

# **Kern-Schale-Katalysatorsysteme in der Polyolefinpolymerisation**

Dissertation

Zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der  
Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz  
vorgelegt von

**Till Moritz Diesing**

geboren in Frankfurt am Main

**Mainz 2009**





# Inhaltsangabe

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Polyolefine im 21 Jahrhundert .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Polymerisationskatalysatoren.....</b>	<b>3</b>
1.2.1	Einleitung und Begriffsbestimmung.....	3
1.2.2	Ziegler-Natta-Katalysatoren .....	4
<b>1.3</b>	<b>Metallocene und Post-Metallocene.....</b>	<b>5</b>
1.3.1.1	Homogene Systeme .....	5
1.3.1.2	Geträgerte Systeme.....	9
<b>1.4</b>	<b>Das Blenden von Polymeren .....</b>	<b>14</b>
1.4.1	Hintergrund.....	14
1.4.2	Polymerblends durch Post-Polymerisations-Durchmischung .....	14
1.4.3	Polymerblends durch simultane Polymerisation .....	15
<b>1.5</b>	<b>Modernes Reaktordesign.....</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>20</b>
<b>3.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Konzeptioneller Ansatz.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Herkömmliche Katalysatorsysteme .....</b>	<b>26</b>
3.2.1	Einleitende Überlegungen.....	26
3.2.2	Wahl der Polymerisationskatalysatoren .....	27
3.2.2.1	Wahl der Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen.....	27
3.2.2.2	Wahl der Katalysatoren zur Polymerisation von Propen.....	28

3.2.3	Silika-geträgerte Polymerisationen.....	29
3.2.3.1	Trägerungsmethoden.....	29
3.2.3.2	Propenpolymerisation mittels MAO-MBI@MAO-SiO <sub>2</sub> .....	32
3.2.4	Polystyrol-geträgerte Polymerisationen.....	36
3.2.4.1	Trägerungsmethoden.....	36
3.2.4.2	Ethenpolymerisation mittels MAO-MBI@PVP-PEO-PS.....	37
3.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	40
<b>3.3</b>	<b>Syntheserouten für Kern-Schale-Katalysatorsysteme.....</b>	<b>42</b>
3.3.1	Syntheserouten mittels rein organischer Trägermaterialien .....	42
3.3.1.1	Einleitende Überlegungen.....	42
3.3.1.2	Kontaktierung von Sekundär- und Primärpartikeln .....	43
3.3.1.3	Kontaktierung von Sekundär- mit dispergierten Primärpartikeln.....	45
3.3.1.4	Stabilität der Sekundärpartikel in Suspensionspolymerisationen .....	46
3.3.1.5	Möglichkeiten und Grenzen rein organischer Kern-Schale-Systeme.....	50
3.3.2	Syntheserouten mittels anorganisch-organischer Träger .....	51
3.3.2.1	Einleitende Überlegungen.....	51
3.3.2.2	Route I: Kombination bestehender Katalysatorsysteme .....	52
3.3.2.2.1	Syntheseprinzip .....	52
3.3.2.2.2	Trägerung auf SiO <sub>2</sub> mittels Toluol.....	54
3.3.2.2.3	Trägerung auf SiO <sub>2</sub> mittels Cyclohexan.....	57
3.3.2.2.4	Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> mittels Cyclohexan .....	59
3.3.2.2.5	Die Möglichkeiten und Grenzen von Route I .....	60
3.3.2.3	Route II: Sukzessiver Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator.....	61
3.3.2.3.1	Syntheseprinzip und einleitende Überlegungen .....	61
3.3.2.3.2	Wahl des zum Aufbau der Schale verwendeten Lösungsmittels.....	63
3.3.2.3.3	Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> mittels Cyclohexan .....	65
3.3.2.3.4	Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> mittels Toluol.....	68
3.3.2.3.5	Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> mittels Dichlormethan .....	74
3.3.2.3.6	Variation der Funktionalisierungen der Primärpartikel.....	78
3.3.2.3.6.1	Schwach funktionalisierte Primärpartikel.....	78
3.3.2.3.6.2	Methacrylathaltige Primärpartikel .....	79
3.3.2.3.6.3	PVP-freie Primärpartikel .....	80
3.3.2.4	MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI-SiO <sub>2</sub> , hergestellt durch Route II.....	82
3.3.2.4.1	Qualitative Untersuchung der Schale mittels SEM und LSCFM.....	82
3.3.2.4.2	Einfluß der Schale auf die Polymerisationsaktivität.....	85

3.3.2.4.3	Ethenpolymerisation durch MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> .....	88
3.3.2.4.4	Erhöhung der Schalendicke durch Schalenmaterialvariation .....	90
3.3.2.4.5	Erhöhung der Schalendicke durch Lösungsmittelvariation.....	93
3.3.2.4.6	Die Möglichkeiten und Grenzen von Route II .....	94
3.3.2.5	Route III: Simultaner Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator .....	95
3.3.2.5.1	Syntheseprinzip und einleitende Überlegungen .....	95
3.3.2.5.2	Untersuchung der Schalendicke und der Schalenhomogenität.....	96
3.3.2.5.3	Polymerisationsaktivität in der Schale .....	99
3.3.2.5.4	Der Einfluß des Alumoorganyls als Vernetzungsreagenz .....	102
3.3.2.5.5	Der Einfluß der Primärpartikelgröße auf die Schalendicke.....	105
3.3.2.5.6	Stabilität des Kern-Schale-Katalysatorsystems .....	106
3.3.2.6	Weitere anorganisch-organische Trägerungsrouten .....	108
3.3.2.6.1	Synthese von PS-Primärpartikeln in Fluorphase .....	108
3.3.2.6.2	Lösungsmittelgemische als Redispersierungmedium .....	111
3.3.3	Qualitativer Vergleich der Routen .....	111
<b>3.4</b>	<b>Kern-Schale-Polymerisationen von Ethen .....</b>	<b>114</b>
3.4.1	Einleitende Überlegungen und Synthese der Katalysatorsysteme .....	114
3.4.1.1	Wahl der Katalysatorsysteme .....	114
3.4.1.2	Synthese von MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO <sub>2</sub> (K81) .....	117
3.4.1.3	Synthese der Referenzkatalysatoren .....	121
3.4.2	Gasphasenpolymerisationen.....	123
3.4.2.1	Polymerisation durch das Kern-Schale- und das Kernkatalysatorsystem. ....	123
3.4.2.2	Polymerisation von Ethen durch das Schalenkatalysatorsystem.....	132
3.4.2.3	Kurzzeitpolymerisationen des Kern-Schale-Systems .....	137
3.4.3	Suspensionspolymerisationen .....	142
3.4.3.1	Niederdruckpolymerisationen.....	142
3.4.3.2	Hochdruckpolymerisationen.....	146
3.4.4	Zusammenfassung der Ethenpolymerisationen .....	149
<b>3.5</b>	<b>Kern-Schale-Polymerisationen von Propen .....</b>	<b>151</b>
3.5.1	Einleitende Überlegungen und Synthese der Katalysatorsysteme .....	151
3.5.1.1	Potentielle analytische Methoden.....	151
3.5.1.2	Der kinetische Ablauf der Kern-Schale-Polymerisation .....	153
3.5.1.3	Wahl der Kern-Schale-Systeme .....	157
3.5.1.4	Synthese der Kernkatalysator- und der Kern-Schale-Systeme.....	158

3.5.1.5	Wahl der Reaktionsparameter .....	160
3.5.2	Polymerisation durch MAO-MBI@MAO-SiO <sub>2</sub> (K85) .....	162
3.5.2.1	Kurzzeitpolymerisation .....	162
3.5.2.2	Langzeitpolymerisation .....	165
3.5.3	Polymerisation durch MAO-MCP@MAO-SiO <sub>2</sub> (K84) .....	167
3.5.3.1	Kurzzeitpolymerisation .....	167
3.5.3.2	Langzeitpolymerisation .....	170
3.5.4	Zusammenfassung der Kernkatalysatorpolymerisationen .....	172
3.5.5	Polymerisation via MAO-MCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO <sub>2</sub> (K89) .	173
3.5.5.1	Kurzzeitpolymerisation .....	173
3.5.5.2	Langzeitpolymerisation .....	182
3.5.6	Polymerisation via MAO-MBI@PEO-PS / MAO-MCP@MAO-SiO <sub>2</sub> (K88) .	184
3.5.6.1	Kurzzeitpolymerisation .....	184
3.5.6.2	Langzeitpolymerisation .....	192
3.5.7	Vergleich der Polymerisationen durch die reziproken Systeme .....	197
3.5.8	Polymerisation durch das Schalenkatalysatorsystem (K86) .....	202
3.5.9	Zusammenfassung der Propenpolymerisationen .....	205
<b>3.6</b>	<b>Industrielle Relevanz des Kern-Schale-Konzeptes .....</b>	<b>207</b>
<b>4.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>214</b>
<b>5.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>218</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>218</b>
5.1.1	Luft- und Sauerstoffausschluß, verwendete Chemikalien .....	218
5.1.2	Verwendete Analysemethoden .....	219
<b>5.2</b>	<b>Synthese der Latexpartikel als Trägersystem .....</b>	<b>221</b>
5.2.1	PEO-Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel .....	221
5.2.2	Weitere Farbstoff-markierte Latexpartikel .....	222
<b>5.3</b>	<b>Katalysatorimmobilisierung .....</b>	<b>223</b>
5.3.1	Trägerungen auf anorganischen Trägern .....	223
5.3.1.1	Herstellung von mit Cocatalysator beladenen Silika .....	223

5.3.1.2	Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route B.....	224
5.3.1.3	Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route C .....	224
5.3.2	Trägerungen auf organischen Trägern.....	225
5.3.2.1	Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route F .....	225
5.3.2.2	Trägerungen auf gemischt anorganisch-organischen Trägern .....	225
5.3.2.3	Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route I .....	226
5.3.2.4	Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route II .....	226
5.3.2.5	Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route III .....	227
<b>5.4</b>	<b>Suspensionspolymerisationen.....</b>	<b>228</b>
5.4.1	Suspensionspolymerisation von Ethen und Propen bei niedrigem Druck.	228
5.4.2	Suspensionspolymerisation von Ethen bei hohem Druck.....	229
<b>5.5</b>	<b>Gasphasenpolymerisation.....</b>	<b>230</b>
5.5.1	Experimenteller Aufbau.....	230
5.5.2	Generelles Vorgehen der Gasphasenpolymerisation .....	231
5.5.3	Verfahren 1: Kinetische Untersuchung.....	232
5.5.4	Verfahren 2: Vergleichende Aktivitätsuntersuchung, optisch.....	233
5.5.5	Verfahren 3: Vergleichende Aktivitätsuntersuchung, gravimetrisch .....	234
<b>6.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>236</b>



# Abkürzungen

DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamic light scattering
DSC	Differential scanning calorimetry
E. A.	Elemental analysis
FI	Bis[N-(5-methoxy-3-t-butylsalicyliden)-2-methylcyclohexylaminato]-zirkonium (IV) dichlorid
FTIR	Fourier transformation infrared spectroscopy
HEMA	(2-Hydroxyethyl)-methacrylat
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gel permeation chromatography
LSCFM	Laser scanning confocal fluorescent microscopy
MAO	Methylalumoxan
MBI	Dimethylsilyl-bis(2-methylbenzindenyl)-zirkonium (IV) dichlorid
MCP	Bis(methylcyclo-pentadienyl)-zirkonium (IV) dichlorid
NMR	Nuclear magnetic resonance
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenglycol
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyridin
SEM	Scanning electron microscopy
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylene

# 1. Einleitung

## 1.1 Polyolefine im 21. Jahrhundert

Mit einem Marktanteil von über 60 % der gesamten Kunststoffproduktion sind Polyolefine zu Beginn des 21. Jahrhunderts die mengenmäßig bedeutendste Gruppe von Polymeren und der Rohstoff der Wahl für eine Vielzahl von Anwendungen geworden<sup>1</sup>. Gleichwohl sie aus allen Kohlenwasserstoffen der Formel  $C_nH_{2n}$  mit einer Doppelbindung zusammengesetzt werden können, sind neben Buten und Isobuten vor allem die Polymerisationsprodukte von Ethen und Propen sowie deren Copolymere von wirtschaftlicher Relevanz. Sie unterscheiden sich in ihrer Kettenlänge, ihrem Verzweigungsgrad und - außer im Fall von Ethen - in ihrer Taktizität (Abbildung 1-1).

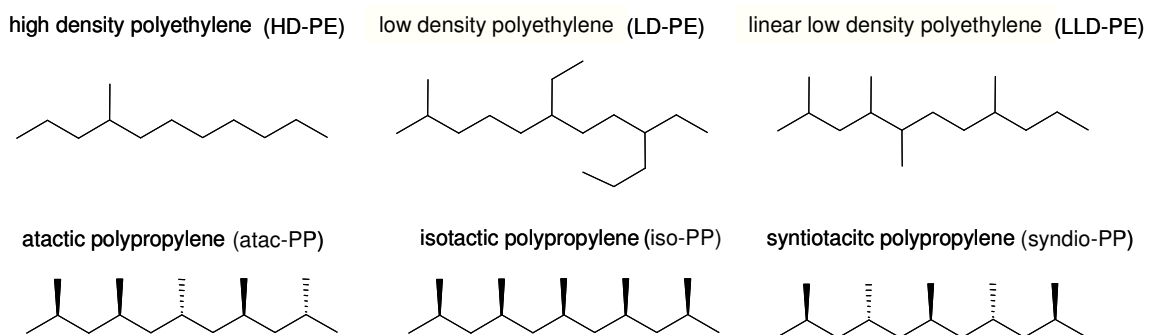


Abbildung 1-1: Eine Auswahl industriell relevanter Polyolefine und deren Bezeichnung.

Zusammen mit dem Grad der Vernetzung bestimmen die drei genannten Parameter Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Taktizität die verschiedenen Kristallinitäten des Polymers. In der Vielfältigkeit der kristallinen Domänen liegen auch

die verschiedenen rheologischen Eigenschaften der Materialien begründet. Diese wiederum sind maßgebend für das Einsatzgebiet und die Verarbeitbarkeit der Polyolefine. Zusammen mit ihrer guten Beständigkeit und ihrer weitgehenden physiologischen Unbedenklichkeit ergibt sich aus dieser Vielseitigkeit das weite Feld von Anwendungsgebieten<sup>2,3</sup>. Das Spektrum reicht von einer relativ wenig anspruchsvollen Massenanwendung im Bereich von Folien und Hohlkörpern (HD-PE), über die Verwendung in Gasleitungen und Abwasserrohren (vernetztes PE), im Textilbereich (PE, PP), bis hin zu Hochleistungspolymeren, welche z. Bsp. als Implantate (Ultrahochmolekulares Polyethylen) eingesetzt werden. Diese Vielseitigkeit wurde durch die Entdeckung neuartiger Polymerisationskatalysatoren seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts ermöglicht, die durch die Ausbildung zumeist nur einer aktiven Spezies („Single-Site-Katalysatoren“) gut definierte Polymere zugänglich macht. Diese Katalysatorsysteme werden im Anschluß an die herkömmlichen Systeme (Abschnitt 1.2.2) eingehender vorgestellt (Abschnitt 1.3).

Der kommerzielle Erfolg von Polymeren und deren Polymerisationsmethoden hängen eng mit den Herstellungs- und Weiterverarbeitungskosten zusammen, insbesondere mit der Anpassung der Single-Site-Katalysatoren an bestehende Polymerisationsverfahren. Es existieren verschiedene Ansätze zur Vereinfachung der Verarbeitbarkeit sowie zur Verbesserung des Herstellungsprozesses (Abschnitte 1.4 und 1.5).

Ein alternativer Ansatz zur Verbesserung der Zugänglichkeit schwierig zu verarbeitender Polymere, nämlich durch eine orts aufgelöste Trägerung von Single-Site-Katalysatoren, ist Zielsetzung der Arbeit, welche im Anschluß an die Einleitung vorgestellt (Kapitel 2) wird.

## 1.2 Polymerisationskatalysatoren

### 1.2.1 Einleitung und Begriffsbestimmung

Der überwiegende Anteil der weltweiten Produktion von Polyolefinen wird mit dem Niederdruckverfahren (sog. Ziegler-Natta-Verfahren, ferner Phillips-Verfahren) gefolgt von dem Hochdruckverfahren (ICI-Verfahren) hergestellt. Mit der Entdeckung der Metallocene<sup>4</sup> und ihrer kontinuierlichen Weiterentwicklung<sup>5,6</sup> bis hin zu sog. Post-Metallocenen<sup>7</sup> hat sich eine alternative Katalysatorklasse entwickelt, die in der Lage ist, in Bezug auf Stereospezifität und Molekulargewichtskontrolle wesentlich selektiver bestimmte Polymere zu synthetisieren.

Während auf das Hochdruckverfahren, welches auf einem radikalischen Prozeß bei Temperaturen von 150 - 350 °C und Drücken bis 3500 bar beruht, und auf die Herstellung von mäßig kristallinem LDPE beschränkt ist, hier nicht weiter eingegangen werden soll, werden die verschiedenen Katalysatorsysteme der Niederdruckverfahren im Folgenden erläutert (Abschnitte 1.2.2 und 1.3).

Die Begriffe „Ziegler-Natta-System“ und „Katalysator“ werden in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet. Allgemein bestehen Ziegler-Natta-Systeme aus einem Übergangsmetallhalogenid und einer Aluminium-organischen Verbindung. Der Begriff „Katalysator“ ist allgemein als Stoff definiert, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei verbraucht zu werden. Im Gegensatz dazu wird im Folgenden als „Katalysator“ ein definierter, metallorganischer Polymerisationskatalysator vor der Aktivierung durch einen sogenannten Co-Katalysator benannt. In dieser Arbeit wird als Co-Katalysator Methylalumoxan („MAO“, siehe folgenden Abschnitt) verwendet. Alle Komponenten, bei denen ein (Post-)Metallocen, also ein Katalysator, enthalten ist, werden als „Katalysatorsysteme“ bezeichnet. Mit einem „Katalysatorsystem“ werden also

im Folgenden sowohl ein (Post)-Metallocen nach seiner Umsetzung mit MAO, ein zusammen mit MAO geträgertes (Post-)Metallocen als auch mehrere zusammen mit MAO geträgerte (Post-)Metallocene bezeichnet, unabhängig davon, ob es sich dabei um die Trägerung auf einem reinen Kern oder einem Kern-Schale-System handelt. Für einen Partikel eines heterogenen Katalysatorsystems wird der Ausdruck „Katalysatorpartikel“ verwendet. Zur Beschreibung von ortstypischen Effekten (Kernbereich bzw. Schalenbereich) ist es hilfreich, einen Ausdruck für die in diesen Domänen geträgerten Katalysatorsysteme zu nutzen. Daher bezeichnen im Folgenden „Kernkatalysator“, bzw. „Schalenkatalysator“ die in diesem Bereich geträgerten Katalysatorsysteme.

### 1.2.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren

Niederdruckpolymerisationen zu HDPE finden, katalysiert durch heterogene Übergangsmetallkatalysatoren, bei maximal 60 bar statt. Die so erhaltenen Polyethylene weisen Kristallinitätsgrade zwischen 60 und 80 % auf und können durch Copolymerisation mit kurzkettigen  $\alpha$ -Olefinen in vielfältiger Weise, bspw. zur Herstellung von LLDPE, variiert werden. Ein Grund für die hohe Marktdurchdringung von Ziegler-Natta-Katalysatoren liegt in der kontinuierlichen Verbesserung der verwendeten Systeme innerhalb der letzten Jahrzehnte; so konnte bspw. eine Produktivitätssteigerung von 4,0 kg PP / g Ti im Jahre 1957 auf 150 kg PP / g Ti in den 90er Jahren<sup>8</sup> erreicht werden. Auch gelingt es mittlerweile, die Taktizität von PP in den etablierten Verfahren sehr gut zu steuern<sup>9</sup>. Bei modernen Ziegler-Natta-Katalysatoren dient  $MgCl_2$  als Träger für die aktive Spezies  $TiCl_4$ , womit der Kontakt der Monomere mit dem aktiven Zentrum verbessert wird<sup>10</sup>. Man kann allerdings durch diese Systeme prinzipiell keine Molekulargewichtsverteilungen von weniger als 3 bis 12 erhalten, da sich durch die Heterogenität des Trägers verschiedene Konformationen der aktiven  $TiCl_4$ -Spezies bilden (Epitaxie) und somit Polymerketten von unterschiedlicher Länge gebildet werden<sup>11</sup> (Abbildung 1-2).

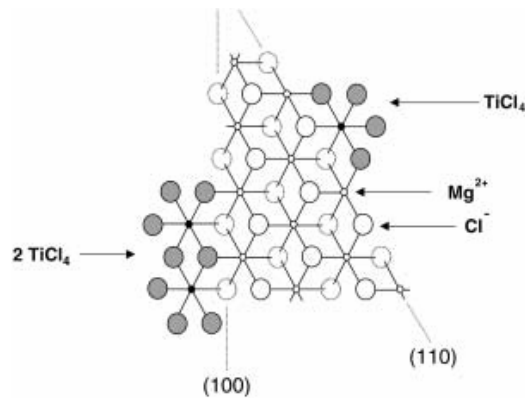


Abbildung 1-2: Multi-site-Zentren auf der Oberfläche von MgCl<sub>2</sub><sup>10</sup>.

Die wenig spezifische Einstellung des Molekulargewichtes stellt, zusammen mit der geringen Toleranz der aktiven Spezies gegenüber weiteren Copolymeren wie bspw. Norbonen, einen wesentlichen Nachteile der Ziegler-Natta-Systeme dar.

## 1.3 Metallocene und Post-Metallocene

### 1.3.1.1 Homogene Systeme

Ursprünglich wurden Metallocen-Katalysatoren in erster Linie als Modellsystem der heterogenen Katalysatorsysteme zu einem besseren Verständnis des Polymerisationsmechanismus entwickelt<sup>12</sup>. Durch die drastische Aktivitätserhöhung nach der Entdeckung des Co-Katalysators MAO<sup>13</sup> sowie die Zugänglichkeit stereospezifischer Katalysatoren durch verbrückte Systeme<sup>5</sup> haben homogene (d. h. ungetragerte) Systeme in den letzten 30 Jahren eine eigenständige Katalysatorklasse begründet. Durch die große Bandbreite an verfügbaren (Post-)Metallocenen können mit (Post-)Metallocenpolymerisationen *alle* vorhergehend beschriebenen Polymere sowie weitere Polyolefine wie beispielsweise hochisotaktisches PP und ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) synthetisiert werden.

Metallocenpolymerisationen werden unter ähnlichen Bedingungen wie Ziegler-Natta-Katalysatoren bei Temperaturen von typischerweise 30-90°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt. Der Metallocen-Komplex selbst ist dabei im Regelfall allein *nicht* polymerisationsaktiv. Im engeren Sinne ist erst nach einer Aktivierung mit einem Co-Katalysator ein Katalysator, das heißt eine polymerisationsaktive Spezies, vorhanden. Hierfür kommt meist Methylalumoxan (MAO) zum Einsatz. MAO wird durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) mit Wasser hergestellt und besitzt die Zusammensetzung  $[\text{AlOMe}]_n$ <sup>14</sup>.

Die Strukturaufklärung gestaltet sich auf Grund des dynamischen Gleichgewichts zwischen TMA und H<sub>2</sub>O einerseits sowie MAO andererseits schwierig und wurde an Modellsystemen näherungsweise beschrieben<sup>15,16</sup>. Je nach genauen Herstellungsbedingungen enthält MAO 25-50 % TMA, welches mit  $[\text{AlOMe}]_n$  assoziiert vorliegen kann<sup>17,18</sup>. Neben MAO werden auch Borate und Borane<sup>19</sup> zur Aktivierung von Katalysatoren verwendet, weniger verbreitet sind auf MgCl<sub>2</sub> fixierte Systeme<sup>20</sup> oder Spezies vom Typ  $\text{AlR}_n(\text{OEt})_{3-n}$ <sup>21</sup>. Die Aktivierung des (Post-)Metallocens mittels MAO erfolgt über die Abstraktion eines Teils der Liganden und Bildung einer sogenannten „zwitterionische Spezies“ des Typs  $[(\text{Cp}^x_2\text{MMe})^+\cdots\text{Me-MAO}]^-$ <sup>22,23,24</sup>, welche von MAO-Einheiten in Form einer „Crown-Alumoxan“ genannten Struktur umgeben ist (Abbildung 1-3)<sup>25</sup>.

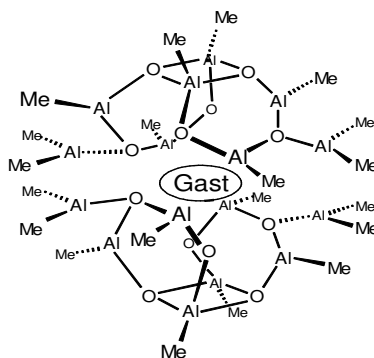


Abbildung 1-3: Struktur des „Crown-Alumoxan“-Komplexes. MAO fungiert dabei als schwach koordinierendes Anion.

Bei jedem Typus von  $\pi$ -Lewis-saurem  $\pi$ -Cokatalysator liegt der entscheidende Schritt für die Bildung der aktiven Spezies dabei in der Ausbildung einer Elektro-

nenmangelverbindung mit einer freien Koordinationsstelle am (Post-)Metallocen. Auf die Beschreibung aller Einzelschritte des komplexen Reaktionsmechanismus, der von Cossee und Arlmann<sup>26</sup>, Green und Roney<sup>27</sup> und weiteren Autoren<sup>21,28,29,30</sup> eingehend untersucht wurde, wird hier verzichtet. Der eigentliche Polymerisationsvorgang besteht sowohl bei Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch bei (Post-)Metallocenen aus der Insertion des koordinierten Monomers an den polymeren Rest. Dieser Reaktionsschritt, der zur kurzfristigen Ausbildung einer freien Koordinationsstelle für die folgende Monomereinheit führt, wird durch die Wechselwirkung des Monomers mit dem polymeren Rest ( $\beta$ -agostische Wechselwirkung) erleichtert. Die Polymerisation ist in Abbildung 1-4 dargestellt, aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hierbei die Liganden nur angedeutet und auf die Darstellung der koordinierten MAO-Einheit sowie der zwitterionischen Spezies verzichtet.

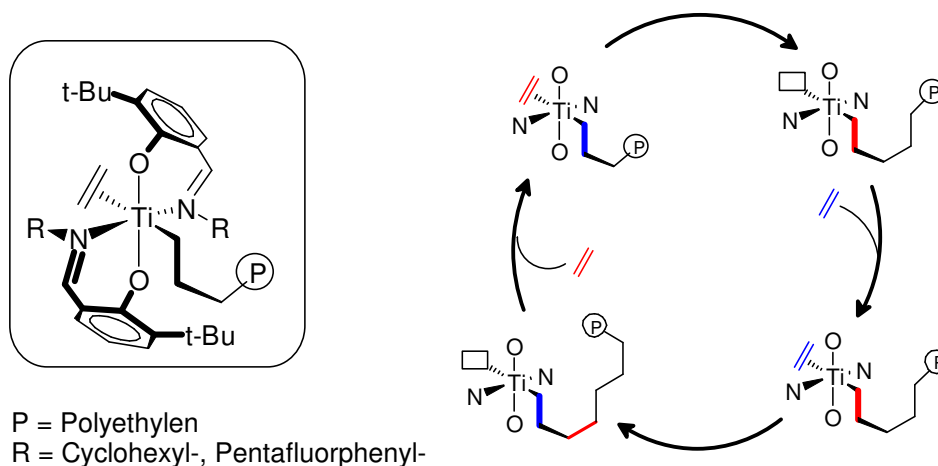


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung des Kettenwachstums in einer Postmetallocenpolymerisation am Beispiel einer homogenen Ethenpolymerisation mittels eines FI-Katalysators.

Wird MAO in stöchiometrischer Menge eingesetzt kommt es nicht zur gewünschten Reaktionsbeschleunigung<sup>31,32</sup>. In Lösungspolymerisationen wird daher stets ein großer Überschuss an Aluminium im Verhältnis zum Katalysatorkomplex (1.000-10.000:1) eingesetzt.



Von (Post-)Metallocenpolymerisationen hat man sich vor einigen Jahren noch eine Marktdurchdringung weit im zweistelligen Prozentbereich versprochen. Diese Einschätzung beruhte neben dem guten Verständnis der Reaktionsmechanismen auf neuen, nun erstmalig zugänglichen Polyolefinen. Dazu gehören nahezu perfekt isotaktische PP<sup>5</sup>, UHMWPE<sup>33</sup>, verschiedene neuartige Copolymere<sup>34</sup> und insbesondere Polymere mit besonders engen Molekulargewichtsverteilungen<sup>35,36</sup>. Neben den (Post-)Metallocenen selbst wurden auch ausgeklügelte Katalysatorkombinationen wie Tandem-Copolymerisationen<sup>37,38</sup> und weitere, in Abschnitt 1.4.3 eingehender zu besprechende Katalysatorkombinationen, entwickelt.

Für die mäßige Resonanz und Umsetzung der neuen Katalysatoren und Produkte durch die Industrie sind mehrere Gründe zu nennen. Neben den erwähnten Optimierungen der existierenden, mit den Metallocenen konkurrierenden, Ziegler-Natta-Systeme sind Metallocen-Polymerisationen, v. a. bedingt durch die notwendige Verwendung von Co-Katalysatoren (Abbildung 1-3), im Allgemeinen teurer und großtechnisch schwieriger umzusetzen als klassische Ziegler-Natta-Systeme (Abbildung 1-2) sowie die durch sie zugänglichen Polyolefine teils schwierig zu verarbeiten (Abschnitt 1.4). Gegenwärtig werden daher (Post-)Metallocenpolymerisationen nur zur Synthese von hochpreisigen Polymeren verwendet, bei denen keine alternative Syntheseroute besteht. Allerdings bestehen verschiedene Lösungsansätze, um die erwähnten Probleme der Metallocenpolymerisationen zu umgehen, wie bspw. die Trägerung der Katalysatoren (Abschnitt 1.3.1.2) zur Morphologiekontrolle und die Reduktion des benötigten Co-Katalysatoranteils sowie das Blenden von Polymeren (Abschnitt 1.4) zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit.

### 1.3.1.2 Geträgerte Systeme

Eine Möglichkeit, (Post-)Metallocenpolymerisationen industriell zugänglich zu machen besteht - in Analogie zur Trägerung von  $\text{TiCl}_4$  auf Magnesiumchlorid bei Ziegler-Natta-Systemen - in der Immobilisierung der hochaktiven Spezies auf einem festen Trägermaterial.

Ein idealer Träger erfüllt folgende Bedingungen:

- Spezifische Produktmorphologie durch Replikation der Trägerpartikelstruktur
- Kein Auswaschen des Katalysatorsystems („Leachen“) oder des Polymers
- Gleichförmiges Wachstum aller Trägerpartikel
- Keine Beeinflussung der Produkteigenschaften durch im Produkt verbleibendes Trägermaterial
- Ausreichende Stabilität (Lagerfähigkeit, strukturelle Stabilität während des Partikelwachstums)
- Möglichst geringe Beeinflussung der Eigenschaften der homogenen Polymerisation (Aktivität und Spezifität)

Die sehr intensiv erforschte (Post-)Metallocenträgerung<sup>39</sup> ermöglicht neben der Reduktion des MAO-Anteils vor allem eine bessere Beherrschbarkeit der Polymerisation unter industriellen Bedingungen. Es können Ablagerungen an der Reaktorwand vermieden und homogenere Polymerpartikelmorphologien zur leichteren Weiterverarbeitung erhalten werden. Außerdem können die Trägerpartikel unter Vermeidung von Lösungsmitteln in Gasphasenprozessen eingesetzt werden. Aus der Vielzahl von Trägerungsmöglichkeiten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Zeolithe, Selbstimmobilisierung, verschiedene organische Träger)<sup>39</sup> sollen hier nur, neben dem bereits erwähnten Magnesiumchlorid,  $\text{SiO}_2$  und Polystyrol (PS) als Trägermaterialien vorgestellt werden.

Das in der Arbeit verwendete Trägerungsmaterial ist ein typisches Fällungskieselgel („Davicat Si 1700“). Letztere werden in einem mehrstufigen Prozeß in wäßrig-saurem Milieu aus Natriumwasserglaslösung hergestellt und durch Sprühtrocknung in die gewünschte sphärische Struktur gebracht. Fällungskieselgele besitzen bei einer inneren Oberfläche von mehreren hundert Quadratmetern pro Gramm einen Durchmesser von wenigen Mikrometern bis einigen hundert Mikrometern. Vor ihrer Verwendung als Trägermaterial werden sie je nach Anwendungsweise bei 100 °C-1000 °C dehydroxyliert<sup>40,41</sup>. Durch die so erreichte Reduktion des Anteils von physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser erhöht man die Homogenität der Oberfläche sowie die Acidität und vergrößert somit die Reaktivität der verbleibenden OH-Gruppen gegenüber MAO bzw. der MAO-Metallocen-Spezies. Insbesondere wird so verhindert, daß nur schwach an die Oberfläche fixierte MAO-Metallocene gebildet werden. Verschiedene Möglichkeiten, die aktive Spezies auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu immobilisieren bzw. zu erzeugen, werden im Ergebnisteil (Abschnitt 3.2.3) besprochen.

Die hohe Stabilität der meisten Silikatträger kann in der Polymerisation zur unvollständigen Fragmentierung und somit zur Beeinflussung der Produkteigenschaften führen. Neben der Größe der Fragmente spielt dabei auch die chemische Unterschiedlichkeit der polaren Silikatträger gegenüber dem entstehenden hydrophoben Polyolefin eine Rolle. Daher wurden und werden vermehrt organische Trägermaterialien erforscht<sup>39</sup>. Dabei zeichnen sich PS-Träger vor allem durch ihre einfache Herstellung in radikalischen Polymerisationen und dem leichten Einbau unterschiedlicher Funktionalitäten mittels Polystyrolderivaten während ihrer Herstellung aus. Aus der Vielzahl von Trägersystemen<sup>42,43,44,45,46,47,48,49</sup> sollen hier zwei repräsentative Beispiele vorgestellt werden<sup>43</sup>.

Bei einem von Matthias Koch synthetisierten Träger aus linearem Polystyrol, welches mit Cyclopentadienylliganden funktionalisiert war, wurde CpZrCl<sub>3</sub> mit einem Teil der Liganden zur Reaktion gebracht, während mittels einer Diels-Alder-Reaktion der verbleibende Teil zur Quervernetzung genutzt wurde (Abbildung 1-5, links), bevor die Aktivierung mit MAO erfolgte.

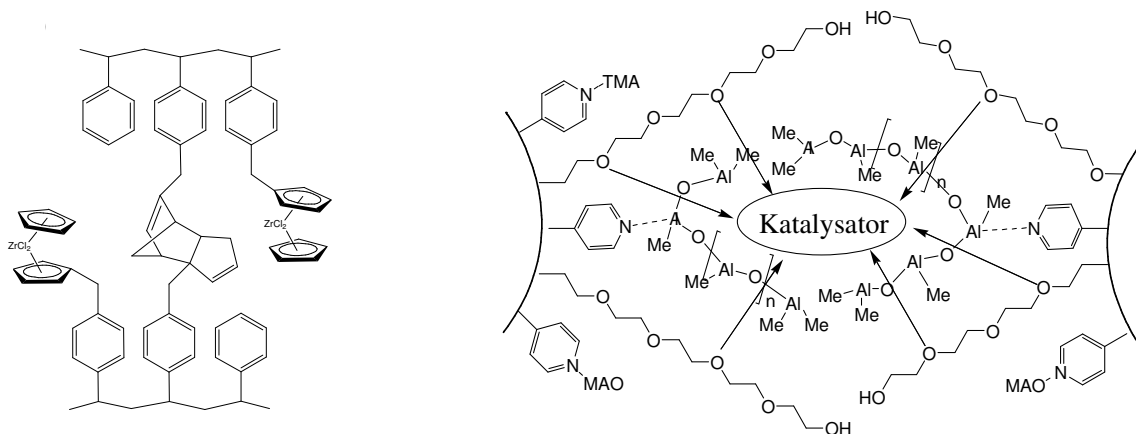


Abbildung 1-5: Zwei auf Polystyrol basierende Trägersysteme: lineares PS mit einpolymerisierten Cyclopentadienylresten als Vernetzungsreagenz und als Ligand zur Generierung des (Post-)Metallocenes *in situ* (links) und durch MAO-Metallocen aggregierte Polystyrolpartikel (rechts).

Bei einem Ansatz, welcher von XXXXXXXX verwendet wurde<sup>43</sup>, wurden etwa 50 nm große Polystyrolpartikel verwendet, die im Unterschied zum System, welches mittels der Cyclopentadienylreste kovalent vernetzt wurde (Abbildung 1-5, links), erst durch die Umsetzung mit MAO eine  $\mu\text{m}$ -große Struktur erhielten. Dabei wurde der mit Cokatalysator kontaktierte Katalysator *zwischen* den Partikeln fixiert (Abbildung 1-5, rechts). Die Fixierung des Katalysators erfolgte indirekt über eine nicht-kovalente Wechselwirkung der polaren Funktionalitäten Polyethylenglycol (PEO) sowie der Polyvinylpyridin-Einheiten (PVP) mit dem MAO. Die als „Primärpartikel“ bezeichneten unvernetzten PS-Träger wurden in einer Miniemulsionspolymerisation<sup>43</sup> mittels Polystyrol als formgebende Komponente, Divinylbenzol als intrapartikulären Quervernetzer sowie 4-Vinylpyridin als Lewis-basische Ankergruppe für MAO hergestellt. Zusätzlich zu weiteren Emulgiermitteln wurde eine ebenfalls als Emulgator wirkende, amphiphile Verbindung verwendet, die aus einem aliphatischen Rest und einer Polyethylenglykolkette bestand (Abbildung 1-6).

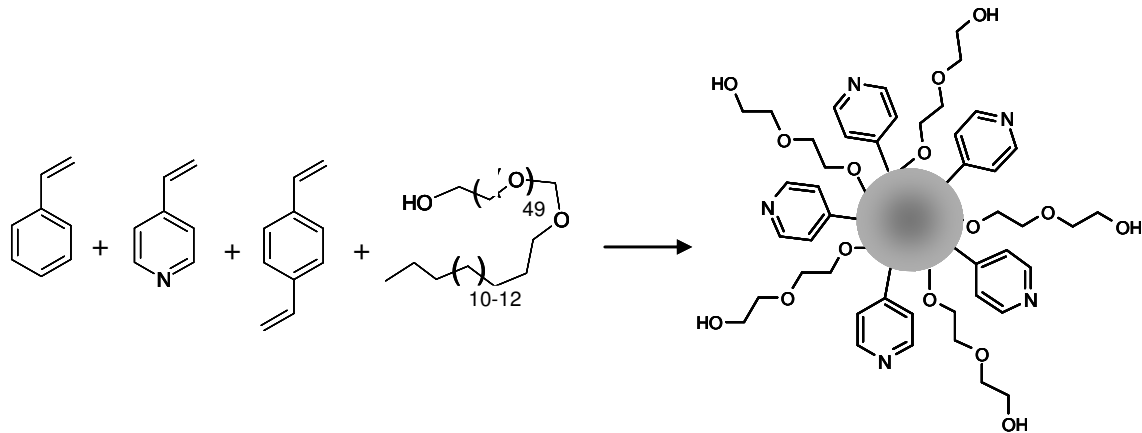


Abbildung 1-6: Herstellung der funktionalisierten Polystyrolprimärpartikel des in Abbildung 1-5 (rechts) dargestellten Trägersystems mittels radikalischer Miniemulsionspolymerisation.

Optional konnte in dieses Trägersystem eine weitere Funktionalität durch kovalente Einpolymerisation eines Polystyrolerivates in die Primärpartikel eingebaut werden, welche eine Markierung des Trägers für analytische Zwecke (optische und Fluoreszenzmikroskopie) bereitstellte<sup>48</sup>.

Die Polyethylenfunktionalität wurde dabei durch den Emulsionsprozeß in dem Polystyrolpartikel nicht-kovalent fixiert und trug neben der Vinylpyridinfunktionalität ebenfalls zur Trägerung des Katalysators und zu der weitgehend nicht-kovalenten interpartikulären Vernetzung der PS-Partikel mit dem MAO-Metallocen bei. Erst durch die Reaktion von MAO mit den in Abbildung 1-6 dargestellten Primärpartikeln entsteht in solchen Systemen die eigentliche Katalysatorkornstruktur, welche als „Sekundärpartikel“ bezeichnet wird und mit 30-100 µm gegenüber den Primärpartikeln (50 nm) ca. um den Faktor 1000 größer sind (Abbildung 1-5, rechts). Verschiedene Verfahren zum Aufbau des Sekundärpartikels durch den Einsatz von MAO werden in Abschnitt 3.2.4 eingehender besprochen.

Obwohl es auch durch die organischen Systeme, genauso wie bei Ziegler-Natta-Systemen, zu einer Replikation der Morphologie des Katalysatorpartikels kommt,

unterscheidet sich das Polymerisationsverhalten dieser Systeme erheblich vom Verhalten anorganischer Träger. Dies liegt neben der guten Permeabilität der organischen Strukturen für das Monomer in dem vergleichsweise leicht fragmentierbarem Aufbau begründet. Dadurch „platzt“ der Träger nicht von außen nach innen auf (sog. „Polymer-Growth and Particle-Expansion-Model“, mit Induktionsperiode zu Beginn der Polymerisation<sup>50</sup>), wie dies in der Regel bei Silikatträgern der Fall ist, sondern wächst sehr gleichmäßig<sup>48</sup> (Abbildung 1-7).

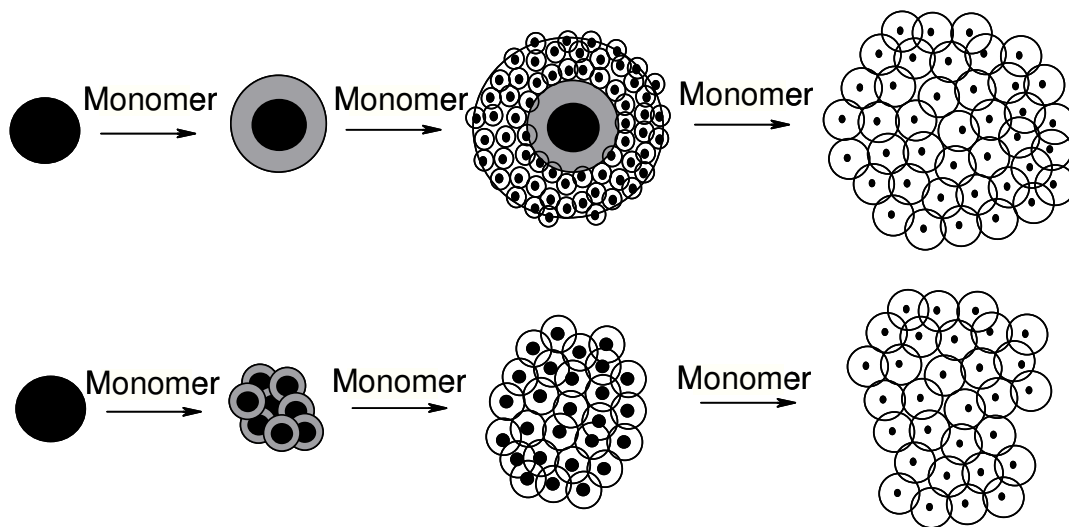


Abbildung 1-7: Unterschiedliches Fragmentierungsverhalten; harter, schwer fragmentierbarer Träger wie z. Bsp. SiO<sub>2</sub> (oben) sowie weicher, leicht fragmentierbarer Träger wie bspw. PS (unten).

## 1.4 Das Blenden von Polymeren

### 1.4.1 Hintergrund

Die bereits erwähnten Schwierigkeiten in der Verarbeitung der durch den Einsatz von Metallocenen zugänglichen Polyolefine beruhen häufig auf den hohen Schmelzviskositäten oder den hohen Kristallinitätsgraden der Materialien. Spritzguß- oder Blasformverfahren können daher häufig nicht eingesetzt werden. Gerade die hohen Kristallinitäten und die hohe Viskosität sind eng mit den Vorteilen der Materialien, wie hohe Abriebsbeständigkeit und hohe Bruchzähigkeit, verknüpft und sollten daher möglichst nicht für eine bessere Verarbeitbarkeit reduziert werden.

Für das Hochleistungspolymer UHMWPE werden daher bspw. Methoden wie Formpressen des Polymeren<sup>51,52,53,54</sup> oder eines aus dem Polymer hergestellten Pulvers spezieller Morphologie<sup>55,56,57,58</sup> sowie lösungsbasierte Verarbeitungsverfahren<sup>59,60</sup> eingesetzt. Ein weiterer Ansatz, um UHMWPE auch im Spritzguß- oder Blasformverfahren verwenden zu können, besteht in der Optimierung der Molekulargewichtsverteilung durch Blenden verschiedener Polyolefine.

### 1.4.2 Polymerblends durch Post-Polymerisations-Durchmischung

Das Blenden von Polymeren ist ein häufig beschrittener Weg, die positiven Eigenschaften von Polymeren zu kombinieren<sup>61,62,63,64,65,66</sup>, etwa um ein besonders hartes polymeres Material in einem Extrusionsprozeß verarbeiten zu können<sup>67,68,69</sup>. Da allerdings viele Polymere miteinander unverträglich sind und das Bestreben haben, sich wieder zu separieren, erhält man durch einfaches Blenden zweier Polymere häufig eher die Kombination der *schlechten* Eigenschaften. Daher wird versucht, diese schlechte Mischbarkeit durch den Einsatz von Phasenvermittlern zu umgehen<sup>70,71,72</sup>. Diese müssen allerdings für jede Polymermi-

schung, bspw. durch anionische Block-Copolymerisation, maßgeschneidert synthetisiert werden und können u. U. die Eigenschaften des Blends negativ beeinflussen.

### 1.4.3 Polymerblends durch simultane Polymerisation

Ein weiterer, im Labormaßstab untersuchter, Ansatz zum Mischen von Polymeren besteht im „*in-situ*-Blend“, das heißt, in der Herstellung eines Blends bereits während der Polymerisation. Dabei werden mehrere Katalysatorsysteme in einer Polymerisation gleichzeitig verwendet. Im Unterschied zu den industriell eingesetzten Verfahren wird die Polymerzusammensetzung hierbei durch einen internen Faktor, das heißt durch die Katalysatorsysteme selbst, bestimmt und nicht durch externe Reaktionsparameter. Es sind drei Arten von Hybridpolymerisationen literaturbekannt: a) simultane geträgerte und Lösungspolymerisation<sup>73,74,75</sup> b) Polymerisation zweier unabhängig voneinander geträgerter Katalysatorsysteme<sup>76</sup>, c) Polymerisation mittels statistisch auf Trägern verteilten Katalysatorsysteme<sup>77,78</sup> (Abbildung 1-9).

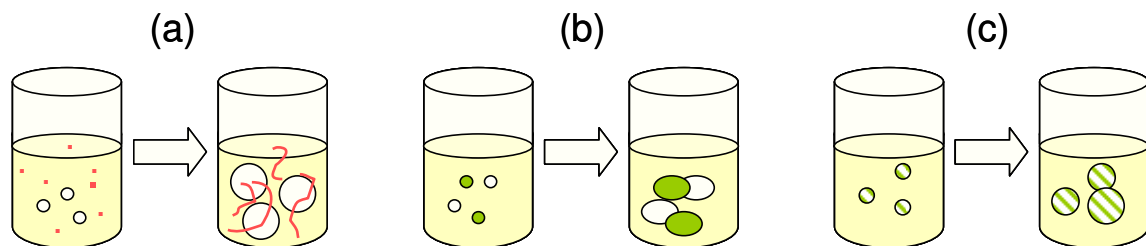


Abbildung 1-8: Verschiedene Ansätze zum „*in-situ*-Blenden“ von Polymeren.

Charakteristisch für alle bestehenden Polymerisationssysteme, die mit mehreren Katalysatorsystemen betrieben werden, ist das Fehlen einer Ortsauflösung in der Katalysatorverteilung innerhalb der Partikel. Somit ist keines dieser Verfahren in der Lage, eine kontrollierte schichtweise Kern-Schale-artige Polymerisation von Olefinen zu produzieren.



Gerade diese hierarchische Struktur ist aber, wie der Einsatz bereits seit ca. 50 Jahren bekannter Kern-Schale-Latexmaterialien zeigt, ein Schlüsselement von Polymermischungen, um Vorteile zweier Polymere zu kombinieren. Zwar sind die hierbei angewendeten Verfahren, die auf wäßrigen Emulsionspolymerisationen beruhen, auf Grund der Empfindlichkeit der Katalysatoren nicht auf Ziegler-Natta- oder (Post-)Metallocen-Polymerisationen übertragbar, doch die weite Verbreitung<sup>79</sup> der so erhaltenen Produkte bspw. in Lacken, Bindemitteln, Druckfarben und Textilien zeigt die Bedeutung einer Kern-Schale-Struktur für die preiswerte und vielfältige Weiterverarbeitung strukturierter Polymermischungen auf. So können bspw. Polymere verschiedener Glasübergangstemperaturen durch Umhüllung miteinander besser verfilmt werden<sup>80,81,82,83</sup>.

Industriell werden Kern-Schale-artige Strukturen von Polyolefinen zum Erhalt von Blends *in situ* bereits seit ca. 20 Jahren durch einen im Folgenden vorgestellten verfahrenstechnischen Ansatz erhalten.

## 1.5 Modernes Reaktordesign

In neueren Polymerisationsanlagen wird, anstatt die einzelnen Polymere getrennt voneinander zu synthetisieren und anschließend aufwendig und energieintensiv zu durchmischen, vermehrt ein Blend bereits *während der Produktion* hergestellt. Dadurch verspricht man sich neben einer besseren Energieeffizienz durch den Erhalt einer Mischung „in einem Schritt“ vor allem eine bessere Durchmischung der Polymere, da diese bereits während des Kettenwachstumsprozesses ineinander greifen sollen. Dabei wird durch Variation der Polymerisationsparameter wie Wasserstoffdruck, Temperatur und Monomierzusammensetzung („externe“ Parameter) versucht, nacheinander oder abwechselnd verschiedene Reaktionsmilieus auf das Katalysatorkorn einwirken zu lassen. Ein gutes Beispiel für solch ein Verfahren stellt die Herstellung von Impact-Polypropen dar. In der ersten Polymerisationsstufe wird isotaktisches Polypropen hergestellt. In einem zweiten Schritt wird dann auf der bestehenden Polymermatrix eine weitere Polymerschicht, bestehend aus einem Homo- oder Copolymer, erzeugt. Mit dem erhaltenen, besonders schlagzähen Material lassen sich bspw. Hartschalenkoffer oder Stoßstangen herstellen.

Unter anderem beruht der BASF-Novolen-Prozess<sup>84,85</sup> auf dieser zweistufigen Reaktionsführung. Dabei werden zwei als Kaskade geschaltete Kessel verwendet, wobei in den Gasphasen-Reaktoren verschiedene Polymerisationsbedingungen herrschen. Im ersten Kessel wird bei einer Temperatur von 80 °C und Monomergasdrücken von 20 bis 35 bar Propen zu isotaktischem PP homopolymerisiert. Das Katalysatorkorn, welches nun mit Homopolymer durchsetzt ist, wird im zweiten Gasphasenreaktor bei 60 °C und Monomergasdrücken von 10 bis 25 bar zum Impact-Copolymer umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man so ein Kern-Schale-Partikel, in welchem dem isotaktischen PP durch das Einbetten in ein weiches Polymer die schwierige Verarbeitbarkeit genommen wurde (Abbildung 1-10).

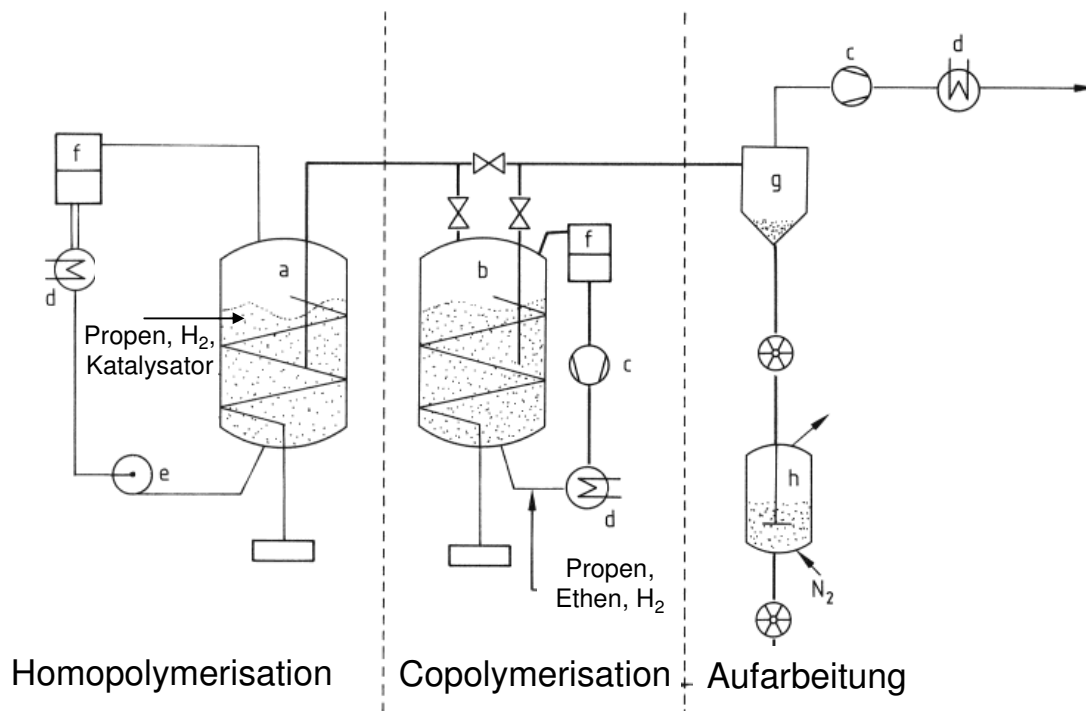


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung des BASF-Novolen-Prozesses<sup>86</sup>; a) erster Reaktor, b) zweiter Reaktor, c) Kühlkreis-Kompressor, d) Kühler/Kondensator, e) Kühlkreispumpe, f) Filter, g) Zyklon, h) Produktentgasungsbehälter.

Weitere großtechnische Propenpolymerisationsprozesse, die zum Teil ebenfalls durch geänderte Reaktionsbedingungen solche intrapartikulären Blends herstellen, sind der Montell-Spheripol-Prozess<sup>87</sup>, der Amoco-Chisso-Prozess<sup>86</sup> sowie der Unipol-Shell-Fließbettprozess<sup>88</sup>.

Eine besondere Stellung nimmt ein Ende der 90er Jahre von Basell entwickelter Prozess ein<sup>89,90</sup>, bei welchem eine noch bessere Durchmischung der Polymerdomänen während der Polymerisation erreicht werden soll. Beim sogenannten Multizone Circulating Reactor (MZCR) handelt es sich nicht um zwei getrennte Reaktoren, sondern um einen sogenannten Schlaufenreaktor, der dem Partikel in zwei verschiedenen Bereichen unterschiedliche Reaktionsbedingungen zur Verfügung stellt. Während die Katalysatorpartikel kontinuierlich zwischen diesen

Bereichen („Riser“ und „Downer“) zirkulieren, ändert sich in entsprechender Weise die Polymerstruktur (Abbildung 1-10).

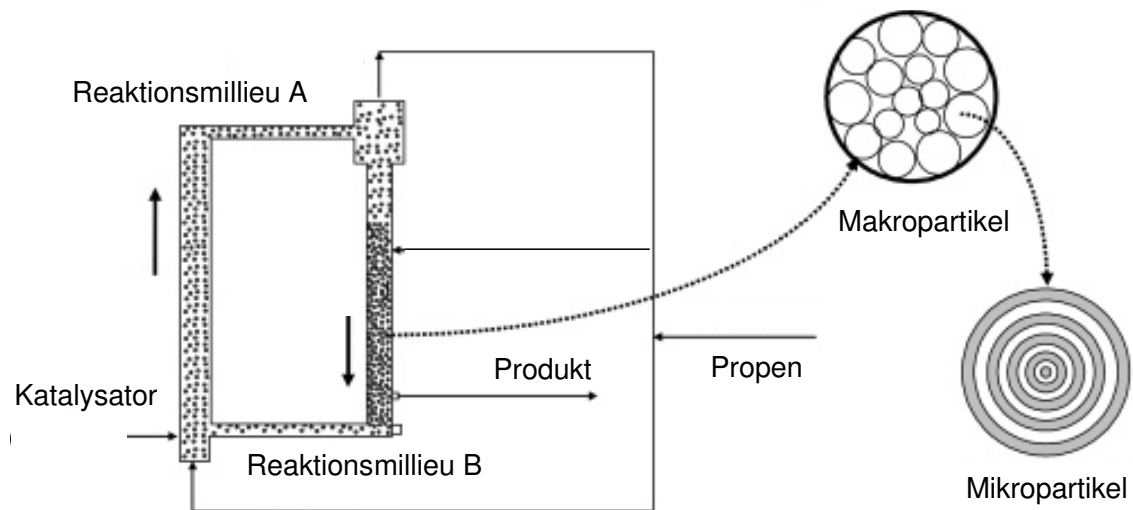


Abbildung 1-10: Schematische Darstellung des Basell-MZCR-Prozesses zur Erzeugung intrapartikulärer Polymermischungen.

In Reaktionsmilieu A wird mittels des Wirbelschichtverfahrens der Katalysatorpartikel polymerisiert und durch den Gasstrom in Reaktionsmilieu B überführt, um dort unter den geänderten Polymerisationsbedingungen im Schüttbett eine weitere Polymerschicht aufzubauen. Durch erneute Überführung in Reaktionsmilieu A werden so Mikropartikel aufgebaut, welche agglomerieren und so die Produktstruktur ergeben. Ein abrupter Übergang der Reaktionsmilieus findet nicht mehr statt, man spricht in diesem Fall vom infiniten Übergang, bzw. von feinst-dispergierten Polymerpartikeln, die durch eine „unendliche Kaskade“ entstehen<sup>91</sup>.

## 2. Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese eines Katalysatorpartikels, der in der Lage ist, in nur einem Polymerisationsschritt einen Kern-Schale-artigen Produktpartikel, bestehend aus zwei verschiedenen Polyolefinen, die jeweils orts aufgelöst in der Schale bzw. im Kern vorhanden sein sollen, herzustellen. Damit soll eine einfachere Methode zu den in der Einleitung beschriebenen komplexen apparativen Lösungsansätzen zur Verfügung gestellt werden, wie sie industriell bereits eingesetzt werden. Dabei ist es von zentraler Bedeutung, daß der Partikel in *jedem Reaktor mit simplem Design*, also bspw. ohne Serienschaltung oder sonstiger Variation der Polymerisationsbedingungen, diese Struktur ausbilden kann. Dazu muß der Katalysatorpartikel die finale Kern-Schale-Struktur bereits präjudizieren (Abbildung 2-1).

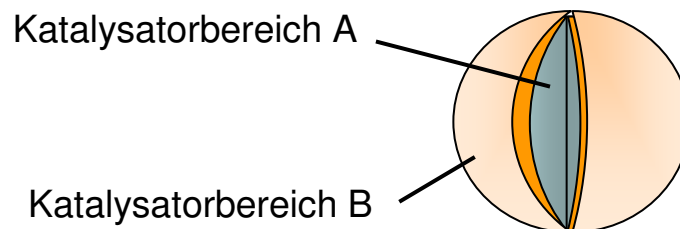


Abbildung 2-1: Katalysatorkorn mit zwei ortsaufgelöst auf einem Träger vorliegenden Olefinpolymerisationskatalysatoren („Kern-Schale-System“). Die typische Größe solcher Partikel beträgt 50-100  $\mu\text{m}$ .

Die vorgegebene Form soll dann, in der für den Polymerisationsprozeß typischen Fragmentierungsphase, reproduziert werden und sich im Produkt wiederfinden. Dabei sollte jeder Katalysatorbereich während der Polymerisation unabhängig voneinander mit dem (oder den) Monomeren reagieren.

Solch ein Katalysatorpartikel muß folgende zwei Grundbedingungen erfüllen:

- möglichst optimale Trennung (über 95 %) der verschiedenen Katalysator-domänen in Kern und Schale; diese Trennung darf auch durch in industriellen Polymerisationen herrschende Reaktionsbedingungen (Druck, Scherkräfte, Temperatur, Lösungsmittel) nicht aufgehoben werden,
- Beibehaltung der Aktivität und Spezifität der einzelnen Katalysatoren; dabei muß besonderes Augenmerk auf den Kern gelegt werden, der ggf. durch die aufzutragende Schale nicht ausreichend mit Monomer versorgt wird oder während des Aufbringens der Schale deaktiviert werden kann.

Außerdem sollte die Synthese eines solchen Partikels nicht auf *eine* Kombination von Olefinpolymerisationskatalysatoren beschränkt bleiben. Daher ist es erwünscht, eine Syntheseroute zu entwickeln, die nicht auf *einen* Typ von (Post-)Metallocenen zugeschnitten ist und bspw. nur einen speziellen Typ von Liganden toleriert. Vielmehr soll die Herstellung prinzipiell leicht und ohne weiteres als einfaches, universelles und reproduzierbares Syntheschema auf alle (Post-)Metallocene übertragbar sein und auch auf Ziegler-Natta-Systeme erweiterbar sein.

Die Analytik der Kern-Schale-Partikel, speziell jene, welche auf die *direkte* Aufklärung der (Post-)Metallocen-*Verteilung* abzielt, wird durch mehrere Faktoren erschwert:

- chemische und morphologische Ähnlichkeit des Systems (Post-)Metallocen A/Cokatalysator/Träger zu (Post-)Metallocen B/Cokatalysator/Träger,
- geringe Mengen an (Post-)Metallocen in diesen Systemen im Verhältnis zum Cokatalysator und zum verwendeten Trägermaterial (1:100:500),
- luft- und wasserempfindliche Katalysatorsysteme.

Zur Charakterisierung der Kern-Schale-Katalysatorpartikel sind folgende Methoden einsetzbar: Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Elementaranalyse (C, H) sowie - falls geeignete, fluoreszierende Substanzen mit eingetragen wurden - Laser Scanning Fluorescence Microscopy (LSCFM).

Zur Charakterisierung der mittels dieser Systeme hergestellten Polymere stehen, neben den bereits genannten analytischen Methoden, alle typischen polymeranalytischen Methoden (GPC, DSC) sowie NMR-Spektroskopie und kinetische Verfahren (Videomikroskopie) zur Verfügung. Diese Methoden können *indirekt* ebenfalls Aufschluß über die Verteilung der Katalysatoren auf den Partikeln geben.

Die in dieser Arbeit für die Kern-Schale-Partikel zu nutzenden (Post-)Metallocene sollen hinsichtlich einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit von „harten“ Polymeren (UHMWPE, iso-PP) ausgewählt werden. Darüber hinaus sollen möglichst *verschiedene* Polyolefine (Mw, Taktizität) aus dem *gleichen* Monomer hergestellt werden, um durch analytische Verfahren einen Rückschluß auf die räumliche Anordnung (Kern oder Schale) der Polymere zu erhalten. Durch die Detektion der räumlichen Anordnung der Polymere soll dann *indirekt* die Verteilung der sie erzeugenden (Post-)Metallocene bestimmt werden und so das Problem der *direkten* Detektion der Katalysatorverteilung umgangen werden.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Konzeptioneller Ansatz

Um die gewünschte Kern-Schale-Polymerstruktur zu erhalten, ohne dabei auf den in der Einleitung vorgestellten, komplexen apparativen Lösungsansatz angewiesen zu sein, muß die Struktur des herzustellenden Polymerblends bereits im Katalysatorkorn vorgegeben werden (Abbildung 2-1). Ein solches Katalysatorsystems muß aus (mindestens) zwei verschiedenen Katalysatoren und verschiedenen Trägerbereichen bestehen, die sich entweder aus dem selben oder aus verschiedenen Trägermaterialien (Silika, PS) zusammensetzen. In herkömmlichen Katalysatorsystemen wird *ein* Katalysator auf *einem* Träger zur Herstellung von *einem* Polymer eingesetzt. Der in der Einleitung vorgestellte Replikationsprozeß für herkömmliche heterogene Trägerungssysteme (Abschnitt 1.3.1.2) soll genutzt werden, um durch die orts aufgelöste Kombination zweier solcher Polymerisationssysteme ein Kern-Schale-Katalysatorsystem herzustellen, welches seine Kern-Schale-Struktur im Polymerisationsprozeß beibehält und so in das Polymer überträgt (Abbildung 3-1).

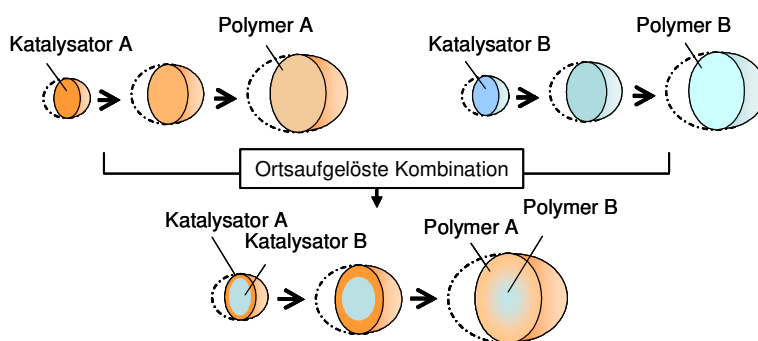


Abbildung 3-1: Verwendung des Replikationseffekts von herkömmlichen Katalysatorsystemen (oben) in dem zu entwickelnden Kern-Schale-System (unten).



Um die gleichzeitige Polymerisation zweier Polymersorten in orts aufgelöster Art und Weise zu realisieren, ist es unerlässlich, zunächst herkömmliche Systeme (Abbildung 3-1, oben) als Referenz und als „Bausteine“ der neuen Katalysatorsysteme herzustellen und auf ihre Polymerisationsaktivität zu testen. Dies wird im Folgenden in Abschnitt 3.2 durchgeführt.

Danach soll in Abschnitt 3.3 eine geeignete Syntheseroute für Kern-Schale-Katalysatorpartikel mit Hilfe dieser Bausteine und durch die Variation von weiteren Parametern gefunden werden (Abbildung 3-2).

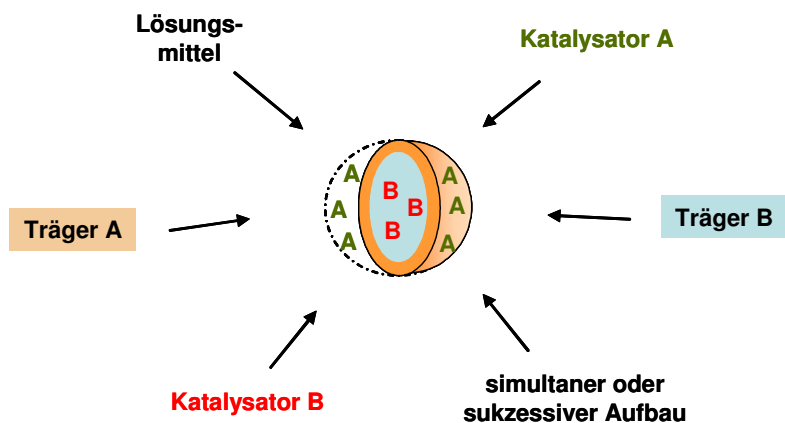


Abbildung 3-2: Bestandteile und Einflußfaktoren für den Aufbau von Kern-Schale-Katalysatoren.

Dabei ist darauf zu achten, daß die Syntheseroute, wie in der Zielsetzung gefordert, nicht auf *eine* Sorte von Katalysortyp beschränkt ist, bspw. durch die Verwendung einer selektiven Ankergruppe für *ein* spezielles (Post-)Metalloccen.

Schlußendlich muß das entwickelte Kern-Schale-Katalysatorsystem seine Fähigkeit unter Beweis stellen, in der in Abbildung 3-1 dargestellten Art und Weise die gewünschte Kern-Schale-Polymermorphologie aufzubauen. Dazu sollen die Systeme auf ihre Tauglichkeit in der Polymerisation (Stabilität, Produktivität, Erhalt der Kern-Schale-Morphologie) untersucht werden. Dies geschieht durch Polymerisationen von Ethen (Abschnitt 3.4) und Propen (Abschnitt 3.5), unter Varia-

tion der typischen Reaktionsparameter (Temperatur, Polymerisationsdauer, Druck, Gas- oder Suspensionspolymerisation). Dabei sollen die Systeme ausreichende Mengen des Kern- und des Schalenpolymers darstellen, um mittels der in der Zielsetzung genannten polymeranalytischen Verfahren die Charakterisierung der Kern-Schale-Partikel zu vereinfachen. Mit Hilfe der dadurch zugänglichen analytischen Informationen über die Ortsauflösung der nun quantitativ dominierenden *Polymerdomänen* soll der (indirekte) Beweis der Ortsauflösung der sie erzeugenden und *nicht* direkt detektierbaren *Katalysatoren* im ursprünglichen Katalysatorsystem erbracht werden (Abbildung 3-3).

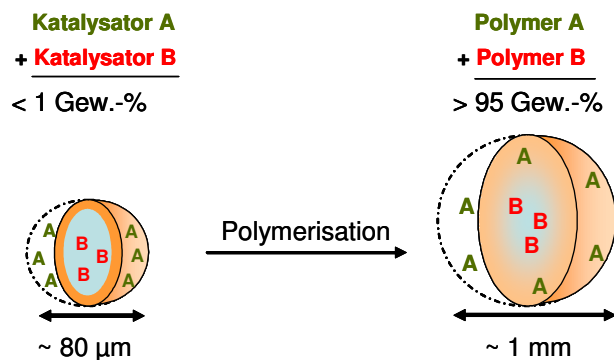


Abbildung 3-3: Anteil der Katalysatoren am Katalysatorsystem vor der Polymerisation (links) bzw. des Polymers am Produkt nach der Polymerisation (rechts).

## 3.2 Herkömmliche Katalysatorsysteme

Bevor in Abschnitt 3.3 mit der Entwicklung einer Trägerungsroute begonnen werden kann, welche zur Herstellung von orts aufgelösten Katalysatorsystemen in der Lage ist, werden in diesem Abschnitt die am geeignetsten erscheinenden Katalysatoren und herkömmlichen Trägerungsrouten resümiert. Diese Katalysatoren und Routen bilden das Fundament für die komplexeren Kern-Schale-Systeme in den folgenden Abschnitten.

### 3.2.1 Einleitende Überlegungen

Zur Herstellung von Kern-Schale-Katalysatorsystemen war es erforderlich, zunächst eine Auswahl aus den zur Verfügung stehenden Komponenten zu treffen und diese einzeln auf ihre Eignung zu untersuchen. Dies umfaßte die verschiedenen Sorten von Trägermaterialien sowie die Polymerisationskatalysatoren selbst. Zunächst wurden die Polymerisationskatalysatoren, (Post-)Metallocene, zur potentiellen Kern-Schale-Polymerisation von Ethen (Abschnitt 3.2.2.1) und Propen (Abschnitt 3.2.2.2) ausgewählt. Im nächsten Schritt wurden diese einzeln in Kombination mit einem Trägermaterial auf ihre Eignung untersucht (Abschnitt 3.2.3 und 3.2.4). Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit der Polymerisationsergebnisse der in diesem Abschnitt entwickelten Katalysatorsysteme (lediglich *ein* (Post-)Metalloccen fixiert) mit den Polymerisationen durch Kern-Schale-Katalysatorsysteme (*zwei* (Post-)Metallocene fixiert) werden die Polymerisationsergebnisse auch der Ein-Komponenten-Systeme erst in Abschnitt 3.4 bzw. 3.5 gemeinsam mit den Ergebnissen der Polymerisationen durch Kern-Schale-Katalysatorsysteme detailliert besprochen.

### 3.2.2 Wahl der Polymerisationskatalysatoren

#### 3.2.2.1 Wahl der Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen

Als Ethenpolymerisationskatalysatoren sollten (Post-)Metallocene eingesetzt werden, die UHMWPE bzw. PE mittleren Molekulargewichtes herstellen, um gemäß der Zielsetzung durch die orstaufgelöste Kombination der Katalysatoren UHMWPE durch PE mittleren Molekulargewichts zu umhüllen. Die beiden zu verwendenden Katalysatoren sollten die folgenden Bedingungen erfüllen:

- ausreichend große Molekulargewichtsdifferenz der beiden Polymerisationsprodukte zur Optimierung der Eigenschaften des Blends (Schlagzähigkeit *und* Verarbeitbarkeit) sowie zur besseren Zuordnung der Polymere zu dem jeweiligen Katalysator mittels analytischer Methoden,
- ausreichend hohe Aktivität und Stabilität der Katalysatoren in einem ähnlichen Temperaturbereich zur simultanen Polymerisation unter konstanten Reaktionsbedingungen,
- ausreichend gute Löslichkeit des durch die (Post-)Metallocene synthetisierten Polyethylens (insbesondere des Polymers mit hohem Molekulargewicht) für analytische Zwecke sowie idealerweise
- literaturbekannte Polymerisationen mittels dieser Katalysatoren zur guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Als UHMWPE produzierender Katalysator wurde Bis[N-(5-methoxy-3-t-butylsalicylidene)-2-methylcyclohexylamino]-zirkonium (IV) dichlorid (im Folgenden „FI-Katalysator“) verwendet (Abbildung 3-4, links), welcher UHMWPE mit einem  $M_n$  von 2.000.000 g/mol produziert. Zwar sind auch Phenoxy-Imin-Katalysatoren bekannt, welche Polyethylen mit noch höherem Molekulargewicht ( $M_n > 5.000.000$  g/mol) herstellen<sup>92</sup>. Auf eine Verwendung solcher Katalysatoren wurde

aber verzichtet, da mit höherem Molekulargewicht auch die Löslichkeit der Polymere abnimmt und somit die Analytik der Proben erschwert wird.

Als zweiter Katalysator wurde Dimethylsilyl-bis[2-methylbenzindenyl]-zirkonium (IV) dichlorid (im Folgenden „MBI-Katalysator“) verwendet (Abbildung 3-4, rechts), welcher Polyethylen mit einem Mn von ca. 300.000 g/mol erzeugt<sup>49</sup>.

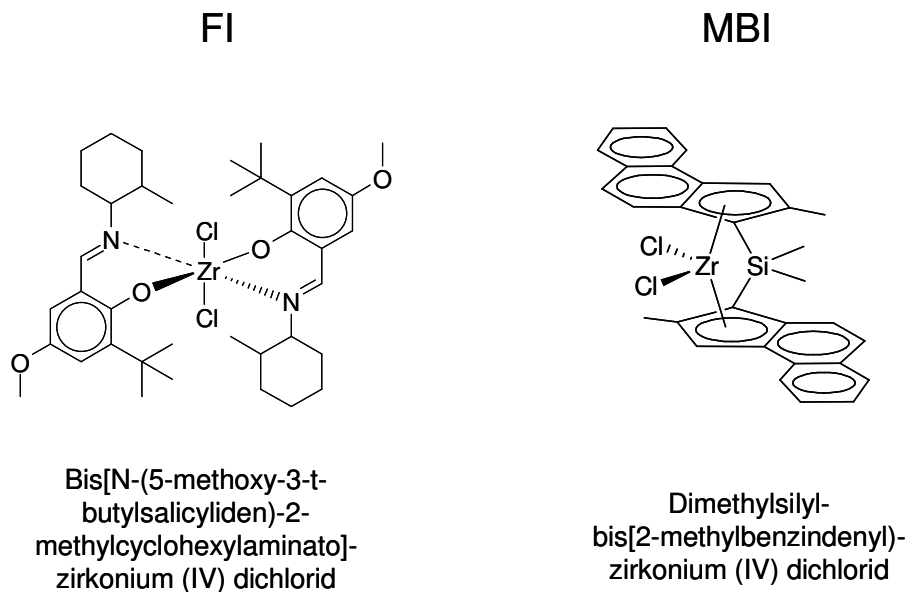


Abbildung 3-4: Die in dieser Arbeit zur Ethenpolymerisation verwendeten (Post-)Metallocene.

### 3.2.2.2 Wahl der Katalysatoren zur Polymerisation von Propen

Als Propenpolymerisationskatalysatoren sollen (Post-)Metallocene eingesetzt werden, die kristallines sowie amorphes PP herstellen, um gemäß der Zielsetzung durch eine orstaufgelöste Kombination der Katalysatoren kristallines PP mit amorphem PP umhüllen zu können. Neben den bereits genannten Bedingungen für die in der Ethenpolymerisation verwendeten Katalysatoren, die hier ebenso Gültigkeit besitzen, muß die Stereospezifität der beiden Katalysatoren gegenüber Propen in einer Form variieren, daß der Schalenkatalysator amorphes PP

herstellt, während der Kernkatalysator selektiv kristallines PP produziert. Von MBI ist bekannt, daß dieser mit einer hohen Aktivität in der homogenen Lösungspolymerisation (ca.  $8000 \text{ kg mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ) isotaktisches PP mit einer Spezifität von ca. 95 % herstellt<sup>93</sup>. Als zweiter Katalysator wurde (Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkonium(IV) dichlorid (im Folgenden „MCP-Katalysator“) verwendet (Abbildung 3-5, rechts), da dieser ataktisches, amorphes PP von geringem Molekulargewicht herstellt<sup>94</sup>.

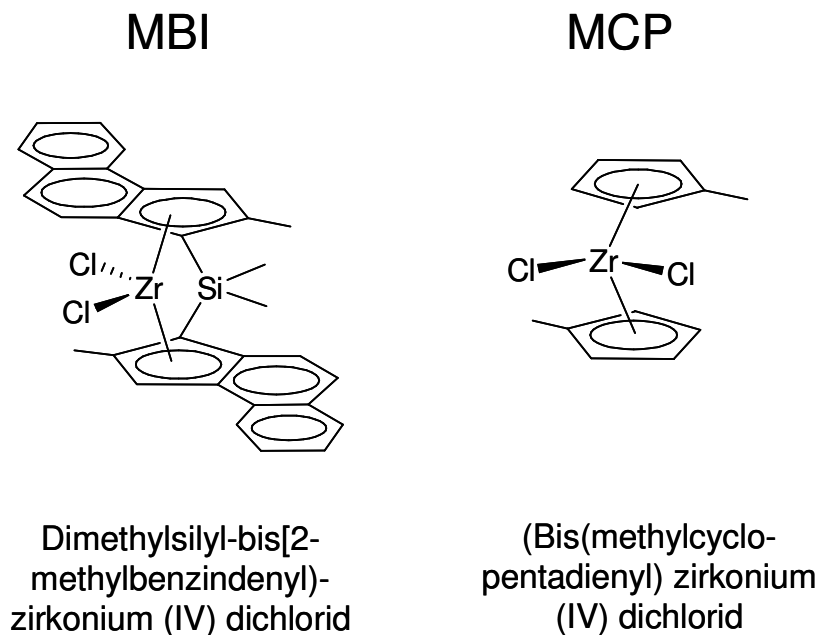


Abbildung 3-5: Die in dieser Arbeit zur Propenpolymerisation verwendeten Metallocene.

### 3.2.3 Silika-geträgerte Polymerisationen

#### 3.2.3.1 Trägerungsmethoden

Das Ziel jeder Immobilisierung eines homogenen Olefinpolymerisationskatalysators auf einem Trägermaterial ist eine ausreichend hohe und möglichst homogene Beladung auf einem Partikel, der die Morphologie des polymeren Produktes vorgibt (Abschnitt 1.3.1.2). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Silikaträger

handelt es sich um ein poröses Trägermaterial, um so einerseits dem aktiven Katalysator eine hohe Oberfläche für eine Fixierung zu bieten (380 m<sup>2</sup>/g) und um andererseits während der Polymerisation, durch die im Inneren auftretenden Scherkräfte, in sub-µm große Fragmente zerbrechen zu können. Es wurden, in Abhängigkeit der verwendeten Katalysatoren, zwei verschiedene Immobilisierungsrouten für die (Post-)Metallocene auf SiO<sub>2</sub> angewendet. Aus den zahlreichen Möglichkeiten, (Post-)Metallocene auf anorganischen Trägern wie SiO<sub>2</sub> zu fixieren<sup>39</sup> werden hier kurz vier der wichtigsten Methoden besprochen (Abbildung 3-6).

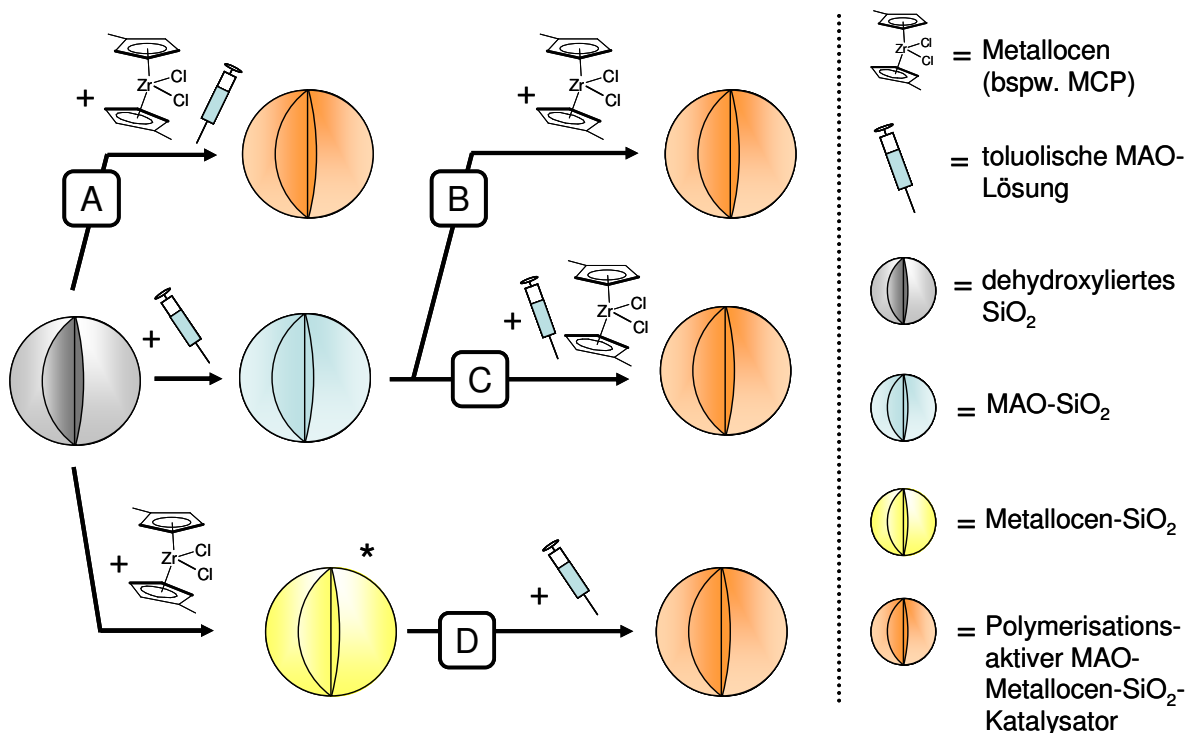


Abbildung 3-6: Trägerungsverfahren für auf Silika immobilisierte (Post-)Metallocene; in dieser Arbeit werden nur die Verfahren B und C verwendet.

Der direkteste Weg der Immobilisierung entspricht einer direkten Kontaktierung des mittels MAO aktivierten (Post-)Metallocenes mit dem Silika (Route A). Dieser wurde nicht gewählt, da hierbei eine Kontaktierung der aktiven MAO-(Post-)Metallocen-Spezies mit den Oberflächen-Funktionalitäten und nachfolgender Des-

aktivierung nicht ausgeschlossen werden kann. Route B und C unterscheiden sich nur in der Voraktivierung des zu immobilisierenden (Post-)Metallocens, welche auf einen bereits mit MAO kontaktierten Silikaträger aufgebracht werden. Trägerungen mit FI-Katalysatoren wurden ausschließlich mit Route B durchgeführt. Hierbei kommt das in der toluolischen MAO-Lösung stets enthaltene TMA nicht direkt mit dem Katalysator in Berührung. Ergebnisse von XXXXXX<sup>95</sup> haben bereits gezeigt, daß es bei einem Kontakt von TMA mit FI-Katalysatoren zu einer Ligandenabstraktion und Desaktivierung des Katalysators kommen kann. Trägerungen mit allen weiteren Katalysatoren wurden wegen der besseren Löslichkeiten der MAO-(Post-)Metallocen-Komplexe gegenüber den reinen Komplexen und der prinzipiell höheren Polymerisationsaktivitäten der so erhaltenen Systeme<sup>39</sup> mittels Route C durchgeführt. Route D nimmt einen Sonderstatus ein; mit ihr ist die Festkörper-NMR-spektroskopische Strukturaufklärung von Oberflächenkatalysatorspezies (mit \* markiert), bei Verwendung speziell präparierter (bspw. stark dehydroxylierter) Träger möglich<sup>96</sup>. Da die Strukturaufklärung der Oberflächenspezies nicht im Fokus dieser Arbeit steht, wurde diese Route nicht angewendet. Eine Übersicht über die für Silikaträger („reine“ Silikaträger und auch Silikaträger als Teil der Kern-Schale-Strukturen) verwendeten Trägerungsmethoden sowie den jeweiligen Katalysatoren befindet sich in Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1: Verwendete Trägerungsrouten für Silika-geträgerte Katalysatoren.

<b>Metallocen</b>	<b>MBI</b>	<b>MCP</b>	<b>FI</b>
Trägerungsrouten auf MAO-SiO <sub>2</sub>	<b>C</b> (Optimale Polymerisationsaktivität)	<b>C</b> (Optimale Polymerisationsaktivität)	<b>B</b> (Hohe Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber TMA)
Polymerisation von	Propen	Propen	Ethen
Kapitel	3.2.3 & 3.5.2	3.5.3	3.4.2.1 & 3.4.3.1



Für ein geträgertes Polymerisationssystem wird im Folgenden die Schreibweise „Katalysatorsystem@Träger“ verwendet. Bspw. wird ein mit MAO kontaktierter MBI-Katalysator, der auf MAO-haltigem Silika geträgert ist, durch „MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>“ ausgedrückt.

### 3.2.3.2 Propenpolymerisation mittels MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>

Es wurden Polymerisationen von Ethen mittels geträgerten FI- und MBI-Katalysatoren sowie von Propen mittels geträgerten MCP- und MBI-Katalysatoren durchgeführt. Als Beispiel für die Polymerisation durch rein SiO<sub>2</sub>-geträgerte Katalysatoren wird im Folgenden eine Propenpolymerisation durch auf SiO<sub>2</sub> immobilisierten MBI-Katalysator bei 70 °C mit einer Stunde Polymerisationsdauer bei 3,5 bar in Gasphase vorgestellt. Dabei wurde der MBI-Katalysator mittels Route C (Abbildung 3-6) auf SiO<sub>2</sub> aufgebracht. In Abbildung 3-7 ist die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des so erhaltenen Katalysatorsystems dargestellt.

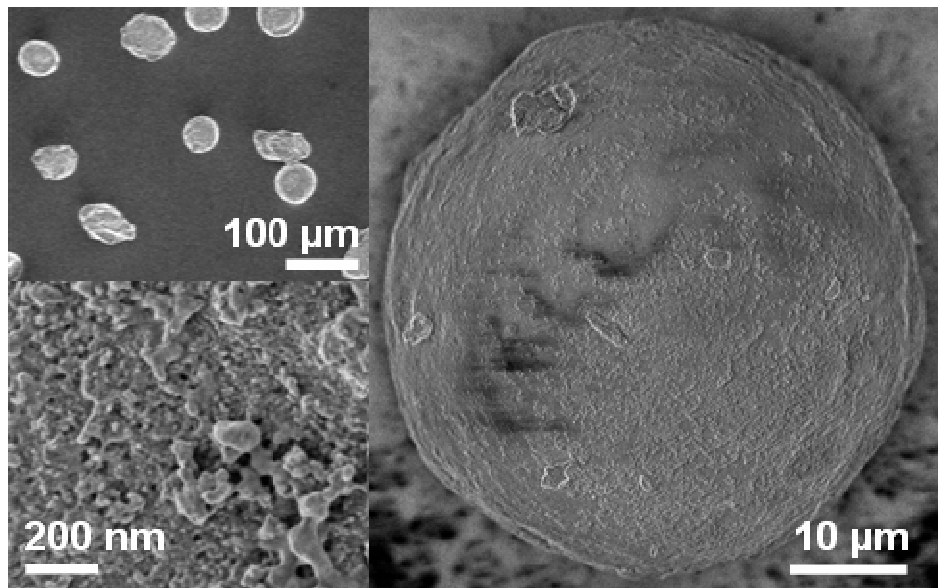


Abbildung 3-7: Auf Silika geträgerter MBI-Katalysator, hergestellt nach Route C (Abbildung 3-6) mit typischer Morphologie und Oberflächenstruktur.

Im Übersichtsbild (links oben) erkennt man mehrere Trägerpartikel von ähnlicher Größe und weitgehend sphärischer Struktur. In der Vergrößerung (rechts) ist neben einzelnen Agglomeraten, bei denen es sich um Silikafragmente handelt, vor allem die weitgehend glatte Oberfläche des Partikels zu erkennen. Erst bei weiterer Vergrößerung (links unten) sind auch einzelne MAO-Strukturen zu erkennen, die als unregelmäßige 20-100 nm große Ablagerungen im rechten unteren Bildausschnitt auszumachen sind. Die hier abgebildete Morphologie und Oberflächenstruktur dieser - entweder als rein Silika-geträgerten Katalysatoren oder als Kern von SiO<sub>2</sub>-PS-Katalysatoren verwendeten - Partikel hängt von dem verwendeten Trägermaterial und MAO ab. Sie ist unabhängig von der Trägerungsrouten und dem verwendeten (Post-)Metalocen. Da als Silikaträger stets dasselbe Material benutzt wurde, ändert sich das Erscheinungsbild der in dieser Arbeit verwendeten Silika-geträgerten Katalysatoren auch bei Variation von Katalysatoren und Trägerungsrouten (Abbildung 3-6) nicht. Daher wird auf weitere rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dieser „klassischen“, rein auf Silika basierenden Systeme vor der Polymerisation in den folgenden Kapiteln verzichtet.

Um einen Einblick in das Fragmentierungsverhalten und die Polymerisationsaktivität einzelner Partikel zu erhalten, wurde die Propenpolymerisation mittels des in Abbildung 3-7 dargestellten Katalysatorsystems videomikroskopisch ausgewertet. Dazu wird die relative Volumenzunahme von vier Partikeln während der Polymerisation gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-8).

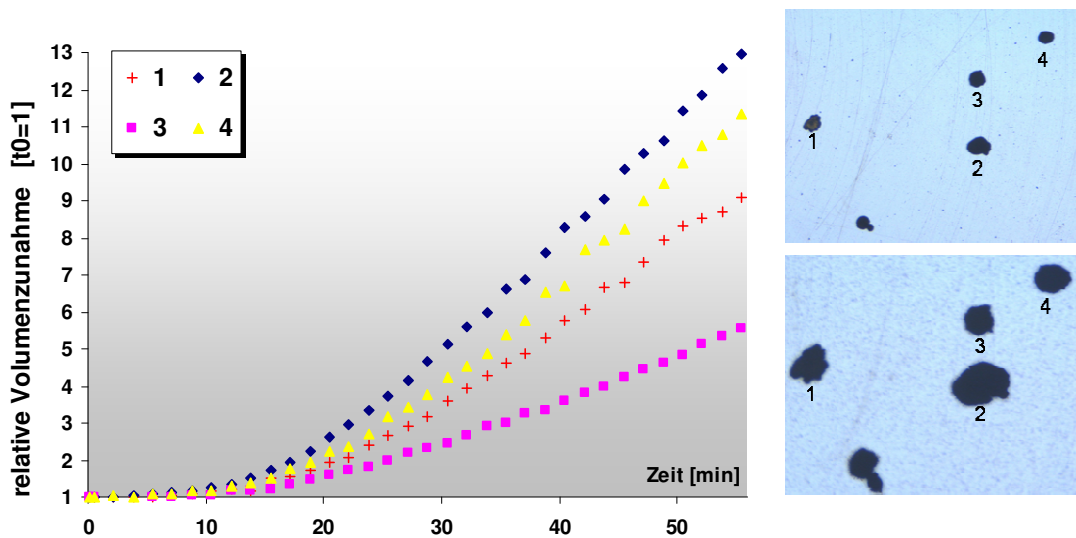


Abbildung 3-8: Volumenzunahme von vier Partikeln in der Polymerisation von Propen (1h, 70°C, 3,5 bar, Gasphase).

Für die Auswertung von Kinetiken einzelner Katalysatorpartikel werden hier und im Folgenden nur isoliert auf dem Objektträger vorliegende und annähernd sphärische Partikel verwendet. So wurde z. Bsp. auf die Auswertung des Partikels am unteren Bildrand (Abbildung 3-8, rechts) verzichtet, da er aus zwei aggregierten Silikatträgern besteht. Bei Betrachtung der Volumenzunahme der Partikel fällt zunächst die scheinbare Inaktivität der Partikel während der ersten zehn Minuten auf. Dies liegt in der Ausbildung einer für das Monomer schwer durchdringbaren Polypropylenschicht begründet, die zunächst die Polymerisation verzögert („Induktionsperiode“)<sup>50</sup>. Dieses Verhalten ist typisch für Silika-geträgerte Polymerisationen und ist für das „schichtweise“ Polymerisationsverhalten bei diesen Trägern - von außen nach innen - verantwortlich (Abschnitt 1.3.1.2). Desweiteren ist eine unterschiedliche Aktivität der verschiedenen Katalysatorpartikel beobachtbar. So ist etwa bei Partikel 2 eine gegenüber Partikel 3 mehr als doppelt so große Volumenzunahme zu beobachten. Dieses heterogene Verhalten ist typisch für Silika-geträgerte Polymerisationen und wird in der Literatur auf die verschiedenen starke Durchdringung des Silikakorns mit MAO-(Post-)Metallocen zurückge-

führt<sup>97,98</sup>. Eine weitere Ursache könnte eine unterschiedliche Porosität verschiedener Partikel sein, welche zu verschiedenen Katalysatorbeladungen führt.

Im Gegensatz zur Oberflächenstruktur der Silika-basierten Katalysatorsysteme vor der Polymerisation (Abbildung 3-7) variiert jene *nach* der Umsetzung mit den Olefinen in Abhängigkeit der Polymerisationsparameter (verwendetes (Post-)Metallocen, Monomer, Dauer, Temperatur, Druck) und kann von dem in dieser Polymerisation erhaltenen Muster (Abbildung 3-9) erheblich abweichen. Die Morphologien der Partikel nach der Polymerisation werden daher in den Abschnitten 3.4 und 3.5, zusammen mit den durch Kern-Schale-Systeme erhaltenen Morphologien und Oberflächenstrukturen, eingehend diskutiert.

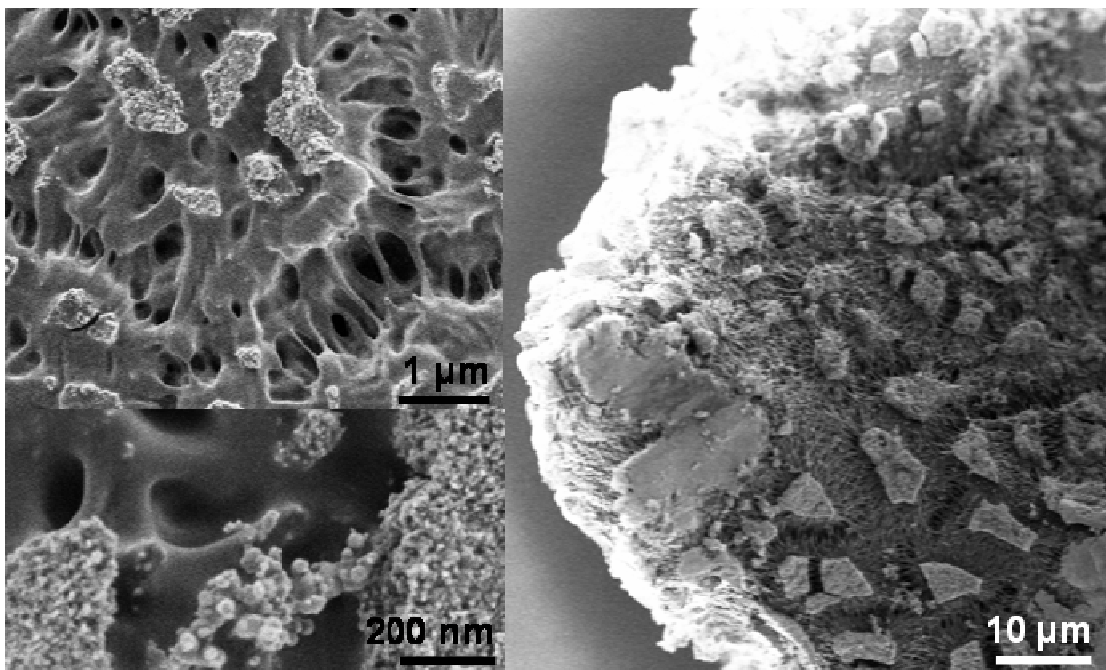


Abbildung 3-9: Oberflächenstruktur der in Abbildung 3-7 dargestellten Partikel nach der Polymerisation (1h, 70°C, 3,5 bar, Gasphase). Die Morphologie der erhaltenen Partikel wird in Abschnitt 3.5.2.1 näher erläutert.

### 3.2.4 Polystyrol-geträgerte Polymerisationen

#### 3.2.4.1 Trägerungsmethoden

Im Unterschied zu Silika, welches zur Immobilisierung von (Post-)Metallocenen genutzt wird, wirkt bei der Verwendung von Polystyrol, wie bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.3.1.2) besprochen, der Co-Katalysator nicht nur als Reaktionspartner des zu aktivierenden (Post-)Metallocens. Darüber hinaus werden die verwendeten PVP-PEO-PS-Primärpartikel (z. Bsp. PVP-PEO-PS-Partikel, Abbildung 1-8) mittels des Co-Katalysators MAO zur Bildung der in der Polymerisation verwendeten Sekundärpartikel (Abbildung 1-5, rechts) vernetzt. Eine direkte Kontaktierung des MAO-Metallocens oder gar des reinen Katalysators mit den PVP-PEO-PS-Primärpartikeln würde auf Grund deren hoher Oberfläche und der großen Anzahl an polaren Funktionalitäten eine Desaktivierung des Katalysatorsystems auf Grund der Wechselwirkung der Lewis-basischen Partikeloberfläche mit dem Metallatom des Metallocens begünstigen. Somit reduziert sich die Zahl der möglichen Immobilisierungsrouten von vier im Fall des Silikas (Abbildung 3-6) auf zwei (Abbildung 3-10).

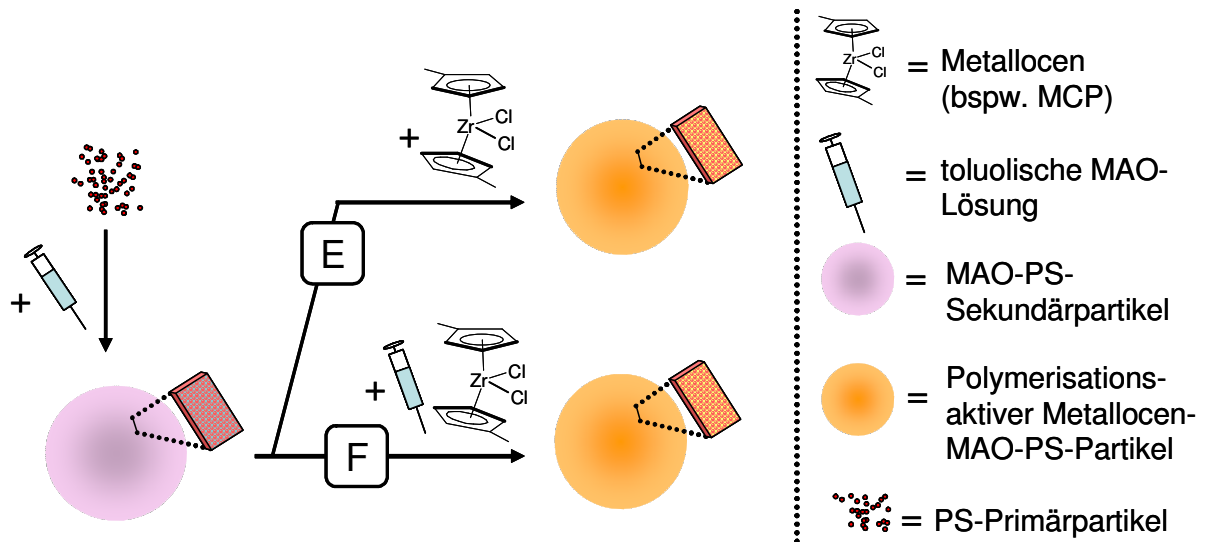


Abbildung 3-10: Trägerungsverfahren für auf funktionalisierten, Nanometer-großen Polystyrolpartikeln immobilisierte (Post-)Metallocene. Aus analytischen Gründen werden zu meist farbstoffmarkierte Primärpartikel verwendet.

Da in dieser Arbeit keine (gegenüber TMA instabilen) FI-Katalysatoren, sondern ausschließlich MBI-Katalysator auf reinen PS-Trägern verwendet wird, wurde lediglich Route F verwendet. Route E wurde aus den bereits genannten Gründen (Abschnitt 3.2.3.1; schlechtere Löslichkeit, niedrigere Aktivität) nicht verwendet.

### 3.2.4.2 Ethenpolymerisation mittels MAO-MBI@PVP-PEO-PS

Es wurden Polymerisationen von Ethen mittels durch Route F geträgerter MBI-Katalysatoren durchgeführt. Rasterelektronenmikroskopisch konnte die Replikation der Partikelmorphologie nachgewiesen werden (Abbildung 3-11 und Abbildung 3-12).

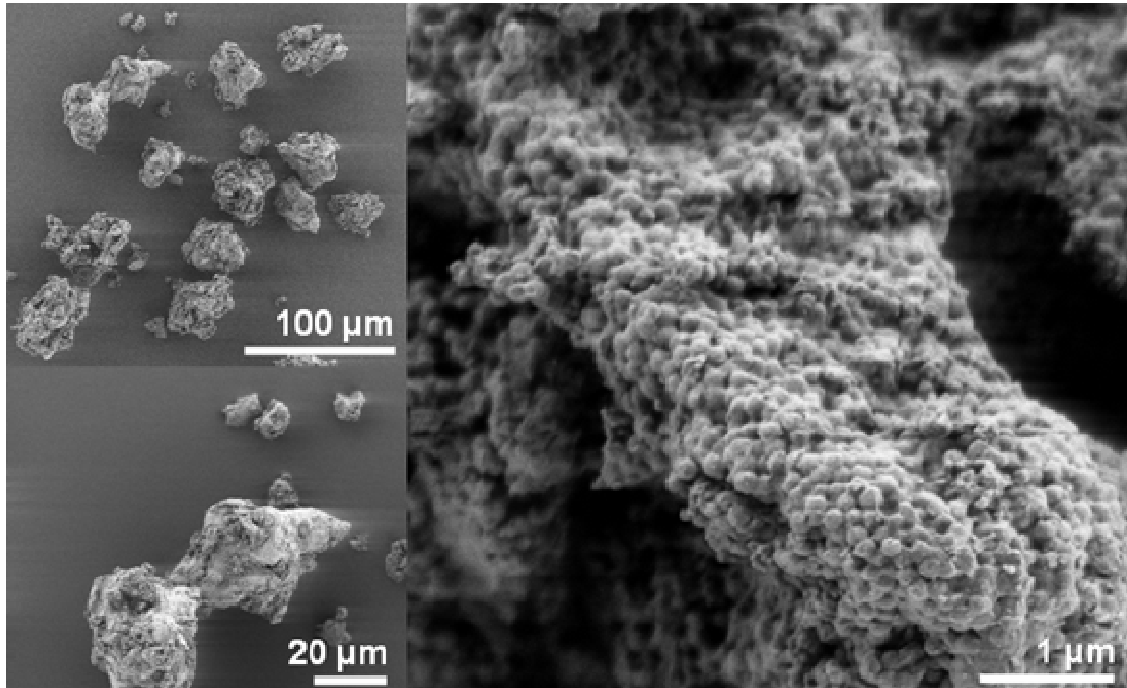


Abbildung 3-11: Auf Polystyrol geträgerter MBI-Katalysator mit typischer Morphologie und Oberflächenstruktur der PVP-PEO-PS-Sekundärpartikel (hergestellt nach Route F, Abbildung 3-10) vor der Ethenpolymerisation.

Im Übersichtsbild der Partikel vor der Polymerisation (Abbildung 3-11, links oben) erkennt man „Block“-artige Trägerpartikel von verschiedener Größe. In der Vergrößerung (Abbildung 3-11, links unten) sind neben den 40-80 µm großen Partikeln auch einzelne wenige µm-große Fragmente im oberen Bildausschnitt zu erkennen. Erst bei weiterer Vergrößerung (rechts) sind die Primärpartikel zu sehen, zwischen und auf welchen sich der Katalysator befindet (schematisch dargestellt in Abbildung 1-5, rechts).

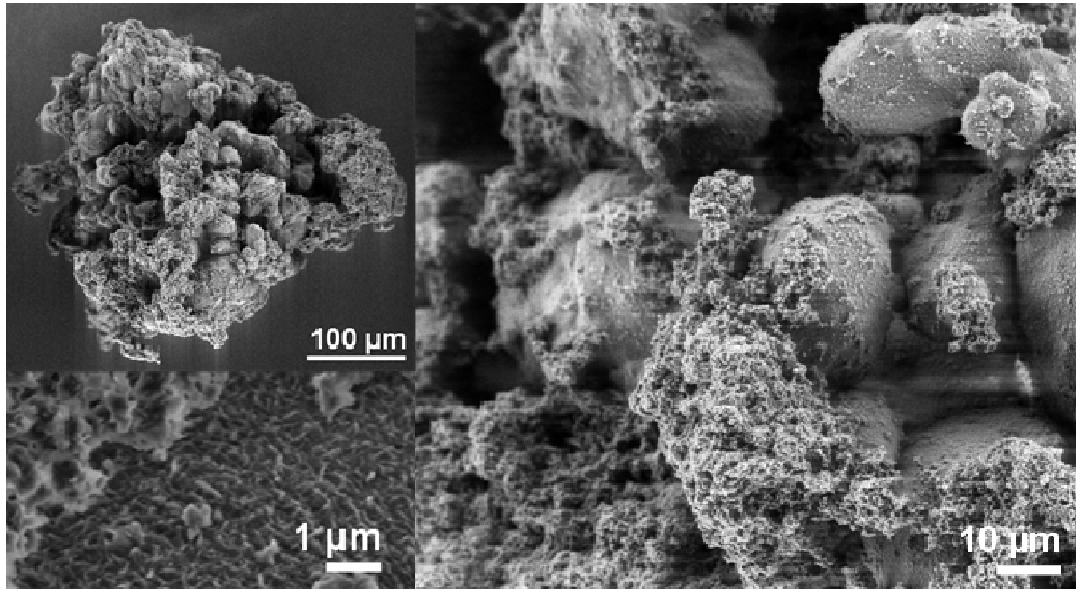


Abbildung 3-12: Auf PVP-PEO-PS geträgerter MBI-Katalysator nach der Umsetzung mit Ethen (20 min, 70°C, 10 bar, Suspension). In dieser Phase der Polymerisation besteht der Partikel aus etwa 90 % Polyethylen.

In der Ansicht eines ganzen Partikels nach der Polymerisation (Abbildung 3-12, links oben) und einer Vergrößerung (Abbildung 3-12, rechts) erkennt man „Blasen“ aus Polyethylen, zwischen denen PS-Fragmente angelagert sind. In der weiteren Vergrößerung (Abbildung 3-12, links unten) ist die Oberflächenstruktur der PE-„Blasen“ zu erkennen.

Die Aktivität der Polymerisation entsprach mit  $3400 \text{ kg mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  jener der durch XXXXX unter analogen Bedingungen durchgeführten Polymerisation<sup>95</sup>. Auf weitere Polymerisationen von Ethen oder Propen mit auf PS geträgerten MCP- oder FI-Katalysatoren wurde verzichtet. Hintergrund dieser Entscheidung war, daß Untersuchungen zur Aktivität und zur Kinetik der durch PVP-PEO-PS-Träger immobilisierten (Post-)Metallocene bereits intensiv untersucht wurden<sup>95</sup> sowie die ausgewählten (Post-)Metallocene bereits in Silika-geträgerten Polymerisationen ihre Spezifität und Aktivität aufgezeigt haben. Die wesentlichen Unterschiede der PS-geträgerten Polymerisation gegenüber der im vorherigen Abschnitt



vorgestellten Silikapolymerisation sind eine rasche und homogene Fragmentierung des Trägers<sup>95</sup> (Multi-site-Modell), eine höhere Polymerisationsaktivität und eine gleichmäßigere Polymerisationsaktivität aller Partikel.

### 3.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnten durch die gewählten Trägerungsrouten B, C und F polymerisationsaktive Olefinkatalysatorsysteme hergestellt werden, die den in Abschnitt 3.2.2 gestellten Anforderungen hinsichtlich Spezifität und Aktivität entsprechen. Sowohl die Molekulargewichte als auch, im Fall der Propenkatalysatoren, die Stereospezifitäten unterschieden sich deutlich (Tabelle 3-2). Eine Zuordnung der Polymere zu den (Post-)Metallocenen in den Polymerisationen mit mehreren Katalysatoren (Abschnitt 3.4 und 3.5) sollte daher gewährleistet sein.

Tabelle 3-2: Vorversuche zur Eignung der Katalysatoren MCP, MBI und FI.

Katalysator	Monomer	Mw <sup>1</sup> [g/mol]	Mw/Mn <sup>1</sup>	Isotaktizität <sup>2</sup> [%]	rel. Kristallinität <sup>3</sup> [%]
FI	Ethen	2.100.000	26,2	-	-
MBI	Ethen	1.100.000	2,7	-	-
MBI	Propen	18.000	4,7	92	79
MCP	Propen	2.000	2,3	0	0

<sup>1</sup>durch GPC ermittelt; <sup>2</sup> durch <sup>13</sup>C-NMR ermittelt; <sup>3</sup>durch DSC ermittelt, berechnet auf die höchste Schmelzenthalpie ( $\Delta h_m=58$  J/g, erhalten durch MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> bei 3h, 4 bar, 70 °C, siehe Tabelle 3-6).

Eine ausführliche Diskussion aller Ergebnisse der Polymerisationen mit einem Katalysator auf einem Träger findet vergleichend mit den dualen Systemen in den Abschnitten 3.4 und 3.5 statt. Alle in Tabelle 3-2 vorgestellten Polymerisationen wurden in Gasphase bei 3,5 bar, 70 °C und 1h Polymerisationsdauer durchgeführt.

Da somit die Grundvoraussetzungen für den Aufbau von polymerisationsaktiven Kern-Schale-Katalysatorsysteme mit zwei geträgerten und polymerisationsaktiven (Post-)Metallocenen zur Herstellung zweier verschiedener Polymere gegeben sind, soll im Folgenden erörtert werden, mit *welcher Trägerungsroute* der Aufbau eines Kern-Schale-System mittels der beschriebenen Träger und Katalysatoren gelingen kann.

Insbesondere wird dabei untersucht, in welcher Form die existierenden Routen A-F (Abbildung 3-6 und Abbildung 3-10) erweitert oder modifiziert werden müssen, um der Aufgabenstellung, der Polymerisation eines weichen Polymers (PE oder amorphes PP) um ein hartes Polymer (UHMWPE oder kristallines PP) herum, gerecht werden zu können.

### 3.3 Syntheserouten für Kern-Schale-Katalysatorsysteme

#### 3.3.1 Syntheserouten mittels rein organischer Trägermaterialien

##### 3.3.1.1 Einleitende Überlegungen

Um die bereits beschriebenen Vorteile von organischen Trägern zu nutzen, wurden erste Versuche, Kern-Schale-Strukturen aufzubauen mit rein organischen Systemen durchgeführt. Der Grundgedanke ist hierbei, daß man einen Sekundärpartikel, der als polymerisationsaktiver Kern dient, mit einer definierten Menge von Primärpartikeln als Schalenmaterial gezielt belegen kann und diese Primärpartikel als Träger eines weiteren Katalysators dienen (Abbildung 3-13).

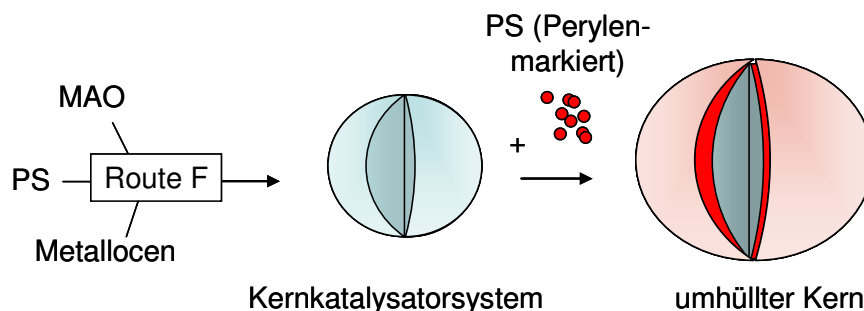


Abbildung 3-13: Umhüllung eines bestehenden organischen Kernkatalysatorsystems mit organischem Schalenmaterial.

Im ersten Schritt wurde mittels Route F aus Primärpartikeln ein polymerisationsaktiver Sekundärpartikel hergestellt (siehe Abbildung 3-10). In einem zweiten Schritt wurde dieser mit einer Schale aus weiteren Primärpartikeln umhüllt, welche dann mit einem zweiten Katalysator beladen werden sollte.

Die typische Korngröße der Polystyrolsekundärpartikel von ca. 100 µm erlaubte, zusammen mit der Verwendung von Perylenfarbstoff-markiertem, durch die rote Färbung optisch leicht unterscheidbarem Polystyrolmaterial, den Einsatz eines Lichtmikroskops als einfache und rasche Methode, um eine Umhüllung eines Farbstoff-freien (weißen) Kerns zu erkennen.

Ein grundlegendes Problem eines solchen, rein auf PS-Partikeln basierenden Ansatzes ist, daß man für Kern *und* Schale ein Lösungsmittel finden muß, welches einerseits das Schalenmaterial genügend dispergiert, um es homogen aufzubringen, und andererseits den Kern, der bis auf das bereits enthaltene MAO chemisch ähnlich oder identisch zu dem Schalenmaterial ist, nicht dispergiert. Das verwendete Lösungsmittel darf in keinem Fall eine Lewis-Base sein, da sonst sowohl eine Anbindung bzw. Koordination des Lösungsmittels an MAO mit unerwünschter Desaktivierung seiner Co-Katalysatoreigenschaften als auch eine Desaktivierung des Katalysators selbst einträte. Zur Redispergierung des polaren Primärpartikelmaterials wurde Toluol gewählt, da dies ein inertes Verhaltens gegenüber dem MAO-(Post-)Metallocen-Ionenpaar besitzt und es gleichzeitig in der Lage ist, aggregierte PVP-PEO-PS-Partikel zu redispergieren. Im Folgenden werden verschiedene Methoden der Umhüllung des Kerns beschrieben.

### 3.3.1.2 Kontaktierung von Sekundär- und Primärpartikeln

Zunächst wurde getestet, ob ein simples Vorlegen in Toluol und Kontaktieren der Sekundärpartikelsuspension (Kern) und Primärpartikelsuspensionen (Schalenmaterial) genügt, um eine Kern-Schale-Struktur zu initiieren. Es wurde ein typisches, PS-basiertes Katalysatorsystem (MAO-MBI@PEO-PS) verwendet, wie es auch in reinen, üblichen „Kernkatalysatorsystemen“ in der Olefinpolymerisation einleitend vorgestellt wurde. Nach Kontaktieren in Toluol als Lösungsmittel und anschließendem Trocknen wurde die Probe optisch untersucht (Abbildung 3-14).

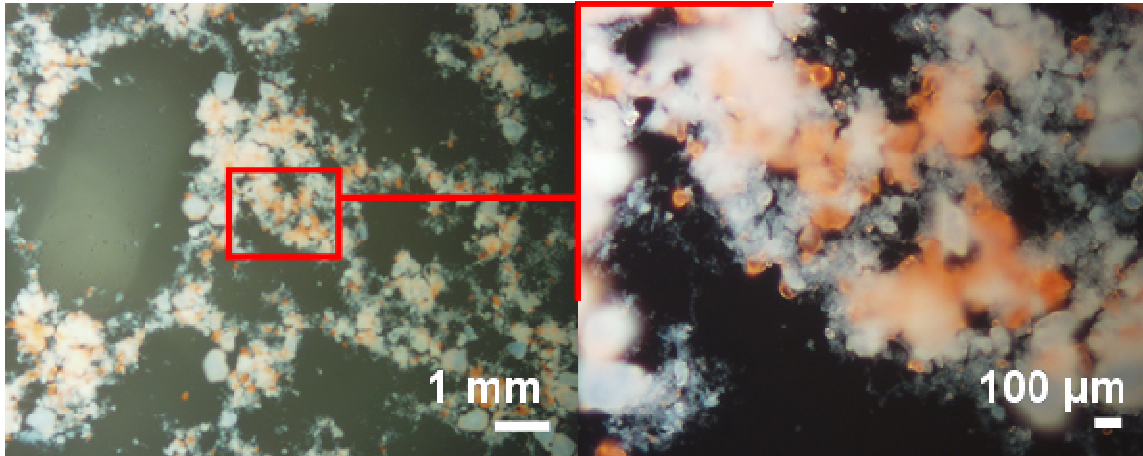


Abbildung 3-14: Optische Untersuchung der mit (gefärbten) Primärpartikeln kontaktierten (farbstofffreien) Sekundärpartikel.

Dabei zeigte sich, daß zum Großteil eine undefinierte Morphologie bestehend aus sub- $\mu\text{m}$ -Partikeln bis hin zu mehreren 100  $\mu\text{m}$ -großen Agglomeraten vorlag. In den zu erkennenden Agglomeraten greifen sowohl Kern- als auch Schalenmaterial unstrukturiert ineinander. Lediglich an einigen wenigen Bereichen lagerten sich Farbstoff-freie Partikel an den vorgelegten Sekundärpartikeln an. Diese Morphologie war allerdings weit von einer gewünschten Schalenstruktur, einer Farbstoff-markierten Primärpartikelschicht um einen farbstofffreien Sekundärpartikelkern, entfernt. Durch den Verlust der ursprünglichen Größe der Primärpartikel und der Sekundärpartikel zeichnete sich ab, daß in dem gewählten Lösungsmittel die ursprüngliche Struktur der Partikel nicht erhalten werden kann. So waren sowohl die vorgelegten Sekundärpartikel zu instabil als auch die Primärpartikel in zu geringem Maße redispersierbar.

Der beschriebene Weg lieferte auch nach Variation der eingesetzten MAO-Menge, Menge des zugegebenen Schalenmaterials sowie der Ultraschallbehandlung der Partikel vor und nach Kontaktierung miteinander keine besseren Ergebnisse hinsichtlich einer homogenen Schale und wurde daher nicht weiterverfolgt.

### 3.3.1.3 Kontaktierung von Sekundär- mit dispergierten Primärpartikeln

Im nächsten Schritt wurde versucht, sowohl das Zerfallen des Sekundärpartikels (Kern) als auch die ungenügende Dispergierung der Primärpartikel (Schalenmaterial) durch eine geeignete Vorbehandlung der Partikel zu verhindern. Dazu wurde durch Filtration ausschließlich der gut dispergierte Anteil des Schalenmaterials verwendet und vorsichtig über eine Fritte, auf der der Kern vorlag, geleitet. Dadurch sollten sowohl Kontaktzeit als auch Scherkraft, die auf den Kern einwirkt, solange er mit Toluol kontaktiert wird, minimiert werden.

Es konnten Sekundärpartikel erhalten werden, die anscheinend größtenteils mit einer roten Schicht umgeben sind. Allerdings zeigten sich auch viele Defekte wie nicht umhüllte Partikel und aus Schalenmaterial bestehende Sekundärpartikel. Trotz einer leichten Verbesserung gegenüber dem ersten Ansatz konnte das Ergebnis nicht als Kern-Schale-Partikel bezeichnet werden (Abbildung 3-15).

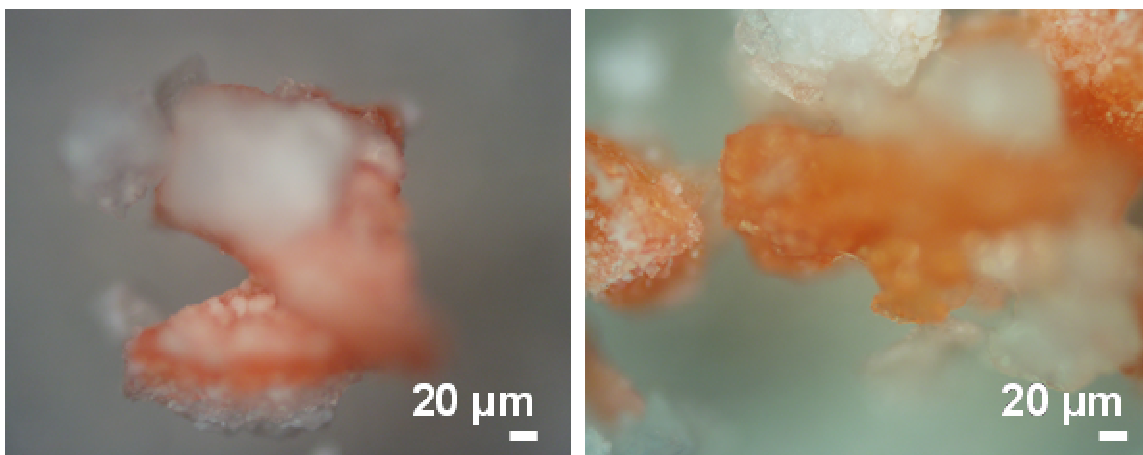


Abbildung 3-15: Optische Untersuchung der mit (gefärbten) Primärpartikeln kontaktierten (farbstofffreien) Sekundärpartikel.

Nachdem die Stabilität des Polystyrolsekundärpartikelkerns in Toluol bei den bisherigen Vorversuchen für eine Beschichtung mit einem weiteren Trägermaterial prinzipiell nicht ausreichend zu sein schien und ein anderes Lösungs-

mittel aus obengenannten Gründen nicht möglich war, wurde die Möglichkeit der Verwendung eines organischen Kerns, welcher aus aggregierten Primärpartikeln besteht, in Frage gestellt.

Ein potentieller weiterer Schwachpunkt eines Kern-Schale-Systems bestehend aus organischen, schwach aggregierten Primärpartikeln ist die verhältnismäßig labile Struktur der vernetzten Primärpartikel. Die Kern-Schale-Partikel sollten auch unter industriellen Polymerisationsbedingungen ihre Struktur beibehalten. Sollte dies nicht der Fall sein, wären auch weitere Verbesserungen im Aufbau der Kern-Schale-Struktur der auf den verschiedenen Trägern immobilisierten verschiedenen Katalysatoren hinfällig; die im Katalysatorpartikel vorgegebene Morphologie würde sich im fertigen Produkt nach Polymerisation durch den Verlust der Morphologie während der Polymerisation nicht mehr niederschlagen. Daher wurde im Folgenden ein Experiment entwickelt, welches diese Fragestellung klären sollte.

### 3.3.1.4 Stabilität der Sekundärpartikel in Suspensionspolymerisationen

Um eine Aussage über die nötige Formstabilität der Sekundärträger während der Polymerisation treffen zu können wurden zwei identische Träger (MAO-MBI@PVP-PEO-PS, Al/Zr: 300, 38  $\mu\text{mol}$  Katalysator/g) hergestellt, die sich nur in ihrer farblichen Markierung unterscheiden; ein Träger war durch kovalente Einpolymerisation vor Trägerung mit Styrol-Perylen-Derivat markiert, der zweite wurde mit Terylen-Sulfonat imprägniert (Abbildung 3-16).

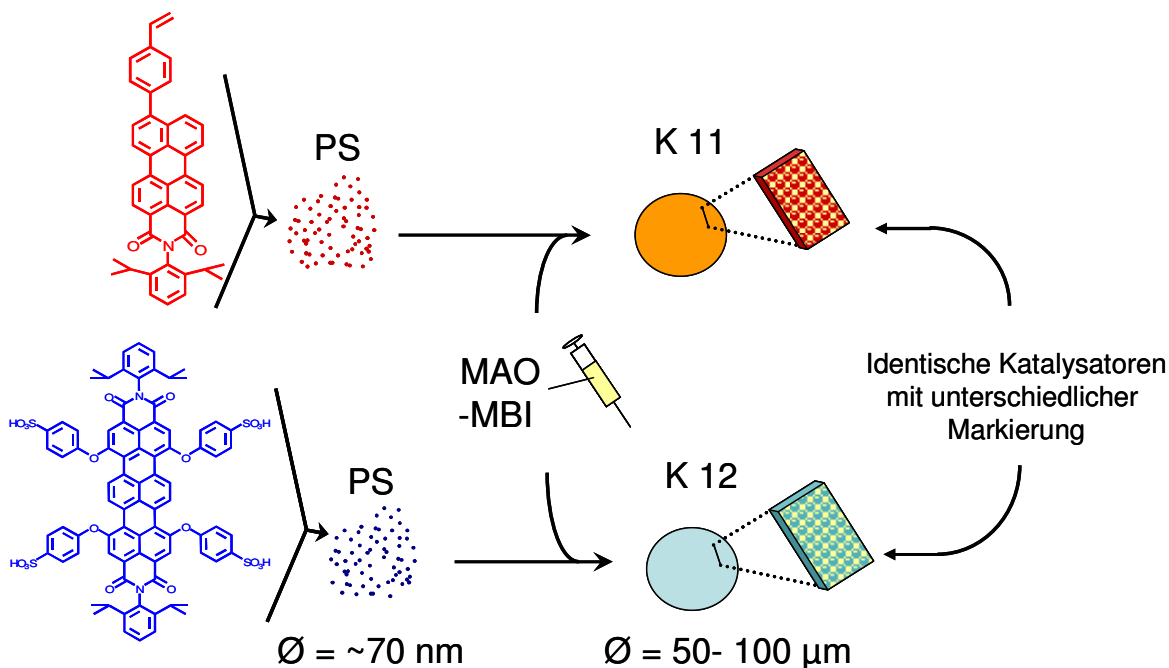


Abbildung 3-16: Synthese zweier mit verschiedenen Farbstoffen (links) markierten Katalysatorpartikel nach Route F.

Nachdem zunächst durch Testpolymerisationen unter analogen Bedingungen sichergestellt wurde, daß sich die Aktivität der beiden Katalysatorsysteme nicht voneinander unterscheidet, wurde mit ihnen gleichzeitig Ethen polymerisiert. Dies geschah durch Einschließen von insgesamt 10 mg einer 1:1 - Mischung beider Partikelproben und anschließende 20-minütige Polymerisation bei 20 bar Ethen und 70 °C in Suspension (Isobutan). Sollte die Sekundärstruktur der Partikel unter Polymerisationsbedingungen erhalten bleiben, sollten auch nach der Polymerisation beide Partikelsorten *unvermischt* im entstehenden Polyethylen fixiert werden. Es wurde daher für diesen Fall eine kugelförmige Verteilung des im Schalenmaterial fixierten Farbstoffs auch nach der Polymerisation erwartet. Bei einer eventuellen Refragmentierung und erneuten Aggregation von Katalysatorpartikeln während der Polymerisation sollten statistisch verteilte „zweifarbige“ Domänen entstehen.



Zur Visualisierung des Partikels nach der Polymerisation wurde LSCFM verwendet. Es konnte gezeigt werden, daß die ursprünglich etwa 100 µm großen Sekundärpartikel in der Polymerisation unter Reaktorbedingungen nicht unabhängig voneinander wachsen, sondern eine Durchmischung der Domänen verschiedener Sekundärpartikel stattfindet (Abbildung 3-17).

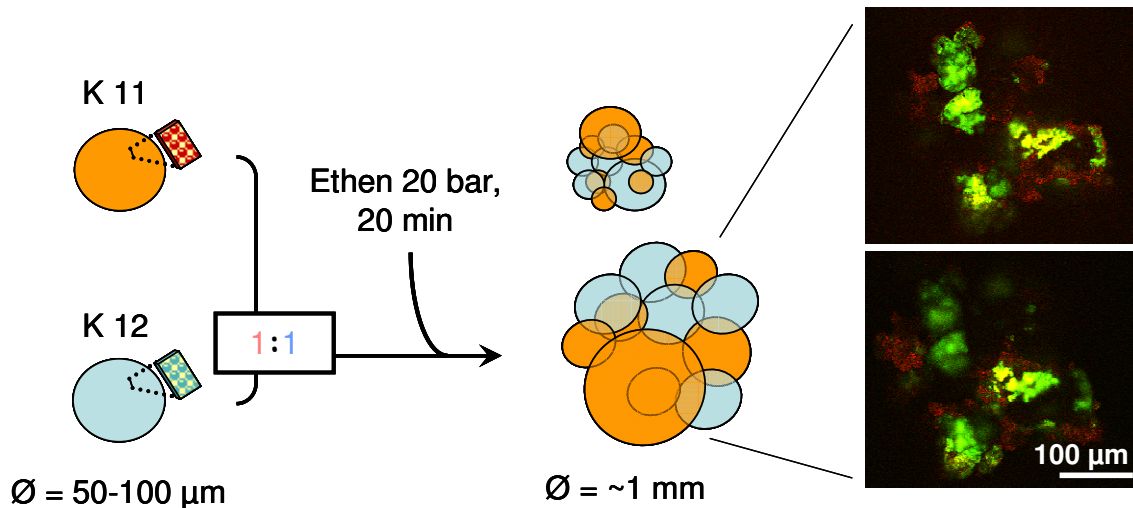


Abbildung 3-17: Polymerisation zweier verschieden Farbstoff-markierter Katalysatorpartikel zum Stabilitätstest von Sekundärpartikeln in der Polymerisation; LSCFM-Aufnahmen zur Bestimmung des Grades der Durchmischung der Domänen von K11 und K12 (rechts).

Die entstandenen kleineren Sekundärpartikel ( $5-40 \mu\text{m}$ ) blieben intakt, im Bereich unter  $5 \mu\text{m}$  konnte keine Durchmischung der Domänen beobachtet werden (Abbildung 3-17, rechts). Die ursprünglich etwa  $80-100 \mu\text{m}$  großen Sekundärpartikel refragmentierten in der Polymerisation unter Reaktorbedingungen größtenteils zu den beobachteten kleineren Sekundärpartikeln. Das Refragmentieren der Katalysatorpartikel ist offensichtlich ein dynamischer Prozeß, bei dem kurzfristig Teile der Sekundärpartikel abplatzen und im Laufe der Polymerisation wieder an anderer Stelle agglomerieren. Da im Bereich unter  $5 \mu\text{m}$  nur wenig Durchmischung der beiden Trägerdomänen stattfindet, bleiben die entstandenen kleineren Sekundärpartikel ( $5-40 \mu\text{m}$ ) intakt. Diese  $5 \mu\text{m}$  großen Domänen liegen nicht als freie Polymerfragmente, sondern aggregiert an größere Partikel vor

(Abbildung 3-17, rechts). Im Resultat ist daher ein morphologisch „gutes“ Produkt ohne Feinkornpolymerpartikel zu erkennen (Abbildung 3-18).

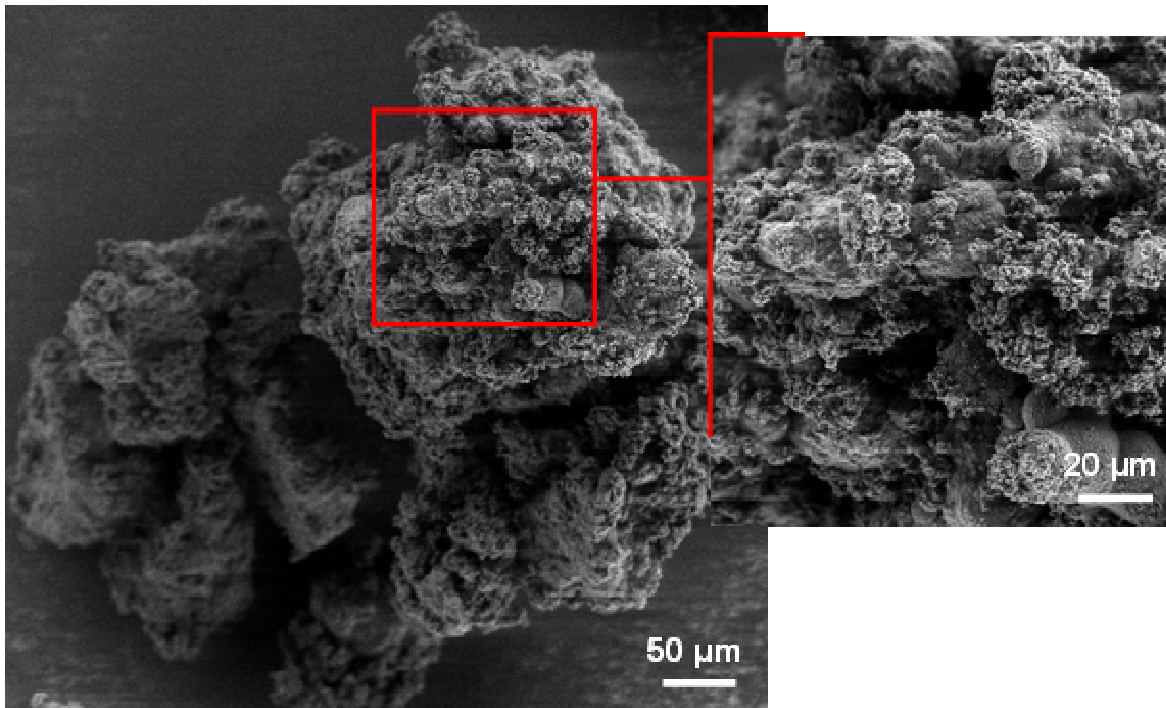


Abbildung 3-18: SEM-Aufnahme eines Partikels nach Polymerisation mit typischer Morphologie der wachsenden PE-Partikel. Polymerisationsbedingungen: Zr-MBI-Katalysator auf PVP-PEO-PS. Al:Zr = 300, Zr = 38 µmol/g, 20 min, 40 bar, 75°C, Isobutan, TIBA .

In herkömmlichen, auf funktionalisierten PS basierenden Suspensionspolymerisationen blieb solch eine Refragmentierung bisher unentdeckt, da sie keinen merklichen Einfluß auf die Struktur der erhaltenen Polymerpartikel hatte. Demgegenüber ist die Konzeption eines orts aufgelösten Katalysatorsystems auf Basis dieses Systems in Form eines ca. 100 µm großen Kern-Schale-Systems nicht zielführend, da sie in einem industriellen Polymerisationsprozeß nicht stabil genug wäre und die Kern-Schale-Struktur verloren gehen würde.

Damit konnte gezeigt werden, daß ein weit über 5 µm großer Kern auf Basis eines aus PS-Primärpartikeln hergestellten Sekundärpartikels für den Aufbau von Kern-Schale-Strukturen nicht die nötige Stabilität besäße, um unter industriellen

Bedingungen im Sinne der Zielsetzung die Struktur des Kern-Schale-Katalysatorsystems für einen Kern-Schale-Polymerpartikel vorzugeben.

### 3.3.1.5 Möglichkeiten und Grenzen rein organischer Kern-Schale-Systeme

Um ein strukturiertes Wachsen mit einer Replikation der im Katalysatorpartikel erzeugten Kern-Schale-Struktur zu erreichen, müßte daher statt großer Latex-Sekundärpartikel, wie es in bisherigen Versuchen geschah, als Kern ein stabileres System verwendet werden, welches im Fragmentierungsprozeß seine ursprüngliche Morphologie beibehält. Prinzipiell ist die Synthese solcher stabileren, weniger stark fragmentierbaren Sekundärpartikel möglich, dazu wurden beispielsweise bereits mit Hilfe von Funktionalitäten an der Oberfläche der Partikel mittels Diels-Alder-Reaktionen ein interpartikuläres Vernetzen der PS-Partikel zu Sekundärpartikeln durchgeführt<sup>44</sup> (Abbildung 1-5, links). Eine Synthese und ein optimales Einstellen solcher Systeme auf die gewünschte Stabilität wären allerdings aufwendiger als die Verwendung typischer „klassischer“ anorganischer Trägermaterialien, deren Stabilität durch ihren kompakten Aufbau auch unter harschen Bedingungen für eine Verwendung als formgebenden Kern ausreichend sein sollte. Zudem ist aus der Literatur bekannt<sup>44</sup>, daß die stabileren, vernetzten Systeme wegen ihres schlechteren Fragmentierungsverhaltens im Vergleich zu nicht-kovalent gebundenen Trägern (Abbildung 1-5, rechts), wie sie auch in den in Abschnitt 3.2.4 bereits vorgestellten Katalysatorsystemen verwendet wurden, weniger aktiv sind. Daher wird im Folgenden als formstabiler Kern das bereits in Abschnitt 3.2.3 eingesetzte Fällungskieselgel als typisches, gut untersuchtes<sup>39,50</sup> anorganisches Trägermaterial genutzt.

### 3.3.2 Syntheserouten mittels anorganisch-organischer Träger

#### 3.3.2.1 Einleitende Überlegungen

Aus den Überlegungen zur Stabilität von Sekundärpartikeln als Kern ergibt sich, daß ein anorganischer Kern als strukturgebende Komponente verwendet werden sollte. Somit kann nur das Schalenmaterial anorganischer *oder* organischer Natur sein. Praktisch ist allerdings nur eine organische Schale geeignet, da anorganische Trägermaterialien im Gegensatz zu Polystyrol-Sekundärpartikeln unter harschen Bedingungen synthetisiert werden, so daß kein metallorganisches Katalysatorsystem, welches als Kernpartikel vorgelegt werden müßte, ein Aufbringen einer anorganischen Trägerschicht ohne Verlust seiner Ligandenstruktur und damit seiner Polymerisationsaktivität überstehen würde<sup>99</sup>. Dies hat zur Folge, daß in einer Herstellung von Kern-Schale-Systemen, die *ausschließlich* (Kern und Schale) aus härterem anorganischen Trägermaterial wie  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  bestünden, eine ortsaufgelöste Fixierung (Kernkatalysator bzw. Schalenkatalysator), um eine Desaktivierung zu vermeiden, unter Inertbedingungen *nach* der Herstellung des Trägers stattfinden müßte. Insbesondere müßte dann ein zu fixierender Kernkatalysator im Trägersystem selektiv an den Kern anbinden, ohne beim Durchdringen der bereits vorhandenen Schale in dieser immobilisiert zu werden - ein Ansatz, der, wenn überhaupt, nur unter erheblichen Schwierigkeiten realisierbar wäre. Folglich ist die Verwendung rein anorganischer Trägersysteme wenig Erfolg versprechend.

Die Vorteile anorganischer Träger (Stabilität) mit jenen organischer Träger (milde Synthesebedingungen) können also nur in einem System kombiniert werden, in welchem der Kern der Partikel die Stabilität unter industriellen Bedingungen bereitstellt und die Schale unter milden Bedingungen auf einen bereits mit (Post-)Metalloccen beladenen Kernkatalysator aufgebracht werden kann. In solch einem Ansatz besteht prinzipiell die Möglichkeit, im Zuge des Aufbringens oder

nach Aufbringen der Schale in dieser selektiv einen Katalysator zu immobilisieren, ohne dabei den Kernkatalysator zu deaktivieren oder herauszulösen. Ein weiterer Vorteil in einem System mit einer Schale aus Polystyrolpartikeln ergäbe sich aus der einleitend beschriebenen guten Permeabilität letzterer für die in der Olefinpolymerisation verwendeten Monomeren im Verhältnis zu anorganischen Trägern wie Silika. Bei entsprechend gewählten Katalysatorsystemen bzw. Polymerisationsbedingungen kann daher eine Versorgung auch des Kerns mit einer ausreichend hohen Monomerkonzentration erwartet werden. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Routen entwickelt, um die am Besten geeignete Kern-Schale-Struktur mit Silika-Kern und PS-Schale zu identifizieren.

### 3.3.2.2 Route I: Kombination bestehender Katalysatorsysteme

#### 3.3.2.2.1 Syntheseprinzip

Idealerweise sollte eine Syntheseroute, die zu einem Kern-Schale-Partikel mit jeweils unterschiedlichen Katalysatoren in beiden Domänen führt, von bereits „fertigen“, synthetisierten Katalysatorsystemen für die Kern- und die Schalenkomponente ausgehen können. Ein Vorteil einer solchen Methode läge im bereits bekannten Polymerisationsverhalten der einzelnen Komponenten, aus dem das komplexere System sich zusammensetzt. Damit sollte das Polymerisationsverhalten der Kombination der beiden Systeme gut mit den Ausgangskatalysatorsystemen zu vergleichen und vorherzusagen sein. Da der als Schalenkatalysatorträger vorgesehene Polystyrolträger als Sekundärpartikel etwa die gleiche Größe besitzt wie der als Kern vorgesehene Silikatträger (50-100  $\mu\text{m}$ ), musste das Schalenkatalysatorsystem nach seiner Synthese und vor dem Aufbringen als Schalenkatalysator stark zerkleinert werden (Abbildung 3-19).

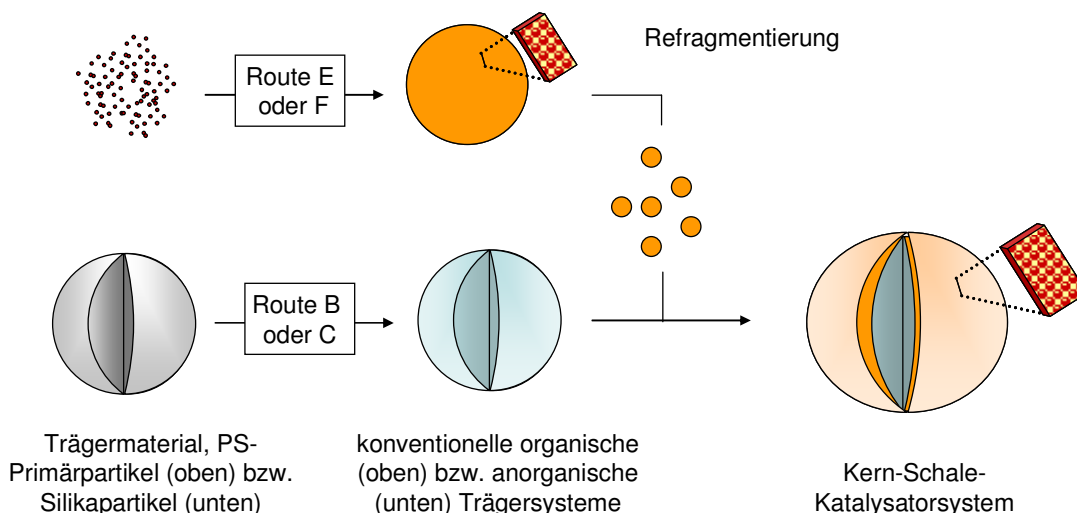


Abbildung 3-19: Synthese von Kern-Schale-Partikeln (Route I).

Dabei wurde von zwei „fertigen“ konventionellen Polymerisationskatalysatorsystemen ausgegangen, einem rein organischen, nach Route E oder F (Abbildung 3-10) hergestelltem System sowie einem rein anorganischen, nach Route B oder C (Abbildung 3-6) hergestelltem System. In einem zweiten Schritt folgten die Refragmentierung der Sekundärpartikel des organischen Systems zum Schalenmaterial sowie das Aufbringen von diesem auf dem anorganischen Träger, der nun als Kernsystem diente. Dieses Syntheschema des Kern-Schale-Systems wird im Folgenden als **Route I** bezeichnet.

Es wurden, wie bereits in Abschnitt 3.2.4, farbstoffhaltige Polystyrolpartikel als Schalenmaterial verwendet, um mittels Lichtmikroskopie eine qualitative und rasche Aussage über die gebildeten Kern-Schale-Strukturen treffen zu können. Zunächst sollte untersucht werden, ob eine homogene Schale, die einen ausreichend aktiven (Post-)Metallocenkatalysator enthält, dargestellt werden kann. Als Kernmaterial wurde daher reines  $\text{SiO}_2$  verwendet, um ausschließlich die Aktivität des Schalenkatalysators zu messen.

### 3.3.2.2.2 Trägerung auf SiO<sub>2</sub> mittels Toluol

Wegen seiner bereits genannten guten Redispergierungseigenschaften wurde Toluol auf seine Eignung als Lösungsmittel zum Aufbringen einer Schale getestet. Um die entstehenden Morphologien zu untersuchen, wurde (Post-)Metallocen-freies MAO-PVP-PEO-PS verwendet. Dabei wurde zum Einen eine dünne Schicht von MAO-Latex durch Filtration aufgebracht (Abbildung 3-20, links). Zum Anderen wurden MAO-Latexpartikel, welche im Ultraschallbad refragmentiert wurden, auf SiO<sub>2</sub> aufgebracht (Abbildung 3-20, rechts).

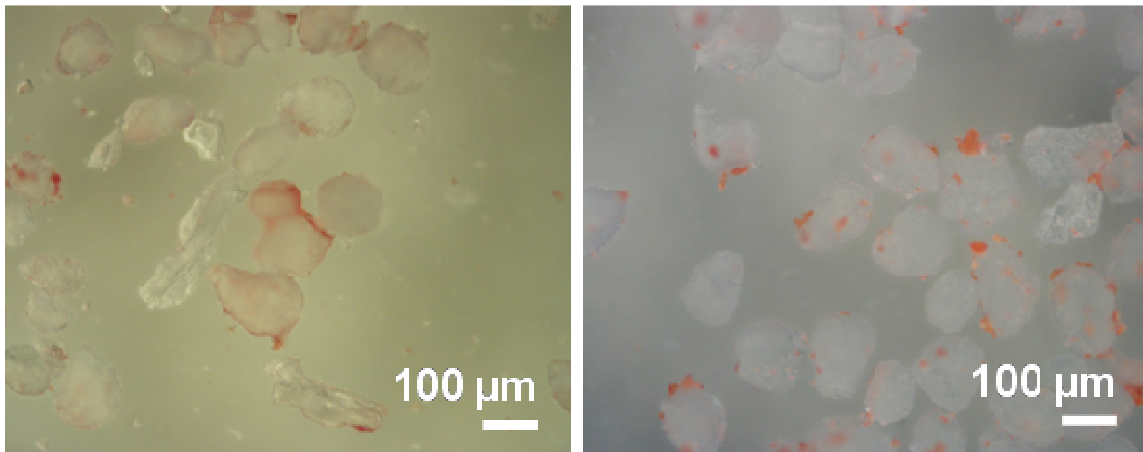


Abbildung 3-20: Silika, welches mit MAO-MBI@PVP-PEO-PS umhüllt wurde. Die Herstellung geschah mittels Filtration (links) bzw. Refragmentierung durch Ultraschall (rechts).

Die Verteilung war sowohl in der Herstellung durch Filtration der MAO-PVP-PEO-PS-Sekundärpartikel als auch in jener durch Ultraschall-Behandlung der MAO-PVP-PEO-PS-Partikel inhomogen, auf manchen Silikapartikeln sind sogar überhaupt keine Partikel zu erkennen. Insgesamt sind deutlich weniger als 10 % der Silikaoberfläche mit Partikeln belegt, so daß von einer „Schale“ nicht gesprochen werden kann. Die Elementaranalyse ergab mit einem Kohlenstoffanteil von 3,1 % (Filtrationsverfahren) bzw. 5,9 % (Ultraschall-Refragmentierung) einen Wert, der

ebenfalls auf eine schwache Beladung mit Schalenmaterial hinweist. Durch Filtration konnte zudem nur ein sehr kleiner Teil des Polystyrols ( $< 5\%$ , Filtrat) überhaupt zum Aufbringen auf das Silika genutzt werden. Aus diesem Grund wurde versucht, im Folgenden ein herkömmliches Katalysatorsystem (MAO-MBI@PVP-PEO-PS) durch Refragmentierungsversuche auf Silika aufzubringen.

Die Aktivität dieses reinen, als Schale zu tragenden konventionellen Katalysatorsystems wurde in der Ethylenpolymerisation mit  $3440 \text{ kg mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  bestimmt (Abschnitt 3.2.4.2). Das Katalysatorsystem (Abbildung 3-21, links) wurde in Toluol mit Hilfe von Ultraschall refragmentiert und mit  $\text{SiO}_2$  kontaktiert (Abbildung 3-21, rechts).

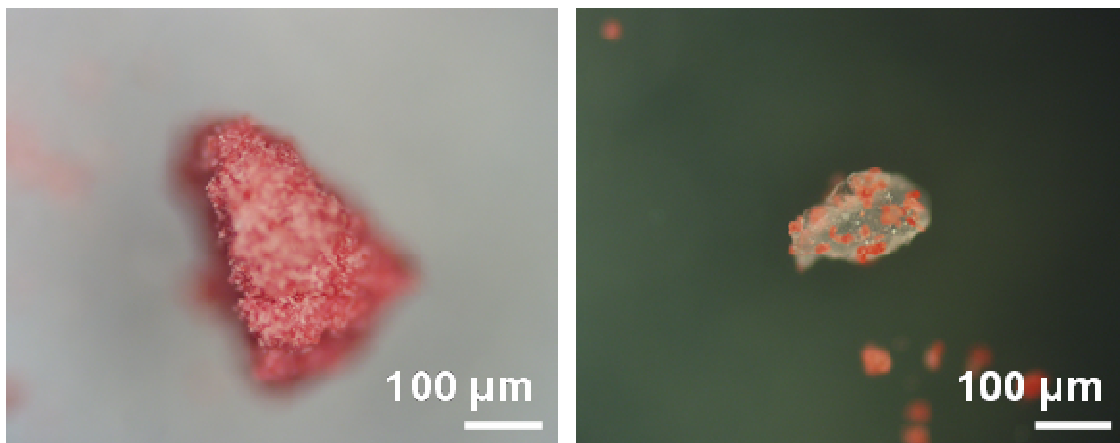


Abbildung 3-21: MAO-MBI@MAO-PVP-PEO-PS vor der Fragmentierung (links) und  $\text{SiO}_2$  mit refragmentiertem MAO-PVP-PEO-PS-Partikeln (rechts).

Das so auf Silika aufgebrachte Katalysatorsystem wurde in der Ethenpolymerisation sowohl in Suspension (20 bar,  $75^\circ\text{C}$ , 1h) als auch in der Gasphasen-Videomikroskopie (4 bar,  $70^\circ$ , 1h) auf seine Aktivität untersucht. Die Aktivität in der Hochdruckpolymerisation betrug mit  $200 \text{ kg mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  ca. 6 % der ursprünglichen Aktivität. In Übereinstimmung dazu war das in der Videomikroskopie beobachtete Flächenwachstum sehr gering (Abbildung 3-22).



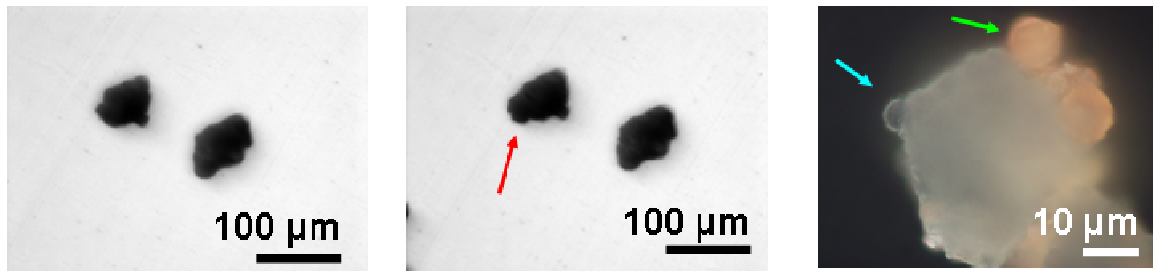


Abbildung 3-22: MAO-MBI@PVP-PEO-PS auf  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in der Videomikroskopie vor Polymerisation (links), nach der Polymerisation (Mitte und rechts).

Nach der Polymerisation wurden polymerisationsaktive Bereiche (z. Bsp. roter Pfeil) auf ihre Farbstoff-Markierung untersucht. Bei 70 % aller untersuchten polymerisationsaktiven Bereiche war die Polymerisationsaktivität innerhalb der gefärbten PS-Partikel zu beobachten (grün markiert). Dies entspricht den Bereichen, in denen der Katalysator vor seiner Kontaktierung mit dem Silikakern geträgert war (ehemaliger, refragmentierter MAO-MBI@MAO-PVP-PEO-PS). Allerdings wurden auch farbstofffreie Bereiche, welche Polymerisationsaktivität aufzeigten, identifiziert (blau markiert). Dieser Befund, zusammen mit der erheblich höheren Aktivität des Ausgangsmaterials, wurde folgendermaßen interpretiert: da das Ausgangsmaterial (Abbildung 3-21, links) eine höhere Aktivität aufwies als MAO-MBI@PVP-PEO-PS /  $\text{SiO}_2$ , muß erst während der Trägerung eine Desaktivierung stattgefunden haben. Möglicherweise wurde durch das Toluol bereits aktiviertes MAO-MBI aus dem PVP-PEO-PS-Material heraus auf die Oberfläche des Silikas gewaschen und dort durch die auf der Silikaoberfläche vorhandenen OH-Gruppen desaktiviert. So konnte Polymerwachstum in Farbstoff-freien Kernbereichen beobachtet werden, wo auf Grund der Verwendung eines Katalysator-freien Kerns kein MBI-Katalysator sein sollte (Abbildung 3-21, rechts). Offensichtlich war MBI-Katalysator durch Toluol während der Trägerung zumindest teilweise auch auf den Kern aufgebracht worden, was sich durch die gute Löslichkeit von MAO bzw. des Katalysator-MAO-Komplexes erklären ließ.

### 3.3.2.2.3 Trägerung auf SiO<sub>2</sub> mittels Cyclohexan

Um dem vermuteten Auswaschen von MAO-MBI aus den MAO-PVP-PEO-PS-Partikeln entgegenzuwirken, wurde die Refragmentierung mittels Ultraschall in Cyclohexan als Lösungsmittel wiederholt. In aliphatischen Lösungsmitteln ist MAO unlöslich. Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach Route I hergestellten MAO-MBI@PVP-PEO-PS / SiO<sub>2</sub> - Partikel zeigten eine Refragmentierung der ursprünglich über 100 µm großen MAO-MBI@PVP-PEO-PS-Partikel in 1-20 µm große Fragmente (Abbildung 3-23).

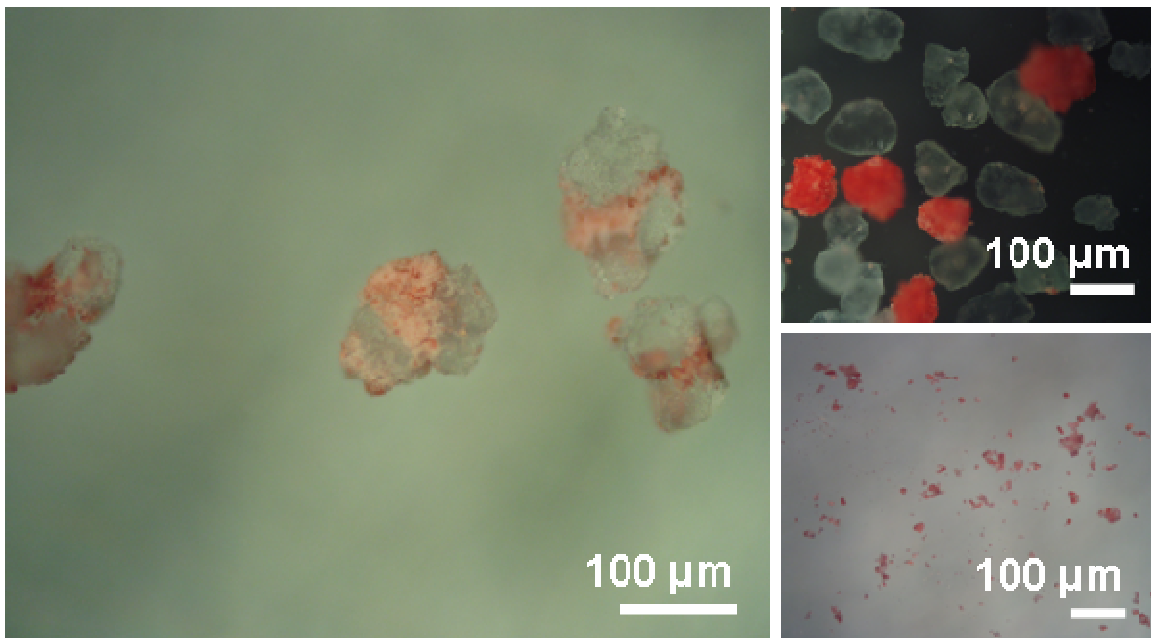


Abbildung 3-23: MAO-MBI@PVP-PEO-PS, in Cyclohexan durch Ultraschall refragmentiert und auf SiO<sub>2</sub>-Partikel aufgebracht; zum Vergleich: SiO<sub>2</sub>-Partikel (Kern) und MAO-PVP-PEO-PS (Schalenmaterial) vor der Umsetzung (rechts oben) und MAO-PVP-PEO-PS nach der Refragmentierung (rechts unten).

Zwar war ca. die Hälfte der Silikaoberfläche nicht umhüllt, die relativ gute Refragmentierung des Schalenkatalysatormaterials (Abbildung 3-23, rechts unten) schlug sich aber als flächige Beladung von ca. 40 % der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>-Kerns mit MAO-MBI@PVP-PEO-PS nieder. Polymerisationen von Ethen in Gas-

phase in der Videomikroskopie zeigten eine, für die geringe Umhüllung (ca. 5 %), hohe Volumenzunahme von 18 % (Abbildung 3-24). Im Hochdruckreaktor ergab sich bei 20 bar eine Polymerisationsaktivität von  $550 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

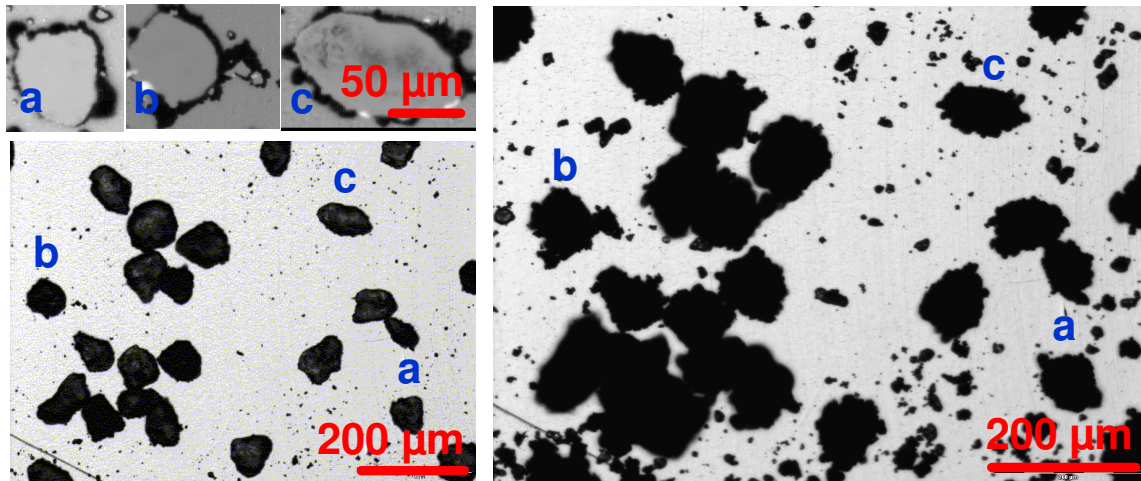


Abbildung 3-24: Polymerisation von Ethen mittels MAO-MBI@PVP-PEO-PS auf  $\text{SiO}_2$ -Partikeln; Aufnahmen vor der Polymerisation (links) und nach der Polymerisation (rechts). In der Vergrößerung (links oben) drei Partikel, deren Bildinformation vor und nach Polymerisation voneinander subtrahiert wurden.

Demzufolge ist eine Refragmentierung mit anschließendem Aufbringen eines Schalenkatalysators auf einen Kernkatalysator prinzipiell möglich. In Cyclohexan gelang dabei eine relativ gute Fragmentierung mittels Ultraschall, die Beladung war mit ca. 40 % aber noch weit von einer geforderten Umhüllung von über 95 % entfernt. Zudem sank die Aktivität auf unter 15 % des ursprünglichen Wertes ab, wofür folgende Gründe denkbar waren:

- Desaktivierung des MAO-MBI-Komplexes während der Ultraschallbehandlung,
- Herauslösen von MAO-MBI-Komplex und Desaktivierung auf den Hydroxylgruppen des Silikatträgers,
- Herauslösen von MAO-MBI-Komplex und Entfernen des Katalysators beim Dekantieren der Reaktionslösung vor der Trocknung.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode war die unvollständige Anbindung des refragmentierten Schalenträgers. So kann man in Abbildung 3-24 eine Vielzahl von  $\mu\text{m}$ -großen Sekundärpartikeln erkennen, die erheblich an Größe in der Polymerisation zunahmten und somit einen Großteil der Polymerisationsaktivität *nicht* orts aufgelöst in der Schale, sondern in Form kleiner, separater Partikel (Feinkorn) entwickelten. Solcherart kleine, hochaktive Katalysatorpartikel können zum sogenannten Fuming führen; kleine, in ihrer Morphologie undefinierte Polymerpartikel, die die Morphologie des gesamten Produktes negativ beeinflussen.

### 3.3.2.2.4 Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> mittels Cyclohexan

Im nächsten Schritt wurde MAO-FI-Silika als Kern verwendet und, analog dem Vorgehen im letzten Abschnitt, mit refragmentierten MAO-PVP-PEO-PS in Cyclohexan beladen. Die Morphologie des nach Route I umgesetzten Produktes wurde optisch untersucht (Abbildung 3-25).

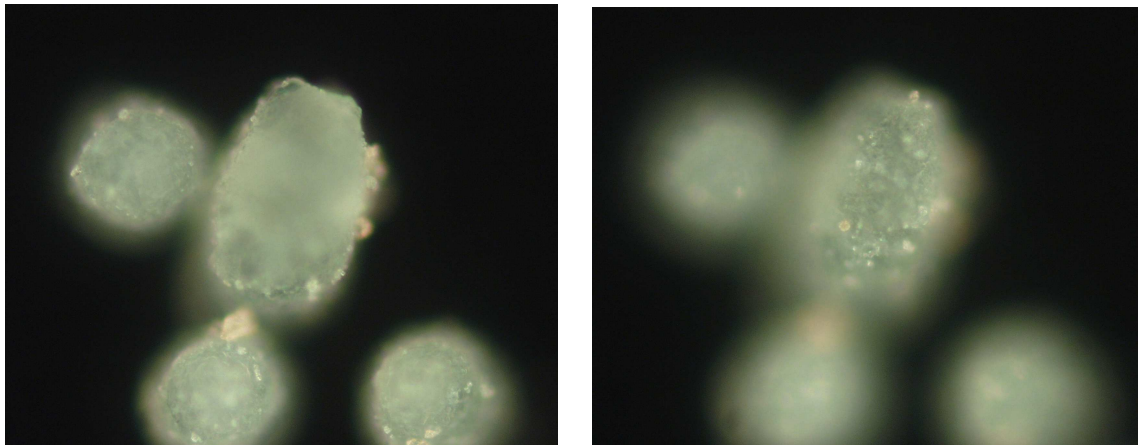


Abbildung 3-25.: Untersuchung der Kern-Schale-Struktur von auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> aufgebrachtem PVP-PEO-PS; zur Verbesserung der Tiefenschärfe sind zwei Aufnahmen der selben Partikel mit verschiedenen Fokussierungen dargestellt.

Es wurde beobachtet, daß sich die Verwendung von MAO-FI-SiO<sub>2</sub> nachteilig auf die Umhüllung auswirkte, es konnten nur noch vereinzelt Polystyrolsekundärpartikel auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Die deutlich schlechtere Anlagerung des Schalenmaterials bei Verwendung eines MAO-haltigen Kerns ergibt sich vermutlich daher, daß ein bereits mit MAO kontaktierter Kern wesentlich weniger Affinität zu MAO-Polystyrolpartikeln an seiner Oberfläche hat als reines Silika. Diese Affinität wird im Fall des dehydroxilierten Silikas in Form nukleophiler Si-O-Si bzw. Si-OH-Funktionalitäten aufrecht erhalten, während diese in MAO-Silika zumeist bereits mit dem Lewis-basischen MAO umgesetzt wurden und somit für eine Anbindung der Schalenpartikel nicht mehr zur Verfügung stehen.

Das Flächenwachstum der in dieser Weise hergestellten Partikel gegenüber Ethen in der Videomikroskopie war im Vergleich mit dem reinen MAO-FI-Kern nicht erhöht (130 % bzw. 134 % Flächenzunahme). Es konnten erneut nicht an Silika gebundene Sekundärpartikel beobachtet werden, die darauf hindeuten, daß die Polymerisation nicht nur „als Schale“, sondern auch als unabhängiges, zweites Katalysatorsystem mit „eigenen“ Katalysatorpartikeln stattfindet, wie dies bereits im Fall des reinen, MAO-freien Silikakerns beobachtet wurde (Abbildung 3-24). Da es sich bei der Bildung von unabhängigen Sekundärpartikeln, die sich nicht am Kern anlagern, um ein prinzipielles Problem zu handeln schien, wurde der gesamte Ansatz, zwei bereits bestehende Katalysatorpartikel miteinander zu kombinieren, in Frage gestellt.

#### 3.3.2.2.5 Die Möglichkeiten und Grenzen von Route I

Das Verfahren, auf einem bestehenden anorganischen Träger einen redispersierten organischen Träger aufzubringen, läßt sich nicht realisieren. Zum Einen bleibt die Gesamtbelegung des Kerns mit refragmentierten Polystyrolsekundärpartikeln weit hinter den als Ziel definierten 95 % zurück. Beträgt diese im Fall des reinen Silikas noch bis zu 40 %, fällt sie bei MAO-Silika auf unter 10 % ab.

Eine homogene Umhüllung des MAO-Silikakerns scheint prinzipiell in dieser Form unmöglich. Zum Anderen waren in jedem Fall nicht an den Kern aggregierte und polymerisationsaktive Polystyrolsekundärpartikel in großer Zahl zu beobachten, die zu Fuming führen können.

Es wurde angenommen, dass beide Probleme mit der schwierigen Refragmentierung der bestehenden Polystyrol-Sekundärpartikel, welche als Schalenmaterial eingesetzt werden sollen, zusammenhängen; *kleinere* Sekundärpartikel bzw. *Primärpartikel* sollten auf Grund ihrer relativ zur Masse großen Oberfläche leichter am Kern anbinden.

Daher wurde entschieden, statt zweier bereits bestehender Katalysatorsysteme, die durch nachträgliche Behandlung neu miteinander kombiniert werden, das Kern-Schale-System, basierend auf dem katalysatorhaltigen Kern, *in situ* und schrittweise aufzubauen. Damit sollte das Problem der ausreichenden Refragmentierung des Schalenmaterials umgangen werden können.

### 3.3.2.3 Route II: Sukzessiver Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator

#### 3.3.2.3.1 Syntheseprinzip und einleitende Überlegungen

Statt ein bestehendes Schalenkatalysatorsystem zu refragmentieren und auf einen Kern aufzutragen, sollte nun versucht werden, den Schalenkatalysator nachträglich möglichst selektiv in einen Träger zu immobilisieren, der als katalysatorfreies Schalenmaterial auf einen bestehenden Kern aufgebracht wurde. Dieser Ansatz hat gegenüber Route I einen entscheidenden Vorteil: er kommt ohne die Verwendung MAO-haltiger Sekundärpartikel als Träger aus, da mittels der MAO-freien Primärpartikel eine zunächst katalysatorfreie Hülle hergestellt wird, die einem MAO-(Post-)Metalocen, welches danach zugegeben wird, als

Träger zur Verfügung steht. Dieses Syntheschema wird im Folgenden als **Route II** bezeichnet (Abbildung 3-26).

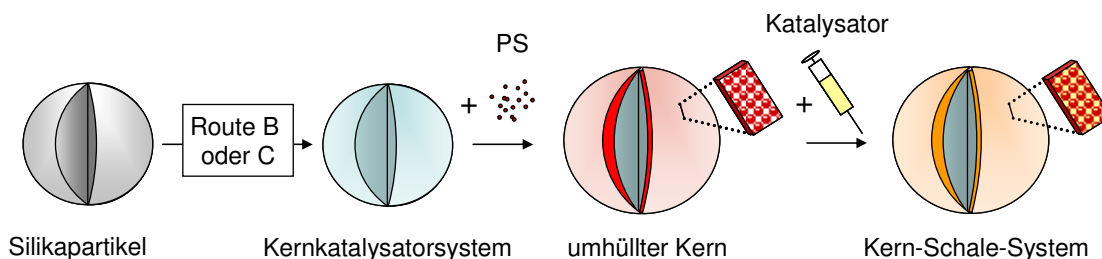


Abbildung 3-26: Synthese von Kern-Schalen-Partikeln (Route II).

Es wurde ein anorganischer Trägers als Kern verwendet, der nach Beladung mit einem Katalysator durch Route B oder C (Abbildung 3-6) mit Primärpartikeln als Schalenmaterial umhüllt wurde. Im letzten Schritt wurde dann die Schale mit einem weiteren Katalysator beladen.

Im Gegensatz zu Route I geschah der Aufbau der Kern-Schale-Partikel in diesem Fall sukzessive in mehreren Schritten. Bevor im letzten Schritt der Schalenkatalysator in die Schale eingebracht werden konnte, wurde zunächst untersucht, wie eine Schale ausreichend guter Morphologie aufgebracht werden konnte, ohne dabei die Polymerisationsaktivität des Kerns zu beeinträchtigen.

Da es sich bereits bei Route I gezeigt hat, daß die Affinität des Silikas zu der aufzubringenden Schale stark davon abhängt, ob MAO-haltiger oder MAO-freier Silikakern verwendet wird (siehe Abbildung 3-23 und Abbildung 3-24) und ein (Post-)Metallocen-Katalysator enthaltender, polymerisationsaktiver Kern eines Kern-Schale-Systems immer MAO als Co-Katalysator enthalten muß, wurden alle weiteren Versuche zum Aufbau einer Kern-Schale-Struktur direkt mit MAO-haltigem Silika durchgeführt. Die Trägerung von Schalenmaterial auf dem Co-Katalysator-freien Kern wurde nicht mehr untersucht.

Sollen Versuche zur Bestimmung der Aktivität nur in der Schale durchgeführt werden, wurde als (post-)metallocenfreier, polymerisationsinaktiver Kern immer MAO-SiO<sub>2</sub> verwendet, um die Ergebnisse mit den Kern-Schalen-Katalysatorstrukturen, in denen (Post-)Metallocene auch im Kern geträgert werden, vergleichen zu können. Als Kernkatalysator wird, wie bereits bei Route I, das FI-Postmetallocen (Abbildung 3-4) verwendet.

### 3.3.2.3.2 Wahl des zum Aufbau der Schale verwendeten Lösungsmittels

Basierend auf den Schwierigkeiten der unvollständigen Refragmentierung der Sekundärpartikel wurde nun besonderes Augenmerk auf eine möglichst gute Redispergierbarkeit der Primärpartikel gelegt, die nach Synthese und Trocknung als Agglomerate vorliegen (Abbildung 3-27).

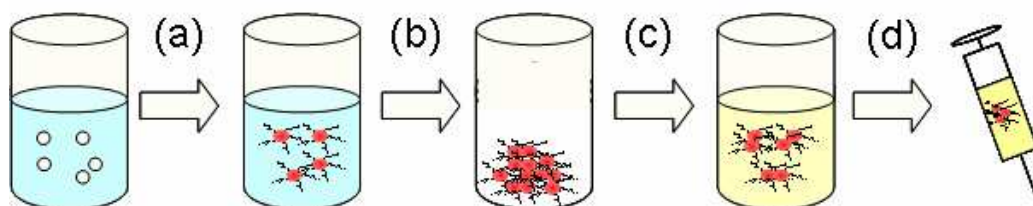


Abbildung 3-27: Synthese (a), Trocknung (b) und Redispergierung (c) der Primärpartikel mit anschließender Verwendung zur Trägerung eines Katalysators (d).

Da während der Synthese der Primärpartikel Wasser als kontinuierliche Phase eingesetzt wurde (Abbildung 1-6), mußten die Primärpartikel stets zunächst getrocknet werden, bevor sie redispergiert in einem für (Post-)Metallocenkatalysatoren verträglichen Lösungsmittel als Trägermaterial eingesetzt werden konnten. Daher wurden im Folgenden die Redispergierungseigenschaften (Schritt c) von verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Ziel war, die Primärpartikel möglichst *homogen* zu redispergieren, damit sie optimalerweise als einzelne Primärpartikel und nicht als Agglomerate mit der



Oberfläche des MAO-Silikakerns in Kontakt kommen. Dies sollte die Wechselwirkung der polaren Gruppen an der Oberfläche der Primärpartikel (Vinylpyridin- und Polyethylenoxid-Gruppen) mit der Oberfläche der Silikapartikel maximieren und somit die Anbindung erleichtern. Es wurden Pentan, Cyclohexan und Toluol als Lösungsmittel zur Redispergierung von PVP-PEO-PS-Partikeln in der dynamischen Lichtstreuung (DLS) untersucht. Da Chloroform und DCM in der Literatur vereinzelt ebenfalls als ein für (Post-)Metallocene zum Teil verträgliches Lösungsmittel verwendet worden sind<sup>100,101</sup>, wurden sie mit in die Untersuchung aufgenommen. Als „polare Referenz“, bei der eine optimale Redispergierung erwartet wurde, wurde THF verwendet. Die in der Lichtstreuung verwendete Konzentration ist apparativ bedingt deutlich (ca. Faktor 100) geringer, als dies für eine rasche Anlagerung einer relativ großen Menge des Kernkatalysators in Suspension benötigt wurde. Daher können die im Folgenden diskutierten Werte (Abbildung 3-28) nur einen Anhaltspunkt dafür bieten, wie gut die Primärpartikel unter realen Trägerungsbedingungen dispergiert werden können.

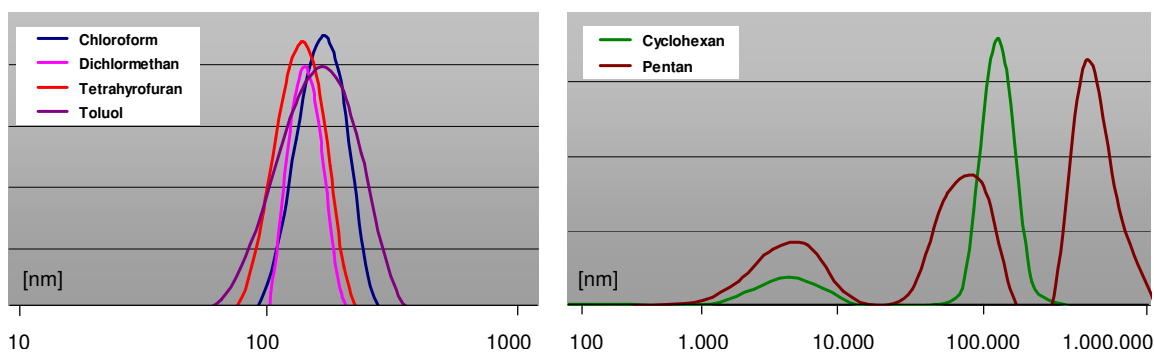


Abbildung 3-28: Lichtstreuungsergebnisse der Redispergierung von PVP-PEO-PS-Partikeln in verschiedenen Lösungsmitteln. Man beachte die verschiedenen Größenskalen der gut dispergierenden (links) und schlecht dispergierenden (rechts) Lösungsmittel.

Es zeigte sich, daß die Partikel in THF (Intensitätsmaximum bei 130 nm) etwa ebenso gut dispergierbar waren wie in Chloroform (155 nm) und in DCM (122 nm). Es zeigte sich ebenfalls, daß mittels Toluol bei etwas breiterer Dispersität eine Partikelgröße von etwa 150 nm zu erhalten war. Die Anzahl der Primärparti-

kel, die sich in einem etwa 150 nm großen Agglomerat befinden, beträgt je nach genauer Partikelgröße zwischen 5 und 15. In Cyclohexan und in Pentan wurde eine deutlich schwächere Redispergierung erreicht. Offensichtlich war die Wechselwirkung der hydrophilen Primärpartikel untereinander in einem unpolaren Solvens zu stark, um eine gute Redispergierung in sub- $\mu\text{m}$  große Partikel zu erhalten. In Pentan konnten sogar Sekundärpartikel von teilweise mehreren 100  $\mu\text{m}$  beobachtet werden, d. h. diese befanden sich auch ohne Zugabe von MAO zum Teil bereits im Größenbereich typischer MAO-(Post-)Metallocen-PS-Systeme (siehe Abbildung 3-11).

Zum Aufbau der Schale wurde trotz der schwachen Redispergierung auf Grund des Mangels an für MAO-(Post-)Metallocene völlig unkritischen Solventien analog zu Route I Cyclohexan verwendet (Abschnitt 3.3.2.3.3). Toluol wurde auf Grund der hervorragenden Redispergierungseigenschaften und da es gegenüber (Post-)Metallocenen nicht, wie bspw. THF, als Katalysatorgift wirkt, trotz des Risikos, MAO aus dem MAO-Silikakern herauszulösen, ebenfalls benutzt (Abschnitt 3.3.2.3.4). Trotz des Risikos einer teilweisen Desaktivierung der MAO-Metallocene sollte auch DCM wegen seiner optimalen Dispergierungseigenschaften als Lösungsmittel Verwendung finden (Abschnitt 3.3.2.3.5).

### 3.3.2.3.3 Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> mittels Cyclohexan

Die Refragmentierung wurde mit Ultraschall und anschließendem Dekantieren erreicht. Dabei ließ sich allerdings nur ein geringer Teil der Primärpartikel genügend redispergieren, um als klare Suspension auf den Kernkatalysator aufgebracht werden zu können. Das Ergebnis war laut optischer und SEM-Mikroskopie hinsichtlich seiner Schichtdicke und Morphologie unbefriedigend (Bedeckungsgrad schätzungsweise 5 %). Daher wurde das Verfahren zweimal wiederholt. Dadurch konnte man einen etwas homogener mit Primärpartikeln

umhüllten MAO-FI-SiO<sub>2</sub>-Katalysator erhalten (Abbildung 3-29, Bedeckungsgrad etwa 10 %).

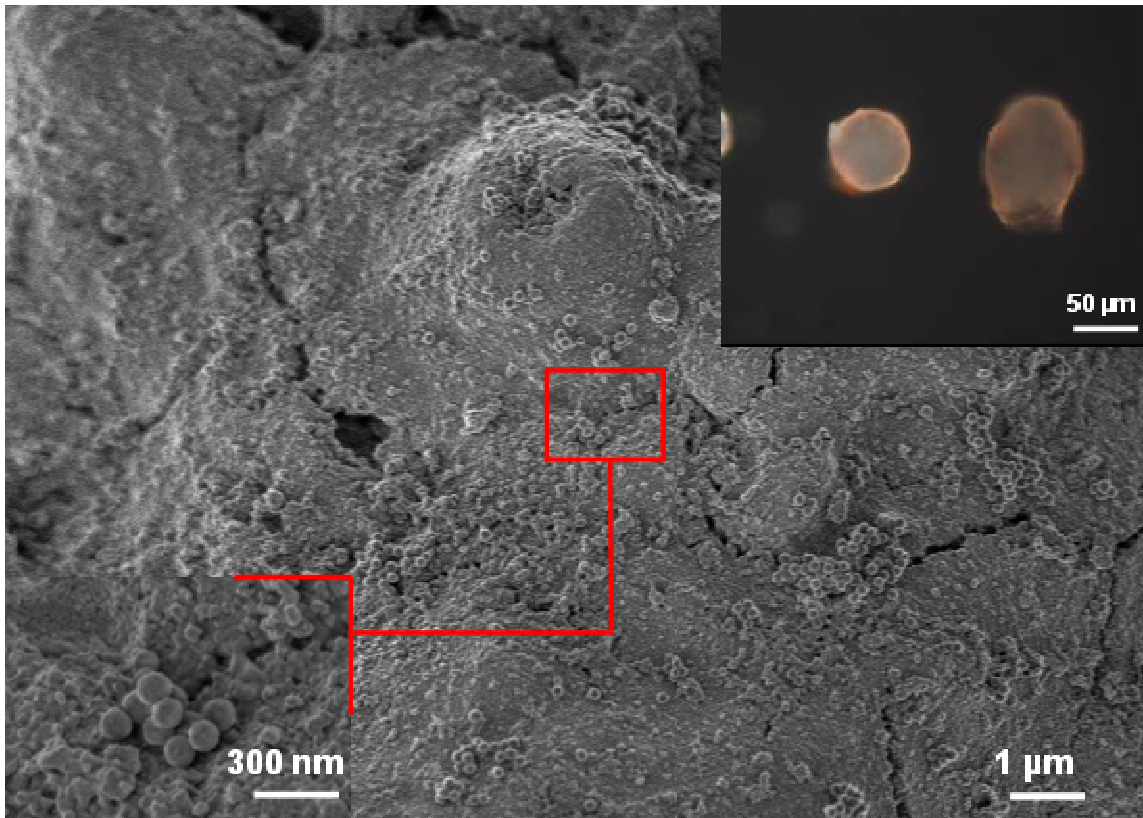


Abbildung 3-29: MAO- und Katalysator-freie Primärpartikelhülle, welche um MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> angelagert wurde. Optische Mikroskopie (rechts oben) und SEM-Aufnahme der Oberfläche (Mitte). In der Vergrößerung lassen sich kleine, auf Silika aufliegende PS-Agglomerate identifizieren (links unten).

Die Elementaranalyse des Partikels ergab einen Kohlenstoff-Anteil von 11,1 %. Abzüglich des Kohlenstoff-Anteils, der aus dem MAO- und Katalysator-haltigen Kern stammt (2,5 %), ergab sich somit ein Kohlenstoff-Anteil des Schalenbildenden Polystyrols von ca. 8,5 %. Der entsprechende Wert für den nur einmalig beschichteten Kern betrug lediglich 2,2 %.

Bei der Betrachtung von Abbildung 3-29 fällt auf, daß die Morphologie von den bisherigen Kern-Schale-Systemen abweicht. Anstatt µm-großer Sekundärpar-

tikelfragmente ließ sich auf der Oberfläche mittels des optischen Mikroskops nur noch ein rötlicher Farbstich auf dem Silika erkennen, der auf einer weit homogene Bedeckung durch deutlich kleinere Sekundär- bzw. Primärpartikel beruhte. Dieses Katalysatorsystem war in der Gasphasenpolymerisation von Ethen ebenso aktiv wie sein Vorgänger MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> (1h, 4 bar, 60°C, Ethylen). Auch zeigte sich in der SEM-Mikroskopie, daß vom Latex selber keine Aktivität ausgeht, also kein Leaching auf den Latexträger während des Aufbringens der Primärpartikel in Cyclohexan stattfand (Abbildung 3-30).

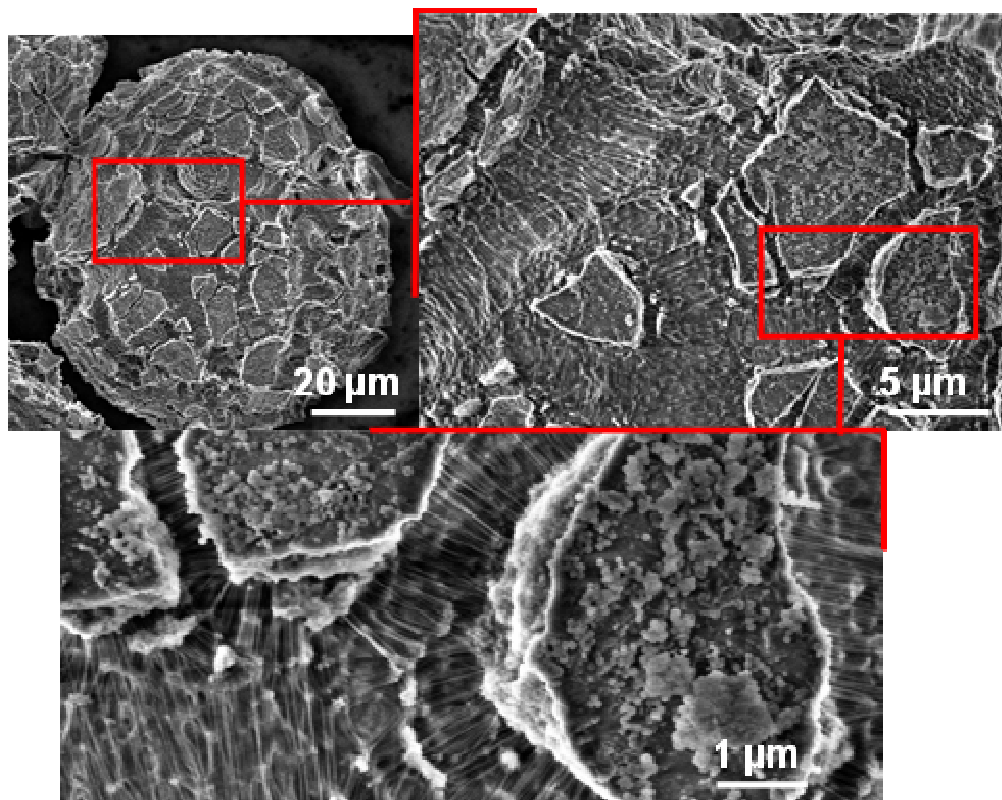


Abbildung 3-30: Polymerfäden des MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Katalysators mit Primärpartikelhülle. In der Vergrößerung (unten) lassen sich auf den „Plateaus“ einzelne PVP-PEO-PS- Primärpartikel identifizieren (rechts, Mitte und links, oben).

Somit schien prinzipiell ein homogenes, schrittweises Aufbringen von Primärpartikeln auf einen aktiven Kern möglich zu sein, ohne daß dieser deaktiviert

wird und ohne daß aus dem Kern Katalysator herausgelöst wird, der sich auf dem Schalenmaterial absetzt.

Der deutlich homogenen Verteilung des Schalenmaterials standen aber einige Nachteile gegenüber: zum Einen war die Belegung immer noch unvollständig, typischerweise sind auf den SEM-Bildern keine schichtartigen Strukturen, sondern sub- $\mu\text{m}$  große „Inseln“ oder bloß einzelne Primärpartikel zu erkennen. Hinsichtlich einer weiteren Beladung mit einem Schalenkatalysator war also zu erwarten, daß dieser in Lösung auch direkt mit der Oberfläche des Kerns in Verbindung kommt. In diesem Fall fände sowohl ein Aufbringen des Schalenmaterials aus der MAO-Metallocen-Lösung auf den Kern als auch ein Herauslösen des Kernkatalysators statt. Es bestünde das Risiko des Verlustes der durch den sukzessiven Aufbau des Systems initiierten Ortsauflösung. Darüber hinaus war die angewandte Methode der wiederholten Refragmentierung zeitintensiv und ineffizient. Durch die Ultraschallbehandlung ließen sich über 90 % des eingesetzten Materials nicht in einem Schritt in Cyclohexan redispergieren, und das Schalenmaterial konnte nur durch wiederholten Entzug des redispergierten Anteils aus dem Gleichgewicht schrittweise auf den Kern aufgebracht werden.

### 3.3.2.3.4 Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> mittels Toluol

Im nächsten Schritt wurde das Risiko eines Herauslösens von Kernpostmetallocen-MAO in Kauf genommen und statt Cyclohexan die Trägerung in Toluol wiederholt. Insbesondere sollte dabei untersucht werden, ob man auf ein mehrmaliges Redispergieren und Beladen verzichten kann. Es wurde ein Ansatz mit der gesamten mittels Ultraschall behandelten PS-Partikelcharge getestet. Parallel dazu wurde auch ein Ansatz getestet, bei dem zur Trägerung wie bisher nur der gut suspendierte Teil der PS-Partikel verwendet wurde. Beim Versuch der Trägerung der gesamten, mittels Ultraschall in Toluol redispergierten Suspension, bildete sich neben einer farblosen Schicht nach Umsetzung mit Silika eine deutlich

erkennbare Schicht von Polystyrolsekundärpartikeln, die nicht mit dem Kern reagiert hat (Abbildung 3-31).

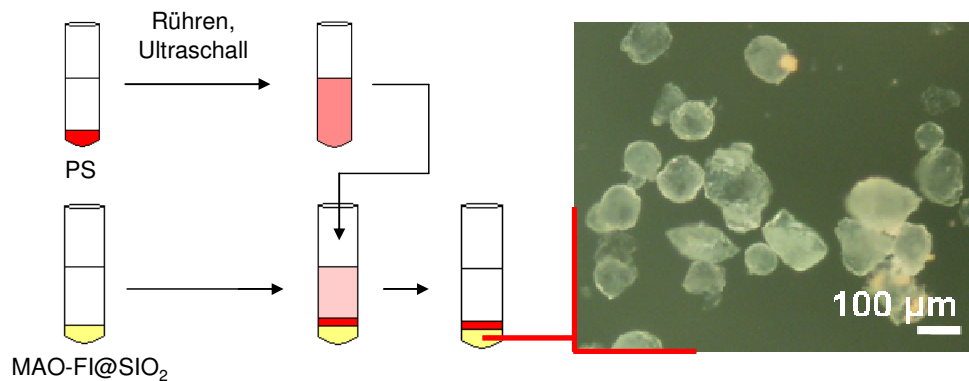


Abbildung 3-31: Die vorgelegte MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Suspension wird mit der gesamten Charge an redispergiertem PVP-PEO-PS -Primärpartikelmaterial umgesetzt und mittels optischer Mikroskopie untersucht.

Eine homogene Trägerung der kompletten Suspension ist also auch aus dem für die Redispergierung besser geeigneten Lösungsmittel Toluol nicht möglich.

Demgegenüber hat sich bei ausschließlicher Verwendung der gut suspendierten, überstehenden PS-Partikel-Suspension nach Kontaktieren mit MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Kern die Lösung rasch entfärbt. Dies deutete bereits während der Synthese auf eine rasche Fixierung der Partikel auf dem Kern hin.

Da sich durch die schlechte Redispergierbarkeit der PS-Partikel auch in Toluol abzeichnete, daß nur geringe Mengen des Schalenmaterials so zu trägern waren, wurde, um die Grenzen dieser Beladungsart zu testen und eventuell eine Schichtdickenkontrolle zu erhalten, das Verfahren mehrmals wiederholt (Abbildung 3-32). Nach dreimaliger Wiederholung wurde ein Teil der Probe getrocknet und mittels Elementaranalyse analysiert (Abbildung 3-33, links).

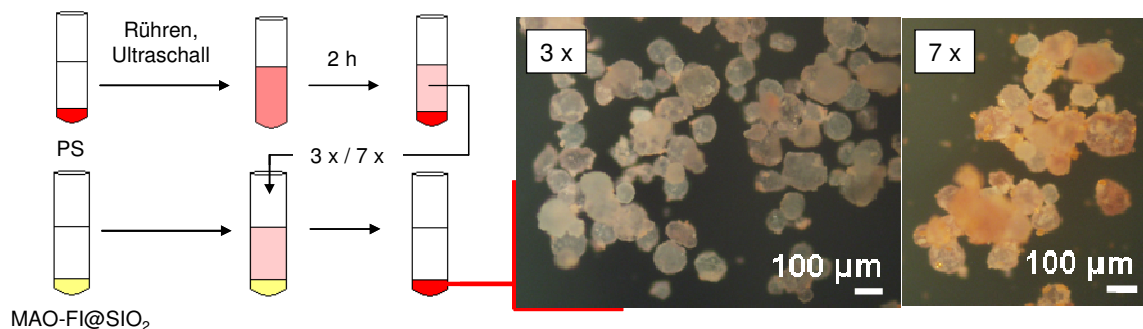


Abbildung 3-32: Die vorgelegte MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Suspension wird mit einem Teil des redispergiertem PVP-PEO-PS-Primärpartikelmaterials drei- bzw. siebenmal umgesetzt und mittels optischer Mikroskopie untersucht.

Der Rest der Charge wurde erneut vier Mal mit der überstehenden toluolischen PS-Lösung kontaktiert (Abbildung 3-32, rechts) und ebenso mittels Elementaranalyse untersucht.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigten quantitativ, wie auch die optische Mikroskopie bereits qualitativ, die Zunahme des organischen Anteils vom reinen Kern über die dreimalige bis zur siebenmaligen Beladung. Eine schrittweise Erhöhung des Schalenmaterialanteils ist somit möglich (Abbildung 3-33).

	lfd. Nr.	C [%] lt. EA
reines Silika (Referenz)	-	< 0,1
Primärpartikel@Silika	K37	2,5
FI-MAO-Silika (K30)	K30	2,3
Primärpartikel@FI-MAO-Silika (komplette Suspension)	K33	8,5
Primärpartikel@FI-MAO-Silika (Überstand 3x)	K32	4,4
Primärpartikel@FI-MAO-Silika (Überstand 7x)	K34	11,5

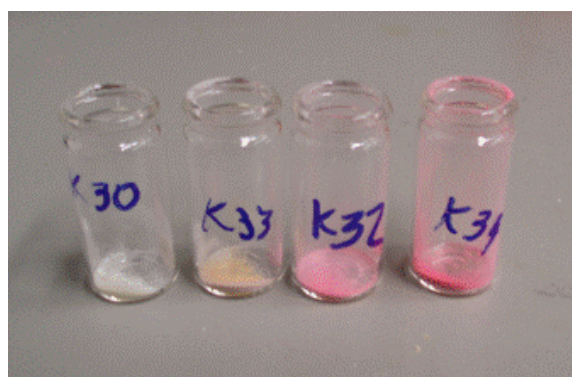


Abbildung 3-33: Organischer Anteil der Katalysatoren nach verschiedenen Trägerungsstufen (links). Optischer Vergleich der Beladung (rechts); von links nach rechts; MAO-FI@MAO-Silika (vor Beladung), Trägerung der gesamten Suspension, dreimalige Trägerung des Überstandes und siebenmalige Trägerung des Überstandes.

Um den Anteil des Einflusses von MAO auf die PVP-PEO-PS-Partikel im System MAO-Silika nachzuvollziehen, wurde als Referenz die Trägerung von Primärpartikeln im Überschuß auf reinem, (MAO-freien) dehydratisiertem Silika getestet. Dabei zeigte sich, daß auch mit reinem, MAO-freien Silika bereits eine Wechselwirkung mit den Primärpartikeln besteht, die möglicherweise durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxyfunktionalitäten auf der Silikaoberfläche mit den PEO- und PVP-Funktionalitäten der PVP-PEO-PS-Partikel zustande kam. Die so erreichbare maximale Beladung von PVP-PEO-PS-Partikeln betrug 2,5 Gew.-% C.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen bei dem siebenmalig beladenen Katalysatorsystem (K34) eine relativ gleichmäßige, aber noch nicht vollständig geschlossene Schicht und einen Bedeckungsgrad von etwa 70 % (Abbildung 3-34).



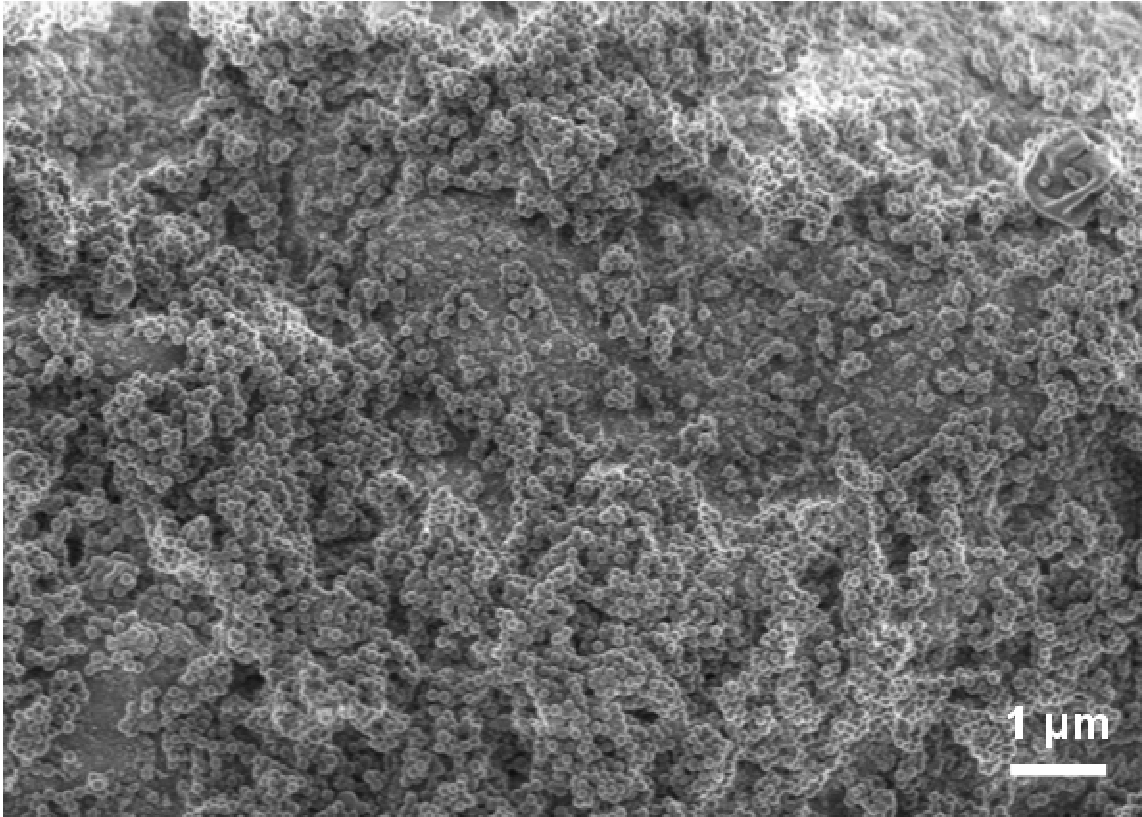


Abbildung 3-34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der insgesamt siebenmal mit Primärpartikeln getragerten SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. In der unteren Bildhälfte ist die Belegung mit Primärpartikeln dichter, in der Mitte sind von PVP-PEO-PS unbedeckte SiO<sub>2</sub>-Bereiche zu erkennen.

Neben nur 100-500 nm großen, angelagerten Sekundärpartikeln konnten Agglomerate im µm-Bereich beobachtet werden. Bei diesen Agglomeraten handelt es sich höchstwahrscheinlich um in Toluol schlecht redispergierbare PS-Primärpartikel, die sich bereits als Agglomerat auf die Oberfläche des Silikakerns anlagern und nicht erst auf ihr gebildet werden.

Nach der wiederholten Bedeckung mit Primärpartikeln wurde der Katalysatorträger mit MAO-MBI-Katalysator in Toluol kontaktiert. Dies entspricht dem dritten und letzten Schritt der Kern-Schale-Synthese durch Route II (siehe Abbildung 3-26). Ein rasches Entfärben der orange-braunen MAO-MBI-Lösung belegte die komplette Adsorption des Katalysators durch die Kern-Schale-Partikel.

Die Polymerisation von Ethen der so erhaltenen Partikel vor (K34) und nach (K35) Umsetzung mit der MBI-Lösung im gleichen Experiment (paralleler Aufbau in der Videomikroskopie) zeigte eine höhere Aktivität nach der Beladung. Die Auswertung der Flächenzunahme ist in Abbildung 3-35 wiedergegeben.

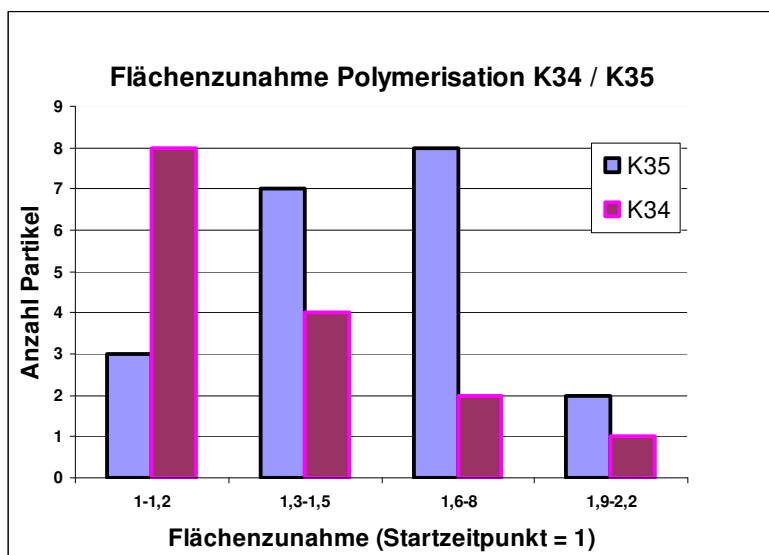


Abbildung 3-35: Aktivitätsvergleich vor (K34) und nach (K35) Zugabe von Schalenkatalysatorlösung.

Die Zunahme des Flächenwachstums durch die Trägerung des zweiten Katalysators zeigte auf, daß beide Katalysatoren im Kern-Schale-Partikel aktiv sind. Die durchschnittliche Flächenzunahme betrug nach Auswertung von je 20 Partikeln vor Kontaktierung mit MAO-MBI-Lösung 30 % und nach Kontaktierung 55 %.

Die Aktivität konnte elektronenmikroskopisch nicht spezifisch einem der beiden Bereiche (Kern bzw. Schale) zugeordnet werden, insbesondere gelang kein bildlicher Nachweis einer Aktivität aus dem Polystyrol heraus, welches auf eine ortsaufgelöste Trägerung des MBI-Katalysators hingedeutet hätte.

Da das verwendete Verfahren trotz des Wechsels von aliphatischen Lösungsmitteln auf Toluol durch die Notwendigkeit der wiederholten Beladung weiterhin sehr zeitintensiv war (Abbildung 3-32, links) und selbst nach siebenfacher Beladung mit redispergierten PS-Partikeln keine *homogene* Schicht um den Kern aufgebracht werden konnte (Abbildung 3-34), wurde der Ansatz nicht weiterverfolgt. Im Folgenden wurden Trägerungen von Schalenmaterial stattdessen in Dichlormethan durchgeführt.

### 3.3.2.3.5 Trägerung auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> mittels Dichlormethan

Im Folgenden wurde untersucht, ob neben Cyclohexan und Toluol ein weiteres, polarerer Medium zur Trägerung verwendet werden kann. Zwar besteht bei Dichlormethan (DCM) ein erhöhtes Risiko der Desaktivierung des Katalysator-komplexes durch eine Anbindung des Lösungsmittels an das Metallzentrum bzw. die Blockade der freien Koordinationsstelle in der Polymerisation. Allerdings gelangen in einigen wenigen Arbeiten bereits Olefin-Polymerisationen mittels Metallocenkatalysatoren in DCM als Lösungsmittel<sup>100</sup>.

Wie auf Grund der Lichtstreuungsergebnisse erwartet wurde (Abbildung 3-28), ließen sich die PS-Partikel deutlich besser in DCM redispergieren und konnten laut Lichtmikroskopie der getrockneten Kern-Schale-Partikel gut auf den Kern aufgebracht werden. Dies konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden (Abbildung 3-36).

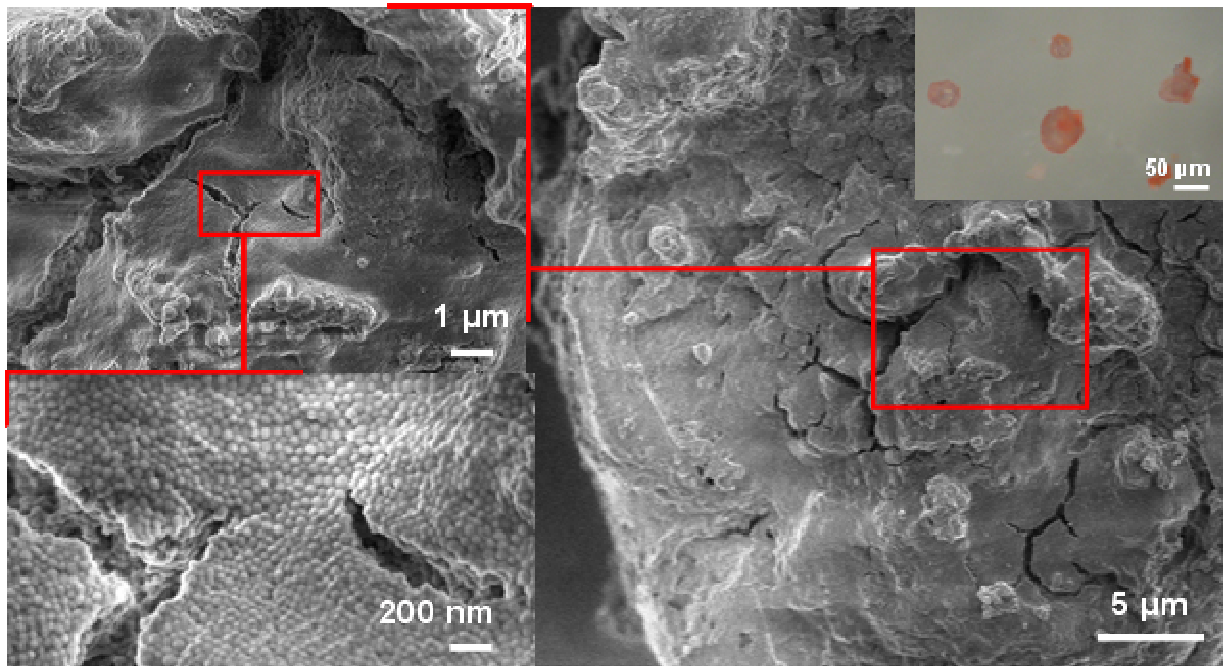


Abbildung 3-36: Nahezu perfekte, homogene Beladung von PVP-PEO-PS- Primärpartikeln auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>. Vereinzelt können Risse in der Schale beobachtet werden.

Hierbei gelang zum ersten Mal eine schichtweise Bedeckung des Kerns, die weder aus einzelnen Primär- noch aus Sekundärpartikeln besteht, sondern bei der sich die Primärpartikel erst aus der Lösung *in situ* auf dem Kern neu agglomeriert haben. Somit erwies sich die Vermutung als zutreffend, daß, unabhängig von der gewählten Trägerungsrouten, vor allem die *Redispergierung* der Primärpartikel der entscheidende Faktor für eine erfolgreiche Umhüllung des Kerns ist. Allerdings trat hierbei auch zum ersten Mal ein Problem auf, welches in weiteren Trägerungen häufig beobachtet werden konnte. Es waren zu einem kleinen Teil Kernpartikelagglomerate zu beobachten, die durch die PS-Schicht „verklebt“ wurden. Solcherart agglomerierte Partikel könnten in einer Kern-Schalen-Polymerisation ggf. zu unerwünschten Morphologien führen. Die Polymerisationsaktivität des als Schalenkatalysator vorgesehenen (Post-)Metallocens würde sich in diesem Fall nicht in der Schale, sondern in großen Bereichen zwischen den Partikeln ausbilden. Mehr PVP-PEO-PS-Primärpartikelmaterial ließ sich mit

dieser Methode selbst bei einem Kern zu Schale Verhältnis von 2:1 (bezogen auf die eingesetzte Menge) nicht auf den Kern aufbringen. Dennoch war das Ergebnis durch das einfache und rasche Aufbringen und die sehr gute Beladung (> 95 %) ermutigend. Mittels Elementaranalyse konnte ein Polystyrolanteil von 11,0 % ermittelt werden.

Um im nächsten Schritt, vor Beladung der Hülle mit einem weiteren (Post-)Metallocen, die Polymerisationsaktivität des Kernkatalysators nach Auftragen der Schale im Verhältnis zu jener des reinen Kerns zu ermitteln, wurde eine Videomikroskopiepolymerisation durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß unter den gewählten Bedingungen (4 bar Ethen, 75°C, 1h) die Aktivität des Kern-Schale-Partikels auf ca. ein Fünftel des ursprünglichen Wertes zurückging.

Dafür sind drei Ursachen möglich. Erstens ist eine Desaktivierung des Kernpostmetallocenes durch kovalente Anlagerung von DCM am Metallzentrum oder an MAO denkbar. Zweitens ist es möglich, daß das Kernpostmetallocen durch DCM beim Aufbringen der Schale und dem folgenden Abdekantieren und Trocknen aus dem System herausgewaschen wurde. Nicht auszuschließen ist drittens, daß eine dichte, MAO- und Katalysator-freie Polystyrolschicht wider Erwarten eine Diffusionsbarriere für Ethen darstellt. Da sich eine solche Diffusionsbarriere besonders gravierend auf das gesamte Kern-Schale-Konzept auswirken würde, diese aber durch deren optischer Verfärbung gut jedem einzelnen Partikel zuzuordnen ist, wurde versucht, gezielt nach einem eventuellen Zusammenhang zwischen der durch die PS-Schicht verursachte Rotfärbung und der Polymerisationsaktivität von 50 Partikeln zu suchen.

Obwohl es sich auf Grund der subjektiven Einteilung der Partikel in unterschiedlich stark gefärbte Gruppen um eine rein *qualitative* Methode handelt, war es durch diesen Ansatz möglich, durch die Vielzahl der untersuchten Partikel einen raschen Einblick in die Auswirkung der Schalendicke auf die Polymerisationsaktivität des Kerns zu gelangen. So konnte kein Zusammenhang zwischen

Rotfärbung und einer eventuellen Aktivitätsabnahme ermittelt werden. Das Flächenwachstum betrug unabhängig von der Verfärbung der Partikel etwa 30 %, woraus geschlossen wurde, daß ein eventuelles Diffusionsproblem nicht als Ursache für die schwache Aktivität anzusehen ist und eine starke Beladung des Kerns mit einer Schale *nicht* prinzipiell zu einer Aktivitätsminderung führt.

Daher wurde im nächsten Schritt die Wirkung nur von DCM auf den Kern untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Aktivität bereits durch Kontaktieren des Kerns während 15 Minuten drastisch auf etwa 10 % zurückgeht und nach weiterer Kontaktierung während 15 Minuten der Kern inaktiv war. Die Elementaranalyse ergab nach 15 bzw. 30 Minuten Kontaktzeit keine Änderung des Kohlenstoffanteils von 4,0 %, eine Verfärbung der DCM-Lösung deutete aber einen gewissen Austrag des Kernpostmetallocenes in die Lösung an. Es wird angenommen, daß die Koordination von DCM an MAO bzw. an den Kernkatalysator den Austrag eines Teils des Katalysators in der Kohlenstoffbilanz ausgleicht und nicht das Auswaschen, sondern vor allem die Desaktivierung für den drastischen Rückgang der Polymerisationsaktivität verantwortlich ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch der Ansatz, DCM als Lösungsmittel für Primärpartikel zu verwenden, trotz der guten Ergebnisse bezüglich der Schalenbildung fallengelassen.

Nachdem bisherige Ergebnisse vermuten ließen, daß der Konflikt der guten Redispergierbarkeit bei Schädigung des Kernkatalysators (polare Lösungsmittel) und der guten Verträglichkeit des Kernpostmetallocenes bei schlechter Löslichkeit (unpolare Lösungsmittel) sich nur durch den Kompromiß Toluol lösen läßt, wurde nun versucht, durch Variation der verwendeten PS-Träger-Partikel eine weitere Verbesserung im Aufbau der Schale zu erzielen.

### 3.3.2.3.6 Variation der Funktionalisierungen der Primärpartikel

Das bisher ausschließlich verwendete PS-Schalenmaterial wurde aus 46 % Styrol, 46 % 4-Vinylpyridin und 8 % Divinylbenzol sowie in Suspension einpolymerisiertem Polyethylenoxid hergestellt (Abbildung 1-6). Wie einleitend erläutert (Abschnitt 1.3.1.2), wurde diese Kombination auf Grund der guten Erfahrungen mit FI- und MBI-Katalysatoren in Polymerisationen von rein PS-geträgerten Katalysatorsystemen verwendet<sup>95</sup>. Nachdem dieser Träger allerdings in seiner Redispersierbarkeit in für (Post-)Metallocene unbedenklichen Lösungsmitteln eingeschränkt ist, werden nun alternative Monomerkombinationen für die Synthese der Primärpartikel untersucht.

#### 3.3.2.3.6.1 Schwach funktionalisierte Primärpartikel

Ausgehend von der Hypothese, daß eine weniger hydrophile Oberfläche der Primärpartikel besser mit unpolaren Lösungsmitteln in Wechselwirkung treten könnte, bestand die erste Variation der PVP-PEO-PS-Trägerzusammensetzung in der Verwendung eines geringeren Anteils polarer Monomere. Diese schwach funktionalisierten PS-Partikel sollten sich besser homogen auf den Kern aufbringen lassen und könnten dann als Träger für einen Schalenkatalysator dienen. Ebenso könnten sie als Vermittlerschicht im nächsten Schritt mit einem bereits mit MAO-MBI beladenen und in kleinere Sekundärpartikel refragmentierten Katalysatorsystems beladen werden (analog zu Route I). Allerdings stellte sich nach Herstellung der PS-Partikel mit lediglich 40 % der Pyridin- und PEO-Funktionalitäten heraus, daß deren Redispersierbarkeit im Vergleich mit den bisher verwendeten Primärpartikeln sich nicht verbesserte. Vermutlich war der Einfluß der Pyridin- und PEO-Funktionalitäten selbst bei geringen Mengen zu hoch, weshalb dieser Ansatz verworfen wurde.

### 3.3.2.3.6.2 Methacrylathaltige Primärpartikel

Neben der Redispergierbarkeit spielt die Stärke der Anbindung der Primärpartikel an die Oberfläche eine entscheidende Rolle. Um neben einer guten Redispergierbarkeit eine bessere Anbindung an den Silikakern zu ermöglichen, wurde als nächstes ein Träger in Miniemulsion synthetisiert, der eine *kovalente* Anbindung an das auf dem Silika gebundene MAO ausbilden sollte. Dazu wurde 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Ankergruppe - und gleichzeitig als Träger des zweiten Katalysators in der Hülle - eingebaut, welches unter Abspaltung von Methan mit seiner endständigen Alkoholfunktionalität in der Lage ist, mit MAO zu reagieren. Der Einbau von HEMA in die PS-Primärpartikel konnte mittels FTIR-Spektroskopie bestätigt werden.

Die Redispergierung des HEMA-haltigen Trägers erwies sich als ebenso schwierig wie im Fall der PVP-PEO-Träger. Zwar gelang aus Toluol mit ca. 10 Gew.-% eine relativ hohe Beladung des Kerns, doch war die Schicht zum Teil inhomogen und daher als Kern-Schale-Struktur unbrauchbar (Abbildung 3-37).

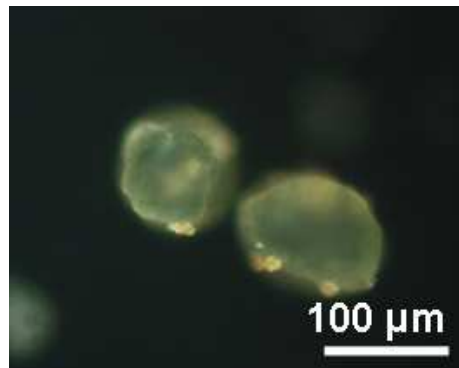


Abbildung 3-37: MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> Partikel nach der Umsetzung in Toluol von HEMA-haltigen Polystyrol. Der Partikeldurchmesser beträgt jeweils zwischen 30-80 μm.



### 3.3.2.3.6.3 PVP-freie Primärpartikel

Es wurde ein weiterer Träger synthetisiert, der als polare funktionelle Gruppen ausschließlich PEO-Funktionalitäten enthielt<sup>95</sup>. Dieser Träger ließ sich in Toluol wesentlich besser redispergieren als dessen PVP-haltiges Gegenstück und wurde daher zur Schalenbildung in Toluol um den MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Katalysator getestet. Es wird vermutet, daß die deutlich bessere Redispergierung sich mit der schwächeren Wechselwirkung der Partikel miteinander auf Grund der schwächeren interpartikulären Wasserstoffbrückenbindungen erklären läßt. So können, in Abwesenheit einer Lewis-Säure wie bspw. MAO die Hydroxy-Endgruppen der PEO-Ketten eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Pyridingruppe eingehen. In der Literatur ergaben ab-initio-Rechnungen über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung von Methanol mit Pyridin einen Wert von ca. 30 kJ mol<sup>-1</sup> <sup>102</sup>. Es kann angenommen werden, daß der entsprechende Wert für die Reaktion der endständigen Hydroxylgruppe der PEO-Funktionalität mit der Pyridin-Einheit aus der Polymerkette, auf Grund der chemischen Ähnlichkeit, in etwa in der selben Größenordnung liegt.

Nachdem in der optischen Mikroskopie keine Inhomogenitäten auf der Oberfläche der mit PEO-PS beschichteten Partikel beobachtet werden konnten, wurden diese Partikel in der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es konnte eine praktisch vollständige Bedeckung beobachtet werden (Abbildung 3-38).

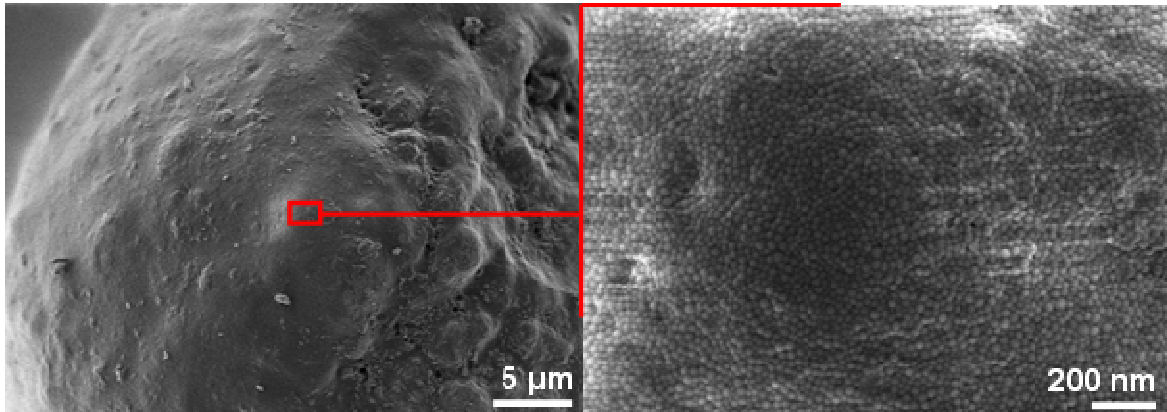


Abbildung 3-38: MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> nach der Umsetzung mit PEO-haltigen (PVP-freien) Polystyrol in Toluol (K58), in weiten Teilen sehr homogene Beladung mit PEO-PS. Größenskala: 2 µm (links) und 200 nm (rechts).

Die Trägerung geschah in Toluol in einem Schritt, daß heißt durch einmalige Zugabe von Primärpartikelmaterial. Das genaue Vorgehen dieser Trägerung war:

- Redispergierung der Primärpartikel in Toluol (60 mg in 2,5 mL),
- Zugabe zur Suspension aus 60 mg MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> in Toluol,
- Entfernung des (schwach trüben) Überstandes nach 1h und Trocknung.

Dieses Katalysatorsystem wird im Folgenden K58 genannt. Da hiermit zum ersten Mal aus einem den (Post-)Metallocen-MAO-Komplex nicht desaktivierenden Lösungsmittel eine der Zielsetzung entsprechende Umhüllung gelang, wurde dieses System eingehend untersucht und wird daher gesondert im folgenden Abschnitt erörtert. Die Möglichkeiten und Grenzen von Route II als Herstellungsmethode von Kern-Schale-Partikeln werden im Anschluß an diesen Abschnitt diskutiert (Abschnitt 3.3.2.4.6). Analog zu der am Ende von Abschnitt 3.2.3.1 vorgenommenen Definition von „MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>“ als eines mit MAO kontaktierten MBI-Katalysators, der auf MAO-haltigem Silika geträgert ist, wird diese Begriffsbestimmung nun auf die gemischten Kern-Schale-Systeme ausgedehnt. So wird im Folgenden das Katalysatorsystem, welches aus einem PEO-PS fixierten Schalenkatalysator MBI und einem MAO-FI-haltigen Kern auf MAO-SiO<sub>2</sub>-

Material besteht, wie es bei K58 der Fall ist, kurz als „MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>“ bezeichnet.

### 3.3.2.4 MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI-SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Route II

#### 3.3.2.4.1 Qualitative Untersuchung der Schale mittels SEM und LSCFM

Bei den durch Route II erzeugten Kern-Schale-Partikeln waren alle mittels SEM untersuchten MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Partikel mindestens zu 50 % bedeckt, in rund der Hälfte der beobachteten Partikel (ca. 15 von 30) war die Schale „aufgerissen“, ohne dadurch komplett abzuplatzen. Diese Rißbildung wurde bereits in DCM-moderierten Trägerungen beobachtet (Abbildung 3-36). Es wird vermutet, daß diese beim Trocknen der Partikel durch die Volumenabnahme der zuvor durch Toluol leicht aufgequollenen PEO-PS-Schicht entstehen. Durch das vereinzelt (2 von 30) beobachtete Aufbrechen ganzer Kern-Schale-Partikel oder das Abplatzen der Hülle konnte durch Seitenaufnahmen der Schicht eine Dicke von 400 bis 900 nm vermessen werden (Abbildung 3-39).

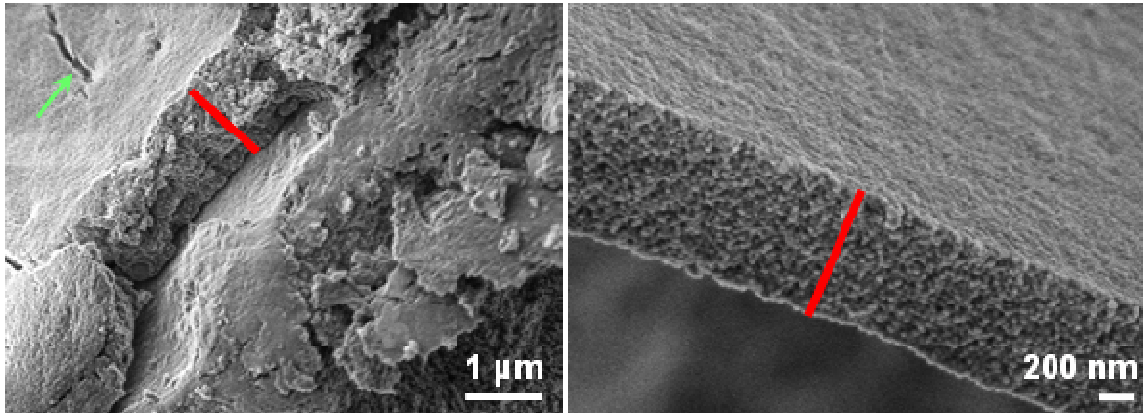


Abbildung 3-39: Detailaufnahmen zweier Defekte in K58; in der linken Abbildung erkennt man neben einem kleinen Riß (grüner Pfeil) die Hülle in der Seitenansicht, rechts unten befindet sich der aufgeplatzte MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Kern. Im rechten Bild ist ein Stück der abgeplatzten Hülle zu sehen, die Schichtdicke beträgt 750-800 nm (~30 Lagen PEO-PS-Partikel).

Mittels LSCFM-Aufnahmen ließ sich die Schichtdicke auf bis zu 5 μm bestimmen (Abbildung 3-40).

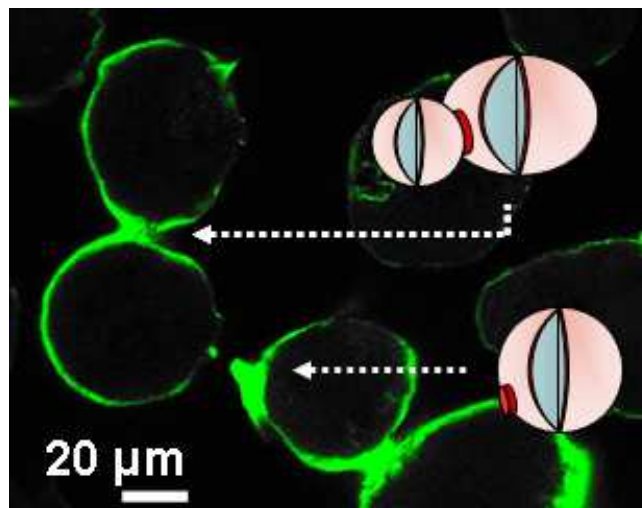


Abbildung 3-40: LSCFM-Aufnahmen von K58. Die grün dargestellte Fluoreszenz der PS-Partikel zeigt die gebildete Schale.

Es ist eine weitgehende Bedeckung der Partikel, aber auch eine Inhomogenität der Schichtdicke zu erkennen. Neben der Inhomogenität lassen sich vereinzelt auch Defekte in Form von Agglomeraten und „Brücken“ zwischen den Kernpartikeln identifizieren.

Aus der Elementaranalyse von K58 (15,6 % C und 3,1 % H) ergab sich unter Berücksichtigung des Masseanteils des Kerns eine organische Hülle von ca. 11 %. Da ein Kern-zu-Hülle-Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurde, bedeutet dies, daß die maximale Belegung des Kerns bereits bei ca. 20 % der zugegebenen Menge erreicht war. Ein ähnlicher Wert für die maximale Belegung war bereits bei den Trägerungen von polyvinylhaltigen Partikeln mittels DCM beobachtet worden (Abschnitt 3.3.2.3.5). Die im Verhältnis zum eingesetzten Material niedrige Schichtdicke zeigte sich auch im Vergleich zwischen theoretischer Dicke der Schale bei einem umgesetzten 1:1-Verhältnis (bezogen auf die Masse) und der tatsächlich gemessenen Dicke. Unter Berücksichtigung der Dichten und der Partikeldurchmesser beträgt der berechnete Wert ca. 3  $\mu\text{m}$ , die tatsächliche Schichtdicke lag in guter Übereinstimmung mit der Elementaranalyse bei 400-900 nm. Zusammenfassend läßt sich über die mit dem beschriebenen System erreichbare Schale sagen, daß

- lt. Elementaranalyse ca. 11 % der Partikelmasse Schalenmaterial darstellt,
- auf über 95 % der Oberfläche der Kern-Schale-Partikel eine geschlossene Schicht zu beobachten ist,
- auf über 60 % der beobachteten Oberfläche die Schalendicke über 500 nm beträgt; dies entspricht in etwa 15 bis 20 Lagen PEO-PS-Primärpartikel,
- auf ein und demselben Kern-Schale-Partikel die Schichtdicke von einer Monolayer-Belegung bis auf über einen  $\mu\text{m}$  Dicke variieren kann,

- vereinzelt Agglomerate aus PEO-PS-Primärpartikeln vorliegen, die sich z. T. als „Brücken“ zwischen den Kern-Schale-Partikeln ausbilden (Abbildung 3-40).

Dieses Ergebnis stellt gegenüber den bisher erreichten Trägerungen mit für die Katalysatoren unbedenklichen Lösungsmitteln eine deutliche Verbesserung der Schichtmorphologie dar. Vor einer weiteren Verbesserung von Schichthomogenität und Schichtdicke muß allerdings geprüft werden, ob sich die nunmehr meist mehrlagige und in Toluol aufgebrachte Primärpartikelschicht nicht negativ auf die Polymerisation des umhüllten Kernes auswirkt.

### 3.3.2.4.2 Einfluß der Schale auf die Polymerisationsaktivität

Um eine mögliche Desaktivierung des Kerns zu verhindern, wurde besonderes Augenmerk auf mögliche Verunreinigungen im PS-Material gelegt. So wurde ein Teil des Primärpartikelmateriale über die übliche Gefriertrocknung hinaus durch Molsieb getrocknet. Das mit diesem Material umhüllte Katalysatorsystem wurde dann auf seine Aktivität im Vergleich zu lediglich durch Gefriertrocknung getrockneten Primärpartikeln untersucht. Hintergrund war die Befürchtung, durch „direktes“ Kontaktieren von MAO-(Post-)Metalocen mit dem PEO-PS-Schalenmaterial durch Route II (Abbildung 3-26, 3. Schritt) könnte die Gefahr einer Desaktivierung des Katalysatorsystems größer sein als bei herkömmlichen, rein auf PS basierenden, Verfahren. Bei diesen herkömmlichen Verfahren kommen stets bereits mit MAO kontaktierte PEO-PS-Partikel mit dem (Post-)Metalocen in Berührung (Abbildung 3-10, 2. Schritt der Routen E und F).

Die Polymerisationen sowohl der Kern-Schale-Partikel, die durch zusätzlich mit Molsieb getrocknete Primärpartikel hergestellt wurden (im Folgenden K65), als auch der lediglich unter Verwendung herkömmlicher Gefriertrocknung hergestellten Primärpartikel erzeugten Kern-Schale-Partikel (K64) zeigen eine im Verhältnis zu dem reinen Kern (K63) *identische* Aktivität. So bleibt das durch-

schnittliche Flächenwachstum etwa identisch (121 % bei K61, 117 % bei K64 und 119 % bei K65), bei genauerer Betrachtung der Aktivitätsverteilung von je 20-25 Partikeln kann ebenfalls kein signifikanter Aktivitätsunterschied festgestellt werden (Abbildung 3-41).

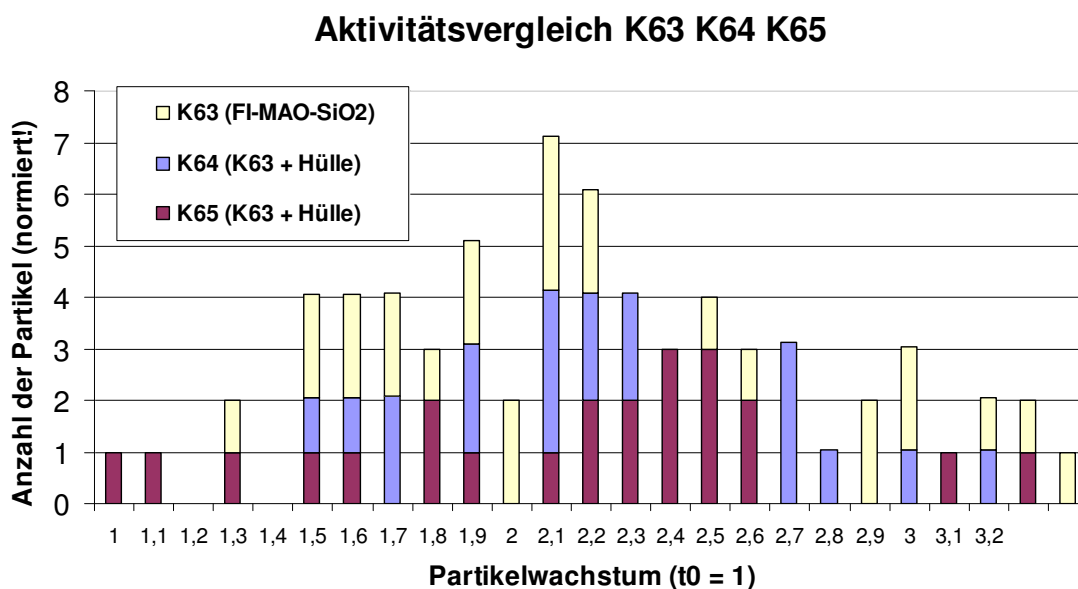


Abbildung 3-41: Videomikroskopische Auswertung der Polymersiationsaktivitäten von je 20-25 Partikeln in Ethen (3 bar, 1h, 50°C, Gasphase). K64 und K65 unterscheiden sich lediglich in der Art der Trocknung des Hüllenmaterials.

Es konnte kein Unterschied in der Aktivität nach der Beladung mit PEO-PS-Primärpartikeln erkannt werden. Sowohl bei K64 als auch bei K65 konnte in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikel nach der Polymerisation kein Polymerwachstum „aus der Schale heraus“, sondern lediglich, wie bereits im Fall von K58, „aus dem Kern heraus“ beobachtet werden (Abbildung 3-42).

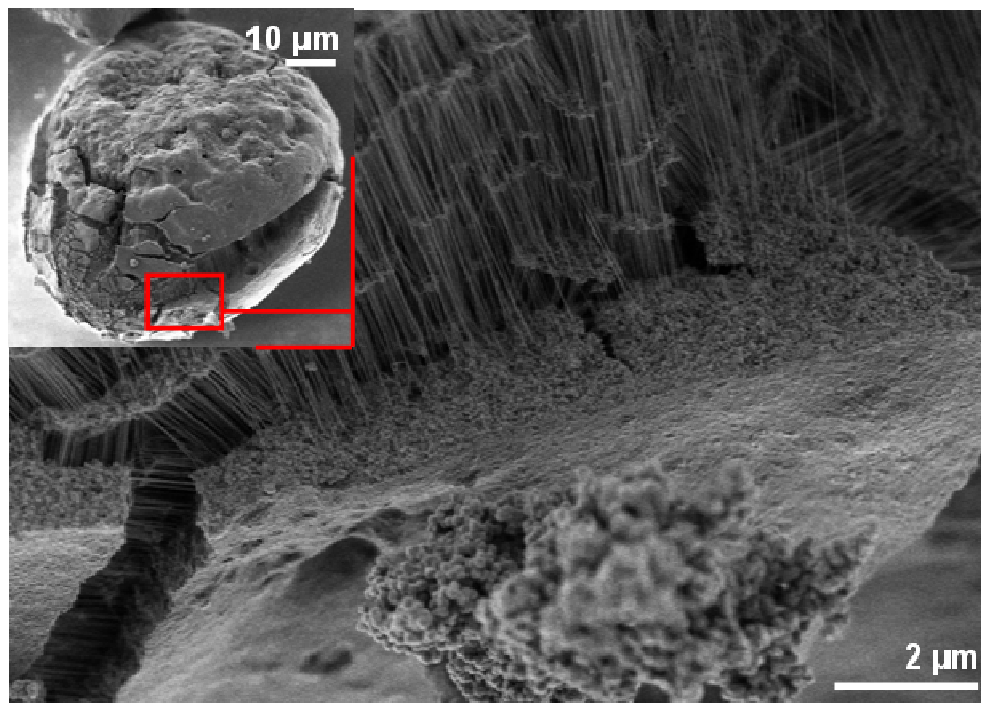


Abbildung 3-42: SEM-Aufnahmen von K58 nach Polymerisation in der Videomikroskopie (1h und 4 bar). Es konnte eine Polymerisation „in der Tiefe“ der Partikel beobachtet werden (Polymerfäden im oberen Bildrand).

Dies deutete darauf hin, daß kein Austragen des Katalysators aus dem Kern heraus in die neu aufgebrauchte PS-Schicht stattfand. Würde dieses Austragen des als Kernkatalysator vorgesehenen (Post-)Metallocens in die Schale stattfinden, wäre eine Ortsauflösung des Katalysatorsystems nicht erreichbar.

Damit gelangen durch die Verwendung von PVP-freien Primärpartikeln in Toluol sowohl die komplette Beladung des Kerns mit einer Schichtdicke über 100 nm (Abbildung 3-39) als auch die darauffolgende Polymerisation ohne einen Verlust der Aktivität des Kerns (Abbildung 3-41 und Abbildung 3-42). Eine besondere Trocknung der PEO-PS-Partikel über die bisher auch in der Herstellung der reinen PS-Träger verwendeten Verfahren hinaus ist nicht nötig. Im nächsten Schritt wurde ein weiterer Katalysator eingebracht, der möglichst selektiv in der Schale immobilisiert werden sollte.



3.3.2.4.3 Ethenpolymerisation durch MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>

Entsprechend dem Konzept von Route II wurde die Hülle des im letzten Abschnitt besprochenen Katalysatorsystems (K58) mit MAO-MBI-Katalysator beladen (K59) (Abbildung 3-26, 3. Schritt). Dabei ließ sich elektronenmikroskopisch eine veränderte Oberflächenmorphologie der PS-Schicht feststellen (Abbildung 3-43).

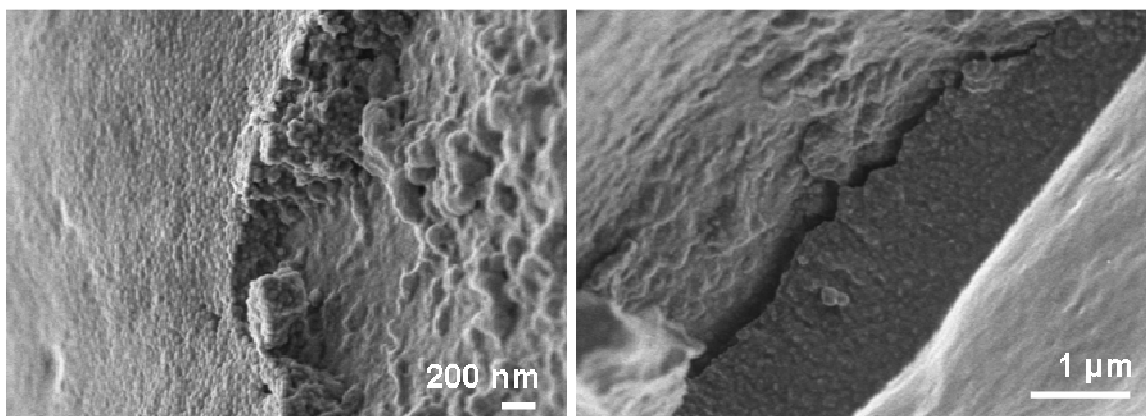


Abbildung 3-43: Veränderung der Oberflächenmorphologie von K58 (links) durch Beladung mit dem Schalenkatalysator MAO-MBI (K59, rechts).

Während in der reinen PS-Schicht von K58 noch deutlich eine Schicht von PEO-PS-Primärpartikeln mit klarer Abgrenzung letzterer voneinander zu erkennen ist, überzieht bei K59 eine dichte „zementartige“ Masse, die sich zwischen und auf den Primärpartikeln angelagert zu haben scheint, die darunter zu erkennende PEO-PS-Schicht. Es ist zu vermuten, daß dieser Film durch MAO entsteht, welches zwischen die PEO-PS-Partikel eindringt und sich zum Teil schichtartig auf letzteren absetzt. Es handelt sich vermutlich um Aluminiumoxid, welches nach Kontaktierung der Partikel mit Luft aus der adsorbierten Schicht des Aluminoorganyls entstanden ist.

Das Flächenwachstum nach 1h, 50°C und 4 bar Ethen in Gasphase betrug bei K59 130 % gegenüber 115 % bei K58. Aus den elektronenmikroskopischen Auf-

nahmen konnte eine Bildung von Polymerfäden beobachtet werden, die offenbar an der Oberfläche der Partikel (Abbildung 3-44), das heißt „aus der Schale heraus“ oder „auf der Schale“ stattfindet und somit vom Schalenkatalysator auszugehen scheint. Dies ist ein deutlich anderes Verhalten als beim lediglich mit Schalenmaterial, aber ohne Schalenkatalysator beladenen Katalysatorsystem K58 (Polymerisation „in der Tiefe“, Abbildung 3-42).

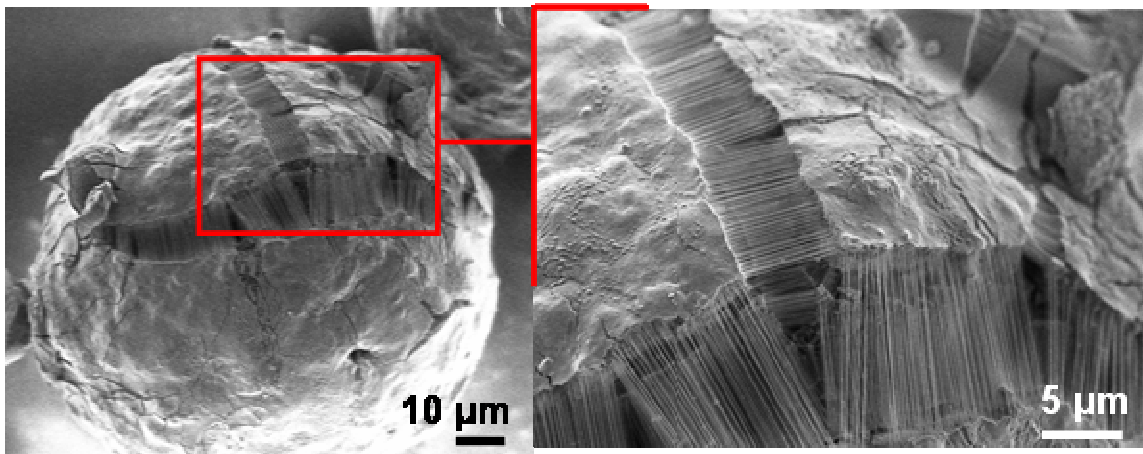


Abbildung 3-44: SEM-Aufnahmen von K59 nach der Polymerisation von Ethen (1h, 50 °C, 4 bar).

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden Partikel verwendet, welche aus demselben (parallelen) Polymerisationsansatz stammen wie jene, welche bereits in Abbildung 3-42 vorgestellt wurden. Somit konnte ausgeschlossen werden, daß der signifikante Unterschied im Entstehungsort auf andere Ursachen wie bspw. anderer Reaktionsfortschritt, Restverunreinigungen im Reaktor o. ä. zurückgeführt werden kann.

Auch wenn eine alleinige Beweisführung ausgehend von relativ wenigen (ca. 15) und daher statistisch nicht sehr aussagekräftigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht zulässig war, so war die Kombination von Aktivitätsvergleich und Elektronenmikroskopie, welche das Polymerisationsverhalten der Katalysatorsysteme K58 und K59 unter identischen Reaktionsbedingungen vergleicht, ein

deutlicher Hinweis auf eine homogene, polymerisationsaktive Trägerschicht auf einem polymerisationsaktiven Katalysatorkorn, der als Kern diente.

#### 3.3.2.4.4 Erhöhung der Schalendicke durch Schalenmaterialvariation

Im nächsten Schritt sollten die Schichthomogenität und die Schichtdicke verbessert werden. Dazu wurde zunächst untersucht, ob der bisherige Massenanteil der Schale von etwa 11 % tatsächlich der höchste mit Route II erreichbare Wert ist. Desweiteren sollte eine eventuelle Aktivitätsabnahme in Abhängigkeit der Schalendicke getestet werden.

Es wurde eine Serie von Beladungsmengen vom reinen Kern (K62) über 4 Stufen bis zur erwarteten Sättigung des Kerns mit Hüllenmaterial (K67a bis K67e) zugegeben. Es handelte sich dabei, wie im Fall von K64, um einen Kern aus MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>, welcher mit einer Hülle von PEO-PS-Primärpartikeln umgeben wurde. Die zugegebenen Mengen sowie die aus dem C-Anteil der mittels Elementaranalyse erhaltenen Werte errechneten Mengen sind in Tabelle 3-3 angegeben.

Tabelle 3-3: Umhüllung von je 100 mg MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> mit PEO-PS-Primärpartikeln. Der errechnete Wert „Anteil PS“ ergibt sich aus der Subtraktion des aus MAO stammenden Anteils an Kohlenstoff von der Gesamtprobe.

Proben- bezeichnung	PS-Partikel Einwaage [mg]	PS-Partikel Einwaage [%]	C gemessen [Gew-%]	Anteil PS [Gew-%]
K62	0,0	0,0	2,5	0,0
K67a	1,0	1,0	4,3	1,8
K67b	3,0	2,9	5,5	3,1
K67c	7,0	6,5	7,8	5,3
K67d	20,0	16,7	17,9	15,4
K67e	50,0	33,3	-	-

Bei der Zugabe von 33 Gew.-% PS-Partikel (K67e) war bereits bei der Herstellung der Probe eine starke PS-Aggregatbildung visuell zu erkennen, so daß auf weitere Untersuchungen auf Grund der zu erwartenden inhomogenen Hüllenmaterialverteilung verzichtet wurde. Die „zu hohen“ Werte bei den schwach mit Primärpartikeln beladenen Proben K67a und K67b sind vermutlich auf Meßfehler zurückzuführen.

Proben K67a bis K67d wurden rasterelektronenmikroskopisch bezüglich der Homogenität ihrer Hülle untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß selbst bei Proben mit hoher Beladung neben Partikeln mit einer nahezu perfekt homogenen Hülle auch Partikel mit vereinzelt Hüllen-Domänen, umgeben von unbedeckter SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, vorhanden waren. Bei der Ansicht von je ca. 15 Aufnahmen je Probe war zu erkennen, daß einerseits auch bei relativ niedrigem PS-Gehalt (K67c; 5,3 Gew.-%) bei einigen Partikeln bereits eine vollständige Bedeckung vorhanden war (Abbildung 3-45, links), andererseits bei einigen Partikeln mit höherer Beladung (K67d; 15,4 Gew.-%) noch unbedeckte SiO<sub>2</sub>-Oberfläche vorhanden war (Abbildung 3-45, rechts).

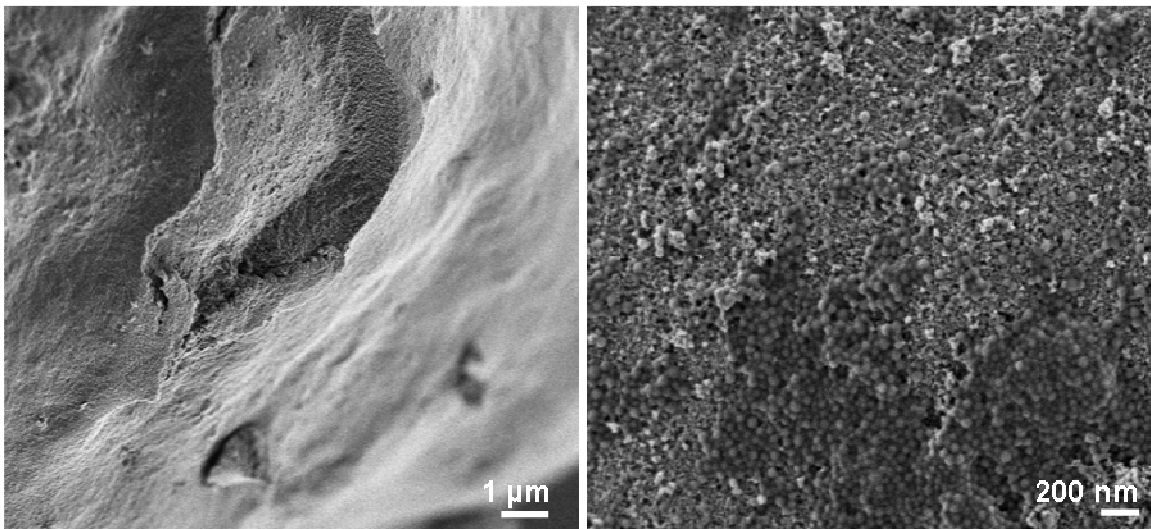


Abbildung 3-45: PEO-PS-Primärpartikel auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>, als einzelne Domänen (rechts) sowie als Schicht (links).

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Elektronenmikroskopie folgt, daß zwar eine spezifische Beladungsmenge rasch und relativ genau eingestellt werden konnte, aber der Erhalt einer *homogenen* Schicht einer *gewünschten Dicke* nicht durch Verwendung einer spezifischen Menge an Schalenmaterial und simples Kontaktieren von letzterem mit dem Kern möglich war. Vielmehr lagerte sich das PEO-PS bei weiter zunehmender Beladung auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> zunehmend als „Brücken“ zwischen den Partikeln an (vergleiche Abbildung 3-40).

Mit den Proben K67a bis K67d wurde (mit K62 als Referenz) Ethen in der Videomikroskopie polymerisiert. Dabei stellte sich heraus, daß in *keinem Fall* eine Desaktivierung durch PS stattfand und das Flächenwachstum bei allen Partikeln nach 1h bei 4 bar und 50°C bei 115 % ± 10 % lag. Zur absoluten Aktivitätsbestimmung wurde die Polymerisation ebenfalls in Suspension bei 25 bar, 70°C und 1h Polymerisationsdauer durchgeführt. Die Aktivität von K62 und K67c betrug jeweils 950 kg mol<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>. Demzufolge fand weder eine Diffusionslimitierung von Ethen noch eine Desaktivierung des Kernkatalysators durch die PEO-PS-Primärpartikel statt. Es konnte somit die Unbedenklichkeit des Verfahrens (Route II / PEO-PS / Lösungsmittel Toluol) für die Aktivität des Kerns selbst bei relativ hohen PEO-PS-Mengen nachgewiesen werden. Wie bereits im Fall von K58 (Abbildung 3-42) konnte keine Polymerisation „aus der Schale heraus“ beobachtet werden, so daß der Katalysator nicht ausgewaschen bzw. in das aufgetragene Material eingedrungen zu sein schien (Abbildung 3-46).

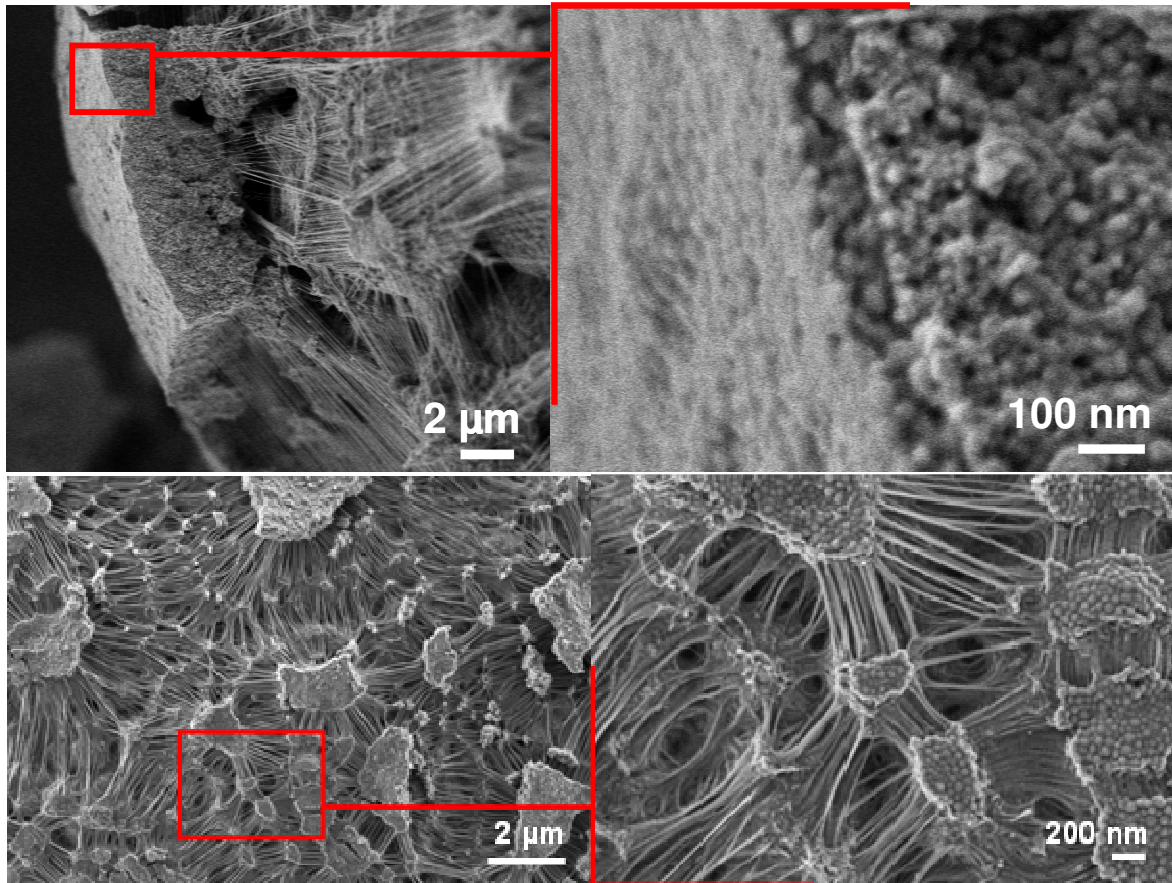


Abbildung 3-46: K67b und K67c nach der Polymerisation von Ethen; oben links und oben rechts die Seitenansicht eines Partikels von K67b mit einer ca. 20-50 nm dicken Schicht aus PS (Mono- bis ca. 3-fach-Schicht), im Partikelinneren (rechter Bildausschnitt) findet die Polymerisation statt; unten links und unten rechts die Aufsicht auf einen Partikel (K67c) mit einer auseinandergerissenen PEO-PS-Schicht.

#### 3.3.2.4.5 Erhöhung der Schalendicke durch Lösungsmittelvariation

Da es durch simple Erhöhung der Schalenmaterialmenge nicht möglich war, die Schichtdicke homogen zu erhöhen, wurde versucht, die Beladungsmethode weiter zu optimieren, indem ein Lösungsmittelgemisch aus Pentan und Toluol verwendet wurde. Ausgehend von der Idee, die gute Löslichkeit von PEO-PS-Partikeln in Toluol sowie deren schlechte Löslichkeit in Pentan auszunutzen, wurde der MAO-FI-Silikakern in Pentan suspendiert vorlegt und in Toluol

gelöstes PEO-PS langsam zugegeben. Es konnte beobachtet werden, daß das rasche Aufbringen der PEO-PS-Partikel auf dem Kern durch die plötzlich verschlechterte Löslichkeit in der für die PEO-PS-Partikel ungünstigen Pentanphase quantitativ bis zu einem Anteil von 20 Gew.-% Polystyrol auf den Kernpartikeln stattfindet. Allerdings ergaben LSCFM- und SEM- Aufnahmen eine sehr inhomogene, blockartige Agglomeration, die teilweise zum „Verkleben“ der Partikel führte. Dieses Ergebnis wurde auch durch rasterelektronenmikroskopische und fluoreszenzspektroskopische Aufnahmen unterstützt (Abbildung 3-47).

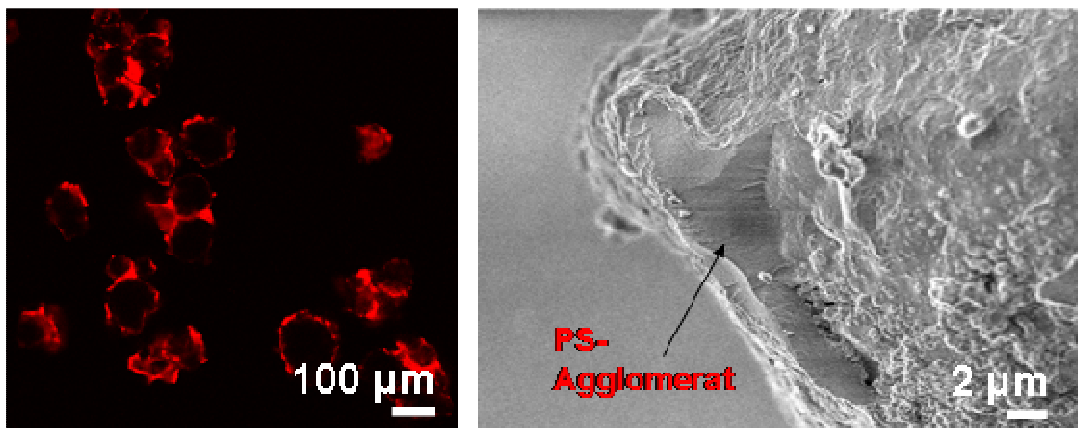


Abbildung 3-47: In Toluol/Pentan mit PEO-PS-Partikeln getragerte Kernpartikel. In der LSCFM-Aufnahme (links) erkennt man die inhomogene Verteilung der PEO-PS-Partikel auf Silika; rasterelektronenmikroskopisch (rechts) sind bis über 5 µm große Agglomerate erkennbar.

Somit war das Verfahren der Kombination von Lösungsmitteln für den Aufbau einer homogenen Schale im Sinne der Zielsetzung ungeeignet.

### 3.3.2.4.6 Die Möglichkeiten und Grenzen von Route II

Route II ermöglichte erstmals eine weitgehend homogene Beladung (> 95 % der Oberfläche) von PS-Partikeln auf einem Kern, ohne daß dessen Polymerisationsaktivität abnahm. Es gelang nachfolgend, einen weiteren Katalysator auf dieser

Schale aufzubringen, die Produktivität des Systems (kg Polymer / g Katalysatorsystem) konnte dadurch gesteigert werden. Allerdings konnten einige Ziele mit Route II nicht erreicht werden. Eine homogene Beladung der Schale über einen Wert von ca. 11 Gew.-% hinaus konnte nicht erreicht werden (Agglomeratbildung). Die Aktivitätszunahme der mit Schalenkatalysator beladenen Kern-Schale-Partikel gegenüber den reinen Kern-Partikeln war mit 15 % gering. Um eine dickere Hülle und somit auch nach Möglichkeit mehr Schalenkatalysator auf die Partikel aufzubringen, wurde Route II daher nicht weiter untersucht und eine weitere Syntheseroute entwickelt.

### 3.3.2.5 Route III: Simultaner Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator

#### 3.3.2.5.1 Syntheseprinzip und einleitende Überlegungen

Bei schrittweiser Erhöhung der mittels Route II aufgebrauchten Schalenpartikel war relativ rasch keine homogene Beladung mehr zu erreichen. Damit war der Anteil an Schalenkatalysator, der in diese Schicht trägerbar ist, limitiert (Abschnitt 3.3.2.4.6). Daher wurde nun eine Route entwickelt, bei der der Schalenkatalysator statt *nach* bereits *während* des Aufbringens des Schalenmaterials zugegeben wird. Damit steigt prinzipiell zwar das Risiko, auch Schalenkatalysator in den Kern einzubringen, dieser Ansatz würde aber ermöglichen, den Cokatalysator MAO mit seinen Lewis-sauereren Aluminiumfunktionalitäten auch als „Vernetzungsreagenz“ analog der reinen PS-Trägerung (Abbildung 1-5, rechts und Abbildung 3-10) zum Aufbau einer katalysatorhaltigen Schale zu verwenden. Damit wäre es möglich, den Schalenkatalysator *in* der PEO-PS-Schicht zu immobilisieren, anstatt ihn lediglich *auf* dem PEO-PS aufzubringen, wie dies bei Route II geschah (Abbildung 3-43).

Die Erkenntnisse, die über die Wechselwirkung von PEO-PS-Primärpartikeln mit dem Kern und der Redispergierbarkeit letzterer durch die Versuche mit Route II



erhalten wurden, können auch bei dem im Folgenden **Route III** genannten Verfahren verwendet werden, da weiterhin PVP-freie Primärpartikel redispersiert in Toluol eingesetzt werden (Abbildung 3-48).

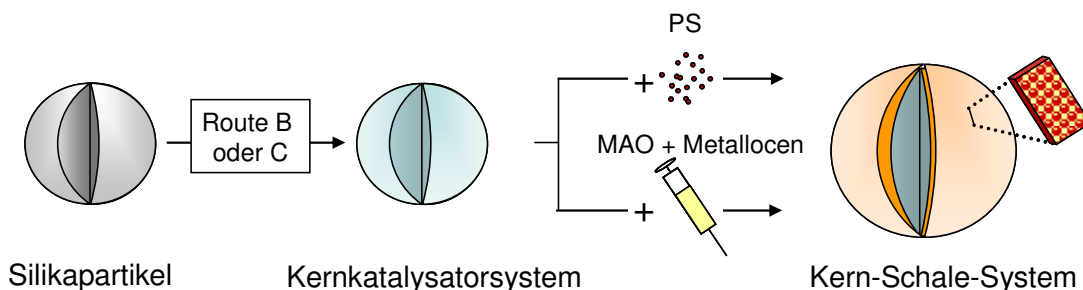


Abbildung 3-48: Synthese von Kern-Schalen-Partikeln (Route III).

Dabei wurde der Kern-Schale-Partikel durch die Kombination eines anorganischen Trägers, der durch Route B oder C hergestellt (Abbildung 3-6) wurde (Kern), mit einer PEO-PS-Primärpartikelschicht (Schale) erhalten. Das Schalenmaterial wurde „gleichzeitig“ mit der Zugabe eines weiteren („Schalen-“)Katalysators zugegeben. Die zeitliche Abstimmung der Trägerung des Schalenmaterials und des Katalysators, der in der Schale geträgert wird, ist für die optimale Ortsauflösung der beiden Katalysatoren entscheidend. Daher wird an späterer Stelle in Abschnitt 3.4.1.2 bzw. Abbildung 3-60 der genaue zeitliche Ablauf der Zugabe des Schalenmaterials und des in der Schale geträgerten Katalysators eingehender besprochen.

### 3.3.2.5.2 Untersuchung der Schalendicke und der Schalenhomogenität

Um das Potential der Route III im Verhältnis zu Route II direkt vergleichen zu können, wurde parallel ein analoges System bestehend aus jeweils einem identischem MAO-SiO<sub>2</sub>-Kern und identischem PEO-PS-Schalenmaterial mit beiden Routen hergestellt. Das Kern-Schale-Katalysatorsystem, welches mittels

Route II hergestellt wurde, wird im Folgenden K60 genannt, bzw. das durch Route III erhaltene System K61. Der entscheidende Unterschied liegt im MAO-Katalysatoreintrag in die Hülle direkt beim Auftragen des Hüllenmaterials im Fall von K61. Da es in diesem Experiment vor allem um eine Verbesserung der Homogenität und der Aktivität des Katalysators *in der Schale* ging, wurde auf eine (Post-)Metallocträgerung des MAO-SiO<sub>2</sub>-Kerns, wie es bei K58 / K59 (Abschnitt 3.3.2.4) vorgenommen wurde, verzichtet und nur die Schale mit MBI-Katalysator beladen. Es wurde jeweils ein Gewichts-Verhältnis von 2:1 (Kernmaterial MAO-SiO<sub>2</sub> zu Schalenmaterial PEO-PS) eingesetzt. Die Elementaranalyse ergab für K61 einen C-Anteil von 19,1 % gegenüber 6,8 % bei K60. Durch den nicht genau quantifizierbaren Eintrag von MAO in die Schale war die Bestimmung des Massenanteils von PS durch Elementaranalyse zwar nicht möglich, es kann aber auf Grund des hohen Gesamtwertes von 19,1 % ein Massenanteil von PS von mindestens 10,0 % angenommen werden. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von K60 und K61 ergab in beiden Fällen eine fast optimale homogene Beladung (Abbildung 3-49).

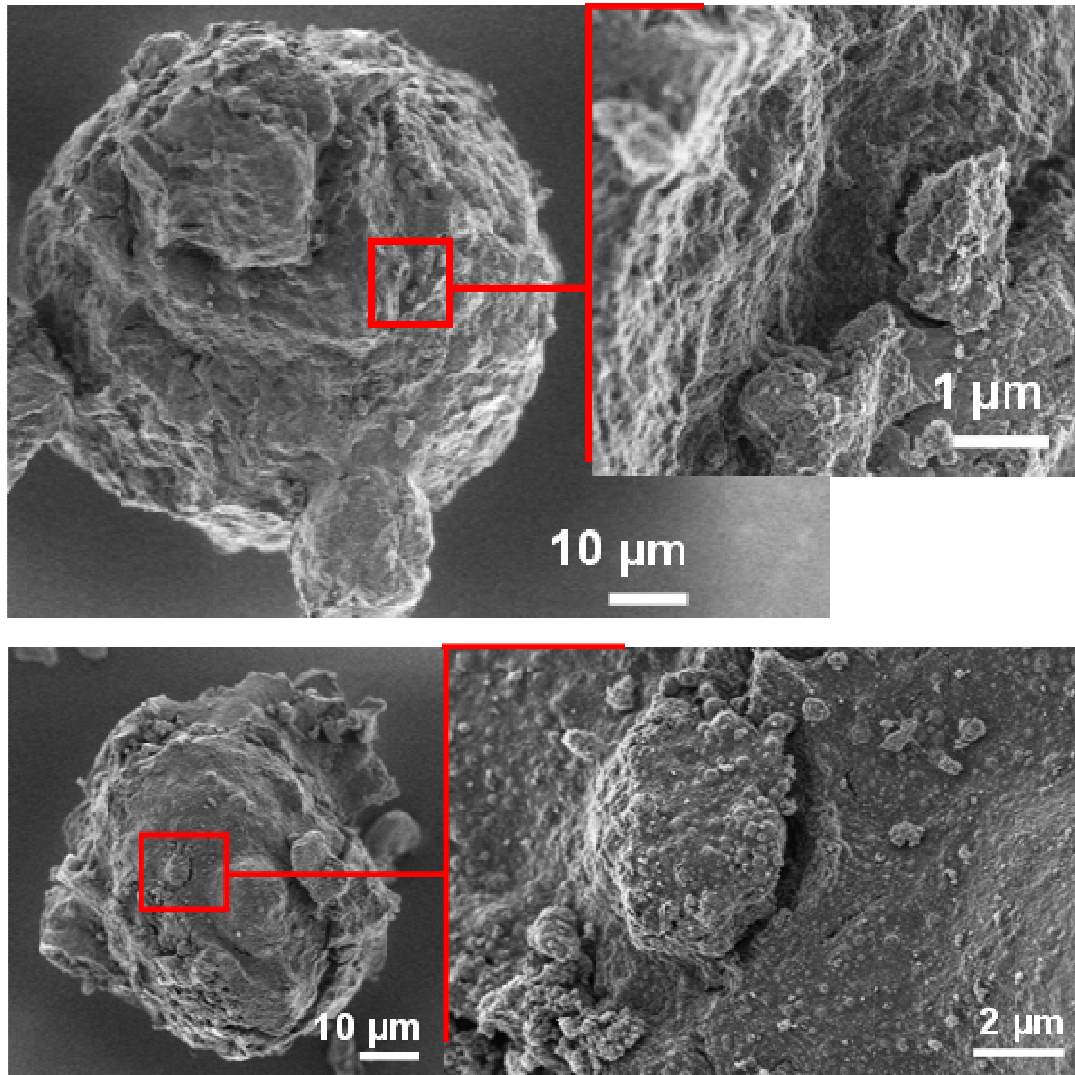


Abbildung 3-49: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von K60 (oben) sowie K61 (unten).

Durch Aufnahmen aus der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie konnte teilweise eine *gleichmäßige* Erhöhung der Schichtdicke durch Route III gezeigt werden. Insgesamt erschien die Beladung gegenüber K60 dichter, es bildeten sich neben den gewünschten dickeren PS-Schichten zum Teil aber auch inhomogene Agglomerate auf der Hülle (Abbildung 3-50).

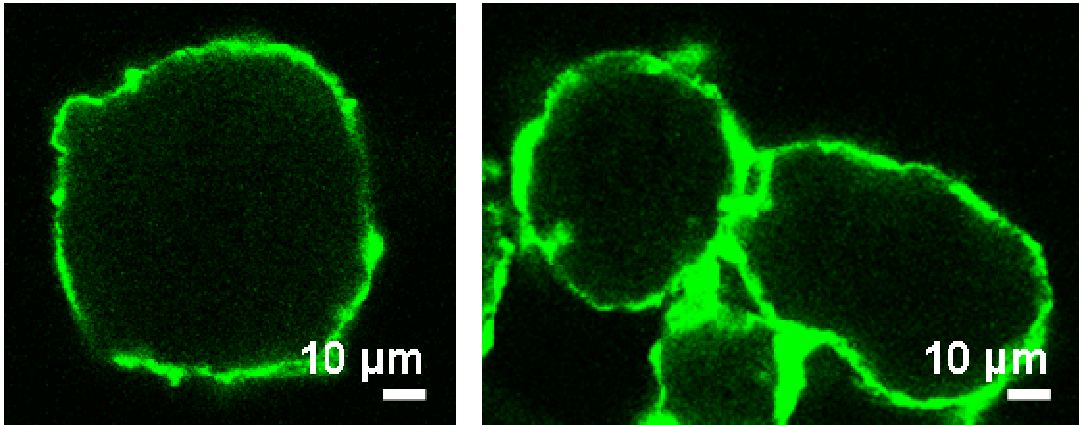


Abbildung 3-50: LSCFM-Aufnahmen (488 nm) der Perylen-markierten PS-Schicht um den MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Katalysator; K60 (links) sowie K61 (rechts).

#### 3.3.2.5.3 Polymerisationsaktivität in der Schale

Die Polymerisation von K60 und K61 in der Videomikroskopie geschah bei einer Polymerisationsdauer von 1h und 2,5 bar. K61 zeigte eine deutlich erhöhte Aktivität (Ø 25 % Größenwachstum) als K60 (Ø 9 % Größenwachstum) bezogen auf den Durchmesser der gesamten Partikel (Abbildung 3-51).

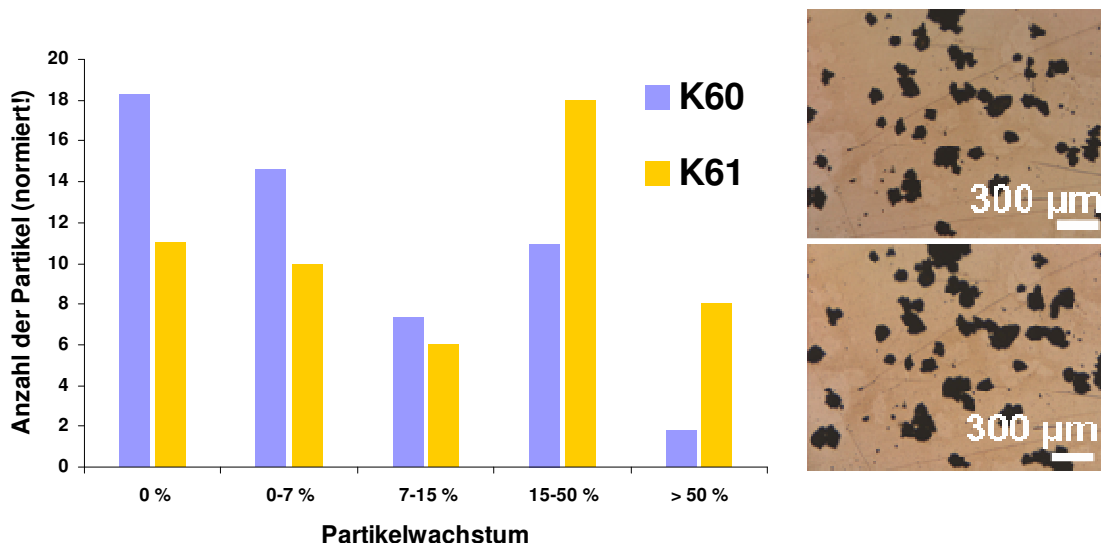


Abbildung 3-51: Auswertung des Partikelwachstums von K60 und K61 (links); zwei typische Bilder vor und nach der Polymerisation von K61, welche zur Auswertung genutzt wurden (rechts).

Zwar war die Polymerisationsaktivität beim durch kontinuierliche Beladung des Katalysators nach Route III erhaltenen System (K61) höher als bei K60. Etwa jeder dritte Partikel wies dennoch keine oder nur eine schwache Aktivität auf. Dies könnte mit der ausschließlichen Beladung eines Polymerisationskatalysators in die Schale zusammenhängen, dieses Phänomen wird in Abschnitt 3.4.2.2 besprochen bzw. in Abbildung 3-74 (unten) dargestellt. Die gemessene Flächenzunahme war mit 25 % Größenwachstum auf Grund der milden Polymerisationsbedingungen und des volumenmäßig kleineren Anteils der Schale am Gesamtpartikel ein vielversprechender Wert. Ob in den Partikeln Polymerisationsaktivität nur in der Schale oder auch im Kern vorhanden war, ließ sich jedoch mittels SEM nicht eindeutig nachweisen. Die gemessene Schichtdicke war mit im Durchschnitt 1,0 bis 1,5 µm bei K61 deutlich erhöht gegenüber 200-500 nm bei K60, womit diese Art der Beschichtung als geeigneter erscheint (Abbildung 3-52).

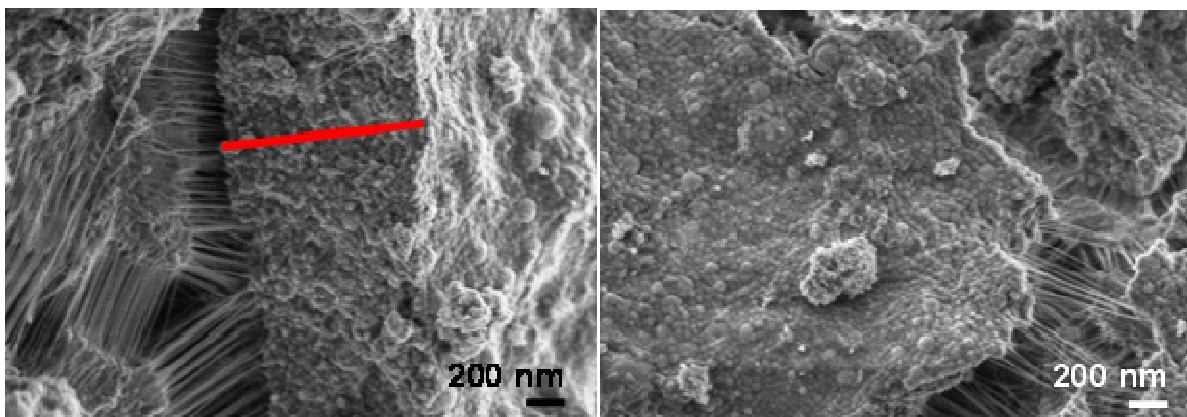


Abbildung 3-52: SEM-Bilder nach der Polymerisation von K61.

Während in Abbildung 3-52 (links) eine Polymerisationsaktivität „in der Tiefe“ der Partikel zu sehen ist, welche nicht eindeutig entweder der Schale oder dem Kern zuzuordnen ist, tritt in Abbildung 3-52 (rechts) eine Polymerisation „aus den PEO-PS-Partikeln“ der Schale heraus auf.

Die LSCFM-Aufnahmen nach der Polymerisation von K61 zeigen die beginnende Fragmentierung der Hülle (Abbildung 3-53).

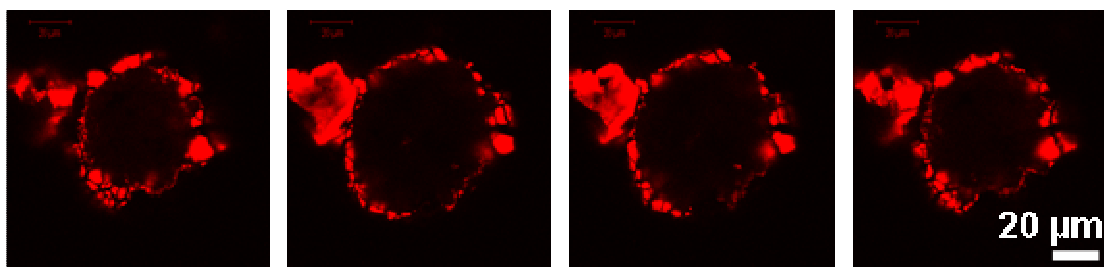


Abbildung 3-53: Mehrere LSCFM-Aufnahmen der Perylen-markierten PEO-PS-Schicht eines K61-Partikels nach der Polymerisation (2,5 bar, 1h).

Zwar deuteten LSCFM und SEM auf eine Polymerisation in der Schale hin, sie konnten aber nicht als Beweis für eine exklusive Fixierung des Katalysators in der Schale dienen, da ein eventuelles Wachstum des Kerns durch die Scherkräfte aus dem Partikel heraus vermutlich ein ähnliches Fragmentierungsmuster in der aufliegenden Schale aufzeigen würde. Somit konnte ein teilweises Eindrin-

gen des Katalysators in den Kern an Hand der bisherigen Ergebnisse noch nicht ausgeschlossen werden. Deutlich ist allerdings erkennbar, daß sowohl die Polymerisationsaktivität als auch die Dicke der Schale durch Route III gegenüber Route II verbessert ist.

### 3.3.2.5.4 Der Einfluß des Alumoorganyls als Vernetzungsreagenz

Da MAO die Schalenbildung als Vernetzungsreagenz offenbar unterstützte und durch MAO wesentlich mehr Schalenmaterial in der Schale geträgert werden kann (Abschnitt 3.3.2.5.2), wurde der Einfluß von Alumoorganylen für die Vernetzung genauer untersucht. Statt eines MAO-Postmetallocens wurde TIBA verwendet, da TIBA, anders als MAO, als klar definierte und langzeitstabile Struktur vorliegt. Es sollte dabei nachgewiesen werden, ob die Schichtdicke bei ansonsten identischen Bedingungen tatsächlich, und wenn ja, in welchem Umfang durch den Einsatz eines Alumoorganyls signifikant höher und homogener wird.

Dazu wurde MAO-SiO<sub>2</sub> in Toluol vorgelegt und durch vier verschiedene Methoden schrittweise geträgert. In einem ersten Ansatz wurde analog zu Route II erst Schalenmaterial, dann das Alumoorganyl zugegeben. Dabei wurden in Toluol redispergierte PEO-PS-Primärpartikel in drei Schritten in kleinen Mengen (je 10 Gew.-% des vorgelegten MAO-SiO<sub>2</sub>) zugegeben (K73a). Im zweiten Ansatz wurde analog dazu die Zugabe sechsmalig wiederholt (K73b). In einem dritten und vierten Ansatz wurde nach jeder Zugabe von PEO-PS TIBA als Lewis-saures Vernetzungsreagenz zugegeben (Abbildung 3-54).

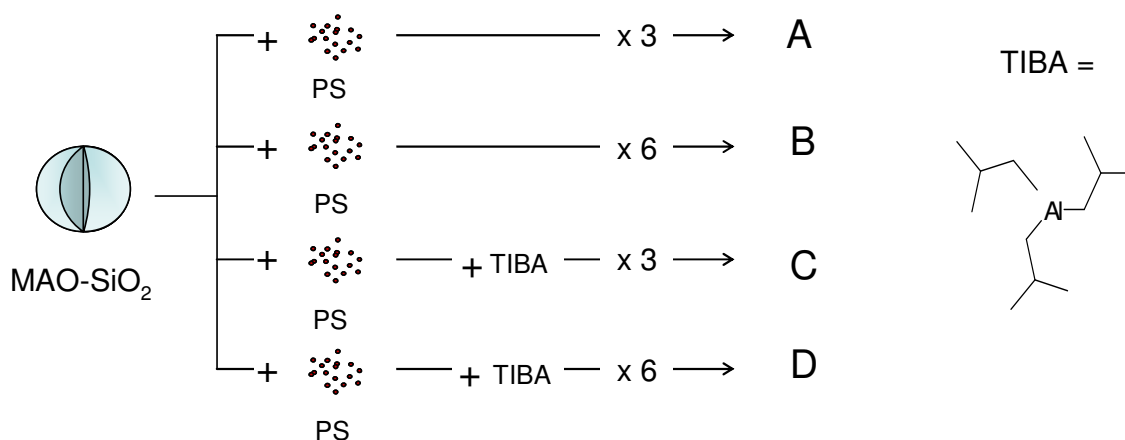


Abbildung 3-54: Untersuchung des Einflusses eines Metallorganyls als „Vernetzungsreagenz“ zum Aufbau der Schale analog dem Konzept von Route II (keine Verwendung von MAO zum Aufbau der Schale, A und B) und Route III (Verwendung von MAO zum Aufbau der Schale, C und D).

Die Vermessung der so erhaltenen Proben A-D mittels SEM zeigte eindeutig, daß die Schichtdicke *und* die Homogenität der Beladung durch die Verwendung von TIBA zunehmen und sich die Schichtdicke auch durch sechsfache schrittweise Beladung weiter erhöhen läßt (Abbildung 3-55).



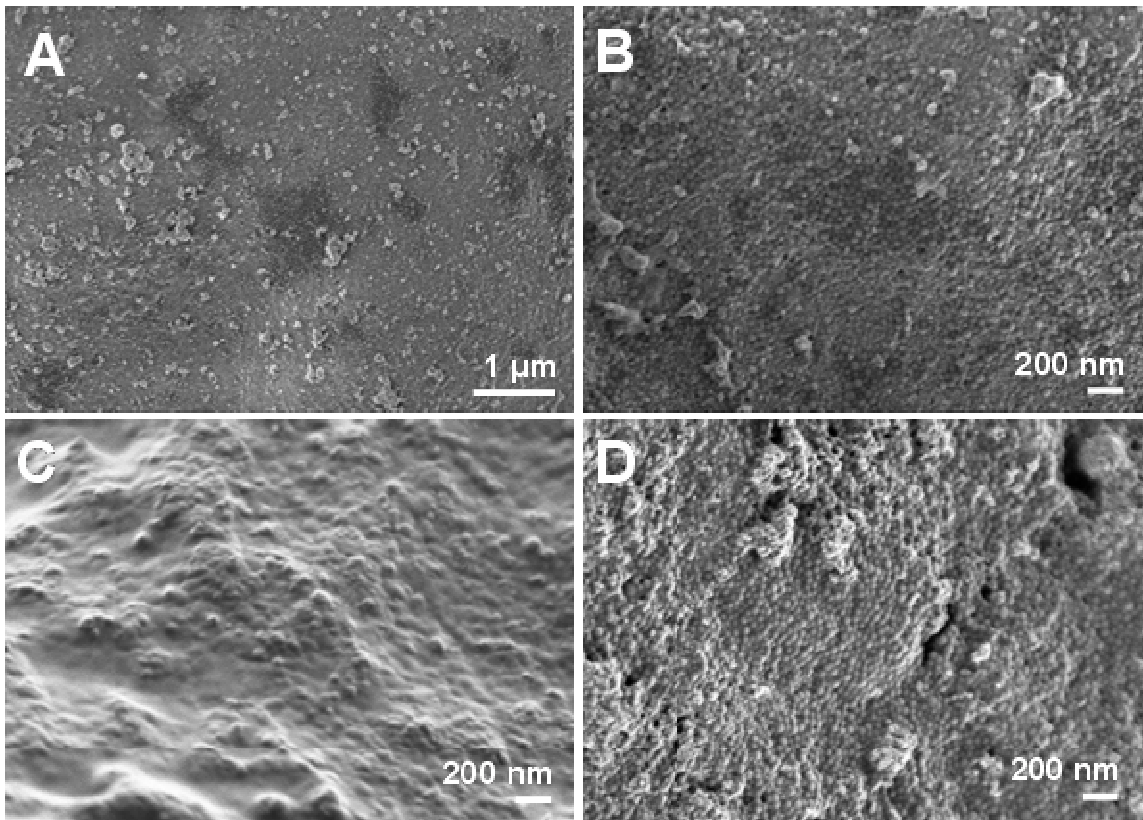


Abbildung 3-55: Rasterelektronenmikroskopischer Nachweis der Vernetzung durch Alumoorganyl zum Erhalt einer homogenen Schalenstruktur (A bis D entsprechend Abbildung 3-54).

Ohne Metallorganyl als Vernetzungsreagenz sind bei Verwendung gleicher Mengen nur PEO-PS Domänen ohne Schichtbildung (A, B) zu erkennen. Vereinzelt ist eine aufliegende „zementartige“ Schicht zu beobachten (Abbildung 3-55, C), die darauf hinweist, daß TIBA auf den PS-PEO-Partikeln auflag, wie sich dies bei einer nachträglichen Schalen-Metallocen-Trägerung durch Route II bereits gezeigt hatte (Abbildung 3-43, rechts).

Eine reine TIBA bzw. MAO-Katalysator-Schicht ist aus mehreren Gründen prinzipiell problematisch. Zum Einen könnte eine damit einhergehende hohe Metallocenkonzentration in dieser Schicht eine zu hohe Aktivität auf zu dichtem Raum ergeben. Dies kann zu einer lokalen Überhitzung mit evtl. Verlust der Morphologie der Partikel führen („Hot-Spot“). Zum Anderen fehlt in diesem Fall das Alumoorganyl als Vernetzungsreagenz, da es zum Aufbau der PEO-PS-Schicht

nicht beiträgt. Bei der kontinuierlichen Zugabe von MAO bzw. MAO-Metalocen wie im Fall von K61 wurde diese nicht beobachtet (Abbildung 3-49, unten).

Es konnte gezeigt werden, daß ein Einbau des Vernetzungsreagenz TIBA auf die Schalenhomogenität einen positiven Einfluß hat. Somit ist nicht nur die höhere Schalen*aktivität* im Fall von Route III auf den höheren MAO-Co-Katalysatoranteil zurückzuführen, sondern diese ist auch ursächlich für die verbesserte Homogenität und Dicke der Schalenbeladung gegenüber den durch Route II hergestellten Katalysatorsystemen.

### 3.3.2.5.5 Der Einfluß der Primärpartikelgröße auf die Schalendicke

Ein weiterer Parameter, der zur Verbesserung der Schalenmorphologie und Aktivität zur Verfügung steht, ist die Primärpartikelgröße. Es wurde erwartet, daß eine möglichst geringe Partikelgröße durch die höhere Oberfläche in mehrerer Hinsicht vorteilhaft sei. Zum Einen wurde eine verbesserte Wechselwirkung mit der Oberfläche des Kerns und der eingebrachten Primärpartikel erwartet, zum Anderen kann so theoretisch die Beladung mit MAO-Katalysator erhöht werden. Mit ca. 30 nm Primärpartikeldurchmesser ist allerdings bereits eine untere Grenze durch die in Abschnitt 1.3.1.2 erläuterte Mini-Emulsionspolymerisation erreicht worden. Es wurde daher untersucht, ob im Umkehrschluß durch eine Größenzunahme tatsächlich eine schlechtere Beladung festzustellen ist. Bei einem Primärpartikeldurchmesser von 80 nm, welcher durch eine Verringerung der Emulgatormenge bei sonst unveränderten Polymerisationsbedingungen erreicht wurde (Abbildung 3-56) und anschließender Trägerung mittels Route III auf MAO-Silika konnte ein deutlicher Rückgang des Kohlenstoffanteils im Kern-Schale-System von 11,5 auf 3,1 % gemessen werden. Abzüglich des MAO-Anteils ergab dies einen durch die Beladung mit Primärpartikeln bedingten C-Anteil von ca. 1,5 % gegenüber ca. 10 % bei einem Primärpartikeldurchmesser

von 30 nm. Somit konnte gezeigt werden, daß möglichst kleine Primärpartikel für eine homogene und ausreichend dicke Schalenbildung benötigt werden.

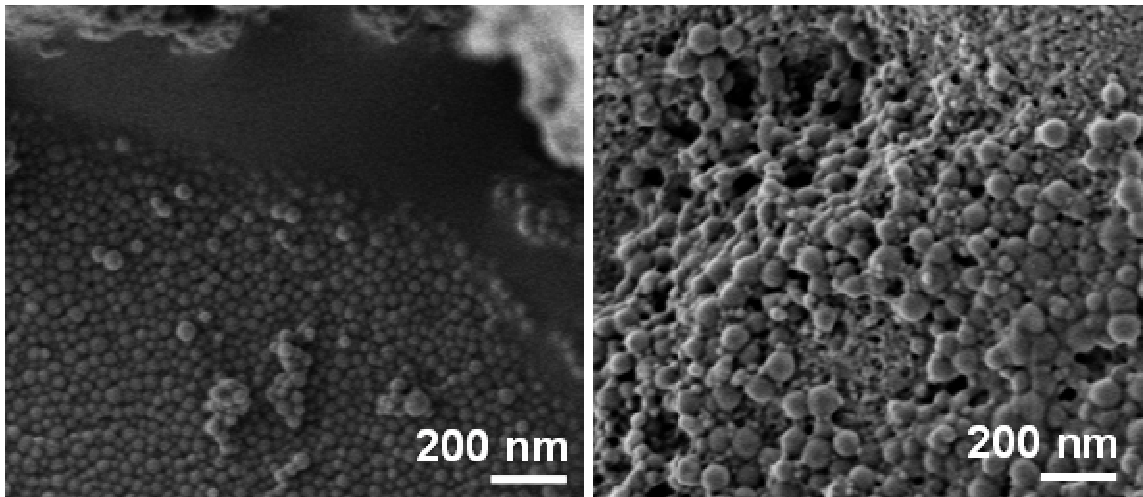


Abbildung 3-56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PEO-PS-Partikeln. Die Größe der Primärpartikel beträgt 30 nm (links) bzw. etwa 80 nm (rechts, nach der Trägung auf dem Kernkatalysatorsystem).

### 3.3.2.5.6 Stabilität des Kern-Schale-Katalysatorsystems

Nachdem es durch Route III in einem simplen, zweistufigen Prozeß gelang, Kern-Schale-Partikel zu synthetisieren, die über eine relativ homogene und für eine zusätzliche Polymerisationsaktivität ausreichend dicke Schale verfügen, wurde abschließend die Stabilität der so erhaltenen Systeme getestet. Insbesondere sollte untersucht werden, ob die Schale ausreichend stabil für die Anwendung unter Polymerisationsbedingungen war. Dazu wurden Kern-Schale-Partikel in Toluol während 48h sehr starken Scherkräften ausgesetzt (Magnet-rührer) und danach sowohl qualitativ mittels SEM als auch quantitativ mittels Elementaranalyse auf ihre Morphologie und auf ihre Schalenstruktur hin untersucht (Abbildung 3-55).

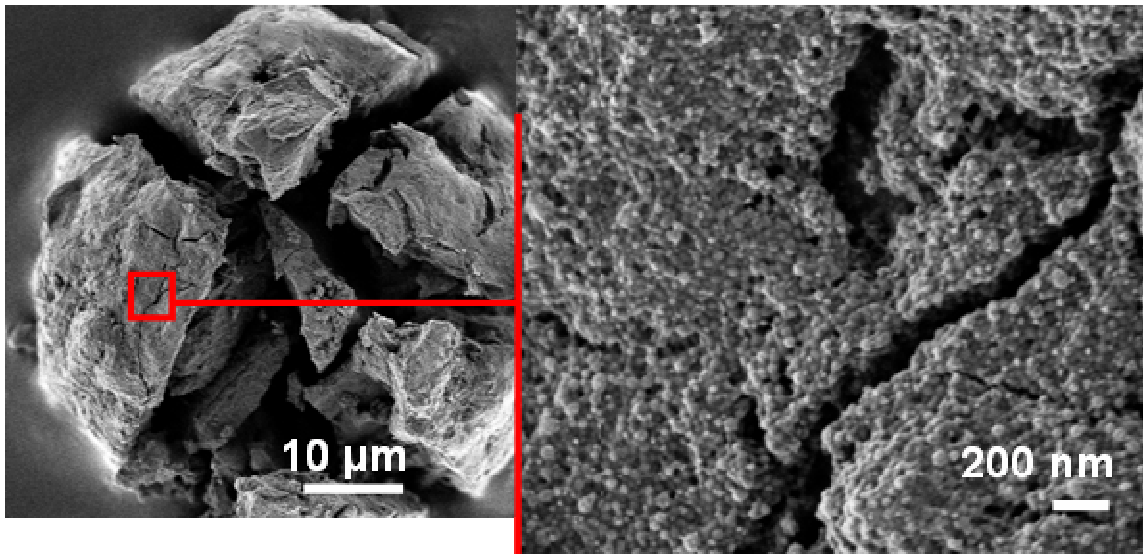


Abbildung 3-57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kern-Schale-Partikel nach dem Stabilitätstest.

Dabei war zu erkennen, daß durch die Scherkräfte zwar ein Aufplatzen der Kern-Schale-Partikel zu beobachten war, die Schale selbst aber intakt blieb und nicht abplatzte. Der organische Anteil der Partikel blieb mit 11,3 % vor und nach dem Stabilitätstest konstant.

Da mit Toluol hinsichtlich eines eventuellen Wiederablösens der Schale ein potentes Lösungsmittel verwendet wurde, wurde nicht erwartet, daß in typischen Suspensionspolymerisationslösungsmitteln (Isobutan, Heptan) die Gefahr der Ablösung der Primärpartikelschicht besteht.

### 3.3.2.6 Weitere anorganisch-organische Trägerungsrouten

Neben den Routen I - III wurden noch weitere Ansätze zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln getestet. Da diese Ansätze aus verschiedenen Gründen nicht zum Erfolg geführt haben und sich erheblich von den oben vorgestellten Lösungsansätzen unterscheiden, werden sie separat und zum Abschluß dieses Abschnitts der Vollständigkeit halber an dieser Stelle behandelt.

#### 3.3.2.6.1 Synthese von PS-Primärpartikeln in Fluorphase

Ein wesentliches Problem beim Aufbringen der Primärpartikel bestand in der nicht ausreichenden Redispergierbarkeit der Primärpartikel. Naturgemäß hat die Synthese in einer Emulsion zur Folge, daß die entstandenen Primärpartikel direkt nach ihrer Herstellung perfekt redispergiert vorliegen. Wie einleitend erläutert geschieht die Herstellung der Partikel in einer Wasser-Öl-(Mini)Emulsion, somit liegen die Partikel dispergiert in Wasser als kontinuierliche Phase vor und lassen sich daher keinesfalls für Anlagerungen an den hydrolyseempfindlichen Postmetallocen-MAO-Kern *direkt nach* der Synthese verwenden. Die somit unverzichtbare Trocknung trägt durch die unerwünschte Aggregation der Primärpartikel zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Löslichkeitsproblemen bei.

Ideal wäre daher eine Synthese von Primärpartikeln, die auch in einer Emulsion ausschließlich auf für (Post-)Metallocene unbedenkliche Lösmittel zurückgreift und damit die kontinuierliche Phase direkt als Medium zum Aufbau einer Kern-Schale-Struktur verwendet werden kann (Abbildung 3-58).

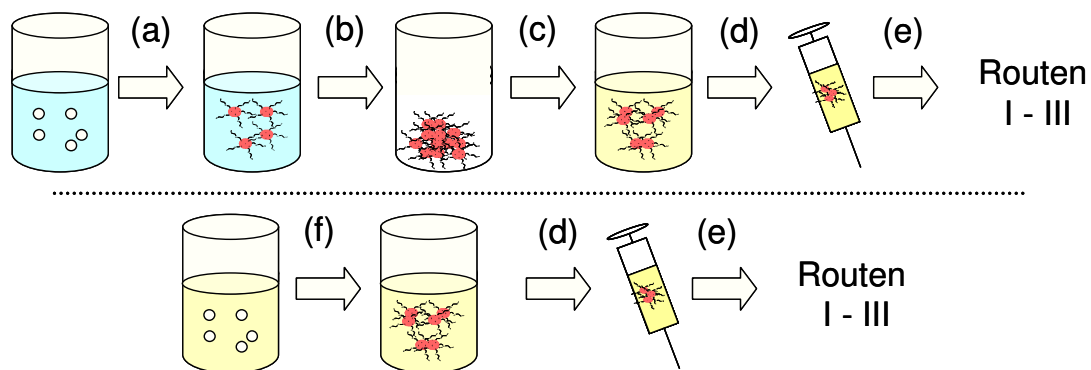


Abbildung 3-58: Alternatives Konzept zur Synthese von Polystyrolpartikeln direkt in für (Post-)Metallocene verträglichen Lösungsmitteln (unten) unter Umgehung der Aggregation während der Trocknung (oben).

Das herkömmliche Syntheschema von Primärpartikeln (Abbildung 3-58, oben) setzt sich aus der Emulsionspolymerisation in einer Wasser-Öl-(Mini)Emulsion (a), der Trocknung (b), Redispergierung (c) und dem Einsatz dieser Lösung für den Aufbau von Kern-Schale-Partikeln nach Routen I-III zusammen (d, e, siehe Abschnitt 3.3.2.2 bis 3.3.2.5). Der alternative Ansatz (Abbildung 3-58, unten) besteht in der Verwendung einer wasserfreien (Mini)Emulsion zur Partikelsynthese (f), die zum Aufbau von Kern-Schale-Partikeln nach Routen I-III verwendet werden kann.

Emulsionen, die dafür in Frage kommen, sind mit Mischungen aus perfluorierten Lösungsmitteln in Kombination mit Alkanen prinzipiell verfügbar und werden bereits erfolgreich in Olefinpolymerisationen verwandt<sup>103</sup>. Somit sollte es grundsätzlich möglich sein, Polystyrolprimärpartikel in einer völlig wasserfreien Emulsion aus einem perfluorierten Lösungsmittel wie bspw. Perfluoromethylcyclohexan und Toluol direkt nach der Synthese miteinander zu kontaktieren. Um eine ausreichend gute Emulsion zu erhalten, wurde Poly(4-octyloxystyrol)-co-4-(1-perfluoroundecylmethoxy)styrol als Emulgator verwendet, welches von XXXXXXXX synthetisiert wurde. Da bisher weder Erfahrungen über radikalische Polymerisation von Polystyrol in einer solchen Emulsion vorliegen, noch ein solches System in der Literatur beschrieben wurde, wurde zunächst

untersucht, ob PS-Primärpartikel in guter Ausbeute und mit einer geeigneten Größenverteilung synthetisiert werden können. Bereits während und nach der Synthese ließ sich optisch erkennen, daß zwar die Polystyrol-Polymerisation stattfindet, sich aber offenbar weit größere Partikel oder Agglomerate bildeten, als dies bei konventionellen Hexadecan-Wasser-Miniemulsionen geschieht. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigte sich, daß die Emulsion offenbar nicht stabil genug war, um eine *interpartikuläre* Vernetzung durch das als *intrapartikulären* Vernetzer eingesetzte Divinylbenzol zu verhindern (Abbildung 3-59).

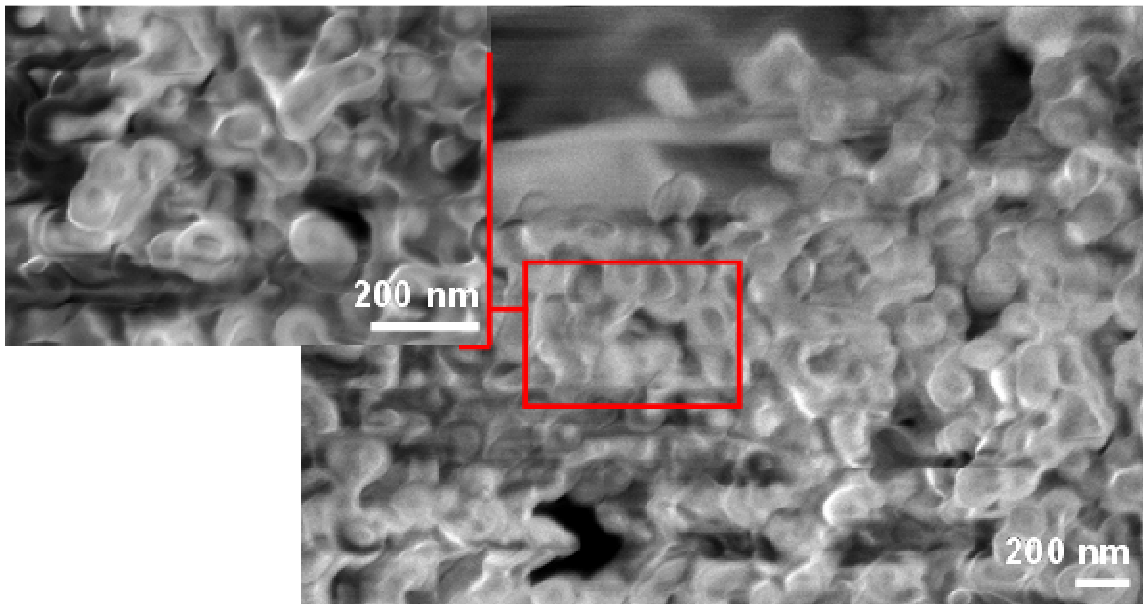


Abbildung 3-59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Morphologie der in perfluorierten Lösungsmitteln hergestellten PEO-PS-Primärpartikel.

Zwar wurde versucht, diesem Effekt durch Variation der Menge des eingesetzten Vernetzers sowie der Menge des Emulgators entgegenzuwirken, es gelang aber nicht, sphärische, isolierte Partikel zu erhalten. Da darüber hinaus bei diesem Ansatz noch weitere Herausforderungen bestanden, die sich vermutlich nicht ohne weiteres lösen ließen, so z. Bsp. die noch ungeklärte Verträglichkeit des verwendeten Emulgators mit dem MAO-Silika-Kern, dessen eventuelle

Abtrennung aus der Emulsion sowie apparative Probleme bei einer Synthese der Träger unter Inertbedingungen, wurde der Ansatz zu Gunsten der in Abschnitt 3.3.2.3 vorgestellten Kombination aus „konventioneller“ PEO-PS-Synthese und Route III fallengelassen.

### 3.3.2.6.2 Lösungsmittelgemische als Redispergierungmedium

Es wurde ebenfalls untersucht, ob durch eine Verwendung von Lösungsmittelgemischen wie DCM/Cyclohexan bzw. DCM/Toluol die Redispergierbarkeit der Primärpartikel bei einem relativ geringen Anteil des polareren Lösungsmittels bereits eine verbesserte Löslichkeit erhalten werden kann. Die Ergebnisse zeigten, daß in jedem Fall der Anteil von DCM über 50 Vol-% der Lösung betragen mußte, um eine ausreichende Löslichkeit zu erhalten. Da bei diesem Anteil von DCM eine bessere Verträglichkeit des im Kern geträgerten Katalysators gegenüber reinem DCM nicht zu erwarten war, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

### 3.3.3 Qualitativer Vergleich der Routen

Bevor im Folgenden auf die Synthese weiterer Kern-Schale-Katalysatorsysteme sowie insbesondere auf die Polymerisationsergebnisse der Kern-Schale-Partikel eingegangen wird, werden zunächst die entwickelten Syntheserouten resümiert und ihre potentielle Verwendbarkeit im Sinne der Zielsetzung der Arbeit erörtert. Die beiden essentiellen Grundbedingungen der Arbeit sind Ortsauflösung der Katalysatoren und Beibehaltung der Aktivität und Spezifität letzterer. Rein auf PS-Primärpartikeln beruhende Kern-Schale-Systeme (Abschnitt 3.3.1) kommen auf Grund ihrer Instabilität (Abschnitt 3.3.1.4) nicht in Frage. Es wurden daher drei verschiedene Routen auf Basis anorganisch-organischer Hybridpartikel entwickelt (Abschnitt 3.3.2). Die Ortsauflösung der Katalysatoren ist bei Route I (Kombination bestehender Katalysatorsysteme) gleichbedeutend mit der Ortsauf-



lösung des Trägermaterials (Abschnitt 3.3.2.2). Da das Trägermaterial nicht homogen um einen Partikel aufgebracht werden konnte und außerdem zum Teil auch ein unerwünschtes Auswaschen des Katalysators beobachtet wurde, ist diese Route in ihren Möglichkeiten stark eingeschränkt (Abschnitt 3.3.2.2.5). Bei Routen II (Sukzessiver Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator) und III (Simultaner Aufbau von Schalenmaterial und -katalysator) wurde im Gegensatz zu Route I eine (Schalen-)Katalysatorlösung während der Trägerungsprozedur verwendet, womit potentiell immer das Risiko einer Trägerung des Schalenkatalysators auch im Kern besteht. Durch Route II (Abschnitt 3.3.2.3) ist dies durch die in diesem Fall bereits bestehende Beladung des Kerns mit Schalenmaterial und die damit für den Schalenkatalysator bestehenden Diffusionsbarriere unwahrscheinlich. Bei Route III (Abschnitt 3.3.2.5) jedoch ist vor allem bei frühem Beginn der Zugabe des Schalenmetallocens bezogen auf die Schalenmaterialzugabe (Abbildung 3-48, zweiter Schritt) ein solcher Kontakt mit dem SiO<sub>2</sub>-Kern durchaus denkbar. Trotz ermutigender Hinweise aus der Rasterelektronenmikroskopie, bei denen jeweils aus *dem* Bereich Polymerisationsaktivität beobachtet werden konnte, in dem (Post-)Metalloceen eingebracht wurde (Abbildung 3-42, Abbildung 3-44), muß die Frage der Ortsauflösung also weiter kritisch untersucht werden. Das Ziel, die Aktivität des Kerns beizubehalten, wurde durch Verzicht auf die Verwendung donierender Lösungsmittel bei den hergestellten Systemen erreicht (Abschnitt 3.3.2.4.2). Dies ist wiederum auf die fast optimale Redispergierbarkeit MAO- und PVP-freier Polystyrolpartikel in Toluol und somit deren Zugänglichkeit für die Trägerungsrouten II und III zurückzuführen. Hinsichtlich der Aktivität der Schale hat sich Route III als am besten geeignet erwiesen (Abschnitt 3.3.2.5). Dies wird vor allem auf die Homogenität und Dicke des Schalenmaterials bei Route III zurückgeführt, welche durch die vernetzende Wirkung von Alumoorganylanen zustandekommt (Abschnitt 3.3.2.5.4). Da außerdem Route III, wie in der Zielsetzung ebenfalls gefordert, weder auf einen bestimmten Typus Kern in Bezug auf Größe oder Trägermaterial beschränkt ist und theoretisch mit jeder Kombination aus MAO-(Post-)Metalloceenen umsetzbar sein sollte, ist dieses Trägerungsverfahren in der Gesamtbetrach-

tung daher der Ansatz der Wahl und Grundlage für die Synthese der Kern-Schale-Partikel für die im Folgenden im Fokus stehenden Polymerisationsexperimente (Abschnitt 3.4 und 3.5).

Für *beide* Zielsetzungen (Ortsauflösung und Erhalt der Katalysatoreigenschaften des Kern- und des Schalenkatalysators) sind Hinweise wie SEM-Aufnahmen und direkte Aktivitätsvergleiche für eine erfolgreiche Umsetzung vorhanden, einen *Beweis* dieser Schlüsselfragen stellen sie aber noch nicht dar.

Diese Frage läßt sich nur durch weitere Polymerisationen unter Variation von Polymerisationsparametern (Temperatur, Druck, Dauer, Verfahren: Gasphase oder Suspension) sowie insbesondere durch umfangreiche analytische Untersuchungen der entstandenen Polymere (GPC,  $^{13}\text{C}$ -NMR, DSC) beantworten. Dies ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

## 3.4 Kern-Schale-Polymerisationen von Ethen

### 3.4.1 Einleitende Überlegungen und Synthese der Katalysatorsysteme

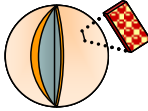
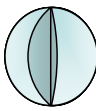
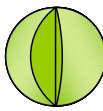
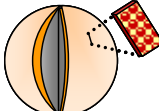
Bevor die Ergebnisse der Polymerisationen in Gasphase (Abschnitt 3.4.2) und Suspension (Abschnitt 3.4.3) vorgestellt werden, wird in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über die verwendeten Katalysatorsysteme gegeben.

#### 3.4.1.1 Wahl der Katalysatorsysteme

Mit Route III (Abbildung 3-48) wurde ein Verfahren entwickelt, welches in der Lage ist, einen Katalysatorpartikel ohne dessen Aktivität zu vermindern homogen mit einer zweiten Trägerschicht und mit einem weiteren, polymerisationsaktiven Katalysator zu beladen. Im Folgenden soll mit Hilfe dieses Verfahrens ein Kern-Schale-Katalysatorsystem hergestellt werden, mit welchem die orts aufgelöste PE-Synthese untersucht werden kann. Dabei soll neben dem Erhalt der Polymerisationsaktivität im Kern, in welchem PE eines spezifischen Molekulargewichtes hergestellt wird, eine zweite Sorte von Polyethylen, welche sich analytisch von der ersten unterscheidet läßt, in der Schale produziert werden. Dazu soll eine Kombination von MBI- und FI-Katalysatoren verwendet werden, welche auf ihre Eignung bereits einzeln untersucht wurden (Abschnitt 3.2). Entsprechend der Zielsetzung, die schlechte Verarbeitbarkeit von UHMWPE durch ein im Verhältnis zum Partikel-Kern niedermolekulareres PE in der Schale zu verbessern (Abschnitt 3.2.2.1), soll der FI-Katalysator im Kern geträgert werden, während der MBI-Katalysator in die Schale eingebracht wird (K81, Tabelle 3-4).

Zur Beurteilung, ob und in welchem Umfang die Ziele dauerhafte räumliche Katalysatortrennung auf einem Partikel und Aktivität beider Katalysatoren erreicht wurden, ist es auf Grund der beschriebenen Schwierigkeiten in der *direkten* Beweisführung notwendig, Referenzsysteme herzustellen. Als Referenzsysteme zu dem Kern-Schale-System K81 (MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>) sollen ein reiner Kernkatalysator K80 (MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>), ein nicht-orts aufgelöstes Katalysatorsystem, bestehend aus beiden oben genannten (Post-)Metallocenen als Gemisch auf einem (PS-Partikel-freien) MAO-Silikakern K82 (MAO-FI / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>) und ein Kern-Schale-System mit einer ausschließlichen Trägerung des Schalenkatalysators MAO-MBI K86 (MAO-MBI@PEO-PS / MAO@SiO<sub>2</sub>) hergestellt werden (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Übersicht über die zur Polymerisation von Ethen verwendeten Katalysatorsysteme.

	K81	K80	K82	K86
	Kern-Schale-System	reiner Kern	reiner Kern mit beiden Katalysatoren	unbelasteter Kern mit Schale
				
FI-MAO @ Kern	ja	ja	ja	nein
PEO-PS-Schale	ja	nein	nein	ja
MBI-MAO @ Kern	nein	nein	ja	nein
MBI-MAO @ Schale	ja	nein	nein	ja

Durch die Verwendung von K80 soll geklärt werden, ob das Kern-Schale-System K81 in der Ethenpolymerisation aktiver als K80 ist und, wie gewünscht, *beide* Polyethylensorten in einem Polymerisationsschritt hergestellt werden.

Es läßt sich bei Anwendung der Trägerungsrouten III (Abbildung 3-48) nicht prinzipiell ausschließen, daß der zur Trägerung in der Schale bestimmte Katalysator MBI zumindest teilweise auch auf dem Kern fixiert wird, bspw. da er mit einem Teil des FI-Kern-Materials K80 in Kontakt kommt, welcher noch nicht komplett mit PEO-PS-Schalenmaterial umhüllt wurde.

Um auszuschließen, daß eine erwartete Aktivitätszunahme des Kern-Schale-Systems K81 gegenüber K80 daher allein auf einen solchen eventuellen Eintrag von MAO-MBI *in den Kern* zustande kommt, mußten die Polymerisationsaktivitäten von K80 und K81 darüber hinaus mit jener eines nicht-orts aufgelöst geträgerten Katalysatorgemischs auf einem Kern (K82) verglichen werden. Wäre die Aktivität tatsächlich der Schale zuzuordnen, sollte das Kern-Schale-System K81 aktiver sein als das reine Kernsystem, welches beide Katalysatoren enthält (K82), da im Kern-Schale-Partikel zusätzliches Trägermaterial in Form der Schale zur Verfügung steht. Darüber hinaus könnte der Vergleich der Polymerisationskinetiken der Katalysatorsysteme K80 bis K82 weiteren Aufschluß über die Ortsauflösung geben.

Die Herstellung von K86 dient drei Zielen; erstens sollte die Polymerisationsaktivität in der Schale untersucht werden. Diese sollte theoretisch in etwa der Differenz zwischen der Aktivität der Polymerisation des reinen Kerns (K80) sowie des Kern-Schale-Katalysatorsystems (K81) entsprechen. In diesem Zusammenhang soll als zweites die Kinetik von K81 mit jener von K80 und K86 verglichen werden. Drittens soll schließlich durch die elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von K86 nach der Polymerisation Klarheit über die selektive Trägerung von (Post-)Metallocen in der Schale erhalten werden.

Erst wenn diese Untersuchungen an den Referenzsystemen abgeschlossen sind, werden im nächsten Schritt bei Polymerisationen von Ethen mittels K81 die Polymerisationsparameter Druck, Temperatur und Dauer der Polymerisation geändert, um über die erwartete Änderung der Kinetiken und Aktivitäten der

einzelnen Domänen einen tiefergehenden Einblick in das Polymerisationsverhalten von Kern-Schale-Partikeln zu erhalten. Durch den Vergleich der Polymerisationsaktivitäten und -kinetiken sowie des Molekulargewichtes der Polymere der Referenzsysteme mit den entsprechenden Werten der Kern-Schale-Partikel kann dann *indirekt* der Beweis der orts aufgelösten Polymerisation beider Katalysatoren erfolgen. Sollte bspw. die Polymerisation von Ethen erst in der Schale ablaufen und erst zu einem späteren Zeitpunkt im Kern einsetzen, würde sich dies in der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer niederschlagen. Im Fall von K81 hieße dies, daß mit der Polymerisationsdauer das Verhältnis von UHMWPE zu dem durch MBI erzeugten PE *zunähme*.

### 3.4.1.2 Synthese von MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K81)

Im Folgenden wird die Herstellung des Kern-Schale-Systems K81 nach Route III detailliert besprochen. Alle in diesem und in den kommenden Abschnitten beschriebenen Katalysatorsysteme wurden mit den entsprechenden (Post-) Metallocenen ebenfalls auf diese Art und Weise durchgeführt (Abbildung 3-60).

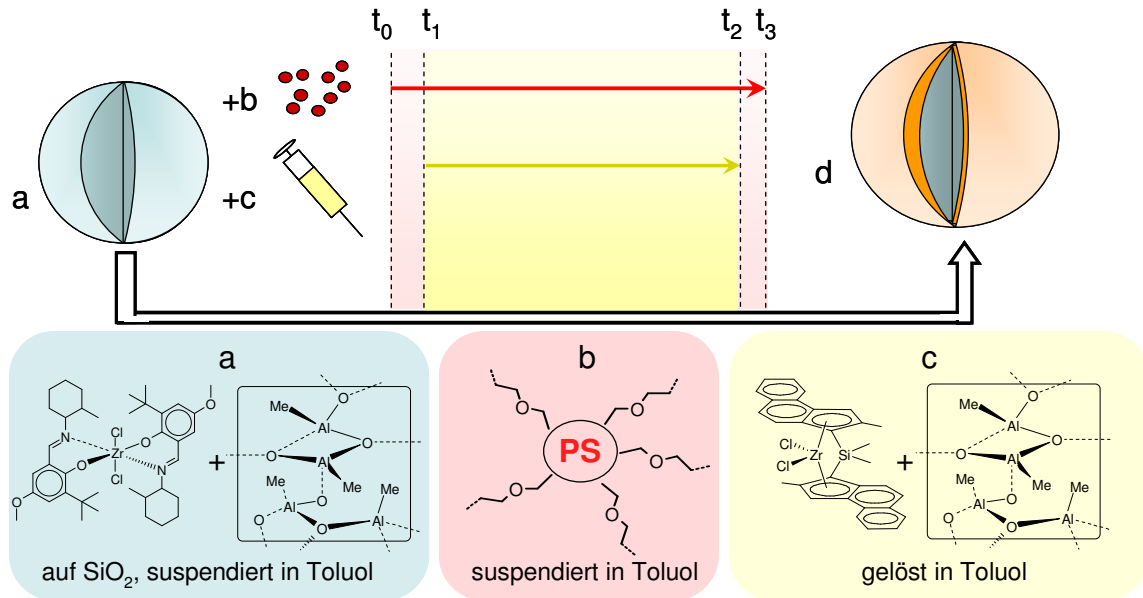


Abbildung 3-60: Darstellung des zeitlichen Ablaufs der Kern-Schale-Partikel-Bildung nach Route III; diese Abbildung entspricht dem zweiten Schritt von Abbildung 3-48.

Der verzögerte Start (ab  $t_1$ ) und die frühere Beendigung (bis  $t_2$ ) der Zugabe von Schalenkatalysator (MAO-MBI) gegenüber dem Schalenmaterial (PEO-PS) dienen der besseren Trennung der beiden Katalysator-domänen. Einerseits soll durch eine erste katalysatorfreie PEO-PS-Schicht, die durch die PEO-PS-Suspension (b) zwischen den Zeitpunkten  $t_0$  und  $t_1$  aufgebaut wird, eine direkte Kontaktierung der Schalenkatalysatorlösung (c) mit dem Kern (a) verhindert werden. Andererseits soll durch eine ebenfalls katalysatorfreie „äußere“ PEO-PS-Schicht, welche die zwischen  $t_2$  und  $t_3$  entsteht, eventuell im Lösungsmittel Toluol noch vorhandener, noch nicht immobilisierter Schalenkatalysator gebunden werden. Damit sollte eine Beladung der obersten Schicht PEO-PS mit eventuell vorhandenem überschüssigen MAO beim Trocknen der Suspension (siehe Abbildung 3-43, rechts) verhindert werden.

Ob die postulierte Struktur mit (Post-)Metallocen-freien Übergangsbereichen (Abbildung 3-61) im finalen Partikel (d) tatsächlich erhalten wird, läßt sich analytisch nicht nachweisen. Dennoch wurde dieser Ansatz als einfache Methode, einer potentiellen Durchmischung der beiden Katalysator-domänen ent-

gegenzuwirken, gegenüber der exakt gleichzeitigen Zugabe von Schalenmaterial und Katalysator bevorzugt.

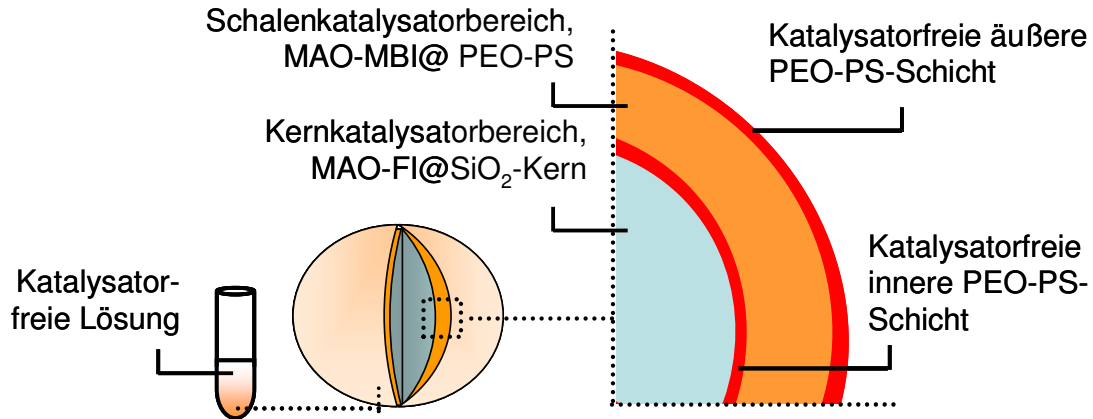


Abbildung 3-61: Schematische Darstellung der idealen Verteilung der beiden (Post-)Metallocene auf dem Kern-Schale-System; dies entspricht dem erwünschten Endzustand des Kern-Schale-Partikels („d“ in Abbildung 3-60).

Die Untersuchung mittels optischer und rasterelektronischer Mikroskopie sowie der in Abbildung 3-62 dargestellten LSCFM wies auf eine flächige Belegung des Kerns mit PEO-PS-Partikeln hin.

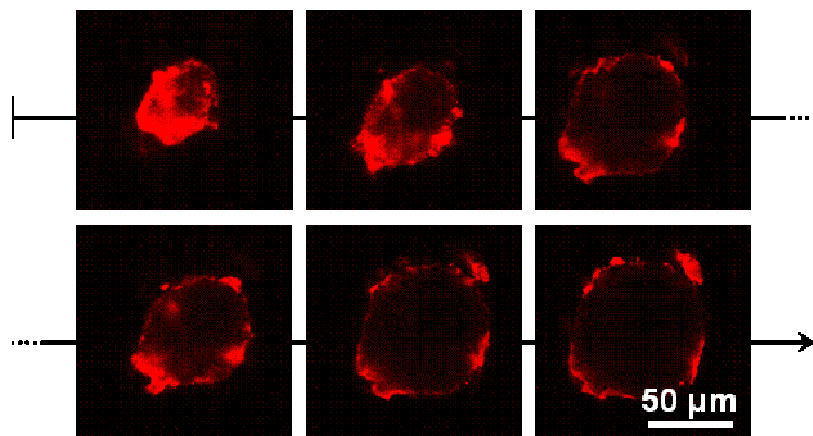


Abbildung 3-62: Untersuchung der Schalenhomogenität eines K81-Partikels mittels LSCFM. Es werden 6 Querschnitte eines Partikels dargestellt.



Die Elementaranalyse von K81 ergab einen Kohlenstoffanteil von 11,4 Gew.-%. Darüber hinaus wurden Ultramikrotomschnitte von K81 angefertigt, welche weiteren Aufschluß über die innere Struktur des Kern-Schale-Partikels geben sollten (Abbildung 3-63).

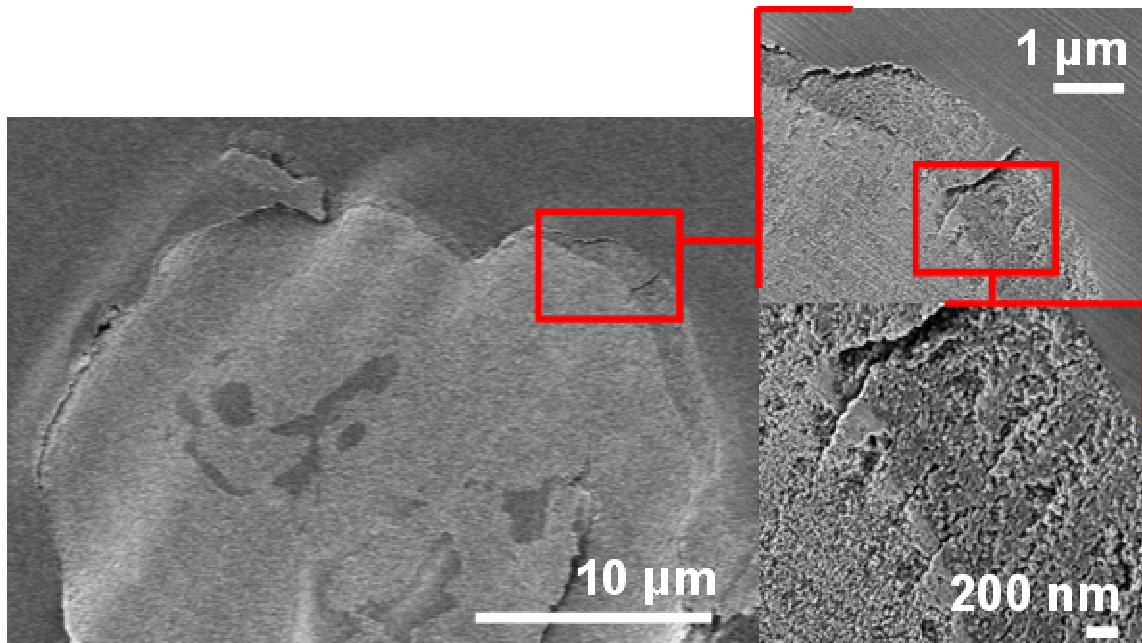


Abbildung 3-63: Ultramikrotomschnitt von K81: neben der weitgehend homogenen Schale sind auch die für Silikaträger typischen Poren zu erkennen.

Aus der Interpretation der erhaltenen Bildinformationen von K81 ergab sich eine weitgehend geschlossene PEO-PS-Schicht. Damit konnten die Trägerungsergebnisse aus früheren Beladungsexperimenten (K61, Abschnitt 3.3.2.5.2) reproduziert werden.

Die Defekte in der Schale von K81 ließen sich in zwei Kategorien einteilen. Der zahlenmäßig bedeutendere Anteil sind „Block“-artige Aussparungen von weniger als  $100 \mu\text{m}^2$  Fläche, die vermutlich auf das Abbrechen von in Abbildung 3-40 beschriebenen PEO-PS-Aggregaten bzw. PEO-PS-Verbrückungen zwischen Partikeln zurückzuführen sind. Diese Defekte wurden auf gut der Hälfte der Partikel beobachtet, allerdings betrug die Fläche dieser Defekte im Verhältnis

zum gesamten Partikel weniger als 5 %, ein gravierender Einfluß auf die ortsauflösende Polymerisation wurde daher nicht angenommen.

Bei rund 10 % der Partikel wurden Bereiche mit nur einer einzelnen Partikelschicht oder nur einzelnen PEO-PS-Partikeln entdeckt. Diese Bereiche waren mehrere  $100 \mu\text{m}^2$  groß, in Einzelfällen ( $< 5 \%$ ) war sogar der überwiegende Teil des Kerns nur schlecht bedeckt. Eine Erklärung für diesen Befund könnte in einer aus der Literatur bekannten ungleichmäßigen Beladung der Silikatträger mit MAO<sup>50</sup> liegen. Dadurch variiert die Affinität der Lewis-sauren MAO-Silika-Oberfläche mit den Lewis-basischen PEO-PS-Partikeln. Es ist zu vermuten, daß ca. 5 % der Katalysatorsysteme daher keine Ortsauflösung aufzeigen. Stattdessen ist in diesem kleinen Teil der Partikel eine statistische Katalysatorverteilung analog zum Referenzkatalysatorsystem K82 zu erwarten.

In der quantitativen Bewertung konnte trotz des Auftretens beider Defekttypen wegen der verhältnismäßig geringen Anzahl der beschriebenen Defekte die Zielsetzung einer homogenen Schale um einen weiterhin aktiven Katalysatorkern als erreicht angesehen werden. Diese Aussage bezieht sich jedoch lediglich auf das Schalenmaterial, den *Träger* für einen Schalenkatalysator. Eine tatsächliche *exklusive* Beladung dieser Schale mit *Schalenkatalysator* war damit noch nicht bewiesen.

### 3.4.1.3 Synthese der Referenzkatalysatoren

Die Synthese von K80 wurde mittels Route B (Abbildung 3-6) durchgeführt. K80 diente auch zur Herstellung von K81 (Abschnitt 3.4.1.2) und K82. Mittels Elementaranalyse wurde der Kohlenstoffanteil von K82 auf 4,2 Gew.-% bestimmt. Die Synthese von K82 geschah durch Umsetzung von MAO-MBI mit K80 analog zu Route C (Abbildung 3-6, zweiter Schritt). Dabei wurde bezüglich der gewählten MAO-MBI-Menge und Reaktionszeit *ohne* gleichzeitige Zugabe von PEO-PS

analog zur Synthese von K81 vorgegangen, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der beiden Katalysatorsysteme zu gewährleisten. Die Elementaranalyse von K82 ergab einen Kohlenstoffanteil von 4,2 Gew.-%.

Bei der Synthese wurde beobachtet, daß sich bei Trägerung von K82 die überstehende Toluollösung nach Absetzen der mit PEO-PS-Primärpartikeln kontaktierten Katalysatorpartikel farblich von jenem, der bei der Synthese von K81 beobachtet wurde, unterschied. Während der Überstand von K81 farblos blieb, die gelbliche Farbe des MBI-Katalysators also nach Beendigung der Trägerungsreaktion verschwand, war dies bei dem analog, aber *ohne* Hülle, hergestellten Katalysatorsystem K82 nicht der Fall (Abbildung 3-64, links).

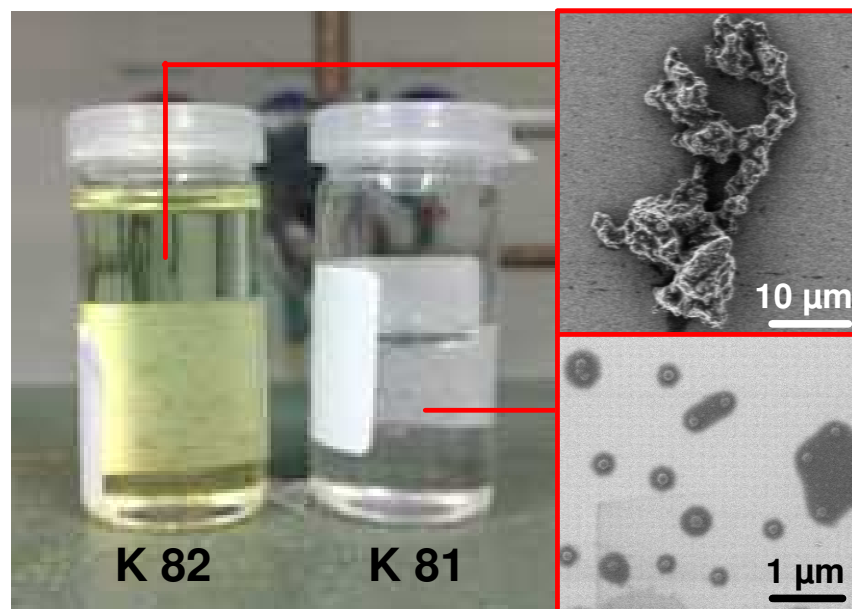


Abbildung 3-64: Überstände aus den Trägerungen von K82 und K81.

Bei einer elektronenmikroskopischen Untersuchung der auf einem Silikawafer getrockneten Überstände (Abbildung 3-64, rechts) konnten aus der Lösung von K81 (rechts unten) vereinzelt Polystyrolpartikel detektiert werden, welche somit nicht auf dem Kern aufgebracht werden konnten. Im Gegensatz dazu konnten bei dem entsprechend vorbereiteten Silikawafer der K82-Lösung Reste von MAO (rechts oben) gefunden werden.

Die Abwesenheit von MAO-Agglomeraten sowie die nicht zu beobachtende Entfärbung des K82-Überstands, anders als im Fall von K81, stellten ein Indiz dar, daß die PEO-PS-Schale zur Trägerung des Schalenkatalysators MAO-MBI beiträgt. Im Optimalfall fand die Trägerung des MAO-MBI-Katalysators komplett in dieser Schale statt, direkt ließ sich dies allerdings nicht detektieren.

Die Synthese von K86 erfolgte analog der Synthese von K81 (Abbildung 3-60). Es wurde lediglich statt K81 ein Katalysator-freier MAO-Silikakern verwendet, der die gleiche MAO-Konzentration besitzt. Auch hier wurde eine komplette Entfärbung des Überstandes beobachtet, was auf eine vollständige Trägerung von MAO-MBI hindeutet.

Durch LSCFM sowie SEM bestätigte sich eine analog zu K81 gute Ausbildung (Abschnitt 3.4.1.2) der Kern-Schale-Struktur.

### 3.4.2 Gasphasenpolymerisationen

#### 3.4.2.1 Polymerisation durch das Kern-Schale- und das Kernkatalysatorsystem

Um die erwartete Zunahme der Polymerisationsaktivität von K81 (Kern-Schale-System) im Verhältnis zu K80 (reines Kernkatalysatorsystem) sowie das jeweilige kinetische Verhalten der Katalysatorsysteme in der Ethenpolymerisation zu beobachten, wurde die Polymerisation im Videomikroskopiereaktor wie im Folgenden bei allen Polymerisationen bei gleichen Reaktionsbedingungen (4 bar, 70°C, 1h) durchgeführt. Durch die Auswertung von jeweils 30 bis 40 Partikeln vor und nach der Polymerisation (Experimenteller Teil, Abschnitt 5.5.4) können die relativen Aktivitäten des reinen Kern- sowie des Kern-Schale-Katalysatorsystems miteinander verglichen werden (Abbildung 3-65).

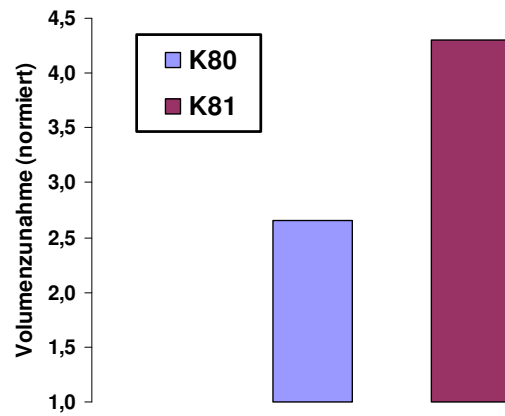


Abbildung 3-65: Relative Volumenzunahme von K80 und K81 in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h, Gasphase).

Desweiteren wurden zur kinetischen Auswertung des Partikelwachstums einzelne Katalysatorkörner des reinen Kerns sowie des Kern-Schale-Partikels in ihrem Größenwachstum untersucht (Abbildung 3-66).

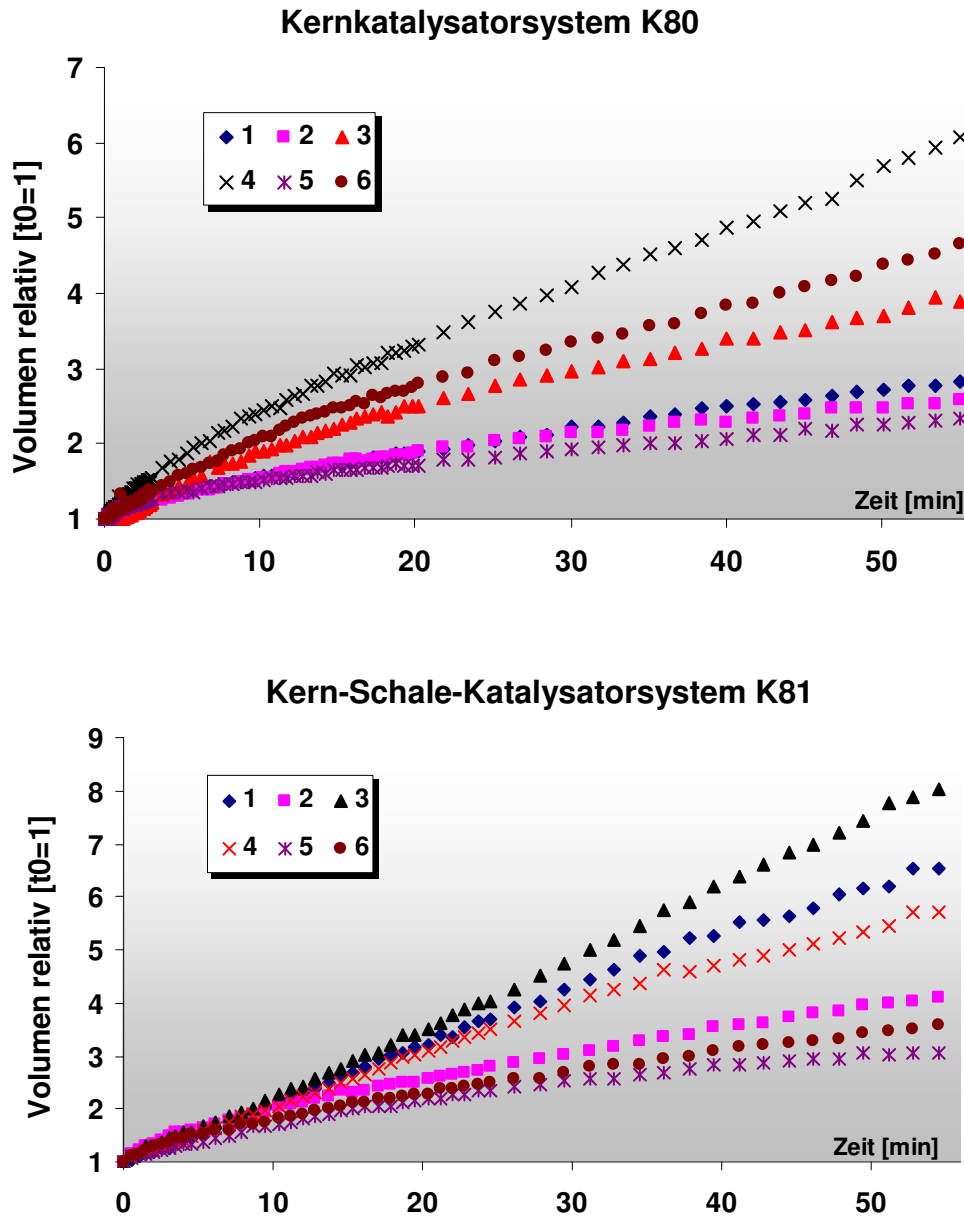


Abbildung 3-66: Kinetisches Verhalten von jeweils sechs Katalysatorpartikeln in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h); K80 (oben) und K81 (unten).

Bei Betrachtung des kinetischen Verlaufes fällt auf, daß keine Induktionsperiode zu erkennen ist. Das bedeutet, daß zu keinem Zeitpunkt durch eine in der äußeren Schale vorhandene Polymerschicht eine vorübergehende Desaktivierung des Katalysatorsystems durch eine Diffusionsbarriere stattfand, wie es für

Silika-geträgerte Polymerisationssysteme typisch ist<sup>50</sup> (Abschnitt 3.2.3.2) und somit zumindest für das Katalysatorsystem K80 erwartet wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird nach Erläuterung der in Abschnitt 3.4.2.3 beschriebenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Katalysatorsystems nach kurzen Reaktionszeiten dargelegt.

Im Gegensatz zu diesem atypischen Verhalten ist die ebenfalls bereits in Abschnitt 3.2.3.2 genannte und für Silika-geträgerte Polymerisationssysteme typische Heterogenität der Polymerisationsaktivitäten deutlich zu erkennen, bspw. wächst Partikel vier 2,8 mal so stark wie Partikel fünf.

Im Unterschied zum reinen Kernkatalysatorsystem (Abbildung 3-66, oben) ist beim kinetischen Verlauf der Polymerisation des Kern-Schale-Systems K81 (Abbildung 3-66, unten) zu erkennen, daß das Volumenwachstum sich nicht bei allen Partikeln mit zunehmendem Reaktionsverlauf abschwächte, sondern mehr oder minder stark durch eine nach ca. 10 bis 20 Minuten einsetzende „zusätzliche“ Polymerisationsaktivität kompensiert wurde. Dieser Effekt ist bspw. bei Partikel drei stark ausgeprägt, während er bei Partikel sechs nicht zu beobachten ist. Dieses Ergebnis wird nach der Betrachtung der Polymerisationskinetik des Referenzkatalysators K86 diskutiert.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des durch das Katalysatorsystem K80 erhaltenen Polyethylens (Abbildung 3-67, links) zeigt eine für FI-Katalysator-Polymerisationen von Ethen typische „Blumenkohl“-artige Struktur<sup>95</sup> der fragmentierten Partikel. Bei höheren Vergrößerungen und Betrachtung der ca. 1 µm bis 10 µm großen einzelnen „Knollen“ der Polymerstruktur ist zu erkennen, daß diese durch die im Inneren wirkenden Scherkräfte „Spinnennetz“-artige Polymerfäden verursachen. Ebenfalls sind sub-µm große Silikafragmente, bestehend aus Silikananopartikeln als fragmentierte Reste des Trägers auf der Oberfläche, erkennbar (Abbildung 3-67, rechts).

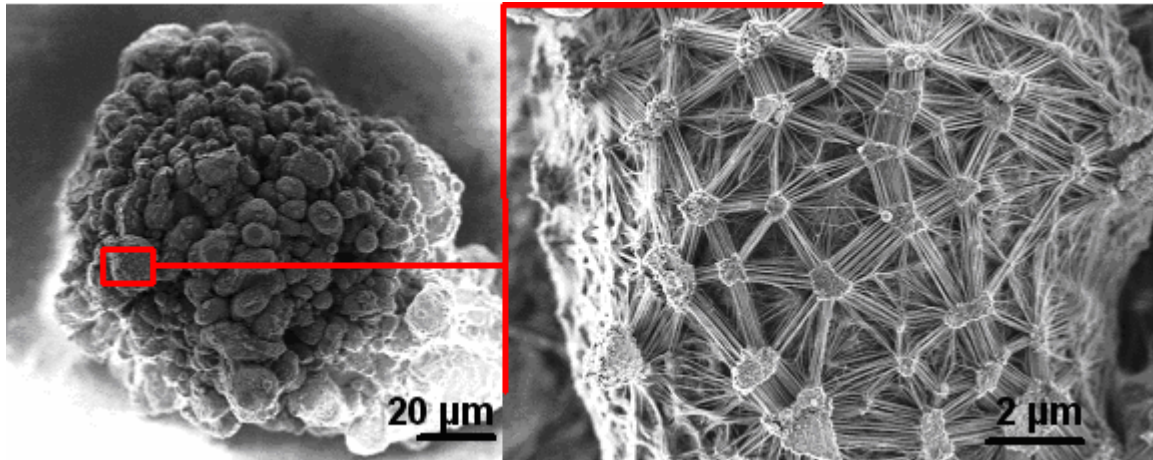


Abbildung 3-67: MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K80) nach 1h Polymerisationsdauer (Ethen, 4 bar, 70 °C) mit typischer<sup>95</sup> Oberflächenstruktur.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Kern-Schale-Partikeln (K81) nach der Polymerisation ist ebenfalls wie in den Kern-Katalysatorpolymerisationen eine Blumenkohl-artige Struktur der Partikel zu beobachten (Abbildung 3-68, links). Bei höheren Vergrößerungen ergibt sich allerdings eine unterschiedliche Morphologie. Es ist zu beobachten, daß anstatt einer Spinnennetz-artigen Struktur eine glatte und dichtere Polymermorphologie entsteht (Abbildung 3-68, rechts unten, linker und rechter Bildausschnitt), auf und zwischen denen *keine* Silikafragmente zu erkennen sind. Stattdessen sind vereinzelt noch mehrere µm große „Blöcke“ aus PEO-PS-Partikeln zu beobachten, die in diesem Stadium der Polymerisation noch nicht fragmentiert wurden (Abbildung 3-68, rechts oben, mittlerer Bildausschnitt). Auch sind nicht vollständig zu PEO-PS-Partikeln fragmentierte Schalenbereiche identifizierbar (Abbildung 3-68, rechts unten).



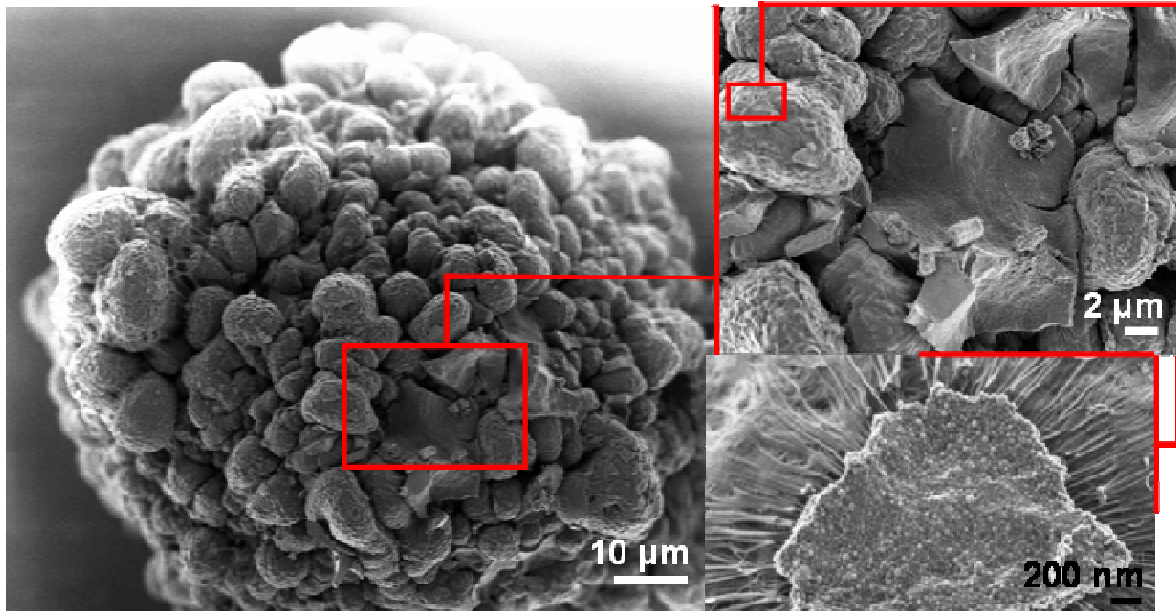


Abbildung 3-68: MAO-MBI@PEO-PS auf MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K80) nach 1h Polymerisationsdauer (Ethen, 4 bar, 70°C).

Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die sphärische Morphologie durch den Kern während des Wachstumsprozesses beibehalten wurde, während sich an der Oberfläche der Partikel das Fragmentierungsverhalten unterschied und sich so unterschiedliche Oberflächenstrukturen ausbilden. Ob dies auf die Verwendung des PEO-PS-Schalenmaterials als Träger des Schalenkatalysators zurückzuführen war oder auf das durch den MBI-Katalysator hergestellte Polyethylen, welches sich vom durch den FI-Katalysator hergestellte UHMWPE unterscheidet, ließ sich durch den Vergleich der Aufnahmen der Polymerisationen K80 und K81 nicht beantworten. Dazu musste vergleichend die Polymerisation von K82 (beide Katalysatoren im Kern) herangezogen werden.

Die Polymerisation von Ethen durch K82 lieferte einen kinetischen Reaktionsverlauf, welcher jenem des reinen Kernkatalysatorsystems K80 (Abbildung 3-65, oben) stark ähnelt (Abbildung 3-69).

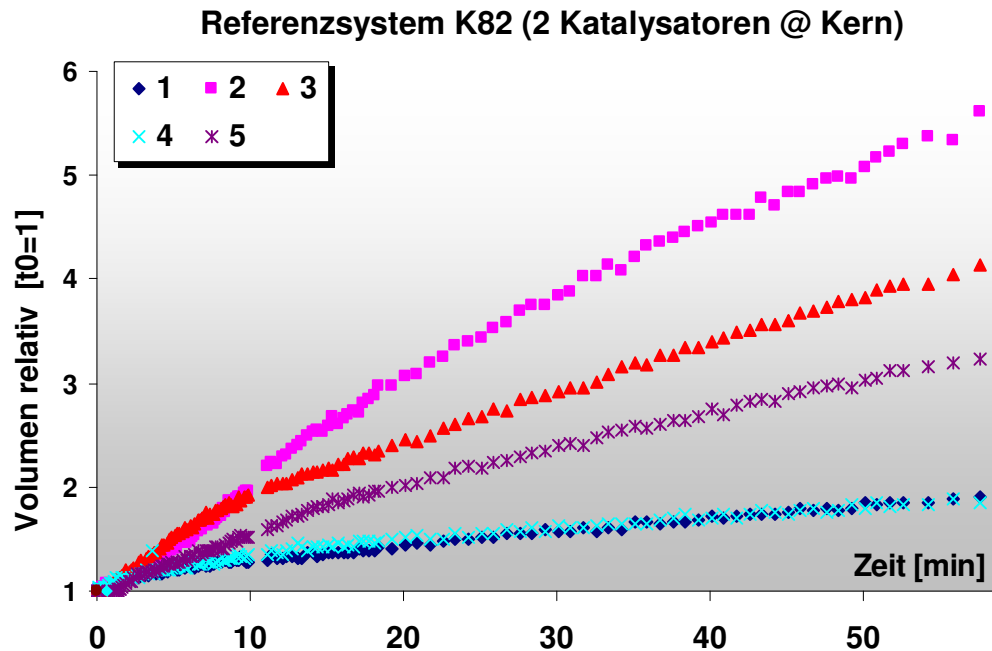


Abbildung 3-69: kinetisches Verhalten von sechs Katalysatorpartikeln (K82) in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h).

Das Fehlen einer Induktionsperiode und die ungleichmäßige Aktivitätsverteilung sind sowohl bei dem Kern-Schale-System als auch bei dem reinen Kern zu erkennen. Die gleichmäßige Abnahme der Aktivität während des Reaktionsverlaufs war ein Indiz dafür, daß der beobachtete Reaktionsverlauf beim Kern-Schale-Katalysatorsystem, bei dem die Aktivität sich nicht oder nur langsamer abschwächt, *nicht* auf die Polymerisationseigenschaften der beiden Katalysatoren selbst, sondern auf deren unterschiedliche Trägerung als Mischung auf MAO-Silika bzw. als Kern-Schale-Partikel zurückzuführen war.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Polymers ergab eine Oberflächenmorphologie, bei der in *keinem* der ca. 10 untersuchten Partikel ein Blumenkohl-artiges Fragmentieren zu erkennen war (Abbildung 3-70, links). Die Morphologie der Polymerdomänen ähnelte eher der glatten Polymerschicht, welche bereits bei der Polymerisation von K81 beobachtet wurde (Abbildung

3-68, rechts unten) als der Spinnennetz-artigen Struktur bei der Polymerisation von K80 (Abbildung 3-67, rechts).

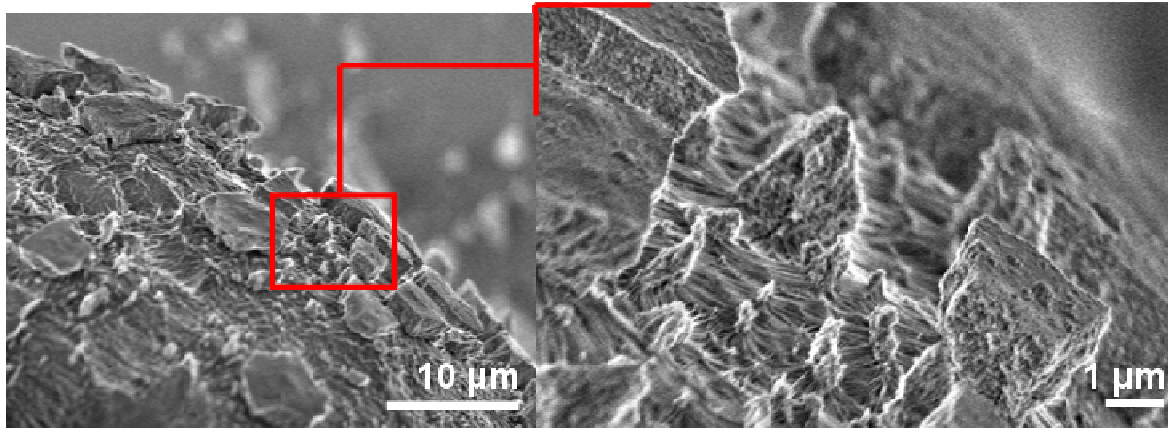


Abbildung 3-70: Rasterelektronische Untersuchung der Oberflächenstruktur der Partikel (K82) nach der Polymerisation von Ethen.

Somit weist die Partikelmorphologie auf ein anderes Fragmentierungsmuster des mit zwei Katalysatoren beladenen Silikakerns K82 ( $\text{MAO-FI/MBI@MAO-SiO}_2$ ) hin als dies bei K80 ( $\text{MAO-FI@MAO-SiO}_2$ ) der Fall ist. Offenbar war also der MBI-Katalysator und nicht das Trägerungsmaterial PEO-PS für die beobachtete unterschiedliche, glatte Polymerstruktur auch im Fall von K81 verantwortlich.

Zur Klärung der Frage, inwiefern das in der Schale zusätzlich bereitgestellte Trägermaterial bzw. der mutmaßlich dort geträgerte Katalysator für die höhere Aktivität des Kern-Schale-Katalysatorsystems als der Kernkatalysator verantwortlich war, wurde die relative Aktivität bzw. Volumenzunahme von K82, des mit beiden (Post-)Metallocenen geträgerten Kerns zu dem reinen Kern K80 und zu K81 ermittelt (Abbildung 3-71, links).

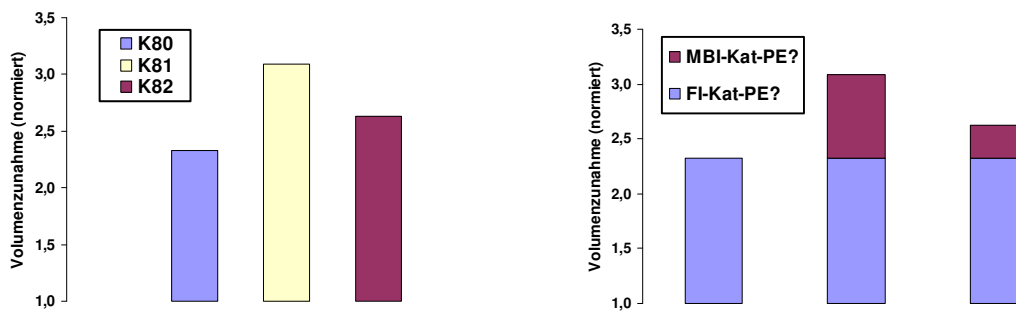


Abbildung 3-71: Relative Volumenzunahme von K80, K81 und K82 in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h, Gasphase) durch die Auswertung von jeweils 30-40 Partikeln; unterschiedliche Polymerisationsaktivität (links) und daraus abgeleitete *hypothetische* PE-Anteile der beiden Katalysatoren FI und MBI (rechts).

Die absolute Volumenzunahme wich dabei gegenüber der in Abbildung 3-65 dargestellten Polymerisation von Ethen durch K80 und K81 um ca. 25 % ab. Der Grund liegt vermutlich an der statistisch zu geringen Anzahl an ausgewerteten Partikeln für ein in der Partikelaktivität heterogenes System wie MAO-(Post-)Metallocen/Silika (Abschnitt 3.2.3.2), um eine quantitativ exakte Reproduzierbarkeit zu erreichen. Es konnte jedoch wie bereits zuvor eine signifikante Aktivitätszunahme des Kern-Schale-Systems gegenüber dem reinen Kern ( $\Delta K81/\Delta K80 = 160\%$ ) beobachtet werden. Damit konnte die bereits bei der Trägerung gemachte Beobachtung (Abbildung 3-64), daß offenbar auf dem Kern-Schale-Träger eine höhere Schalenkatalysatormenge geträgert werden kann, bestätigt werden. Das neu aufgebrachte Schalenmaterial diene somit als Trägermaterial für den zusätzlich eingebrachten MBI-Katalysator. Ob sich die gemessene zusätzliche Aktivität der spezifischen Molekulargewichtsverteilung des Schalenkatalysators MBI zuordnen läßt und die in Abbildung 3-71, rechts, postulierte Zuordnung der PE-Anteile zu den beiden Katalysatoren bewahrheitet, mußten weitere Polymerisationen, welche genügend PE für die analytischen Untersuchungen zur Verfügung stellten, klären (Abschnitt 3.4.3).

Die Aktivitätszunahme des mit zwei Katalysatoren beladenen MAO-Silika K82 gegenüber dem reinen Kern konnte nicht ohne weiteres auf eine zusätzliche Beladung mit weiterem (Schalen-)Katalysatormaterial zurückgeführt werden, da der Kernkatalysator K80 bereits mit dem MAO-FI-Katalysator vollständig bedeckt sein müsste und die Umsetzung des MBI-Katalysators mit K80 bei der Synthese des Referenzkatalysatorsystems K82 zu einem Austausch eines Teils des FI-Katalysators durch MBI-Katalysator führen kann. Darauf deuteten auch die mit 4,5 % bei K82 gegenüber 4,2 % im Fall von K80 praktisch identischen Kohlenstoffanteile in der Elementaranalyse hin. Bei einer Zunahme von MAO-(Post-)Metallocen-Katalysator durch die vollständige zusätzliche Beladung hätte dieser Wert bei der Synthese von K82 aus K80 um etwa 2 % ansteigen müssen.

### 3.4.2.2 Polymerisation von Ethen durch das Schalenkatalysatorsystem

Die Polymerisation von Ethen durch K86 zeigte ein völlig anderes kinetisches Verhalten als die Katalysatorsysteme K80, K81 und K82 (Abbildung 3-72).

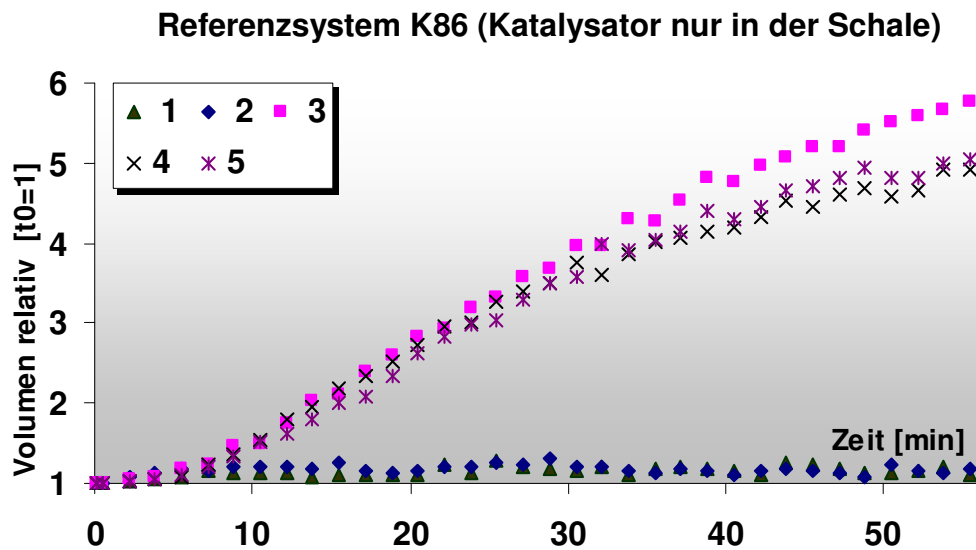


Abbildung 3-72: Kinetisches Verhalten von fünf Katalysatorpartikeln (K86) in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70 °C, 1h).

Es ist ein verzögerter Beginn der Polymerisation zu beobachten, wie er eigentlich für Silika-getragerte Polymerisationen<sup>50</sup> erwartet wird (Induktionsperiode, Abschnitt 1.3.1.2 und 3.2.3.2). Gleichzeitig sind zwei Gruppen von Partikeln kinetisch unterscheidbar; während bei einem Teil der beobachteten Partikel nach ca. 10 Minuten ein starkes Größenwachstum beginnt, ist bei einem anderen Teil der Partikel auch nach einer Stunde keine Volumenzunahme zu beobachten. Dies ist ein Befund, der dem bekannten, rasch einsetzenden Fragmentierungsverhalten reiner PS-Träger in keiner Weise entspricht (Abschnitt 1.3.1.2), bei welchen ohne Induktionsperiode bereits von Anfang an eine starke Volumenzunahme einsetzt. Vergleicht man die kinetische Entwicklung aus Abbildung 3-72 (reiner Schalenkatalysator) mit jener des Kerns-Systems sowie jener des Kern-Schale-Systems (Abbildung 3-66), so ergibt sich, daß die beim Kern-Schale-System K81 im Vergleich mit dem Kern *zusätzlich* vorhandene Polymerisationsaktivität, welche ca. nach 10 Minuten einsetzte, gut mit dem Reaktionsverlauf der reinen Schalenpolymerisation (K86) erklärt werden kann.

Die Polymerisationsaktivität, welche dem Anteil des Schalenkatalysators zuzuordnen ist, setzte offensichtlich erst mit einer gewissen Verzögerung ein.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Partikel nach der Polymerisation soll im Folgenden Aufschluß über die beobachtete Induktionsperiode sowie über die Inaktivität eines Teils der K86-Partikel geben (Abbildung 3-73).

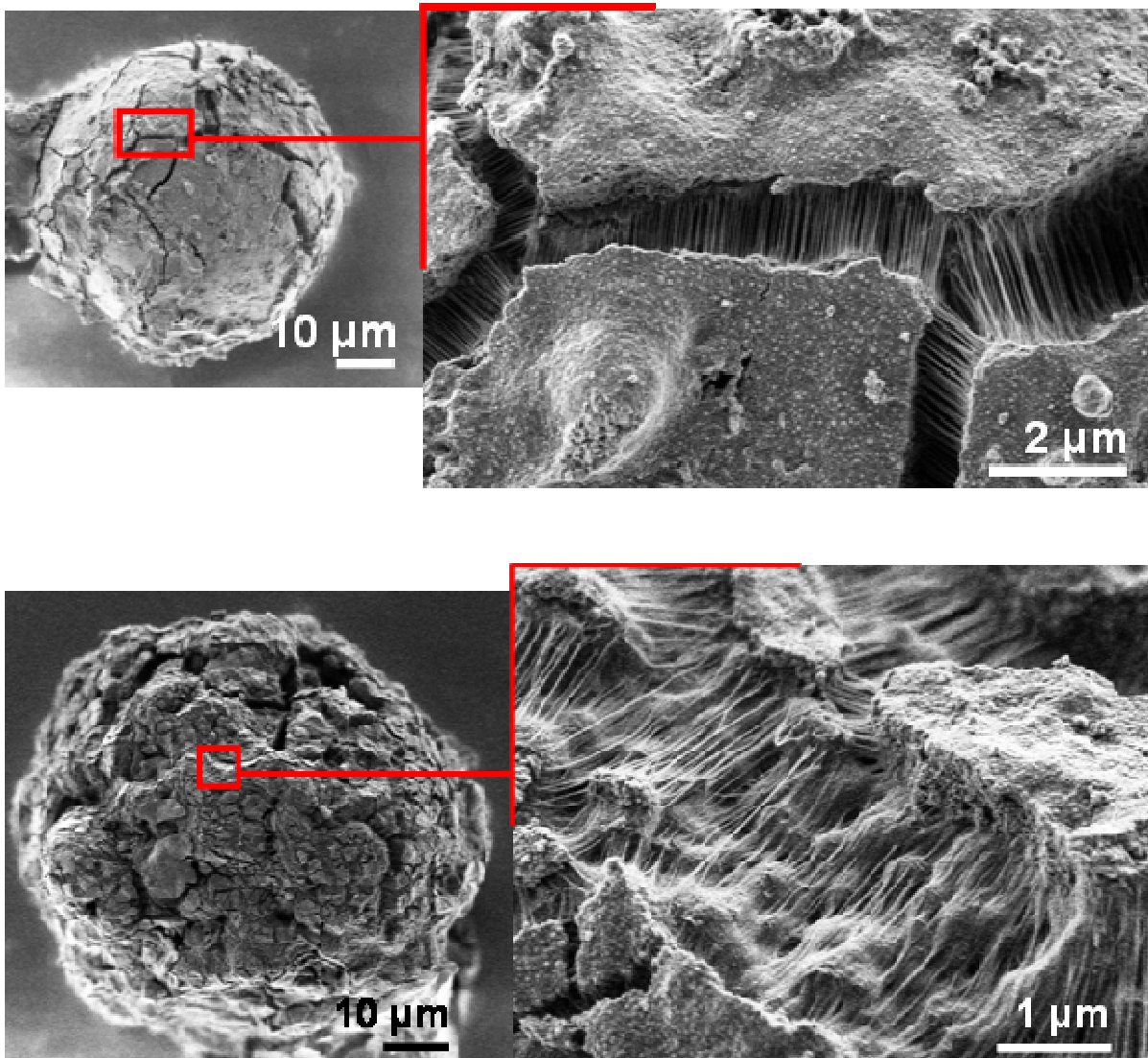


Abbildung 3-73: K86 nach der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h, Gasphase). Ein kaum fragmentierter Partikel (oben) sowie ein stark fragmentierter Partikel (unten).

Man erkennt zwei Typen von Katalysatorpartikeln. Während ein Teil der Partikel nur Risse aufzeigt, in denen PE-Fäden zu erkennen sind (Abbildung 3-73, oben), sind andere Partikel nahezu an ihrer gesamten Oberfläche mit PE-Domänen durchsetzt (Abbildung 3-73, unten). Es konnte, anders als bei der Auswertung der Flächenzunahme bei *allen* beobachteten Partikeln (ca. 15 Stück) eine Polymerisationsaktivität beobachtet werden; diese war allerdings bei ca. der Hälfte der Partikel offenbar auf die Polymerisation *in* der Schale beschränkt und führte nicht zu einer in der Videomikroskopie meßbaren Volumenzunahme.

Für das unterschiedliche Verhalten der Partikel, welche entweder als Schalen-Katalysatoren mit starker Volumenzunahme vorliegen oder als *scheinbar* völlig polymerisationsinaktive Partikel, wird folgende Erklärung diskutiert: das System K86 unterscheidet sich von Kern-Schale-Systemen und von rein PS-geträgerten Systemen durch die ausschließliche Anwesenheit von Katalysator *in der Schale* des Partikels. Durch die dadurch nicht vorhandene Polymerisation von Ethen im Inneren des Partikels fallen Scherkräfte aus dem Partikelinneren durch die Volumenzunahme des Partikels während der Polymerisation weg. Dies führt dazu, daß nach einer anfänglichen Polymerisation in der PEO-PS-Schicht, welche bei *allen Partikeln* mittels SEM beobachtet wurde, die Scherkräfte aus dieser im Verhältnis zum Gesamtdurchmesser des Partikels dünnen Schicht nicht in jedem Fall ausreichen, um ein „Ausbrechen“ der aktiven Zentren aus der Schale zu ermöglichen. Somit würden sich die aktiven Zentren in der PEO-PS/PE-Schicht selbst einpolymerisieren. Diese Hypothese würde auch das verzögerte Partikelwachstum (Abbildung 3-72) erklären, da erst bei vollständiger Verfüllung des Schalenbereichs mit Polymer bei einem Teil der Partikel ein Aufbrechen der Schale und damit der Beginn der Volumenzunahme eintritt (Abbildung 3-74).



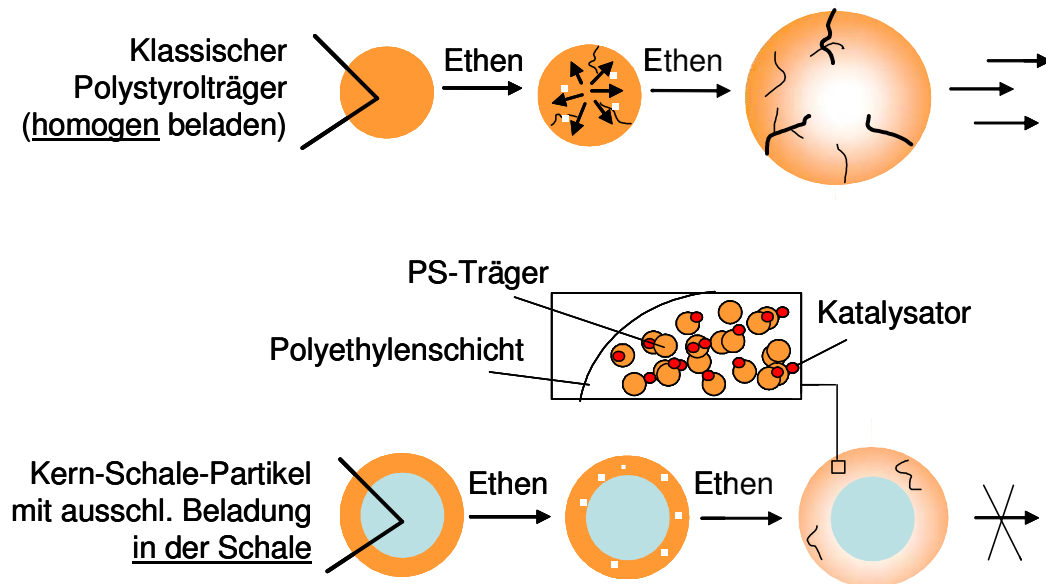


Abbildung 3-74: Modell zur Erklärung der teilweisen Inaktivität von K86. Ein klassischer reiner PS-Träger (oben) im Vergleich mit einem inaktiven Partikel mit ausschließlicher Beladung von Katalysator in der Schale (unten, K86).

In herkömmlichen „reinen“ Polystyrolträgern (Abbildung 3-74, oben) führt die gute Permeabilität der PS-Schicht, zusammen mit der Aktivität des Katalysators auch im Kern, zur raschen Fragmentierung des Trägers. Falls *nur in der Schale* Polymerisationsaktivität auftritt, wie dies beim Referenzsystem K86 der Fall war (Abbildung 3-74, unten), kann bei einem Teil der Partikel die Scherkraft zum Fragmentieren der Schale zu gering sein und es nur zur vereinzelt Rißbildung kommen. Dies würde zu einer Morphologie der Partikel führen würde, wie sie in Abbildung 3-73 (oben) beobachtet wurde. In diesem Fall wären die aktiven Zentren in der PE-Schicht eingeschlossen.

Zwar könnte es ebenfalls sein, daß die Katalysatorbeladung mit MAO-MBI zu inhomogen war, um auf jedem Partikel in der Schale Polymerisationsaktivität zu entwickeln. Dagegen spricht allerdings die mittels LSCFM und SEM beobachtete

nahezu vollständige Bedeckung der Partikel mit einer PS-Schicht (Abbildung 3-62 und Abbildung 3-63) und die in allen Fällen mittels SEM beobachtete Polymerbildung (Abbildung 3-73).

Zur Klärung der Frage, ob und wann in der Schale von jedem Katalysatorkorn des Kern-Schale-Katalysatorsystems von Beginn an Polymerisationsaktivität vorhanden war, wurden im nächsten Schritt Polymerisationen mittels K80 und K81 durchgeführt, die nach kürzeren Reaktionszeiten abgebrochen werden.

### 3.4.2.3 Kurzzeitpolymerisationen des Kern-Schale-Systems

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Partikel im frühen Stadium der Polymerisation wurden Polymerisationen unter analogen Bedingungen wie im vorherigen Abschnitt mittels des Kern-Schale-Systems K81 nach 30 Sekunden bzw. 3 Minuten abgebrochen und die so erhaltenen Partikel raster-elektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 3-75 und Abbildung 3-76).

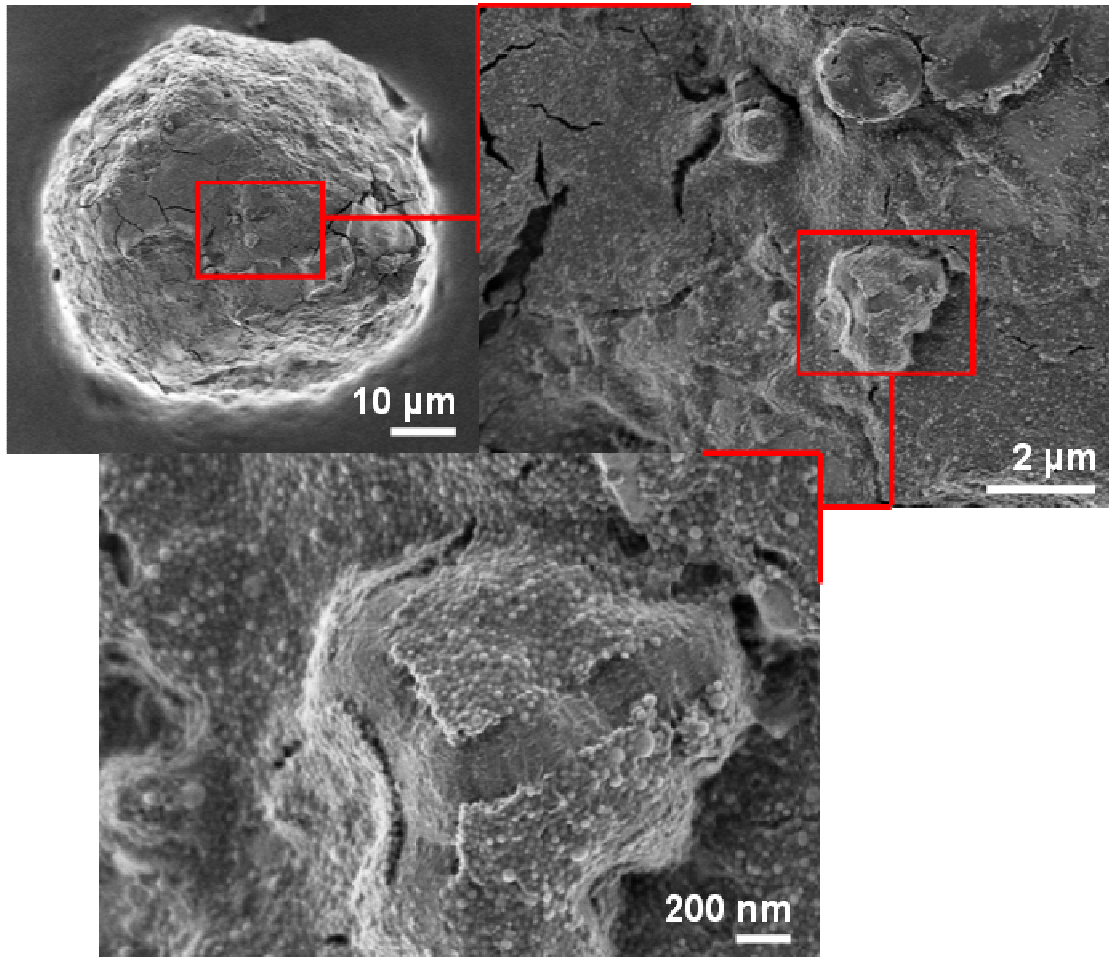


Abbildung 3-75: Kern-Schale-Partikel nach Ethenpolymerisation von K81 (70°C, 4 bar, Gasphase, nach 30 Sekunden).

Man erkennt bereits nach 30 Sekunden Polymerisationsdauer Risse in dem Partikel, die sich durch die einsetzende Polymerisation gebildet haben. Diese unterscheiden sich von den Rissen, die durch die Trocknung der Partikel entstehen durch die in ihnen erkennbaren Polymerfäden und konnten bei ca. sieben von zehn untersuchten Partikeln beobachtet werden (Abbildung 3-76).

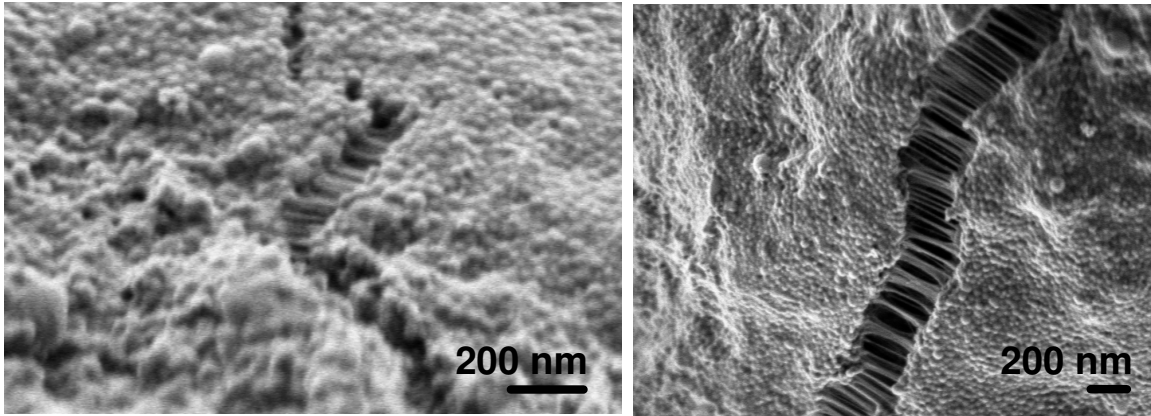


Abbildung 3-76: Detailansicht zweier Kern-Schale-Partikel aus der Ethenpolymerisation von K81 (70°C, 4 bar, Gasphase, nach 30 Sekunden).

Die Ergebnisse zeigten, daß die Polymerisation an der Oberfläche der Partikel bereits in den ersten 30 Sekunden einsetzte und das Wachstum der Polyethylen-domänen *aus der Schale heraus* bereits zu Beginn der Polymerisation gut nachvollzogen werden konnte.

Nach drei Minuten Polymerisationsdauer konnte bei allen zehn untersuchten Partikeln eine Polymerisationsaktivität festgestellt werden, bei manchen Partikeln läßt sich bei einem geeigneten Betrachtungswinkel in der Schale „Blasen“-artige Strukturen beobachten, die dem wachsenden Polymer zugeordnet werden können (Abbildung 3-77).

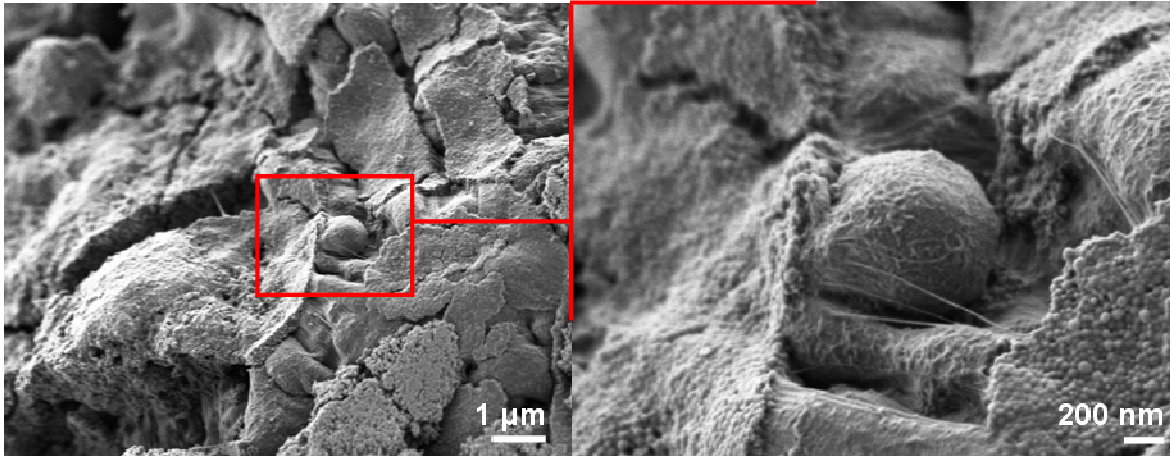


Abbildung 3-77: Kern-Schale-Partikel K81 nach 3 Minuten Ethenpolymerisation (70°C, 4 bar, Gasphase).

Vergleichend dazu wurden analog elektronenmikroskopische Untersuchungen des reinen Kernkatalysators K80 nach Kurzzeitpolymerisationen von Ethen untersucht (Abbildung 3-78).

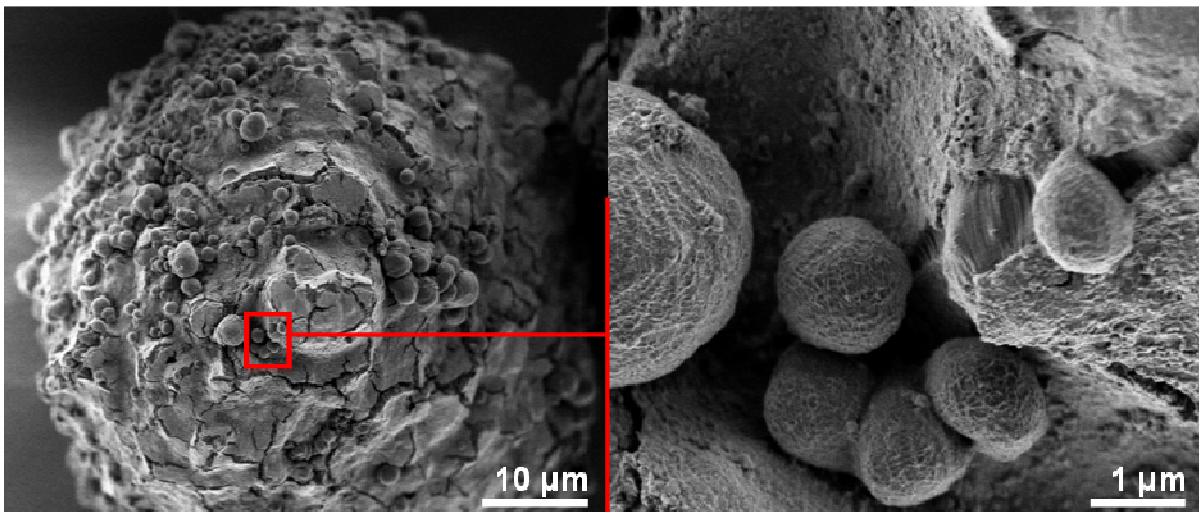


Abbildung 3-78: Kern-Partikel K80 nach 3 Minuten Ethenpolymerisation (70°C, 4 bar, Gasphase).

Dabei fiel auf, daß weniger Polymerisationsdomänen *im* Partikel (Abbildung 3-78, rechts, rechter Bildausschnitt – „Aufreißen“ der oberen Silikaschicht), sondern

vor allem ein „Blasen“-artiges Wachstum *auf* der Oberfläche oder in den Spalten der Oberfläche der Partikel zu beobachten ist.

Da somit auch nach fortgeschrittener Polymerisation zwischen diesen Blasen noch Raum für die Diffusion des Monomers zur Partikeloberfläche und somit zu den aktiven Zentren im Inneren des Partikels vorhanden ist, anders als dies der Fall wäre, wenn eine geschlossene Polymerschicht entstünde, könnte dies das völlige Fehlen einer Induktionsperiode (Abbildung 3-66, oben, bzw. Abbildung 3-66, unten als Kern der Kern-Schale-Struktur) im Katalysatorsystem FI@MAO-SiO<sub>2</sub> erklären.

Die Interpretation dieser Aufnahmen war naturgemäß auf die Oberfläche beschränkt und daher für die Bestimmung des Ursprungs der Polymerisationsaktivität, insbesondere bezüglich der Polymerisationsaktivität im Kern, nur begrenzt geeignet. Dennoch gaben diese Bilder einen Hinweis darauf, daß eine Polymerisation von Ethen durch K81 „aus dem Polystyrol heraus“ tatsächlich stattfand.

Ob die zusätzliche Aktivität allerdings vom (Schalenkatalysator) MAO-MBI ausgeht oder eventuell doch nur durch einen in die Schale eingetragenen (Kernkatalysator) MAO-FI verursacht wird, konnte durch diese Experimente alleine nicht gezeigt werden. Zur Zuordnung der Polymerisationsaktivität zu einem spezifischen Katalysator war es somit unerlässlich, die Molekulargewichte der verschiedenen Polymere zu bestimmen.

Daher wurden zum Erhalt von ausreichend Polyethylen zur Molekulargewichtsbestimmung, aber auch zur *quantitativen* Aktivitätsbestimmung im Folgenden Suspensionspolymerisationen von Ethen mittels der Katalysatorsysteme K80 bis K82 durchgeführt.

### 3.4.3 Suspensionspolymerisationen

Die Polymerisationen von Ethen mittels des Kern-Schale-Systems, dem Kernkatalysator und dem Referenzsystem (K80 bis K82, Tabelle 3-4) in Suspension wurden jeweils bei zwei verschiedenen Drücken durchgeführt. Um den Einfluß des Druckes und des Reaktionsmediums (Suspension oder Gasphase) auf die Aktivitäten der Katalysatoren und die Molekulargewichtsverteilungen der Produkte besser nachvollziehen zu können, werden schrittweise die Reaktionsbedingungen variiert. In einem ersten Schritt wurde die Polymerisation unter analogen Bedingungen wie in der Gasphase, allerdings in Heptan als Lösungsmittel, durchgeführt (1h, 70°C, 4 bar). In einem zweiten Schritt wird Ethen unter Bedingungen polymerisiert, welche auch in industriellen Hochdruckpolymerisationen wie bspw. dem Phillips-Prozeß<sup>104,10</sup> herrschen (Isobutan, 30 bar).

#### 3.4.3.1 Niederdruckpolymerisationen

Es wurden bei 4 bar und 70°C Polymerisationen in Heptan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Aktivität des Kern-Schale-Systems war mit  $155 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  gegenüber jener des reinen Kerns mit  $120 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  signifikant höher, während jene des Referenzkatalysatorsystems mit beiden Katalysatoren auf dem Kern eine Aktivität von  $150 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  aufzeigte.

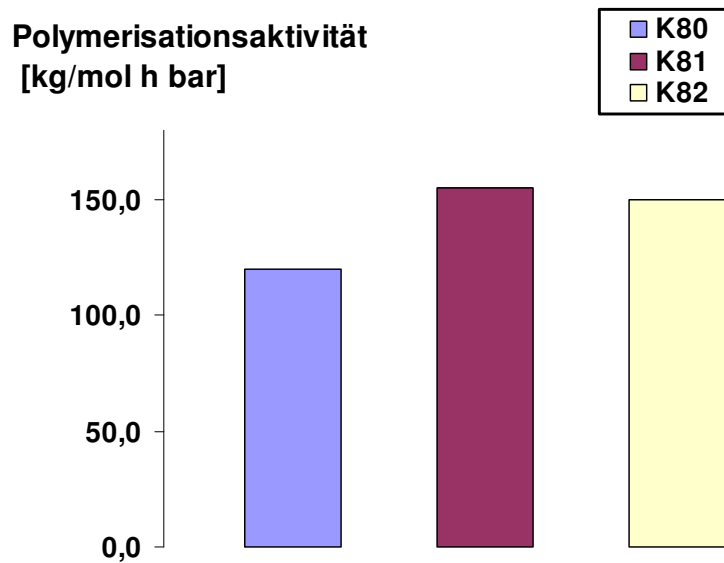


Abbildung 3-79: Relative Volumenzunahme von K80 und K81 in der Ethenpolymerisation (4 bar, 70°C, 1h, Gasphase) durch die Auswertung von jeweils 30-40 Partikeln.

Die Aktivitäten der Katalysatorsysteme zeigten somit *relativ zueinander* das gleiche Muster auf wie bereits in der Gasphasenpolymerisation (Abbildung 3-71). Die absoluten Aktivitäten befanden sich in einer für auf Silika geträgerten Katalysatoren typischen<sup>39</sup> Größenordnung.

Es kann bei der Molekulargewichtsverteilung des durch die Polymerisation des Kern-Schale-Katalysatorsystems K81 erhalten Polyethylens, neben einem Molekulargewichtmaximum bei 700.000 g/mol, welches dem durch reinen FI-Katalysator erhaltenen UHMWPE entspricht, eine Schulter bei einem Mp von 200.000 g/mol detektiert werden (Abbildung 3-80).



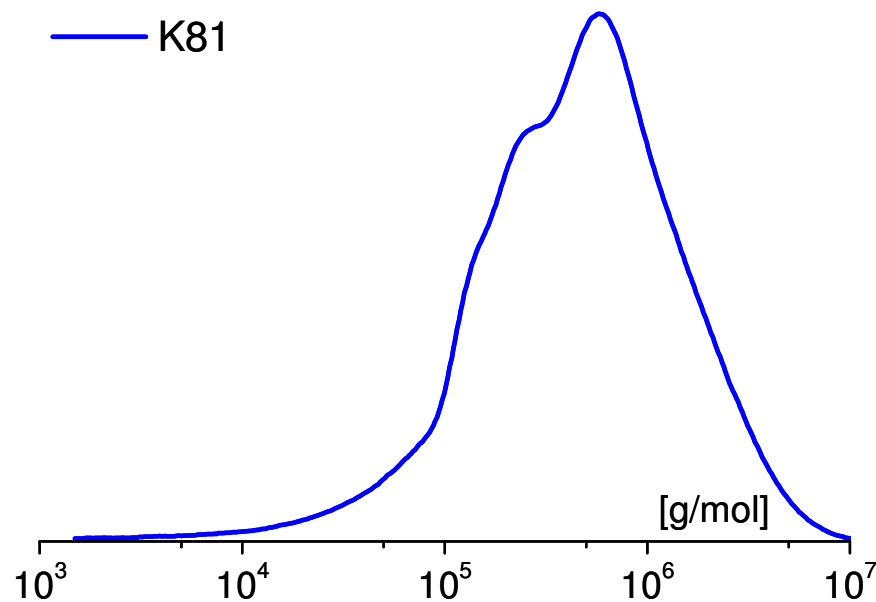


Abbildung 3-80: Molekulargewichtsverteilung der Polymerisation von Ethen durch K81 (4 bar, 70°C, 1h, Gasphase).

Eine GPC-Messung des reinen Kernkatalysatorsystems K80 gelang aus Gründen der schlechten Löslichkeit des Polymers nicht.

Die Molekulargewichtsverteilung des Kern-Schale-Katalysatorsystems deutete auf eine dominierende Polymerisationsaktivität des FI-Katalysators und eine verhältnismäßig schwache Polymerisationsaktivität des MBI-Katalysators hin. Dabei zeigte sich allerdings auch, daß eine *quantitative* Zuordnung auf Grund der nicht vorhandenen Trennung der Signale nur mit gewissen Einschränkungen mittels Dekonvolutionsverfahren möglich ist. Hiernach betrug das Verhältnis des Polyethylens, welches durch den MBI-Katalysator hergestellt wurde, zu UHMWPE bei den durch K81 und K82 hergestellten Polymeren, ca. 5 - 8 % und war damit deutlich niedriger als die gemessene Aktivitätszunahme gegenüber dem reinen Kernsystem K80 von 30 % (K81) bzw. 25 % (K82). Die Aktivitätszunahme der Katalysatorsysteme K81 und K82 ließ sich daher nicht ohne weiteres der Poly-

merisationsaktivität des neu in das System eingebrachten MAO-MBI-Katalysators zuordnen, wie dies in Abbildung 3-71, rechts, hypothetisch dargestellt wurde.

Die Untersuchung einzelner Katalysatorpartikel nach der Polymerisation mittels LSCFM bestätigte die Stabilität der Kern-Schale-Struktur (Abbildung 3-81).

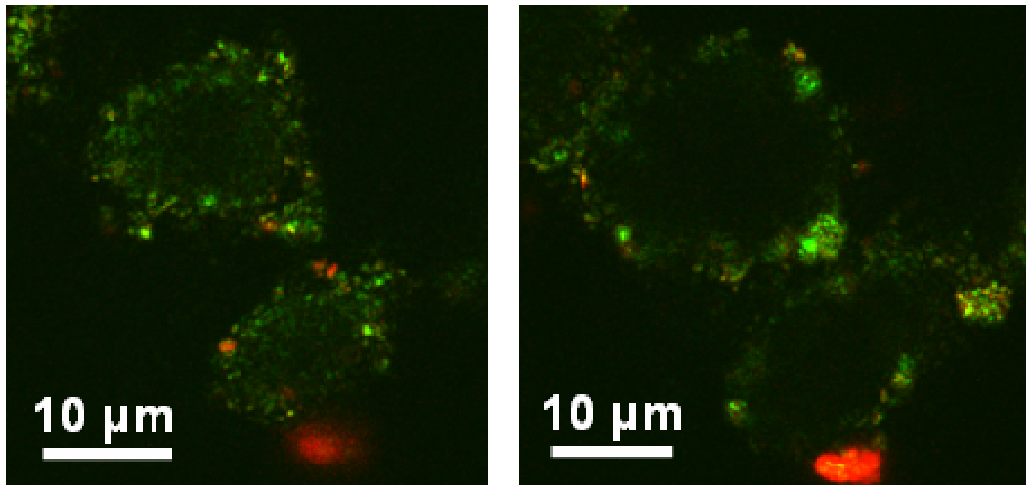


Abbildung 3-81: LSCFM-Untersuchung von K81 nach der Polymerisation, abgebildet sind zwei Schnitte im Randbereich zweier Partikel.

In den in Abbildung 3-81 rot dargestellten Bereichen (Detektionsmaximum) ist eine hohe Konzentration an Farbstoff und somit an farbstoffmarkierten PEO-PS-Partikeln zu erkennen. Diese entsprechen den bereits vor der Polymerisation vorhandenen Aggregaten (Abbildung 3-40) und deuteten darauf hin, daß diese nach dem hier untersuchten Polymerisationszeitraum (1h) zumindest zum Teil noch hoch konzentriert und somit unfragmentiert vorliegen.

Es überwiegen grün dargestellte Domänen, die die Konzentration des Schalenmaterials in dem expandieren Silika/PEO-PS/Polyethylen-Partikel darstellen. Diese Domänen entsprechen der homogenen Schicht an PEO-PS-Schalenmaterial, welche in sub- $\mu\text{m}$  großen Fragmenten vorliegt.

Da an Hand der beiden abgebildeten Partikel erkannt werden konnte, daß die Verteilung des Farbstoffes der Form einer Hohlkugel entspricht, bedeutete dies,

daß die Morphologie des Kern-Schale-Katalysatorsystems MAO-MBI@PEO-PS / MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub> auch unter Suspensionspolymerisationsbedingungen erhalten blieb. So konnte das Ergebnis der Stabilitätsexperimente, die in Abschnitt 3.3.2.5.6 mit durch Route III hergestellten Kern-Schale-Partikeln durchgeführt wurden, bestätigt werden.

### 3.4.3.2 Hochdruckpolymerisationen

Im Folgenden sollte untersucht werden, wie sich die Kern-Schale-Partikel unter industriellen Polymerisationsbedingungen (1h, 70°C, 30 bar) in Bezug auf die Aktivität und Molekulargewichtsverteilung verhalten.

Die Aktivitäten beider Katalysatorsysteme nahmen dabei drastisch auf 670 kg h<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> zu (Abbildung 3-82).

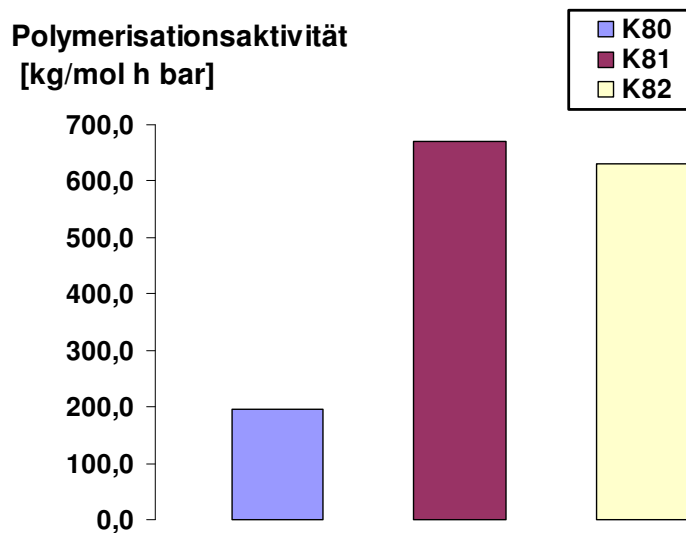


Abbildung 3-82: Die Polymerisationsaktivitäten von K80, K81 und K82 bei 1h, 70°C und 30 bar.

Die Aktivitätszunahme des reinen Kerns gegenüber der Niederdruckpolymerisation war mit 195 kg h<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> deutlich geringer, während auch der mit beiden

Katalysatoren beladene Kern eine deutliche Aktivitätszunahme auf  $650 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  aufweist.

Die teilweise deutlich gesteigerte Aktivität ist vermutlich durch das bessere Fragmentierungsverhalten bei höheren Polymerisationsdrücken zu erklären.

Es konnten bei der Molekulargewichtsverteilung des durch K81 hergestellten Polyethylens lediglich ein Mp bei  $910.000 \text{ g/mol}$  erhalten werden, welcher in etwa jenem des durch die Polymerisation des Katalysatorsystems K80 erhaltenen Mp bei  $1.080.000 \text{ g/mol}$  entsprach (Abbildung 3-83).

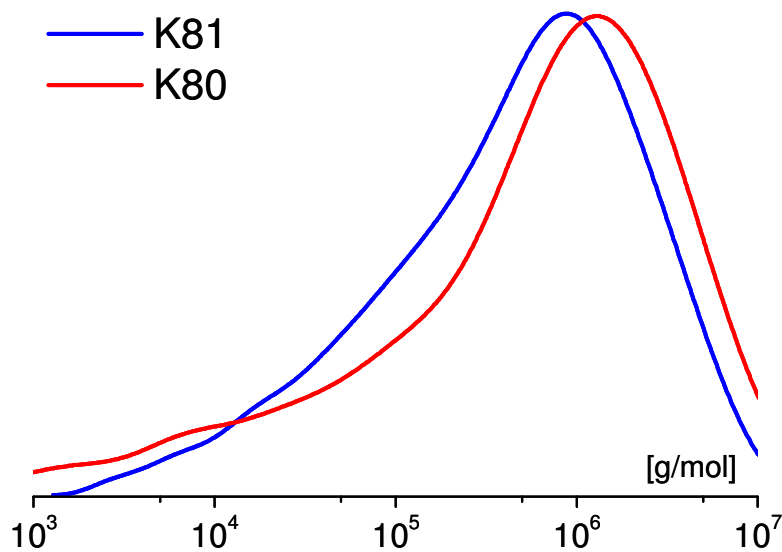


Abbildung 3-83: Molekulargewichtsverteilungen der Hochdruckpolymerisationen von Ethen durch K80 und K81 (1h,  $70^\circ\text{C}$ , 30 bar).

Somit konnte trotz der Aktivitätszunahme beim Kern-Schale-Katalysatorsystem K81 *keine* bimodale Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, wie sie bei einer Aktivität beider Katalysatoren zu erwarten gewesen wäre.

Die Polydispersität des UHMWPE ist unter diesen Polymerisationsbedingungen (FI-Katalysator mit Scavenger in Suspensionspolymerisation) auf Grund von

Kettenübertragungsreaktionen mit 21 sehr hoch, ein Überschuß von UHMWPE erschwert somit die Detektion eines evtl. vorhandenen zweiten, weniger aktiven Katalysators (MBI) mittels des durch ihn hergestellten Polymers. Das Molekulargewichtsmaximum des durch MBI hergestellten PE liegt bei ca. 250.000 g/mol (Abschnitt 3.2.5). Bei genauerer Betrachtung der Kurven der durch K80 und K81 hergestellten Produkte ist im Bereich von ca.  $2 \times 10^4$  bis  $3 \times 10^5$  g/mol eine leichte Änderung des Kurvenverlaufs zu erkennen, welche allerdings nicht quantifizierbar ist. Daher konnte keine Aussage über die relativen Aktivitäten von MBI zu FI aufgrund des dominierenden UHMWPE-Signals getroffen werden.

Der erwartete Anteil von durch MAO-MBI hergestelltem Polyethylen war somit auch in der Hochdruckpolymerisation systematisch niedriger als dies durch die relativen (Gasphase) und absoluten (Suspension) Vergleiche der Aktivitäten zu erwarten gewesen wäre. Eine denkbare Erklärung ist, daß überschüssiges, durch den Schalenkatalysator mit eingebrachtes, MAO als Co-Katalysator für den Kernkatalysator wirkte, indem es leichter in den Kern eindrang als die zwitterionische MAO-MBI-Spezies und somit im Stande war, im Kern inaktive FI-Katalysator-Zentren zu aktivieren.

Da die geplanten Untersuchungen, mittels derer durch Variation der Polymerisationsparameter der Einfluß des Druckes bzw. der Polymerisationsdauer auf das Verhältnis des „Kernkatalysatorpolymers“ zum „Schalenkatalysatorpolymer“ gemessen werden sollten, auf quantitativ auswertbare Molekulargewichtsmessungen angewiesen waren, wurden die Ethenpolymerisationsexperimente mit den FI- / MBI-Katalysatorsystemen nicht weiterverfolgt.

### 3.4.4 Zusammenfassung der Ethenpolymerisationen

Durch Polymerisationen von Ethen des Kern-Schale-Systems sowie der Referenzsysteme konnte sowohl in Gasphase (Vergleich der relativen Volumenzunahmen) als auch in Suspension (Vergleich der gravimetrisch ermittelten absoluten Aktivitäten) gezeigt werden, daß eine *zusätzliche* Polymerisationsaktivität im Verhältnis zum reinen Kern sowie zu einem analog geträgerten Kern mit den beiden im Kern-Schale-System verwendeten Katalysatoren erhalten werden konnte (Abschnitt 3.4.2 und 3.4.3). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß *in der Schale* bereits wenige Sekunden nach Beginn der Polymerisation erste Polyethylendomänen entstehen (Abschnitt 3.4.2.3). Damit steht fest, daß es mittels Route III gelingt, eine polymerisationsaktive Schicht auf einen Kernkatalysator aufzubringen, ohne die Aktivität des Kerns zu beeinträchtigen. Ebenfalls wurde die Stabilität der PEO-PS-Schalenstruktur unter Suspensionspolymerisationsbedingungen bewiesen (Abbildung 3-81).

Die quantitative Zuordnung der Polymersorten UHMWPE und durch MBI hergestelltes PE zu den Katalysatoren in verschiedenen Bereichen des Kern-Schale-Systems gelang nicht. Dies lag an der im Verhältnis zum FI-Katalysator scheinbar zu geringen Aktivität des MBI-Katalysators (Abbildung 3-80 und Abbildung 3-83) und an der zu breiten Molekulargewichtsverteilung des FI-Katalysators, welche eine quantitative Auswertung nicht ermöglicht. Zudem erschwerten Löslichkeitsprobleme einiger der UMWPE-Proben die Molekulargewichtsbestimmungen.

Desweiteren konnten auch die mit den Referenzsystemen ermittelten Polymerisationskinetiken nur teilweise zum Verständnis des Systems beitragen. Eine Zuordnung der verschiedenen in der Elektronenmikroskopie unterscheidbaren PE-Morphologien zu einem spezifischen Katalysator war prinzipiell schwierig, da das Fragmentierungsverhalten und die Aktivität bei den verschiedenen Partikeln einer Charge variierte.

Somit konnten auch die geplanten Experimente, mit denen durch Variation der Polymerisationsparameter die Ortsauflösung der Katalysatoren weiter untersucht werden sollte, mittels Ethenpolymerisationen nicht durchgeführt werden.

Stattdessen wurde nun versucht, die in den begrenzten analytischen Möglichkeiten der Polyethylenproben begründeten Probleme zu umgehen, und die in Abschnitt 3.2.2.2 vorgestellten Katalysatoren für die Propenpolymerisation zu verwenden. In diesem Fall sollte die analytische Auswertung der Polymerisationen durch die im Einzelnen zu Beginn von Abschnitt 3.5 beschriebenen analytischen Möglichkeiten leichter erreichbar sein.

## 3.5 Kern-Schale-Polymerisationen von Propen

### 3.5.1 Einleitende Überlegungen und Synthese der Katalysatorsysteme

Bevor die Ergebnisse der Polymerisationen vorgestellt werden, wird in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über die verwendeten Katalysatorsysteme gegeben. Außerdem wird in Abschnitt 3.5.1.1 detailliert auf die Problematik der schwierigen Analytik der Polymerproben eingegangen und in Abschnitt 3.5.1.2 Überlegungen zum kinetischen Ablauf der Polymerisation angestellt. Erst durch diese Überlegungen läßt sich die Beweisführung der Ortsauflösung nachvollziehen.

#### 3.5.1.1 Potentielle analytische Methoden

An Hand der Versuche in der Ethenpolymerisation konnte kein zwingender Beweis einer orts aufgelösten Trägerung der Katalysatoren erbracht werden (Abschnitt 3.4.4). Durch die chemische Ähnlichkeit verschiedener PE war man im Fall von Ethen als Monomer zwingend auf GPC-Analysen angewiesen. Demgegenüber bietet Polypropylen neben einer besseren Löslichkeit für die Probenvorbereitung in der GPC mit einem Stereozentrum in der Hauptkette weitere analytische Möglichkeiten zur Unterscheidung der Polymere. Insgesamt stehen vier Methoden zur Verfügung, die in der Lage sind, die Problematik der Quantifizierung der Polymeranteile der beiden verwendeten Katalysatoren analytisch zu lösen:

- 1) Die direkte Quantifizierung des entsprechenden Anteils der Stereoisomere von Kern- und Schalenpolymer läßt sich mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erreichen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß diese analytische



Methode verhältnismäßig aufwendig ist (integrierbare Langzeitmessung bei Hochtemperatur) und nur mit einer Auswahl an Polymerproben durchgeführt werden kann.

- 2) Das durch die beiden Propenkatalysatoren hergestellte Polymer besitzt eine deutlich geringere Polydispersität als der in der Ethenpolymerisation verwendete FI-Katalysator, was eventuell, anders als in der Ethenpolymerisation (Abbildung 3-83), eine quantitative Unterscheidung auch mittels GPC ermöglichen sollte. Zudem sind die verhältnismäßig niedermolekularen PP auf Grund ihrer besseren Löslichkeit einfacher zu vermessen.
- 3) Der Kristallinitätsgrad der synthetisierten Polymermischung hängt neben dem Molekulargewicht und weiteren Faktoren vor allem von der Taktizität des Polymers ab. So bildet lediglich das aus MBI hergestellte PP kristalline Domänen aus, während das durch MCP produzierte, ataktische PP amorph ist und dadurch mittels DSC prinzipiell unterschieden werden kann.
- 4) Die kinetische Untersuchung aller Katalysatorsysteme kann weiteren Aufschluß über den zeitlichen Ablauf der Katalysatoraktivitäten geben.

Die in den Punkten 1 bis 3 angesprochenen Parameter Molekulargewicht, Taktizität und Kristallinität des durch den MCP- und den MBI-Katalysator hergestellten PP wurden bereits in Abschnitt 3.2 untersucht (Tabelle 3-2). Die für beide Katalysatoren spezifischen Werte - hochmolekulares, kristallines und isotaktisches PP durch MBI und niedermolekulares, amorphes und ataktisches PP durch MCP - sollen nun zur Unterscheidbarkeit der Polymere genutzt werden. Auch die Anwesenheit einer Induktionsperiode, welche bereits bei der Propenpolymerisation durch MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> gezeigt werden konnte (Abbildung 3-8) und deren Ausprägung sich je nach Kristallinitätsgrad des Polymers stark unterscheidet, bietet weitere Möglichkeiten zum indirekten Nachweis der Ortsauflösung der Katalysatoren.

Da sowohl der Durchmesser des Silika-Kerns als auch die Dicke der PEO-PS-Schale von Partikel zu Partikel variieren können, soll dieser Beweis, um nicht bloß rein qualitativer Natur zu sein, nicht nur auf einzelne Partikel beschränkt sein (differentielle Methoden wie Einzelkornkinetik, Elektronenmikroskopie). Vielmehr sollen im Gegensatz zu den Ethenpolymerisationen (Abschnitt 3.4) nun verstärkt integrale Methoden, die eine quantitative Aussage über die gesamte Charge einer Polymerisation zulassen ( $^{13}\text{C}$ -NMR, GPC, DSC), genutzt werden.

### 3.5.1.2 Der kinetische Ablauf der Kern-Schale-Polymerisation

Zum Entwickeln einer Versuchsanordnung, die zweifelsfrei die orts aufgelöste Trägerung im Kern-Schale-System durch eine integrale Methode nachweisen kann, wird folgende Überlegung angestellt; die Schale liegt überwiegend homogen vor und ist einheitlich mit dem Schalenkatalysator beladen. Die Polymerisation beginnt in der Suspensionspolymerisation beim Einschleusen des Kern-Schale-Katalysatorsystems in das Reaktionsmedium und in der Gasphasenpolymerisation mit der Kontaktierung des Monomergases mit dem vorgelegten Katalysatorsystem. Dabei trifft das Monomer immer von außen auf den Kern-Schale-Partikel.

Aus diesen beiden Annahmen ergibt sich, daß erst *nach* der Diffusion durch die Schale des Partikels der Kernbereich des Katalysatorsystems mit dem Monomer in Kontakt kommt. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei vom Monomerdruck und der chemischen Natur des Monomers ab<sup>50</sup>. Da in dem Schalenbereich ein (Schalen-)Katalysator enthalten ist, wird die dort einsetzende Polymerisation die Zufuhr von Monomer in den Kern bzw. zum Kernkatalysatorsystem um einen Betrag, der von der Polymerisationsaktivität des Schalenbereiches abhängt, vermindern. Gleichzeitig wirkt die dadurch entstehende Polymerschicht als Barriere für das von außen nachströmende Monomergas. Dieser Effekt ist bereits bei herkömmlichen Systemen (reine Kernkatalysatorsysteme) bekannt und wurde in den Abschnitten 1.3.1.2 und 3.2.3.2 besprochen. Somit stellt sich zu Beginn der

Polymerisation ein Konzentrationsgradient des Monomergases von der äußeren bis zur inneren Grenze des Schalenmaterials ein (Abbildung 3-84).

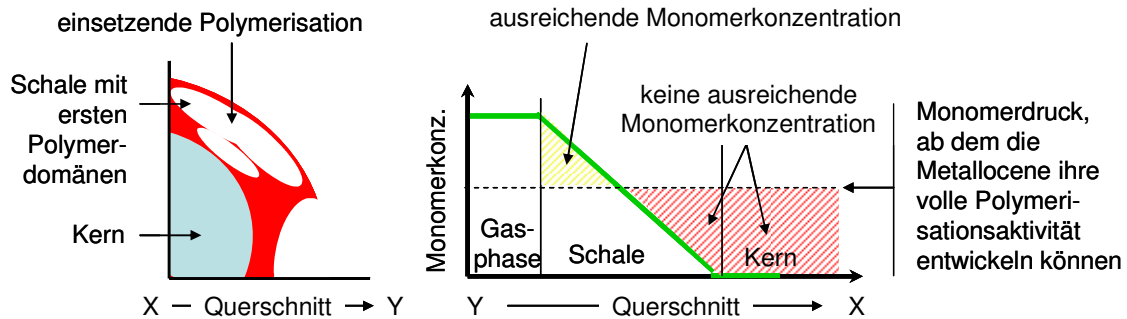


Abbildung 3-84: Querschnitt durch den Kern-Schale-Partikel zu Beginn der Polymerisation (Zeitpunkt A, links) und Darstellung des Konzentrationsgradienten des Monomergases (rechts).

Somit wird das Aufbrechen des Partikels, wie es am Ende der Induktionsperiode durch die Scherkräfte der Polymerisation im Inneren geschieht (vergleiche Abbildung 1-7 und Abbildung 3-8) unterbunden oder verzögert. Das Ausmaß dieser Verzögerung hängt davon ab, wie stark sich zu Beginn der Polymerisation (Zeitpunkt A) ein Konzentrationsgradient ausbildet. Erst nachdem die entstehende Polymerhülle durch das Aufbrechen des Partikels aufgerissen wird, ist die Reaktion nicht mehr diffusionskontrolliert, und der Kern des Partikels kann mit Monomer versorgt werden. Ab diesem Zeitpunkt (im Folgenden „Zeitpunkt B“) entfaltet der Kernkatalysator seine *volle* Polymerisationsaktivität (Abbildung 3-85), und die Reaktion ist thermodynamisch kontrolliert.

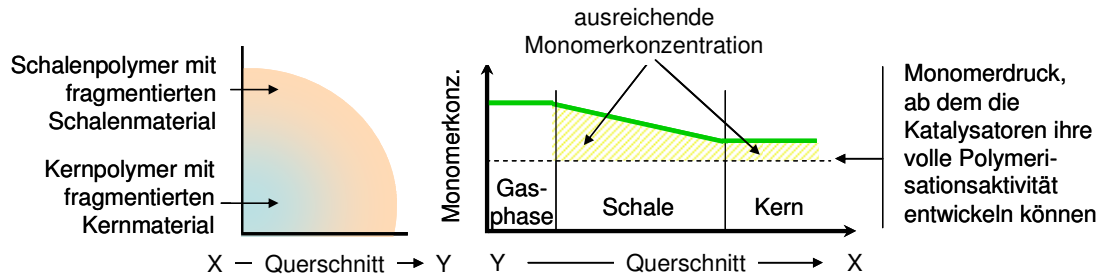


Abbildung 3-85: Querschnitt durch den Kern-Schale-Partikel zum Zeitpunkt B und Darstellung des Konzentrationsgradienten des Monomergases.

Für den restlichen Reaktionszeitraum können beide Katalysatoromänen ausreichend mit Monomer versorgt werden, und die relativen Aktivitäten der Katalysatoren zueinander bleiben konstant. Aus diesem Modell ergeben sich zwei Annahmen.

- 1) Die Polymerisationsaktivität des in der Schale befindlichen Katalysators ist im Verhältnis zur Polymerisationsaktivität des Kernkatalysators zu Beginn am höchsten und nimmt danach ab.
- 2) Dieses Verhalten tritt immer und unabhängig von den absoluten Aktivitäten der beiden Katalysatoren auf, kann aber sehr unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

Die Auswirkung auf das partielle Wachstum wird in Abbildung 3-86 dargestellt.

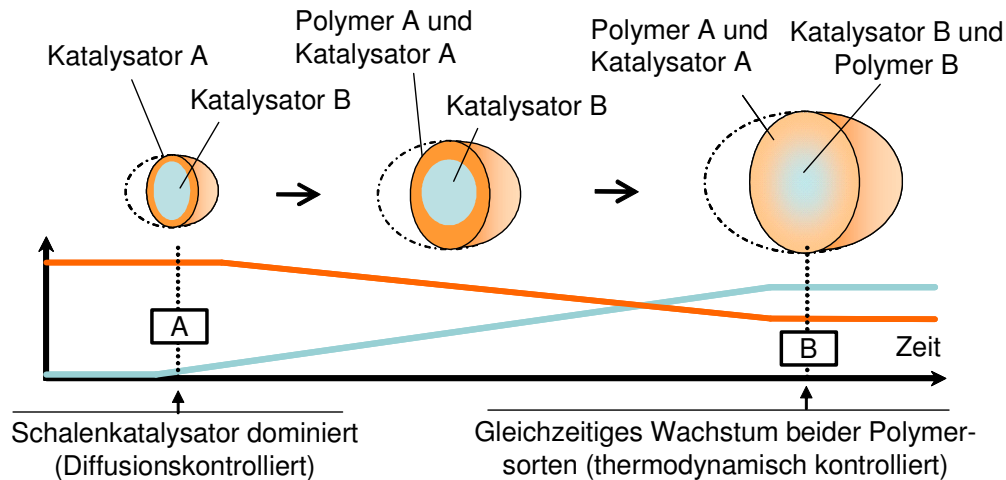


Abbildung 3-86: Partielle Polymerisationsaktivitäten mit zunehmender Reaktionsdauer. Die Zeitpunkte A und B entsprechen den jeweiligen Stadien, in welchen sich die Partikel befinden, wie sie in Abbildung 3-84 und Abbildung 3-85 dargestellt sind.

Zu Beginn der Polymerisation handelt es sich also um eine Reaktion, bei welcher die Polymerisation des Monomers durch den Schalenkatalysator begünstigt ist (Abbildung 3-84). Die relative Polymerisationsaktivität des Schalenkatalysators zum Kernkatalysator nimmt nach diesem Zeitraum so lange ab, bis beide Katalysatoren ausreichend mit Monomer versorgt werden und die Aktivität des jeweiligen Katalysators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird (Abbildung 3-85). Dieser Zeitraum hängt dabei von der Dicke der Schale, von der Beladung der Schale mit aktiven Zentren, von der absoluten Aktivität der aktiven Zentren, der Struktur und der Dicke des in der Schale gebildeten Polymers sowie der Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers durch die Schale und das Schalenpolymer ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers, ebenso wie die Aktivität des Schalenkatalysators sowie die Struktur des entstehenden Polymers hängen wiederum von den Polymerisationsbedingungen Temperatur und Druck ab.

Es ergibt sich somit ein sehr komplexes System, dessen quantitative mathematische Beschreibung bspw. durch die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Vielmehr soll es stattdessen im Folgenden darum gehen, zu untersuchen, ob die erwartete zeitabhängige Polymerisa-

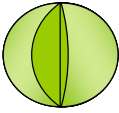
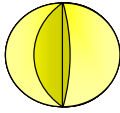
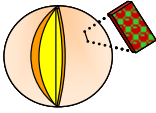
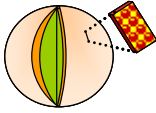
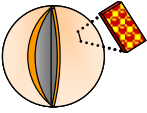
tion in der Schale und im Kern sich in einer *zeitabhängigen Produktverteilung* niederschlägt.

Sollte unabhängig von der verwendeten Katalysatorkombination bei einer orts aufgelösten Kern-Schale-Trägerung in einem frühen Stadium der Anteil des durch den in der Schale geträgerten Katalysator hergestellten Polymers höher sein als in einem späten Stadium, wäre dies ein Beweis für die orts aufgelöste Trägerung.

### 3.5.1.3 Wahl der Kern-Schale-Systeme

Um den erwarteten Effekt der zeitabhängigen Polymerisation beider Polymere mit Sicherheit der Ortsauflösung der Katalysatoren zuordnen zu können, wurde ein reziprokes System von Katalysatoren hergestellt, welches jeweils eines der beiden Metallocene im Kern und eines in der Schale enthält (K88 und K89; Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Übersicht über die zur Polymerisation von Propen verwendeten Katalysatorsysteme.

	K84	K85	K88	K89	K86
Katalysatorverteilung	reiner Kern	reiner Kern	Kern-Schale-System	Kern-Schale-System	reine Schale
Schematische Darstellung					
Katalysator im Kern	MCP-MAO	MBI-MAO	MCP-MAO	MBI-MAO	nein
Schalenmaterial PEO-PS	nein	nein	ja	ja	ja
Katalysator in der Schale	-	-	MBI-MAO	MCP-MAO	MBI-MAO

Mit der Synthese von reziproken Systemen soll gewährleistet werden, daß die erwartete zeitliche Veränderung der Produktverteilungen zweifelsfrei auf die

räumliche Anordnung der auf ihnen befindlichen Metallocene zurückgeführt werden kann. Andere Effekte könnten bspw. das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten der einzelnen Trägermaterialien (PS bzw. SiO<sub>2</sub>) oder das kinetischen Verhalten des jeweiligen geträgerten Metallocens oder eine unterschiedliche Langzeitstabilität der Metallocene (MCP bzw. MBI) sein. Sollte dasselbe zeitliche Muster, das zunächst überwiegend Polymer durch den Schalenkatalysator und dann erst überwiegend Polymer durch den Kernkatalysator hergestellt wird, in zwei reziproken Katalysatorsystemen beobachtbar sein, ließen sich diese Effekte ausschließen.

Zum besseren Verständnis der reinen Kernkatalysatorsysteme wurden außerdem Propenpolymerisationen mit MCP@MAO-SiO<sub>2</sub> (K84) und MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K85) als Referenzsysteme untersucht.

Die mit den reziproken Katalysatorsystemen erhaltenen Polymerisationsergebnisse werden im Anschluß an die Diskussion der Ergebnisse der reinen Kernpolymerisationen (Abschnitte 3.5.2 und 3.5.3) besprochen. Ebenso wurde MAO-MBI@PEO-PS / MAO-SiO<sub>2</sub> (K86), welches bereits in der Ethenpolymerisation (Kapitel 3.4.2.2) als reines Schalensystem (Tabelle 3-5) zur Klärung der orts aufgelösten Trägerung genutzt wurde, verwendet (Abschnitt 3.5.8).

### 3.5.1.4 Synthese der Kernkatalysator- und der Kern-Schale-Systeme

Bei der Synthese der reinen Kernkatalysatoren wurden die Metallocenkatalysatoren nach Route B (Abbildung 3-6) geträgert.

Die Kern-Schale-Systeme K88 und K89 wurden analog zur Vorgehensweise bei den zur Ethenpolymerisation verwendeten Katalysatoren hergestellt (Abbildung 3-48). Als einzige Variation in der Vorgehensweise wurden die Kernkatalysatoren vor ihrer Verwendung in der Synthese der Kern-Schale-Systeme mit toluolischer

Lösung gewaschen. Diese Vorgehensweise, bei der schwach auf dem Katalysatorsystem angebundener Katalysator wieder entfernt wird, wurde gewählt, um das Risiko eines Auswaschens des Katalysators aus dem Kern in die sich aufbauende Schale während der Trägerung des Schalenmaterials zu minimieren. Durch den so verursachten Verlust an MAO-Metallocen im Kern könnte ein Aktivitätsverlust des Kerns im Kern-Schale-System auftreten, die Vergleichbarkeit der Aktivitäten des Kern-Schale-Systems mit dem reinen Kern ist somit *nicht* mehr gegeben. Dies wurde aber für eine potentiell bessere Ortsauflösung in Kauf genommen, da die Aktivitätserhöhung, die durch die Kern-Schale-Systeme im Verhältnis zum reinen Kern erzielt wird, bereits in Abschnitt 3.4 bewiesen worden ist. Im Folgenden soll statt dem absoluten Aktivitätszuwachs vor allem *das Verhältnis* der Polymerisationsaktivitäten in Kern und Schale zueinander untersucht werden.

Die Kern-Schale-Systeme wurden auf die Homogenität und Dicke ihrer Schale durch LSCFM untersucht (Abbildung 3-87).

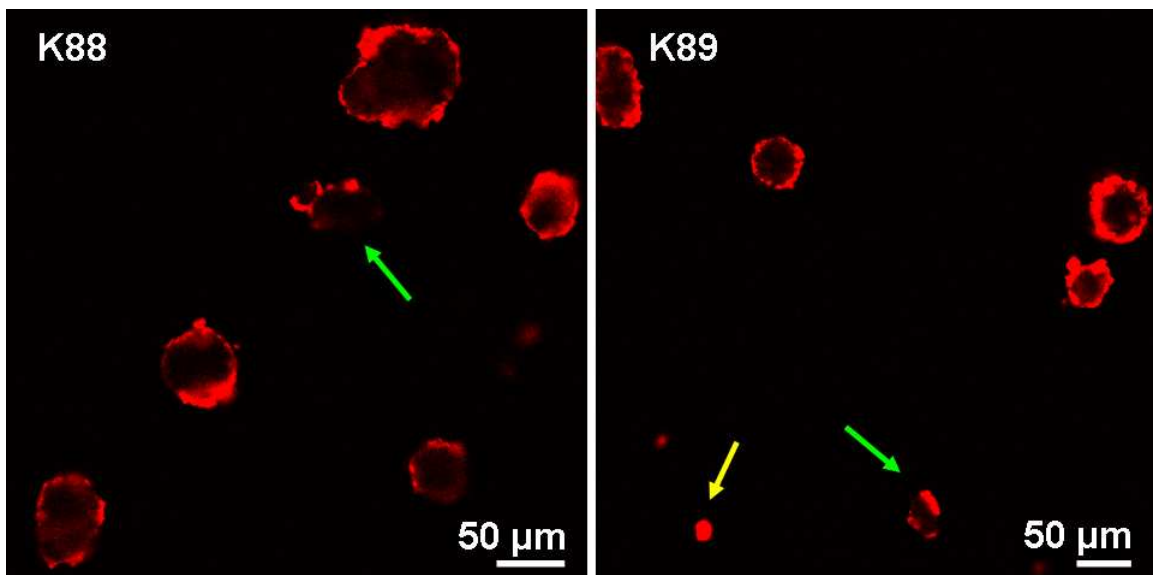


Abbildung 3-87: LSCFM-Untersuchung zur Bestimmung der Schichtdicke und -homogenität der Katalysatorsysteme K88 und K89.



Die bereits bei K81 (Abschnitt 3.4.1.2, Abbildung 3-62) erreichte gute Bedeckung des Kerns mit Schalenmaterial konnte durch das analoge Trägerungsverfahren reproduziert werden. Es waren lediglich einzelne Partikel mit sehr inhomogener Schalenverteilung (grün markiert) sowie sehr vereinzelt reine Schalenagglomerate (gelb markiert) zu erkennen.

Der Anteil an Kohlenstoff an den Katalysatorsystemen betrug laut Elementaranalyse für die reinen Kernkatalysatoren 2,1 % (K84) und 3,1 % (K85) sowie für die Kern-Schale-Systeme 12,4 % (K88) und 14,3 % (K89). Der jeweils etwas höhere Wert für K85 und K89 läßt sich gut durch die höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Mol Katalysator bei MBI gegenüber MCP erklären.

Die analytischen Untersuchungen zur Bestimmung der Dicke und Homogenität der Schalen bestätigten somit bei allen hergestellten Katalysatorsystemen den geforderten Bedeckungsgrad des Silikas von über 95 %.

### 3.5.1.5 Wahl der Reaktionsparameter

Zur Diskussion der Ergebnisse der Kern-Schale-Systeme war es nötig, zunächst das Polymerisationsverhalten der reinen Kernkatalysatoren zu betrachten. Insbesondere sollte dabei untersucht werden, wie sich die jeweiligen Aktivitäten der beiden Kernkatalysatoren K84 und K85 nach verschiedenen Reaktionszeiten und verschiedenen Temperaturen entwickelten und ob die durch sie dargestellten Polymere auch unter diesen Bedingungen eine gute analytische Unterscheidbarkeit mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR, DSC und GPC aufwiesen.

Erst wenn die Aktivitäten der Kernkatalysatoren und die analytischen Daten der durch sie hergestellten Polymere einzeln analysiert worden sind, konnte der in Abschnitt 3.5.1.2 erläuterte (Abbildung 3-86) erwartete Zusammenhang der Produktverteilung (Schalenpolymer vs. Kernpolymer) vom Reaktionsfortschritt

(Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur) der durch die Kern-Schale-Systeme K88 und K89 hergestellten Polymere bestätigt bzw. widerlegt werden.

Es wurden als Reaktionsmedium Gasphasenpolymerisationen ausgewählt, da hierbei durch gleichzeitige Polymerisation von verschiedenen Katalysatorsystemen in verschiedenen Bereichen des Reaktors (Experimentalteil, Abschnitt 5.5.5) eine rasche und optimal vergleichbare Polymerisation verschiedener Katalysatorsysteme in *einem* Polymerisationsansatz möglich ist. In der Ethenpolymerisation konnte bereits gezeigt werden, daß die in Gasphasenpolymerisationen ermittelten relativen Aktivitäten der verschiedenen Katalysatorsysteme auch auf absolute Aktivitätsmessungen unter Suspensionspolymerisationsbedingungen übertragbar sind (Abbildung 3-71, Abbildung 3-79). Um genügend Material für analytische Untersuchungen der Polymere zu erhalten, wurde der technisch höchstmögliche Druck mit dem vorhandenen apparativen Aufbau, welcher vier bar beträgt, gewählt. Die variablen Reaktionsparameter Dauer und Temperatur wurden in einer Weise festgelegt, daß selbst bei den gewählten „mildesten“ Reaktionsbedingungen (50°C, 1h) im Experiment in jedem Fall ausreichend Polymer vorhanden ist, damit einerseits alle genannten analytischen Methoden quantitativ anwendbar sind und andererseits die Reaktion noch nicht zu weit fortgeschritten ist, als daß sich der Unterschied in der relativen Produktverteilung (Schalenpolymer vs. Kernpolymer) zwischen den gewählten Bedingungen nicht mehr signifikant änderte.

Auf die Abbildung von Thermogrammen und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der durch die Katalysatorsysteme K84 bis K89 bei verschiedenen Polymerisationsbedingungen hergestellten Polymere wird verzichtet. Stattdessen wird jeweils nur der durch sie ermittelte Kristallinitätsgrad des Polymers bzw. der Anteil an isotaktischem Polymer genannt und darüber hinaus der zur Bestimmung der Isotaktizität des Polymers verwendete Bereich einiger  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Abschnitt 3.5.7 vergleichend gegenübergestellt (Abbildung 3-119). Die Diskussion, ob sich mittels dieser beiden unabhängigen Methoden die Ergebnisse der im Detail

besprochenen GPC-Untersuchungen hinsichtlich der postulierten zeitabhängigen Produktverteilung bestätigen lassen können, wird ebenfalls in Abschnitt 3.5.7 geführt.

Aus den in Vorversuchen gewonnenen Erfahrungen über die Aktivitäten von MCP und MBI auf SiO<sub>2</sub> (Abschnitt 3.2) wurden die Polymerisationen der reinen Kernkatalysatorsysteme sowie der Kern-Schale-Systeme somit bei 4 bar in Gasphase, bei 50 °C sowie 70 °C und 1 h (im Folgenden „Kurzzeitpolymerisation“ genannt) bzw. 3 h Reaktionsdauer (im Folgenden „Langzeitpolymerisationen“ genannt), durchgeführt.

### 3.5.2 Polymerisation durch MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K85)

#### 3.5.2.1 Kurzzeitpolymerisation

Die kinetische Untersuchung des Polymerisationsverhaltens des Kernkatalysatorsystems K85 zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Volumenwachstums (Abbildung 3-88).

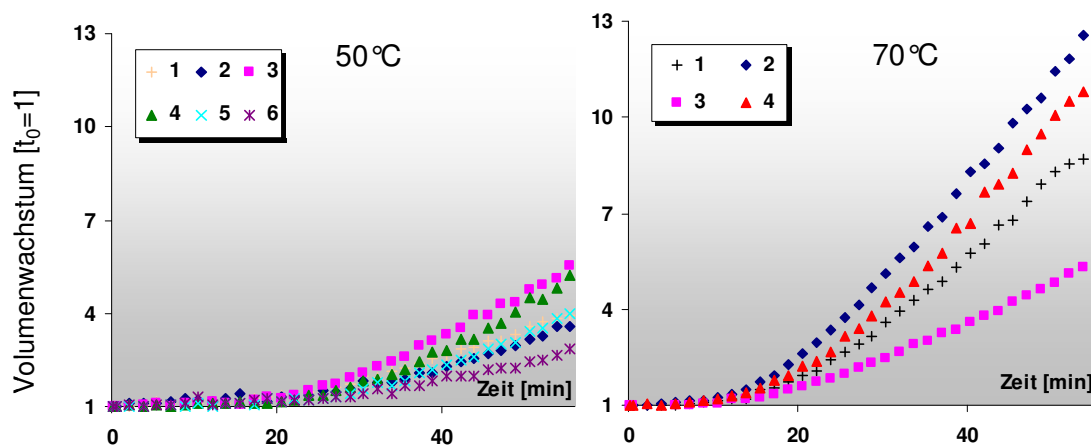


Abbildung 3-88: Polymerisationskinetiken von K85 (4 bar, 1h) bei 50 °C und 70 °C Reaktionstemperatur.

Während das heterogene Wachstumsverhalten der Silika-Träger sowohl bei 50°C als auch bei 70°C auftritt, nimmt die Volumenzunahme nach einer Stunde um das 3,2-fache zu, die deutlich ausgeprägte Induktionsperiode verkürzt sich von 18 Minuten auf 11 Minuten. Somit führt die höhere Aktivität bei erhöhter Reaktionstemperatur in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur beobachteten Fragmentierungsverhalten von Silikatträgern<sup>50</sup> zu einer rascheren Überwindung der Induktionsperiode. Die Aktivität der Polymerisation wurde gravimetrisch ermittelt (Experimenteller Teil, Abschnitt 5.5.5) und erhöhte sich von 115 kg h<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> bei einer Polymerisationstemperatur von 50°C auf 210 kg h<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> bei einer Polymerisationstemperatur von 70°C. Das Molekulargewichtmaximum der jeweiligen Polymere nahm dabei von 2,0 x 10<sup>4</sup> g/mol bei 50°C auf 1,5 x 10<sup>4</sup> g/mol bei 70°C ab (Abbildung 3-89). Dies kann mit einer erhöhten Kettenübertragung erklärt werden<sup>105,106</sup>.

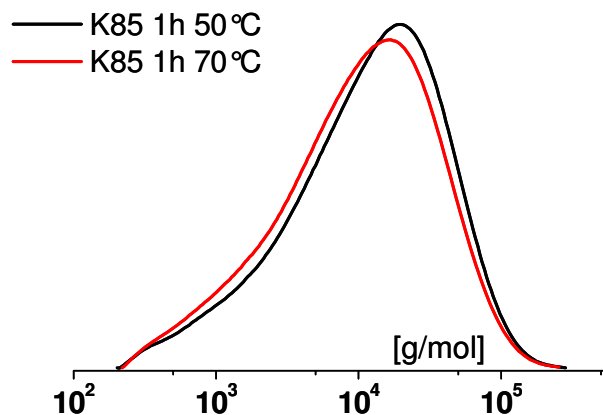


Abbildung 3-89: Molekulargewichtsverteilungen des durch K85 hergestellten Polypropylens (PP) nach 1h und 4 bar.

Mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie wurde die Isotaktizität des bei 50°C hergestellten PP zu 96 % bestimmt. Mittels DSC-Untersuchungen konnte die erwartete kristalline Natur des durch den MBI-Katalysator hergestellten Polymers bestätigt werden.

In der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung des Polymers konnten sphärische Partikel, welche aus ca. 95 % Polypropylen bestehen, beobachtet werden (Abbildung 3-90).

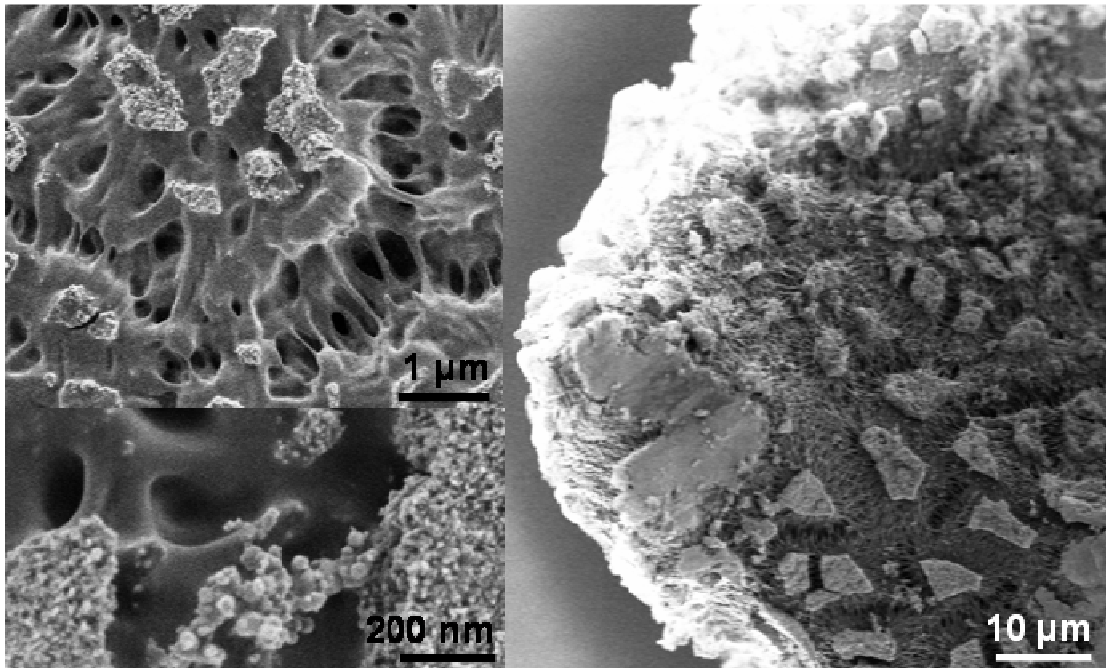


Abbildung 3-90: Oberflächenstruktur von K85-Partikeln nach der Polymerisation (1h, 70 °C, 4 bar, Gasphase).

Das fragmentierte Trägermaterial liegt in der PP-Matrix verteilt vor. In der Ansicht eines Partikels (Abbildung 3-90, rechts) erkennt man „Inseln“ von auf dem Polymer verbliebenem Trägermaterial. In der Vergrößerung (links oben) erscheinen neben den Polymerfäden sub-µm große Silikafragmente. Bei einer weiteren Vergrößerung dieser Agglomerate (links unten, rechter und linker Bildrand) wird die Struktur der ca. 10 nm großen Silika-Primärpartikel erkennbar, aus denen sich der Silikaträger zusammensetzt.

## 3.5.2.2 Langzeitpolymerisation

Die Polymerisationsaktivität von K85 bei 50 °C fiel von 115 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 1 h auf 92 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 3 h ab. Es wird angenommen, daß dies auf eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators sowie eine schlechtere Diffusion durch die wachsende Polymerschicht zurückzuführen ist. Das Molekulargewichtmaximum nach 3 h erhöhte sich bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C auf 3,1 x 10<sup>4</sup> g/mol, während es bei 70 °C leicht auf 1,3 x 10<sup>4</sup> g/mol abnahm (Abbildung 3-91).

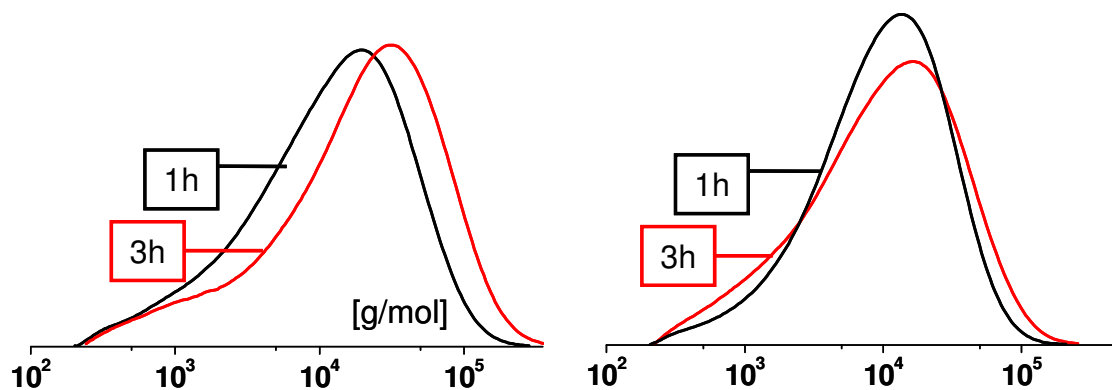


Abbildung 3-91: Molekulargewichtsverteilungen des durch K85 hergestellten PP nach 3h und 4 bar bei 50 °C (links) und 70 °C (rechts) Reaktionstemperatur im Vergleich zu den Molekulargewichtsverteilungen nach 1h Reaktionsdauer.


Die Polymerisationsaktivität von K85 bei 70 °C stieg demgegenüber stark von 210 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 1 h auf 320 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 3 h an. Für dieses Ergebnis war möglicherweise eine größere Wärmeentwicklung des Katalysatorkorns bei gleichzeitig hoher Temperaturstabilität des MBI-Katalysators verantwortlich. Das für die gravimetrische Bestimmung der Katalysatoraktivität gewählte Polymerisationsverfahren (Experimenteller Teil, Abschnitt 5.5.5) ist eventuell bei diesen

Mengen nicht mehr geeignet, eine ausreichende Wärmeabfuhr unter den gewählten Gasphasenreaktionsbedingungen zu gewährleisten. So wurden bei diesem Ansatz aus 11 mg K85 trotz des relativ niedrigen Propenpartialdrucks über 1,1 g Polymer erhalten.

Die beobachtete hohe Aktivität von MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>, besonders bei 70 °C, muß bei der Interpretation des Polymerisationsverhaltens der Kern-Schale-Systeme, bei denen MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> als Kernkatalysator verwendet wird, berücksichtigt werden.

Der Schmelzpunkt der entstandenen Polymere veränderte sich gegenüber der Kurzzeitpolymerisation kaum, er sank jeweils von 130 °C (50 °C, 1h) auf 128 °C (50 °C, 3h) bzw. von 124 °C (70 °C, 1h) auf 123 °C (70 °C, 3h) (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Polymerisationsergebnisse des Katalysatorsystems K85.

Katalysator	T [°C]	t [h]	T <sub>m</sub> [°C]	Rel. Kristallinität* [%]	Aktivität [kg h <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	M <sub>n</sub> [x 10 <sup>3</sup> g/mol]	M <sub>p</sub> [x 10 <sup>3</sup> g/mol]
	50	1	140	96	115	45	20
	50	3	136	97	92	58	31
	70	1	138	96	210	40	15
	70	3	133	100	320	46	13

\* berechnet auf die höchste Schmelzenthalpie ( $\Delta h_m = 58$  J/g erhalten durch die Polymerisation von K85 bei 70 °C, 4 bar, 3h)

Somit waren das Molekulargewicht, die Taktizität und die Kristallinität der durch den reinen MBI-Katalysator-Kern hergestellten Polymere bekannt. Diese Werte konnten nun zum Vergleich mit einer durch das Kern-Schale-System MAO-MCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K89) hergestellten Polymermischung herangezogen werden.

3.5.3 Polymerisation durch MAO-MCP@MAO-SiO<sub>2</sub> (K84)

3.5.3.1 Kurzzeitpolymerisation

Die kinetische Untersuchung des Polymerisationsverhaltens des Kernkatalysatorsystems zeigte ebenso wie bei K85 eine Induktionsperiode und die typische Streuung des Volumenwachstums zwischen den einzelnen Partikeln (Abbildung 3-92).

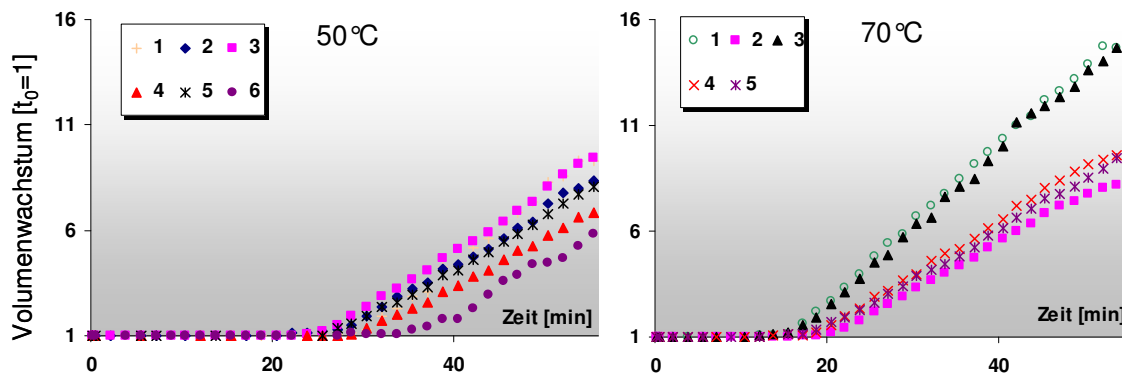


Abbildung 3-92: Polymerisationskinetiken von sechs bzw. fünf K84-Partikeln bei 50°C und 70°C Reaktionstemperatur (4 bar, 1h).

Es konnte eine Verkürzung der Induktionsperiode (von 25 Minuten auf 18 Minuten) beobachtet werden, welche auf eine höhere Scherkraft im Partikel durch die höhere Polymerisationsaktivität zurückgeführt werden kann.

Die Auswertung der Aktivität auf Grund des Volumenwachstums (d. h. der Steigung der Kurven) ist nicht quantitativ möglich, da das Polymer durch dessen niedriges Molekulargewicht bei den vorliegenden Temperaturen auf der Oberfläche „zerfließt“ (Abbildung 3-93, rechts unten). Eine Umrechnung der beobachteten Fläche auf das Volumen ist somit mit einem systematischen Fehler behaf-



tet, in dem ein zu hohes Volumen und somit eine zu hohe Aktivität des Partikels vorgetäuscht werden (Abbildung 3-93, rechts oben).

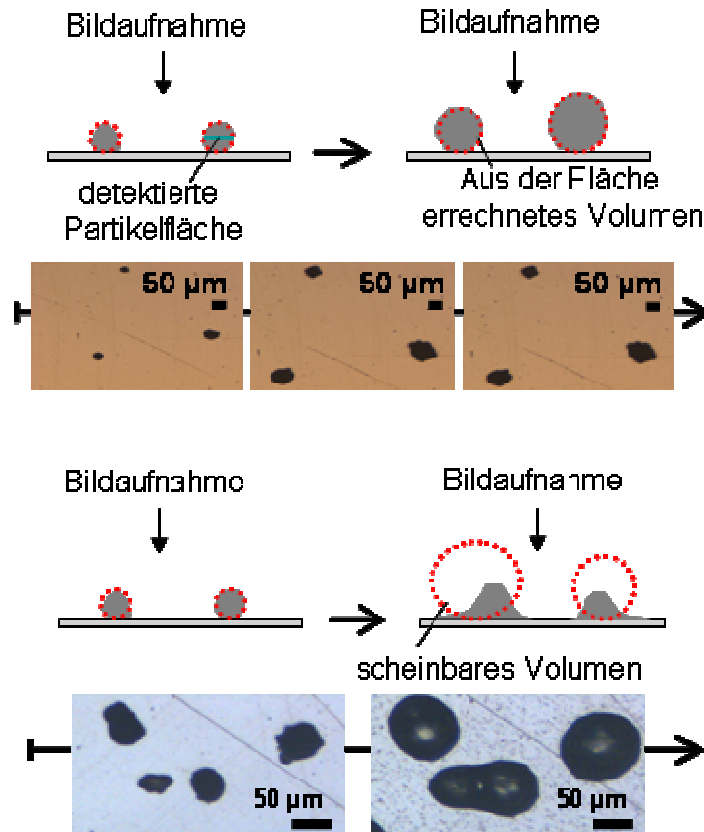


Abbildung 3-93: Optische Mikroskopie während der Polymerisation mit nachgelagerter Bilddatenverarbeitung; stabiles Polymer (oben, K85) sowie schmelzendes Polymer (unten, K84).

Trotz dieser Einschränkung läßt sich feststellen, daß sich das Volumenwachstum der Polymerisation bei 70 °C *relativ* zu jener bei 50 °C nicht signifikant erhöht (Abbildung 3-92). Dieser Befund wird durch die gravimetrische Auswertung der Polymerisation unterstützt. Die gravimetrisch ermittelte Aktivität der Polymerisation wurde mit  $26 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C gegenüber  $32 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C ermittelt und war damit insgesamt deutlich geringer als jene von K85 (Abschnitt

3.5.2.1). Auffällig ist hierbei, daß die Aktivität bei höherer Polymerisationstemperatur etwas *niedriger* ist.

Diese leichte Abnahme der Aktivität bei höherer Temperatur liegt vermutlich in einer bei unverbrückten Katalysatoren grundsätzlich schlechten Temperaturstabilität begründet<sup>107,108</sup>.

Das Molekulargewichtmaximum der hergestellten Polymere zeigte mit einer Verringerung von  $M_p$  von  $1,0 \times 10^3$  g/mol nach  $0,9 \times 10^3$  g/mol eine analoge Tendenz wie im Fall von K85 auf und kann auch hier mit einer erhöhten Kettenübertragung erklärt werden (Abbildung 3-94)<sup>105,106</sup>.

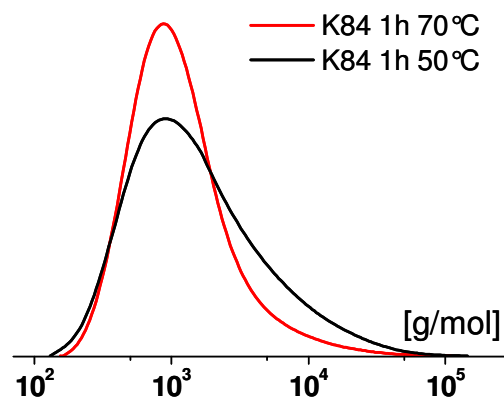


Abbildung 3-94: Molekulargewichtsverteilungen des durch K84 hergestellten PP nach 1h und 4 bar.

Die erwartete ataktische Struktur des PP konnte durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Mittels DSC-Untersuchungen wurde völlig amorphes PP detektiert. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Produktpartikel konnte die Morphologie, die stark vom viskosen PP beeinflusst wird, eingehender untersucht werden (Abbildung 3-95).

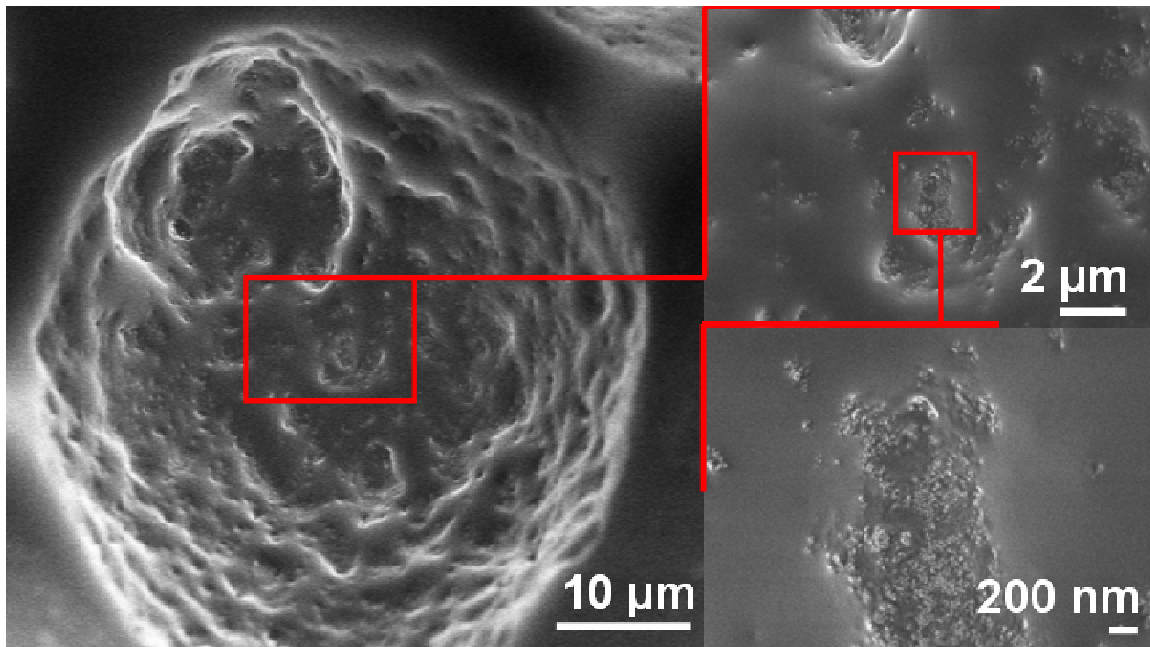


Abbildung 3-95: Oberflächenstruktur eines K84-Partikels nach der Polymerisation (1h, 50 °C, 4 bar, Gasphase).

Nur vereinzelt konnten Reste von Silikafragmenten entdeckt werden, größtenteils war der Partikel durch eine gallertartige Schicht umgeben, bei der es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das aufgeschmolzene PP handelt. Dies könnte auch ein Grund für die relativ niedrige Aktivität von K84 sein. Möglicherweise umschließt der beobachtete Film aus PP die aktiven Zentren, so daß eine Diffusionsbarriere zur schlechten Versorgung der aktiven Zentren mit Monomer führt.

### 3.5.3.2 Langzeitpolymerisation

Die Polymerisationsaktivität von K84 fiel bei 50 °C Reaktionstemperatur von 32 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 1h, auf 24 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 3h ab, bzw. bei 70 °C Reaktionstemperatur von 28 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 1h, auf 23 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> nach 3h ab. Es wurde angenommen, daß dies auf eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators sowie eine schlechtere Diffusion durch die wachsende Polymerschicht zurückzuführen ist.

Das Molekulargewichtmaximum erhöhte sich durch die längere Polymerisationsdauer kaum und stieg leicht von  $1,0 \times 10^3$  g/mol auf  $1,1 \times 10^3$  g/mol (50°C Reaktionstemperatur) bzw. von  $0,9 \times 10^3$  g/mol auf  $1,0 \times 10^3$  g/mol (70°C Reaktionstemperatur, Abbildung 3-96).

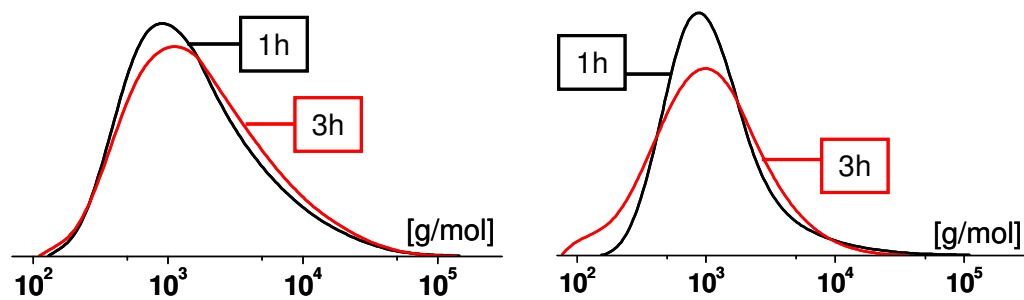



Abbildung 3-96: Molekulargewichtsverteilungen des durch K84 hergestellten PP nach 3h und 4 bar bei 50°C (links) und 70°C (rechts) Reaktionstemperatur im Vergleich zu den Molekulargewichtsverteilungen nach 1h Reaktionsdauer.

Die Glasübergangstemperatur der entstandenen Polymere veränderte sich gegenüber der Kurzzeitpolymerisation nur wenig und stieg von -48°C (50°C, 1h) auf -47°C (50°C, 3h), bzw. von -60°C (70°C, 1h) auf -50°C (70°C, 3h) an.

Eine Übersicht über die Molekulargewichte der durch den reinen MCP-Katalysator-Kern hergestellten Polymere und die Polymerisationsaktivitäten unter den gewählten Bedingungen ist in Tabelle 3-7 aufgeführt.

Tabelle 3-7: Polymerisationsergebnisse des Katalysatorsystems K84.

Katalysator	T [°C]	t [h]	Aktivität [kg h <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	Mn [x 10 <sup>3</sup> g/mol]	Mp [x 10 <sup>3</sup> g/mol]
 MCP K84	50	1	32	0,9	1,0
	50	3	24	1,0	1,1
	70	1	28	0,8	0,9
	70	3	23	0,7	1,0

Diese Werte konnten im Folgenden zum Vergleich mit den durch die Kern-Schale-Systeme hergestellten Polymeren herangezogen werden.

### 3.5.4 Zusammenfassung der Kernkatalysatorpolymerisationen

Es konnten von den durch die beiden Kernkatalysatorsysteme bei 50°C und 70°C nach einer und drei Stunden Polymerisationsdauer hergestellten Polymeren Molekulargewichtsverteilungen erhalten und DSC-Untersuchungen durchgeführt werden. Kinetische Untersuchungen lieferten Aufschluß über die Volumenzunahme der Katalysatorsysteme nach einer Stunde Polymerisationsdauer und über die Dauer der Induktionsperioden. Die erhaltenen Polymerpartikel wurden auf ihre Morphologie untersucht.

Sowohl K84 als auch K85 sind unter den gewählten Gasphasenpolymerisationsbedingungen ausreichend aktiv, um als Kerne in Kern-Schale-Systemen eingesetzt werden zu können. Dabei ist der MBI enthaltende Kern (K85) je nach Polymerisationsbedingungen drei- bis zehnmal aktiver als sein MCP-Analogon K84.

Die Betrachtung des Aktivitätsunterschiedes von MBI und MCP ist für die Interpretation der aus ihnen hergestellten Kern-Schale-Systeme K88 und K89 wichtig, da eine deutlich höhere *absolute* Aktivität von MBI bei 70°C gegenüber 50°C unter Berücksichtigung der jeweiligen auf dem Kern-Schale-System getragerten Metallocen-Mengen u. U. zu einem Überlagern des relativ dazu schwächeren Signals des PP, welches durch MCP hergestellt wird, führen könnte. Das Phänomen der Überlagerung der Molekulargewichte wurde bereits in der Ethenpolymerisation (Abbildung 3-80) beobachtet. Da außerdem bereits aus den Ethenpolymerisationen bekannt ist, daß der Kern für den Hauptteil der Aktivität des Kern-Schale-Systems verantwortlich ist, soll durch den nun verwendeten reziproken Ansatz K84 und K88 einerseits bzw. K85 und K89 andererseits das Problem der „zu niedrigen“ Aktivität einer der beiden Komponenten vermieden werden.

Durch den Einsatz jedes Katalysators in einer Kombination aus zwei Katalysatoren jeweils im Kern oder in der Schale sollte gewährleistet werden, daß mindestens einer der beiden Ansätze zu einer ausreichenden Aktivität *beider* Domänen führt und somit die erwartete Produktverteilung in Abhängigkeit des Polymerisationsfortschrittes (Abbildung 3-86) detektiert werden kann. Dabei war auch das literaturbekannte Phänomen<sup>50</sup> der wesentlich schlechteren Diffusionsrate von Propen durch kristallines PP, wie es durch MBI hergestellt wird im Vergleich zu amorphem PP, welches durch MCP hergestellt wird, zu berücksichtigen.

### 3.5.5 Polymerisation via MAO-MCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K89)

#### 3.5.5.1 Kurzzeitpolymerisation

Es konnte beobachtet werden, daß anders als beim reinen Kernkatalysatorsystem (Abbildung 3-88) nach der Induktionsperiode bei beiden Reaktionstemperaturen nur eine geringe Volumenzunahme stattfindet (Abbildung 3-97).

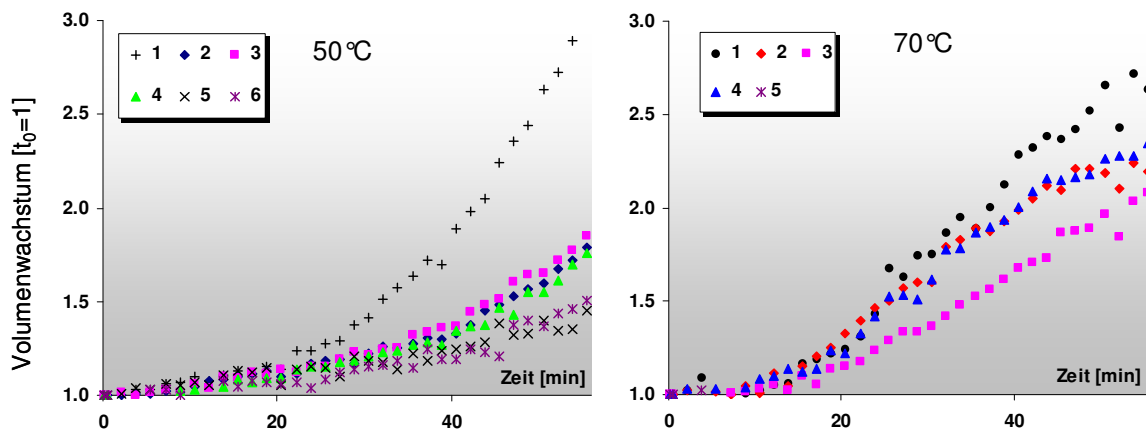


Abbildung 3-97: Polymerisationskinetiken von K89 (4 bar, 1h) bei 50 °C und 70 °C Reaktionstemperatur.

Das insgesamt größere Volumenwachstum bei 70 °C als bei 50 °C wurde durch die gravimetrische Aktivitätsbestimmung bestätigt. So betrug die Polymerisa-

tionsaktivität des Kern-Schale-Systems bei 70 °C Reaktionstemperatur 82 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> gegenüber 47 kg h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> bei 50 °C Reaktionstemperatur. Somit zeigte sich eine temperaturabhängige Polymerisationsaktivität, wie sie auch beim reinen Kernkatalysatorsystem K85 bereits beobachtet wurde (Abschnitt 3.5.2.1). Dieses ähnliche Verhalten des Kern-Schale-Katalysatorsystems gegenüber dem reinen Kern wies darauf hin, daß die Polymerisationsaktivität in erster Linie vom MBI-Katalysator ausging.

Dies wurde durch GPC-Analysen bestätigt, in welchen die Molekulargewichtsverteilung durch das durch den MBI-Katalysator hergestellte PP (> 1 x 10<sup>4</sup> g/mol) dominiert wird (Abbildung 3-98).

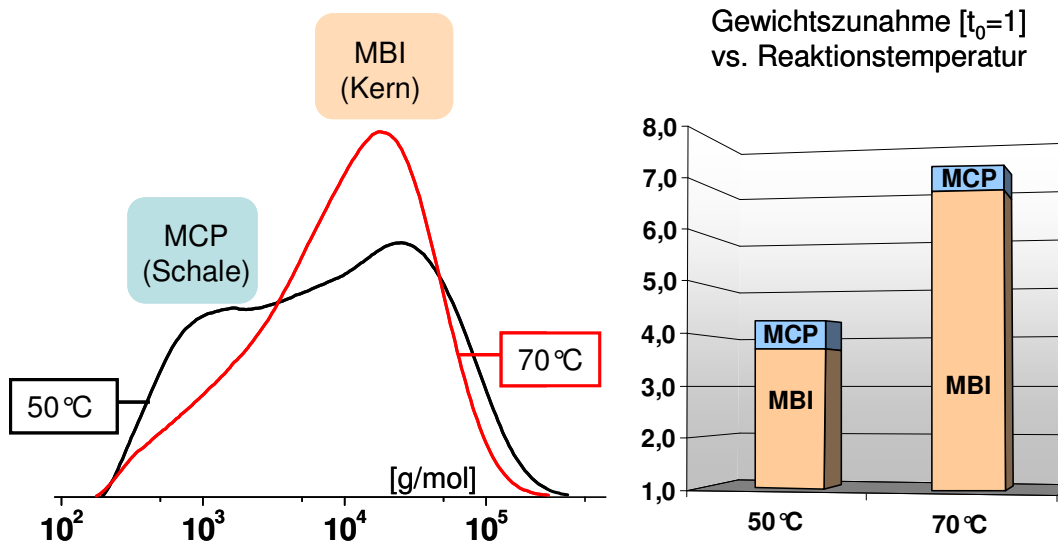


Abbildung 3-98: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur bei der Polymerisation von Propen (1h, 4 bar) durch K89 (links); anteilige Umrechnung der so erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts).

Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C erkennt man eine bimodale Verteilung, dessen jeweilige Maxima sich gut den einzelnen Katalysatoren zuordnen läßt. So beträgt das niedrigere Gewichtsmaximum (im Folgenden mit „M<sub>p<sub>n</sub></sub>“ abgekürzt) 1,0 x 10<sup>3</sup> g/mol, während das höhere Gewichtsmaximum einen Wert von („M<sub>p<sub>h</sub></sub>“)

$2,3 \times 10^4$  g/mol besitzt. Es konnte gezeigt werden, daß beide Katalysatoren polymerisationsaktiv sind. Die Dekonvolution der beiden Aktivitäten und die Umrechnung in relative Aktivitäten zeigte jedoch, daß konträr zum erwarteten Verhalten, nach dem zu Beginn der Polymerisation der Schalenkatalysator dominiert, der Kernkatalysator MBI bereits nach einer Stunde für 91 % (50°C Reaktionstemperatur) bzw. 95 % (70°C Reaktionstemperatur) der Polymerisationsaktivität verantwortlich war (Abbildung 3-98, rechts). Bei einer Reaktionstemperatur von 70°C ist dementsprechend keine bimodale Verteilung, sondern nur noch ein ansatzweise erkennbarer Sattel bei ca.  $0,5 \times 10^3$  g/mol zu erkennen. Eine ausgewogene Polymerisationsaktivität im Sinne der Aufgabenstellung, das heißt zur Ausbildung einer *homogenen Polymerschale* und zur *Quantifizierung* der partiellen Aktivitäten der einzelnen Metallocene beim Kern-Schale-System MAO-MCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub>, ist daher unter diesen Reaktionsbedingungen (Gasphase, 4 bar) nur bei 50°C möglich.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von K89 nach der Polymerisation bei 50°C zeigen zwei Spezies von Partikelmorphologien (Abbildung 3-99 und Abbildung 3-100). Bei etwa der Hälfte der untersuchten Partikel ist eine „glatte“ Partikeloberfläche zu erkennen, in welcher die einzelnen PS-Partikel der Schale in die polymere Matrix eingebettet sind (Abbildung 3-99).



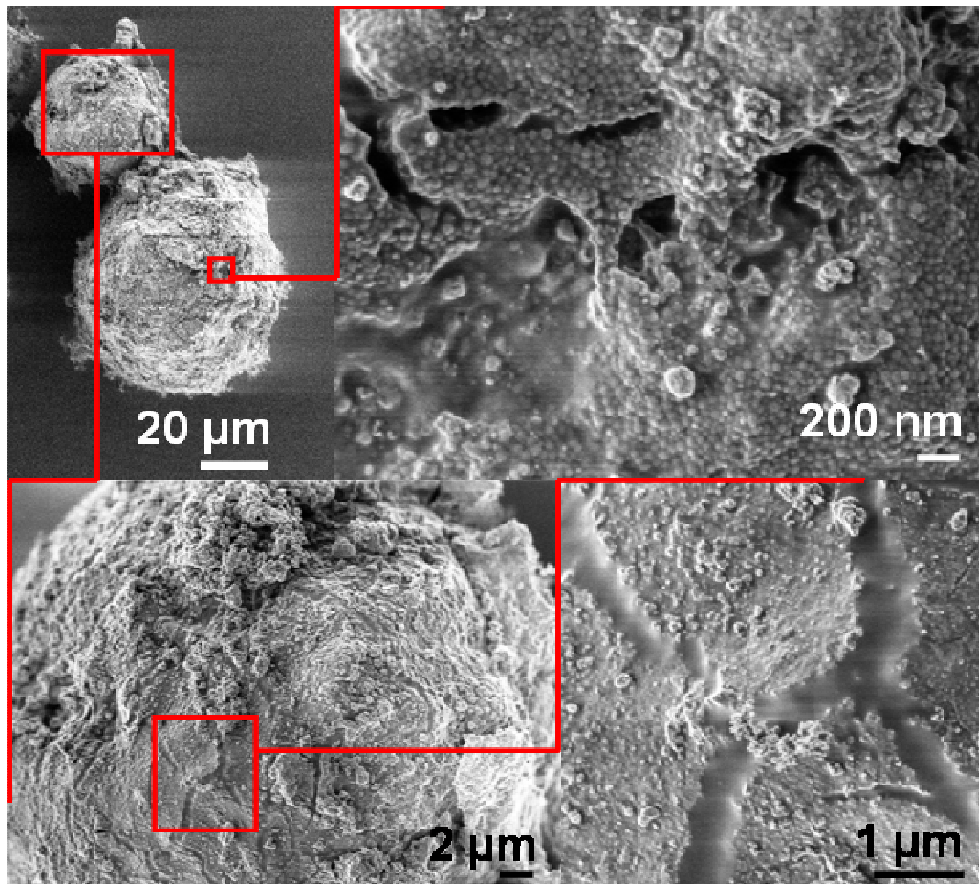


Abbildung 3-99: Oberflächenstruktur eines K89-Partikels nach der Polymerisation (1h, 50 °C, 4 bar, Gasphase).

Nur vereinzelt sind in Form von Rissen in der Oberfläche Spuren der einsetzenden Fragmentierung der Partikel zu erkennen (Abbildung 3-99, rechts unten). Die glatte „Verfüllung“ der Risse deutete auf ein weiches, viskoses Material hin, bei dem es sich vermutlich um niedermolekulares PP, welches durch den in der Schale immobilisierten MCP-Katalysator hergestellt wird, handelte.

Bei etwa der Hälfte der Partikel wurde eine stärkere Fragmentierung festgestellt, bei der die entstandenen Risse in der Partikeloberfläche nur noch zum Teil verfüllt waren und die Oberflächenmorphologie der Partikel etwas „rauher“ und zerklüfteter erscheint (Abbildung 3-100).

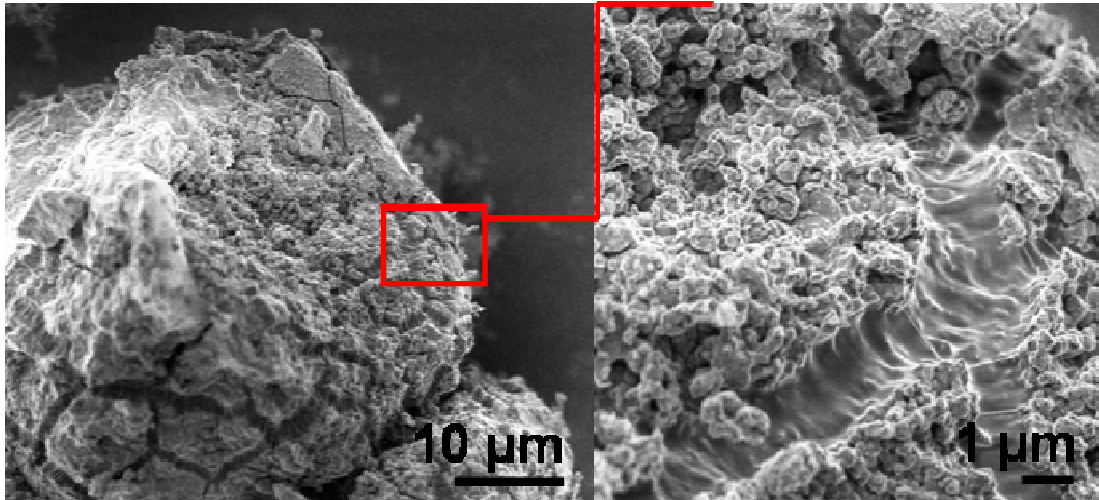


Abbildung 3-100: Oberflächenstruktur eines K89-Partikels nach der Polymerisation (1h, 50 °C, 4 bar, Gasphase).

Die Morphologie der Oberfläche und der Strukturen in den Rissen der fragmentierten Partikel unterschied sich deutlich von jener der analogen Polymerisation des reinen MBI-Kerns (Abbildung 3-90). Statt aufgerissener Silikafragmente, von denen Polymerfäden ausgehen, liegt in Abbildung 3-100 eine Schicht aus gallertartigen, viskosem Polymer vor, und es sind keine einzelnen Polystyrol- oder Silikafragmente mehr erkennbar. Trotz des Vergleiches mit den Kernkatalysatormorphologien war eine klare Zuordnung der Polymerbereiche zu einem spezifischen Katalysator bzw. einer Domäne (Kern oder Schale) problematisch. Die Morphologie des Polymers konnte sich bspw. von Partikel zu Partikel je nach lokalen Temperaturschwankungen in der Polymerisation (durch Ausbildung sog. Hot-Spots) unterscheiden. So kann nur angenommen werden, daß es sich bei den in Abbildung 3-100 (rechts) gezeigten Oberflächenstrukturen um durch MCP hergestelltes, weiches Polymer handelt und die PS-Primärpartikel darin eingebettet sind.

Die zum Teil durch viskoses Polymer verfüllten Risse in der Oberfläche der fragmentierten Partikel liefern eine gute Erklärung für das kinetische Verhalten bei 50 °C Reaktionstemperatur. Es konnte nur eine schwache Volumenzunahme

(Abbildung 3-97) beobachtet werden. Bei der Polymerisation des Kerns unter analogen Bedingungen setzt eine starke Polymerisationsaktivität direkt nach der Induktionsperiode ein (Abbildung 3-88). Die Verzögerung konnte mittels SEM-Analyse (Abbildung 3-99, Abbildung 3-100) gut durch die Ausbildung einer Polymerhülle erklärt werden. Durch das viskose Polymer wurde die Induktionsperiode verlängert, da die Risse im Silikakern und in der aufliegenden PS-Schicht, die durch die Fragmentierung entstehen, zum Teil verfüllt wurden. Dadurch wurde die Diffusion des Monomers zu den aktiven Zentren im Inneren des Partikels eingeschränkt (Abbildung 3-101).

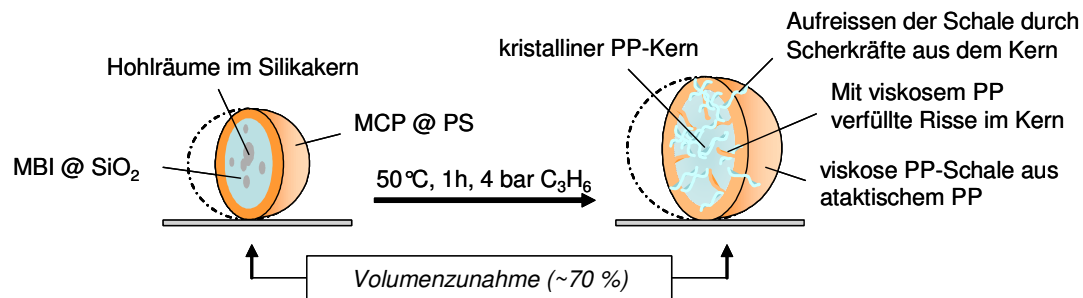


Abbildung 3-101: Schematische Darstellung des Fragmentierungsverhaltens von K89 in der Polymerisation von Propen (50°C, 1h, 4 bar).

Im Gegensatz zur Polymerisation bei 50°C ergab sich bei 70°C Reaktionstemperatur eine völlig andere Oberflächenmorphologie der Kern-Schale-Partikel (Abbildung 3-102).

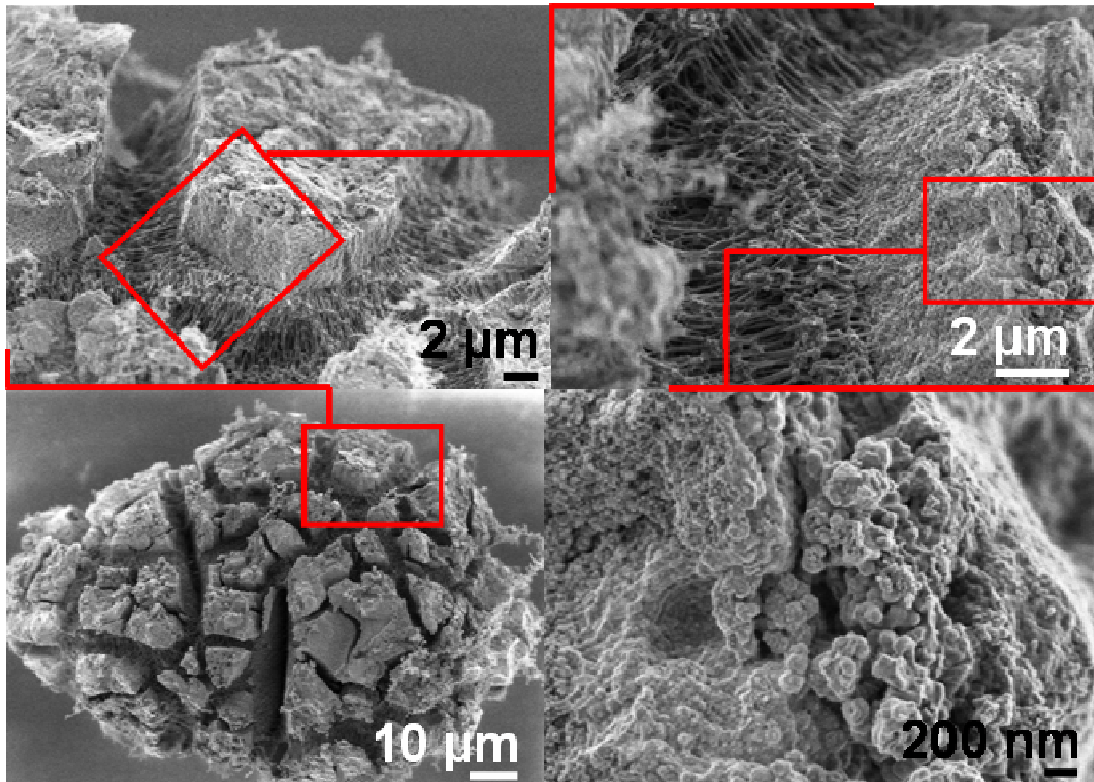


Abbildung 3-102: Oberflächenstruktur eines K89-Partikels nach der Polymerisation (1h, 70°C, 4 bar, Gasphase).

Einerseits wurden wesentlich stärker fragmentierte Partikel erhalten, welche „in der Tiefe“ Polymerdomänen aufweisen, die durch den Vergleich mit der Morphologie des reinen Kerns (Abbildung 3-90) dem MBI-Katalysator zuzuordnen sind (Abbildung 3-102, rechts oben; linker Bildausschnitt). Demgegenüber sind nur bei starker Vergrößerung vereinzelt auf der Oberfläche „weiche“ Strukturen zu erkennen (Abbildung 3-102, rechts unten; rechter Bildausschnitt). Diese wurden bereits bei Polymerisationen bei 50°C detektiert (Abbildung 3-100, rechts) und sind vermutlich auf durch MCP hergestelltes weiches Polymer zurückzuführen, unter welchem die PS-Partikel eingebettet sind.

Die Zuordnung der beiden Polymersorten zu den entsprechenden Bereichen und die darauf basierende Schlußfolgerung (MBI „in der Tiefe“ und MCP „auf der Oberfläche“) war auf Grund bereits erwähnter Einschränkungen der Interpretier-

barkeit der SEM-Aufnahmen kritisch. Die bereits vorgestellten Ergebnisse aus der GPC-Analyse des entstandenen Polymers (Abbildung 3-98, GPC-Kurve der Polymerisation bei 70°C), bei denen die relativen Aktivitäten der Katalysatoren erläutert wurden, unterstützt diese Zuordnung der dominierenden Polymerisationsaktivität durch MBI im Kern und lediglich einer sehr schwachen Polymerisationsaktivität durch MCP in der Schale.

So war die Aktivitätszunahme des Kernkatalysators MBI bei 70°C so ausgeprägt, daß die relativ geringe Polymerisationsaktivität des Schalenkatalysators MCP nicht ausreichte, um die Risse, die durch die rasch einsetzende (10 Minuten, Abbildung 3-97, rechts) Fragmentierung der Katalysatorpartikel entstehen, zu schließen. Es trat somit keine Verzögerung des Fragmentierungsprozesses ein (Abbildung 3-103), wie dies bei 50°C Reaktionstemperatur geschah.

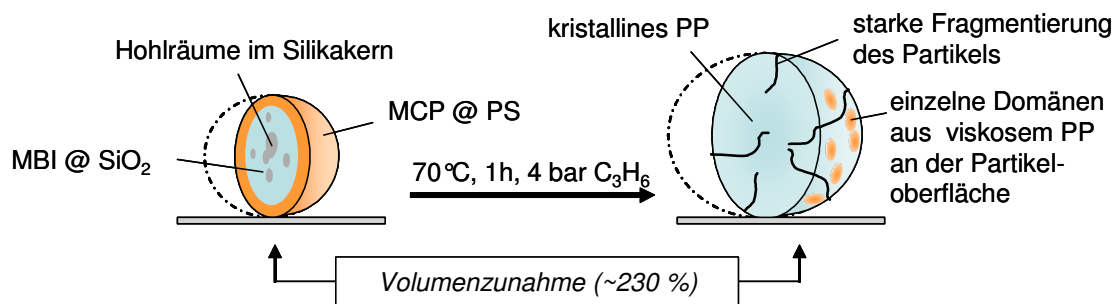


Abbildung 3-103: Schematische Darstellung des Fragmentierungsverhaltens von K89 in der Polymerisation von Propen (70°C, 1h, 4 bar).

Somit ähnelten sowohl die Morphologie als auch die Produktverteilung des Kern-Schale-Systems K89 nach einer Stunde weitgehend jener des reinen Kerns.

Aus den Ergebnissen der Polymerisationen bei 50°C bzw. 70°C ergab sich somit, daß nur bei einer Reaktionstemperatur von 50°C die Aktivität des MBI-Katalysators im Kern „niedrig genug“ ist, um eine deutliche Änderung der Partikelmorphologie des Kern-Schale-Systems nach der Polymerisation, im Vergleich zum reinen Kern, durch den Einfluß des Schalenkatalysators beobachten zu können.

Im Folgenden sollte nun die Zeitabhängigkeit der relativen Aktivitäten beobachtet werden, welche nach den in Abschnitt 3.5.1.2 (Abbildung 3-86) erläuterten Überlegungen zu einer Erhöhung der relativen Aktivität des Kernkatalysators MBI nach längeren Polymerisationszeiten führen sollte. Dabei war allerdings zu beachten, daß bei der Polymerisation bei 70°C eine quantitativ aussagekräftige Analyse der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung auf Grund des wesentlich aktiveren MBI-Katalysators bereits bei 1h Polymerisationsdauer nicht möglich war (Abbildung 3-98).

## 3.5.5.2 Langzeitpolymerisation

Die GPC-Analyse des bei 50 °C hergestellten PP zeigt eine zunehmende Dominanz des längerkettigen Polymers nach 3h gegenüber 1h Polymerisationsdauer auf (Abbildung 3-104).

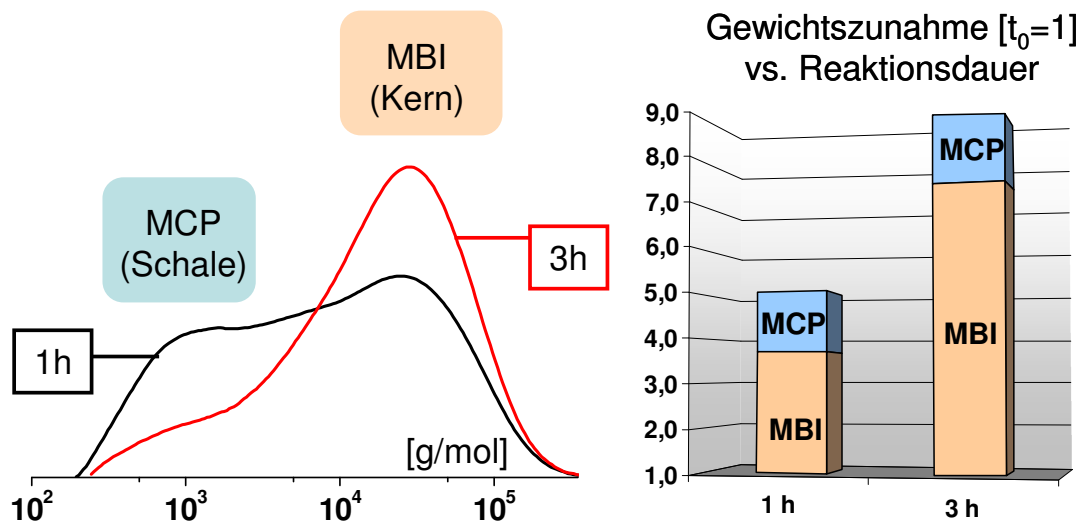


Abbildung 3-104: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionsdauer bei der Polymerisation von Propen (50 °C, 4 bar) durch K89 (links); anteilige Umrechnung der so erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts).

Dies entspricht dem nach den einleitenden Überlegungen (Abschnitt 3.5.1.2) erwarteten Verhalten, nach dem der Kernkatalysator (in diesem Falls MBI) bei zunehmender Reaktionsdauer gegenüber dem Schalenkatalysator dominiert.

Die GPC-Analyse des bei 70 °C hergestellten PP zeigte lediglich eine leichte Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung in Richtung des höheren Molekulargewichtes, während das nur ansatzweise detektierbare Signal des durch MCP hergestellten Polymers, wie bereits in der einstündigen Polymerisation, nur als Sattel zu erahnen ist (Abbildung 3-105).

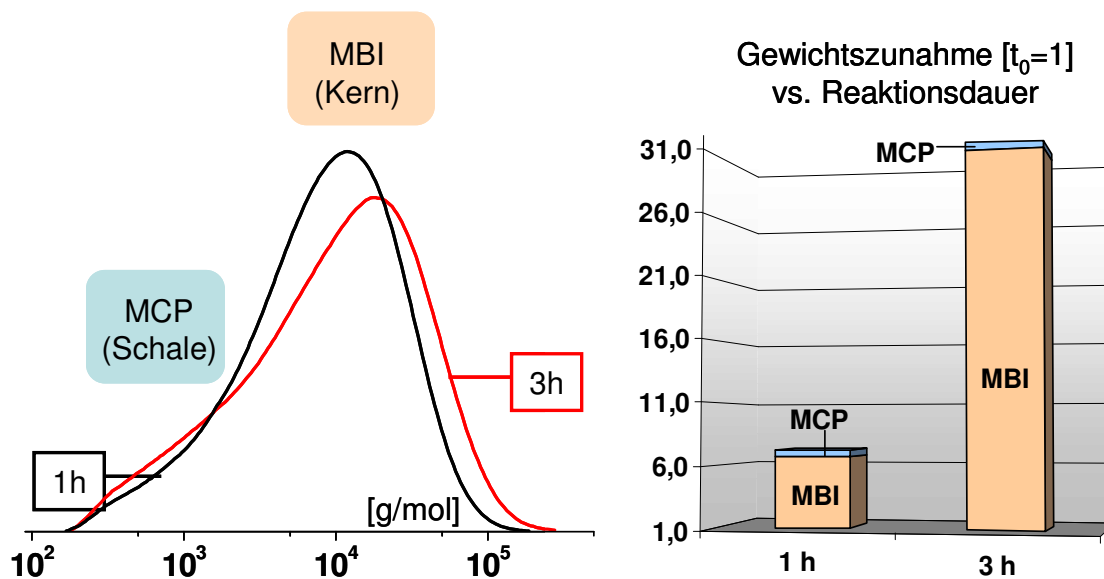


Abbildung 3-105: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionsdauer bei der Polymerisation von Propen (70 °C, 4 bar) durch K89 (links); anteilige Umrechnung der so erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts). Durch den niedrigen Anteil an niedermolekularem Polymer ist die hier abgebildete Zuordnung nur qualitativ.

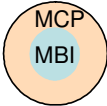
Auf weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen des Polymers wurde auf Grund der zu erwartenden Schwierigkeiten durch den geringen Anteil an Schalenpolymer verzichtet. Aus dem selben Grund wurde auf vergleichende <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen der Polymere nach 1 h bzw. 3 h verzichtet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die postulierte zeitabhängige Produktverteilung tatsächlich gemessen werden konnte und der Kernkatalysator mit zunehmendem Reaktionsfortschritt dominiert. Allerdings ist die Polymerisationsaktivität des MBI-Kerns relativ zur MCP-Schale in allen Proben so hoch, daß bereits bei den mildesten gewählten Reaktionsbedingungen nach 1 h bei 50 °C der Kernkatalysator 75 % des gesamten Polymers herstellte (Abbildung 3-104).



Die Polymerisationsergebnisse der durch das Kern-Schale-System K89 hergestellten Polymere werden in Tabelle 3-8 zusammengefaßt.

Tabelle 3-8: Polymerisationsergebnisse des Kern-Schale-Systems K89.

Katalysator	T [°C]	t [h]	T <sub>m</sub> [°C]	Rel. Kristallinität* [%]	Aktivität [kg h <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	Mp niedrig [x 10 <sup>3</sup> g/mol]	Mp hoch [x 10 <sup>3</sup> g/mol]
 K89	50	1	129	61	46	1,0	23
	50	3	128	79	53	-	30
	70	1	120	70	82	-	16
	70	3	120	88	80	-	11

\* berechnet auf die höchste Schmelzenthalpie ( $\Delta h_m = 58 \text{ J/q}$  erhalten durch die Polymerisation von K85 bei 70°C, 4 bar, 3h)

Im Folgenden wird das Verhalten des zu diesem Kern-Schale-Katalysatorsystem reziproken Systems K88 besprochen.

### 3.5.6 Polymerisation via MAO-MBI@PEO-PS / MAO-MCP@MAO-SiO<sub>2</sub> (K88)

#### 3.5.6.1 Kurzzeitpolymerisation

Die kinetische Untersuchung des Polymerisationsverhaltens des Kern-Schale-Systems K88 zeigte kein bzw. nur ein geringes Volumenwachstum nach einer Stunde Polymerisationsdauer (Abbildung 3-106).

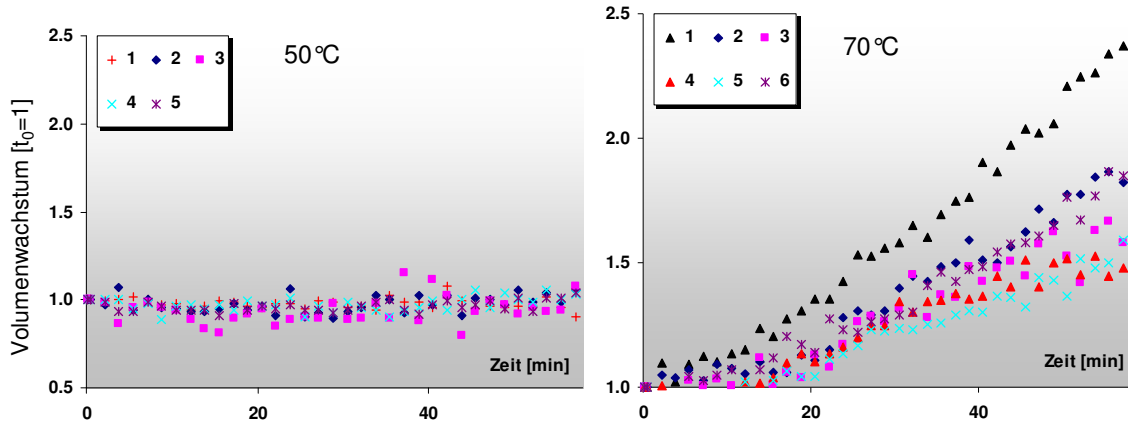


Abbildung 3-106: Polymerisationskinetiken von K88 (4 bar, 1h) bei 50°C und 70°C Reaktionstemperatur.

Während bei 50°C keine Volumenzunahme zu erkennen ist, ist bei 70°C eine leichte Volumenzunahme von durchschnittlich 65 % zu beobachten. Im Gegensatz zum Volumenwachstum konnte jedoch gravimetrisch bei *beiden* Reaktionstemperaturen eine Polymerisationsaktivität festgestellt werden. So betragen die Aktivitäten  $19 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei 50°C bzw.  $22 \text{ kg h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei 70°C, was in etwa einer Gewichtsverdopplung (205 % bzw. 220 %) der Katalysatorpartikel entspricht. Durch die Untersuchung des Molekulargewichtes konnte gezeigt werden, daß bei beiden Reaktionstemperaturen jeweils beide Polypropylenarten hergestellt wurden (Abbildung 3-107).

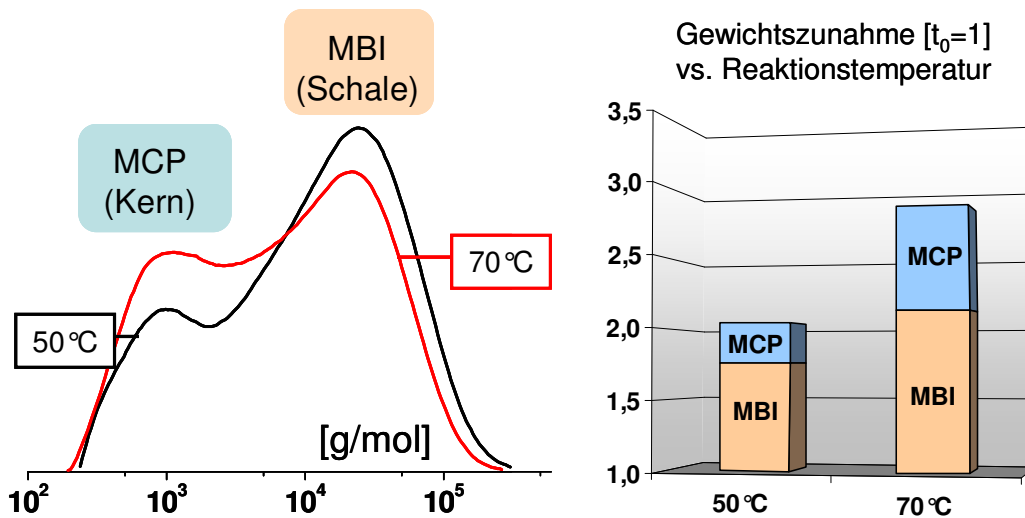


Abbildung 3-107: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur bei der Polymerisation von Propen (1h, 4 bar) durch K88 (links); anteilige Umrechnung der erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts).

Es konnte bei einer Reaktionstemperatur von 50°C neben einem Molekulargewichtsmaximum von  $M_{p_n}=1,5 \times 10^3$  g/mol ein weiteres Molekulargewichtsmaximum von  $M_{p_n}=2,3 \times 10^4$  g/mol ermittelt werden. Die Kristallinität des Polymers betrug dabei für 50°C 53 % sowie für 70°C 46 %.

Trotz des scheinbar kaum vorhandenen (70°C Reaktionstemperatur) oder völlig fehlenden (50°C Reaktionstemperatur) Partikelwachstums konnte gravimetrisch eine deutliche Gewichtszunahme der Katalysatorpartikel gemessen werden (Abbildung 3-107, rechts). Ziel der folgenden rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen mußte daher neben der Abbildung der Morphologie der Oberfläche der Partikel nach der Polymerisation auch sein, einen Erklärungsansatz für die Diskrepanz zwischen der scheinbaren Polymerisationsinaktivität, welche durch geringes Volumenwachstum angedeutet wird, und der Gewichtszunahme der Partikel zu liefern.

Zunächst wurden dazu Partikel aus der Polymerisation bei 50°C eingehender untersucht (Abbildung 3-108).

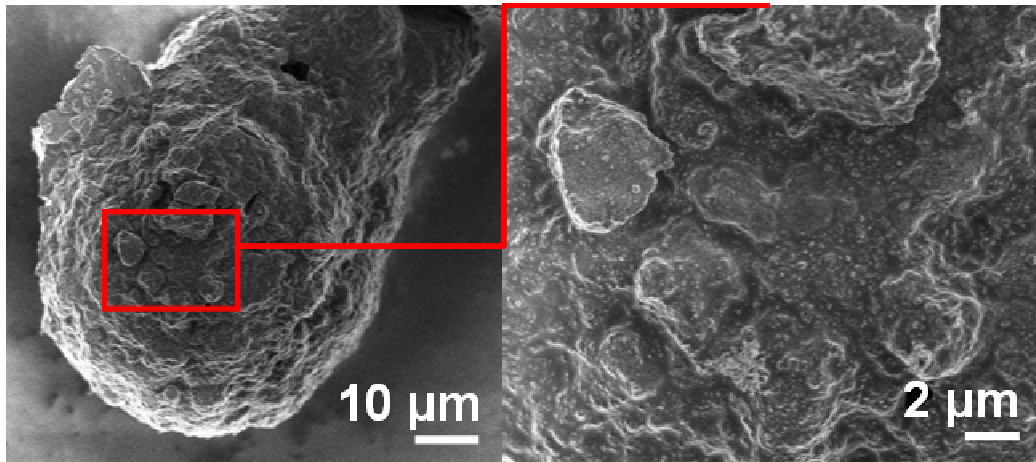


Abbildung 3-108: Oberflächenstruktur eines K88-Partikels nach der Polymerisation (1h, 50 °C, 4 bar, Gasphase).

Bei Betrachtung der Oberfläche der Partikel (Abbildung 3-108, rechts) fällt die kompakte, „hügelige“ Oberflächenstruktur auf, welche sich von der glatten Struktur, die bei den Polymerisationen des reziproken Systems unter analogen Bedingungen beobachtet wurde (Abbildung 3-99), unterscheidet. Die völlige Abwesenheit von Rissen wird auf eine zu geringe Polymerisationsaktivität und somit auf fehlende Scherkräfte im Kern des Partikels zurückgeführt, welche für ein Volumenwachstum notwendig sind. Außerdem konnten keine weichen, glatten Domänen, wie sie typischerweise durch das durch MCP hergestellte PP ausgebildet werden und wie sie beim reinen Kernsystem K84 gut beobachtet werden können (Abbildung 3-95) detektiert werden. Es wird daher vermutet, daß sich das in der GPC vermessene niedermolekulare („viskose“) PP vor allem im Inneren des Partikels befindet. Durch die ausgebildete kristalline Schale wird es am Austreten aus dem Partikel, welches im Fall des reinen MCP-Kerns zu einem Aufplatzen (Abbildung 3-92 und Abbildung 3-93) der Partikel führt, gehindert. Daher könnte die ermittelte Gewichtszunahme, welche mit einer sehr geringen Volumenzunahme einhergeht, auf die Zunahme *der Dichte* des Partikels durch das Eindringen des viskosen Polymers in die Hohlräume des Silikas zurückgeführt werden (Abbildung 3-109).

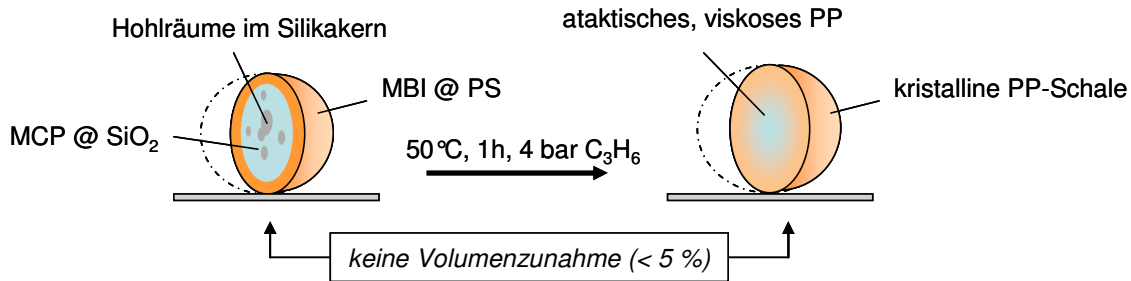


Abbildung 3-109: Schematische Darstellung des Fragmentierungsverhaltens von K88 in der Polymerisation von Propen (50 °C, 1h, 4 bar).

Zum besseren Verständnis dieses postulierten Auffüllens der inneren Domänen mit niedermolekularem PP soll an dieser Stelle auf die Struktur im Inneren des Silikakerns hingewiesen werden, welche neben sehr kleiner Hohlräume auch große Kavitäten besitzt (Abbildung 3-63, links), welche in diesem Prozeß mit durch den Kernkatalysator MCP hergestellten, viskosem PP verfüllt werden könnten. Der Grund für die sehr geringe Volumenzunahme trotz der gemessenen Polymerisationsaktivität liegt in der bereits in Abschnitt 3.5.4 erwähnten schlechten Durchlässigkeit von kristallinem PP<sup>50</sup> sowie in den fehlenden Scherkräften aus dem Inneren der Partikel, durch das nur in geringem Umfang produzierte und viskose ataktische PP.

Anders als bei den Molekulargewichtsverteilungen des Kern-Schale-System MAOMCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K89), bei dem bereits nach einer Stunde Polymerisationsdauer der Kernkatalysator je nach Polymerisationstemperatur mehr oder minder stark dominierte, fiel in diesem Fall auf, daß mit 80 % Anteil an der gesamten Polymermenge das durch den *Schalen*katalysator (MBI) hergestellte Polypropylen überwiegt. Die kinetischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Kern-Schale-Systems, nach denen bei 50 °C nach einer Stunde keine Fragmentierung des Partikels festgestellt werden kann, deuten auf die Ausbildung einer für das Monomergas undurchlässigen, kristallinen Schale hin, welche durch das vom MBI-Katalysator hergestellte PP gebildet wurde. Die so entstehende Diffusionsbarriere ist um so stabiler, je geringer die

Scherkräfte in der Schale sind, da somit das Aufbrechen letzterer verhindert wird und nur ein kleiner Teil der aktiven Zentren im Kern mit Monomergas versorgt werden. Somit korreliert der hohe Anteil an durch MBI-Katalysator nach einer Stunde Polymerisationsdauer hergestellten Polymer bei 50°C gut mit dem in dieser Zeit praktisch unveränderten Volumen der Partikel, die Polymerisation findet überwiegend in der Schale statt.

Die dadurch fast völlig verhinderte Polymerisationsaktivität des Kernkatalysators führte dazu, daß auch die Scherkräfte im Inneren des Partikels nicht mehr ausreichten, um eine Fragmentierung des Partikels, ein Aufreißen der Schale und somit die Polymerisation durch die aktiven Zentren des Kerns in Gang zu setzen. Diese Situation ähnelte damit jener, die auch für das reine Schalenkatalysatorsystem K86 in der Ethenpolymerisation festgestellt wurde in Abschnitt 3.4.2.2 eingehender besprochen wurde (Abbildung 3-74).

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der bei 70°C Reaktionstemperatur polymerisierten Partikel wiesen dahingegen ein anderes Muster auf (Abbildung 3-110).

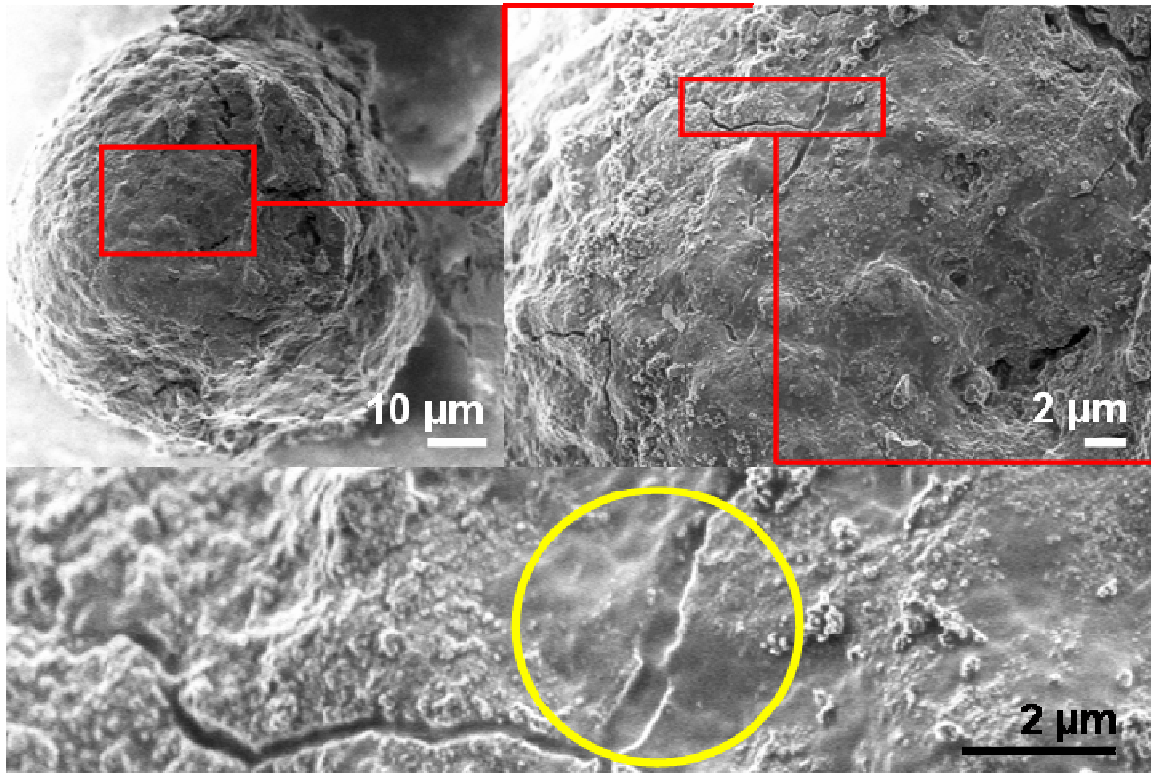


Abbildung 3-110: Oberflächenstruktur eines K88-Partikels nach der Polymerisation (1h, 70°C, 4 bar, Gasphase).

Neben einigen Rissen kann man nun auch eine Oberfläche erkennen, die morphologisch Elemente *beider* Polymersorten enthält; so erkennt man neben „glatten“ Domänen (gelbe Markierung) auch Bereiche mit einer „hügeligen“ Struktur. Die „glatten“ Domänen haben eine vergleichbare Morphologie mit dem reinen, durch MCP hergestellten Polymer (Abbildung 3-95). Die „hügeligen“ Bereiche konnten bereits bei der Polymerisation der selben Partikels bei 50°C Reaktionstemperatur beobachtet werden (Abbildung 3-108) und wurden dort als kristallines PP interpretiert.

Aus der kinetischen Betrachtung der Polymerisation ging hervor, daß zwar bei 70°C im Gegensatz zu 50°C Reaktionstemperatur eine Volumenzunahme stattfindet, aber wie bereits bei 50°C Polymerisationstemperatur kein plötzliches „Platzen“ und „Zerfließen“ des Partikels stattfindet, welches das Ende der Induk-

tionsperiode markiert, so wie dies beim reinen Kern der Fall war (Abbildung 3-92). Dieser Befund deutete darauf hin, daß der in die Schale eingebrachte MBI-Katalysator, welcher eine kristalline Hülle herstellt, das Aufbrechen des Partikels verhinderte. Die rasch einsetzende Polymerisation von Propen durch MBI in der Schale erklärt die *kürzere* bzw. kaum vorhandene Induktionsperiode des Kern-Schale-Systems (Abbildung 3-106, rechts, ca. 5 Minuten) im Vergleich zu dem reinen Kern (Abbildung 3-92, rechts, ca. 18 Minuten), bei welchem der MCP-Katalysator erst die nötigen Scherkräfte zum „Aufsprengen“ des Partikels entwickeln muß.

Bei 70°C war die Polymerisationsaktivität des Kern-Schale-Systems in der Schale ausreichend hoch, daß durch entstehende Risse in letzterer mehr Monomergas in das Innere des Partikels eindrang. Die dann einsetzende Polymerisationsaktivität des Kerns führte zur beginnenden Fragmentierung der Partikel und zum Austritt des in der Schale eingeschlossenen viskosen Polymeres (Abbildung 3-110, gelbe Markierung).

Somit ergab sich das in Abbildung 3-111 dargestellte Fragmentierungsmodell.

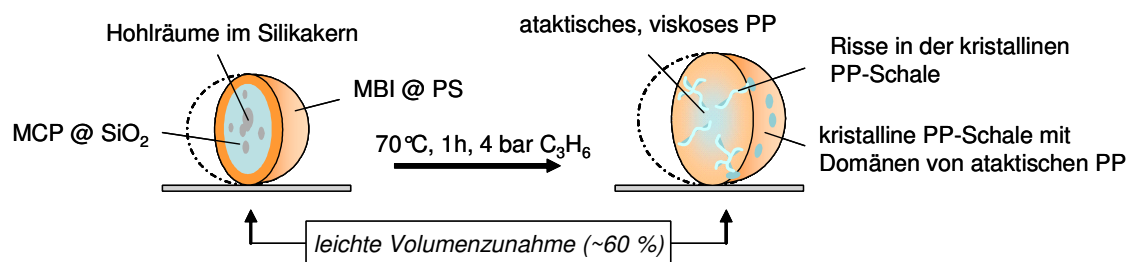


Abbildung 3-111: Schematische Darstellung des Fragmentierungsverhaltens von K88 in der Polymerisation von Propen (70°C, 1h, 4 bar).

Infolgedessen war, trotz der bei einer Reaktionstemperatur von 70°C *absolut* höheren Aktivität des MBI-Katalysators nach einer Stunde in diesem Fall, durch die einsetzende Fragmentierung und die höhere Polymerisationsaktivität der



aktiven Zentren im Kern, ein *relativ* zur gesamten Polymermenge, höherer Anteil an Kernpolymer MCP als bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C detekrierbar.

### 3.5.6.2 Langzeitpolymerisation

Die GPC-Analyse des bei 50 °C hergestellten PP zeigt nach 3h einen deutlich höheren Anteil des durch den Kernkatalysator hergestellten kürzerkettigen Polymers als nach 1h Polymerisationsdauer (Abbildung 3-112).

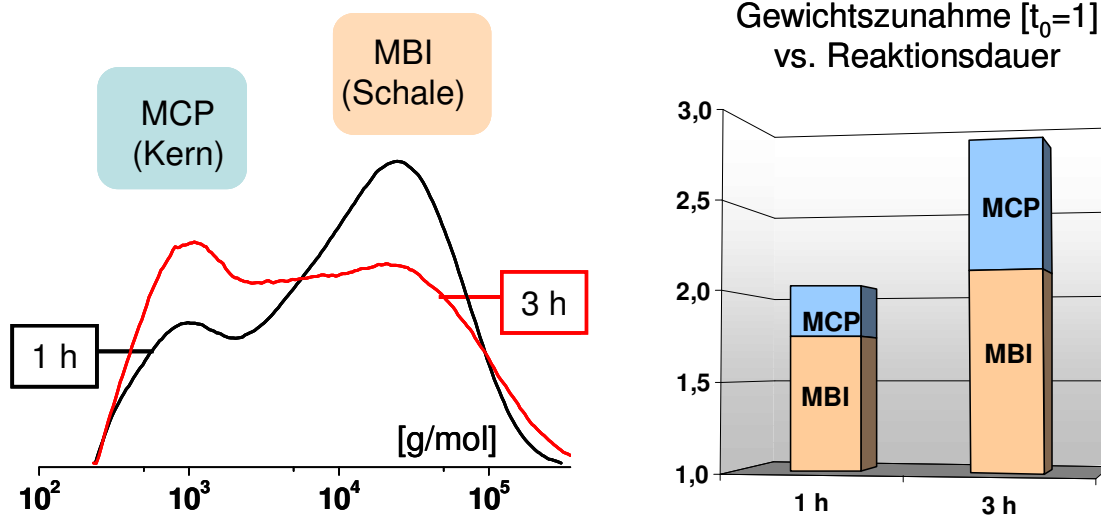


Abbildung 3-112: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionsdauer bei der Polymerisation von Propen (50 °C, 4 bar) durch K88 (links); anteilige Umrechnung der so erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts).

Während der prozentuale Anteil des Kernpolymers nach 1h nur 27 % betrug, so war er nach 3h mit einem Anteil von 40 % am Polymer deutlich stärker in der Probe enthalten. Dieser Befund ist das Gegenstück zu dem Ergebnis, welches bei dem reziproken Ansatz, bei dem Kern- und Schalenkatalysator genau umgekehrt aufgebracht waren, unter gleichen Polymerisationsbedingungen erhalten wurde (Abbildung 3-106). Es konnte auch in diesem Fall das erwartete

Verhalten, nach dem die relative Aktivität des Kernkatalysators (in diesem Fall MCP) bei zunehmender Reaktionsdauer gegenüber jener des Schalenkatalysators zunimmt, beobachtet werden.

Die elektronenmikroskopische Auswertung ergab, daß sich die Oberflächenmorphologie der Partikel nach 3h gegenüber 1h (Abbildung 3-108) deutlich geändert hat (Abbildung 3-113).

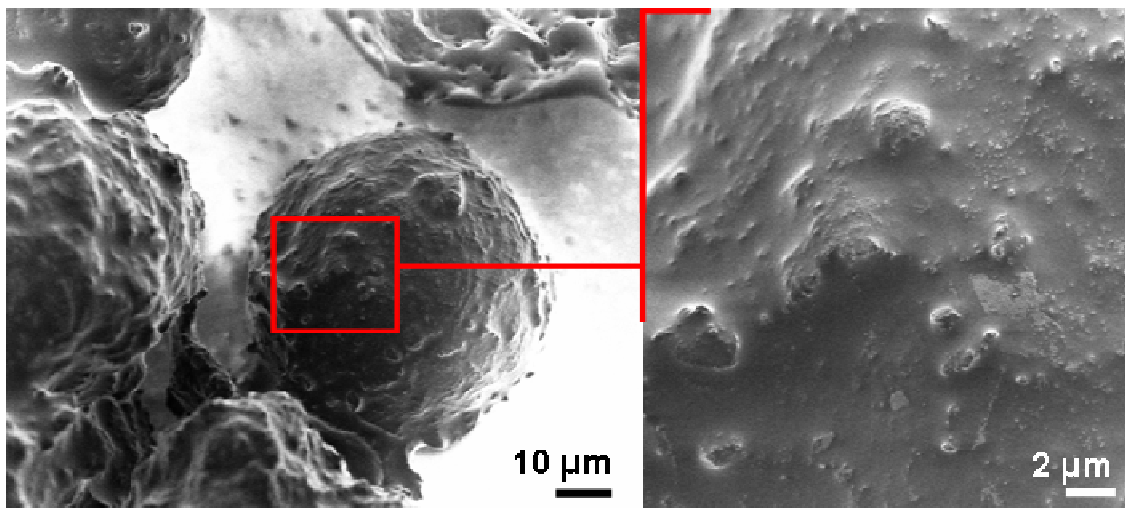


Abbildung 3-113: Oberflächenstruktur eines K89-Partikels nach der Polymerisation (3h, 50°C, 4 bar, Gasphase).

Die Oberfläche ähnelt jener „glatten“, „weichen“ Strukturierung, wie sie durch die Polymerisation von PP durch einen reinen MCP-Kern auftrat (Abbildung 3-95). Dies konnte durch das bereits bei Polymerisationsbedingungen von 1h und 70°C beobachtete (Abbildung 3-110, gelbe Markierung) Austreten des im Kern hergestellten Polymers aus dem Inneren des Partikels erklärt werden (Abbildung 3-111), welches nun die Oberfläche komplett überzog.

Trotz der Ähnlichkeit der Oberflächenmorphologie zum reinen Kern wird in diesem Fall offenbar durch die strukturelle Stabilität der kristallinen PP-Schale ein „Aufplatzen“ des Partikels und ein Zerfließen des Polymers, so wie es beim

reinen Kern zu beobachten war (Abbildung 3-93), verhindert. So konnte ein zwar sehr langsames, aber gleichmäßiges Wachstum der Partikel beobachtet werden (Abbildung 3-114, links).

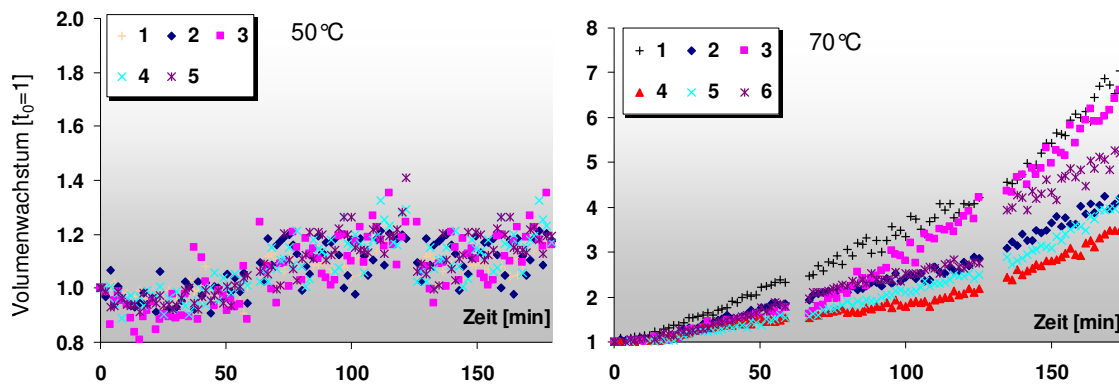


Abbildung 3-114: Polymerisationskinetiken von K88 (4 bar, 3h) bei 50°C und 70°C Reaktionstemperatur.

Demgegenüber zeigte das kinetische Verhalten von K88 bei 70°C einen völlig anderen Verlauf (Abbildung 3-114, rechts); es ist eine gleichmäßige und deutlich stärkere Volumenzunahme als bei 50°C zu beobachten. Diese scheint sich etwa nach 140 Minuten zu beschleunigen. Die anscheinend um ca. 15-mal höhere Aktivität der Partikel beruhte allerdings auf dem „Zerfließen“ der Partikel, bei denen offensichtlich durch den zunehmenden Anteil an viskosem Polymer die strukturelle Integrität der Partikel nicht mehr gewährleistet ist. Die tatsächliche Aktivität wurde gravimetrisch zu lediglich 2,2-mal so hoch wie bei der entsprechenden Polymerisation bei 50°C (Abbildung 3-112, rechts und Abbildung 3-116, rechts) ermittelt.

Die Betrachtung der bei der Polymerisation bei 70°C und 3h erhaltenen Partikel durch SEM ließ eine fortschreitende Dominanz des viskosen Materials gegenüber des Zustandes nach einer Stunde (Abbildung 3-115) erkennen.

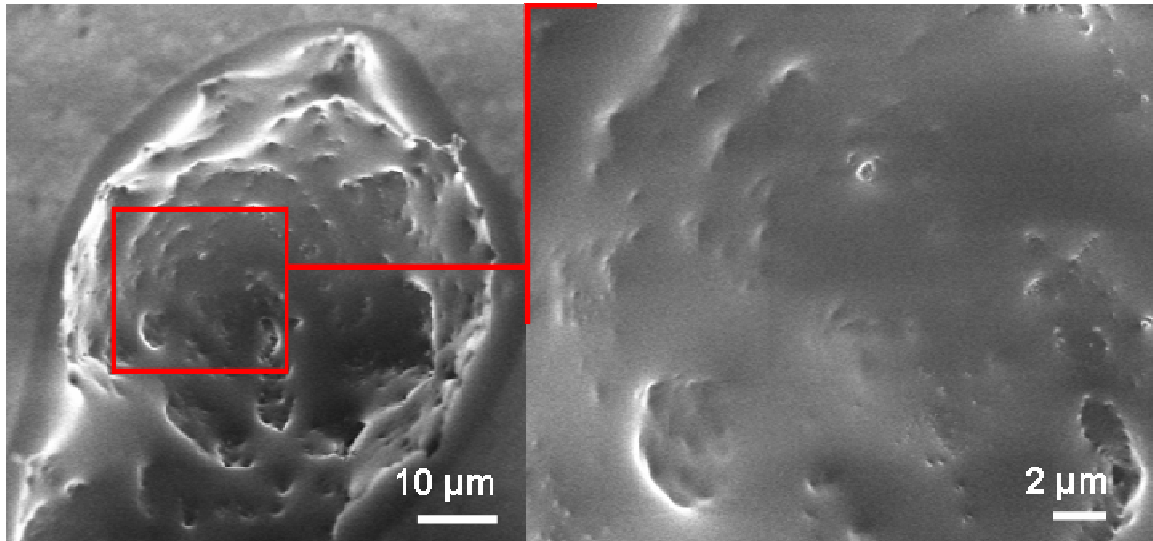


Abbildung 3-115: Oberflächenstruktur eines K89-Partikels nach der Polymerisation (3h, 70°C, 4 bar, Gasphase).

So konnte wie bereits bei den Polymerisationen bei 50°C (Abbildung 3-113) die zunehmende Dominanz des durch den Kernkatalysator MCP hergestellten, viskosen PP mit zunehmendem Reaktionsfortschritt bestätigt werden. Analog dazu stieg der Anteil des niedermolekularen PP an der gesamten Polymermenge gemäß GPC-Analyse von 30 % auf 47 % (Abbildung 3-116).

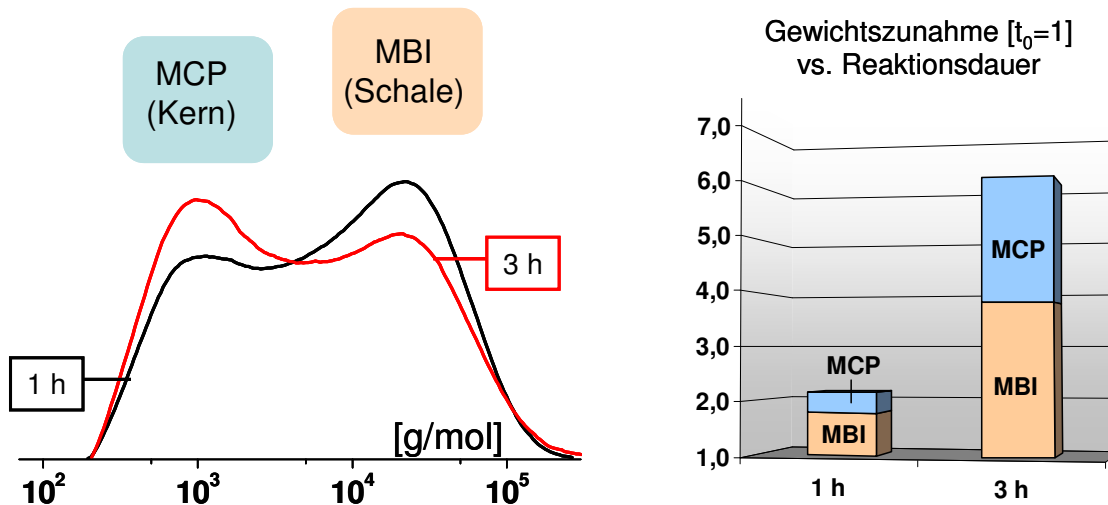


Abbildung 3-116: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionsdauer bei der Polymerisation von Propen (70 °C, 4 bar) durch K89 (links); anteilige Umrechnung der so erhaltenen relativen Aktivitäten der Metallocene auf die ermittelten Gewichtszunahmen der Kern-Schale-Partikel (rechts).

Somit wiesen alle Polymerisationen wie bereits beim reziproken System K89 auf eine relative Zunahme der Aktivität des jeweiligen Kernkatalysators gegenüber dem Schalenkatalysator nach 3h gegenüber 1h hin. Das Modell einer diffusionskontrollierten, zeitabhängigen Polymerisation von Propen erst durch den Schalenkatalysator und später durch den Kernkatalysator (Abbildung 3-86) ist mit diesen Ergebnissen konsistent. Die Ergebnisse der Polymerisationen durch das System K88 sind in Tabelle 3-9 zusammengefaßt.

Tabelle 3-9 : Polymerisationsergebnisse des Kern-Schale-Systems K88.

Katalysator	T [°C]	t [h]	T <sub>m</sub> [°C]	Rel. Kristallinität* [%]	Aktivität [kg h <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	Mp niedrig [x10 <sup>3</sup> g/mol]	Mp hoch [x10 <sup>3</sup> g/mol]
K88	50	1	130	53	19	1,5	23
	50	3	128	38	12	1,0	20
	70	1	120	46	22	1,1	22
	70	3	120	36	20	1,0	20

\* berechnet auf die höchste Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m = 58$  J/g erhalten durch die Polymerisation von K85 bei 70 °C, 4 bar, 3h)

3.5.7 Vergleich der Polymerisationen durch die reziproken Systeme

Nach der Erläuterung aller Polymerisationsergebnisse soll ein direkter Vergleich eines Teils der bereits besprochenen Polymerisationsergebnisse der jeweiligen reziproken Kern-Schale-Systeme die Aussagekraft dieser Ergebnisse in Bezug auf den endgültigen Beweis einer Ortsauflösung der Katalysatoren beleuchten.

Dazu werden in Abbildung 3-117 die bereits im vorherigen Abschnitt abgebildeten Molekulargewichtsverteilungen der Polymerisationen von K88 und K89 nach 1h bzw. 3h bei einer Reaktionstemperatur von 50°C zum besseren Vergleich gegenübergestellt (Abbildung 3-117).

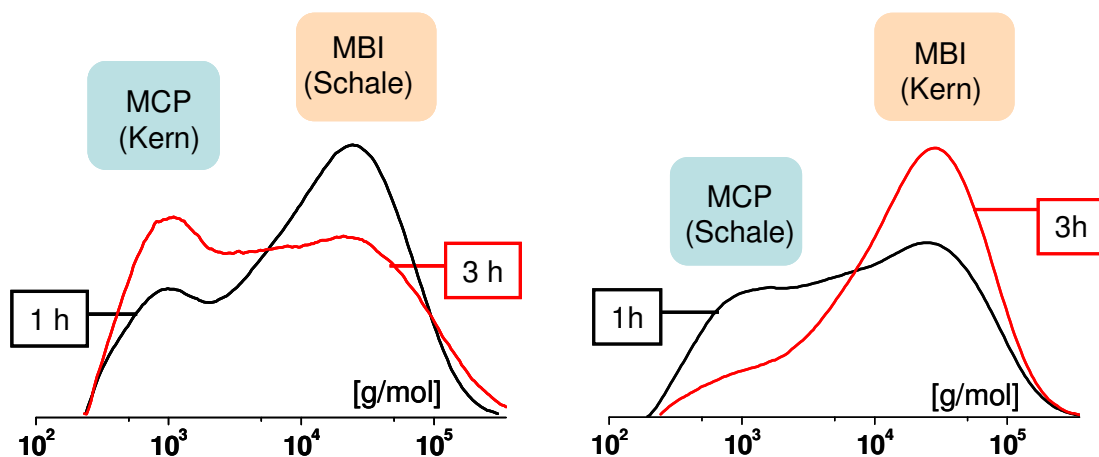


Abbildung 3-117: Molekulargewichtsverteilungen der reziproken Katalysatorsysteme K88 und K89 bei 50°C Polymerisationstemperatur und 4 bar nach 1h bzw. 3h Reaktionsdauer.

Unabhängig vom jeweiligen als Kern- bzw. Schalenkatalysator eingesetzten Metallocen setzt die volle Polymerisationsaktivität der im Kern befindlichen aktiven Zentren gegenüber jenen, die sich in der Schale befinden mit einer zeitlichen Verzögerung ein (vergleiche Abbildung 3-86).

Es soll hier, wie dies bereits in der Einleitung (Abschnitt 3.5.1.1) erörtert wurde, nochmals darauf hingewiesen werden, daß es sich bei der GPC um eine integrale Methode handelt. Die Molekulargewichtsverteilung liefert somit eine Aussage über die gesamte in der Reaktion erhaltene Polymermenge. Der Vergleich beruht somit nicht auf bildgebenden Verfahren wie SEM-Untersuchungen oder der Videomikroskopie, die als differentielle Methoden zwangsläufig auf eine kleine Anzahl von Partikeln beschränkt sind und somit prinzipiell, bei einer Detektion der Flächenzunahme von einigen (im Regelfall 6) Partikeln, keine statistisch belastbare Aussage treffen können.

Desweiteren wurde durch den gewählten reziproken Ansatz sichergestellt, daß keine Effekte, die auf den Eigenschaften der Metallocene selbst beruhen, wie bspw. eine schlechtere Langzeitstabilität eines der beiden Metallocene, das Ergebnis verfälschten. Solch ein Effekt sollte im Fall einer nicht gelungenen Ortsauflösung bzw. einer statistischen Verteilung beider Katalysatoren auf den Partikeln zu einer analogen Abnahme der Aktivitäten des entsprechenden Metallocens in *beiden* Polymerisationen führen. Der Befund, daß in jeder Kern-Schale-Polymerisation eine zeitabhängige Produktverteilung auftrat, ist ein indirekter, aber eindeutiger Beweis einer orts aufgelösten Trägerung der beiden Metallocene.

Neben der Ortsauflösung läßt sich an Hand der Gegenüberstellung der Molekulargewichtsverteilungen eine weitere Aussage über das Verhalten der Kern-Schale-Systeme treffen. Es wird durch die Ergebnisse gezeigt, daß nicht nur immer eine diffusionskontrollierte Polymerisation (erst außen, dann innen) abläuft, sondern daß die Dauer dieses durch den Diffusionsgradienten bestimmten Zeitraumes wesentlich von der Natur des in der Schale vorliegenden Polymer, das heißt vom in der Schale geträgerten Katalysator abhängt. So macht im Fall des Kern-Schale-Systems K89 bereits nach 1h das durch den Kernkatalysator hergestellte Polymer den Hauptteil der Menge an PP aus (83 %), während im umgekehrten System K88 selbst nach 3h noch ein Überschuß an

durch den Schalenkatalysator hergestelltem Polymer (60 %) vorhanden ist. Dies ist eine Bestätigung des literaturbekannten Phänomens zu deuten, nach dem eine kristalline (in diesem Fall durch MBI hergestellte) PP-Schicht wesentlich undurchlässiger für Propen ist, als dies bei einem ataktischem PP der Fall ist<sup>50</sup>. Somit verzögert sich der Zeitpunkt, ab dem das Kernpolymer dominant wird.

Der direkte Vergleich der Kinetiken von K84, K85, K88 und K89 bei 50 °C liefert weitere Hinweise auf eine jeweils unterschiedlich lange Diffusionskontrolle der Reaktion bei den reziproken Systemen (Abbildung 3-118).

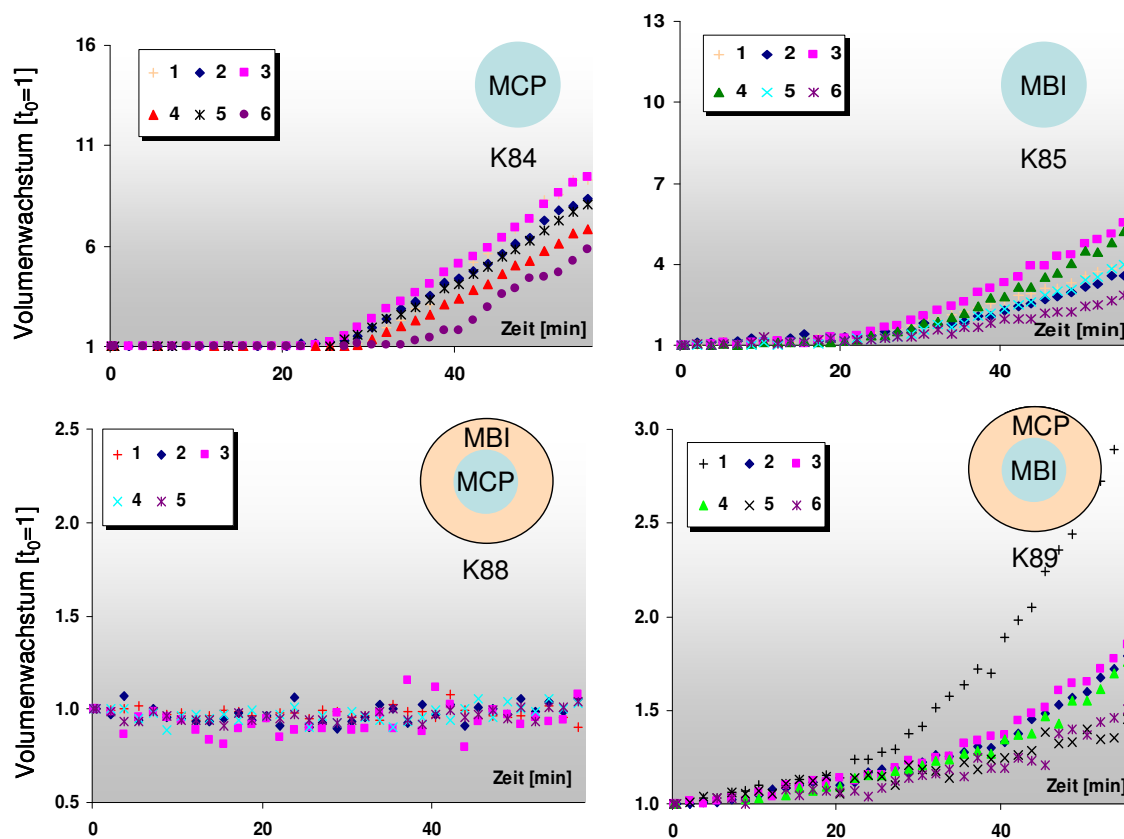


Abbildung 3-118: Polymerisationskinetiken von K84, K85, K88 und K89 im Vergleich (4 bar, 1h, 50°C).

Das niedrigere Volumenwachstum der Kern-Schale-Systeme (Abbildung 3-118) gegenüber den reinen Kernkatalysatoren erklärt sich durch das bereits in



Abschnitt 3.5.1.4 erläuterte Waschen des Katalysatorsystems und den damit einhergehenden teilweisen Austrag des Katalysators während der Trägerung.

Es ist in der hier vorgenommenen Gegenüberstellung der Kinetiken gut zu erkennen, daß es dem Kern-Schale-Katalysatorsystem K88 (Abbildung 3-118, links unten) nicht gelingt, den Fragmentierungsprozeß des Trägerpartikels nach 1h zu initiieren. Demgegenüber ist im umgekehrten Fall der Kernkatalysator, trotz einer in Abschnitt 3.5.5.1 besprochenen Verzögerung, unter denselben Polymerisationsbedingungen in der Lage, den Fragmentierungsprozeß einzuleiten (Abbildung 3-118, rechts unten). Der Einfluß des kristallinen PP, welches bei K88 in der Hülle hergestellt wird, manifestiert sich somit nicht nur in der Festigkeit der ausgebildeten Schale und der somit deutlich unterschiedlichen Oberflächenstruktur (Abbildung 3-108) gegenüber dem reziproken System (Abbildung 3-99 und Abbildung 3-100), sondern auch in deren schlechten Permeabilität für das Monomergas.

Die Taktizitäten der Polymere bzw. Polymermischungen wurden durch Analyse der Region der Methin-Pentaden der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ermittelt. Ein direkter Vergleich dieser Spektren der Polymere, die durch Polymerisationen von Propen bei 4 bar und 70°C durch K88 nach einer bzw. drei Stunden erhalten wurden, mit den Referenzkatalysatoren K84 und K85 bestätigt die Anwesenheit beider Polymerarten. Ebenfalls konnte die mittels GPC ermittelte (Abbildung 3-116) zeitabhängige Produktverteilung, daß heißt, der zunehmende Einfluß des durch den Kernkatalysator hergestellten Polymers, bestätigt werden (Abbildung 3-119).

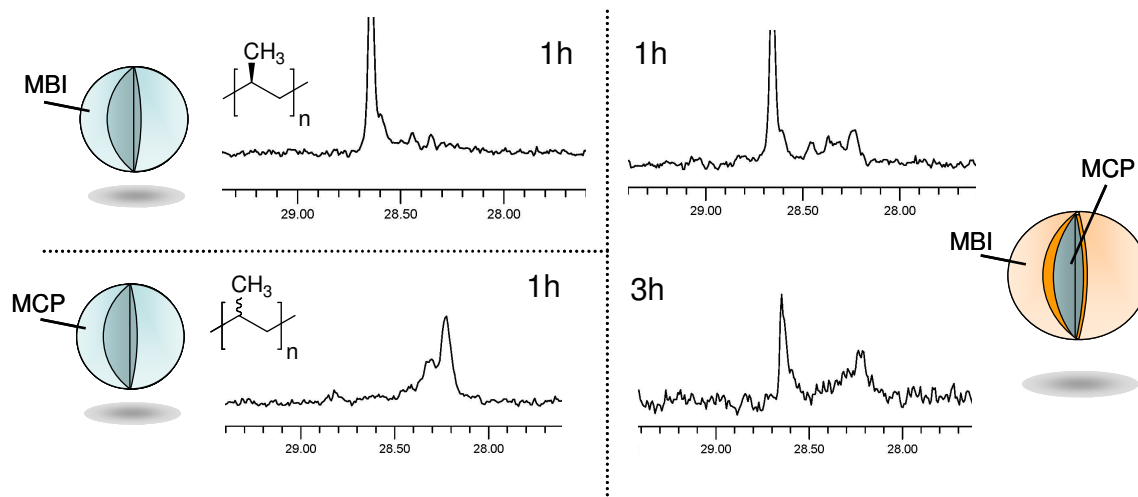


Abbildung 3-119: Vergleich der Methin-Pentadenbereiche aus dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der durch die Katalysatorsysteme K84, K85 sowie K88 bei  $70^\circ\text{C}$ , 4 bar und 1h bzw. 3h hergestellten Polymere.

Die Auswertung der Spektren ergab eine Zunahme des ataktischen Anteils von 26 % nach einer Stunde auf 53 % nach drei Stunden, während durch GPC-Analyse eine Zunahme des niedermolekularen Anteils an Polymer von 30 % auf 47 % gemessen wurde. Diese Differenz könnte möglicherweise auf Fehlerquellen wie ein nicht optimales Signal-Rausch-Verhältnis in den NMR-Spektren oder eine ungenügende Dekonvolution der bimodalen GPC-Verteilung zurückzuführen sein. Da allerdings durch beide Methoden und durch die ermittelten relativen Kristallinitäten (Tabelle 3-9) ein signifikanter Anstieg des Kernpolymers nach 3h gegenüber 1h gemessen werden konnte, kann das Ergebnis dennoch als Bestätigung der Theorie der zeitabhängigen Produktverteilung (Abschnitt 3.5.1.2) gewertet werden.

Nachdem es gelingt, durch eine geeignete Katalysatorkombination und den Nachweis einer diffusionskontrollierten, zeitabhängigen Produktverteilung den Beweis einer Ortsauflösung anzutreten, wird im Folgenden mit dem Referenzkatalysatorsystem K86 (MAO-MBI@PEO-PS / MAO-SiO<sub>2</sub>) mittels einer weiteren

Polymerisation und elektronenmikroskopischer Aufnahmen versucht, einen *visuellen* Nachweis der selektiven Trägerung zu erhalten.

### 3.5.8 Polymerisation durch das Schalenkatalysatorsystem (K86)

Abschließend wird eine Polymerisation durch das bereits in Ethenpolymerisationen verwendeten Referenzkatalysatorsystem K86 besprochen, durch welchen, im Vergleich mit dem entsprechenden Kern-Schale-System (K88), eine bessere Zuordnung der Oberflächenmorphologie der Partikel zu den jeweiligen Metallocenen gelingen sollte.

Da die elektronenmikroskopische Untersuchung mit dem Fokus der selektiven Trägerung dabei im Vordergrund stand, wurde auf eine umfassende Untersuchung unter Variation der Polymerisationsparameter Zeit und Temperatur, wie sie im reziproken Kern-Schale-System vorgenommen wurde, verzichtet. Stattdessen wurde eine Polymerisation bei 50°C, 4 bar und 20 Minuten durchgeführt, um mittels SEM Hinweise auf den Einfluß des in der Schale geträgerten MBI-Katalysators auf die Oberflächenmorphologie zu erhalten. Dabei wurde eine „hügelige“ Morphologie (Abbildung 3-120) festgestellt, ähnlich der Struktur bei dem Kern-Schale-System K88 nach einer Stunde unter sonst analogen Polymerisationsbedingungen (Abbildung 3-108).

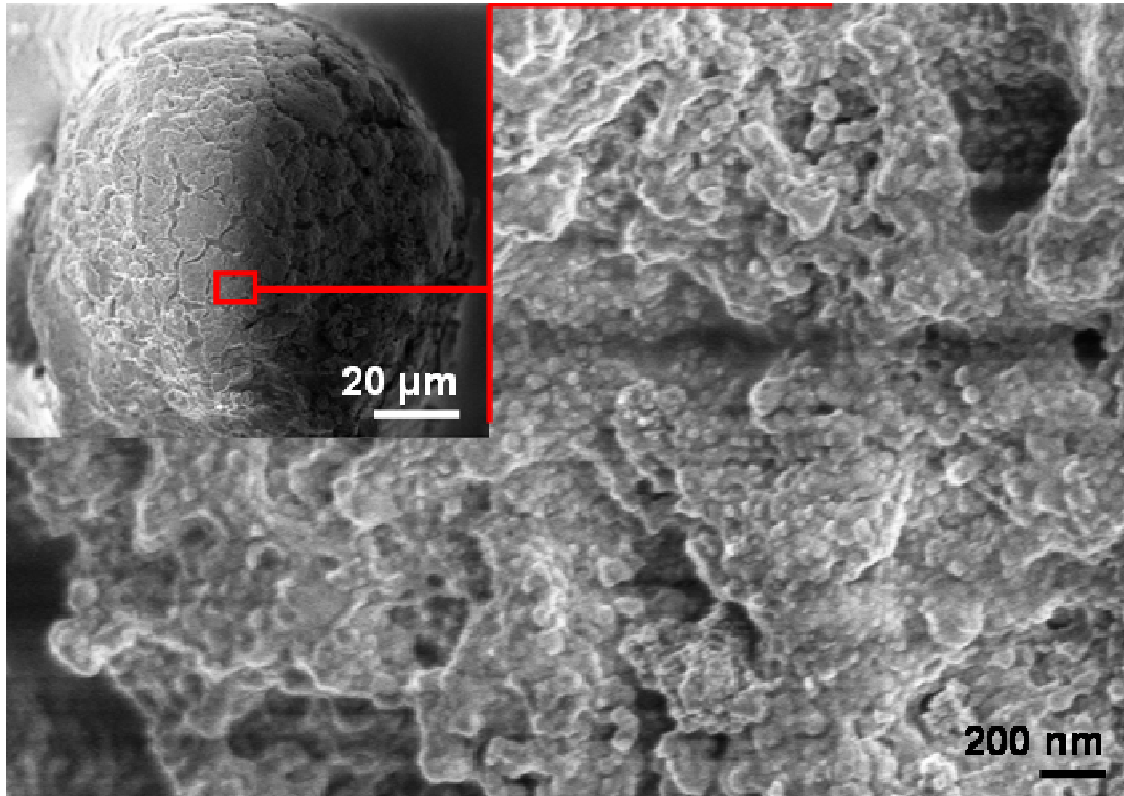


Abbildung 3-120: Oberflächenstruktur eines K86-Partikels nach der Polymerisation (20 min, 50°C, 4 bar, Gasphase).

Trotz der bereits genannten Einschränkungen in der Eignung von elektronenmikroskopischen Morphologieuntersuchungen als Beweis für die Ortsauflösung konnte die morphologische Ähnlichkeit einer kristallinen Polymermatrix zugeordnet werden, welche sich stark von der Struktur des durch MCP hergestellten Materials (Abbildung 3-95) unterscheidet.

Während der SEM-Untersuchung dieser Probe konnte ebenfalls ein durchgebrochener Kern-Schale-Partikel identifiziert werden, welcher Aufschluß über das Innere des Katalysatorsystems nach einer Polymerisationsdauer von 20 Minuten gab (Abbildung 3-121).

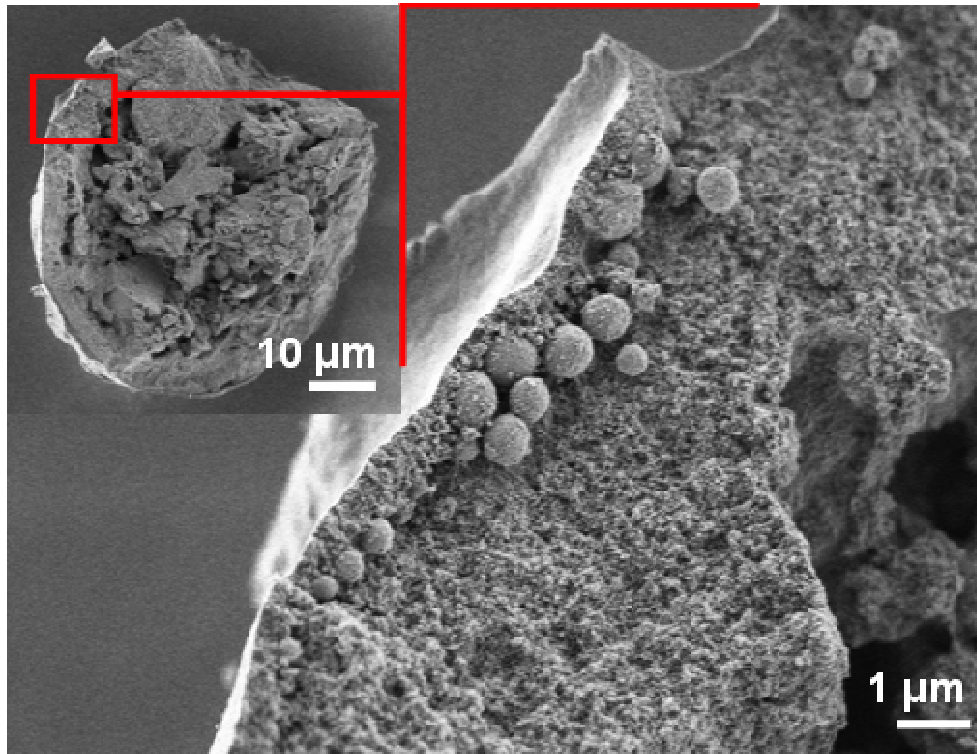


Abbildung 3-121: Elektronenmikroskopische Untersuchung eines aufgebrochenen K86 Partikels nach der Polymerisation (4 bar, 50°C, 20 min).

Im Kern des Partikels ist keine Polymerisationsaktivität zu beobachten, während aus der Schale heraus die Polymerisation bereits begann. Neben einer Erklärung, die die gewünschte selektive Beladung der Schale heranzieht, könnte auch eine diffusionsbedingte Verzögerung der Polymerisation im Kern ursächlich für die ausschließliche Polymerisation in der Schale sein. Allerdings ist zu konstatieren, daß selbst unter den teilweise sehr dünnen Schalenmaterialsichten (< 100 nm) *nirgends* eine Polymerisationsaktivität *im* Kernmaterial festgestellt werden konnte.

Die Beobachtung, daß aktive Domänen ausschließlich in der Schale dieses Partikels vorlagen, konnte somit als ein weiterer Beweis für die selektive Trägerung der Katalysatoren gedeutet werden.

### 3.5.9 Zusammenfassung der Propenpolymerisationen

Durch eine geeignete Versuchsplanung, bei der wechselseitig je ein Metallocen A und ein Metallocen B im Kern und in der Schale eingebracht wurden, konnte gezeigt werden, daß der zeitliche Verlauf der Polymerisationsaktivität der beiden Metallocene stark von der räumlichen Anordnung abhängt. Dies wurde erreicht, indem die Polymermenge, die jeweils von einem der beiden Katalysatoren hergestellt wurde, mittels der drei Parameter Stereospezifität, Molekulargewicht und Kristallinität, quantifiziert wurde.

Dabei ergab sich, wie bereits in der Ethenpolymerisation festgestellt, daß der im Kern immobilisierte Katalysator im Allgemeinen aktiver ist als jener, welcher in der Schale geträgert wird. Es wurde angenommen, daß dies mit dem deutlich größeren Volumen zusammenhängt, welches den aktiven Zentren während der Trägerungsprozedur im Kern zur Immobilisierung zur Verfügung steht im Verhältnis zu jenem, welches in der Schale vorhanden ist. So betrug, je nach eingebrachtem Schalenmaterial, der mengenmäßige Überschuß an Trägermaterial im Kern das sieben- bis zehnfache. Unter Berücksichtigung dieses Effektes sowie der Tatsache, daß der MBI-Katalysator gegenüber dem MCP-Katalysator je nach Polymerisationsbedingungen 3 bis 10 mal aktiver ist (Abschnitt 3.5.4), ergaben sich Aktivitätsunterschiede, die bei einigen Polymerisationen (Abbildung 3-105) die Auswertung der relativen Aktivitäten beider Komponenten durch die Dominanz eines der beiden PP-Materialien erschwerte.

Im Sinne der Zielsetzung, ein schwer zu verarbeitendes Polymer wie bspw. hochkristallines PP mit einem einfacher zu verarbeitenden Polymer zu umhüllen, ist der Ansatz MAO-MCP@PEO-PS / MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K89) auf Grund des erhaltenen Produktes, einer weichen Schale aus amorphem Polymer um einen kristallinen Kern, als der am besten geeignete zu bewerten. Allerdings zeigt dieses System aus den bereits genannten Gründen (prinzipiell mehr Kernkatalysator als Schalenkatalysator trägerbar, MBI-Katalysator aktiver) eine,

relativ zum Kern, zu geringe Aktivität in der Schale, was somit nicht zu einer homogenen Polymerschicht rund um den fragmentierenden Kern des Partikels führte (Abbildung 3-102).

Die Erkenntnis, daß diese Dominanz des Kernpolymers im reziproken System MAO-MBI@PEO-PS / MAO-MCP@SiO<sub>2</sub> (K88) nicht eintrat, sondern im Gegenteil dort eine sehr homogene (allerdings in diesem Fall kristalline) Schale (Abbildung 3-112 und Abbildung 3-116) aufgebaut wurde zeigt, daß das Problem der verhältnismäßig dünnen Schale und damit einhergehend der niedrigen Polymerisationsaktivität in der Schale durch eine geeignete Auswahl an Katalysatoren und geträgerten Mengen von letzteren beherrschbar sein sollte.

Die Trägerung eines wesentlich aktiveren Metallocens in der Schale, welches nicht-viskoses, ataktisches Polymer höheren Molekulargewichtes herstellt, und einer geringeren Menge an MBI-Katalysator im Kern, sollte demnach in der Lage sein, die homogene Bedeckung mit Schalenmaterial des ursprünglichen Katalysators in eine homogene Polymerhülle im Partikel nach der Polymerisation zu überführen, wie dies bereits im Kern-Schale-System K88 gezeigt werden konnte.

Die Tatsache, daß trotz der sehr unterschiedlichen Eigenschaften der beiden hergestellten Polypropylene (Viskosität, Kristallinität) und der verschiedenen Eigenschaften der Metallocene (absolute Aktivität, Temperaturabhängigkeit, Langzeitstabilität) der Effekt der zeit- und ortsabhängigen Aktivität durch alle drei beschriebenen Methoden (GPC, NMR, DSC) im reziproken Ansatz beobachtet werden konnte, deutet darauf hin, daß es sich hierbei um einen allgemein gültigen Effekt handelt. Dieser sollte sich daher auch durch andere Kern-Schale-Systeme verwirklichen lassen und nicht auf eine bestimmte Polyolefinklasse beschränkt sein.

Ein zwingender Beweis mit einem bildgebenden Verfahren, bei dem „auf einen Blick“ durch eine spektroskopische Aufnahme mit 100%-iger Sicherheit ein

Polymer A im Kern und ein Polymer B in der Schale zuzuordnen ist, konnte auf Grund der Beschränkung der Spektroskopie auf die Oberfläche (SEM), bzw. auf die Visualisierung des Trägermaterials (LSCFM) nicht erbracht werden.

Im Gegensatz dazu gelang die Beweisführung durch geeignete Referenzpolymerisationen, mit welchen die Theorie der zeitabhängigen Polymerisationsaktivitäten gestützt werden konnte (Abbildung 3-117, Abbildung 3-119).

### 3.6 Industrielle Relevanz des Kern-Schale-Konzeptes

Wie bei jeder neu entwickelten Lösung für ein gegebenes industrielles Problem sind die Vorteile des Konzeptes gegenüber den Nachteilen im Bezug auf bestehende Systeme abzuwägen. Im Bereich der Polyolefinchemie ist außerdem der Kostenaspekt auf Grund des niedrigen Marktpreises des Großteils der PE- und PP-Produkte besonders kritisch zu diskutieren. Die hohe Produktivität bestehender Katalysatorsysteme (Abschnitt 1.2.2) und ein für verschiedene Produkte optimiertes Reaktordesign (Abschnitt 1.5), mit denen Produkte für anspruchsvollere Anwendungen hergestellt werden können, stehen in Konkurrenz zu dem entwickelten Ansatz.

Zwar sollte das neuartige Konzept die Herstellung von *beliebigen* Polymerblends durch die orts aufgelöste Trägerung von Katalysatoren ermöglichen (Kapitel 2), allerdings wurde eine einfache, einstufige Synthese von in-situ erzeugten Polymerblends mit hoher Schlagzähigkeit und dennoch guter Verarbeitbarkeit (Abschnitt 1.4 und 1.5) als *spezielle* Anwendung des Konzeptes ausgewählt und die Katalysatoren gezielt dahingehend ausgesucht (Abschnitt 3.2.2). Vergleichend zu herkömmlichen Ansätzen (a, b) sind tabellarisch in Abbildung 3-122 die Vor- und Nachteile des neuen Konzeptes (c), die Ortsauflösung im Kern-Schale-Partikel zu präjudizieren, wiedergegeben.









	Katalysator-partikel (Ø 50-150µm)	Anzahl der geträgerten Katalysatoren	Reaktions- führung	Polymer- partikel (Ø 1-10mm)	Kosten		Vereinbarkeit Schlagzähigkeit vs. Verarbeitbarkeit
					Katalysator- partikel	Reaktions- führung	
a)		1	einstufig		+	+	-
b)		1	mehrstufig (MCZR bzw. als Kaskaden)		+	-	+
c)		2	einstufig		+/-	+	(+ bis +++ ) ?

Abbildung 3-122: Vergleich verschiedener heterogener Polymerisationskonzepte; a) konventionelle Synthese eines Polyolefins aus einem Katalysator, b) Synthese eines orts aufgelösten Polyolefinblends aus *einem* Katalysator durch variable Reaktionsführung (Abschnitt 1.5), c) Synthese eines orts aufgelösten Polyolefinblends aus *zwei* orts aufgelöst geträgerten Katalysatoren unter konstanten Reaktionsbedingungen.

Die in dieser Arbeit zur Ethen- (Abschnitt 3.4) und Propenpolymerisation (Abschnitt 3.5) eingesetzten, strukturell sehr verschiedenen Katalysatorsysteme (unverbrücktes und verbrücktes Metallocen, Postemetallocen) wurden auch unter dem Gesichtspunkt der Eignung des Kern-Schale-Konzeptes ausgewählt, unterschiedliche Katalysatorsysteme kombinieren zu können. In *jedem* Fall waren beide in den Systemen eingesetzte Katalysatoren aktiv. Die Aktivität aller verwendeten (Post-)Metallocene in diesen Systemen und die Übertragbarkeit der Trägerungsrouten auf alle benutzten Kern-Schale-Systeme, ohne Anpassung der entwickelten Trägerungsrouten an die einzelnen Katalysatorsysteme (Abbildung 3-48 bzw. Abbildung 3-60), lassen die Hypothese zu, daß prinzipiell jedes Metallocen in der Lage ist, durch dieses Verfahren orts aufgelöst geträgert zu werden. Diese Annahme beruht neben den erhaltenen Polymerisationsergebnissen auf der Überlegung, daß die wesentliche Triebkraft in der Ausbildung der Kern-Schale-Struktur in der Wechselwirkung der Lewis-sauren metallorganischen Spezies, also dem Co-Katalysator, mit der Lewis-basischen Oberfläche der funk-

tionalisierten PS-Partikel liegt und somit unabhängig von der Natur des Metallocens selbst ist.

Die zur Trägerung notwendige Wechselwirkung des als Co-Katalysator eingesetzten Metallorganyls mit den PS-Partikeln wurde im Rahmen der Versuche, die Schalendicke zu erhöhen (Abschnitt 3.3.2.4.4), näher untersucht (Abschnitt 3.3.2.5.4). Die erfolgreiche Umhüllung des Kernkatalysators und der Erhalt der Kern-Schale-Struktur während der Polymerisation unter milden Polymerisationsbedingungen (Ethen, 3,5 bar, 1h, 50°C) konnte durch den Eintrag von Fluorophoren in das Schalenmaterial mittels LSCFM-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 3-123).

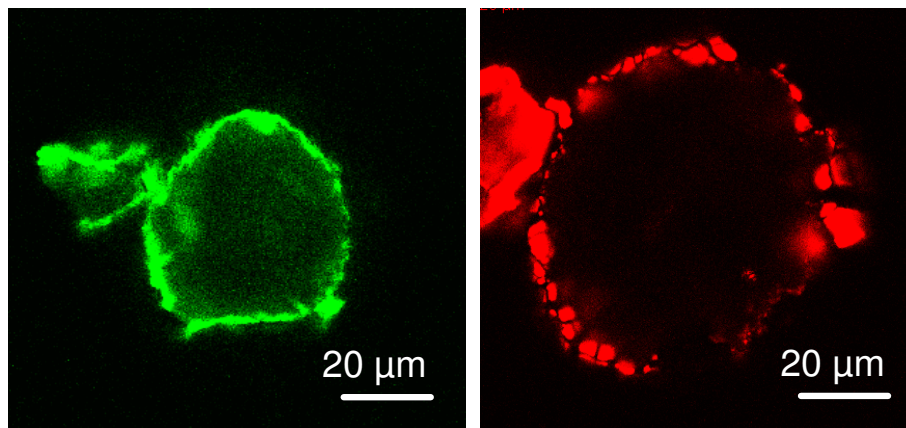


Abbildung 3-123: Zwei verschiedene Katalysatorpartikel, nach der Synthese des Kern-Schale-Systems (links) und nach anschließender Polymerisation (rechts).

Die strukturelle Stabilität des Kern-Schale-Trägermaterials auch unter harscheren, industriellen Polymerisationsbedingungen konnte eindeutig gezeigt werden (Abbildung 3-57 und Abbildung 3-81). Wie aus Abbildung 3-123 ebenfalls leicht nachvollziehbar ist, kann der Anteil des Schalenkatalysators an der gesamten trägerbaren Katalysatormenge auf Grund der im Verhältnis zum Kerndurchmesser (50-100 µm) relativ dünnen (< 5 µm) Schale nur maximal etwa 10-30 % betragen. Dies kann eventuell zu einer zu niedrigen Aktivität des Schalenkatalysators im Verhältnis zum Kern führen und die gewünschte Kern-Schalen-

Struktur des Produktes durch das „Durchbrechen“ des Kernpolymers verhindern. Ein solches Verhalten ließe sich zwar durch eine niedrigere Beladung des Kerns umgehen, würde aber in diesem Fall die Gesamtaktivität des Systems entsprechend reduzieren und den Anteil an Katalysatormaterial im Polymerisationsprodukt erhöhen. Eventuell ist daher für eine industrielle Anwendung des Konzeptes eine weitere Erhöhung der Schalendicke notwendig.

Ein bedeutender Vorteil des entwickelten Ansatzes ist der schrittweise Aufbau, welcher zur Synthese der Kern-Schale-Systeme genutzt wird (Route III, Abbildung 3-48). Dadurch werden nur minimale Bedingungen an die als Kern verwendeten Katalysatoren gestellt, welche praktisch von allen industriell genutzten Systemen ohnehin erfüllt werden:

- Replikation der Morphologie und Strukturstabilität des Kernkatalysatorsystems während der Polymerisation,
- ausreichende Oberflächenazidität zur Anlagerung des polar funktionalisierten Schalenmaterials und
- Einsatz eines metallorganischen Cokatalysators, welcher zum nicht-kovalenten Vernetzen des Schalenmaterials verwendet werden kann.

Besonders ist hier hervorzuheben, daß diese Bedingungen nicht nur für immobilisierte MAO-(Post-)Metallocen-Systeme zutreffen<sup>39</sup>, sondern auch von klassischen, auf Magnesiumchlorid basierenden Systemen (Abbildung 1-2) erfüllt werden<sup>10</sup>. So kann angenommen werden, daß auch solche Systeme als Kernkatalysator genutzt und durch das, für das Monomer permeable, Schalenmaterial homogen umhüllt werden können.

Damit ist das Konzept in der Lage, ohne apparative Modifikationen in einem simplen, einstufigen und unter konstanten Reaktionsbedingungen betriebenen industriellen Polymerisationsreaktor alleine durch die Substitution des eingesetzten Katalysatorsystems komplexe Kern-Schale-Morphologien aufzubauen. Es

wurde somit ein Lösungsansatz erarbeitet, welcher die höhere Komplexität des Katalysatorsystems durch die wesentlich niedrigeren Kosten im Reaktordesign zum Aufbau dieser Morphologien überkompensieren sollte.

Zur Beurteilung des zusätzlichen experimentellen Aufwandes der Syntheseroute für die Kern-Schale-Systeme im Verhältnis zu bestehenden Katalysatorsystemen ist das Reaktionsschema, von der Trägerpartikelsynthese bis zum einsatzbereiten Kern-Schale-Katalysator, in Abbildung 3-124 wiedergegeben.

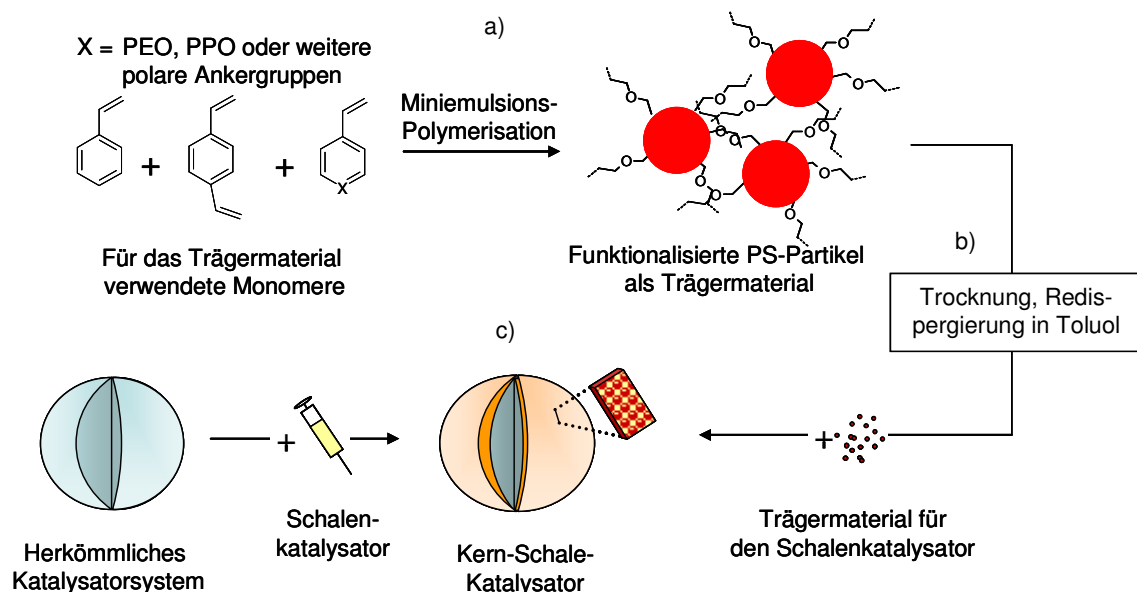


Abbildung 3-124: Zusätzlich notwendiger synthetischer Aufwand zum Erhalt des Kern-Schale-Katalysatorsystems im Verhältnis zu herkömmlichen Katalysatorsystemen.

Die Umsetzung der Monomere in der radikalischen Miniemulsionspolymerisation (a) ist mit 12-15h relativ zeitintensiv, verläuft aber mit Umsätzen über 95 % praktisch quantitativ. Demgegenüber gelang es bisher nicht, diese Synthese in nicht-wässrigen Lösungsmitteln (Abschnitt 3.3.2.6.1) durchzuführen und somit die energie- und lösungsmittelintensive Trocknung und Redispergierung nach dem Abtrennen der Emulgatoren (b) zu umgehen. Nach der Synthese des Schalenmaterials ist der eigentliche Aufbau des Kern-Schale-Systems im letzten Reak-

tionsschritt (c) hingegen, bei der Verwendung von optimalen Katalysator- und Trägermaterialmengen, simpel und kann quantitativ innerhalb von 1,5 h durchgeführt werden. Da für den Kern-Schale-Katalysator kein spezifisches Handling im Vergleich zu üblichen industriellen Katalysatoren (Inertbedingungen, Langzeitstabilität) benötigt wird, besteht nach seiner Synthese kein erhöhter Aufwand. Die Systeme können wie herkömmliche Katalysatorsysteme ohne den Einsatz weiterer Co-Katalysatoren direkt zur Polymerisation verwendet werden. Für eine industrielle Umsetzung des Konzeptes wäre es als Optimierung wünschenswert, den Transfer der als Schale verwendeten PS-Nanopartikel aus dem Medium, in dem es hergestellt wird (im bisherigen Ansatz Wasser als kontinuierliche Phase), in das Lösungsmittel, in dem das Kernkatalysatorsystem vorgelegt wird (im bisherigen Ansatz Toluol), zu vereinfachen.

Für die möglichst *kostengünstige* Anwendung des Kern-Schale-Konzeptes im industriellen Maßstab ist es entscheidend, daß das so zugängliche Kern-Schale-System mit den Polymerisationsaktivitäten bestehender Systeme konkurrieren kann. Die Ergebnisse der durchgeführten Propenpolymerisationen konnten nachweisen, daß auch Kern-Schale-Systeme diese Bedingung erfüllen können. So konnten mit den nicht auf ihre Aktivität optimierten Kern-Schale-Systeme auch unter sehr milden Polymerisationsbedingungen (Gasphase, 3,5 bar, 70 °C, 3h) Polymerpartikel erhalten werden, in denen der Anteil am Katalysatorpartikel an der Gesamtmenge nur noch ca. 3 % betrug (Abschnitt 3.5.5.2). In der Polymerisation von Ethen unter industriellen Polymerisationsbedingungen (1h, 70 °C, 30 bar) betrug der Anteil am Katalysatorpartikel sogar deutlich unter 1 % (Abschnitt 3.4.3.2). Es kann erwartet werden, daß bei einer Optimierung der Reaktionsparameter und der Katalysatorkombinationen dieser Wert weiter gesenkt werden kann.

In allen Fällen konnte eine Polymerisationsaktivität des im Kern immobilisierten Katalysators gemessen werden. Damit wurde auch bewiesen, daß eine „Verarmung“ des Kernbereichs an Monomergas bei ausreichend hohem Polymerisa-

tionsdruck ( $\gg 10$  bar), wie er bspw. bei industriellen Polymerisationsbedingungen verwendet wird, auf Grund der rascheren Diffusion nicht zu befürchten sein sollte.

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung einer Syntheseroute für Kern-Schale-Katalysatorsysteme und auf der Polymerisation von Olefinen durch diese Systeme lag, wurde die genaue Struktur des Grenzflächenbereiches zwischen der Kernpolymer- und der Schalenpolymerdomäne nicht gezielt untersucht. Solch eine detaillierte Untersuchung ist auf Grund der in der Arbeit beschriebenen Schwierigkeiten, verschiedene PP- bzw. PE-Sorten orts aufgelöst voneinander zu unterscheiden, nicht trivial. Die Grenzflächenstruktur ist im Hinblick auf das Verhalten der Partikel bei deren weiterer Verarbeitung (Extrusion) von großem Interesse, da eine eventuelle Phasentrennung der Polymerdomänen während des Verarbeitungsprozesses die erhofften Vorteile hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Kernpolymers zunichte machen könnte. Da die bessere Verarbeitbarkeit des Kern-Schale-Polymers, neben dem Kostenvorteil gegenüber komplexen Reaktorsystemen, das Hauptmotiv für die Entwicklung des Konzeptes ist, wäre es wünschenswert, daß zukünftige Arbeiten durch rheologische und analytische Methoden an den in-situ hergestellten Polymerblends gezielt die Eigenschaften des Grenzflächenbereichs untersuchen.

In der abschließenden Gesamtbetrachtung all der genannten industriellen Aspekte ist als entscheidender Vorteil dieses Ansatzes die Substitution eines sehr komplexen Reaktorsystems durch einen kostengünstigeren, einstufigen Prozeß zu nennen.

## 4. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese eines Katalysatorpartikels, der in der Lage ist, in nur einem Polymerisationsschritt einen Kern-Schale-artigen Produktpartikel herzustellen, bei dem zwei verschiedene Polyolefine jeweils orts aufgelöst in der Schale bzw. im Kern vorhanden sein sollten.

Dabei mußten zwei Grundbedingungen erfüllt werden:

1. Möglichst optimale Trennung der verschiedenen Katalysator-domänen in Kern und Schale; diese Trennung durfte auch bei den in industriellen Polymerisationen herrschenden Reaktionsbedingungen (Druck, Scherkräfte, Temperatur, Lösungsmittel) nicht verloren gehen,
2. Beibehaltung der Aktivität und Spezifität der einzelnen Katalysatoren; dabei muß besonderes Augenmerk auf den Kern gelegt werden, der ggf. durch die aufzutragende Schale nicht ausreichend mit Monomer versorgt wird oder während dem Aufbringen der Schale deaktiviert werden könnte.

Außerdem sollte die Synthese eines solchen Partikels nicht auf eine Kombination von Olefinpolymerisationskatalysatoren beschränkt bleiben. Diese Bedingungen konnten voll und ganz erfüllt werden. Es gelang zum ersten Mal, ein Katalysatorsystem herzustellen, durch welches in einem einstufigen Prozeß unter konstanten Reaktionsbedingungen und in einem simplen Reaktorsystem eine orts aufgelöste Polymerstruktur erhalten werden kann.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte rekapituliert, welche zum Erhalt dieses Katalysatorsystems bzw. des Kern-Schale-Polymers geführt haben.

Nach Vorversuchen (Abschnitt 3.3.1) zeigte sich bereits, daß organische Träger vom hier verwendeten Typ alleine nicht in der Lage sind, eine klar definierte Kern-Schale-Struktur für eine orts aufgelöste Trägerung vorzugeben (Abbildung 3-15) und unter Polymerisationsbedingungen zu erhalten (Abbildung 3-17). Daher wurde ein Verfahren entwickelt, welches die Stabilität des Kernes sowie die Permeabilität des organischen Materials für das Monomergas kombiniert (Abschnitt 3.3.2, Route I). Dabei stellte sich heraus, daß die gute Redispergierung der als Schalenmaterial verwendeten Polystyrolpartikel für eine homogene Umhüllung des Kernes entscheidend ist (Abschnitt 3.3.2.2.2). Die zu lösende Aufgabe bestand deshalb in der Entwicklung einer verträglichen möglichst einfachen und universellen Route zur Umhüllung des bereits auf dem Kern geträgerten und mit MAO kontaktierten Metallozen, in deren Verlauf das Schalenmaterial redispergiert wird. Die relative Unverträglichkeit des Kernes gegenüber polaren Lösungsmitteln wie DCM (Abschnitt 3.3.2.3.5) stand dabei im Widerspruch zu den am besten geeigneten Lösungsmitteln zur homogenen Redispergierung (Abschnitt 3.3.2.3.2, Abbildung 3-28) der mit polaren Funktionalitäten versehenen PS-Partikel.

Der optimale Kompromiß zwischen den konträren Anforderungen Löslichkeit und Verträglichkeit für das Metallozen wurde durch die geeignete Auswahl der Parameter Lösungsmittel, chemische Natur und Größe der als Schalenmaterial verwendeten Nanopartikel gefunden (Abschnitt 3.3.2.3, Route II). Dadurch gelang es, in einem zweistufigen Verfahren, welches von den reinen Trägermaterialien PS, SiO<sub>2</sub>, den beiden (Post-)Metallozenen sowie dem Co-Katalysator MAO ausgeht, reproduzierbar eine 95%-ige Bedeckung der Oberfläche mit Schalenmaterial bei gleichzeitigem Erhalt der Kernaktivität aufzubringen (Abbildung 3-39 bis Abbildung 3-42).



Im nächsten Schritt wurden die Dicke, die Homogenität des Schalenmaterials und insbesondere die Polymerisationsaktivität des in der Schale geträgerten Metallocens optimiert (Abschnitt 3.3.2.5, Route III). Der so entwickelte schrittweise Aufbau des Kern-Schale-Systems (Abbildung 3-48) erwies sich hinsichtlich der Schalendicke, -homogenität und Schalenkatalysatoraktivität als die am besten geeignete Route (Abschnitt 3.3.3) und wurde im Folgenden jeweils unter Verwendung ausgewählter Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Ethen (Abschnitt 3.4) und Propen (Abschnitt 3.5) genutzt.

Die durch das Trägerungsverfahren initiierte orts aufgelöste Trägerung der Metallocene selbst konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Dies ist prinzipiell auf Grund der niedrigen Konzentration an Katalysatormaterial im gesamten Trägersystem nicht möglich. Der durch diesen Umstand nötige indirekte Beweis der orts aufgelösten Trägerung der Metallocene gelang erst durch umfangreiche analytische Untersuchungen der durch die Katalysatorsysteme hergestellten Polymere (Abschnitt 3.5). Im Rahmen dieses Nachweises zeigte sich, daß bei den gewählten Polymerisationsbedingungen eine zeitabhängige Polymerisationsaktivität der Schalen- bzw. Kerndomäne vorliegt (Abbildung 3-117). Das Polymer wächst unter dem Einfluß des Diffusionsgradienten im Kern-Schale-Partikel „von außen nach innen“ (Abbildung 3-86). Dies konnte insbesondere durch den Vergleich des Polymerisationsverhaltens von reziproken Katalysatorsystemen (Abschnitt 3.5.7) belegt werden.

Die entwickelte Trägerungsrouten besteht durch das simple Trägerungsverfahren des Schalenmaterials und des Schalenkatalysators, bedingt durch die Affinität der funktionalisierten Schalenpartikel mit dem Kernkatalysatorsystem. Die entwickelte Trägerungsrouten sollte industriell aus den in Abschnitt 3.6 genannten Gründen prinzipiell mit allen gängigen (Post-)Metallocenen sowie (als Kernpartikel) Ziegler-Natta-Systemen anwendbar sein und ist hierdurch sehr flexibel. Die in der Zielsetzung definierten Kernforderungen nach orts aufgelöster Träge-

rung und Erhalt dieser Ortsauflösung auch unter industriellen Polymerisationsbedingungen konnten voll erfüllt werden.

Als zu optimierende Aspekte oder weitere wünschenswerte Verbesserungen sind die Vergrößerung der Schalendicke zur Erhöhung des Schalenkatalysatoranteils am Gesamtsystem, eine eingehende Untersuchung der Kern-Schale-Polymere, insbesondere an der Grenzfläche zwischen Kernpolymer und Schalenpolymer sowie eine Vereinfachung der Schalenpartikelsynthese zu benennen.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Luft- und Sauerstoffausschluß, verwendete Chemikalien

Alle Experimente, bei welchen sauerstoff- und wasserempfindliche Chemikalien benutzt wurden, wurden entweder unter Schutzgas (Argon) oder in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Dies umfaßt alle im Folgenden beschriebenen Syntheseschritte, ausschließlich der Herstellung der Polystyrol-basierten bis zu ihrer vollständigen Trocknung. Argon, Isobutan und Stickstoff wurden durch Hydrosorb- und Oxysorb- Aufreinigungskartuschen geleitet.

Propen 3.5 wurde durch eine Säule mit 4 Å Molsieb sowie Ethen 3.0 durch Säulen mit BASF R3-1 Deoxygenierungskatalysator und 4 Å Molsieb zur weiteren Aufreinigung geleitet. Ethen 3.0 für die Videomikroskopie wurde zusätzlich durch  $\text{NaAlEt}_4$  aufgereinigt und anschließend über Molsieb (4 Å) geleitet. Styrol, 4-Vinylpyridin und Divinylbenzol wurden von unterschiedlichen Herstellern bezogen und nach Trocknen über CaH durch Destillation von eventuell entstanden Oligomeren aufgereinigt. Der Emulgator Lutensol AT50 ( $\text{C}_{16}\text{C}_{18}$  Fettalkohol Ethoxylat-EO50) wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Wasserfreie Lösungsmittel (Toluol, Heptan, Dichlormethan von Acros, Hexan, Pentan, Cyclohexan von Aldrich) wurden vor ihrer Verwendung in der Glovebox mit Stickstoff entgast bzw. wie erhalten verwendet (THF und Methanol von Aldrich). Triisobutylaluminium (1 M in Hexanfraktion, Aldrich) sowie Methylalumoxan von Crompton oder Albemarle (10 Gew.-% in Toluol) wurden ohne Aufreinigung verwendet. Der Katalysator Dimethylsilyl-bis[2-methyl-benzindenyl]-zirkonium (IV) dichlorid (MBI) wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Der FI-

Katalysator Bis[N-(3-t-butylsalicylidene)-2-methyl-cyclohexylamino]-zirkonium (IV) dichlorid (ZA-116) wurde von Mitsui Chemicals bereitgestellt. Als Silikatträger wurde Davicat 1700 von Grace Davidson verwendet. Ethen 3.0 wurde von Linde, Propen 3.5 von Gerling + Holz bezogen.

### 5.1.2 Verwendete Analysemethoden

Es wurden folgende Geräte für die instrumentelle Analytik verwendet:

DSC Mettler Digital Scanning Calorimeter 300, Heizrate von 10 K/min

DLS Malvern-Zetasizer 3000 HAS

GPC Waters GPC2000 Hochtemperaturanlage in Trichlorbenzol bei 135°C gegen PS, UHMWPE: Waters 150-C GPC mit drei TSK-Gel Säulen (zwei TSKgelGMH<sub>HR</sub>-H(S)HT and TSKgelGMH<sub>6</sub>-HTL) in Trichlorbenzol bei 145°C gegen Polystyrol als Standard, z. T. extern vermessen bei PSS Polymer Standards Service GmbH

Die GPC-Proben wurden vor Ihrer Vermessung zum Entfernen der Katalysatorpartikelrückstände (Trägermaterial) in Trichlorbenzol gelöst, auf 80-90°C erhitzt und heiß durch einen Kunststoff-freies und vorgeheiztes Filtersystem gepresst.

SEM LEO 1530 Gemini

Die Probenvorbereitung geschah durch aufbringen von Katalysatorpartikeln auf Kohlenstoffpads ohne weitere Behandlung der Probe (Sputtern). Die Beschleunigungsspannung betrug typischerweise 0,7 bis 3,0 kV.

LSCFM Zeiss Axiovert 200M/LSM 500

Die Proben wurden trocken vermessen, als Detektionswellenlänge wurden je nach verwendetem Fluorophor wahlweise 488 nm (N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-(4-ethenylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid) bzw. 543 nm (N,N'-bis(diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrasulfonylphenoxy-3,4,11,12-tetracarboximid) gewählt. Für die Beobachtung der Kern-Schale-Morphologie von bis zu 20 Partikeln gleichzeitig wurden einzelne Aufnahmen im Abstand von ca. 10-50  $\mu\text{m}$  des Auflagepunkts detektiert. Zur genaueren Betrachtung einzelner Partikel wurden diese rasterförmig in Schritten von 2 bis 5  $\mu\text{m}$  aufgenommen (Abbildung 5-1, links). Der apparative Aufbau ist in Abbildung 5-1, rechts, dargestellt.

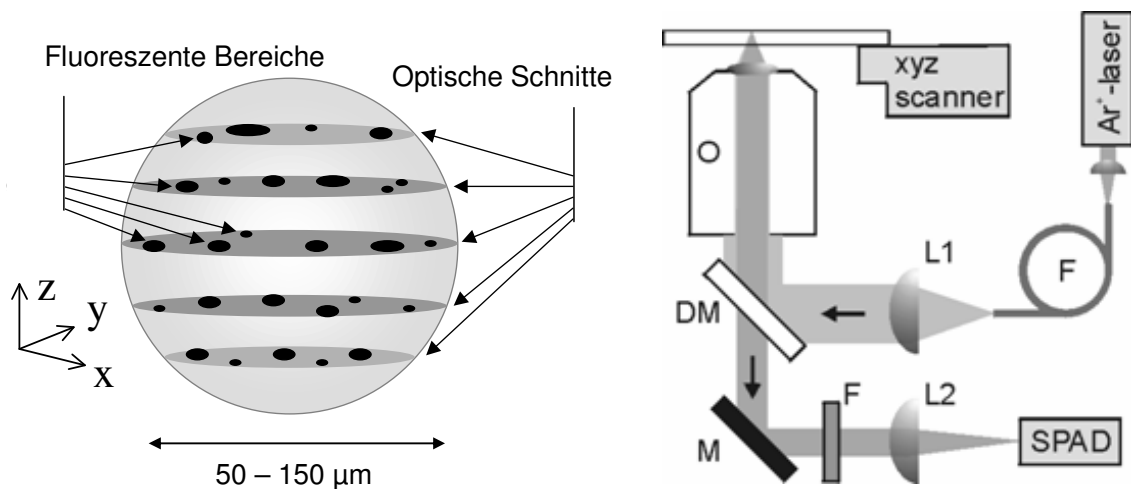


Abbildung 5-1: Rasterförmige Detektion eines einzelnen Kern-Schale-Partikels (vor oder nach der Polymerisation) (links) sowie apparativer Aufbau (rechts).

## 5.2 Synthese der Latexpartikel als Trägersystem

Die Herstellung aller verwendeten funktionalisierten PS-Partikel geschah durch Miniemulsionspolymerisation. Die kontinuierliche Phase, die dispergierte Phase, die verwendeten Emulgatoren und Hilfsemulgatoren und das experimentelle Vorgehen blieben hierbei stets unverändert. Die Syntheseroute wird daher detailliert stellvertretend an einem Beispiel erläutert. Die Herstellung der weiteren Träger unterschied sich nur durch die Variation der Menge bzw. den Verzicht auf Vinylpyridin als Monomer und wird in Abschnitt 5.2.2 dargestellt.

### 5.2.1 PEO-Pyridin-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Latexpartikel

Lutensol AT50 (105 mg, 0,04 mmol) und Cetyltrimethylammoniumbromid (5,9 mg, 16  $\mu$ mol) als Hilfsemulgator wurden in destilliertem Wasser (25 ml) bei 40 °C gelöst. Styrol (1,32 g, 12,62 mmol, 45 mol%), 4-Vinylpyridin (1,34 g, 12,68 mmol, 45 mol%), Divinylbenzol (0,37 g, 2,8 mmol, 10 mol%), N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-(4-ethenylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (5 mg, 46  $\mu$ mol) und Hexadecan (0,11 g, 0,50 mmol) als dispergierte Phase wurden gemischt und zur Wasser/Emulgator-Mischung dazugegeben. Die Mischung wurde für 30 min bei 1200 rpm gerührt und anschließend für 10 min mit einem Branson Sonifier 450W unter Eiskühlung beschallt. Dann wurde die Miniemulsion für 20 min mit Argon entgast und auf 70 °C erwärmt. Der Initiator Azodiiso-butylamidindihydrochlorid (58,5 mg, 0,41 mmol) wurde in 5 ml destilliertem Wasser gelöst, für 5 min mit Argon entgast und zur Suspension gegeben. Die Polymerisation geschah bei 70 °C über einen Zeitraum von 12h. Nach Abkühlung der Reaktionslösung wurden die Agglomerate abfiltriert. Die Aufreinigung zur Entfernung von nicht einpolymerisierten Bestandteilen wurde in einer Rührzelle über eine Polyethersulfonmembran durch 3-maliges Waschen der Suspension mit 40 ml H<sub>2</sub>O durchgeführt.

Abschließend wurde zum Erhalt der fertigen Partikel die Latexdispersion gefriergetrocknet.

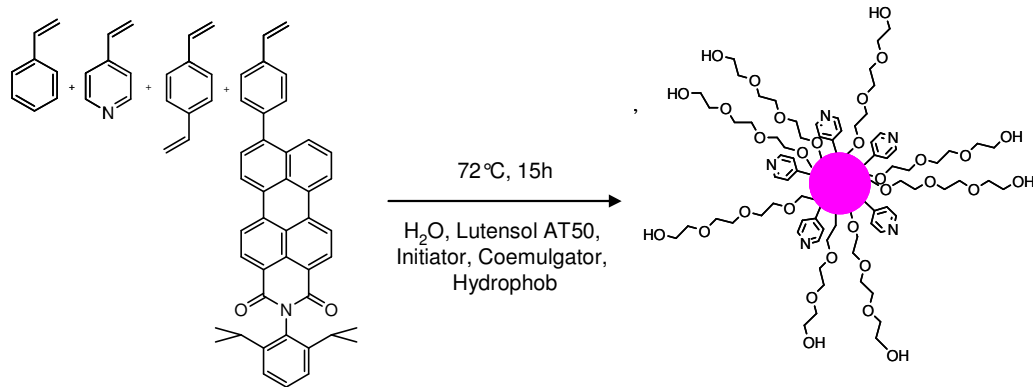


Abbildung 5-2: Synthese der PEO-Pyridin-funktionalisierten Latexpartikel.

### 5.2.2 Weitere Farbstoff-markierte Latexpartikel

Die Vorgehensweise in der Darstellung aller weiteren Partikel war in jedem Falle analog zu jenem welcher im vorigen Abschnitt am PEO-PVP-PS-Träger erläutert wurde. In der folgenden Übersicht sind alle in dieser Arbeit hergestellten Latexpartikel aufgelistet.

Tabelle 5-1: Zusammensetzung der funktionalisierten Latexpartikel

Trägerpartikel		PEO-PVP-PS	PEO-PS	PEO-PVP-PS (schwach polar)	HEMA-PS
Styrol	[g]	1,32	3,00	2,38	3,00
	[mmol]	12,62	28,83	22,72	28,83
Divinylbenzol	[g]	0,37	0,250	0,666	0,250
	[mmol]	2,80	1,922	5,04	1,922
Lutensol AT-50	[g]	0,105	0,5	0,06	-
Weitere polare Komponente	Monomer	4-Vinylpyridin	keine	4-Vinylpyridin	HEMA
	[g]	1,340	-	0,724	1,00
	[mmol]	12,68	-		7,68
Perylendicarboximid	[g]	4,8	10,0	8,6	12,3
	[ $\mu$ mol]	45	95	82	116

Die PEO-PVP-PS-Partikel wurden in den Abschnitten 3.2 bis 3.3.2.3.5 verwendet, während für alle Trägerungen ab dem Abschnitt 3.3.2.3.6.3 bis zum Abschnitt 3.3.2.5.6, sowie für alle Systeme zur Polymerisation von Ethen (3.4) und Propen (3.5), das Trägermaterial PEO-PS als Schalenträger verwendet wurde. Beide andere Trägermaterialien wurden auf Grund ihrer ungenügenden Redispersierungseigenschaften lediglich in den Abschnitten 3.3.2.3.6.1 (schwach polare PEO-PVP-Partikel) bzw. 3.3.2.3.6.2 (HEMA-Partikel) genutzt.

### **5.3 Katalysatorimmobilisierung**

Hinweis: Die Abbildungen zu den im Folgenden beschriebenen Syntheserouten befinden sich im Ergebnisteil in den Abschnitten 3.2.3.1 (Route B und C), 3.2.4.1 (Route F), 3.3.2.2.1, (Route I), 3.3.2.3.1 (Route II) und 3.3.2.5.1 (Route III).

#### 5.3.1 Trägerungen auf anorganischen Trägern

##### 5.3.1.1 Herstellung von mit Cocatalysator beladenen Silika

Das Silikamaterial (2,5 g) wurde 4h bei 300°C unter Vakuum ( $< 2 \times 10^{-3}$  mbar) dehydroxyliert um physisorbiertes Wasser zu entfernen. Der Gewichtsverlust betrug dabei 7 %. Nach dem Abkühlen wurden unter Inertbedingungen (Argon, Schlenk) 20 ml Toluol (hier sowie im Folgenden wasserfrei) zugegeben und die Suspension durch einen Schüttler durchmischt. Zur Suspension wurden vorsichtig 15 ml MAO-Lösung in Toluol gegeben und 2h bei RT geschwenkt. Danach wurde der Überstand mittels Spritzen abgezogen. Das Produkt wurde 3 x mit 20 ml Toluol (jeweils 10 min) gewaschen um schwach adsorbiertes MAO zu entfernen und der Rückstand auf unter  $2 \times 10^{-3}$  mbar getrocknet. Das Produkt MAO-



SiO<sub>2</sub> (weißer Feststoff) wurde sofort weiterverarbeitet (Route B, Route C) oder in der Glovebox vorgehalten. E. A.: C: 2,4 % H: 0,8 %. Der organische Anteil resultiert aus dem adsorbierten bzw. kovalent gebundenen Methylalumoxan.

#### 5.3.1.2 Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route B

Es wurden 2,5 g MAO-SiO<sub>2</sub> in 30 ml Toluol vorgelegt. Zu der Suspension wurden 107 mg (0,14 mmol) FI-Katalysator, über Nacht gelöst in Toluol, zugegeben. Nach 2h wurde der schwach gelbliche Überstand (Sättigung des Trägermaterials mit Postmetallocen) abgezogen und analog zur Herstellung von MAO-SiO<sub>2</sub> gewaschen und getrocknet (gelber Feststoff). Das Produkt FI@MAO-SiO<sub>2</sub> wurde sofort weiterverarbeitet (Ethenpolymerisation, als „Kern“-Komponente in Kern-Schale-Partikeln mittels Route I - III) oder in der Glovebox vorgehalten. E. A.: C: 4,2 %, H: 1,1 %. Der Kohlenstoff-Wert resultiert aus dem adsorbierten MAO zuzüglich dem MAO-Postmetallocen-Komplex und wird gegenüber K81 (MAO-MBI@PEO-PS/MAO-FI@MAO-SiO<sub>2</sub>) als Referenzsystem (Kernkatalysatorsystem) zur Berechnung des Schalenmaterialanteils herangezogen.

#### 5.3.1.3 Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route C

Bei Trägerungen mittels Route C wurde eine Lösung aus MAO-Metallocen zur Suspension gegeben. Dazu wurden 43 mg MBI, suspendiert in 8 ml Toluol, mit 3 ml toluolischer MAO-Lösung versetzt. Nach vollständiger Lösung des Katalysators über Nacht (Farbumschlag gelb zu orange, ca. 5 min) wurden 3 ml dieser Lösung mit MAO-SiO<sub>2</sub> umgesetzt. Der Rest der Trägerung geschah analog zu Route B. Das Produkt MAO-MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (oranger Feststoff) wurde sofort weiterverarbeitet (Ethen- oder Propenpolymerisation, als „Kern“-Komponente in Kern-Schale-Partikeln mittels Route I - III) oder in der Glovebox vorgehalten. E. A.: C: 3,1 %, H: 0,8 %. Der Kohlenstoff-Wert resultiert aus dem adsorbierten

MAO zuzüglich dem MAO-Metallocen-Komplex. Die Herstellung von MAO-MCP@MAO-SiO<sub>2</sub> erfolgte in analoger Weise.

### 5.3.2 Trägerungen auf organischen Trägern

#### 5.3.2.1 Trägerfixierungsverfahren für Katalysatorsysteme nach Route F

Es wurden 250 mg PEO-Pyridin-funktionalisierte, mit N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-(4-ethenylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid markierte Latexpartikel in 10 ml Toluol suspendiert und mit 4 ml MAO-Lösung 1h bei RT kontaktiert (Farbumschlag von rot nach violett). Zu der Suspension wurde bei 0°C langsam eine Lösung aus 28 µmol (13,1 mg) MBI-Katalysator, gelöst in 1,5 ml MAO-Lösung und 5 ml Toluol gegeben. Nach 1h bei RT wurde die überstehende Lösung abdekantiert und die Mischung trockengezogen (oranger Feststoff).

#### 5.3.2.2 Trägerungen auf gemischt anorganisch-organischen Trägern

Die genauen Vorgehensweisen bei den durch die Routen I und II vorgenommenen Synthesen unterschieden sich in einer Vielzahl von Parametern. Dazu gehören die Variation des Lösungsmittels bzw. die Verwendung von Lösungsmittelkombinationen, verschiedene Fragmentierungsmethoden des Schalenkatalysatorsystems, Verwendung von SiO<sub>2</sub> bzw. eines Katalysator-MAO-SiO<sub>2</sub>-Partikels als Kern und die Variation des Polystyrols als Schalenmaterial. Von Route I und II wird zur Erläuterung des prinzipiellen Vorgehens nur *eine* der mittels dieser Route vorgenommenen Partikelsynthesen detailliert vorgestellt. Im Fall von Route III, welche zur Herstellung der in Abschnitt 3.4 und 3.5 in den Polymerisationsuntersuchungen verwendeten Kern-Schale-Partikel benutzt wurde, blieben die genannten Parameter unverändert, weshalb die vorgestellte Syn-

these von K81 repräsentativ für alle mittels Route III hergestellten Katalysatorsysteme (K61, K85, K86, K88, K89) ist.

#### 5.3.2.3 Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route I

Es wurden 80 mg des durch Route B hergestellten Kerns in 5 ml Cyclohexan suspendiert. Desweiteren wurden 20 mg MAO-MBI@PVP-PEO-PS in 5 ml Cyclohexan suspendiert und 1h unter Eiskühlung per Ultraschall fragmentiert. Die MAO-MBI@PVP-PEO-PS-Suspension wurde direkt nach der Fragmentierung zur FI@MAO-SiO<sub>2</sub>-Suspension gegeben und 1h bei RT gerührt. Nach dem Abdekantieren des trüben Überstandes wurde das Produkt getrocknet (beiger Feststoff). E. A.: C: 11,0 %, H: 2,8 %, N: 0,17 %. Somit ergab sich ein Anteil an Schalenträgermaterial am Gesamtsystem von ca. 7 %.

#### 5.3.2.4 Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route II

Es wurden 60 mg des durch Route C hergestellten Kerns in 5 ml Toluol suspendiert. Desweiteren wurden 20 mg (PVP-freie, Perylenhaltige) PEO-PS-Primärpartikel in 5 ml Toluol suspendiert. Nach 10 Minuten wurde die klare, rötliche Lösung auf die Suspension Kernpartikelsuspension gegeben und 1h bei RT geschüttelt. Nach dem Abdekantieren des Überstandes wurde das Zwischenprodukt getrocknet (schwach oranger Feststoff). E. A.: C: 15,7 %, H: 3,1 %. Es wurden 2,4 mg (5 µmol) MBI-Katalysator in 5 mL Toluol gelöst, mit 1 ml MAO-Lösung versetzt und 1,5 ml dieser Katalysatorlösung mit einer Suspension von 70 mg des Zwischenproduktes in 5 ml Toluol umgesetzt. Die Suspension wurde 1h geschüttelt, nach dem Abdekantieren des schwach rötlichen, klaren Überstandes wurde das Produkt (K59) getrocknet (schwach oranger Feststoff). E. A.: C: 17,2 %, H: 3,6 %. Somit ergab sich ein Anteil an Schalenträgermaterial am Gesamtsystem von ca. 13 %.

## 5.3.2.5 Trägerungsverfahren orts aufgelöster Systeme nach Route III

Es wurde durch Route C hergestelltes MBI@MAO-SiO<sub>2</sub> (K85) als Kern verwendet. Dazu wurde 1,0 g K85 in 30 ml Toluol suspendiert und bei RT geschüttelt. Als Schalenmaterialsuspension wurden 250 mg (PVP-freie, Perylenhaltige) PEO-PS-Primärpartikel in 20 ml Toluol suspendiert. Als Schalenkatalysatorlösung wurden 3,5 mg (0,11 mmol) MCP-Katalysator in 4,8 ml Toluol und 1,3 ml MAO-Lösung gelöst. 4,5 ml dieser Lösung wurden auf 10 ml toluolische Lösung verdünnt. Der suspendierte Kernkatalysator wurde unter Argonatmosphäre geschüttelt, während vorbereitete Schalenkatalysator- bzw. Schalenmaterialsuspensionen mittels Spritzenpumpe gleichmäßig innerhalb von 1h zugegeben wurden (Abbildung 5-3).

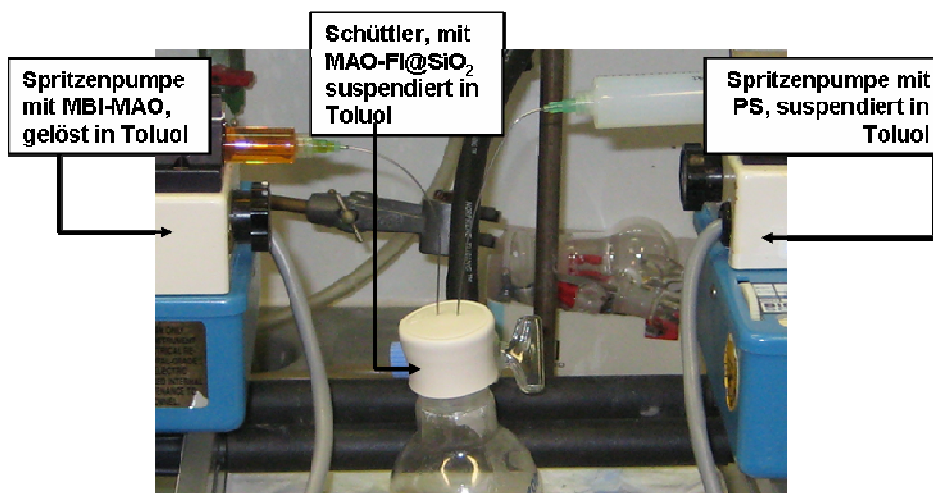


Abbildung 5-3: Apparativer Aufbau zur Trägerung von Kern-Schale-Partikeln mittels Route III, am Beispiel der Synthese von K89.

Aus den in Abschnitt 3.4.1.2 (Abbildung 3-60 und Abbildung 3-61) genannten Gründen geschah dies in einem bestimmten zeitlichen Muster. Zunächst wurde während 5 Minuten nur das Schalenmaterial zugegeben, dann die Katalysatorlösung zeitgleich über 50 Minuten mit dem Schalenmaterial zugegeben. Nachdem so die gesamte Schalenkatalysatorlösung komplett zugegeben wurde, wurde die

restliche Schalenmaterialsuspension während 5 Minuten zugegeben. Das Produkt wurde getrocknet (beiger Feststoff). E. A.: C: 14,3 %, H: 3,5 %. Somit ergab sich ein Anteil an Schalenträgermaterial am Gesamtsystem von ca. 11 %.

## 5.4 Suspensionspolymerisationen

### 5.4.1 Suspensionspolymerisation von Ethen und Propen bei niedrigem Druck

Zur Vorbereitung des Reaktors wurde dieser für 2h bis zu einem Enddruck von mindestens  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar evakuiert, verschlossen und mit Argon geflutet. Im Argongegenstrom wurden dem Reaktor 120 ml Lösungsmittel (Heptan oder Toluol + gewünschte Menge *Scavenger*) zugeführt und der Reaktor durch das Temperiergerät auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur im Reaktor wurde der Argonüberdruck abgelassen und das Polymerisationsmedium bis zum gewünschten Druck mit Monomer gesättigt.

Die gewünschte Menge an Katalysatorpartikeln wurde in der Glovebox in einen Schlenkkolben gefüllt und in 3 - 10 ml des verwendeten Lösungsmittels suspendiert. Die obere Kammer der Katalysatorschleuse wurde im Argongegenstrom mit 5 ml Lösungsmittel befüllt. Die Katalysatorsuspension wurde im Argongegenstrom in die untere Kammer der Schleuse überführt und der Schlenkkolben nachgespült. Die Kammern wurden mit Argon von einem Druck, der 2 bar über dem angelegten Ethendruck im Reaktor lag, geflutet und der Katalysator durch Öffnen des unteren Ventils in den Reaktor eingeschossen. Durch Öffnen des oberen Ventils wurde mit Lösungsmittel aus der oberen Kammer die untere Kammer nachgespült.

Nach dem Ende der gewünschten Polymerisationszeit wurde der Überdruck im Reaktor abgelassen und die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet. Das

erhaltene Polymer wurde abfiltriert und in 300 ml Methanol, versehen mit 5 ml konz. Salzsäure, für 12h gerührt, wiederum abfiltriert und für weitere 12h in 300 ml Methanol gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das erhaltene Polymer für 12h im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

#### 5.4.2 Suspensionspolymerisation von Ethen bei hohem Druck

Die Ethenpolymerisationen wurden in einem 1L Edelstahl-Reaktor durchgeführt. Zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffkontaminationen wurde der Reaktorraum bei 80 °C vor der Polymerisation für 45 Minuten mit Stickstoff gespült. Nach der Abkühlung auf 40 °C wurde unter Gegenstrom der *Scavenger* zugegeben. Aus der Druckburette, in der das Isobutan einkondensierte, wurden 400 ml Isobutan in den Reaktorraum überführt. Zum vollständigen Eintrag des Katalysatorsystems aus der Schleuse in den Reaktorraum wurde ein Spülrohr mit einem Volumen von 50 ml mit Isobutan befüllt. Der Reaktor wurde dann auf die gewünschte Temperatur geheizt und unter Rühren (Propellerrührer, 400 rpm) ein Ethendruck von 20 bar angelegt. Während des Aufheizens und Sättigens mit Ethen wurde die Reaktorschleuse mit Argon gespült.

Der Katalysator wurde in der Glovebox in ein Glasröhrchen gefüllt und dieses mit Gummistopfen verschlossen. Das Glasröhrchen wurde außerhalb der Glovebox brutto gewogen. Der Katalysator wurde im Argongegenstrom in die Schleuse überführt und die tatsächlich verwendete Menge an Katalysator durch Wiegen des leeren Glasröhrchens ermittelt. Dem Spülrohr wurden 50 bar Argon aufgespresst und das Isobutan aus diesem in die Katalysatorschleuße überführt. Nach dem Aufpressen von 50 bar Argon auf die so vorbereitete Katalysatorschleuße wurde die Verbindung zum Reaktor kurzzeitig geöffnet. Um sicherzustellen, daß der gesamte Katalysator in den Reaktor überführt wurde, wurde der Vorgang zweimal wiederholt. Dabei stieg der Druck im Reaktor um etwa 3 bar. Während der ersten ca. 100 Sekunden der Polymerisation wurde abschließend die

Druckdifferenz von 2-4 bar abgebaut, um den gewünschten Polymerisationsdruck durch Aufpressen von Ethen in den Reaktor zu erhalten.

Die Beendigung der Polymerisation erfolgte durch Ablassen des Reaktordrucks. Dabei wird das Polymer in trockener Form erhalten, da das Isobutan ebenfalls abdampft.

## 5.5 Gasphasenpolymerisation

### 5.5.1 Experimenteller Aufbau

Alle Gasphasenpolymerisationen wurden in einer Apparatur durchgeführt, die zur videomikroskopischen Auswertung von Polymerisationen geeignet ist (Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5).

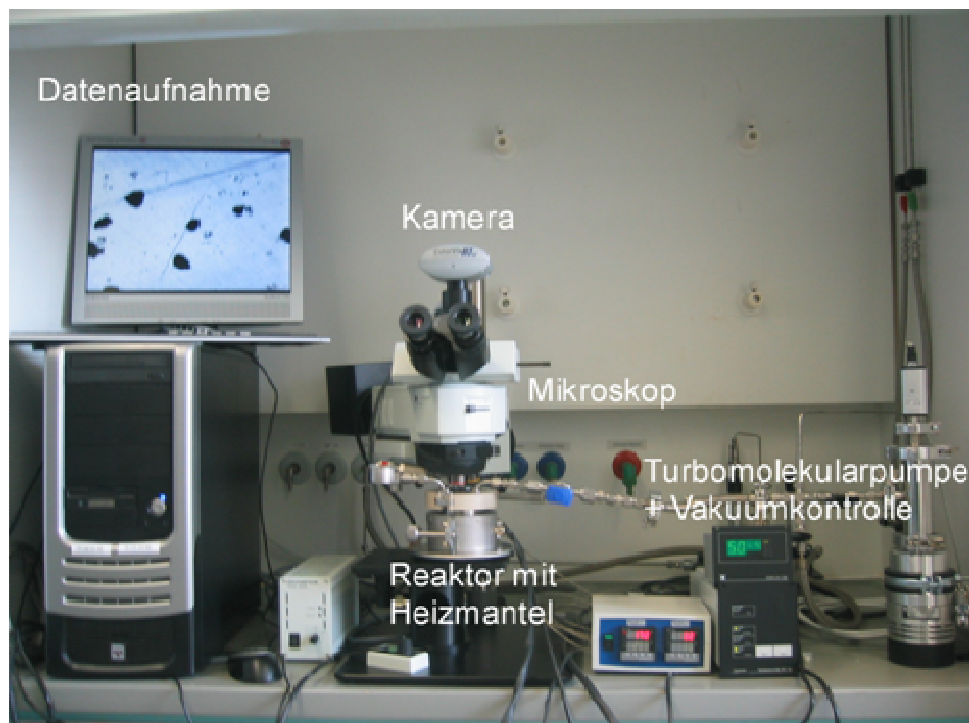


Abbildung 5-4: Experimenteller Aufbau der Videomikroskopie.

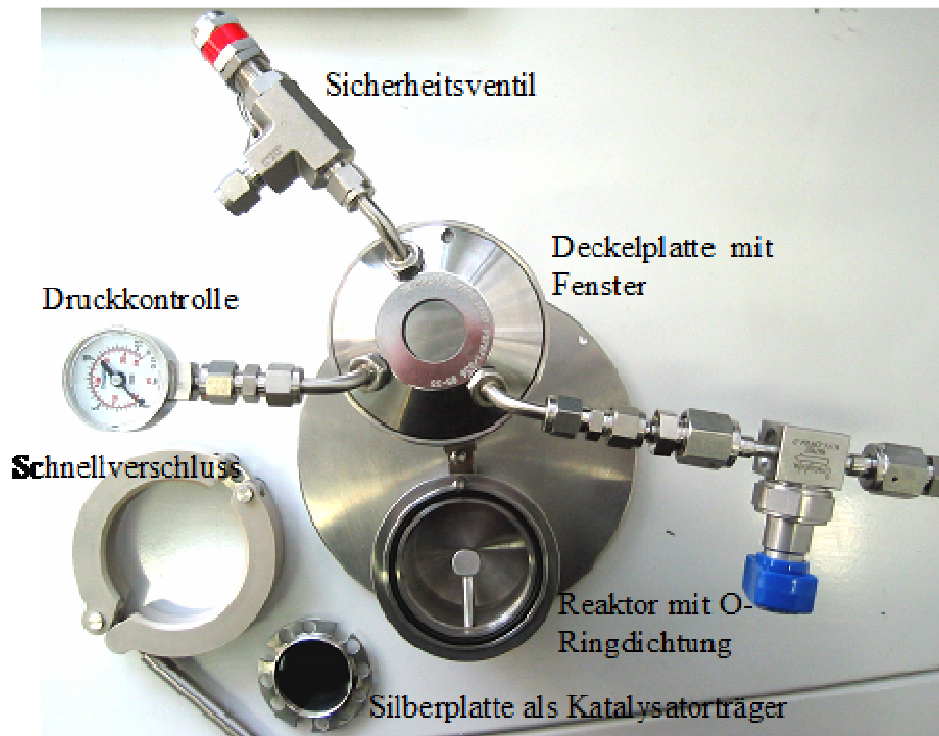


Abbildung 5-5: Blick von oben auf den geöffneten Videomikroskopiereaktor.

### 5.5.2 Generelles Vorgehen der Gasphasenpolymerisation

Der Reaktor ist für einen Maximaldruck von 10 bar ausgelegt (Sicherheitsventil 9 bar). Die Zugabe von Argon oder Monomer und Anlegen von Vakuum erfolgt über den selben Einlass in der Stahldeckelplatte.

Zur Vorbereitung des Reaktors für die Polymerisation wurde der Reaktor 1h bei 70°C bei  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar (Meßgrenze) ausgeheizt. Aufgrund der im Verhältnis zum Gasvolumen sehr geringen eingesetzten Katalysatormenge wurde zusätzlich zur Vermeidung von Verunreinigungen des Monomergases entweder ultrareines Monomergas (Propen 3.5) oder in NaAlEt<sub>4</sub> und Molsieb aufgereinigtes Monomer (Ethen 3.0) verwendet.



Zur Probenvorbereitung wurde der ausgeheizte Reaktor nach der Abkühlung als Ganzes in die Glove-Box überführt, dort geöffnet und befüllt. Nach dem Ausschleußen und neuerlichen Anschluß des Reaktors wurden die mit Luft kontaktierten Teile Zuleitungen ausgeheizt und eine halbe Stunde bei  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar (Meßgrenze) evakuiert.

Zur Partikelbeobachtung wird ein Mikroskop der Marke Olympus BX41M mit einer Optik bestehend aus einem LMPlanFI Objektiv mit 5 x Vergrößerung verwendet. Die Aufnahme der Bilder während der Polymerisation erfolgt über die Digitalkamera Color View ///u, einer hochauflösenden Farbkamera. Als Lichtquelle dient ein Halogenlicht mit 100 W. Der Reaktor wird auf einem Kreuztisch fixiert und kann mit einem Schraubenantrieb bewegt werden. Die Polymerisationen wurden durch drei verschiedene Verfahren durchgeführt und ausgewertet.

### 5.5.3 Verfahren 1: Kinetische Untersuchung

Bei diesem Verfahren wurden während der gesamten Polymerisation Aufnahmen eines Bereiches der Silberplatte gemacht, auf der sich bis zu 6 Partikel befanden (Abbildung 5-6).

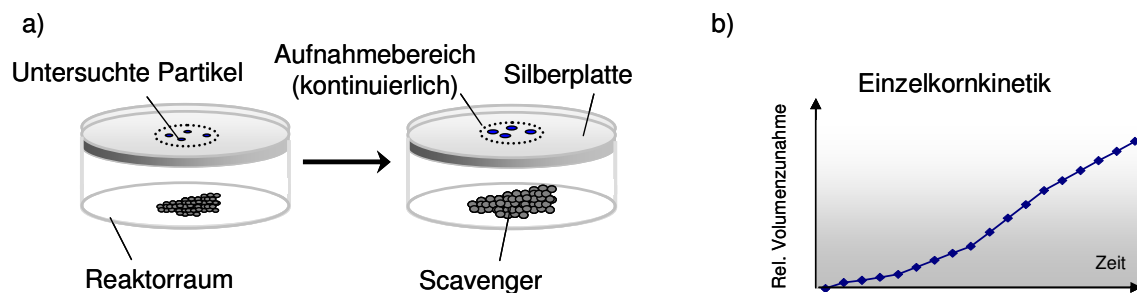


Abbildung 5-6: Partikeldetektion (a) und Auswertung des Partikelwachstums (b).

Das halbautomatisierte Auswerten der Partikel erfolgte über die Windows-PC basierte AnalySIS Five Software der Firma Soft Image System mit anschließender Umrechnung der Partikelfläche auf das Partikelvolumen.

Der Vorteil dieser Methode lag in der Erfassung von bis zu 6 Einzelpartikelkinetiken. Nachteilig war, daß mit ihr durch die geringe Anzahl der erfassten Partikel keine quantitativ ausreichend genaue Aussage über die Aktivität des untersuchten Katalysatorpartikels im Verhältnis zu anderen Katalysatorsystemen getroffen werden konnte.

Daher wurde eine zweite Methode entwickelt, bei der eine für einen guten Vergleich von Polymerisationsaktivitäten ausreichende Anzahl an Partikeln verschiedener Katalysatorsysteme verwendet werden konnte.

#### 5.5.4 Verfahren 2: Vergleichende Aktivitätsuntersuchung, optisch

Etwa je 30 bis 40 Partikel von bis zu vier verschiedene Katalysatorpartikelarten wurden auf der Silberplatte aufgebracht und photographiert. Die Volumenzunahme wurde durch Vergleich mit Aufnahmen der selben Bereiche nach der Polymerisation ermittelt (Abbildung 5-7). Der Vorteil dieses Ansatzes war, daß in verschiedenen Bereichen auf der Silberplatte verschiedene Katalysatorpartikelarten unter *exakt gleichen Bedingungen* miteinander verglichen werden konnten und somit relative Aktivitäten bestimmt wurden. Zudem konnte von einer Partikelart während der Polymerisation noch, analog zu Verfahren 1, eine Partikelkinetik während der Polymerisation ermittelt werden.

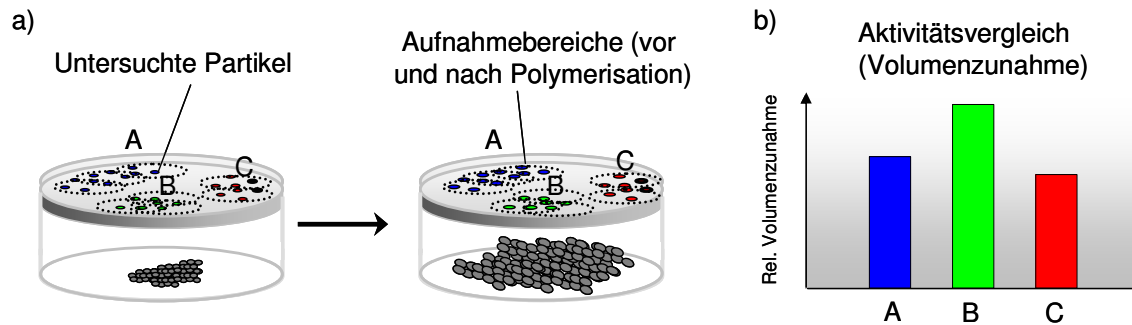


Abbildung 5-7: Partikeldetektion vor und nach der Polymerisation (a) und Aktivitätsvergleich (b).

Ein weiterer Vorteil dieser Methode war, wie auch bei Verfahren 1, die sehr geringe benötigte Katalysatorpartikelmenge. Auf Grund der so erhaltenen naturgemäß ebenfalls relativ geringen Produktmenge konnte allerdings keine umfassende analytische Untersuchung (bspw. GPC,  $^{13}\text{C}$ -NMR) der entstandenen Polymere durchgeführt werden, lediglich bildgebende Verfahren waren möglich (SEM, LSCFM).

### 5.5.5 Verfahren 3: Vergleichende Aktivitätsuntersuchung, gravimetrisch

Daher wurde als dritte Methode ein Ansatz entwickelt, bei dem anstatt eines Scavengers bis zu vier sog. GC-Vials nebeneinander mit verschiedenen Katalysatorpartikeln gefüllt werden. In diesem Fall war ebenfalls eine optimale Vergleichbarkeit der Trägersysteme durch simultane Polymerisation von Propen unter identischen Bedingungen gegeben. Dazu wurde die nun nicht mehr benötigte Silberplatte entfernt und auf eine Auswertung der Partikel mittels optischer Mikroskopie verzichtet. Stattdessen wurde die Polymerisationsaktivität über die Gewichtszunahme der GC-Vials ermittelt (Abbildung 5-8).

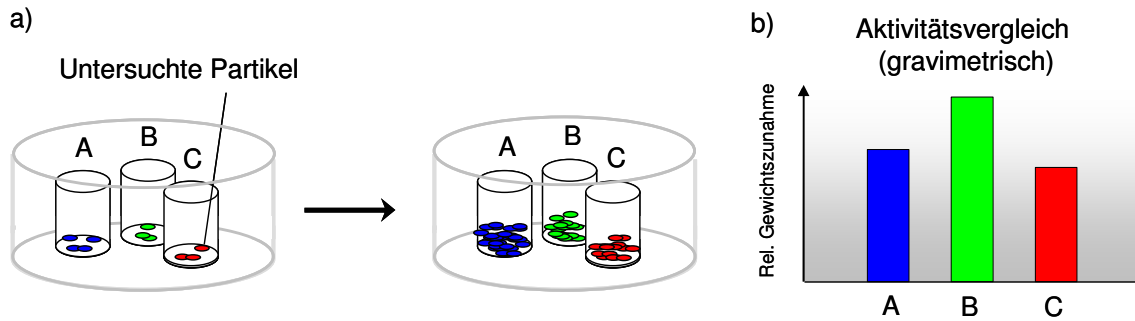


Abbildung 5-8: Detektion der Gewichtszunahme vor und nach der Polymerisation (a) und gravimetrischer Aktivitätsvergleich (b).

Durch diese Methode stand genug Polymermaterial für alle gewünschten analytischen Methoden sowie zur absoluten Aktivitätsbestimmung der Katalysatorsysteme zur Verfügung. Da durch dieses Verfahren keine kinetische Auswertung während der Polymerisation durchgeführt werden konnte, wurden, je nach Aufgabenstellung, alle drei vorgestellten Verfahren ergänzend eingesetzt.

## 6. Literaturverzeichnis

- 
- <sup>1</sup> P. Galli, G. J. Vecellio, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2004**, *42*, 396
  - <sup>2</sup> [http://www.dow.com/products\\_services/](http://www.dow.com/products_services/)
  - <sup>3</sup> <http://www.basell-wesseling.de>
  - <sup>4</sup> G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *779*, 2975
  - <sup>5</sup> H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, *34*, *11*, 1143
  - <sup>6</sup> L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253
  - <sup>7</sup> V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283
  - <sup>8</sup> E. Albizzati, M. Galimberti, *Chim. Ind. (Milano)* **1997**, *79* (8), 1053
  - <sup>9</sup> G. Morini, G. Balbontin, Y.V. Gulevich, R.T. Kelder, H.P.B. Duijghuisen, P.A.A. Klusener, F.M. Kondorffer, International Patent **2000**, WO 00/63261, assigned to Montell Technology
  - <sup>10</sup> L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010
  - <sup>11</sup> J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
  - <sup>12</sup> G. Fink, D. Schnell, *Angew. Macromol. Chem.* **1982**, *105*, 15; G. Fink, D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 31; G. Fink, D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 39; K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 175; J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86
  - <sup>13</sup> W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375
  - <sup>14</sup> H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, B. Breitmann, E. Hauf, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, Ed. Springer Berlin, **1995**, *105*
  - <sup>15</sup> M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4971

- 
- <sup>16</sup> C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2957
- <sup>17</sup> L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489
- <sup>18</sup> D. Cam, E. Abbizzati, P. Cinguina, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1641
- <sup>19</sup> Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6287
- <sup>20</sup> L. G. Echevskaya, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, T. B. Mikenas, A. P. Sobolev, *Polym. Sci. A*, **2001**, *43*, 220
- <sup>21</sup> G. Fink, R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 25
- <sup>22</sup> D. Cam, U. Giannini, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049
- <sup>23</sup> P. G. Gassmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875
- <sup>24</sup> C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112
- <sup>25</sup> J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* **1991**, *29*, 459
- <sup>26</sup> P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 89; E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 99
- <sup>27</sup> J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Steward, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604; M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 27
- <sup>28</sup> M. Brookhard, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; M. Brookhard, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 395
- <sup>29</sup> G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1971**, *145*, 235
- <sup>30</sup> M. Ystenes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 71
- <sup>31</sup> W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375
- <sup>32</sup> D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. and Phys.* **1998**, *199*, 1451
- <sup>33</sup> M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396
- <sup>34</sup> H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255
- <sup>35</sup> M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Mitsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, S. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3327

- <sup>36</sup> Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonore, T., Fujita *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2004**, *213*, 141
- <sup>37</sup> Z. J. A. Komon, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1830
- <sup>38</sup> G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1620
- <sup>39</sup> J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 4073
- <sup>40</sup> B. A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1990**, *57*, 161
- <sup>41</sup> M. E. Bartram, T. A. Michalske, J. W. Rogers, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4453
- <sup>42</sup> M. Klapper, M. Koch, M. Stork, N. Nenov, K. Müllen *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerisation: Catalyst for a new Millenium*, **2001**, 387
- <sup>43</sup> M. Koch, M. Klapper, K. Müllen *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerisation: Organometallic Catalysts for a new Millenium* **2001**, 396
- <sup>44</sup> M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713
- <sup>45</sup> N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 391
- <sup>46</sup> M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1455
- <sup>47</sup> Y. J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 343
- <sup>48</sup> Y. J. Jang, K. Bieber, C. Naundorf, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, C. Ferrari, S. Knoke, G. Fink, *e-polymers*, **2005**, *51*, No 17
- <sup>49</sup> Y. J. Jang, C. Naundorf, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol Chem & Phys* **2005**, *206*, 2027
- <sup>50</sup> G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 77; J. Zechlin, B. Steinmetz, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 607; G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377
- <sup>51</sup> A. E. Zachanades, P. C. Watts, R. S. Porter, *Polym. Eng Sei.* **1980**, *20*, 555
- <sup>52</sup> A. E. Zachanades, T. Kanamoto, *Polym. Eng. Sei.* **1986**, *26*, 658
- <sup>53</sup> H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, R. S. Porter,

- 
- Macromolecules **1999**, 32, 2761
- <sup>54</sup> M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, R. S. Porter, *Macromolecules* **2000**, 33, 2632
- <sup>55</sup> H. D. Chanzy, B. Rotzinger, P. Smith, US Patent **1988**, 4,769,433
- <sup>56</sup> B. P. Rotzinger, H. D. Chanzy, P. Smith, *Polymer* **1989**, 30, 1814
- <sup>57</sup> R. Endo, T. Kanamoto, R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1998**, 36, 1419
- <sup>58</sup> R. Endo, K. Jounai, H. Uehara, T. Kanamoto, R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **1998**, 36, 2551
- <sup>59</sup> P. Smith, P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 505
- <sup>60</sup> P. Smith, P. J. Lemstra, H. C. Booij, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 877
- <sup>61</sup> S. K. Bhateja, E. H. Andrews, *Polym. Eng Sci.* **1983**, 23, 888
- <sup>62</sup> C. Sawatan, M. Matsuo, *Polymer* **1989**, 30, 1603
- <sup>63</sup> A. Ahhevainen, K. Sarantila, H. Andtsjö, L. Takaharhu, A. Palmroos, US Patent **1994**, 5,326,835
- <sup>64</sup> J. J. Bergmeister, US Patent **1996**, 5,543,376
- <sup>65</sup> Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 10, 1021
- <sup>66</sup> R. Paul, J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1980**, 18, 109
- <sup>67</sup> A. Van der Wal, R. Nijhof, R. J. Gaymans, *Polymer* **1998**, 39, 6031
- <sup>68</sup> J. Suwanprateeb, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 1503
- <sup>69</sup> M. J. Xie, J.Y. Chen, H. L. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111, 2, 890
- <sup>70</sup> H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S. H. Anastasiadis, *Macromolecules* **2001**, 34, 5295
- <sup>71</sup> E. C. Achilleos, G. Georgwy, S. G. Hatzikiriakos, *J. Vinyl Additive* **2002**, 8, 7
- <sup>72</sup> C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 707
- <sup>73</sup> Z. Zhang, C. Guo, N. Cui, Y. Ke, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci* **2004**, 94, 1690



- <sup>74</sup> K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2003**, *41*, 528
- <sup>75</sup> T. L. Nemzek, F. J. Karol, S.-C. Kao, R. C. Brady, U.S. Patent **2000**, 6,069,213
- <sup>76</sup> T. T. Wenzel, D. J. Schreck, U.S. Pat. Appl. **2002**, 2002/0119890
- <sup>77</sup> H. Oshima, K. Takaoki, U.S. Pat. Appl. **2003**, 2003/0060579
- <sup>78</sup> D. H. McConville, D. R. Loveday, M. W. Holtcamp, J. F. Szul, K. Erickson, S. Mawson, T. H. Kwack, F. J. Karol, D. J. Schreck, M. G. Goode, P. T. Daniell, M. G. Mckee, C. C. Williams, PCT Int. Appl. **2000**, 00/37511
- <sup>79</sup> P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2000**, *86*, 195
- <sup>80</sup> R. Ran, J.C. Salamone (Ed.) „Concise Polymeric Materials Encyclopedia“ CRC Press, Inc., Boca Raton **1996**, 1525
- <sup>81</sup> M. Chainey, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *Makromol. Chem. Suppl.* **1958**, *10/11* 435
- <sup>82</sup> S. Lepizzera, M. Scheer, C. Fond, T. Pith, M. Lambla, J. Lang, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7953
- <sup>83</sup> S. Lepizzera, C. Lhommeau, G. Dilger, T. Pith, M. Lambla, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2093
- <sup>84</sup> <http://www.targor.de/targor/html/d/techno/techno.html>
- <sup>85</sup> J. F. Ross, W. A. Bowles, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 149
- <sup>86</sup> K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**, Abschnitt 2.5.6.
- <sup>87</sup> Hydrocarbon Processing **1995**, *74*, 140
- <sup>88</sup> Hydrocarbon Processing **1995**, *74*, 142
- <sup>89</sup> G. Govoni, R. Rinaldi, M. Covezzi, P. Galli, US Patent **1997**, 5,698,642
- <sup>90</sup> G. Govoni, M. Covezzi, **2000**, WO 00/02929
- <sup>91</sup> J. L. Santos, J. M. Asua, J. C. de la Cal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3081
- <sup>92</sup> M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396

- <sup>93</sup> S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.-H. Brintzinger, D. Fischer, F. J. Langhauser, *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1995**, *33*, 1305
- <sup>94</sup> N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 13, 2703
- <sup>95</sup> C. Naundorf, Doktorarbeit, *Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz* **2006**
- <sup>96</sup> C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156
- <sup>97</sup> S. Knoke, F. Korber, G. Fink, B. Tesche, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 607
- <sup>98</sup> M. Smit, X. Zheng, J. Loos, J. C. Chadwick, E. Koning, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2734
- <sup>99</sup> Ralph. K. Iler, *The Chemistry Of Silica*, John Wiley & Sons, New York, **1979**
- <sup>100</sup> V. Volkis, E. Smolensky, A. Lisovskii, M. S. Eisen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4505
- <sup>101</sup> N. Intaragamjon, T. Shiono, B. Jongsomjit, P. Prasertthdam, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 721
- <sup>102</sup> A. Heintz, D. Wandschneider, U. Lüning, W. Marczak, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *248*, 2, 123
- <sup>103</sup> S. Nenov, C. G. Clark, Jr., M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Physics* **2007**, *208*, 13, 1362
- <sup>104</sup> K. S. Whiteley, G. T. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 28, Weinheim, **2003**, p. 393
- <sup>105</sup> U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten., W. Roll., S. Jüngling., R. Mülhaupt, E. Langhauser, *Organometallics* **1994**, *13*, 964
- <sup>106</sup> K. Thorshaug, J. A. Stvneng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 21, 7149
- <sup>107</sup> H. Schwemlein, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *256*, 285
- <sup>108</sup> J. C. Green, C. N. Jardine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3767