als das MAO/SiO₂-System und die Desintegration der Partikel sofort einsetzt. Nach 20 Minuten findet die Partikelexpansion statt und die Körner wachsen gleichmäßig bis zum Ende der Polymerisation. Wegen der besonderen Eigenschaften des Trägers zusammen mit denen des Katalysatorsystems ist die Aktivität bei diesem Katalysator sehr hoch.

In Abbildung 5.13 (orange) sind die ECD-Kurven der Latex-Partikel 2 und 12 aus der Abbildung 5.11 gezeigt. Wie bereits erwähnt, ist die katalytische Aktivität dieses Systems bei 2 bar und 50°C niedrig. Der Latex-Träger besteht aus lockeren Agglomeraten, welche aber

dann schon bei gering höherem Druck den ECD-Verlauf zeigen, der dem des ebenfalls lockeren MgCl₂-Trägers ähnelt (siehe Abbildung 5.8).

5.4 Diskussion

Mit Hilfe der Videomikroskopie ist es möglich, unterschiedliche Trägermaterialien, wie Kunststoffe, zu untersuchen, auch wenn sie andere Eigenschaften (z. B. eine lockere Beschaffenheit, unterschiedliche Struktur der Körner oder einen anderen Verlauf der Aktivität) als die klassischen anorganischen Träger besitzen.

In diesem Kapitel wurde ein Katalysatorsystem (L1) untersucht, das aus lockeren Agglomeraten besteht statt kompakten Körnern. Zunächst mussten die Kriterien definiert werden, nach denen die Latex-Trägerpartikel für die digitale Auswertung ausgewählt werden. Nur kleine, kompakte und möglichst runde Trägerpartikel können als sphärisch betrachtet und für die digitale Auswertung verwendet werden.

Weiterhin wurde der Temperatur- und Druckeinfluss auf das kinetische Verhalten des Systems untersucht. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Aktivität des Katalysators leicht zu. Es wurde festgestellt, dass der Latex-Träger keinen Widerstand der Partikelexpansion entgegen setzt. Alle katalytischen Zentren werden wegen der lockeren Beschaffenheit der Latex-Teilchen vom Monomer versorgt und die Expansion setzt sofort nach dem Start der Polymerisation ein. Der Druck zeigt einen größeren Einfluss auf das kinetische Verhalten als die Temperatur. Bei geringerem Druck (unter 2 bar) ist die Polymerisation langsam, bei 3 bar ändert sich das Profil der ECD-Kurven sehr stark und das Wachstum verläuft sehr schnell.

Weiterhin wurden verschiedene Trägermaterialien unter gleichen Reaktionsbedingungen verglichen. Anders als SiO₂ zeigen Latex- und MgCl₂-Träger keine Induktionsperiode in den ECD-Kurven. Wegen deren lockerer Beschaffenheit findet die Partikelexpansion vom Beginn der Polymerisation an statt.

6 Untersuchung der Copolymerisation mit Hilfe der Videomikroskopie

6.1 Einleitung

Im Kapitel 7 wird das Copolymerisationsverhalten von einem Ziegler-Natta Katalysator (Z1) und in Kapitel 8 und 9 werden drei verschiedenen Metallocen/MAO/SiO₂ Katalysatoren (M6, M7 und M8) untersucht. Die Copolymerisation von Ethen-Propen, Ethen-1-Buten, und Propen-1-Buten werden dazu in der Videomikroskopie-Anlage durchgeführt. Der Ziegler-Natta Katalysator wird mit einem auf MAO/SiO₂-geträgerten Metallocen verglichen; beide Katalysatoren wurden von der Industrie zur Verfügung gestellt. Weiterhin werden zwei im Labor hergestellten Katalysatoren, die unterschiedlich abschirmende Ligandensysteme tragen, miteinander verglichen. Die kinetischen Ergebnisse der Videomikroskopie werden ergänzt durch analytische Untersuchungen zur Mikrostruktur der Copolymeren.

6.2 Theoretische Behandlung der Copolymerisation

Für die theoretische Behandlung der radikalischen Copolymerisation wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt, welche auch für die Ziegler-Natta Katalysatoren bzw. Metallocen-Systeme verwendbar sind.

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeiten der Anlagerung der Monomeren M_1 und M_2 unabhängig von den zuvor eingebauten Monomereinheiten sind (Markov-Statistik nullter Ordnung), stellte Wall⁶³ die erste Copolymerisationsgleichung auf:

$$R- Kat + M_1 \xrightarrow{k_1} R- M_1-Kat$$
(6.1)

$$R- Kat + M_2 \longrightarrow R- M_2-Kat$$
(6.2)

Aus der Berechnung der Copolymerisationsgeschwindigkeiten von (6.1) und (6.2) folgt Gleichung (6.3):

$$\frac{dM_1}{dM_2} = r \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \tag{6.3}$$

mit r: k_1/k_2 .

Die Mayo-Lewis Erweiterung⁶⁴ dieses Modells berücksichtigt den Einfluss der zuletzt in die wachsende Polymerkette eingebauten Monomereinheit auf den nächsten Wachstumsschritt (Markov-Modell erster Ordnung). Unter Vernachlässigung der Start- und Abbruchreaktionen

lässt sich nun die Copolymerisation nach diesem erweiterten Modell durch folgende kinetische Gleichungen (6.4) beschreiben:

$$R-M_{1}-Kat + M_{1} \xrightarrow{k_{11}} R-M_{1}-M_{1}-Kat$$

$$R-M_{1}-Kat + M_{2} \xrightarrow{k_{12}} R-M_{1}-M_{2}-Kat$$

$$k_{21} \qquad (6.4)$$

$$R-M_{2}-Kat + M_{1} \xrightarrow{k_{22}} R-M_{2}-M_{1}-Kat$$

$$R-M_{2}-Kat + M_{2} \xrightarrow{k_{22}} R-M_{2}-M_{2}-Kat$$

Mit der Bodensteinschen Stationaritätsbedingung

$$\frac{d[R - M_1 - Kat]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[R - M_2 - Kat]}{dt} = 0$$
(6.5)

kann aus Schema (6.4) die Mayo-Lewis Gleichung abgeleitet werden:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$
(6.6)

 r_1 und r_2 sind die Copolymerisationsparameter, die folgendermaßen definiert sind:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{k}_{11} / \mathbf{k}_{12} \text{ und } \mathbf{r}_2 = \mathbf{k}_{22} / \mathbf{k}_{21} \tag{6.7}$$

Nach Merz, Alfrey und Goldfinger⁶⁵ wird der Einfluss der zwei letzten eingebauten Monomereinheiten auf den nächsten Wachstumsschritt berücksichtigt (Markov-Modell zweiter Ordnung). Schema (6.8) stellt dieses penultimate Modell dar:

$$\begin{array}{cccc} k_{111} & R-M_{1}-M_{1}-Kat \\ R-M_{1}-M_{1}-Kat + M_{1} & R-M_{1}-M_{1}-M_{1}-Kat \\ R-M_{1}-M_{1}-Kat + M_{2} & R-M_{1}-M_{2}-Kat \\ R-M_{1}-M_{2}-Kat + M_{1} & R-M_{1}-M_{2}-M_{1}-Kat \\ R-M_{2}-M_{1}-Kat + M_{1} & R-M_{2}-M_{1}-M_{1}-Kat \\ R-M_{1}-M_{2}-Kat + M_{2} & R-M_{1}-M_{2}-M_{2}-Kat \\ R-M_{2}-M_{2}-Kat + M_{1} & R-M_{2}-M_{2}-Kat \\ \end{array}$$
(6.8)

$$\begin{array}{l} \text{R-M}_2\text{-}M_1\text{-}\text{Kat} + M_2 \xrightarrow{k_{212}} & \text{R-M}_2\text{-}M_1\text{-}M_2\text{-}\text{Kat} \\ \\ \text{R-M}_2\text{-}M_2\text{-}\text{Kat} + M_2 \xrightarrow{k_{222}} & \text{R-M}_2\text{-}M_2\text{-}\text{Kat} \end{array}$$

Die Copolymerisationsparameter sind nun so definiert:

$$r_{11} = k_{111}/k_{112}, r_{12} = k_{122}/k_{121}, r_{21} = k_{211}/k_{212} \text{ und } r_{22} = k_{222}/k_{221}$$

aus den kann die folgende Gleichung (6.9) erhalten werden:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_{21} \cdot x \cdot (1 + r_{11} \cdot x) / (1 + r_{21} \cdot x) + 1}{(r_{12} / x) \cdot (1 + r_{22} / x) / (1 + r_{12} / x) + 1}$$
(6.9)
mit x = [M_1]/[M_2]

Markov-Modelle höherer Ordnung wurden ebenso abgeleitet; sie finden jedoch wegen der großen Anzahl der Parameter kaum Anwendung.

Welches mathematische Modell sich am besten zur Berechnung der Copolymerisationsparameter für die Ergebnisse einer Reaktion eignet, kann durch Anpassung der Reaktionswahrscheinlichkeiten der Wachstumsschritte einer Polyreaktion an ¹³C-NMRspektroskopisch ermittelten Triadenverteilungen der erhaltenen Copolymere festgestellt werden.

6.3 Markov-Modell erster Ordnung

Die Mayo-Lewis-Gleichung (6.6) beschreibt die Zusammensetzung der Copolymere als Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung und der Copolymerisationsparameter. Die Copolymerisationsparameter bestimmen jedoch nicht nur die Zusammensetzung des Polymers, sonder auch deren Mikrostruktur in Form der Sequenzlängenverteilung. Mit Hilfe dieses Modells kann die Polymerzusammensetzung für jedes Monomermischungsverhältnis berechnet werden.

Das Produkt der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$ bietet eine erste Information über die zu erwartende Mikrostruktur.

55

 $r_1 \cdot r_2 = 0$: mindestens ein Copolymerisationsparameter ist gleich Null; das bedeutet, dass beim nächsten Wachstumsschritt die Heteromonomereinheitsanlagerung bevorzugt ist. Ein alternierendes Copolymer wird erhalten.

 $r_1 \cdot r_2 = 1$: es handelt sich um eine ideale Copolymerisation, da die relative Anlagerung der Monomeren unabhängig von der Natur der Endgruppe ist.

 $r_1 \cdot r_2 < 1$: es handelt sich um eine statistische Copolymerisation.

 $r_1 \cdot r_2 > 1$: lange Monomerhomosequenzen werden aufgebaut; es handelt sich um eine Block-Copolymerisation.

Bei Kenntnis des Ausgangsmonomerverhältnisses und der Copolymerisationsparameter lässt sich die Sequenzverteilung auch genau berechnen. Dazu werden zunächst die Reaktionswahrscheinlichkeiten definiert, die angeben, wie wahrscheinlich eine Anlagerung des Monomers j an eine Polymerkette mit Monomer i als Endeeinheit ist:^{66, 67}

$$P_{11} = \frac{k_{11} [R - M_1 - Kat] [M_1]}{k_{11} [R - M_1 - Kat] [M_1] + k_{12} [R - M_1 - Kat] [M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}$$
(6.10)

$$P_{12} = \frac{k_{12} [R - M_1 - Kat] [M_2]}{k_{11} [R - M_1 - Kat] [M_1] + k_{12} [R - M_1 - Kat] [M_2]} = \frac{1}{r_1 [M_1] / [M_2] + 1}$$
(6.11)

$$P_{22} = \frac{k_{22} [R - M_2 - Kat] [M_2]}{k_{21} [R - M_2 - Kat] [M_1] + k_{22} [R - M_2 - Kat] [M_2]} = \frac{r_2}{r_2 + [M_1] / [M_2]}$$
(6.12)

$$P_{21} = \frac{k_{21} [R - M_2 - Kat] [M_1]}{k_{21} [R - M_2 - Kat] [M_1] + k_{22} [R - M_2 - Kat] [M_2]} = \frac{1}{r_2 [M_2] / [M_1] + 1}$$
(6.13)

Es gilt:

$$P_{11} + P_{12} = 1 \text{ und } P_{21} + P_{22} = 1 \tag{6.14}$$

Die Wahrscheinlichkeit (${}^{1}P_{1}$ bzw. ${}^{1}P_{2}$), den Anteil an M₁- und M₂-Einheiten im Copolymer zu finden, lässt sich ebenfalls durch die Reaktionswahrscheinlichkeiten so beschreiben:

$${}^{1}P_{1} = {}^{1}P_{1} \cdot P_{11} + {}^{1}P_{2} \cdot P_{21}$$
(6.15)

$${}^{1}P_{2} = {}^{1}P_{1} \cdot P_{12} + {}^{1}P_{2} \cdot P_{22}$$
(6.16)

Aus Gleichung (6.15) und (6.16) folgt:

$${}^{1}P_{1} = P_{21}/(P_{12} + P_{21})$$
(6.17)

$${}^{1}\mathbf{P}_{2} = \mathbf{P}_{12}/(\mathbf{P}_{12} + \mathbf{P}_{21}) \tag{6.18}$$

mit
$${}^{1}P_{2} + {}^{1}P_{1} = 1$$

Die Wahrscheinlichkeiten aller acht möglichen Triaden eines Copolymers können nun durch die so definierten Wahrscheinlichkeiten (6.17) und (6.18) wie folgt berechnet werden:

$$\begin{split} M_1 M_1 M_1 &= {}^1P_1 P_{11} P_{11} = [P_{21}(1 - P_{12})^2] / [P_{12} + P_{21}] \\ M_1 M_1 M_2 + M_2 M_1 M_1 &= 2 \cdot {}^1P_1 P_{11} P_{12} = 2[P_{21}(1 - P_{12}) P_{12}] / [P_{12} + P_{21}] \\ M_2 M_1 M_2 &= {}^1P_2 P_{21} P_{12} = [P_{12}^2 \cdot P_{21}] / [P_{12} + P_{21}] \\ M_2 M_2 M_2 &= {}^1P_2 P_{22} P_{22} = [P_{12}(1 - P_{21})^2] / [P_{12} + P_{21}] \\ M_2 M_2 M_1 + M_1 M_2 M_2 &= 2 \cdot {}^1P_1 P_{12} P_{22} = 2[P_{21}(1 - P_{21}) P_{12}] / [P_{12} + P_{21}] \\ M_1 M_2 M_1 &= {}^1P_1 P_{21} P_{12} = [P_{21}^2 \cdot P_{12}] / [P_{12} + P_{21}] \end{split}$$

6.4 Markov-Modell zweiter Ordnung

Dieses Modell bezieht sich auf das kinetische Schema (6.8); daraus ergeben sich acht Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ijk} , die angeben, wie wahrscheinlich die Anlagerung einer Monomereinheit k an eine Polymerkette mit den Monomeren ij als Endeinheit ist. Die Reaktionswahrscheinlichkeit P_{121} wird hier als Beispiel dargestellt:

$$P_{121} = \frac{k_{121} \left[R - M_1 - M_2 - Kat \right] M_1}{k_{121} \left[R - M_1 - M_2 - Kat \right] M_1 + k_{122} \left[R - M_1 - M_2 - Kat \right] M_2} = \frac{1}{1 + r_{12} \left[\left[M_2 \right] / \left[M_1 \right] \right]}$$
(6.20)

In ähnlicher Weise werden die anderen Reaktionswahrscheinlichkeiten berechnet und es gilt:

$$P_{111} + P_{112} = 1, P_{222} + P_{221} = 1, P_{122} + P_{121} = 1, P_{211} + P_{212} = 1$$
(6.21)

Die Berechnung der Triadenverteilung erfolgt dann wie bei der Markov Statistik erster Ordnung:

$$M_{1}M_{1}M_{1} = {}^{1}P_{11}P_{111}$$

$$M_{1}M_{1}M_{2} + M_{2}M_{1}M_{1} = 2 \cdot {}^{1}P_{11}P_{112}$$

$$M_{2}M_{1}M_{2} = {}^{1}P_{21}P_{212}$$

$$M_{2}M_{2}M_{2} = {}^{1}P_{22}P_{222}$$

$$M_{2}M_{2}M_{1} + M_{1}M_{2}M_{2} = 2 \cdot {}^{1}P_{22}P_{221}$$
(6.22)

$$\mathbf{M}_{1}\mathbf{M}_{2}\mathbf{M}_{1} = {}^{1}\mathbf{P}_{12}\mathbf{P}_{121}$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Diade ${}^{1}P_{ij}$ lässt sich analog durch die Reaktionswahrscheinlichkeiten ableiten:

$${}^{1}P_{21} = \frac{(1 - P_{111}) \cdot (1 - P_{222})}{2 \cdot (1 - P_{111}) \cdot (1 - P_{222}) + P_{211} \cdot (1 - P_{222}) + P_{122} \cdot (1 - P_{111})} = {}^{1}P_{12}$$

$$P_{12} = (1 - P_{111}) \cdot (1 - P_{222}) + P_{122} \cdot (1 - P_{111}) = (6.23)$$

$${}^{1}P_{11} = \frac{P_{211} \cdot (1 - P_{222})}{2 \cdot (1 - P_{111}) \cdot (1 - P_{222}) + P_{211} \cdot (1 - P_{222}) + P_{122} \cdot (1 - P_{111})}$$
(6.24)

$${}^{1}P_{22} = \frac{P_{122} \cdot (1 - P_{111})}{2 \cdot (1 - P_{111}) \cdot (1 - P_{222}) + P_{211} \cdot (1 - P_{222}) + P_{122} \cdot (1 - P_{111})}$$
(6.25)

Es gilt: ${}^{1}P_{11} + {}^{1}P_{12} + {}^{1}P_{21} + {}^{1}P_{22} = 1$ und ${}^{1}P_{12} + {}^{1}P_{21} = 1$
6.5 Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren von Copolymeren

Die ¹³C-NMR-Spektren der hier dargestellten Ethen-α-Olefin-Copolymere sind sämtlich in der Literatur ausführlich beschrieben.⁶⁸⁻⁷⁰ Somit können die Signale den jeweiligen Sequenzen zugeordnet werden. Abbildung 6.1 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum eines Ethen-Propen-Copolymers mit Zuordnung aller bekannten n-Aden.



Abb.6.1 Zuordnung des ¹³C-NMR-Spektrums eines 61:39 Ethen-Propen-Copolymeres.

Eine komplette Zuordnung der Triadenverteilung eines Spektrums lässt sich nicht direkt bestimmen, denn viele Signale erscheinen übereinander überlappt. Randall⁷¹ entwickelte eine Methode, mit der das Problem mit Hilfe der notwendigen Beziehungen zwischen den n-Aden überwunden werden kann. Der erste Schritt für die quantitative Evaluierung ist die Aufteilung des ¹³C-NMR-Spektrums in verschiedene spektrale Regionen, die als "X" bezeichnet werden. Je nachdem, um welche Copolymerisation es sich handelt, ist die Anzahl der spektralen Regionen unterschiedlich, zum Beispiel für die Ethen-Propen-Copolymere wird das ¹³C-NMR-Spektrum in acht Regionen A bis H aufgeteilt.



Abb.6.2 Aufteilung in acht Regionen des ¹³C-NMR-Spektrums eines 61:39 Ethen-Propen-Copolymers.

Abbildung 6.2 zeigt das Spektrum eines Ethen-Propen-Copolymers in den acht Regionen aufgeteilt und Tabelle 6.1 sind die ppm-Intervalle für Ethen-Propen- und Ethen-1-Buten-Copolymere aufgeführt.

Region	Ethen-Propen (ppm)	Ethen-1-Buten (ppm)
А	45-48	37-40
В	36-39	37,2
С	33,3	33,5-35,5
D	29,1-31,5	29,5-31,5
Е	28-29,5	26-28
F	27-28	24-25
G	24-25	10,5-11,5
Н	19-22	

 Tabelle 6.1 Spektralen Regionen f
 ür Ethen-Propen- und Ethen-1-Buten-Copolymere.

Durch geeignete Kombination der Integrale T_X einzelner spektraler Regionen kann die quantitative Triadenverteilung erhalten werden. Beispielsweise so werden die Integrale eines Ethen-Propen-Copolymers kombiniert:

$$k(M_{1}M_{1}M_{1}) = T_{D} - T_{H} + T_{C} + T_{E} - 1/2T_{F}$$

$$k(M_{1}M_{1}M_{2} + M_{2}M_{1}M_{1}) = T_{F}$$

$$k(M_{2}M_{1}M_{2}) = T_{G}$$

$$k(M_{2}M_{2}M_{2}) = T_{E}$$

$$k(M_{2}M_{2}M_{1} + M_{1}M_{2}M_{2}) = T_{H} - T_{C} - T_{E}$$

$$k(M_{1}M_{2}M_{1}) = T_{C}$$
(6.26)

wobei mit k die NMR Proportionalitätskonstante bezeichnet ist.

Um die gewünschte Triadenverteilung zu erhalten, werden die Triadenintegralwerte normiert und somit wird die NMR-Konstante k eliminiert.

Aus der so ermittelten Triadenverteilung kann die Zusammensetzung des Copolymeren wie folgt berechnet werden:

$$[\mathbf{m}_1] = \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_1 + (\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_1) + \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2$$
(6.27)

$$[m_2] = M_2 M_2 M_2 + (M_2 M_2 M_1 + M_1 M_2 M_2) + M_1 M_2 M_1$$
(6.28)

Die durchschnittliche Sequenzlänge kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$n(M_1) = [m_1]/[0,5 \cdot (M_1M_1M_2 + M_2M_1M_1) + M_2M_1M_2]$$
(6.29)

$$n(M_2) = [m_2]/[0,5 \cdot (M_2M_2M_1 + M_1M_2M_2) + M_1M_2M_1]$$
(6.30)

6.6 Ermittlung der Copolymerisationsparameter

Bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter eines Katalysatorsystems lässt sich bei gegebenem Ausgangsmonomerverhältnis die Zusammensetzung sowie die Sequenzverteilung bzw. die Mikrostruktur des hergestellten Copolymeren vorausberechnen. Durch die Copolymerisationsparameter kann das kinetische Copolymerisationsverhalten eines Katalysatorsystems vollständig charakterisiert werden und mit anderen Katalysatoren verglichen werden. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter, liegt die Schwierigkeit nun an der Auswahl des statistischen Modells, das das Verhalten des untersuchten Katalysatorsystems am besten beschreibt.

6.7 Markov-Modell erster Ordnung

In dieser Arbeit wurde das lineare Verfahren nach Fineman und $Ross^{72}$ angewendet, die die Mayo-Lewis-Gleichung (6.6) umformten. Die Copolymerisationsparameter werden graphisch durch Linearisierung der Gleichung (6.6) bestimmt. Dazu werden die Größe *f* und *F* definiert:

$$f = [m_1]/[m_2]$$
 und $F = [M_1]/[M_2]$

m1 und m2: Molarfraktion im Copolymer

M₁ und M₂: Molarfraktion im Monomergas

nun kann Gleichung (6.31) folgend wiedergeschrieben werden:

$$F - (F/f) = \mathbf{r}_1 \cdot (F^2/f) - \mathbf{r}_2 \tag{6.31}$$

Die Auftragung von *F*- (*F/f*) als Ordinate gegen F^2/f als Abszisse gibt eine Gerade, so werden r₁ als Steigung und r₂ als Ordinatenabschnitt erhalten.

Andere lineare Verfahre für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden von Mayo und Lewis⁶⁴ sowie Kelen und Tüdos⁷³ beschrieben. Aufgrund der großen

Rechnenaufwand werden die nicht linearen Verfahren seltner angewendet, um die Copolymerisationsparameter zu berechnen.

Die bis jetzt erwähnten Methoden zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter haben entscheidende Nachteile. So wird aus jedem Experiment nur ein geringer Informationsanteil entnommen, nämlich die Zusammensetzung des Copolymers, so dass eine große Anzahl von Versuchen benötigt werden. Außerdem kann so nicht überprüft werden, ob die zugrundegelegte Markov Statistik erster Ordnung richtig für die Beschreibung des Copolymerisationsverhaltens des Katalysatorsystems ist.

6.8 Ermittlung der Copolymerisationsparameter aus der Sequenzverteilung

Wie bereits im Abschnitt 6.5 beschrieben lässt sich bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter die gesamte Sequenzverteilung eines Copolymers berechnen. Umgekehrt ist es auch möglich, aus experimentell ermittelten Sequenzverteilungen die r-Parameter zu bestimmen.

Dies kann im einfachsten Fall durch Intensitätsvergleich geeigneter Sequenzen erfolgen. Besser ist es ein möglichst großer Informationsanteil über die Mirostruktur des Copolymers zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter zu verwenden und somit die r-Parameter aus der vollständigen Triadenverteilung abzuleiten.

Mit Hilfe eines Programms wird eine nach Markov-Modell erster Ordnung berechnete Triadenverteilung so lange optimiert, bis die kleinste Abweichung zwischen berechneter und ¹³C-NMR bestimmter Triadenverteilung erreicht ist. Aus den von dem Programm optimierten Reaktionswahrscheinlichkeiten lassen sich die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 folgendermaßen berechnen:

$$\mathbf{r}_1 = ([1/\mathbf{P}_{12}] - 1) \cdot ([\mathbf{M}_2]/[\mathbf{M}_1]) \tag{6.32}$$

$$\mathbf{r}_2 = ([1/\mathbf{P}_{21}] - 1) \cdot ([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2]) \tag{6.33}$$

Im Vergleich zu der im Abschnitt 6.7 erwähnten Methode, hat dieses Verfahren deutliche Vorteile. Erstens, können die Copolymerisationsparameter nun aus einem einzigen Copolymerisationsversuch berechnet werden. Außerdem, besteht die Triadenverteilung aus sechs Messgrößen, wovon fünf unabhängig von einander sind. Das bedeutet, dass die r-Parameter aus einem überbestimmten System erhalten wird.

Uozumi und Soga⁷⁴ entwickelten eine einfachere Methode zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter, die nur die Diadenverteilung (M_1M_1 , M_2M_1 + M_1M_2 , M_2M_2) verwendet und die einfacher aus dem ¹³C-NMR-Spektrum zu erhalten ist. Bei dieser Methode, wird ein großer Teil der spektralen Information nicht benutzt, deswegen wird dieses Verfahren in dieser Arbeit nur da verwendet, wo die komplette Triadenverteilung entweder nicht verfügbar oder nicht vollkommen charakterisierbar ist.

Die Bestimmung der r-Parameter erfolgt mit Hilfe der folgenden Gleichungen:

$$r_{1} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{\left[M_{1}M_{1}\right]_{Diade}}{0.5 \cdot \left[M_{1}M_{2}\right]_{Diade}} \cdot \frac{\left[M_{2}\right]}{\left[M_{1}\right]}$$
(6.34)

$$r_{2} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{\left[M_{2}M_{2}\right]_{Diade}}{0.5 \cdot \left[M_{1}M_{2}\right]_{Diade}} \cdot \frac{\left[M_{1}\right]}{\left[M_{2}\right]}$$
(6.35)

[M₁]/ [M₂]; [M₂]/ [M₁]: Ausgangsmonomerverhältnis

[M_iM_j]_{Diade}: normierte Intensität der M_iM_j-Diade im ¹³C-NMR-Spektrum

6.9 Markov-Modell zweiter Ordnung

Bei der Markov-Statistik zweiter Ordnung werden die vier Copolymerisationsparameter ausschließlich aus der Sequenzverteilung der Copolymere und somit aus der vollständigen Triadenverteilung unter Zuhilfenahme von ¹³C-NMR-Spektren ermittelt. Die optimierten Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ikj} lassen sich dann wie folgt in die Copolymerisationsparameter umrechnen:

$$\mathbf{r}_{11} = ([1/P_{112}] - 1) \cdot ([M_2]/[M_1]) \tag{6.36}$$

$$\mathbf{r}_{21} = ([1/P_{212}] - 1) \cdot ([M_2]/[M_1]) \tag{6.37}$$

 $\mathbf{r}_{22} = ([1/\mathbf{P}_{221}] - 1) \cdot ([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2]) \tag{6.38}$

$$\mathbf{r}_{12} = ([1/P_{121}] - 1) \cdot ([M_1]/[M_1]) \tag{6.39}$$

Bei diesem Verfahren zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Triadenverteilung werden bereits vier zu ermittelnde Parameter aus sechs Messgrößen errechnet. Um die Gültigkeit des Modells zu beurteilen, wäre eine größere Überbestimmtheit wünschenswert. Da die Anzahl der Copolymerisationsparameter für die Markov-Statistik zweiter Ordnung nicht reduziert werden kann, musste die Anzahl der Messgrößen erhöht werden. Diese Möglichkeit wäre durch eine Tetradenanalyse der ¹³C-NMR-Spektren theoretisch möglich, in der Praxis wegen Signalüberlappungen und fehlender Tetraden im Spektrum nicht realisierbar.

In dieser Arbeit wird die Methode der "kollektiven Zuordnung" verwendet, wie es von Randall beschrieben wurde.⁷¹

7 Untersuchung der Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 mit Hilfe der Videomikroskopie

7.1 Einleitung

Katalysator Z1 (siehe Tabelle 1.1 im Abschnitt 1.11) wurde von der Industrie zur Verfügung gestellt, es handelt sich um ein Ziegler-Katalysatorsystem TiCl₄ auf Magnesiumdichlorid geträgert (Ti 2,4Gew.-%) mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. 65 μ m, welcher für die Gasphasenpolymerisation von Propen optimiert wurde. Bei der normalen industriellen Anwendung wird der Katalysator zusammen mit Triethylaluminium (TEA) und einem externen Donor (Diisobutyldimethoxysilan) am Anfang der Polymerisation in den Gasphasen-Reaktor eingespritzt.

Da der Katalysator Z1 bei der Verwendung in der Gasphasen-Videomikroskopie als getrocknetes Pulver eingesetzt wird, musste dieser voraktiviert werden. Die Voraktivierung erfolgte durch Rühren einer Suspension von Katalysator, TEA und externem Donor im Heptan für 30 Minuten bei Raumtemperatur. Das Katalysatorsystem wurde dann abfiltriert, mit Heptan gewaschen und getrocknet.

Zur Durchführung der Copolymerisation wird der Reaktor bei 50°C unter Hochvakuumbedingungen sekuriert. Die gewünschte Monomergasmischung wird in einem für diesen Zweck speziell verwendeten Autoklaven vorbereitet. Der gesamte Druck der Monomergasmischung wird so gewählt, dass kein Druckabfall im Reaktor statt findet, sondern nur im Mischungsautoklaven. Der Reaktor wird in der Glove-Box mit dem Katalysator beladen und an dem Monomergasautoklaven angeschlossen.

Katalysator Z1 wurde in der Gasphase für die Copolymerisation von Ethen und Propen, Ethen und 1-Buten sowie Propen und 1-Buten benutzt. Die Copolymerisationen wurden in der Videomikroskopieanlage bei 50°C und 2 bar Totaldruck durchgeführt, wobei das Monomergasverhältnis variiert wurde.

7.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit Katalysator Z1

Die Propen-Ethen-Copolymerisationen wurden bei vier verschiedenen Verhältnissen (4,16 mol/mol, 1,53 mol/mol, 0,67 mol/mol und 0,25 mol/mol, siehe Tabelle 7.1) der Ausgangsmonomergase bei 50°C und 2 bar durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.1 eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von Propen-Ethen (0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden.







Abb.7.1 Mikrographien von Katalysator Z1 während der Propen-Ethen-Copolymerisation $(0,67 \text{ mol}_{Propen}/\text{mol}_{Ethen})$ bei 50°C und 2 bar Monomergasdruck.

Anders als SiO₂-geträgerte Systeme sind die MgCl₂-Trägerpartikel dieses Systems wegen TiCl₄ braun gefärbt. Schon nach 20 Sekunden ist ein Wachstum der Katalysatorkörner zu erkennen. Infolge der Zunahme des Polymers fängt die Farbe der Partikel an, nach einer Minute sich von braun nach weiß zu verändern. In den ersten 30 Minuten nimmt dann die Partikelgröße am schnellsten zu, alle Partikel wachsen gleichmäßig und die Ausgangsform jedes Katalysatorkorns wird die ganze Polymerisation hindurch behalten (Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica).

Wie bereits im Abschnitt 2.3 beschrieben, wurde die Bildserie mit Hilfe des Programms analySIS Pro[®] ausgewertet, um die Projektionsfläche in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen. Für eine genauere Bestimmung der Projektionsfläche wurden ausschließlich isolierte einzelne Körner für die digitale Auswertung ausgewählt. Abbildung 7.2 zeigt die Auftragung der Projektionsfläche gegen die Copolymerisationszeit der fünf in Abbildung 7.1 nummerierten Partikel.



Abb.7.2 Auftragung der Projektionsfläche gegen die Zeit bei der Propen-Ethen-Copolymerisation (0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysatorsystem Z1, Reaktionsbedingungen 50°C und 2 bar.

In Abbildung 7.2 sieht man, dass alle Partikel sofort nach dem Start der Reaktion anfangen zu wachsen. Im Gegensatz zu dem, was in Kapiteln 2 und 3 für die auf SiO₂-geträgerten Systeme berichtet wurde, ist keine Induktionsperiode bei Katalysator Z1 zu sehen. Dies liegt wahrscheinlich an der Beschaffenheit des Trägermaterials MgCl₂, das lockerer als SiO₂ ist. Das "Multigrain Model"⁷⁵ wurde für die konventionellen Ziegler-Systeme abgeleitet und beschreibt die Katalysatorkörner als Makropartikel, die aus Mikropartikeln zusammengesetzt sind. Dank den Eigenschaften des Trägermaterials werden alle Mikropartikel vom Monomergas schnell erreicht und die Polymerisation setzt sofort ein. Die Fragmentierung findet unbehindert statt. Der Verlauf des Wachstums ist ähnlich für alle Körner, die Steigung der Projektionsflächenkurve ist steiler in den ersten 30 Minuten; dann folgt eine Abnahme der Aktivität.

In der Form des "Equivalent Circle Diameter" (ECD) und des "Equivalent Sphere Volume" (ESV) (siehe Definition im Abschnitt 2.3) lässt sich das Wachstum der Partikel während der Copolymerisation besser erfassen. Besonders in den ECD-Diagrammen lässt sich das kinetische Verhalten bei verschiedenen Monomerverhältnissen leichter vergleichen. Die ECD-Kurven bei den Propen-Ethen-Copolymerisationen (4,16, 1,53, 0,67 und 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysator Z1 sind in Abbildungen 7.3-7.6 dargestellt.

Auf den ersten Blick scheint die Aktivität des Katalysatorsystems bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,67 (Abbildung 7.5) höher als bei den anderen Verhältnissen, da der Copolymerpartikelenddurchmesser größer ist. Es ist aber hier sehr wichtig, die Copolymerdichte zu berücksichtigen. Bei verschiedenen Monomerverhältnissen im Copolymer ist die Dichte der Partikel unterschiedlich. Tatsächlich ist die Konsistenz der bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,67 erhaltenen Partikel anders als in den anderen drei Fällen. Die Partikel sind zwar größer, aber sie sind weicher, gummiartig und kleben aneinander. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Monomergasverbrauch mit Hilfe eines auf dem Mischungsautoklaven montierten Fein-Manometers bestimmt und als Maß der Aktivität betrachtet.



Abb.7.3 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 4,16 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.7.4 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 1,53 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.7.5 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.7.6 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
4,16	2,83	$1,06 \cdot 10^{6}$	4,0	0,022	-
1,53	1,44	$1,07 \cdot 10^{6}$	3,4	0,026	117
0,67	0,63	$1,12 \cdot 10^{6}$	3,6	0,024	119
0,25	0,23	$1,20.10^{6}$	4,0	0,023	122

Tabelle7.1VersuchsergebnissederPropen-Ethen-CopolymerisationmitdemKatalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

Die vorletzte Spalte in Tabelle 7.1 zeigt die Aktivität des Katalysators als Monomerverbrauch in l/h. Der Monomerverbrauch ändert sich nicht viel bei den vier verschiedenen Monomerverhältnissen. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung im Monomergas und der im Copolymer sieht man, dass diese bei den niedrigen Propen/Ethen-Verhältnissen 1,53 mol/mol, 0,67 mol/mol und 0,25 mol/mol direkt proportional sind. Dem gegenüber fällt bei dem Verhältnis von 4,16 [Propen]/[Ethen] die Copolymerzusammensetzung von 2,83 zu gering aus. Diese Abweichung könnte daran liegen, dass durch die geringere Flüchtigkeit des effektive Konzentration im Reaktor kleiner ist als Propens dessen die im Mischungsautoklaven eingestellte Propen-Konzentration. Die Molekulargewichte der erhaltenen Copolymere bei Katalysatorsystem Z1 sind unabhängig von dem Anteil an Propen im Copolymer, wobei der Zusatz von α-Olefinen bei der Ethen-Polymerisation einen deutlichen Abfall des Molekulargewichtes bewirkt. Bei der Copolymerisation von Ethen mit höheren α -Olefinen findet die β -H Eliminierungsreaktion einfacher statt und deswegen sinken die Molekulargewichte mit steigender α -Olefinenkonzentration im Copolymer. Möglicherweise spielt der externe Donor im Falle des Katalysators Z1 eine Rolle, damit diese Nebenreaktion verhindert wird. Allgemein sind die Molekulargewichte relativ hoch, wobei die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n relativ breit sind (3,5-4Wertebereich), was üblich für Ziegler-Systeme dieser Art ist. Der Schmelzpunkt steigt leicht mit steigendem Gehalt an Ethen.



Abb.7.7 dECD/dt-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Zwei Partikel für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

Die ECD-Kurven können nach der Polymerisationszeit abgeleitet werden, um zu sehen, wie schnell das Maximum der ECD-Kurven erreicht wird. Die dECD nach dt-Kurven sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Zwei Kurven von ähnlich großen Partikeln wurden aus jedem ECD-Diagramm (Abbildungen 7.3-7.6) ausgewählt und abgeleitet. In Abbildung 7.7 sieht man, dass die Maxima, das sind die Wendepunkte im ECD-Verlauf, ungefähr zur gleichen Zeit erscheinen; das bedeutet, dass das Monomerverhältnis keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Partikelexpansion hat. Es ist aber zu erkennen, dass bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,67 die Polymerpartikel größer werden, obwohl die Ausgangsgröße aller dargestellten Partikeln ca. 90 µm ist. Man betrachtet die Ordinate: Zeitintervalls ist der Unterschied innerhalb eines gegebenen zwischen zwei nebeneinanderliegenden ECD-Punkten größer bei den grünen Kurven (0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) als bei den anderen. Die mögliche Erklärung dafür wird später nach der ¹³C-NMR-Analyse gegeben.

Die anhand der ¹³C-NMR-Spektren der Copolymeren bestimmten experimentellen Triadenverteilungen wurden mit nach dem Markov-Modell erster und zweiter Ordnung berechneten Verteilungen verglichen. Tabelle 7.2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Aus dem Vergleich der durchschnittlichen Fehlerquadratsummen zwischen experimentellen Triaden und den nach Markov-Modell erster und zweiter Ordnung berechneten Triaden ist eine bessere Gültigkeit des Markov-Modells zweiter Ordnung zu erkennen.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	Modell	EEE	EPP + PEE	PEP	РРР	PPE + EPP	EPE	R [*]
	exp.	0,084	0,081	0,096	0,514	0,186	0,089	
4,16	M1	0,058	0,123	0,065	0,524	0,211	0,021	3·10 ⁻²
	M2	0,084	0,081	0,095	0,514	0,187	0,041	$1 \cdot 10^{-3}$
	exp.	0,171	0,137	0,103	0,298	0,218	0,074	
1,53	M1	0,156	0,137	0,063	0,306	0,234	0,045	3·10 ⁻²
	M2	0,170	0,140	0,107	0,298	0,215	0,070	3·10 ⁻³
	exp.	0,359	0,188	0,070	0,058	0,237	0,092	
0,67	M1	0,353	0,250	0,044	0,097	0,177	0,081	$4 \cdot 10^{-2}$
	M2	0,359	0,195	0,089	0,058	0,227	0,072	$1 \cdot 10^{-3}$
	exp.	0,613	0,167	0,034	0,015	0,085	0,086	
0,25	M1	0,619	0,193	0,015	0,023	0,080	0,071	$2 \cdot 10^{-2}$
	M2	0,613	0,171	0,037	0,015	0,083	0,082	$1 \cdot 10^{-3}$

*: Summe der Fehlerquadrate dividiert durch die Anzahl der Messwerte

Tabelle 7.2 Vergleich der experimentell bestimmten Triadenverteilungen (exp.) der Propen-Ethen-Copolymere mit den nach Markov-Modell erster und zweiter Ordnung (M1 bzw. M2) berechneten Triadenverteilungen.

Zusammen mit den Triadenverteilungen wurden ebenso die Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ij} und P_{ijk} optimiert. Daraus wurden die Copolymerisationsparameter nach den Markov-Modellen erster und zweiter Ordnung berechnet, die in Tabelle7.3 neben den nach Fineman-Ross ermittelten r-Parametern dargestellt sind.

Nach der graphischen Fineman-Ross Bestimmung scheinen der r_1 - und r_2 -Parameter ähnlich. Das Produkt $r_1 \cdot r_2$ weist darauf hin, dass es sich um eine ideale Copolymerisation handelt, da dieses Produkt 1,05 beträgt.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol)	Fineman-Ross		Markov-Modell erster Ordnung		Markov-Modell zweiter Ordnung			
Monomergas	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	r ₁₁	r ₁₂	r ₂₁	r ₂₂
	0,96	1,09						
4,16			3,9	1,2	8,7	0,6	1,8	1,3
1,53			2,4	1,7	3,7	1,0	1,0	1,8
1,01			2,2	1,7	3,0	1,2	0,8	1,7
0,67			1,9	1,6	2,5	2,4	0,8	0,8
0,25			0,4	10,6	1,8	2,1	0,6	1,4

Tabelle 7.3 Copolymerisationsparameter für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

Die Bestimmung der r-Parameter nach den Markov-Modellen erster und zweiter Ordnung ist aber zuverlässiger als die nach Fineman-Ross, weil die ganze Information aus der Triadenverteilung verwendet wird. Nach dem Markov-Modell erster Ordnung scheint r_1 mit abnehmendem Propen/Ethen-Verhältnis zu sinken, während r_2 mit Ausnahme der letzten Zeile ungefähr konstant bleibt. Der besonders hohe r_2 -Wert wird für die Copolymerisation bei dem Ethen/Propen-Verhältnis von 0,25 gefunden; dies bestätigt sich für das analoge r_{22} beim Markov-Modell zweiter Ordnung aber nicht.

Nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung - das ja der experimentellen Triadenverteilung entspricht - nimmt der r_{11} -Parameter mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis ebenfalls ab, während der r_{22} -Parameter der Propenhomopolymerisation aber nun über den ganzen Bereich des Monomerverhältnisses konstant bleibt. Der r_{12} -Parameter, der dem Wechsel von Ethen zu Propen entspricht, nimmt mit sinkender Propenkonzentration im Monomergas zu, während der r_{21} -Parameter im Gegensatz abnimmt. Weiterhin ist zu sehen, dass die Homopolymerisationsparameter r_{11} und r_{22} größer sind als die entsprechenden Heteroinsertionsparameter r_{12} und r_{21} . Daraus ist zu schließen, dass das Katalysatorsystem Z1 dazu neigt, Ethen- und Propen-Blocksequenzen zu erzeugen. Insbesondere werden Ethen-Blocksequenzen bevorzugt polymerisiert.

Ein Copolymerisationsparameter ist ein Quotient von Reaktionskonstanten und sollte daher wiederum eine Konstante sein. Woher kommt nun in Tabelle 7.3 der "Gang" der

Copolymerisationsparameter, hier besonders der von r_{11} in Abhängigkeit von dem Monomergasverhältnis?

Hier ist zu bedenken, dass klassische Ziegler-Katalysatoren (z. B. TiCl₄/AlR₃/MgCl₂) gekennzeichnet sind durch das Vorhandensein von vielen unterschiedlichen aktiven Zentren ("multi-site" Katalysatoren im Gegensatz zu den "single-site" Metallocen-Katalysatoren).

Diese verschiedenen aktiven Zentren können zum einen verschiedenen Wertigkeiten des Titans sein - hervorgerufen durch die Reduktion mit dem Cokatalysator -, zum anderen Titanzentren, die auf und in der MgCl₂-Matrix Positionen verschiedener Energie einnehmen.^{79, 80}

Beim Katalysator Z1 ist zu berücksichtigen, dass dieser zur Anwendung in der Videomikroskopie voraktiviert werden muss (siehe "Experimenteller Teil"). Wenn dieser Vorgang nicht quantitativ verläuft, können natürlich wieder unterschiedliche Titanzentren vorliegen.

Nach Literaturbefunden ist auch möglich, dass Zentren existieren, die z. B. bei der Copolymerisation beide Monomere polymerisieren, aber auch Zentren, die ein Monomer bevorzugt polymerisieren, und schließlich sogar Zentren, die nur homopolymerisieren. Das bedeutet, dass oft eine Copolymer-Homopolymer-Mischung vorliegt.

T. Ziegler⁸¹ hat dieses "multi-site" Problem mit theoretischen Methoden untersucht und die experimentellen Befunde bestätigt.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	n(E)*	n(P)*	S.N.**
4,16	1,9	5,6	13,7
1,53	2,4	3,3	17,2
1,01	2,8	2,5	19,5
0,67	3,8	1,8	16,3
0,25	6,9	1,5	11,7

*: durchschnittliche Sequenzlänge

**: Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheiten

Tabelle 7.4 Durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheitenfür die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

Tabelle 7.4 stellt die durchschnittliche Sequenzlänge und die Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten für die erhaltenen Propen-Ethen-Copolymere dar.

Aus dem Überblick erkennt man, dass die Sequenzlängen für n(E) und n(P) einem spiegelbildlichen Verlauf folgen: das bei hohem Propenanteil im Monomergas erhaltene Copolymer enthält eine Propensequenzlänge, die vergleichbar ist zur Ethen-Sequenzlänge mit hohem Ethenanteil im Monomergas erhaltenen Copolymeren.

Dies führt dazu, dass das Copolymer Blocksequenzen enthält, die eine dem Monomerverhältnis proportionale Länge besitzen. Daher werden auch die Eigenschaften des Copolymers - wie Kristallinität, Partikelvolumen und Dichte - vom Monomerverhältnis stark beeinflusst. Das erklärt, warum das Volumen der Partikel bei dem Propen/Ethen-Molverhältnis von 0,67 größer ist als das bei den anderen Fällen.

7.3 Ethen-1-Buten-Copolymerisation mit dem Katalysator Z1

Die 1-Buten-Ethen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem Z1 wurden bei vier verschiedenen Verhältnissen (0,43 mol/mol, 0,40 mol/mol, 0,25 mol/mol und 0,11mol/mol, siehe Tabelle 7.5) der Ausgangsmonomergase bei 50°C und 2 bar durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Flüchtigkeit des 1-Butens war es nur möglich, bei einer maximalen Molfraktion von 0,30 1-Buten zu copolymerisieren. In diesem Kapitel wird eine ähnliche Untersuchung wie im vorhergehenden Abschnitt 7.2 ausgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.8 eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von 1-Buten-Ethen (0,40 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden.

Erst nach einer Minute werden hier die Änderungen der Partikelgröße sichtbar; dies war schon nach 25 Sekunden bei der Copolymerisation von Propen und Ethen der Fall. Nach fünf Minuten ist die Farbe der Partikel deutlich weiß. Das Wachstum findet am stärksten in den ersten 30 Minuten statt, wobei die Polymerkörner bis zum Ende der Polymerisation weiter wachsen. Wie bei der Propen-Ethen-Copolymerisation wird die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica auch in diesem Fall voll erfüllt.

In Abbildung 7.8 nach 2 Stunden und 45 Minuten sind außerdem die für die Projektionsflächendetektion nummerierten Polymerpartikel zu sehen, deren Projektionsfläche in Abhängigkeit von der Copolymerisationszeit in Abbildung 7.9 aufgetragen ist. In den ersten 30 Minuten sind alle Projektionsflächen-Kurven sehr steil ansteigend und liegen nahezu auf einer Gerade. Danach fängt die Steigung an langsam abzunehmen und die Verläufe unterscheiden sich von einander. Zum Beispiel zeigt Partikel 2 ein unterdurchschnittliches Verhalten und wächst weniger als die anderen Polymerkörner, obwohl der Anfangsdurchmesser dieser Partikel nicht kleiner ist.

Wenn die Projektionsflächen-Kurven von Partikel 7 und 8 betrachtet werden, sieht man, dass ihnen ein Endstück fehlt. Der Grund dafür ist, dass diese zwei Partikel neben einander liegen und sich nach 175 Minuten berührten. Daher war die digitale Auswertung nur für die ersten 175 Minuten möglich.







Abb.7.8 Mikrographien vom Katalysator Z1 während der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation $(0,40 \text{ mol}_{1-\text{Buten}}/\text{mol}_{\text{Ethen}})$ bei 50°C und 2 bar Monomergasdruck.



Abb.7.9 Auftragung der Projektionsfläche gegen die Zeit bei der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation (0,40 $mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}$) mit dem Katalysatorsystem Z1, Reaktionsbedingungen 50°C und 2 bar.

Die Projektionsfläche wird wieder in den "Equivalent Circle Diameter" (ECD) umgewandelt, damit die bei verschiedenen Bedingungen erhaltenen experimentellen Ergebnisse besser verglichen werden können. Bei allen Diagrammen (siehe Abbildungen 7.10-7.13) ist keine Induktionsperiode zu sehen und die wachsenden Partikel zeigen generell den gleichen Verlauf. Die Endgröße der Partikel, die mehr 1-Buten enthalten (Abbildungen 7.10 und 7.11), ist größer als die Endgrößer der Körner, die weniger Comonomer enthalten (Abbildungen 7.12 und 7.13). Das kann daran liegen, dass die Dichte der Partikel, in die mehr 1-Buten eingebaut wurde, geringer ist. Das bedeutet weiterhin, dass die Partikel, die eine geringere Dichte besitzen, ein größeres Volumen zeigen als die Körner, die kompakter (höhere Dichte) sind. Bei dem 1-Buten/Ethen-Verhältnis von 0,43 schließlich (Abbildung 7.10) ist interessant, dass die ECD-Kurven nahezu kongruent verlaufen. In diesem Fall wurden für die Auswertung zufälligerweise Partikel ausgewählt, die sich sehr ähnlich benehmen. Dies zeigt sehr schön, dass man mit Hilfe der Videomikroskopie die einzelnen Partikel beobachten kann und damit die Unterschiede oder Ähnlichkeiten zwischen dem Verhalten der einzelnen Körner der selben Katalysatorcharge entdecken kann.



Abb.7.10 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,43 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.7.11 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,40 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.7.12 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.7.13 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.

Die ECD-Kurven in Abbildung 7.12 und 7.13 zeigen eine geringere Anfangssteigung im Vergleich zu den Abbildungen 7.10 und 7.11, wobei der Monomergasverbrauch (Tabelle 7.5) vergleichbar zu den anderen Fällen ist. Ein plausibeler Grund dafür ist, dass dieses Copolymer kompakter ist und deswegen der Unterschied zwischen zwei nebeneinanderliegenden ECD-Punkten nicht so markant ist wie bei den Copolymeren, die mehr 1-Buten enthalten.

Im Vergleich zu den Abbildungen 7.3-7.6 (Abschnitt 7.2) scheinen die in den Abbildungen 7.10-7.13 dargestellten ECD-Kurven weniger steil, besonders in den ersten 30 Minuten; die Endgröße der Partikel ist jedoch generell größer. Das kann daran liegen, dass 1-Buten zu weniger dichten Copolymeren als Propen führt und deshalb das Volumen dieser Copolymerpartikel größer ist.

In Tabelle 7.5 sind die Versuchsergebnisse der Copolymerisationen von 1-Buten und Ethen zusammengefasst.

X _{1-Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{1-Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer	M _w (g/mol)	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
0,43	0,33	$0,82 \cdot 10^{6}$	1,9	0,019	118
0,40	0,37	$0,74 \cdot 10^{6}$	1,9	0,023	120
0,25	0,19	$1,17 \cdot 10^{6}$	2,0	0,022	121
0,11	0,08	$0,92 \cdot 10^{6}$	1,4	0,022	123

Tabelle7.5Versuchsergebnisseder1-Buten-Ethen-CopolymerisationmitdemKatalysatorsystemZ1 bei 50°C und 2 bar.

In den ersten zwei Spalten sind die Zusammensetzungen des Monomergases und des Copolymers verglichen. Überwiegend sind die Zusammensetzungen bei allen 1-Buten/Ethen-Verhältnissen sehr ähnlich. Das bedeutet, dass die Zusammensetzung des Gases im Reaktor und im Mischungsautoklaven gleich ist. Daher tritt der in vorigem Kapitel vermutete Flüchtigkeitsunterschied zwischen Ethen und Propen offensichtlich hier bei Ethen-1-Buten nicht in Erscheinung. Er dürfte also generell keine Rolle spielen. Auch in diesem Fall sind die Molekulargewichte relativ hoch mit engen Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n (zwischen 1,4 und 2).

Der Monomergasverbrauch bleibt ungefähr gleich für die ganze Versuchsreihe (vorletzte Spalte). Das ist ein Beweis dafür, dass die Aktivität des Katalysatorsystems bei den verschiedenen Monomerverhältnissen gleich ist und das kinetische Verhalten von Z1 bei der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation unabhängig von der Konzentration des Comonomers ist (siehe Tabelle 7.7 für die r-Parameter). Der Schmelzpunkt steigt leicht mit sinkender 1-Buten-Konzentration im Copolymer.

Abbildung 7.14 zeigt die dECD-Kurven nach dt in Abhängigkeit von der Zeit. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Partikel größer werden, wenn sie mehr 1-Buten enthalten. Das sieht man auf der Ordinate: innerhalb eines gegebenen Zeitintervalls ist der Unterschied zwischen zwei nebeneinanderliegenden ECD-Punkten bei den Kurven mit höheren 1-Butenanteilen im Monomergas (0,43 und 0,40 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}) größer als bei den anderen. Das ist auf die unterschiedliche Dichte der verschiedenen Copolymeren zurückzuführen.

Die Maxima werden aber zur gleichen Zeit erreicht, nämlich bei 8-10 Minuten nach dem Anfang der Copolymerisation. Im Vergleich zu Abbildung 7.7 für die Propen-Ethen-Copolymerisation scheinen die dECD/dt-Maxima um etwa 2 Minuten verzögert.



Abb.7.14 dECD/dt-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Zwei Partikel für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Bruttogeschwindigkeit der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation ein wenig langsamer ist, als die der Propen-Ethen-Copolymerisation. Es ist aber auch bekannt, dass je länger das α -Olefin umso langsamer die Copolymerisationsgeschwindigkeit ist.

Die anhand der ¹³C-NMR-Spektren der Copolymeren bestimmten experimentellen Triadenverteilungen wurden der mit dem Markov-Modell erster und zweiter Ordnung berechneten Triadenverteilung gegenübergestellt. Tabelle 7.6 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Aus dem Vergleich der durchschnittlichen Fehlerquadratsummen zwischen dem experimentellen Triaden und den nach Markov-Modell erster und zweiter Ordnung berechneten Triaden ist eine bessere Gültigkeit des Markov-Modells zweiter Ordnung zu erkennen. Dies wurde schon bei der Propen-Ethen-Copolymerisation gefunden und zeigt, dass das Markov-Modell zweiter Ordnung allgemeiner gültig.

X _{Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	Modell	EEE	EEB + BEE	BEB	BBB	BBE + EBB	EBE	R*
	exp.	0,531	0,175	0,045	0,097	0,093	0,058	
0,43	M1	0,513	0,169	0,014	0,140	0,133	0,032	$8 \cdot 10^{-1}$
	M2	0,529	0,166	0,038	0,096	0,101	0,071	8·10 ⁻³
	exp.	0,503	0,177	0,053	0,092	0,096	0,081	
0,40	M1	0,503	0,177	0,156	0,131	0,137	0,036	9·10 ⁻¹
	M2	0,502	0,175	0,048	0,092	0,098	0,086	$3 \cdot 10^{-3}$
	exp.	0,639	0,156	0,047	0,002	0,059	0,097	
0,25	M1	0,706	0,173	0,011	0,002	0,025	0,085	9·10 ⁻¹
	M2	0,639	0,157	0,048	0,002	0,058	0,097	$3 \cdot 10^{-4}$
	exp.	0,807	0,121	0,004	0,011	0,019	0,040	
0,11	M1	0,783	0,117	0,005	0,011	0,043	0,042	1,2
	M2	0,805	0,114	0,001	0,011	0,021	0,048	$4 \cdot 10^{-3}$

*: Summe der Fehlerquadrate dividiert durch die Anzahl der Messwerte

Tabelle 7.6 Vergleich der experimentell bestimmten Triadenverteilungen (exp.) der 1-Buten-Ethen-Copolymere mit den nach den Markov-Modellen erster und zweiter Ordnung (M1 bzw.M2) berechneten Triadenverteilungen.

Aus den experimentell erhaltenen Triadenverteilungen wurden die Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{ij} und P_{ijk} mathematisch optimiert. Daraus wurden die Copolymerisationsparameter nach den Markov-Modellen erster und zweiter Ordnung berechnet, die in Tabelle 7.7 neben den nach Fineman-Ross ermittelten r-Parametern dargestellt sind. Die nach der graphischen Fineman-Ross Methode bestimmten r1- und r2-Parameter zeigen, dass der 1-Buten-Einbau günstiger als der Ethen-Einbau ist. Das Produkt $r_1 \cdot r_2 = 1,3$ weist darauf hin, dass dieses System dazu neigt. Block-Copolymere aufzubauen. Nach dem Markov-Modell erster Ordnung scheint r1 mit abnehmenden 1-Buten/Ethen-Verhältnis zu sinken, während r2 ungefähr konstant bleibt. Dieser Befund ist wieder auf die unterschiedliche Natur der verschiedenen aktiven Zentren zurückzuführen. Die um den Faktor 2 größeren Werte zeigen jedoch hier schon an, dass der 1-Buten-Einbau günstiger ist.

Die Auswertung nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung - das auch hier der experimentellen Triadenverteilung deutlich besser entspricht - führt wider zum Problem der zahlreich verschiedenen aktiven Zentren dieses Ziegler-Katalysatorsystems. Bei dem geringen 1-Buten/Ethen-Molverhältnis von 0,11 in Tabelle 7.7 scheint es sich um einen experimentellen "Ausreißer" zu handeln. Die verbleibenden r₁₁- und r₂₂-Parameter haben aber weiterhin einen "Gang". Eindeutig kann man feststellen, dass r₂₂ (1-Butenhomoinsertion) und r₁₁ (Ethenhomoinsertion) viel größer sind als die Heteroinsertionsparameter. Das heißt, dass wieder 1-Buten- und Ethen-Blocksequenzen gebildet werden. Weiterhin ist verständlich, da r₂₂ doppelt so groß wie r₁₁ gefunden wird, dass 1-Buten-Zweierblöcke auftreten.

Schließlich ist zu berücksichtigen, dass der Monomerverhältnis-Bereich viel schmaler ist als der bei der Propen-Ethen-Copolymerisation verwendete. Trotzdem ist ein "Gang", das heißt, Verfälschung der Werte der Copolymerisationsparameter durch die Existenz von verschieden polymerisierenden Zentren sichtbar.

Allgemein sind die Homoinsertionsparameter r_{11} und r_{22} größer als die Heteroinsertionsparameter. Dies ist ein zusätzlicher Beweis, dass es sich um eine Block-Copolymerisation handelt, da die Homoinsertion bevorzugt ist; insbesondere zeigt dies, dass 1-Buten dazu neigt, benachbarten BB Sequenzen zu bilden (siehe die vorletzte Spalte in Tabelle 7.8).

X _{Buten} /X _{Ethen} (mol/mol)	Fineman-Ross		Markov-Modell erster Ordnung		Markov-Modell zweiter Ordnung			
1111 Maria and an	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	r ₁₁	r ₁₂	r ₂₁	r ₂₂
Monomergas		-		_			-	
	0,95	1,40						
0,43			2,6	4,9	2,7	1,7	0,9	4,5
0,40			2,3	4,9	2,3	1,4	0,7	4,7
0,25			1,7	3,1	1,8	1,7	0,9	5,0
0,11			1,5	4,6	1,6	1,9	5,9	9,9

Tabelle 7.7 Copolymerisationsparameter für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

Tabelle 7.8 zeigt den Vergleich der durchschnittlichen Sequenzlänge und der Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten für die Propen-Ethen- und die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	n(E)*	n(P)*	S.N.**	X _{Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	n(E)*	n(B)*	S.N.**
4,16	1,9	5,6	13,7	0,43	5,6	2,4	13,5
1,53	2,4	5,4	17,2	0,40	5,2	2,1	13,7
0,67	3,8	1,8	16,3	0,25	6,7	1,3	12,6
0,25	6,9	1,5	11,7	0,11	14,6	1,4	6,4

*: durchschnittliche Sequenzlänge

**: Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheiten

Tabelle 7.8 Durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheiten für die Propen-Ethen- und 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

Bei beiden Comonomeren ist zu sehen, dass mit abnehmendem Comonomer/Ethen-Verhältnis die durchschnittliche Sequenzlänge an Ethen länger wird, während die Comonomersequenzlänge kürzer wird. Das liegt wahrscheinlich daran, dass das Katalysatorsystem Z1 dazu neigt, Hmopolymerblöcke einzubauen. Wir vergleichen nun die Monomerverhältnisse von 0,67 und 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Tabelle 7.8) mit den Monomerverhältnissen von 0,43, 0,40 und 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}. Die bei beiden Copolymeren erhalten durchschnittlichen Sequenzlängen (Spalte 2 und 3 bzw. 6 und 7) zeigen, dass der Katalysator Z1 bei der Copolymerisation von Ethen mit Propen bzw. 1-Buten sich ähnlich verhält und dazu neigt, Comonomer-Zweierblöcke auch bei niedriger Comonomerkonzentration zu erzeugen. Dies findet bei der Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten eine Bestätigung, da es eine kleinere Anzahl an Homosequenzblöcke (z. B. Ethenhomoblöcke) gibt, wo die Ethen-Sequenzlänge höher ist. Die Tatsache, dass 1-Buten-bzw. Propen-Zweierblöcke im Copolymer auch bei niedrigem Comonomeranteil vorhanden sind, ist eine Erklärung für den niedrigen Schmelzpunkt der Copolymeren.

7.4 Propen-1-Buten-Copolymerisation mit dem Katalysator Z1

Die 1-Buten-Propen-Copolymerisationen wurden bei vier verschiedenen Verhältnissen (0,43, 0,26, 0,25 und 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}, siehe Tabelle 7.9) der Ausgangsmonomergase bei 50°C und 2 bar durchgeführt. Da die Flüchtigkeit des 1-Butens niedrig ist, konnte nur bei einer maximalen Molfraktion von 0,30 1-Buten copolymerisiert werden. In diesem Kapitel wird eine ähnliche Untersuchung wie in Abschnitten 7.2 und 7.3 ausgeführt, wobei die ¹³C-NMR-Auswertung besonders schwierig war und daher weniger detailliert dargestellt wird. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.15 eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von 1-Buten-Propen (0,26 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}) aufgenommen wurden.





Abb.7.15 Mikrographien von Katalysator Z1 während der 1-Buten-Propen-Copolymerisation (0,26 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}) bei 50°C und 2 bar Monomergasdruck.

Bei dieser Copolymerisation von 1-Buten und Propen (0,26 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}) zeigen die Katalysatorkörner eine Induktionsperiode am Anfang der Copolymerisation. Erst nach 4 Minuten ist die Änderung der Partikelgröße sichtbar, wobei noch keine deutliche Farbänderung statt findet. Nach 30 Minuten jedoch ist die Farbe der Partikel deutlich weiß und das Wachstum der Katalysatorpartikel klar zu sehen. Wie bereits bei den Propen-Ethenund 1-Buten-Ethen-Copolymerisationen gefunden, wachsen auch in diesem Fall die Katalysatorkörner am schnellsten in den ersten 30 Minuten der Copolymerisation. Die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica ist auch in diesem Fall voll erfüllt.

In Abbildung 7.15 sind außerdem die für die Projektionsflächendetektion nummerierten Polymerpartikel zu sehen, deren Projektionsflächen in Abhängigkeit von der Copolymerisationszeit in Abbildung 7.16 aufgetragen ist. Wie schon in der Bildfolge in Abbildung 7.15 zu sehen, zeigen alle Partikel eine 4 bis 5 Minuten lange Induktionsperiode, bei der keine wesentliche Größenänderung zu sehen ist. Sobald aber eine Partikel angefangen hat zu zunehmen, wächst diese sehr schnell bis zum Ende der Copolymerisation. Wie bei den vorhergehenden Fällen ist die Steigung der Projektionsflächen-Kurven in den ersten 30 Minuten steiler und nimmt danach ab.



Abb.7.16 Auftragung der Projektionsfläche gegen die Zeit bei der 1-Buten-Propen-Copolymerisation (0,26 $mol_{1-Buten}/mol_{Propen}$) mit dem Katalysatorsystem Z1, Reaktionsbedingungen 50°C und 2 bar.

Die Verläufe folgen allgemein dem gleichen Profil. Im Vergleich zu den anderen Körnern zeigt Partikel 2 ein besonders geringes Wachstum. Dies liegt daran, dass die Ausgangsgröße von Partikel 2 geringer ist und sie deswegen weniger aktive katalytischen Zentren enthält.

Die bei verschiedenen Bedingungen erhaltenen experimentelle Ergebnisse lassen sich leichter vergleichen in Form von dem Equivalent Circle Diameter (ECD) (Abbildungen 7.17-7.20). Bei den 1-Buten/Propen-Verhältnissen von 0,43, 0,26 und 0,25 (mol_{1-Buten}/mol_{Propen}) zeigen alle Diagramme (Abbildungen 7.17-7.19) eine Induktionsperiode. Nur bei der höchsten Propen-Konzentration (Abbildung 7.20) ist keine Induktionsperiode des Wachstums zu sehen. Eine mögliche Erklärung dafür könnte darin bestehen, dass 1-Buten eine hemmende Wirkung am Anfang der Copolymerisation ausübt. Die Endgröße der Partikeln ist ungefähr gleich für die ganze Verhältnis-Reihe (Abbildungen 7.17-7.20). In Abbildung 7.18 ist deutlicher zu sehen, dass der Verlauf von Partikel 2 besonders tief liegt im Vergleich zu den anderen ECD-Kurven. Die Ursache dafür ist, dass der Ausgangsdurchmesser dieses Korns kleiner als der der anderen ist und deswegen Partikel 2 eine geringere Anzahl von aktiven Zentren enthält.



Abb.7.17 ECD-Kurven für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Propen-Verhältnis: 0,43 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}.



Abb.7.18 ECD-Kurven für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Propen-Verhältnis: 0,26 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}.



Abb.7.19 ECD-Kurven für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Propen-Verhältnis: 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}.



Abb.7.20 ECD-Kurven für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. 1-Buten/Propen-Verhältnis: 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}.

In Abbildung 7.20 ist interessant zu sehen, dass die EDC-Kurve von Partikel 2 eine Stufe bei etwa 99 Minuten zeigt. Knoke⁵⁴ hatte schon erklärt, dass dies auf ein plötzliches Umkippen der Katalysatorpartikel zurückzuführen ist. Mit Hilfe der Bildanalyse konnten die betreffenden Bilder herausgefunden werden (Abbildung 7.21).



Abb.7.21 Zwei fortlaufende Aufnahmen der 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar: Umkippen der eingekreisten Partikel.

Plötzlich - zwischen zwei Aufnahmen - kippt Partikel 2 um; dies führt zu einer plötzlichen Änderung der Partikelform und zu einer Zunahme der Projektionsfläche.

Die Bildanalyse erlaubt auch den Morphologievergleich der Copolymeren. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.22 zwei Aufnahmen nach 180 Minuten von zwei verschiedenen 1-Buten-Propen-Copolymerisationen (0,26 und 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}).



Abb.7.22 Aufnahmen der 1-Buten-Propen-Copolymerisation (0,26 und 0,11 $mol_{1-Buten}/mol_{Propen}$) mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Oben links ist das Monomergasverhältnis ($mol_{1-Buten}/mol_{Propen}$) eingezeichnet. 180 Minuten Polymerisation.

Als Unterschied der Morphologie ist hier zu erkennen: beim Monomergasverhältnis von 0,26 erscheinen die Körner runder, während die Polymerpartikel bei 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Propen} eckiger sind und einige Risse zeigen.

X _{1-Buten} /X _{Propen} (mol/mol) im Monomergas	X _{1-Buten} /X _{Propen} (mol/mol) im Copolymer	M _w (g/mol)	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
0,43	0,35	$0,51 \cdot 10^{6}$	3,0	0,009	112
0,26	0,25	$0,79 \cdot 10^{6}$	3,1	0,006	-
0,25	-	$0,59 \cdot 10^{6}$	2,6	0,014	124
0,11	-	$0,41 \cdot 10^{6}$	3,0	0,009	143

Tabelle 7.9 Versuchsergebnisse der 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem KatalysatorZ1 bei 50°C und 2 bar.
Tabelle 7.9 zeigt die Versuchsergebnisse der 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Die Molekulargewichte sind relativ hoch, zwischen 0,4 und 0,8 $\cdot 10^6$ g/mol, während die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n zwischen 2,6 und 3,1 liegen.

Der Monomergasverbrauch zeigt keine großen Abweichungen für die ganze Versuchsreihe (vorletzte Spalte). Das ist ein Beweis dafür, dass die Aktivität des Katalysatorsystems bei den verschiedenen Monomerverhältnissen gleich ist und das kinetische Verhalten von Z1 bei der 1-Buten-Propen-Copolymerisation unabhängig von der Konzentration des Comonomers ist.

Der Schmelzpunkt der 1-Buten-Propen-Copolymeren nimmt mit fallender 1-Buten-Konzentration zu. Anders als bei den 1-Buten-Ethen und Propen-Ethen-Copolymeren ist der Schmelzpunkt in diesem Fall stark beeinflusst von dem 1-Buten/Propen-Verhältnis im Monomergas. Tatsächlich steigt der Schmelzpunkt von 112°C bei dem 1-Buten/Propen-Verhältnis von 0,43 bis 143°C bei dem1-Buten/Propen-Verhältnis von 0,11. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass bei dem Verhältnis von 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Propen} die Kristallinität des Copolymers ähnlich wie die von Polypropylen ist und deswegen der Schmelzpunkt so hoch ist. Mit steigendem Anteil an 1-Buten wird die Anordnung der Polymerketten gestört, so dass der Schmelzpunkt abnimmt.

Abbildung 7.23 zeigt die dECD-Kurven nach dt in Abhängigkeit von der Zeit. Es lässt sich leicht erkennen, dass bei niedriger Butenkonzentration im Monomergas die ECD-Maxima etwa 3 Minuten eher erscheinen als die der anderen Monomergasverhältnisse. Die Maxima der anderen Fälle (0,26, 0,25 und 0,43 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}) werden aber nahezu gleichzeitig erreicht, nämlich bei 12 Minuten nach dem Anfang der Copolymerisation. Im Vergleich zu Abbildung 7.7 für die Propen-Ethen-Copolymerisation erscheinen die ECD/dt-Maxima etwa 4 Minuten verzögert. Eine Erklärung dafür ist, dass die Bruttogeschwindigkeit der 1-Buten-Propen-Copolymerisation ein wenig langsamer ist, als die der Propen-Ethen-Copolymerisation. Dies wird bestärkt durch die Induktionsperiode am Anfang der Reaktion, die vier Minuten lang ist.

Die Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren der 1-Buten-Propen-Copolymeren wurde aus der Diadenverteilung bestimmt. Wegen verschiedener Faktoren, wie der Konfiguration und der Art der Comonomer-Anlagerung, ist die Zuordnung der ¹³C-NMR-Spektren der 1-Buten-Propen-Copolymeren nicht einfach. Tatsächlich können beide Monomere entweder 1,2 oder 2,1 in die Polymerkette insertieren und das führt zu verschiedenen Konfigurationen und daher zu unterschiedlichen und auch überlappenden ¹³C-NMR-Signalen.



Abb.7.23 dECD/dt-Kurven für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar. Zwei Partikel für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

Noch schwieriger ergibt sich die Integration der einzelnen Peaks wegen deren Überlappung. Besonders bei geringerer 1-Buten-Konzentration sind die comonomerreichen Sequenzen (z. B. BBB und BPB) experimentell nicht auszuwerten. Basierend auf der Randall-Methode^{76, 77} berichten Tritto et al⁷⁸ über die Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren von 1-Buten-Propen-Copolymeren. Die r₁- und r₂-Parameter können aus drei spektralen Regionen (A, B und C), die drei $\alpha\alpha$ -CH₂-Gruppen darstellen, berechnet werden.

Abbildung 7.24 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum eines 1-Buten-Propen-Copolymers in acht spektrale Regionen aufgeteilt. Es ist zu sehen, dass die einzelnen Peaks sehr breit und überlappend sind. Dies führt zu einer nicht möglichen Auswertung der einzelnen Signale. Insbesondere erkennt man, dass die Region C schwierig zu integrieren ist.



Abb.7.24 ¹³C-NMR-Spektrum des 1-Buten-Propen-Copolymers. Reaktionsbedingungen: 50°C 2 bar Monomergas (0,43 mol_{1-Buten}/mol_{Propen}).

Aus den spektralen Regionen A, B und C kann aber die Diadenverteilung (PP, BP+PB bzw. BB) bestimmt werden; damit können das Produkt der r-Parameter und die durchschnittliche Sequenzlänge berechnet werden:

$$r_{1} \cdot r_{2} = 4 \ [PP] \cdot [BB] / [PB]^{2}$$

$$n(P) = ([PP] + 0.5 [PB]) / 0.5 [PB]$$
(7.1)
(7.2)

$$n(B) = ([BB] + 0.5[PB])/0.5[PB]$$
(7.3)

Tabelle 7.10 zeigt die ¹³C-NMR-Ergebnisse der 1-Buten-Propen-Copolymeren zusammen. Im Falle der 1-Buten/Propen-Verhältnisse von 0,25 beziehungsweise 0,11 im Monomergas war es nicht möglich, aus den ¹³C-NMR-Spektren eine gute Integration der spektralen Region C zu erhalten, da das Signal zu schwach ist.

Die Molprozente an PP-Sequenzen steigen mit sinkendem 1-Buten/Propen-Verhältnis. Im Gegensatz nehmen die Molprozente an PB- und BB-Sequenzen ab. Dies wird auch von den durchschnittlichen Sequenzlängen bestätigt.

Das Produkt der r-Parameter zeigt eine Neigung des Katalysatorsystem Z1 zu Block-Copolymere, da $r_1 \cdot r_2 > 1$ ist.

X _{1-Buten} /X _{Propen} (mol/mol) im Monomergas	X _{1-Buten} /X _{Propen} (mol/mol) im Copolymer	PP	PB	BB	r_1r_2	n(P)*	n(B)*
0,43	0,35	58,0	32,6	9,4	2,1	4,6	1,6
0,26	0,25	65,3	30,1	4,6	1,3	5,4	1,3
0,25	n.b.**						
0,11	n.b.**						

*: durchschnittliche Sequenzlänge

**: nicht bestimmbar

Tabelle 7.10¹³C-NMR-Ergebnisse der 1-Buten-Propen-Copolymeren für die 1-Buten-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Z1 bei 50°C und 2 bar.

8 Anwendung der Videomikroskopie zur Untersuchung des Comonomer-Effektes

8.1 Einleitung

Schon Mitte der Achtzigerjahre wurde über den Comonomer-Effekt bei MgCl₂-geträgerten Ziegler-Katalysatoren berichtet.⁸² In der Folge wurden natürlich ähnliche Untersuchungen mit verbrückten und unverbrückten geträgerten Metallocenen durchgeführt.

Der sogenannte Comonomer-Effekt kann in verschiedenen Formen auftreten,⁸³⁻⁸⁵ die bedeutendste davon ist die Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum (Diagramm 8.1) durch eine geringe α -Olefin-Konzentration im Vergleich zur reinen Ethen-Polymerisation.



Diagramm 8.1 V_p in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis.

Zum Verständnis dieses Phänomens wurden zahlreiche Hypothesen entwickelt: a) Diffusionseffekte am katalytisch aktiven Zentrum: das Homopolymerisat von Ethen ist bei den Reaktionsbedingungen unlöslich, mit steigendem Comonomereinbau wird die Kristallinität des Copolymerisats vermindert und der Zutritt der Monomere

zu aktiven Zentren erleichtert. b) die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren ist eine Funktion des Monomerverhältnisses in der Polymerisationslösung. c) die Geschwingidkeitskonstanten der Einzelschritte eine Funktion des Monomerverhältnisses in der Polymerisationslösung.

Comonomer beeinflusst ebenso die Eigenschaften des Copolymers. Das Das Molekulargewicht nimmt mit steigender Comonomereinlagerung im Copolymer ab. Dies wird von der zunehmenden β-H-Eliminierungsreaktion verursacht, die bei Verwendung von höheren α -Olefinen begünstigt wird. Der Copolymer-Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie sinken wesentlich mit zunehmendem Comonomereinbau im Copolymer.

In diesem Kapitel wird ein trägerfixierter Metallocen-Katalysator M6 untersucht. Katalysator M6 wurde von der Industrie zur Verfügung gestellt und es handelt sich um einen auf Silicageträgerten unverbrückten Zirkonocen-Katalysator (((R)Cp)₂ZrCl₂), der für die Herstellung von Ethen-Copolymeren konzipiert ist. In dieser Arbeit wurde das Katalysatorsystem M6 für die Copolymerisation von Ethen mit Propen und Ethen mit 1-Buten in der Gasphase verwendet. Das Comonomer-Verhältnis wurde variiert, wobei die Reaktionsbedingungen für alle Copolymerisationen 30°C und 2 bar Monomergas waren. Die Videomikroskopie ermöglichte erstmalig die in situ Beobachtung des Comonomer-Effektes.

8.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6

Die Propen-Ethen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem M6 wurden bei fünf verschiedenen Verhältnissen (0 mol/mol, 0,09 mol/mol, 0,1 mol/mol, 0,11 mol/mol und 0,25 mol/mol, siehe Tabelle 8.1 weiter unten) der Ausgangsmonomergase bei 30°C und 2 bar durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 8.1 eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von Propen mit Ethen (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden.

Am Anfang der Copolymerisation sind die Partikel gelb-weiß und annähernd rund. Nur Partikel 5 zeigt eine dunkle Färbung (siehe die Vergrößerung von Partikel 5 in Abbildung 8.1 nach 0 Sekunden). Knoke berichtete über die Eigenschaftsunterschiede der einzelnen Partikel derselben Katalysatorcharge.⁵⁴ Bei einigen Partikeln ist die Verteilung der Elemente (z. B. Aluminium, Titan bzw. Zirkonium) durch das Volumen nicht gleichmäßig; dies führt zu unterschiedlichem Aussehen. Eine ähnliche Erklärung kann auch für Partikel 5 verwendet werden. Nach 10 Minuten Polymerisation ist kaum ein Wachstum zu sehen. Die Farbe der Partikel 5 hat sich aber verändert, tatsächlich ist sie jetzt komplett weiß gefärbt (siehe die Vergrößerung von Partikel 5 in Abbildung 8.1 nach 10 Minuten). Dies ist ein Beweis dafür, dass sich Polymer an der Oberfläche der Partikel gebildet hat.

Nach 24 Minuten ist ein wesentliches Wachstum zu sehen, die Fragmentierung hat angefangen. Noch stärker ist die Größenänderung zwischen der Aufnahme nach 24 Minuten und der nach 38 Minuten. Alle Partikel sind aktiv und wachsen die ganze Copolymerisationszeit hindurch. Am Ende der Copolymerisation (Abbildung 8.1 nach 160 Minuten) erkennt man, dass die Form der einzelnen Körner nicht beibehalten wurde. Die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica wurde in diesem Fall nicht erfüllt. Die Ursache könnte sein, dass die Elementverteilung und/oder die Größenverteilung der Primärpartikel des Fällungskieselgels (siehe Einleitung) nicht regelmäßig sind.

Abbildung 8.2 zeigt die Auftragung des Equivalent Sphere Voulume (ESV) gegen die Zeit bei der Copolymerisation von Propen und Ethen (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysator M6 bei 30°C und 2 bar.







Abb.8.1 Mikrographien von dem Katalysator M6 während der Propen-Ethen-Copolymerisation (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) bei 30°C und 2 bar Monomergasdruck.

Durch die ESV-Zeit-Kurven lassen sich die bis jetzt beschriebenen Beobachtungen besser zusammenfassen. Am Anfang der Copolymerisation ist eine 25-30 Minuten lange Induktionsperiode zu sehen. Danach nimmt die Steigung der ESV-Kurven stark zu, besonders im Falle von Partikel 1. Je größer die Projektionsfläche bzw. das Volumen sind, umso größer ist die Steigung der ESV-Kurven, da die größeren Partikel mehr aktive Zentren enthalten.



Abb.8.2 Auftragung des Equivalent Sphere Volume (ESV) gegen die Zeit bei der Propen-Ethen-Copolymerisation (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysatorsystem M6, Reaktionsbedingungen 30°C und 2 bar.

Für die weitere Diskussion werden die ECD-Kurven (Abbildung 8.3-8.7) der Ethen-Propen-Polymerisationen mit dem Katalysator M6 bei verschiedenen Monomerverhältnissen (0,25, 0,11, 0,10, 0,09 und 0 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) verglichen.

Auf den ersten Blick scheint die Aktivität des Katalysatorsystems bei dem Propen/Ethen-Molverhältnis von 0,25 (Abbildung 8.3) höher als bei den anderen Verhältnissen, da die Copolymerpartikelenddurchmesser größer sind. Es ist aber hier wieder sehr wichtig, die Copolymerdichte zu berücksichtigen. Bei höherem Comonomeranteil im Copolymer ist die Kristallinität der Partikel geringer, weil ein mehr amorphes Copolymer erzeugt wird. Dies führt zu einem weniger kompakten Copolymer und damit zu einem größeren Partikelvolumen.



Abb.8.3 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.8.4 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,11 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.8.5 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,10 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.8.6 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,09 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.8.7 ECD-Kurven für die Ethen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar.

In Abbildung 8.7 sind die ECD-Kurven nun für die Ethen-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar zu sehen. Deutlich ist die Endgröße der Partikel hier viel kleiner als in den vorhergehenden Fällen (Abbildung 8.3-8.6). Dies liegt aber daran, dass die Kristallinität des Polyethylens höher ist und die Polymerkörner deswegen kompakter sind. Die Endgröße der Partikel der mittleren drei Verhältnisse (0,11, 0,10 und 0,09 mol_{Propen}/mol_{Ethen}, Abbildungen 8.4-8.6) sind vergleichbar, was für einen so kleinen Monomerverhältnisunterschied zu erwarten war.

In den Abbildungen 8.3-8.6 zeigen die einzelnen Diagramme unterschiedlich ausgeprägten Induktionsperioden am Anfang der Copolymerisation. Bei der Ethen-Homopolymerisation (Abbildung 8.7) ist keine Induktionsperiode zu sehen; dies ist abweichend vom Verlauf von bekannten SiO₂-geträgerten Systemen (Kapitel 2 und 3). Eine Erklärung könnte sein, dass das hier verwendete Trägermaterial weicher ist als das im Kapitel 2 untersuchte und daher schneller fragmentiert. Bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,09 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Abbildung 8.6) war eine Induktionsperiode zu erkennen, die mit zunehmendem Propen/Ethen-Verhältnis immer ausgeprägter und offensichtlicher wurde (Abbildungen 8.5 bis 8.3). Die Reaktion scheint also mit zunehmender Comonomerkonzentration langsamer zu verlaufen. Ein inhibierender Einfluss des Comonomers ist daraus zu schließen. Dieses Problem wird aber weiter unten behandelt.

Tabelle 8.1 zeigt die Versuchsergebnisse der Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Das Monomerverhältnis im Copolymer nimmt proportional zum steigenden Propenanteil im Comonomergas zu. Dieser Katalysator wurde für die Copolymerisation von Ethen mit geringeren Mengen an Comonomer konzipiert, da die Bildung von Propen-Blöcken nicht erwünscht war. Die vorletzte Spalte in Tabelle 8.1 zeigt die Aktivität des Katalysators als Monomerverbrauch in 1/h; hier ist der Comonomer-Effekt deutlich bei X_{Propen}/X_{Ethen} 0,11 zu sehen: der Monomerverbrauch ist bei der Homopolymerisation um den Faktor zwei geringer als bei den Copolymerisationen.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer [*]	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Monomergas- Verbrauch (1/h)	T _m (°C)
0	0	$0,85 \cdot 10^{6}$	4,0	0,0050	136
0,09	0,06	$0,17 \cdot 10^{6}$	3,4	0,0109	124
0,10	0,08	$0,18 \cdot 10^{6}$	4,6	0,0134	124
0,11	0,10	$0,14 \cdot 10^{6}$	2,8	0,0139	123
0,25	0,20	$0,13 \cdot 10^{6}$	4,0	0,0094	121

*: aus der ¹³C-NMR-Triadenverteilung bestimmt

Tabelle 8.1VersuchsergebnissederEthen-Propen-CopolymerisationmitdemKatalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar.

In Abbildung 8.8 ist eine graphische Darstellung des Comonomer-Effektes zu sehen: der Monomergasverbrauch nimmt mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas bis zu einem Maximum bei 0,11 mol_{Propen}/mol_{Ethen} zu, dann nimmt er wieder ab.



Abb.8.8 Comonomer-Effekt: der Monomergasverbrauch nimmt mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas zu.

Der Schmelzpunkt nimmt mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas ab; bei ähnlicher Zusammensetzung der Copolymeren ist kein großer Unterschied des Schmelzpunktes zu sehen. Das Molekulargewicht ist bei dem Homopolymer höher als bei den Copolymeren. Am geringsten ist das Molekulargewicht bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}. Dies lässt sich durch die begünstigtere β -H-Eliminierungsreaktion mit zunehmendem Propenanteil im Copolymer erklären. Die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n sind alle ziemlich breit (2,8-4,6 Wertebereich), was ungewöhnlich für ein Metallocensystem ist.

Die dECD nach dt-Kurven sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Zwei Kurven von ähnlich großen Partikeln wurden aus jedem ECD-Diagramm (Abbildungen 8.3-8.7) ausgewählt und abgeleitet. Die dECD/dt-Kurven sind ein Maß der Wachstumsgeschwindigkeit und zeigen wie schnell das Maximum des ECD-Wachstums erreicht wird. In Abbildung 8.9 ist zu sehen, dass die Maxima zu verschiedenen Zeiten in Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis erscheinen; das Monomerverhältnis dies zeigt, dass einen Einfluss auf die höchsten Comonomerkonzentration Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Bei der im Monomergas wird das Maximum am langsamsten erreicht und das weist auf den ersten Blick darauf hin, dass das Propen hier einen hemmenden Einfluss auf die aktiven Katalysatorzentren ausübt. Mit Hilfe der Copolymer- und der EDX-Analyse wird dieses Phänomen weiter unten erklärt.



Abb.8.9 dECD/dt-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Zwei Partikel für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

Am stärksten nehmen die ECD-Kurven der Copolymerisation bei dem Verhältnis von 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} zu. Dies liegt zum größten Teil an der geringeren Partikeldichte beim amorpheren Copolymer, die zu einem größeren Partikelvolumen führt.

Aus den ¹³C-NMR-Spektren der Copolymere wurden experimentell Diaden- und Triadenverteilungen bestimmt. Tabelle 8.2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Man sieht klar, dass alle Copolymeren keinerlei Propen-Blöcke enthalten. Der Wert von 0,055 für EPP+PPE bei dem Monomergasverhältnis 0,25 beeinträchtigt diesen Gesamteindruck nicht. Ferner sind weder (EPP+PPE) noch PEP-Sequenzen bei der Triadenverteilung in den ersten drei Spalten (0,09, 0,10 und 0,11 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) zu sehen. Das heißt, dass das Katalysatorsystem M6 dazu neigt, isolierte Propen-Einheiten in die Polyethylenkette einzubauen.

Aus dem Vergleich der experimentell bestimmten Diaden- und Triadenverteilungen der Ethen-Propen-Copolymere ist zu erkennen, dass die mit den beiden Methoden bestimmten m_{Propen}/m_{Ethen} -Verhältnisse im Copolymer annähend gleich sind.

X_{Propen}/X_{Ethen}				
(mol/mol)	0,09	0,10	0,11	0,25
im Monomergas				
Triadenverteilung*				
EEE	0,822	0,799	0,765	0,625
PEE+EEP	0,117	0,124	0,141	0,207
PEP	0	0	0	0
PPP	0	0	0	0
EPP+PPE	0	0	0	0,055
EPE	0,061	0,077	0,094	0,113
$m_{Propen}/m_{Ethen}^{**}$	0,06	0,08	0,10	0,20
Diadenverteilung*				
EE	0,860	0,854	0,870	0,741
EP+PE	0,140	0,146	0,131	0,260
РР	0	0	0	0
$m_{Propen}/m_{Ethen}^{**}$	0,07	0,07	0,07	0,15

*: aus den ¹³C-NMR-Spektren

**: Molverhältnis

 Tabelle 8.2
 Vergleich der experimentell bestimmten Diaden- und Triadenverteilungen der

 Ethen-Propen-Copolymere.

Die Triadenanalyse lässt sich auch graphisch gut darstellen (Abbildung 8.7): bei den geringeren Propen-Konzentrationen sind keine PP-Blöcke zu sehen. Die Triade PEP ist bei allen geringeren Propen/Ethen-Verhältnissen (0,09 bis 0,11) im Comonomergas abwesend. Mit abnehmendem Propenanteil im Monomergas steigt der Prozentanteil an EEE an, während die PEE+EEP- und EPE-Triaden abnehmen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung ausgewertet, um die r-Parameter zu berechnen. Die Auswertung nach dem Markov-Modell erster Ordnung wurde für die Diadenverteilung durchgeführt,⁸⁶⁻⁸⁸ da die Triadenverteilung dazu unanwendbar war.



Abb.8.10 Die experimentell bestimmte Triadenverteilung der mit Katalysator M6 hergestellten Propen-Ethen-Copolymere.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol)	Diadenverteilung		Markov-Modell zweiter Ordnung		
1m Monomergas	r ₁	r ₂	r_{11}	r ₁₂	r ₂₁
0,09	1,1	0	1,26	0	13,52
0,10	1,2	0	1,23	0,21	11,93
0,11	1,2	0	1,11	0,11	6,97
0,25	1,4	0	1,41	0,98	3,3 (r ₂₂ =0,01)

Tabelle 8.3 Copolymerisationsparameter für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit demKatalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar.

Tabelle 8.3 zeigt die Copolymerisationsparameter für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Die zweite und dritte Spalte stellen die nach der Diadenanalyse berechneten r-Parameter dar. Anhand der Monomerverhältnis-Reihe bleibt r_1 ziemlich konstant und r_2 ist wie erwartet gleich null. Die letzten drei Spalten zeigen die nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung ausgewerteten r-Parameter. Da keine PPP- und (EPP+PPE)-Triaden zu sehen sind, ist hier die Bestimmung des Copolymerisationsparameters r_{22} nicht sinnvoll. Die Insertion des Ethens in eine Polymerkette mit Ethen als Endeinheit scheint vom Monomergasverhältnis nicht beeinflusst zu werden: r_{11} bleibt konstant innerhalb der ganzen Reihe, was schon bei der Diadenanalyse gefunden wurde. Der Parameter r_{21} nimmt mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas ab, d. h., die Anlagerung von Ethen ist erschwert. Das kann eine Erklärung für die hohe Aktivität des Katalysators (siehe Monomerverbrauch in Tabelle 8.1) mit Comonomerspuren sein; sobald nämlich eine Propeneinheit eingebaut wird, ist die Anlagerung des Ethens so begünstigt, dass die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit größer wird. Nach den ¹³C-NMR-Ergebnissen scheint die Auswertung nach dem Markov-Modell erster Ordnung zur Beschreibung dieses Katalysatorsystems hier ausreichend.

Diese experimentellen Ergebnisse liefern den Beweis dafür, dass das Katalysatorsystem M6 vorwiegend dazu neigt, isolierten Propen-Einheiten in die Polyethylenkette einzubauen. Wenn aber die Comonomerkonzentration hoch genug ist, dann können auch Zweierblöcke eingebaut werden. Mit Hilfe der Videomikroskopie ist hier schön zu sehen, dass der Verlauf der Reaktion vom Comonomeranteil stark beeinflusst wird. Dieser Katalysator wird von der Industrie für die Copolymerisation von Ethen mit Spuren an Comonomer verwendet. Unter deren Reaktionsbedingungen wird dadurch die Aktivität erhöht. Die Ursache ist also der so genannte Comonomer-Effekt, welcher mit dieser videomikroskopischen Untersuchung eine schöne Demonstration und eine Bestätigung gefunden hat.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde über den Einfluss der Comonomerkonzentration auf die Partikelexpansion berichtet. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Induktionsperiode mit steigendem Propenanteil im Monomergas ausgeprägter wird.

Um eine plausible Erklärung dafür zu finden, wurde die Propen-Ethen-Copolymerisation bei dem Verhältnis von 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} zweimal durchgeführt und nach 18 bzw. 38 Minuten abgebrochen. Die so erhaltenen Partikel wurden durch EDX- (siehe Abschnitt 8.4) und ¹³C-NMR-Analyse (Tabelle 8.4) untersucht. Nach 18 Minuten Copolymerisation befindet man sich am Ende der Induktionsperiode in Abbildung 8.3 und nach 38 Minuten wird ungefähr der Wendepunkt der Steigung untersucht.

Aus dem Vergleich der experimentell bestimmten Triadenverteilungen (Tabelle 8.4) ist eine Zunahme des Propenanteils im Copolymer (letzte Zeile) in Abhängigkeit von der Zeit zu sehen. Nach 18 Minuten Copolymerisation beträgt das Verhältnis im Copolymer 0,09 mol_{Propen}/mol_{Ethen}; dieser Wert ist 0,11 nach 38 Minuten und erreicht ein Maximum von 0,20 mol_{Propen}/mol_{Ethen} am Ende der Polymerisation nach 165 Minuten. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist u. E., dass sich am Anfang der Copolymerisation eine hochkristalline Copolymerhülle bildet, die reich an Ethen ist. Diese kristalline Schicht verhindert die Diffusion des Propens zu den aktiven Zentren im Inneren der Partikel und das führt zu einer erniedrigten Aktivität. Gleichzeitig wird der Ethen-Partialdruck mit zunehmendem Propenanteil im Comonomergas geringer und daher ist dieses Phänomen markanter bei höherem Propenanteil im Monomergas. Sobald die Fragmentierung aber angefangen hat, werden die Wege zu den katalytischen Zentren immer leichter zugänglich und das Propen wird nun in das Copolymer leichter eingebaut. Diese Erklärung wird auch von der EDX-Analyse bestätigt (Abschnitt 8.4).

Polymerisations- zeit (min)	18	38	165
Triadenverteilung*			
EEE	0,758	0,691	0,625
PEE+EEP	0,163	0,212	0,207
PEP	0	0	0
PPP	0	0	0
EPP+PPE	0	0	0,055
EPE	0,079	0,097	0,113
m _{Propen} /m _{Ethen} **	0,09	0,11	0,20

*: aus den ¹³C-NMR-Spektren

**: Molverhältnis

Tabelle 8.4 Vergleich der experimentell bestimmten Triadenverteilungen der Copolymerenerhalten mit dem Katalysatorsystem M6 bei verschiedenen Polymerisationszeiten,Reaktionsbedingungen 30°C und 2 bar. Molverhältnis: 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.

In seiner Dissertation⁸⁹ berichtete Przybyla über ein ähnliches Phänomen bei der Copolymerisation von Ethen und höheren α -Olefinen, wie 1-Hexen und 1-Octen. Er hat gefunden, dass am Anfang der Polymerisation sich eine amorphe Copolymerschicht an der Oberfläche der Partikel bildet, welche eine Diffusionsbarriere für das α -Olefin ist. Es kann also nur Ethen diffundieren, so dass Polymerpartikel entstehen, die einen Polyethen-Kern besitzen mit einer Copolymerhülle.

8.3 Ethen-1-Buten-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6

Noch stärker sollte sich der Comonomer-Effekt bei der Copolymerisation von Ethen mit dem höheren α -Olefin 1-Buten auswirken. Um dieses Phänomen zu untersuchen, wurden 1-Buten und Ethen mit dem Katalysatorsystem M6 bei vier verschiedenen Verhältnissen (0 mol/mol, 0,09 mol/mol, 0,10 mol/mol, 0,11 mol/mol und 0,25 mol/mol, siehe Tabelle 8.5) der Ausgangsmonomergase bei 30°C und 2 bar copolymerisiert. Eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von 1-Buten-Ethen (0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden, zeigt Abbildung 8.11.





Abb.8.11 Mikrographien vom Katalysator M6 während der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation (0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}) bei 30°C und 2 bar Monomergasdruck.

Am Anfang der Copolymerisation sind die Partikel gelb-weiß gefärbt und relativ rund. Nur die beiden eingekreisten Partikel zeigen eine dunkle Färbung (siehe Abbildung 8.11 nach 0 Sekunden). Wie schon im Abschnitt 8.2 erwähnt, kann bei manchen Partikeln die Verteilung

der Elemente (Aluminium, Titan bzw. Zirkonium) unterschiedlich sein und die Partikel können daher anders aussehen. Nach 12 Minuten Polymerisation sind die Partikel nur wenig gewachsen. Die Farbe der eingekreisten Partikel hat sich aber verändert, tatsächlich sind sie jetzt komplett weiß gefärbt. Dies ist verursacht durch das Polymer, das sich am Rand der Partikel gebildet hat.

Nach 30 Minuten ist ein wesentliches Wachstum zu sehen; die Fragmentierung hat angefangen. Noch deutlicher ist die Größenänderung zwischen den Aufnahme nach 30 Minuten und nach 165 Minuten. Die meisten Partikel sind aktiv und wachsen bis zum Ende der Copolymerisation. Es ist jedoch zu beachten, dass am Ende der Copolymerisation die eingekreisten Partikel viel weniger gewachsen sind als die anderen Partikel. Das rührt eben daher, dass die Elementverteilung in der Partikel nicht gleichmäßig ist und somit manche Partikelbereiche weniger aktiv sind. Am Ende der Copolymerisation (Abbildung 8.11 nach 165 Minuten) sieht man, dass die Form der einzelnen Körner nicht beibehalten wurde. Die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica wurde in diesem Fall nicht erfüllt, was auch auf eine nicht gleichmäßige Verteilung des Aluminiums hinweist.



Abb.8.12 Mikrographie den 1-Buten-Ethen-Copolymerisation erhalten mit dem Katalysator M6 bei 30°C und 2 bar Monomergasdruck (0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}).

Die Videomikroskopie erlaubt die Beobachtung der Eigenschaften des wachsenden Copolymers. Abbildung 8.12 zeigt ein Bild des Copolymers, das nach 165 Minuten Polymerisation bei dem 1-Buten/Ethen-Molverhältnis von 0,25 erhalten wurde. Dieses Copolymer sieht besonders unterschiedlich aus im Vergleich zu den bis jetzt untersuchten Copolymeren. Die meisten Partikel sind fast komplett durchsichtig. Wenn manche Partikel wie Partikel 4, 7 und 3 näher betrachtet werden, ist ein kleiner Kreis in der Mitte zu sehen. Dieser Kreis ist auf nicht fragmentiertes Silica zurückzuführen. Dies ist belegt durch EDX-Analyse (Abschnitt 8.5). Die Fläche, die den Kreis umhüllt, besteht aus amorphen Copolymer und fragmentiertem Silica. Offensichtlich ist das Polymerisationsgeschehen hier erst bis zu diesem Stadium fortgeschritten.





Abb.8.13 Mikrographien von dem Katalysator M6 während der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation ($0,25 \text{ mol}_{1-\text{Buten}}/\text{mol}_{\text{Ethen}}$) bei 30°C und 2 bar Monomergasdruck.

Es ist sehr informativ, hier den Verlauf der Copolymerisation visuell zu betrachten (Abbildung 8.13). In den ersten 60 Minuten der Copolymerisation verhält sich der Katalysator wie gewöhnlich: die Partikel wachsen schnell und sind weiß gefärbt. Nach 90 Minuten ist eine Farbeänderung zu sehen: besonders die größten Körner fangen an, dunkler zu werden. Nach 120 Minuten sind alle Partikel viel dunkler als nach 60 Minuten Copolymerisation. Eine Erklärung dafür wird weiter unten gegeben (Abschnitt 8.5).

Auch hier wird der Vergleich des kinetischen Verhaltens des Katalysators M6 bei verschiedenen 1-Buten/Ethen-Verhältnissen (0,25, 0,11, 0,10, 0,09 und 0 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}) durch die ECD-Kurven dargestellt (Abbildungen 8.14-8.18). Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Auswertung dieser Bildfolge wegen des schlechten Bildkontrasts, der bei der Copolymerisation bei 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen} erhalten wurde, nur bis 122 Minuten durchgeführt werden konnte.

Aus dem Vergleich der Partikel mit gleicher Ausgangsgröße innerhalb der Verhältnisreihe erkennt man, dass die bei den Monomerverhältnissen von 0,11 bzw. 0,10 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen} erhaltenen Partikel am stärksten wachsen.



Abb.8.14 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.8.15 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,11 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.8.16 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,10 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.8.17 ECD-Kurven für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. 1-Buten/Ethen-Verhältnis: 0,09 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}.



Abb.8.18 ECD-Kurven für die Ethen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar.

Auch in diesem Fall zeigen die Homopolymerpartikel die kleinste Endgröße, weil die Partikel kristalliner und kompakter sind. Die Aktivität des Katalysators M6 bei den 1-Buten/Ethen-Verhältnissen von 0,11 und 0,10 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Abbildungen 8.15 und 8.16) ist höher als bei den anderen Verhältnissen, denn die Copolymerpartikelenddurchmesser sind größer. Hier ist die Copolymerdichte wahrscheinlich nicht viel unterschiedlich zwischen den drei mittleren Versuchen (0,11, 0,10 und 0,09 mol_{1-Butenen}/mol_{Ethen}), da der Anteil an 1-Buten im Copolymer ähnlich ist (Tabelle 8.5). Obwohl der 1-Butenanteil zwei mal soviel ist bei dem höchsten Monomerverhältnis 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}, ist trotzdem der Enddurchmesser der Partikel kleiner. Bei den Abbildungen 8.14-8.17 ist zu beachten, dass anders als bei der Propen-Ethen-Copolymerisation sich die einzelnen Induktionsperioden am Anfang der Reaktion bei der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation nicht sehr unterscheiden. Bei der Ethen-Homopolymerisation (Abbildung 8.18) ist keine ausgeprägte Induktionsperiode zu sehen. Die Ursache kann sein, dass beim industriellen Katalysatorsystem M6 gegenüber den Katalysatoren M1-M5 (Kapitel 2 und 3) ein anderes - offenbar zerbrecherlicheres - Silica gegeben war.

X _{1-Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{1-Buten} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer [*]	M _w (g/mol)	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
0,25	0,24	$0,14 \cdot 10^{6}$	3,5	0,0041	123
0,11	0,10	$0,31 \cdot 10^{6}$	3,0	0,0100	122
0,10	0,08	$1,78 \cdot 10^{6}$	4,2	0,0151	123
0,09	0,08	$0,92 \cdot 10^{6}$	4,5	0,0086	123
0	0	$0,85 \cdot 10^{6}$	4,0	0,0050	136

*: aus der ¹³C-NMR-Triadenverteilung bestimmt

Tabelle 8.5 Versuchsergebnisse der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysator-system M6 bei 30°C und 2 bar.

Tabelle 8.5 zeigt die Versuchsergebnisse der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Das Monomerverhältnis im Copolymer nimmt linear mit steigendem 1-Butenanteil im Comonomergas zu. Dies zeigt wieder, dass dieser Katalysator für die Copolymerisation von Ethen mit Spuren an α -Olefin-Comonomer konzipiert wurde. Die vorletzte Spalte in Tabelle 8.5 zeigt den Monomerverbrauch in l/h als

Maß der Aktivität des Katalysators. Auch hier ist der Comonomer-Effekt deutlich zu sehen: der Monomerverbrauch ist bei der Homopolymerisation viel geringer (Faktor 2 bis 3) als bei den Copolymerisationen bei den Monomerverhältnissen von 0,11, 0,10 und 0,09 mol_{1-Butenen}/mol_{Ethen} und zeigt ein Maximum bei dem Molverhältnis von 0,11 (Abbildung 8.19). Es ist festzustellen, dass dieses Maximum sehr schmal ist, d. h., der Comonomer-Effekt ist sehr empfindlich gegenüber der Comonomerkonzentration.



Abb.8.19 Comonomer-Effekt: der Monomergasverbrauch nimmt mit steigendem 1-Buten/Ethen-Verhältnis im Monomergas zu.

Bei dem Monomerverhältnis von 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen} sind der Verbrauch und daher auch die Aktivität des Katalysators am geringsten. Wir befinden uns hier nach Abbildung 8.19 im abfallenden Teil nach dem Maximum des Monomerverbrauchs, d. h., die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ist in zunehmendem Maße von der langsameren Insertionsgeschwindigkeit des α -Olefins geprägt.

Der Comonomer-Effekt wird auch von dem Molekulargewichtsverlauf bewiesen: am geringsten ergibt sich das Molekulargewicht des Copolymers bei großem 1-Buten-Gehalt (0,24 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}). Bei höherer 1-Buten-Konzentration im Copolymer findet die β -H-Eliminierungsreaktion leichter statt und daher nimmt das Molekulargewicht ab. Die Molekulargewichte zeigen ein Maximum bei dem 1-Butenanteil im Copolymer von 0,10. Wie

schon für die Propen-Ethen-Copolymerisation gefunden, sind alle Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n wegen der β -H-Eliminierung ziemlich breit.

In der letzten Spalte (Tabelle 8.5) sind die Schmelzpunkte zu sehen. Hier sind nur die Maxima der DSC-Kurven angegeben. Mit Ausnahme des Maximums des Homopolymers erscheinen die Maxima bei der selben Temperatur. Alle DSC-Kurven der Copolymeren zeigen aber eine Schulter, die mit steigendem 1-Butenanteil im Copolymer breiter wird. Dies ist auf niedrigmolekulare Copolymere zurückzuführen, die durch die zunehmende β -H-Eliminierungsreaktion erzeugt werden.

Die Tabelle 8.6 zeigt die aus den ¹³C-NMR-Spektren der Copolymeren experimentell bestimmten Triadenverteilungen. Man merkt sofort, dass mit Ausnahme des bei dem Monomergasverhältnis 0,25 erhaltenen Copolymers die Copolymere keine 1-Buten-Blöcke enthalten. Ferner sind auch hier weder EBB+BBE- noch BEB-Triaden zu sehen.

X _{1-Buten} /X _{Ethen} (mol/mol)	0,25	0,11	0,10	0,09
im Monomergas				
Triadenverteilung [*]				
EEE	0,523	0,698	0,759	0,772
BEE+EEB	0,233	0,208	0,180	0,155
BEB	0,048	0	0	0
BBB	0	0	0	0
EBB+BBE	0,079	0	0	0
EBE	0,118	0,094	0,061	0,073
$m_{1-Buten}/m_{Ethen}$	0,24	0,10	0,08	0,08
Diadenverteilung**				
EE	0,64	0,80	0,85	0,85
EB+BE	0,32	0,20	0,15	0,15
BB	0,04	0	0	0

*: aus den ¹³C-NMR-Spektren

**: aus der Triadenverteilung berechnet

Tabelle 8.6 Experimentell bestimmte Triaden- und berechnete Diadenverteilungen der Ethen-1-Buten-Copolymeren.

Dies zeigt, dass Katalysatorsystem M6 dazu neigt, isolierte 1-Buten-Einheiten in die Polyethylenkette bei geringerer 1-Buten-Konzentration im Monomergas einzubauen; dies war schon für die Ethen-Propen-Copolymerisation gefunden worden. Wegen der Überlappung der einzelnen Signale ist hier die experimentelle Diadenverteilung nicht bestimmbar. Darum wurde diese aus den Triadenverteilungen berechnet und für die Bestimmung der r-Parameter nach der Markov-Statistik erster Ordnung verwendet.

X _{1Buten} /X _{Ethen} (mol/mol)	Diadenverteilung		Markov-Modell zweiter Ordnung		
im Monomergas	r_1	r ₂	r ₁₁	r ₁₂	r ₂₁
0,25	1,0	0,85	1,13	1,32	$0,65 (r_{22} = 0)$
0,11	0,90	0	0,76	0,004	n.b. [*]
0,10	1,13	0	1,17	0,13	n.b.*
0,09	0,98	0	1,13	0,08	n.b.*

*: nicht bestimmbar

Tabelle 8.7 Copolymerisationsparameter für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit demKatalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar.

Die Tabelle 8.7 zeigt die berechneten Copolymerisationsparameter für die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 bei 30°C und 2 bar. Die zweite und dritte Spalte stellen die nach der Diadenverteilung berechneten r-Parameter dar. Innerhalb der Monomerverhältnisreihe bleibt r_1 ziemlich konstant und r_2 ist bei den geringen Monomerverhältnissen wie erwartet gleich null. Bei dem Monomerverhältnis von 0,25 mol_{1-Buten}/mol_{Ethen} ist r_2 nicht gleich null, da BB-Blöcke in der Diadenverteilung vorhanden sind. Das zeigt, wie ungenau die Diadenanalyse ist. Die Berechnung der r-Parameter nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung ist nur für das bei dem Monomergasverhältnis 0,25 erhaltene Copolymer sinnvoll, da die vollständige Triadenverteilung vorhanden ist. Die 1-Buten-Ethen-Copolymerisation liefert die gleichen Ergebnisse wie bei der vorher geschilderten Propen-Ethen-Copolymerisation (Abschnitt 8.2).

8.4 EDX-Analyse vom Katalysatorsystem M6 und von Propen-Ethen-Copolymeren

Die EDX-Analyse erlaubt die Bestimmung der Elementverteilung für manche Komponenten - wie Aluminium, Silizium und Kohlenstoff - der betrachteten Partikel. Diese Methode wurde für die Untersuchung von Katalysatorsystem M6 und seine Copolymeren verwendet.

Im Abschnitt 8.2 wurde über den Einfluss des Comonomers auf die Partikelexpansion berichtet. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Induktionsperiode mit steigendem Propenanteil im Monomergas ausgeprägter wird.

Wie schon erwähnt, wurde die Propen-Ethen-Copolymerisation bei dem Verhältnis von 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} durchgeführt und nach 18 bzw. 38 Minuten unterbrochen. Die so erhaltenen Partikel wurden durch EDX-Analysen untersucht und mit den EDX-Ergebnissen vom reinen Katalysator M6 verglichen.

Abbildung 8.20 zeigt die SEM-Übersichtsaufnahme von Blockanschnitten von reinem Katalysatorsystem M6 sowie zugehörige Elementverteilungsbilder für Aluminium und Silizium.



Abb.8.20 SEM-Übersichtsaufnahmen (a) von Blockanschnitten vom Katalysator M6 sowie die zugehörigen Elementverteilungsbilder für Aluminium (b) und Silizium (c).



Al Ka1





In Abbildung 8.20 a-c ist zu sehen, dass die Elementverteilung überwiegend gleichmäßig für alle Partikel ist. Um eine noch genauere Untersuchung der Elementverteilung durchzuführen, wurden einzelne Partikel vergrößert. Eine Katalysatorpartikel (Kreis in Abbildung 8.21-a) wurde ausgewählt und in Abbildung 8.21c-e sind die Elementverteilungsbilder der Vergrößerung (Abbildung 8.21-b) dargestellt.

In der Vergrößerung der eingekreisten Partikel (Abbildung 8.21-b) sind dunkelgraue eckige Teile zu erkennen. Diese sind ursprüngliche SiO₂-Granulate, die vom helleren Wasserglas zusammengehalten werden. Man erkennt hier auch die schwarzen Kavitäten, die mit Einbettungsharz gefüllt sind. Diese sind auch bei der Siliziumverteilung (Abbildung 8.21-d) als schwarze Flecken zu erkennen. Das Aluminium (Abbildung 8.21-c) ist durch die ganze Partikel gut verteilt und aus diesem Befund kann man annehmen, dass das Zirkonium ebenso gleichmäßig verteilt ist. Abbildung 8.21-e zeigt die Kohlenstoffverteilung, die Partikel ist fast komplett schwarz, da sich kein Kohlenstoff in der Partikel befindet. Die roten Flecken in dem Korn können damit erklärt werden, dass das Harz, das für das Einbetten benutzt wurde, in die größten Kavitäten eingedrungen ist.

Abbildung 8.22 zeigt die SEM-Übersichtsaufnahme der Blockanschnitte vom Katalysatorsystem M6 nach 18 Minuten Copolymerisation bei 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}, 30°C und 2 bar. Dieses Zeitintervall wurde so ausgewählt, dass man sich am Ende der Induktionsperiode in Abbildung 8.3 befindet. Bei der Betrachtung von Abbildung 8.22-a sieht man, dass die Partikel nun eine hellere Färbung am Rand zeigen. Das wurde bei dem ursprünglichen Katalysator nicht gefunden (Abbildung 8.20-a). Diese helleren Ringe entsprechen dem Copolymer, das sich zuerst am Rand der Partikel bildet. Das stimmt mit dem überein, was in dem "polymer growth and particle expansion model" beschrieben ist, nämlich dass sich am Anfang der Polymerisation eine Polymerhülle am Rand der Körner bildet.

Aus den Aluminium- und Silizium-Verteilungen (Abbildungen 8.22 b und c) ist keine deutliche Fragmentierung zu erkennen. Anderseits ist bei der Kohlenstoffverteilung zu sehen, dass es am Rand der Partikel eine höhere Kohlenstoffkonzentration gibt.

Dies kann durch die Analyse der Vergrößerung einer weiteren Partikel, die in Abbildung 8.22-a mit einem Kreis gekennzeichnet ist, besser erfassen werden (Abbildung 8.23 a-d).



300µm

Elektronenbild 1



Elektronenbild 1



Al Ka1





C Ka1_2 Si Ka1 Abb.8.21-a SEM-Übersichtsaufnahmen von Blockanschnitten vom Katalysator M6 sowie die zugehörigen Elementverteilungsbilder. Abb.8.21-b: Vergrößerung der eingekreisten Partikel, c: Aluminium, d: Silizium und e: Kohlenstoff.



Elektro



Al Ka1



Si Ka1





Abb.8.22 SEM-Übersichtsaufnahmen (a) von Blockanschnitten vom Katalysator M6 nach 18 Minuten Copolymerisation von Propen-Ethen (0,25 mol/mol) bei 30°C und 2 bar sowie die zugehörigen Elementverteilungsbilder für Aluminium (b), Silizium (c) und Kohlenstoff (d).

Diese Vergrößerung (Abbildung 8.23-a) der in Abbildung 8.22-a eingekreisten Partikel zeigt deutlich, dass diese noch nicht fragmentiert ist. Aus den Aluminium- und Silizium-Verteilungen (Abbildungen 8.23 b und c) sieht man, dass die linke Seite der Partikel weniger gefärbt ist; d. h., die Konzentration dieser zwei Elemente ist hier geringer. Das wiederum könnte ein Beweis dafür sein, dass hier die Fragmentierung gerade angefangen hat. Aus der Analyse der Kohlenstoffverteilung (Abbildungen 8.23 d) ist zu sehen, dass die Kohlenstoffund folglich auch Copolymerkonzentration am Rand des Korns höher ist.



Si Ka1

C Ka1_2

Abb.8.23-a Vergrößerung der in Abbildung 8.22-a eingekreisten Partikel und zugehörigen Elementverteilungsbilder für Aluminium (b), Silizium (c) und Kohlenstoff (d).

Die gleiche Untersuchung wurde für Partikel durchgeführt, die nach 38 Minuten Propen-Ethen-Copolymerisation bei $0,25 \text{ mol}_{Propen}/\text{mol}_{Ethen}$, 30° C und 2 bar erhalten worden waren. Nach 38 Minuten befindet sich man in der Mitte der größten Steigung in Abbildung 8.3, wo die Fragmentierung voll stattfindet.

In der EDX-Analyse der polymerisierten Partikel nach 38 Minuten sind aber weder Aluminium noch Silizium zu sehen. Das bedeutet, dass diese Elemente so fein verteilt im Copolymer sind, dass es keine Stelle gibt, wo sie genug konzentriert sind, um detektiert zu werden. Dies beweist, dass diese Partikel schon nach 38 Minuten Copolymerisation vollständig fragmentiert sind.

8.5 EDX-Analyse von den 1-Buten-Ethen-Copolymeren

Bei der 1-Buten-Ethen-Copolymerisation (0,25 $mol_{1-Buten}/mol_{Ethen}$) bei 30°C und 2 bar Monomergasdruck hatte sich gezeigt, dass das Copolymer gegen Ende der Copolymerisation durchsichtig war und dass ein Kreis in der Partikel zu sehen war.



300µm

¹ Elektronenbild 1







Abb.8.24 SEM-Übersichtsaufnahmen (a) von Blockanschnitten vom Katalysator M6 nach 175 Minuten Copolymerisation von 1-Buten-Ethen (0,25 mol/mol) bei 30°C und 2 bar sowie die zugehörigen Elementverteilungsbilder für Aluminium (b), Silizium (c).

Durch die EDX-Untersuchung sollte festgestellt werden, ob die Partikel unvollständig fragmentiert sind oder ob die Kreise in der Mitte nur ein optischer Effekt sind. Wegen der Schwierigkeit beim Schneiden der Proben sind die SEM-Aufnahmen nicht leicht zu erfassen. Abbildung 8.24-a zeigt die SEM-Übersichtsaufnahme der Copolymerpartikel. Zur besseren Erfassung des Bildes wurden drei Körner eingekreist. Anhand der Aluminium- und Silizium-Verteilungen (Abbildungen 8.24 b und c) erkennt man, dass die Partikel nach 175 Minuten Copolymerisation noch nicht fragmentiert sind. Wie bereits im Abschnitt 8.3 erklärt, liegt das daran, dass die β -H-Eliminierungsreaktion mit steigendem Comonomeranteil im Monomergas vermehrt stattfindet und deswegen weitgehend niedrigmolekulare Copolymere hergestellt werden, die keine genügenden hydraulischen Kräfte zur Partikelfragmentierung entwickeln.

8.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Comonomer-Effekt mit Hilfe der Videomikroskopie untersucht. Ein industrielles Katalysatorsystem (M6) wurde bei der Copolymerisation in der Gasphase beobachtet. Ethen-Propen und Ethen-1-Buten wurden bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen polymerisiert. Die anfängliche Absicht dieses Teils der Arbeit war, festzustellen, ob es möglich ist, den Comonomer-Effekt visuell zu sehen. Es wurde beobachtet, dass der Partikelenddurchmesser mit zunehmendem Comonomeranteil im Copolymer größer wird. Dies spiegelt sich aber nicht im Monomerverbrauch wider, der Verhältnisreihe Maximum innerhalb der ein erreicht und mit steigender Comonomerkonzentration im Monomergas wieder abnimmt. Die videomikroskopische Untersuchung war aber erforderlich zur Beobachtung der unterschiedlich ausgeprägten Induktionsperioden bei verschiedenen Monomerverhältnissen. Daher war es zusammen mit der ¹³C-NMR-Analyse des Copolymers bei verschiedenen Reaktionszeiten möglich, eine Erklärung für die längere Induktionsperiode mit zunehmendem Comonomeranteil im Copolymer zu geben.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass Katalysatorsystem M6 meist nur isolierten Propen-Einheiten in die Polyethylenkette einbaut. Wenn die Comonomerkonzentration hoch genug ist, dann können auch Zweierblöcke entstehen. Insbesondere mit Hilfe der Videomikroskopie war zu sehen, dass das Profil des Verlaufes der Reaktion vom Comonomeranteil stark beeinflusst ist. Durch die ¹³C-NMR-Analyse wurde gefunden, dass sich die Zusammensetzung des Copolymers während der Copolymerisation ändert. Die SEM-Analyse bestätigte, dass sich am Anfang der Reaktion eine Copolymerhülle bildet, die

129

reich an Ethen ist. Dies resultiert in einer schlechteren Comonomerdiffusion durch diese Schicht zu den aktiven Zentren. Die SEM-Analyse ergab außerdem, dass bei hoher 1-Buten-Konzentration im Monomergas niedrigmolekulare Copolymere entstehen und daher die Partikel nicht fragmentiert werden. Diese Oligomere entstehen aus der β -H-Eliminierungsreaktion, die bei hohem Comonomeranteil im Monomergas begünstigt wird. Ausschließlich mit Hilfe der Videomikroskopie-Untersuchung war es möglich solche Phänomene zu beobachten, die ansonsten bei integralen Methoden unbekannt bleiben würden.
9 Untersuchung der Katalysatoren M7 und M8 bei der Ethen-Propen-Copolymerisation

9.1 Einleitung

Metallocen-Katalysatoren sind für die Herstellung von Ethylen- α -Olefin-Copolymeren industriell interessant. Durch die Modifikation von strukturellen Eigenschaften des Katalysators, wie Metall, Subsituenten am Liganden, Gegenwart und Länge der Brücke, werden die Comonomeranlagerung und damit die Copolymer-Eigenschaften beeinflusst. Allgemein gilt, dass *ansa*-Metallocene, die 1-2 Atome in der Brücke tragen, eine höhere Comonomeranlagerung zeigen, als die entsprechenden unverbrückten Gegenstücke. Die Erklärung dafür besteht darin, dass der Koordinationsöffnungswinkel bei den verbrückten Systemen größer ist und dadurch der Zugang des α -Olefin-Comonomers zum Metallzentrum einfacher ist. Auch die Struktur der Liganden kann die Reaktionskinetik beeinflussen; so führen sperrigere Liganden zu einer geringeren Einlagerung des Comonomers im Copolymer.

In diesem Kapitel werden zwei im Labor synthetisierte Metallocen-Systeme M7 und M8 vorgestellt (siehe Tabelle1.1 im Abschnitt 1.11), welche eine vier Kohlenstoffatome lange Brücke tragen. Die beiden Systeme unterscheiden sich in der Art des Liganden: bei M7 handelt sich um einen einfachen Cyclopentadienylliganden (Cp), während M8 einen voluminöseren Indenylliganden (Ind) besitzt. Beide Systeme sind auf dem gleichen Silicatyp geträgert. Mit Hilfe der Videomikroskopie wird die Copolymerisation von Propen und Ethen untersucht und die Unterschiede des kinetischen Verhaltens jedes Katalysators werden hier behandelt.

9.2 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7



Katalysatorsystem M7 besteht aus dem auf MAO/SiO₂-geträgerten Metallocen [But-2-en-1,4-diyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid. Die Beladung auf dem Träger beträgt: Al = 13,1 Gew.% und Zr =0,21 Gew.%. Die Propen-Ethen-Copolymerisationen mit dem

Katalysatorsystem M7 wurden bei fünf verschiedenen Molverhältnissen (0, 0,11, 0,25, 0,43 und 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}, siehe Tabelle 9.1) der Ausgangsmonomergase bei 50°C und 3 bar durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 9.1 eine Folge von Bildern, die während der Copolymerisation von Propen mit Ethen (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden.







Abb.9.1 Mikrographien vom Katalysator M7 während der Propen-Ethen-Copolymerisation (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) bei 50°C und 3 bar Monomergasdruck.

Am Anfang der Copolymerisation sind die Partikel gelb-weiß gefärbt und annähernd rund. Es fällt auf, dass eine Partikel (Quadrat in Abbildung 9.1 nach 0 Sekunden) eckig und dunkel ist. Dies ist auch hier ein Beweis, dass die Verteilung der Elemente (Aluminium und Zirkonium) in diesem einzelnen Korn nicht homogen ist und die Morphologie dieser Partikel bei der Herstellung des Kieselgels nicht zufriedenstellend ist (siehe "Einleitung"). Nach einer Minute ist die Partikel im Quadrat aufgrund der Copolymerschicht, die am Rand der Partikel wächst, (Abbildung 9.1 nach 1 Minute) heller. Dieses Korn wurde natürlich für die digitale Auswertung nicht verwendet. Nach 30 Minuten Polymerisation wachsen alle Partikeln, das heißt, die Fragmentierung hat schon angefangen. Noch deutlicher ist die Größenänderung zwischen der Aufnahme nach 30 Minuten und der nach 60 bzw. 90 Minuten. Alle Partikel sind aktiv und wachsen bis zum Ende der Copolymerisation. Nach 165 Minuten der Copolymerisation (Abbildung 9.1) erkennt man, dass die Form der meisten einzelnen Körner beibehalten wurde. Die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica wurde also erfüllt. Das ist eine Bestätigung dafür, dass die Verteilung des Aluminiums der meisten Körner regelmäßig ist.

Um den Vergleich des kinetischen Verhaltens des Katalysators M7 bei verschiedenen Propen/Ethen-Verhältnissen zu ziehen, wird auch hier das Wachstum der Partikel während der Copolymerisation durch die ECD-Kurven dargestellt. Die Auftragung des ECDs gegen die Zeit bei der Propen-Ethen-Copolymerisationen (0, 0,11, 0,25, 0,43 und 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysatorsystem M7 zeigen die Abbildungen 9.2-9.6.

Auf den ersten Blick scheint die Aktivität des Katalysatorsystems bei den Propen-Ethen-Verhältnissen von 0,11 und 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Abbildungen 9.3 und 9.4) höher zu sein als bei den anderen Verhältnissen von 0,43 und 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Abbildungen 9.5 und 9.6). Der Enddurchmesser der Partikel in den letzten zwei Fällen (0,43 und 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) ist kleiner als der bei den höheren Monomergasverhältnissen. In Abbildung 9.2 sind die ECD-Kurven für die Ethen-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar Ethen zu sehen. Hier ist die Endgröße der Partikel mit der bei den Verhältnissen von 0,11 und 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} erhaltenen vergleichbar. Das heißt, dass die Homopolymer- und Copolymerdichten sich nicht stark von einander unterscheiden und dies resultiert in einem ähnlich großen Partikelvolumen.



Abb.9.2 ECD-Kurven für die Ethen-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar.



Abb.9.3 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,11 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.4 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.5 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,43 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.6 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.

Bei Abbildung 9.2-9.6 ist zu beachten, dass die verschiedenen Diagramme unterschiedliche Induktionsperioden am Anfang der Copolymerisation zeigen.

Bei der Ethen-Homopolymerisation (Abbildung 9.2) ist keine Induktionsperiode zu sehen, was sich von dem üblichen Verlauf von SiO_2 -geträgerten Systemen (Kapitel 2 und 3) unterscheidet.

Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das Trägermaterial weicher ist als das im Kapitel 2 beschrieben und somit schneller fragmentiert. Bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,11 mol_{Propen}/mol_{Ethen} (Abbildung 9.3) ist die Steigung am Anfang der Copolymerisation geringer als die bei der Homopolymerisation. Die Anfangssteigung wird mit zunehmender Propen-Konzentration im Monomergas immer geringer um schließlich in eine Induktionsperiode überzugehen (siehe Unterschied am Anfang der Reaktionsverläufe von Abbildung 9.2-9.6). In Abbildung 9.6 (0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) ist die Induktionsperiode dann deutlich zu sehen. Die Erklärung dafür ist, dass sich am Anfang der Copolymerisation eine Copolymerhülle bildet, die reich an Ethen und hoch kristallin ist. Diese kristalline Schicht verhindert die Diffusion des Propens zu den aktiven Zentren und führt so zu einer erniedrigten Aktivität. Über dieses Phänomen wurde bereits im Abschnitt 8.2 berichtet. Außerdem ist zu beachten, dass der Ethenpartialdruck bei höherem Propenanteil im Monomergas geringer ist und das führt ebenfalls zu einer langsameren Reaktion.

Tabelle 9.1 fasst die Versuchsergebnisse der Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar zusammen. Das Monomerverhältnis im Copolymer nimmt mit steigendem Propen-Anteil im Comonomergas linear zu. Die vorletzte Spalte der Tabelle zeigt die Aktivität des Katalysators als Monomerverbrauch in l/h; dieser ist bei der Homopolymerisation ein wenig geringer als bei der Ethen-Propen-Copolymerisation bei dem Molverhältnis von 0,11, d. h., dass hier kaum ein Comonomer-Effekt sichtbar ist. Bei dem Comonomerverhältnis von 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen} nimmt der Monomerverbrauch mit steigendem Propenanteil wieder ab, wahrscheinlich dadurch, dass die Insertion des Propens langsamer erfolgt.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer [*]	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
0	0	$1,3.10^{7}$	4,1	0,008	137
0,11	0,03	240000	2,2	0,010	120
0,25	0,06	180000	3,0	0,008	113 (104)
0,43	0,10	75000	3,0	0,006	106 (91)
0,67	0,18	45000	3,8	0,005	-

*: aus der ¹³C-NMR-Diadenverteilung bestimmt

Tabelle9.1VersuchsergebnissederEthen-Propen-CopolymerisationmitdemKatalysatorsystemM7 bei 50°C und 3 bar.

Der Schmelzpunkt sinkt mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas von 137°C für das Homopolymer bis 106°C für das Copolymer bei dem Verhältnis von 0,43 mol_{Propen}/mol_{Ethen}. Bei den Verhältnissen von 0,25 und 0,43 mol_{Propen}/mol_{Ethen} im Comonomergas findet man eine Schulter bei tieferer Temperatur (in Klammern); dies wird wahrscheinlich von Copolymeren verursacht, die ein geringeres Molekulargewicht besitzen. Das Molekulargewicht ist bei dem Homopolymer Polyethylen viel höher als bei den Copolymeren und nimmt mit steigendem Propenanteil im Copolymer ab. Am geringsten ist das Molekulargewicht bei einem Propen/Ethen Molverhältnis von 0,18 im Copolymer. Die

Erklärung für die Abnahme der Molekulargewichte ist, dass die β -H-Eliminierungsreaktion bei höherer Propenkonzentration häufiger stattfindet. Die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n sind alle ziemlich breit, das liefert noch mal einen Beweis dafür, dass die β -H-Eliminierungsreaktion leichter auftritt.



Abb.9.7 dECD/dt-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar. Eine Partikel (ca.38 µm) für jedes Comonomer-Verhältnis ist hier gezeigt.

In Abbildung 9.7 sind die dECD-Kurven nach dt von einer Partikel (38 µm) für jedes Comonomer-Verhältnis in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die dECD/dt-Kurven sind ein Maß der Wachstumsgeschwindigkeit und zeigen wie schnell das Maximum der ECD-Kurven erreicht wird. Abbildung 9.7 zeigt, dass die Maxima zu verschiedenen Zeiten in Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis erscheinen; dies bedeutet, dass das Monomerverhältnis einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Wie erwartet, verläuft die Homopolymerisation am schnellsten. Das Maximum der ECD-Kurve der Copolymerisation bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,25 ist etwa sechs Minuten verzögert, während das Maximum bei dem Verhältnis von 0,43 mol_{Propen}/mol_{Ethen} zwölf Minuten verzögert ist. Bei der höchsten Comonomerkonzentration im Monomergas wird das Maximum am langsamsten erreicht und dies weist darauf hin, dass die Copolymerisation mit zunehmender Comonomerkonzentration langsamer verläuft. Anhand der Ordinatenwerte sieht man, dass der ECD-Wert bei der Homopolymerisation am stärksten zunimmt. Dies zeigt, dass die Partikel hier bei der Homopolymerisation schneller wachsen und größer werden als bei den Copolymerisationen. Ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass durch den geringeren Öffnungswinkel die Polymerisation von Propen und höheren α -Olefinen sehr erschwert ist und dadurch sehr langsam verläuft. D.h., dass bei der hier geschilderten Copolymerisation die Bruttogeschwindigkeit so gering ist, dass die Partikel bei gleich betrachteter Polymerisationszeit nur wenig wachsen.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Copolymeren wurden ausgewertet, um die experimentellen Diaden- und Triadenverteilungen zu bestimmen. Tabelle 9.2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

0,11	0,25	0,43	0,67
0,911	0,840	0,790	0,601
0,0705	0,104	0,132	0,241
0	0	0	0,030
0	0	0	0
0	0	0	0
0,019	0,056	0,079	0,123
0,02	0,06	0,09	0,15
0,935	0,880	0,822	0,691
0,065	0,120	0,178	0,309
0	0	0	0
0,03	0,06	0,10	0,18
	0,11 0,911 0,0705 0 0 0 0,019 0,02 0,935 0,065 0 0,03	0,11 0,25 0,911 0,840 0,0705 0,104 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0,019 0,056 0,02 0,06 0,935 0,880 0,065 0,120 0 0 0,03 0,06	0,11 0,25 0,43 0,911 0,840 0,790 0,0705 0,104 0,132 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0,019 0,056 0,079 0,02 0,06 0,09 0,935 0,880 0,822 0,065 0,120 0,178 0 0 0 0 0,03 0,06 0,10

*: aus den ¹³C-NMR-Spektren

Tabelle 9.2 Vergleich der experimentell bestimmten Diaden- und Triadenverteilungen derEthen-Propen-Copolymere.

Anhand der Triadenverteilung sieht man sofort, dass die Copolymere keine Propen-Blöcke enthalten. Ferner sind auch keine PEP-Sequenzen in den ersten drei Spalten der Tabelle zu sehen. Dies heißt, dass das Katalysatorsystem M7 dazu neigt, isolierte Propen-Einheiten in die Polymerkette einzubauen. Es ist zu sehen, dass nur im Falle einer hohen Propen-Konzentration im Monomergas die PEP-Triade zu sehen ist, das heißt, dass erst bei höherem Propen-Gehalt im Copolymer (0,18 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) einzelne PEP-Blöcke existieren. Dies lässt sich mit der langen Brücke zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden, welche die Einlagerung von zwei aufeinander folgender Propen-Einheiten verhindert, erklären.

Aus dem Vergleich der experimentell bestimmten Diaden- und Triadenverteilungen der Ethen-Propen-Copolymere ist zu erkennen, dass sich die mit den beiden Methoden bestimmten mol_{Propen}/mol_{Ethen}-Verhältnisse im Copolymer nicht stark voneinander unterscheiden. In Tabelle 9.3 ist die Auswertung nach dem Markov-Modell erster Ordnung anhand der Diadenverteilung und nach dem Markov-Modell zweiter Ordnung anhand der Triadenverteilung erfolgt.

Dies ist hier ein Kompromiss wegen der zahlreich fehlenden Triaden in Tabelle 9.2. Beide Auswertungen sind daher unbefriedigend, jedoch zeigt auch diese Tabelle, dass nach den r_1 bzw. r_{11} -Werte der Katalysator im wesentlichen Ethen bevorzugt.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol)	Diadenverteilung		Markov-Modell zweiter Ordnung			
1m Monomergas	r_1	r ₂	\mathbf{r}_{11}	r ₁₂	r ₂₁	
0,11	3,2	0	3,6	0,7	n.b.*	
0,25	3,7	0	3,9	0	43,9	
0,43	4,0	0	4,9	0	12,7	
0,67	3,0	0	3,4	0,01	3,6	

*: nicht bestimmbar

Tabelle 9.3 Copolymerisationsparameter für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit demKatalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar

Tabelle 9.4 stellt die durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten für die erhaltenen Propen-Ethen-Copolymere dar. Anhand der Tabelle sieht man sofort, dass ausschließlich isolierte Propen-Einheiten im Copolymer vorliegen. Dies führt dazu, dass unabhängig vom Monomerverhältnis im Comonomergas das Copolymer keine Propen-Blocksequenzen enthält. Die Sequenzlänge an Ethen nimmt mit steigendem Propenanteil im Monomergas ab. Daher nimmt auch in gleiche Richtung die Fähigkeit zu Kristallisation ab.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	n(E)*	n(P)*	S.N.**
0,11	27,8	1	3,5
0,25	18,1	1	5,2
0,43	14,0	1	6,6
0,67	5,8	1	15,0

*: durchschnittliche Sequenzlänge

**: Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheiten

Tabelle 9.4 Durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl Monomerblöcke per 100 Einheiten für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei 50°C und 3 bar.

Dadurch werden die Eigenschaften des Copolymers, wie Kristallinität, Partikelvolumen und Dichte, vom Monomerverhältnis stark beeinflusst. Dies spiegelt sich auch im Schmelzpunkt wider, welcher mit abnehmender Sequenzlänge (0,11 bis 0,43 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) fällt.

Die erhaltenen experimentellen Daten liefern einen Beweis dafür, dass das Katalysatorsystem M7 nur isolierte Propen-Einheiten in der Polyethylenkette einbaut und dass einzelne PEP-Einheiten erst bei höherem Propenanteil im Copolymer zu sehen sind. Insbesondere mit Hilfe der Videomikroskopie ist zu sehen, dass das Verhalten des Copolymerisationsverlaufs vom Comonomeranteil stark beeinflusst wird. Mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas nimmt die Aktivität des Katalysators ab.

Besonders interessant ist auch die Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M7 bei gleicher Molmenge an Ethen und Propen (1,01 mol_{Propen}/mol_{Ethen}), 50°C und 3 bar (Abbildung 9.8). Vor der Copolymerisation (Abbildung 9.8 nach 0 Sekunden) sind die Partikel allgemein rund und gelb-weiß gefärbt. Nach 30 Minuten Copolymerisation ist ein wesentliches Wachstum zu sehen, wobei manche Körner eine dunklere Färbung angenommen haben. Zum Beispiel ist jetzt die eingekreiste Partikel nahezu dunkel gefärbt (Abbildung 9.8); diese Partikel ist für die digitale Auswertung nicht verwendbar, da der Kontrast zwischen dem Korn und dem Hintergrund zu gering ist.





Abb.9.8 Mikrographien von Katalysator M7 während der Propen-Ethen-Copolymerisation (1,01 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) bei 50°C und 3 bar Monomergasdruck.

Nach 60 Minuten sind fast alle Partikel dunkel geworden. Man sieht aber jetzt, dass manche Körner von einem hellen Ring umgeben sind. Die Erklärung dafür ist wieder, dass das Copolymer amorph ist und daher durchsichtig.

Nach 175 Minuten Copolymerisation zeigen fast alle Partikel den "Licht-Ring". Die Körner sind nicht viel gewachsen und das ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit bei höherer Propen-Konzentration langsamer verläuft. Im Rechteck (Abbildung 9.8 nach 175 Minuten oben rechts) sieht man die Vergrößerung einer Partikel, die von einem Halo umgeben ist. Dieser Halo besteht wahrscheinlich aus Oligomeren, die in Hexan löslich sind. Dies bestätigt sich in dem Molekulargewichtsverlauf.

9.3 Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8



Katalysatorsystem M8 besteht aus dem auf MAO/SiO₂-geträgerten Metallocen rac-[But-2-en-1,4-diyl-bis(η^5 -indenyl)]-zirkoniumdichlorid. Die Beladung auf dem Träger beträgt: Al = 13,6 und Zr =

0,21 Gew.%. Die Propen-Ethen-Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem M8 wurden bei vier verschiedenen Verhältnissen (0,25 mol/mol, 0,67 mol/mol, 1 mol/mol und 1,5 mol/mol, siehe Tabelle 9.5) der Ausgangsmonomergase bei 50°C und 3 bar durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 9.9 eine Folge von Bildern, die während der Propen-Ethen-Copolymerisation (1 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) aufgenommen wurden.





Abb.9.9 Mikrographien von Katalysator M8 während der Propen-Ethen-Copolymerisation (1 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) bei 50°C und 3 bar Monomergasdruck.

Vor der Copolymerisation sind die Partikel gelb-weiß gefärbt und annähernd rund. Auch in diesem Fall kann man eine Partikel sehen (Kreis Abbildung 9.9 nach 0 Sekunden), die eckig und dunkel ist. Wie bereits erklärt, liegt dies daran, dass die Verteilung der Elemente (Aluminium und Zirkonium) auch in diesem Korn nicht homogen ist. Nach 15 Minuten Polymerisation zeigen alle Partikeln ein wesentliches Wachstum. Die Fragmentierung hat also schon angefangen. Noch deutlicher ist die Größeänderung zwischen den Aufnahmen nach 15, 60 und 165 Minuten. Alle Partikel sind aktiv und wachsen bis zum Ende der Copolymerisation. Nach 165 Minuten (Abbildung 9.9) ist zu sehen, dass die Form der meisten Körner überwiegend beibehalten wurde. Die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica wurde in diesem Fall erfüllt. Die Aluminiumverteilung der Körner ist somit nahezu regelmäßig.

Es ist wesentlich, dass im Gegensatz zu Katalysatorsystem M7 Katalysator M8 bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 1,01 mol/mol ein Copolymer produzierte, das fester und kristalliner ist. Keine Partikel in Abbildung 9.9 ist durchsichtig. Eine Erklärung dafür wird weiter unten in diesem Abschnitt gegeben.

Das kinetische Verhalten des Katalysators M8 bei verschiedenen Propen/Ethen-Verhältnissen wird wieder über das Wachstum der Partikel während der Copolymerisation durch die ECD-Kurven erfasst. Die Auftragung der ECD-Werte gegen die Zeit bei der Propen-Ethen-Copolymerisationen (0,25, 0,67, 1 und 1,5 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysatorsystem M8 ist in Abbildung 9.10-9.13 dargestellt.

Dadurch sinkt die Aktivität des Katalysatorsystems mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis. Die Endgröße der Partikel, die gleichen Ausgangsdurchmesser hatten, nimmt von Abbildung 9.10 (0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) bis Abbildung 9.13 (1,5 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) ab. In den Abbildungen 9.10-9.13 ist zu beachten, dass die verschiedenen Diagramme keine deutliche Induktionsperiode am Anfang der Copolymerisation zeigen.

Die geringere Aktivität des Katalysators M8 mit zunehmender Propen-Konzentration im Monomergas spiegelt sich in dem Verlauf des Monomerverbrauchs innerhalb der Copolymerisationsreihe wider (Tabelle 9.5).



Abb.9.10 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,25 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.11 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.12 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 1,0 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.



Abb.9.13 ECD-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Propen/Ethen-Verhältnis: 1,5 mol_{Propen}/mol_{Ethen}.

Tabelle 9.5 fasst die Versuchsergebnisse der Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar zusammen. Das Monomerverhältnis im Copolymer nimmt mit steigendem Propen-Anteil im Comonomergas zu. Im Vergleich zu Tabelle 9.1 im vorhergehenden Abschnitt ist der Anteil an Propen im Copolymer bei Katalysator M8 im Allgemeinen geringer als bei M7. Zum Beispiel wurden beide Katalysatorsysteme für die Copolymerisation bei den Verhältnissen von 0,25 und 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen} verwendet und M7 zeigt jeweils einen höheren Einbau von Propen als M8: 0,06 (M7) zu 0,04 (M8) und 0,18 (M7) zu 0,06 (M8). Dies weist darauf hin, dass der Einbau von Propen bei dem größeren Indenyl-Liganden schwieriger ist als bei dem Cyclopentadienyl-Liganden. Die vorletzte Spalte in Tabelle 9.5 zeigt die Aktivität des Katalysators als Monomerverbrauch in l/h. Hier, scheint sich ein Comonomer-Effekt zu zeigen: der Monomerverbrauch ist bei der Homopolymerisation geringer als bei der Copolymerisation bei dem Propen/Ethen-Verhältnis von 0,25.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Copolymer [*]	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Monomergas- Verbrauch (l/h)	T _m (°C)
0	0	820000	2,1	0,003	136,1
0,25	0,04	260000	2,0	0,010	128,3
0,67	0,06	-	-	0,005	124,3
1.01	0,09	150000	3,0	0,004	124,0
1,5	0,10	-	-	0,002	-

*: aus der ¹³C-NMR-Diadenverteilung bestimmt

Tabelle 9.5 Versuchsergebnisse der Ethen-Propen-Copolymerisation mit dem Katalysator-system M8 bei 50°C und 3 bar.

Der Schmelzpunkt fällt auch hier mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis im Monomergas von 136°C für das Homopolymer auf 124,0°C für das Comonomerverhältnis von 1,01 mol_{Propen}/mol_{Ethen}. Das Molekulargewicht ist bei dem Homopolymer viel höher als bei den Copolymeren und nimmt mit steigendem Propenanteil im Copolymer ab. Die Erklärung ist, dass die β -H-Eliminierungsreaktion bei höherer Propenkonzentration häufiger stattfindet.



Abb.9.14 dECD/dt-Kurven für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Zwei Partikel (ca. 45 µm) für jedes Verhältnis sind hier gezeigt.

In Abbildung 9.14 sind die dECD-Kurven nach dt in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Abbildung 9.14 zeigt, dass die Maxima zu verschiedenen Zeiten in Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis erscheinen; generell zeigt sich hier das gleiche Bild wie bei M7 (Abschnitt 9.2), dass mit steigendem Propen/Ethen-Verhältnis die Maxima immer mehr verzögert erscheinen. Es fällt auf, dass hier die Maxima wegen des Propen-Überschusses viel breiter sind; dies ist ein Indiz dafür, dass die Copolymerisation noch langsamer verläuft.

Es sei hier schon vorweggenommen, dass die Ursache dafür in dem gegenüber M7 sterisch anspruchsvollen Indenyl-Liganden liegt.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Copolymere wurden ausgewertet, um die experimentelle Diadenund Triadenverteilungen zu bestimmen (Tabelle 9.6). Anhand der Triadenverteilung sieht man sofort, dass die Copolymere keine Propen-Blöcke enthalten. Ferner sind keine PEP-Sequenzen zu sehen. Dies zeigt, dass das Katalysatorsystem M8 dazu neigt, isolierte Propen-Einheiten in die Polyethylenkette einzubauen.

Aus dem Vergleich zwischen der Tabelle 9.2 im vorhergehenden Abschnitt und der Tabelle 9.6 ist ersichtlich, dass Katalysatorsystem M8 eine geringere Menge an Propen eingebaut hat

als Katalysatorsystem M7. Aus dem Vergleich der Triadeverteilungen der Propen/Ethen-Verhältnisse von 0,25 und 0,67 in den beiden Tabellen geht hervor, dass der Ethenanteil im Copolymer höher bei Katalysator M8 ist als bei M7. Außerdem wurden bei dem Verhältnis von 0,67 mol_{Propen}/mol_{Ethen} im Monomergas für M8 keine PEP-Sequenzen gefunden, während dies bei M7 der Fall war.

Selbst bei hoher Propen-Konzentration wurden im Copolymer (1,5 mol_{Propen}/mol_{Ethen}) weder EPP+PPE- noch PEP-Triaden gefunden. Die Erklärung dafür ist, dass der sperrige Indenyl-Ligand zusammen mit der langen vier Kohlenstoffatom-Brücke den Einbau von zwei aufeinander folgenden Propen-Einheiten in das Copolymer verhindert.

X_{Propen}/X_{Ethen}				
(mol/mol)	0,25	0,67	1	1,5
im Monomergas				
Triadenverteilung*				
EEE	0,904	0,862	0,825	0,792
PEE+EEP	0,061	0,089	0,117	0,138
PEP	0	0	0	0
PPP	0	0	0	0
EPP+PPE	0	0	0	0
EPE	0,035	0,049	0,058	0,070
$m_{Propen}/m_{Ethen}^{**}$	0,04	0,05	0,06	0,08
Diadenverteilung*				
EE	0,930	0,885	0,840	0,826
EP+PE	0,070	0,115	0,160	0,174
PP	0	0	0	0
$m_{Propen}/m_{Ethen}^{**}$	0,04	0,06	0,08	0,10

*: aus den ¹³C-NMR-Spektren

**: Molverhältnis

Tabelle 9.6 Vergleich der experimentell bestimmten Diaden- und Triadenverteilungen derEthen-Propen-Copolymere.

Aus gleichen Gründen wie beim Katalysatorsystem M7 vorher wurden die r-Parameter nach dem Markov Modell erster Ordnung über die Diadenverteilung bzw. nach dem Markov Modell zweiter Ordnung über die Triadenverteilung bestimmt und in Tabelle 9.7 dargestellt.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol)	Diadenverteilung		Markov-Modell zweiter Ordnung			
Monomergas	\mathbf{r}_1	r ₂	r ₁₁	r ₁₂	r ₂₁	
0,25	6,7	0	7,2	0,01	n.b.*	
0,67	10,3	0	13,2	0,1	n.b.*	
1,01	10,5	0	14,5	0,03	n.b.*	
1,5	2,4	0	17,4	0,02	n.b.*	

*: nicht bestimmbar

Tabelle 9.7 Copolymerisationsparameter für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit demKatalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar.

Die Aussage dieser Tabelle ist hier noch deutlicher: Katalysator M8 bevorzugt wesentlich Ethen und ist noch schlechter geeignet für eine Copolymerisation.

Tabelle 9.8 stellt die durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten für die erhaltenen Propen-Ethen-Copolymeren dar. Auch diese Tabelle bestätigt, dass ausschließlich isolierte Propen-Einheiten im Copolymer vorliegen und dies auch bei Propenüberschuss.

X _{Propen} /X _{Ethen} (mol/mol) im Monomergas	n(E)*	n(P)*	S.N. ^{**}
0,25	31,5	1	3,1
0,67	21,4	1	4,4
1	16,1	1	5,9
1,5	13,5	1	6,9

*: durchschnittliche Sequenzlänge

**: Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten

Tabelle 9.8 Durchschnittliche Sequenzlänge und Anzahl der Monomerblöcke per 100 Einheiten für die Propen-Ethen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M8 bei 50°C und 3 bar. Die Sequenzlänge an Ethen nimmt wieder mit steigendem Propenanteil im Monomergas ab, allerdings in weit geringerem Maße - vergleicht man z. B. die Propen/Ethen-Verhältnisse von 0,67 in den Tabellen 9.4 und 9.8 -.

Im resultierenden Copolymer dürfte eine ausreichende Kristallinität vorhanden sein. Dies deckt sich mit dem visuellen Befund, in der Videomikroskopie beim gewählten Propen/Ethen-Verhältnis von 1,01 ein festes, weißes Polymer zu sehen war und nicht Ringe aus flüssigem Copolymer wie beim Katalysatorsystem M7.

9.4 Diskussion

Zur Ergänzung der vorhergehenden Untersuchung des Comonomer-Effektes (Kapitel 8) wurde der Einfluss der Struktur des Katalysators mit Hilfe der Videomikroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurden zwei im Labor synthetisierte Metallocen-Systeme M7 und M8 (siehe Tabelle1.1 im Abschnitt 1.11) untersucht, welche eine vier Kohlenstoffatome lange Brücke tragen und auf der gleichen Sorte von Silica geträgert sind. Die beiden Systeme unterscheiden sich im Liganden: bei M7 handelt sich um einen einfachen Cyclopentadienyl-Liganden (Cp) bei M8 um einen sperrigeren Indenyl-Liganden (Ind). Um die Unterschiede des kinetischen Verhaltens jedes Katalysators festzustellen, wurde die Copolymerisation von Propen mit Ethen untersucht.

In der Literatur wird oft über die Herstellung von Ethen-Propen-Copolymeren mit dem homogenen razemischen *ansa*-Metallocen Et(Ind)₂ZrCl₂ berichtet, die einen hohen Comonomeranteil besitzen.⁹⁰ Das unverbrückte Gegenstück liefert aber Polymere, die weniger reich an Comonomer sind. Dies fand eine weitere Bestätigung in den mit dem unverbrückten Katalysator M6 ((R)Cp)₂ZrCl₂ hergestellten Copolymeren. Außerdem wurde gezeigt,^{91, 92} dass Copolymere mit dem auf SiO₂-geträgerten Et(Ind)₂ZrCl₂ hergestellt werden können, die den beim homogenen System erhaltenen ähneln.

Beiden Katalysatorsysteme M7 bzw. M8 erzeugen jedoch Copolymere, die keine PP-Blocksequenzen in der Polyethenkette enthalten, sondern nur isolierte Propen-Einheiten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die vier Kohlenstoffatome lange Brücke einen geringeren Öffnungswinkel verursacht, welcher zu einem erschwerten Einbau des Propens führt.

Ferner erzeugt M8 im Gegensatz zu M7 Copolymere, die keine PEP-Sequenzen bei der ¹³C-NMR-Analyse zeigen, sogar bei Propenüberschuss im Monomergas. Der Einbau des Propens in die Ethylenkette ist also beim sperrigen Indenyl-Liganden noch erschwerter.

Die videomikroskopische Beobachtung dieser zwei Systeme bestätigt dies; die ECD-Kurven sind charakteristisch verschieden.

10 Videomikroskopie: Probleme und Lösungen

10.1 Einleitung

Die Videomikroskopie ist eine zunehmend populäre Technik. Die ersten Berichte über ein solches Verfahren zur videomikroskopischen Untersuchung einer heterogenen Gasphasen-Polymerisation gehen auf Reichert et al. in 1996 zurück.⁹³ Die Methode wurde für die Beobachtung der Butadienpolymerisation mit einem auf Kieselgel fixierten Ziegler-Katalysator auf Basis von Neodym verwendet.⁹²⁻⁹⁷ Jüngst berichtete Reicherts Gruppe über die Videomikroskopie als "fast-screening"-Methode der Ethylenpolymerisation mit trägerfixierten Metallocen/MAO-Katalysatorsystemen.⁹⁸

Weickert et al. berichten über Ethylenpolymerisationen mit auf Magnesiumchlorid geträgerten Ziegler-Katalysatoren in einem Fensterautoklaven.⁹⁹ Weiterhin wurde die Videomikroskopie von Weickert et al. neben der optischen auch für die infrarote Untersuchung von wachsenden Polyolefinpartikeln verwendet.¹⁰⁰

Bei den bisher erwähnten Anwendungen der Videomikroskopie bleibt die Partikelbeobachtung jedoch auf wenige Einzelkörner beschränkt. Knoke⁵³ entwickelte eine Anlage, welche erlaubt, Polymerisationen bis in den Bereich industriell genutzter Polymerisationsdrücke in situ zu verfolgen. Dabei optimierte er die Methode der automatisierten digitalen Bildverarbeitung für die Auswertung von bis zu 40 Partikeln.⁵⁴

In diesem Kapitel werden die während dieser Arbeit aufgetretenen Probleme und Limitierungen der Videomikroskopie dargestellt. Dazu werden Lösungsvorschläge für einige Probleme gegeben.

10.2 Beschränkungen der Anlage

10.2.1 Vergrößerung

Das verwendete optische System erlaubt eine bis zu vierfache Vergrößerung. Das heißt, dass die kinetische Untersuchung von Körnern, die kleiner als 10 μ m Durchmesser sind, zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der Projektionsfläche führt. Wie im experimentellen Teil beschrieben, beträgt bei einer vierfachen Zoomeinstellung am Mikroskop die Pixelgröße 1,12 μ m und dies bedeutet, dass der relative Fehler bei einem Partikeldurchmesser von 10 μ m ca. 10% beträgt.



Abb.10.1 MgCl₂-trägerfixiertes Ziegler-System für die Ethylenpolymerisation.

Abbildung 10.1 zeigt ein Beispiel eines MgCl₂-trägerfixierten Ziegler-Systems für die Ethylenpolymerisation. Man sieht sofort, dass die drei eingekreisten Partikel sich kaum von den Unregelmäßigkeiten der Stahlplatte, auf der die Polymerisation stattfindet, unterscheiden. Wahrscheinlich wachsen schon vom Beginn der Polymerisation an auch diese drei Partikel genauso wie die anderen; aber bei der maximalen Vergrößerung wird kein Wachstum festgestellt. Dies erscheint dann als eine Induktionsperiode im ECD-Diagramm, was zu

falschen Schlussfolgerungen führt. Ein stärkeres Vergrößerungssystem könnte dieses Problem umgehen.

10.2.2 Kontrast

SiO₂-geträgerte Katalysatoren sind üblicherweise weiß-gelb gefärbt, deswegen ergibt sich bei solchen Systeme kein Kontrast-Problem. Die Projektionsfläche der Partikel kann somit genau bestimmt werden, da die Abgrenzungen der Körner genau definiert sind. Der Kontrast ist die Basis der automatisierten Bildverarbeitung. Wenn ein ausreichender Kontrast erreicht wird, dann können viele Katalysatorpartikel gleichzeitig in einer Bildfolge durch die Setzung eines Schwellenwerts binarisiert und ausgewertet werden. Bei manchen Katalysatoren ist es aber schwierig, einen Schwellenwert für die gesamte Bildserie zu finden. Als Beispiel zeigt Abbildung 10.2 ein MgCl₂-geträgertes Ziegler-System.





Abb.10.2 Kontrast-Problem bei der automatisierten Bildverarbeitung.

Wenn der Schwellenwert für die Binarisierung des Bildes bei dem letzten Bild (Abbildung 10.2-b und d) der Bildfolge eingestellt wird, bekommt man bei dem ersten Bild (Abbildung 10.2-a und c) keinen Kontrast. Dieses Problem kann jedoch manuell umgangen werden. Dazu wird der Schwellenwert Bild für Bild erhöht bis zum Ende der Bildfolge, so dass sich konsistente Projektionsflächen-Werte bestimmen lassen. Bei einigen Systemen ist es trotzdem nicht möglich, den gewünschten Kontrast zu erreichen.

Abbildung 10.3 zeigt ein binarisiertes Bild, wo die Ausgangspartikel zu dunkel sind. Bei diesem Beispiel sieht dass die Körner bei man, der Binarisierung schwarze Löcher innerhalb der Projektionsfläche zeigen. Die Abgrenzungen der Partikel sind auch unregelmäßig. Im Endeffekt wird die digitale Auswertung einen Projektionsflächenwert geringeren geben. Das mit dem Kontrast zusammenhängende Problem kann mit



Abb.10.3 Kontrast-Problem bei der automatisierten Bildverarbeitung.

Hilfe unterschiedlich gefärbter Reaktionsplatten, die einen besseren Kontrast mit dem Katalysator liefern, umgangen werden.

10.2.3 Verunreinigung

Bei der Videomikroskopie werden einzelne Partikel während der Polymerisation beobachtet. Das bedeutet, dass die Menge an Katalysator, die untersucht wird, sehr gering ist und somit die Konzentration an Verunreinigung (z. B. im Monomergas oder im Schutzgas) in der Reaktionsatmosphäre eine wichtige Rolle spielt. Knoke hat den Einfluss der Verunreinigung auf die Reaktionskinetik in seiner Dissertation⁵³ untersucht. Die Oberfläche der katalytisch aktiven Körner wird durch die Verunreinigung desaktiviert und dies führt zu einer erniedrigten Aktivität des Katalysatorsystems. Knoke hat außerdem gefunden, dass kleinere Körner stärker betroffen von diesem Phänomen sind als die größeren. Schließlich sind die Verunreinigungen in toto verantwortlich für nicht-reproduzierbare Versuche.



Abb.10.4 Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 30°C und 2 bar. Die Beladung des Reaktors mit dem Katalysator erfolgte in der gemeinschaftlich benutzten Glove-Box.



Abb.10.5 Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem M5 bei 30°C und 2 bar. Die Beladung des Reaktors mit dem Katalysator erfolgte in der Glove-Box nur für die Videomikroskopie-Anlage.

Aus diesen Gründen wurde eine Glove-Box (siehe "Experimenteller Teil") ausschließlich für die Videomikroskopie verwendet, damit die durchgeführten Versuche reproduzierbar und mit einander vergleichbar sind.

Selbst Spuren von Lösungsmitteln, die in der Glove-Box verwendet wurden, können das Verhalten des Katalysators stark beeinflussen. Dies zeigt sich durch den Vergleich der ECD-Kurven zweier Ethenpolymerisationen. Bei der einen wurde der Reaktor in einer gemeinschaftlichen genutzten Glove-Box mit dem Katalysator beladen (Abbildung 10.4). Bei der anderen wurde der Katalysator in der ausschließlich für die Videomikroskopie genutzten Glove-Box beladen (Abbildung 10.5). Es lässt sich gut erkennen, dass die Partikel in Abbildung 10.4 eine lange Induktionsperiode zeigen und dass das kleinste Korn kaum wächst (Partikel 12), während in Abbildung 10.5 die Induktionsperiode viel kürzer erscheint und alle Partikel unabhängig von der Größe gleichmäßig wachsen. Das ist eine Bestätigung dafür, dass die Videomikroskopie sehr empfindlich gegen Verunreinigungen ist und dass die Verwendung einer ausschließlich für diese Anlage verwendeten Glove-Box unabdingbar ist.

10.2.4 Temperaturmessung und Wärmeabfuhr

Wie bereits im Abschnitt 13.5 beschrieben, befindet sich der Temperaturfühler in dem Autoklavenmantel. Die Temperatur der Stahlplatte, auf der die Polymerisation stattfindet, wird nicht unermittelbar gemessen. Das bedeutet, dass die genaue Erfassung der aktuellen Reaktionstemperatur nicht möglich ist. Besonders in den ersten 5-10 Minuten nach dem Anschluss des Reaktors an die Monomergasleitung ist die Temperatur der Stahlplatte niedriger als die im Thermostat eingestellte. Um dieses Problem zu umgehen, könnte man die Konstruktion des Reaktors ändern, so dass der Temperaturfühler die Stahlplatte berührt. Bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Versuchsbedingungen können sich allerdings immer noch "hot spots" innerhalb der einzelnen Partikel entwickeln, die den Polymerisationsverlauf z. B. über eine Desaktivierungsreaktion der katalytischen Zentren beeinflussen. Dieses Phänomen nimmt mit wachsenden Dichte des Polymers zu, da die Wärmeleitfähigkeit immer schlechter wird. Besonders schwierig ist die Wärmeabfuhr bei der nicht gerührten Gasphasen-Polymerisation. Ein unter Durchfluss betriebener Reaktor könnte hier Abhilfe schaffen.

10.2.5 Reaktionsbedingungen

Polymerisationen von Ethen mit anderen flüchtigen α -Olefinen wie Propen und 1-Buten mit trägerfixierten Katalysatoren wurden in der Videomikroskopie-Anlage erfolgreich durchgeführt. Insbesondere interessierte die Untersuchung des Comonomer-Effektes und dessen quantitativen digitalen Auswertung. Für diesen Zweck wollte man die Ethen-1-Hexen Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem M6 untersuchen. Um das gewünschte Ethen/1-Hexen-Molverhältnis zu erhalten, musste das 1-Hexen als Toluol-Lösung verwendet werden. Dazu wurde eine spezielle Stahlplatte mit Rand konzipiert, so dass das Lösungsmittel hinzu gegeben werden kann. Eine Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen (0,5 mol_{1-Hexen}/mol_{Ethen}) mit dem Katalysatorsystem M6 bei 20°C und 2 bar zeigt Abbildung 10.6. Am Anfang der Copolymerisation (Abbildung 10.6 nach 0 Sekunden) sind nur wenige Katalysatorpartikel zu sehen und alle sind durchsichtig, wobei manche eine hellere Abgrenzung, die auf einen optischen Effekt zurückzuführen ist, besitzen. Katalysatorsystem M6 ist in der Gasphase gelb-weiß gefärbt und selbst in Lösung kann man die Grenzen der Partikel kaum erkennen. Wie bereits im Abschnitt 10.2.2 erwähnt. ist der Kontrast bei solchen Bedingungen für die digitale Auswertung nicht ausreichend. Nach zwei Minuten (Abbildung 10.6) scheinen die größeren Partikel deutlicher, während andere, die vorher unsichtbar waren, jetzt zu erkennen sind, wobei diese immer noch nicht gut aufgelöst sind. Nach 13 Minuten erkennt man, dass die Körner gewachsen und trotzdem noch durchsichtig sind. Nach 20 Minuten Copolymerisation fängt die Farbe der Partikel an sich zu ändern. Die helleren Partikel können für die Auswertung immer noch nicht verwendet werden. Ferner ist es zu beachten, dass die Partikel in Lösung beweglich sind und deswegen ändert sich die Form der Projektionsfläche, somit ist dessen Bestimmung nicht sinnvoll.





Abb.10.6 Mikrographien vom Katalysator M6 während der 1-Hexen-Ethen-Copolymerisation (0,5 mol_{1-Hexen}/mol_{Ethen}) bei 20°C und 2 bar.

Manche Katalysatorsysteme müssen mit einem Aluminiumalkyl bzw. einem externen Donor aktiviert werden. Zur Verwendung solcher Systeme in der Videomikroskopie müssen diese voraktiviert werden. Dies erfolgt durch Rühren einer Suspension des Katalysators, des externen Donors und des Aluminiumalkyls z. B. bei Raumtemperatur für 30 Minuten. Manche Trägermaterialien sind aber wenig porös oder die Poren sind zu klein, was dann nur zu einer Aktivierung der äußeren Zentren der Katalysatorpartikel führt.

Abbildung 10.7 zeigt die ECD-Kurven der Propenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit mit einem nur an der Oberfläche voraktivierten Ziegler-Katalysator bei 70°C und 9 bar. Alle Partikel fangen sofort an zu polymerisieren und die Steigung der ECD-Kurven ist am Anfang der Reaktion sehr groß. Aber schon nach 3 Minuten hören die kleineren Partikel auf zu wachsen. Die größeren Körner werden erst nach 10 Minuten inaktiv. Es ist zu beobachten,

dass das Wachstum abrupt endet, weil nur die äußeren aktiven Zentren sich mit einer kristallinen Polymerschicht zugedeckt haben.



Abb.10.7 Propenpolymerisation mit einem voraktivierten Ziegler-System bei 70°C und 9 bar.

10.3 Beschränkungen der Methode

10.3.1 Form der Partikel

Die Videomikroskopie ist eine optische Methode, die einzelne Partikel während der Polymerisation beobachtet. Mit Hilfe eines Programms wird die Projektionsfläche der Partikeln quantitativ bestimmt, daraus werden unter der Annahme, dass die ausgewerteten Körner sphärisch sind, der "Equivalent Circle Diameter" (ECD) und das "Equivalent Sphere Volume" (ESV) berechnet (Abschnitt 2.3). Nur in seltnen Fällen sind aber alle Partikel einer Katalysatorcharge sphärisch. Tatsächlich besitzen viele Körner unregelmäßige Formen und oft sind die Körner miteinander verklebt.

Als Beispiel zeigt Abbildung 10.8 ein Bild von Katalysator M4 während der Ethenpolymerisation nach 130 Minuten bei 30°C und 4 bar. Die eingekreisten Partikel bestehen aus zwei ineinander verklebten Körnern, während die in Rechtecken gezeigten Partikel eine unregelmäßige Form besitzen. Diese Partikel sind für die digitale Auswertung

nicht geeignet, weil das Wachstum der Partikel nicht gleichmäßig in alle Richtungen stattfindet.



Abb.10.8 Aufnahme von dem Katalysatorsystem M4 während der Ethenpolymerisation nach 130 Minuten bei 30°C und 4 bar.

Um dieses Problem zu umgehen, werden ausschließlich isolierte und möglichst runde Partikel für die quantitative Auswertung verwendet. Bei einigen Katalysatorsystemen liegen aber keine regelmäßig geformten Partikel vor; ein Beispiel dafür wird weiter unten gezeigt (Abbildung 10.10).

10.3.2 Dichteänderung

Bei der Videomikroskopie-Methode basiert die quantitative Auswertung auf der Projektionsfläche der Partikel. Es wird unter der Annahme, dass die ausgewerteten Körner sphärisch sind, der "Equivalent Circle Diameter" (ECD) und das "Equivalent Sphere Volume" (ESV) berechnet. Für die mathematische Umwandlung des ESV in Aktivität, also $g_{PE}/mol_{Zr}h$, was wichtig für die industrielle Anwendung und für den Vergleich zwischen verschiedenen Systemen ist, wird die Partikeldichte benötigt. Wie bereits im Kapitel 4 berichtet, verändert sich die Dichte kontinuierlich während der Polymerisation und besonders in den ersten Minuten der Reaktion ist diese Änderung drastisch. Als Beispiel zeigt

Abbildung 10.9 die Dichte-Änderung in Abhängigkeit von der Ethenpolymerisationszeit eines MAO/SiO₂-geträgerten Metallocens.



Abb.10.9 Auftragung der Dichteänderung gegen die Ethenpolymerisationszeit für ein MAO/SiO₂-geträgerten Metallocen.

In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie Reaktionsbedingungen, katalytisches System, Trägermaterial usw., kann der Verlauf der Änderung der Dichte sehr unterschiedlich sein. Deswegen sollte zur quantitativen Berechnung der katalytischen Aktivität des Systems die Dichtefunktion bei jedem System und den entsprechen Reaktionsbedingungen definiert werden, wobei diese eben einer durchschnittlichen Messgröße entspricht.

10.4 Nicht anwendbare Katalysatorsysteme

Manche Katalysatorsysteme sind für die Videomikroskopie-Untersuchung nicht geeignet und können zum großen Teil auch für industrielle Anwendungen nicht verwendet werden. In diesem Abschnitt werden einige solcher Beispiele gezeigt.

Abbildung 10.10 zeigt einen auf MgCl₂-geträgerten Ziegler-Katalysator, der für die Ethylenpolymerisation verwendet wird. Dieses System ist für die quantitative videomikroskopische Auswertung nicht geeignet, weil die Partikel, statt isoliert, miteinander zu Agglomeraten verklebt sind. Solch ein System ist auch für die industrielle Verwendung nicht geeignet, da die Wärmeableitung innerhalb der Agglomerate nicht ausreichend ist,

wodurch sich "hot spots" im Reaktor entwickeln können, die die Morphologie und die Eigenschaften des Polymers beeinflussen können.



Abb.10.10 Aufnahme eines auf MgCl₂-geträgerten Ziegler-Katalysators während der Ethenpolymerisation.

Andererseits ist ein Trägermaterial, das eine zu lockere Beschaffenheit besitzt, für die industrielle Anwendung auch nicht geeignet, da die Partikel auseinander fallen und damit die Katalysatorkorn-Polymerkorn-Replica nicht erfüllt ist. Dies führt zu einer schlechten Morphologie des Polymers, welches für weitere Verarbeitungen nicht verwendbar ist. Besonders die durchschnittliche Partikelgröße kann bei diesen Systemen nicht unter Kontrolle gehalten werden. Abbildung 10.11 zeigt ein Latex-geträgertes MAO/Metallocen-System mit schlechter Morphologie des Polymers.



Abb.10.11 Aufnahme eines auf Latex-geträgerten MAO/Metallocen-Systems während der Ethenpolymerisation.

Wie gesagt, kann so ein System für die digitale Auswertung der Videomikroskopie nicht verwendet werden, weil die Form der Partikel zu unregelmäßig ist.

Abbildung 10.12 zeigt noch ein Beispiel eines Latex-geträgerten MAO/Metallocen-Systems, dass weder für die digitale Auswertung noch für die industrielle Anwendung geeignet ist.



Abb.10.12 Aufnahme eines auf Latex-geträgerten MAO/Metalloce-Systems während der Ethenpolymerisation.

Man sieht sofort, dass die eingekreisten Partikel unterschiedliche Farbbereiche aufweisen (Abbildung 10.12 nach 0 Sekunden). Das liegt wahrscheinlich daran, dass die Elementverteilung in der Partikel nicht gleichmäßig ist. Nach 165 Minuten Ethylenpolymerisation merkt man, dass die helleren Partikel stärker gewachsen sind als die dunkleren. Betrachtet man die eingekreisten Partikel genau, so stellt man fest, dass die Expansion sich hauptsächlich auf den helleren Partikelbereich erstreckt.

Aufgrund der unregelmäßigen Elementverteilung ist die digitale Auswertung nicht sinnvoll.

Auch bei MAO/SiO₂-geträgerten Metallocenen kann es zu Problemen in der Videomikroskopie kommen. Abbildung 10.13 zeigt ein auf MAO/SiO₂-geträgertes Metallocen während der Ethenpolymerisation. Die Abgrenzungen der eingekreisten Partikel sind sehr unregelmäßig und aus diesem Grund ist die digitale Auswertung nicht anwendbar.



Abb.10.13 Aufnahme eines auf MAO/SiO₂-geträgerten Metallocens während der Ethenpolymerisation.

Ein besonderes Phänomen tritt auf, wenn Ethen und Propen mit dem MAO/SiO₂-geträgerten Metallocen Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ bei dem Verhältnis von 4 mol_{Propen}/mol_{Ethen} copolymerisiert werden (Abbildung 10.14).



Abb.10.14 Aufnahme eines auf MAO/SiO₂-geträgerten Metallocens während der Copolymerisation von Ethen und Propen.
Die Partikel sind vor dem Start der Reaktion gelb-weiß gefärbt (Abbildung 10.14 nach 0 Sekunden). Am Ende der Reaktion (Abbildung 10.14 nach 165 Minuten) hat sich ein Halo um die Körner herum gebildet. Wahrscheinlich besteht dieser Halo aus in Hexan löslichen Oligomeren, die sich durch die β -H-Eliminierungsreaktion gebildet haben. Nach 165 Minuten Polymerisation sieht man deutlich, dass die Oligomere wahrscheinlich wegen der hohen Temperatur flüssig sind und die Partikel somit nicht vom wachsenden Polymer fragmentiert wird. Wegen der optischen Effekte kann man nicht erkennen, wo die Grenzen der Körner liegen und aus diesem Grund kann die digitale Bildverarbeitung hier nicht angewendet werden.

11 Ausblick

Weitere Entwicklungen sollten in erster Hinsicht auf die Verbesserung der Videomikroskopie-Anlage zielen. Wie bereits im Abschnitt 10.2.1 erwähnt, würde die Verwendung eines optischen Systems höherer Vergrößerung bzw. Auflösung die Untersuchung von $< 10 \ \mu m$ großen Katalysatorpartikeln erlauben. Dies könnte zu der Erweiterung der Anwendung der Videomikroskopie auf neue Katalysatorsysteme wie Latex oder manche MgCl₂-geträgerte Ziegler-Katalysatoren führen.

Was die verschiedenen Farben der diversen Systeme betrifft, könnten unterschiedlich gefärbte Stahlplatten (aus inerten Materialien) verwendet werden, um einen besseren Kontrast zu erreichen.

Die Konstruktion des Reaktors könnte so geändert werden, dass die Reaktionskammer unter Durchfluss arbeitet. Auf diese Weise würden ein effektives Rühren und eine bessere Wärmeabfuhr erhalten. Dabei sollte der Temperaturfühler in direktem Kontakt mit der Stahlplatte sein, um die reale Plattentemperatur zu messen.

Die Konstruktion des Zuleitungssystems könnte so geändert werden, dass die Zufuhr von Wasserstoff ermöglicht wird. Damit könnte der Einfluss des Wasserstoffes auf die unterschiedlichen Katalysatorsysteme während der Polymerisation untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Trägermaterialien wie Silica, Magnesiumdichlorid sowie Latex verwendet. Es interessieren natürlich auch andere neuen Materialien, wie z. B. Polyethylen- oder Polystyrolperlen,^{101, 102} die jüngst als Träger für Metallocene benutzt wurden.

Industriell werden Katalysatoren präpolymerisiert, um in der Gasphase verwendet werden zu können. Dadurch wird eine Polymerschicht an der Oberfläche der Partikel erzeugt, deren Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten und auf das Wachstumsprofil zu kennen von entscheidender Bedeutung ist.

Ein Teil der Arbeit widmet sich der Copolymerisation von verschiedenen Kombinationen von Comonomeren: Ethen-Propen, Ethen-1-Buten und Propen-1-Buten. Neben diesen könnten andere flüchtige Olefine sowie Norbornen als Comonomer verwendet werden.

Mit dieser Arbeit wurde der Comonomer-Effekt über die Videomikroskopie sichtbar gemacht und teilweise geklärt. Dies ist jedoch nur ein Anfang für weitere Untersuchungen.

12 Zusammenfassung

Diese Arbeit widmet sich der videomikroskopischen Untersuchung der Homo- und Copolymerisation von α -Olefinen mit trägerfixierten Katalysatorsystemen. Untersucht wurden sowohl ein MgCl₂-geträgerter klassischer Ziegler-Katalysator als auch Metallocen-Systeme, die auf Fällungskieselgel und Latex fixiert sind. Die Videomikroskopie erlaubt die gleichzeitige Beobachtung einer Anzahl einzelner Körner während der Reaktion und so die Analyse der Kinetik verschiedener Systeme. Bei der videomikroskopischen Methode zur Bestimmung des Partikelwachstums wird zeitlich die Projektionsfläche der Körner bestimmt und daraus das Partikelvolumen ermittelt. Um aus dem Volumen der wachsenden Partikel die Polymermasse zu berechnen, wird die Dichte des Einzelkorns benötigt. Dies ist insofern problematisch, als dass sich die Dichte der Einzelpartikel während der ganzen Polymerisation hindurch ändert. Besonders stark ist die Abnahme der Partikeldichte in den ersten Phasen der Polymerisation und dies vor allem bei milden Reaktionsbedingungen. In dieser Arbeit wurde die Dichte der Partikel bei verschiedenen Polymerisationszeiten gemessen, um daraus eine "Fit-Function" zu erhalten, mit der die Polymermasse und somit die Aktivität des Katalysators in richtiger Weise berechnet werden können.

Das auf MAO/SiO₂-geträgerte Metallocen Et-bis(H₄-Ind)₂ZrCl₂ wurde in der Gasphase in der Videomikroskopieanlage bei verschiedenen Temperaturen, Monomerdrücken und Metallocen-Konzentrationen untersucht die Aktivierungsenergie und sowie die Reaktionsordnung bestimmt. Die Berechnung der Aktivierungsenergie geschah sowohl aus dem Durchschnittswert als auch aus den Geschwindigkeitswerten für zwei Partikel und lieferte gleiche Werte. Das heißt, dass die einzelnen Partikel das gleiche kinetische Verhalten zeigen, wie der Durchschnitt. Dies ist nur möglich, wenn die Verteilung der aktiven Elemente (Al und Zr) gleichmäßig in den Körnern ist.

Mit Hilfe der Videomikroskopie wurden andere Materialien als Träger für den Katalysator untersucht. Innerhalb einer Kooperation mit dem MPI für Polymerforschung in Mainz konnte das auf Latex-geträgerte Metallocen Me₂Si((2-Me)BenzInd)₂ZrCl₂ bei verschiedenen Temperaturen und Monomerdrücken untersucht werden. Dabei ergab sich die Schwierigkeit, die geeigneten Partikel für die kinetische Untersuchung zu definieren, da viele Partikel beim Latex-Träger aus Agglomeraten von primären Latex-Teilchen bestehen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Copolymerisation in der Videomikroskopieanlage. Zum ersten Mal wird die *in situ* Beobachtung von verschiedenen Katalysatorsystemen während der Copolymerisation in der Gasphase dargestellt.

Als erstes wurde ein klassischer Ziegler-Katalysator bei der Copolymerisation von Ethen-Propen, Ethen-1-Buten sowie Propen-1-Buten bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen untersucht. Mit Hilfe der Methoden zur Charakterisierung der erhaltenen Copolymeren (¹³C-NMR-Analyse, DSC und GPC) wurden die Copolymerisationsparameter nach dem Markov-Modell erster und zweiter Ordnung berechnet. Die erhaltenen r-Parameter zeigen einen "Gang" in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis im Monomergas. Das heißt, dass dieser Katalysator verschiedene aktive Zentren besitzt.

Weiterhin wurde ein industrieller auf SiO₂-geträgerter Metallocen-Katalysator untersucht, der für die Copolymerisation von Ethen mit Spuren von α -Olefinen konzipiert ist. Bei diesem System konnte der Comonomer-Effekt bei der Ethen-Propen und Ethen-1-Buten-Copolymerisation aufgeklärt werden. Es wurde festgestellt, dass die Induktionsperiode mit steigender Comonomerkonzentration im Monomergas ausgeprägter wird. Die entsprechende Erklärung wurde mit Hilfe der Ergebnisse der EDX- und der ¹³C-NMR-Analysen entwickelt. Am Anfang der Copolymerisation bildet sich eine kristalline Copolymerhülle, die reicher an Ethen ist. Diese verhindert die Monomerdiffusion - besonders für das Propen - und führt zu einer Periode geringerer Aktivität. Nach einigen Minuten jedoch setzt die Fragmentierung des Korns ein und weitere aktive Zentren werden kontinuierlich für die Polymerisation freigesetzt. Dies resultiert in einer steigenden Aktivität und in einer Zunahme des Comonomeranteils im Copolymer.

In struktureller Hinsicht wurde der Einfluss einer vier kohlenstoffatomlangen Brücke zusammen mit zwei unterschiedlich sperrigen Liganden eines auf SiO₂-geträgerten Metallocens während der Ethen-Propen-Copolymerisation untersucht. Wegen des geringeren Öffnungswinkels neigen beide Systeme zum Einbau von isolierten Propeneinheiten. Ferner bewirkt der sperrige Indenyl-Ligand einen erschwerteren Propeneinbau im Copolymer.

Der letzte Kapitel widmet sich der Darstellung der Probleme, die sich bei der Verwendung der Videomikroskopieanlage ergaben. Dabei wurden einige Lösungen vorgeschlagen. Zum Beispiel wurde gezeigt, wie wichtig eine absolut reine Argon-Atmosphäre für die Reproduzierbarkeit der Versuche ist.

13 Experimenteller Teil

13.1 Allgemeines

Aufgrund der Empfindlichkeit der eingesetzten Katalysatorsysteme gegen Luft, Wasser und andere Substanzen wurden sämtlichen Arbeiten unter einer Argon-Schutzatmosphäre ausgeführt.

Hierbei wurde auf die übliche Schlenktechnik zurückgegriffen. Alle verwendeten Glasgeräte wurden bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet und vor dem jeweiligen Gebrauch im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftföhn ausgeheizt. Nach der Abkühlung wurde mit Argon belüftet.

13.2 Chemikalien

13.2.1 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden in den Versuchsanlagen des Institutes vorgetrocknet. Die Trocknung des Toluols erfolgte durch Rückflusskochen in einer Umlaufapparatur über metallischem Natrium. Die Trocknung von Ether, THF und Heptan erfolgte durch Kochen am Rückfluss in einer Umlaufapparatur über Natriumaluminiumtetraethylat.

13.2.2 Katalysatoren

Alle trägerfixierten Katalysatorsysteme wurden unter Lichtausschluss aufbewahrt. Einige der zu untersuchenden heterogenen Katalysatorsysteme wurden von der Industrie zur Verfügung gestellt. Andere Katalysatorsysteme wurden im Labor selbst hergestellt (siehe Abschnitt 13.3.1-13.3.7).

13.2.3 Metallocene

Das Metallocen Et(H₄-Ind)₂ZrCl₂ wurde von der Firma Crompton zur Verfügung gestellt.

13.2.4 Trägermaterialien

Das SiO₂ (INEOS EX70) und das SiO₂-geträgerte MAO wurden von der Firma Crompton zur Verfügung gestellt.

13.2.5 Cokatalysatoren

Das Triisobutylaluminium (TIBA) sowie das Triethylaluminium (TEA) und das Methylaluminoxan (MAO) (30 Gew.% Lösung in Toluol) stellte die Firma Crompton zur Verfügung.

13.2.6 Monomere

Für die Suspensionspolymerisationen wurden Ethen 3.5 und Propen 3.0 der Firma Messer verwendet. Die Nachtrocknung erfolgt über zwei dem Reaktor vorgeschaltete, mit Molekularsieb 3 Å bzw. mit Na Al(Et)₄ befüllte Trockentürme.

Für die Gasphasenpolymerisationen wurden Ethen 3.5 und Propen 3.5 der Firma Messer verwendet. Die Nachtrocknung erfolgt über dem Reaktor vorgeschaltete und mit Na $Al(Et)_4$ befüllte Trockentürme. 1-Buten 2.6 der Firma Messer wurde als Comonomer ohne Nachreinigung verwendet.

13.3 Synthese

13.3.1 Synthese von (2-Propenyl)cyclopentadienyllithium (AllylCpLi)¹⁰³

3,61g (41 mmol) Cyclopentadienylnatrium wurden in 100 ml THF gelöst. Bei -78°C wurden 3,47 ml (41 mmol) Allylbromid langsam zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht aufgetaut.

Die entstandene Lösung wurde kalt über Celite abfiltriert. Die theoretisch stöchiometrische Menge Methyllithium (25,6 ml, 1,6 M in Ether) wurde bei 0 °C zugetropft. Die Lösung wurde für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf 30 ml konzentriert und

180 ml Heptan wurden zugegeben. Nach Rühren über Nacht fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute des Produktes betrug 3,21 g (70%).

13.3.2 Synthese von (2-Propenyl)inden

3,5 ml (30,5 mmol) Inden wurden in 80 ml THF gelöst. Bei 0 °C wurden 20 ml (32 mmol) Butyllithium (1,6 M in Hexan) langsam zugetropft und die gelbe Lösung wurde für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei -78°C wurden 3,47 ml (41 mmol) Allylbromid langsam zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht aufgetaut.

Die entstandene gelbe Lösung wurde mit 100 ml Wasser neutralisiert und 80 ml Ether wurden zugegeben. Die ätherische Phase wurde noch 3 mal mit 80 ml extrahiert. Die organische Lösung wurde über MgSO₄ gerührt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Ausbeute des Produktes betrug 3,6 g (75%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7,45-7,17 (m, 4H, Ar), 6,80 (m, 1H, Ring CH), 6,51 (m, 1H, Ring CH), 5,82 (m, 1H, CH=CH₂), 5,06 (m, 2H, CH=CH₂), 3,51 (m, 1H, Ring CH), 2,61 (m, 1H, Allyl-CH₂), 2,26 (m, 1H, Allyl-CH₂)

13.3.3 Synthese von bis[n⁵-(2-Propenyl)cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid¹⁰³

982 mg ZrCl₄ (4,3 mmol) wurden in 80 ml suspendiert. Eine Lösung von 982 mg (8,8 mmol) Allylcyclopentadienyllithium in 30 ml THF wurde bei 0 °C zugetropft. Nachdem das ZrCl₄ komplett in Lösung gegangen war, wurde die Lösung für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum abgezogen und 60 ml Dichlormethan wurden zugegeben. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung wurde auf 5-10 ml konzentriert. Anschließend wurden 30 ml Heptan zugegeben und der Kolben wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert. Ein weißer Niederschlag fiel aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute des Produktes betrug 687 mg (45%).

EI-MS: m/z = M⁺ = 370 (8%), 334 (79%), 294 (39%), 265 (99%), 227 (78%), 203 (40%), 77 (31%), 65 (13%).

13.3.4 Synthese von $Bis[\eta^5-(2-propenyl)indenyl]zirkoniumdichlorid$

Einer Lösung von 1,6 g Allylinden (10,4 mmol) in 45 ml Ether wurden 6,5 ml Butyllithium (1,6 M in Hexan) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Farbe der hellgelben Lösung wurde sofort orange. Die Lösung wurde für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 1,2 g ZrCl₄ (5,2 mmol) wurden als Pulver zugegeben und für 30 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene orange Suspension wurde, um Lithiumchlorid abzutrennen, abfiltriert und das Filtrat wurde auf 10 ml konzentriert. Anschließend wurden 30 ml Heptan zugegeben und der Kolben wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert. Ein gelber Niederschlag fiel aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute des Produktes betrug 996 mg (35%).

EI-MS: m/z = M⁺ = 470 (8%), 315 (98%), 279 (27%), 253 (24%).

13.3.5 Synthese von [But-2-en-1,4-diyl-bis(η⁵-cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid¹⁰⁴

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen wurden 15 mg Grubbs Katalysator $[Cl_2(PCy_3)_2Ru(C(Ph)(H))]$ (0,02 mmol) in 80 ml Dichlormethan zum Rückfluss erhitzt. 400 mg Bis $[\eta^5-(2\text{-propenyl})\text{indenyl}]$ zirkoniumdichlorid (0,85 mol) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und über zwei Stunden zugetropft. Die Lösung wurde zusätzlich für sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung wurde das Lösungsmittel auf 20 ml konzentriert und der Kolben über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die erhaltenen nadelförmigen transparenten Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 59 mg (21%).

EI-MS: m/z = M⁺ = 342 (30%), 306 (100%), 270 (65%), 227 (35%).

13.3.6 Synthese von *rac*-[But-2-en-1,4-diyl-bis(η⁵-indenyl)]zirkoniumdichlorid

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen, wurden 20 mg Grubbs Katalysator [Cl₂(PCy₃)₂Ru(C(Ph)(H))] (0,026mmol) in 100 ml Dichlormethan zum Rückfluss erhitzt. 300 mg Bis[η^5 -(2-propenyl)indenyl]zirkoniumdichlorid (0,81 mol) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und über zwei Stunden zugetropft. Die Lösung wurde zusätzlich für sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung wurde das Lösungsmittel bis 20 auf ml konzentriert und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die enthaltenen kubischen gelben Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 68 mg (20%).

EI-MS: m/z = M⁺ = 442 (73%), 406 (15%), 329 (74%), 291 (51%), 275 (83%).

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:



Abb.13.1 Röntgenstruktur von *rac*-[But-2-en-1,4diyl-bis(η^5 -indenyl)]zirkoniumdichlorid.

13.3.7 Trägerung der Katalysatoren

Zur Herstellung der Katalysatoren M2, M3 und M4 wurde die gewünschte Zirkoniummenge zu einer MAO/SiO₂ Suspension in Toluol bei Raumtemperatur gegeben und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die in den Abschnitten 13.3.5 und 13.3.6 synthetisierten Zirkoniumkomplexe wurden zusammen mit MAO auf Silicagel geträgert. Der Gehalt an Zirkonium und Aluminium wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Katalysator M5 wurde nach demselben Verfahren hergestellt.

13.3.8. Voraktivierung des Katalysatorsystems Z1

Zur Anwendung des Katalysatorsystems Z1 in der Videomikroskopie-Anlage musste dieser voraktiviert werden. Die Voraktivierung erfolgte durch Rühren einer Suspension des Katalysators TiCl₄/MgCl₂, des Triethylaluminiums (TEA) und des externen Donors

Diisobutyldimethoxysilan (DIBDMS) in Heptan für 30 Minuten bei Raumtemperatur. Die Suspension wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und getrocknet.

13.4 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisationen wurden in einem Glasautoklaven der Firma Büchi AG (CH-Uster) durchgeführt. Die gesamte Polymerisationsanlage ist in Abbildung 13.2 gezeigt. Der Borosilicatglasreaktor besteht aus einem zylindrischen, doppelwandigen Rundbodengefäß mit 250 ml Nennvolumen. Die Apparatur wird mit einer Deckelplatte aus Edelstahl abgeschlossen, die Monomergas- und Argon-Versorgung, Temperaturmessfühler, Rührwerk und Füllöffnung trägt. Der Glasreaktor ist werkseitig auf einen maximalen Druck von 12 bar ausgelegt, wobei er im Laborbetrieb aber nur bis 4 bar belastet wird.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über einen Kryostaten der Firma MGW (Typ RCS6-D) und ein glasummanteltes Pt100-Widerstandsthermometer. Das Rührsystem besteht aus einem Rührwerk mit Magnetkupplung und Edelstahlrührwelle, an die ein Glasflügelrührer angeschraubt wird. Üblicherweise werden 1200 Upm eingestellt. Der Druck im Reaktorraum wird über ein an der Zuleitung angebrachtes mechanisches Manometer kontrolliert. Der aktuelle Durchfluss des Monomergases wird mittels eines thermischen Durchflussmessgeräts der Firma Brooks (Typ 5850TR) als %-Wert des Maximalwertes eines der drei vorgegebenen Durchflussbereichen (0-10ml/min, 0-100 ml/min und 1-1000 ml/min) angegeben. Die online-Erfassung von Temperatur, Durchfluss und gesamtem Monomerverbrauch erfolgt über einen von Herrn Hauschild (MPI Mülheim) implementierten A/D-Wandler (Keithley UPCI-3101). Das Programm Testpoint (Entwicklungsoberfläche) erlaubt die elektronische Datenverarbeitung durch die Umwandlung der Rohdaten ins Excel-Format.

In Abbildung 13.3 ist die in situ Zugabe des Katalysators dargestellt. Der Katalysator kann somit in den unter Druck stehenden Reaktor überführt werden. Die Apparatur besteht aus zwei verbundenen Edelstahlkammern, die jeweils ein Ablassventil und einen Swagelok-Argonanschluss besitzen. Das Einspritzsystem ist über ein Edelstahlrohr mit dem Reaktor verbunden. Die untere Kammer wird mit einer Suspension des Katalysators in Toluol beladen, während die obere mit Toluol fürs Nachspülen befüllt wird. Die Einspritzung erfolgt mit Argonüberdruck.



Abb.13.2 Fließschema der Polymerisationsanlage für Suspensionspolymerisationen.



Abb.13.3 Katalysator-Einspritzsystem:

1,2 Zweiwegehähne der Kammern, 3,4 Einlassventilemit Kupplungsstücken für die Argonzuleitung,5 Reduzierventil.

13.4.1 Durchführung der Suspensionspolymerisation

Der Glasreaktor und der Glasflügelrührer werden für eine Stunde bei 90 °C im Trockenschrank ausgeheizt und an der Deckelplatte befestigt. Der Reaktor sowie das Einspritzsystem werden mehrfach durch Evakuierung und Argonierung sekuriert. Die Toluol-Cokatalysator/Scavenger Lösung wird im Argongegenstrom in den Reaktor eingebracht und der Argon- bzw. Toluoldampf-Überdruck abgelassen. Die Lösung wird unter Rühren bei dem gewünschten Reaktionsdruck mit Monomer gesättigt.

Nachdem die Rektionsbedingungen erreicht sind, wird die obere Kammer des Einspritzsystems im Argongegenstrom mit 5 ml Toluol befüllt und die untere Kammer wird mit der 5 ml-Suspension des Katalysators beladen. Beide Kammern werden unter Druck gesetzt und zwar ungefähr 2 bar über dem Reaktionsdruck. Zum Reaktionsstart werden erst das Ventil der unteren Kammer und danach das der oberen Kammer geöffnet. Die Reaktionsdatenerfassung wird sofort gestartet.

Um die Reaktion abzubrechen, wird der Überdruck abgelassen und Methanol zugegeben. Die Polymersuspension wird mit einer Lösung von Methanol mit 5 ml Salzsäure neutralisiert und abfiltriert. Das erhaltene Polymer wird mit Methanol gewaschen und unter Vakuum bei 50°C getrocknet.

13.4.2 Bestimmung der Ethen-Stoffmenge

Für die Berechnung der katalytischen Aktivität sowohl in der Gasphase als auch in Suspension ist es notwendig, die Stoffmenge des verbrauchten Ethens zu bestimmen. Bei der Polymerisation in Suspension war hier die experimentelle Einordnung - gleiche Temperatur und Monomerdruck - so gewählt, dass die Reaktionsbedingungen stets gleich waren und daher nicht nötig die Sättigungskonzentration zu bestimmen. Daher war es ausreichend, die Ethen-Stoffmenge mittels des Durchflussmessers zu berechnen. Dies erfolgte durch die vereinfachte Van der Waals-Gleichung:

$$n = \frac{p \cdot V_{_{Ethen}}}{R \cdot T + p \cdot \left(b - \frac{a}{RT}\right)}$$
(13.1)

n: Mol an Monomer [mol]

- V_{Ethen}: Volumen von Ethen [1]
- p: Normaldruck 1 bar = 0,9869 atm
- R: Allgemeine Gaskonstante = 0,08206 [l atm mol⁻¹ K⁻¹]
- T: Normaltemperatur [K]
- a: Van der Waals-Koeffizient für Ethen (4,471 l² atm mol⁻²)
- b: Van der Waals-Koeffizient für Ethen (0,05714 l mol⁻¹)

Aus dieser Gleichung wird das Molvolumen (V_M, [l/mol]) von Ethen wie folgt berechnet:

$$V_{M} = \frac{V_{Ethen}}{n} = \frac{R \cdot T + p \cdot \left(b - \frac{a}{RT}\right)}{p}$$
(13.2)

13.4.3 Berechnung der katalytischen Aktivität aus dem Durchfluss

Die Aktivität eines Katalysators in Abhängigkeit von der Zeit kann nach folgender Gleichung aus dem über den Durchflussmessern erhaltenen Monomerverbrauch berechnet werden:

$$A(t) = \frac{\int_{0}^{0} DF dt \cdot MG_{\text{Ethen}}}{V_{M} \cdot 1000 \cdot t \cdot n_{zr}}$$
(13.3)

A (t): Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit [g_{PE}/mol_{Zr} min]

DF: gemessener Monomerverbrauch [ml/min]

V_M: Molvolumen Ethen bei Normalbedingungen (Ethen = 24,23 l/mol, Propen = 24,11 l/mol)

MG_{Ethen}: Ethen-Molekulargewicht [g/mol] t: Polymerisationszeit [min] n_{Zr}: Molanzahl in der Katalysatoreinwaage [mol]

Die Durchflussmesser sind auf Ethen bei 20°C und 2 bar geeicht.

13.5 Gasphasenpolymerisation

Die Anlage für die Gasphasenpolymerisation besteht aus verschiedenen Komponenten, die in Abbildung 13.4 dargestellt sind: ein Fensterautoklav, eine Kamera verbunden mit einem Lichtmikroskop, ein Bildverarbeitungssystem, ein Thermostat, ein Autoklav für die Gasmischung, ein Vakuumerzeugungssystem, ein Monomergasaufbereitungssystem und eine Glove-Box (Firma mBRAUN, Typ 1200/750).

Abbildung 13.5 zeigt den Fensterautoklav in geöffnetem Zustand. Das Gesamtvolumen der Reaktionskammer ist ungefähr 50 ml. Abbildung 13.6 zeigt den Fensterautoklaven und dessen einzelne Komponenten. Am Boden der Reaktionskammer, mittig in einer Vertiefung sitzend, befindet sich ein Edelstahlteller von etwa 4 cm Durchmesser. Ein Edelstahlzylinder, der genau in die Kammer passt, trägt eine polierte Edelstahlscheibe wenige Millimeter unter dem Glasfenster-Deckel. Die Glasscheibe sitzt auf einem Viton O-Ring und wird durch einen aufgeschraubten Deckel fixiert. Der Durchmesser des effektiv sichtbaren Fensters beträgt 9 cm. An beiden Seiten des Reaktors befinden sich zwei Kugelventile, das eine führt durch eine Bohrung zu der Seitenwand der Kammer, während das andere zum Kammerboden unterhalb des unteren Tellers führt. Ein Manometer ist an der Seitenwand der Reaktionskammer angeschlossen. Der Reaktor ist umgeben mit einem Mantel, der eine Bohrung für ein Thermoelement beinhaltet. Der Autoklav ist werkseitig auf einen maximalen Druck von 160 bar ausgelegt. Parallel zum Manometer befindet sich eine Berstscheibe, über die der Autoklav beim Überschreiten vom 160 bar Arbeitsdruck entspannt.



Abb.13.4 Experimenteller Aufbau zur Durchführung videomikroskopisch überwachter Polymerisationsexperimente.

Ein Thermostat der Firma Lauda ist an der Thermofluidkammer unterhalb der Reaktionskammer durch Schläuche angeschlossen.

Der Autoklav wird mittels einer Hochvakuum-Turbomolekularpumpe und einer Drehscheibenpumpe fürs Vorvakuum inertisiert. Das erreichbare Endvakuum liegt unter 10^{-6} mbar bei einer Leckrate $< 10^{-8}$ mbar l s⁻¹.

Als Monomergase stehen Ethen (Messer, Grade 3.5), Propen (Messer, Grade 3.5) und 1-Buten (Messer, Grade 2.6) zur Verfügung. Zur Reinigung und Trocknung werden Ethen und Propen jeweils durch einen mit NaAl(Et)₄ gefüllten 500 ml Autoklaven geleitet. 1-Buten wird ohne Nachreinigung verwendet, deswegen ist die Flasche mittels einer Kupferkapillare direkt mit der Zuleitung zum Reaktor verbunden.



Abb.13.5 Fensterautoklav im geöffneten Zustand.



Abb.13.6 Zeichnung des Fensterautoklaven.

Die Gasmischung der Monomeren für die Copolymerisation erfolgt durch einen 200 ml Autoklav, der mit einem Feinmanometer (maximaler Druck 6 bar), Ablassventil, Rührkern und Rührplatte versehen ist.

Zur Partikelbeobachtung dient ein speziell für diesen Zweck umgebautes Stereomikroskop MS5 der Firma Leica. Die Optik besteht aus Planapo-Frontobjektiv, einem 5-Stufen-Wechsler (0,63-4×), einer C-Mount Kamerahalterung und einem Spezialadapter zur Montage der Consumer-CCD-Kamera Nikon Coolpix 990 auf den C-Mount Port des Mikroskops. Bei Motorzoom-Einstellung 23,4 mm der CCD-Kamera, entsprechend maximaler Bildvergrößerung, ergeben sich folgende Größen für ein 2048×1536 Pixel Digitalbild:

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

Ein diffuses Ringlicht (Typ KL 1500) der Firma Schott wurde als Kaltlichtquelle verwendet. Der Reaktor wird auf einem Kreuztisch fixiert und kann mit einem Mikrometerschraubenantrieb bewegt werden.

13.5.1 Durchführung der Gasphasenpolymerisation

Der Reaktor wird zum Inertisieren bei 50°C auf 10^{-6} bis 10^{-5} mbar evakuiert. Der Autoklav wird mit 0,5 bar Argon befüllt und unter Überdruck von der Gasversorgung und der Thermofluidschleife getrennt. Bevor der Fensterautoklav in die Glove-Box eingeschleust werden kann, wird die Mantelkammer vom Wasser entleert und zwei mal mit Aceton gespült. Anschließend wird der Mantel evakuiert. Nachdem ein Vakuum von 10^{-1} mbar erreicht ist, wird der Reaktor in die Glove-Box eingeschleust. Die Beladung des Autoklaven muss in der Glove-Box unter Sauerstoff- und Wasserausschluss (O₂ <1ppm, H₂O <1ppm) erfolgen. Aus diesem Grund wird die Glove-Box ausschließlich für diese Anwendung verwendet.

Im Falle einer Copolymerisation sollte die Monomermischung vorbereitet werden, wenn der Reaktor von der Gasversorgung getrennt ist. Nach Sekurieren des Mischungsautoklaven wird erst die geringer anteilige Komponente und dann die höher anteilige Komponente der Monomermischung zugeführt. Der gesamte Druck der Monomergasmischung wird so eingestellt, dass kein Druckabfall im Reaktor statt findet, sondern nur im Mischungsautoklaven.

Zur Reaktorbeladung wird üblicherweise eine entsprechende Menge Katalysator, der als Opferkatalysator/Scavenger wirkt, auf den unteren Teller gegeben. Ebenso wurden flüssige Aluminiumalkyle als Scavenger benutzt. Die Katalysatorkörner werden oben auf die polierte Edelstahlplatte so verstreut, dass sie möglichst einzeln vorliegen. Dies erfolgt durch Schütteln des Spatels über der Edelstahlplatte. Nach Schließen des Deckels wird der Reaktor aus der Glove-Box ausgeschleust und an die Gaszuleitung und die Schläuche des Thermostats angeschlossen. Der Thermostat wurde bei der gewünschten Reaktionstemperatur vortemperiert.

Die Gasanschlüsse, die bei der Trennung der Luft ausgesetzt sind, werden evakuiert und ausgeheizt. Mittels Kreuztisch und nach Auswahl der gewünschten Vergrößerungsstufe wird der Bereich der Edelstahlplatte ausgesucht, wo geeignete isolierte und runde Partikel liegen. Nach Start der Bildaufnahme, welche in regelmäßigen Intervallen erfolgt, wird das Monomer bzw. die Monomermischung zugeführt. Um die Reaktion abzubrechen, wird der Autoklav entspannt.

13.5.2 Quantitative Auswertung mittels automatisierter Bildbearbeitung

Aus den gesammelten Bilddaten werden quantitative kinetische Informationen über das Wachstumsverhalten bzw. die Aktivität mittels digitaler Bearbeitung erhalten. Die automatisierte Bildbearbeitung erfolgt über die Windos-PC basierte AnalySIS Software der Firma Soft Image System. Für die kinetische Auswertung werden ausschließlich isolierte einzelne Partikel ausgewählt; es ist festzustellen, dass der Wärmeabtransport bei aneinander grenzenden bzw. überlagernden Partikeln schwieriger ist, was zu einem anderen kinetischen Verlauf führen kann.

Zuerst wird die Projektionsfläche der einzelnen Partikel in jeder Aufnahme bestimmt. Um chromatische Aberrationseffekte möglichst zu minimieren, wird ein Farbauszug des RGB-Bilds, z. B. der Rotkanal herangezogen. Der Rotkanal liefert das intensitätsstärkste Signal, darum wurde er für den Farbauszug des RGB-Bilds ausgewählt. Das durch Einstellung eines einmalig für die ganze Bilderserie manuell fixierten Schwellenwertes gewonnene Graustufenbild wird binarisiert. Daraufhin die Projektionsfläche der Partikel in den

Einzelbildern detektiert werden, aber dafür ist es notwendig, einen bestimmten Grenzwert bzw. eine bestimmte Grundannahme festzulegen: so kann eine untere Ausschlussgröße definiert werden, um einzelne Störpixel nicht als separate Partikel zu detektieren.

Manuell werden diese Bereiche des Einzelbildes bzw. der Bildserie (ROI, *region of interest*) ausgewählt, wo die zu detektierenden Partikeln liegen. Die Projektionsflächen der einzelnen Partikel jedes Einzelbildes werden für die ganze Bildserie automatisch detektiert.

Durch sukzessive Verarbeitung der aufgenommenen Bildserie können Kurven der Partikelprojektionsfläche in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit aufgetragen werden. Unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch ist, werden der Partikelradius (ECD, *equivalent circle diameter*) und das Partikelvolumen (ESV, *equivalent sphere volume*) aus der Projektionsfläche berechnet und ebenfalls als Funktion der Polymerisationszeit dargestellt.

13.5.3 Berechnung der katalytischen Aktivität aus dem ESV

Die Aktivität eines Katalysators in Abhängigkeit von der Zeit kann nach folgender Gleichung aus dem berechneten "Equivalent Sphere Volume" bestimmt werden:

$$A(t) = \frac{(ESV_{(t)} - ESV_{(o)}) \cdot d_{PE} \cdot MG_{Zr}}{ESV_{(0)} \cdot d_{SO2} \cdot \eta \cdot x_{Zr} \cdot t}$$
(13.4)

A(t) : Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit $[g_{PE}/mol_{Zr}min]$ ESV_(t): Equivalent Sphere Volume zur Zeit t $[\mu m^3]$ ESV₍₀₎: Equivalent Sphere Volume für t = 0 $[\mu m^3]$ d_{PE}: typischer Wert für die Polyethylendichte $[g/cm^3]$ d_{SiO2}: typischer Wert für die Silicageldichte $[g/cm^3]$ x_{Zr}: Zirkoniumanteil auf dem Trägermaterial [Gew.-%] MG_{Zr}: Zirkoniummolekulargewicht [g/mol]t: Polymerisationszeit [min] η : Typische Porosität eines SiO₂-Trägermaterials

13.5.4 Berechnung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit aus dem ESV

Aus den ESV-Kurven lässt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen. Zu diesem Zweck werden die ESV-Kurven mit Hilfe des Programms OrignPro 7[®] abgeleitet und

der maximale Wert der dESV-dt-Kurven wird zur Berechnung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit verwendet:

$$v_{p} = \frac{dESV / dt_{MAX} \cdot d_{pE}}{V_{R} \cdot MG_{E} \cdot 60}$$
(13.5)

 v_p : Polymerisationsgeschwindigkeit [mol_E/l s] dESV/dt_{max}: Maximalwert abgeleiteten ESV-Kurven [cm³/min] d_{PE}: typischer Wert für die Polyethylendichte [g/cm³] MG_E: Ethenmolekulargewicht [g/mol] V_B : Reaktorvolumen [1]

13.6 Analytik

13.6.1 Messung der Polymerdichte

Die reale Dichte von Silica bzw. Polymeren wurde bei der Firma Micromeritics in Mönchengladbach gemessen.

13.6.2 GPC-Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenbestimmung der hergestellten Polymeren erfolgte mit Hilfe der Hochtemperaturmessanlage von Waters, die von Dr. P. Montag¹⁰⁵ optimiert wurde. Zur Messung werden 20-25 mg Polymer in 3 ml 1,2,4-Trichlorbenzol bei 155 °C gelöst. Nach Bedarf werden die Proben bei 155 °C abfiltriert, um das restliche Silica zu entfernen. Die Säulenkombination von der Firma Polymer Standard Service arbeitet bei 160 °C. 1,2,4-Trichlorbenzol wird als Elutions- und Lösungsmittel verwendet. Die Detektion erfolgt durch eine Kombination aus einem Viskositätsdetektor H 502 der Firma Viskotek und einem Refraktionsdetektor 150 C-RI von Waters. Die Auswertung der Messdaten erfolgt durch die Software WinGPC V7.0 der Firma Polymer Standard Service GmbH. Mit definierten Eichwerten von Polystyrol und Polyethylen wird das Viskositätssignal nach der Benoit¹⁰⁶ Methode ausgewertet. Säulenmaterial: p-Divinylbenzol vernetztes Polystyrol Eluent: 1,2,4-Trichlorbenzol mit 0,25g/l Ionol Flussrate: 1 ml/min Injektionsvolumen: 150 µl Messtemperatur 160 °C

13.6.3 DSC-Differentialkalorimetrie

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere wurden mit Hilfe der Differentialkalorimetrie ermittelt. Hierzu diente ein DSC-Gerät der Firma Mettler Toledo (Modell DSC820). Die Einwaage betrug jeweils zwischen 10 und 12 mg Polymer. Das Messintervall lag zwischen 25 und 160 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min

13.6.4 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mittels Fourier-Transform-Instrument DPX300 der Firma Brucker.

Messfrequenz: 300 MHz Lösungsmittel: CDCl₃ Anzahl der Scans: 32 Pulsdauer: 81µs Aufnahmezeit pro Puls: 2,65 s

13.6.5¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mittels Fourier-Transform-Instrument AMX300 der Firma Brucker. Die Polymerkonzentration beträgt 40-50 mg/ml in einem versiegelten Röhrchen. Messfrequenz: 75,5 MHz Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol (70%) und d₂-1,1,2,2-Tetrachlorethan (30%) als Lockmittel. Messtemperatur: 120 °C Anzahl der Scans: 5400 Pulsdauer: 30 μs Aufnahmezeit pro Puls: 1 s

13.6.6 Rasterelektronenmikroskopie SEM

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit Hilfe des Geräts Hitachi S-3500N (Wolfram-Haarnadelkathode) durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Niedervakuumeinrichtung und ist mit einem Oxford EDX System mit Inca Softwarepaket (Oxford Instruments) sowie einem externen Bildeinzugs- und Bildspeichersystem (Prodas for Windows 1.3, Proscope GmbH) ausgerüstet.

14 Literaturverzeichnis

- 1. E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams (ICI) GB 471590, **1936**
- E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams, *Chem Abstr*, 1938, 32, 1362
- 3. W. Kaminsky, Catal Toay, 2000, 62, 23
- 4. G. Wilke, Angew Chem, 2003, 115, 5150
- 5. L. L. Böhm, Angew Chem, 2003, 115, 5162
- 6. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew Chem, 1955, 67, 541
- 7. G. Natta, J Polym Sci, 1955, 16, 143
- 8. K. Soga, T. Shiono, Progress in Polymer Science, 1997, 22, 1503
- 9. P. Sobota, S. Szafert, J Chem Soc, Dalton Transactions, 2001, 1379
- 10. D. S. Breslow, N. R. Newburg, JACS, 1959, 81, 81
- 11. W. P. Long, JACS, 1959, 81, 5312
- 12. R. Mynott, G. Fink, W. Fenzl, Angew Makromol Chem, 1987, 154, 1
- 13. H. Sinn, W. Kaminsky, Adv Organomet Chem, 1980, 18, 99
- 14. H. Sinn, W. Kaminsky, Angew Chem Int Ed, 1980, 19, 396
- 15. Y. X. Chen, M. D. Rausch, J.C. W. Chien, *J Polym Sci: Part A Polym Chem*, **1995**, *33*, 2093
- 16. J.C. W. Chien, D. He, J Polym Sci: Part A Polym Chem, 1995, 194, 3499
- 17. F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, J Organomet Chem, 1982, 232, 233
- 18. W. Kaminsky, K. Külper, F. Wild, H. H. Brintzinger, Angew Chem, 1985, 97, 507
- 19. H. G. Alt, A. Köppl, Chem Rev, 2000, 100, 1205
- 20. J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, JACS, 1988, 110, 6255
- 21. J. A. Ewen, M. J. Elder, Eur Pat Appl EP-A 0537130, 1993
- 22. L. Böhm, M. Fleißner, Kuntstoffe, 1998, 88, 1864
- 23. W. Kaminsky, A. Laban, Appl Catal A: General, 2001, 222, 47
- 24. J. van der Leek, M. Angermund, M. Reffke, R. Kleinschmidt, R. Goretzki, G. Fink, *Chem Eur J*, **1997**, *3*, 585
- 25. G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, Chem Rev, 2000, 100, 1377
- 26. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew Chem*, **1995**, *107*, 1255
- 27. W. Kaminsky, Macromol Chem Phys, 1996, 197, 3907

- 28. G.W. Coates, Chem Rev, 2000, 100, 1223
- 29. H. Sinn, W. Kaminsky, H. -J. Vollmer, R. Woldt, Angew Chem, 1980, 92, 936
- 30. M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, JACS, 1993, 115, 4971
- 31. S. Pasinkiewicz, Polyhedron, 1990, 9, 429
- 32. INEOS Silicas Website: http://www.ineossilicas.com/aboutus/process.htm
- 33. J.C. W. Chien, JACS, 1971, 93, 4675
- 34. J.C. W. Chien, J Catal, 1971, 73, 71
- 35. S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, Macromolecules, 1992, 25, 1780
- 36. G.G. Hlatky, Chem Rev, 2000, 100, 1347
- 37. V. I C. Vaya, P. G. Belelli, J. H. Z. dos Santos, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J Catal*, 2001, 204, 1
- 38. C. Przybyla, G. Fink, Acta Polym, 1999, 50, 77
- 39. C. Bergemann, G. Luft, Chem Ing Tech, 1998, 70, 174
- 40. W. Regenass, Thermochim Acta, 1985, 95, 351
- 41. H. Schuler, U. C. Schmidt, Chem Eng Sci, 1992, 47, 899
- 42. I. S. Buraga, A. Echevarria, P. D. Armitage, AIChE J, 1997, 43, 1069
- 43. A. Küssner, Thermochim Acta, 1987, 119, 59
- 44. F. Korber, K. Hauschild, G. Fink, Macromol Chem Phys, 2001, 202, 3323
- 45. F. Korber, K. Hauschild, G. Fink, Macromol Chem Phys, 2001, 202, 3329
- 46. G. Fink, B. Tesche, F. Korber. S. Knoke, Macromol Symp, 2001, 173, 77
- 47. B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, Acta Polymer, 1997, 48, 392
- 48. B. Steinmetz, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1999
- 49. J. Zechlin, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1999
- B. Steinmetz, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, B. Tesche, DECHEMA Monographs 1998, 134, 147
- 51. J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, Macromol Chem Phys, 2000, 201, 515
- 52. J. Zechlin, K. Hauschild, G. Fink, Macromol Chem Phys, 2000, 201, 597
- 53. S. Knoke, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 2003
- 54. S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, G. Fink, Angew Chem, 2003, 115, 5244
- 55. F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33, 2393
- 56. R. Mülhaupt, B. Rieger, Chimia, 1996, 50, 10
- 57. C. Przybyla, J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, in *Metalorganic Catalysis* for Synthesis and Polymerisation, (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer-Verlag, Berlin,

Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo, **1999**, 321

- 58. C. Przybyla, B. Weimann, G. Fink, in *Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerisation*, (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo, **1999**, 333
- 59. A. Alexiadis, C. Andes, D. Ferrari, F. Korber, K. Hauschild, M. Bochmann, G. Fink, *Macromol Mater Ing*, **2004**, *289*, 457
- 60. M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, Macromolecules, 2000, 33, 7713
- M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 1455
- Y.-J. Jang, K. Bieber, C. Naundorf, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, D. Ferrari, S. Knoke, G. Fink, *e-polymers*, 2005, N 13, 1-13 (http://www.e-polymers.org)
- 63. F. T. Wall, JACS, 1941, 63, 1862
- 64. F. R. Mayo, F. M. Lewis, JACS, 1944, 66, 1594
- 65. E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J Polym Sci, 1946, 1, 75
- 66. F. P. Price, J Chem Phys, 1962, 36, 209
- 67. K. Ito, Y. Yamashita, J Polym Sci, Part A, 1965, 3, 2165
- 68. N.H. Cheng, Macromolecules, 1984, 17, 1950
- 69. E.T. Hsieth, J.C. Randall, Macromolecules, 1982, 15, 353
- 70. E.T. Hsieth, J.C. Randall, Macromolecules, 1982, 15, 1402
- 71. J.C. Randall, JMS-Rew Macromol Chem Phys, 1989, C29, 201
- 72. M. Fineman, S. D. Ross, J Polym Sci, 1950, 2, 259
- 73. T. Kelen, F. Tüdos, J Macromol Sci -Chem, 1975, A9,1
- 74. T. Uzomi, K. Soga, Makromol Chem, 1992, 193, 823
- 75. E. J. Nagel, V. A. Kirillow, H. Ray, Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1980, 19, 372
- 76. J.C. Randall, Macromolecules, 1978, 11, 592
- 77. J. C. W. Chien, C. I. Kuo, J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1986, 24, 2707
- 78. U. Wahner, I. Tincul, D. J. Joubert, E. R. Radiku, F. Forlini, S. Losio, I. Tritto, M. C. Sacchi, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 2 04, 1738
- 79. V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, Makromol Chem, 1986, 187, 1115
- 80. V. Busico, P. Corradini, A. Ferraro, A. Proto, Makromol Chem, 1986, 187, 1125
- 81. M. Seth, T. Ziegler, Macromolecules, 2004, 37, 9191
- 82. R. Spitz, P. Masson, C. Bobichon, A. Guyot, Makromol Chem, 1988, 189, 1043
- 83. J. C. W. Chien, T. Nozaki, J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31, 227

- 84. R. Kravchenko, R. Waymouth, Macromolecules, 1998, 31, 1
- 85. W. Wang, Z. Fan, L. Feng, C. Li, Eur Polym J, 2005, 41, 83
- 86. J.C. Randall, Macromolecules, 1978, 11, 33
- 87. M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake, Macromolecules, 1982, 15, 1150
- 88. H. N. Cheng, Macromolecules, 1984, 17, 1950
- 89. C. Przybyla, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1999
- 90. J. C. W. Chien, D. He, J. Polym Sc.: Part A: Polym Chem 1991, 29, 1585
- 91. R. Quijada, R. Rojas, A. Narvaez, L. Alzamora, J. Retuert, F. Rabagliati, M. App. Cata. A: General 1998, 166, 207
- 92. C. Haag, M. C. Krug, J. Dupont, G. B. Galland, J. H. Z. Santos, T. Uozomi, T. Sano, J. Soga, J Mol Cat A: Chem 2001, 169, 275
- 93. C. Eberstein, B. Garmatter, K. –H. Reichert, G. Sylvester, *Chem Ing Tech*, 1996, 68, 820
- 94. K. Zöllner, K. Kallio, K. -H. Reichert, DECHEMA Monographs, 2001, 137, 135
- 95. K. Zöllner, K. -H. Reichert, Chem Eng Technol, 2002, 25, 707
- 96. K. Zöllner, K. -H. Reichert, Chem Ing Tech, 2001, 73, 849
- 97. K. Zöllner, K. -H. Reichert, Chem Ing Tech, 2002, 74, 585
- 98. M. Abboud, K. Kallio, K. -H. Reichert, Chem Eng Technol, 2004, 27, 694
- 99. J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, Chimia, 2001, 55, 231
- 100. J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, AIChE J, 2003, 49, 450
- 101.S. C. Hong, U. Rief, M. O. Kristen, Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 1447
- 102.C. Liu, T. Tang, B. Huang, J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41, 873
- 103. G. Erker, R. Aul, Chem Ber, 1991, 124, 1301
- 104. D. Hüerländer, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur J Inorg Chem*, **2002**, 2633
- 105. P. Montag, D. Ruchatz, G. Fink, Kaut Gummi Kunst, 1996, 49, 582
- 106. Z. Crusbic, P. Rempp, H. Benoit, J Polym Sci, Part B: Polym Letters, 1967, 5, 753